

А. В. Шпаков, О. Ю. Охлобыстин, А. Д. Качковский,
В. В. Курдюков, А. И. Толмачев

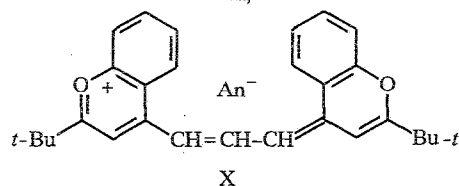
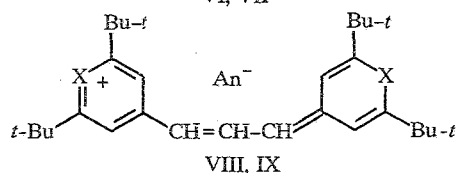
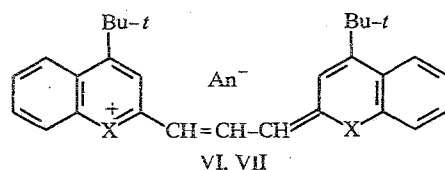
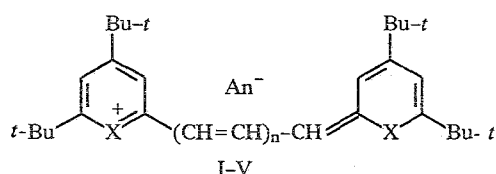
ПИРИЛОЦИАНИНЫ

32*. СВОБОДНЫЕ РАДИКАЛЫ РЯДА *трет*-БУТИЛЗАМЕЩЕННЫХ ПИРИЛОЦИАНИНОВ И ИХ ГЕТЕРОАНАЛОГОВ

С помощью спектроскопии ЭПР и электрохимии исследовано одноэлектронное восстановление тетра-*трет*-бутилзамещенных пирило- и тиапирилоцианинов α - и γ -рядов. Охарактеризованы свободные радикалы, образующиеся из катионов указанных красителей.

В настоящее время возрастает интерес к изучению не только спектральных, но и химических и окислительно-восстановительных свойств полиметиновых красителей [2—4].

Ранее [3, 4] были исследованы фенилзамещенные 2- и 4-пирилоцианины. Однако для спектроскопии ЭПР выбор подобных объектов не совсем удачен. Сверхтонкое взаимодействие с протонами фенильных колец приводит к значительному уширению линий в спектрах ЭПР либо сильно усложняет картину спектра. В результате однозначная интерпретация часто представляется невозможной. Известно также, что угол поворота фенильных



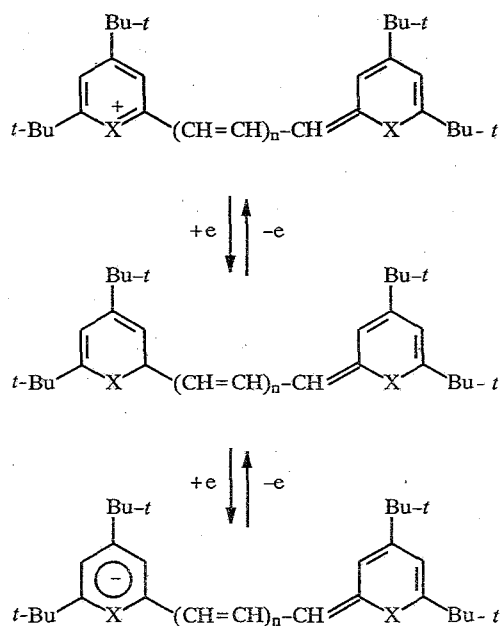
I $n=0$, $X=O$; II $n=1$, $X=O$; III $n=2$, $X=O$; IV $n=1$, $X=S$; V $n=1$, $X=NMe$;
VI $X=O$; VII $X=S$; VIII $X=O$; IX $X=S$

* Сообщение 31 см. [1].

заместителей к плоскости хромофора зависит от природы гетероатома в концевых группах [5]. Это в свою очередь затрудняет выявление закономерности распределения спиновой плотности в пределах изучаемого ряда.

В настоящей работе методом ЭПР изучены свободные радикалы ряда *трет*-бутилзамещенных пирилоцианинов и их гетероаналогов. Радикалы были получены химическим восстановлением щелочными металлами в ТГФ соответствующих катионов красителей I—X.

Образование радикалов происходит по следующей схеме:



Приведенная схема аналогична описанной в работе [4].

Абсолютные величины констант СТВ, подтвержденные теоретической реконструкцией спектров, приведены в таблице. Для исследованных соединений были проведены расчеты распределения спиновой плотности на атомах углерода по методу Мак-Лаклана ($\lambda = 1,2$). Анализ спектров ЭПР и результатов расчетов показывает, что неспаренный электрон делокализован по всей сопряженной системе молекулы. В отличие от аналогичных пирило-4-цианинов [6], в радикалах пирило-2-цианинов II и III отсутствует СТВ с протонами в положениях 5 и 5' концевых групп. Спектр ЭПР радикала

Константы СТВ a_n (мТ) и значения спиновой плотности на атомах углерода (в скобках)

Соединение	X	n	α	β	γ	3,3'	5,5'
I	O	0	0,19(-0,07)			0,23(-0,08)	0,06(-0,06)
II	O	1	0,19(-0,07)	0,74(0,20)		0,19(-0,07)	
III	O	2	0,20(-0,05)	0,62(0,19)	0,24(-0,07)	0,15(-0,06)	
IV	S	1	0,24(-0,09)	0,61(0,19)		0,18(-0,05)	0,06(-0,06)
VI	O	1	0,24(-0,07)	0,70(0,20)		0,17(-0,06)	
VII	S	1	0,25(-0,09)	0,64(0,21)		0,23(-0,06)	
VIII	O	1	0,28(-0,07)	0,72(0,20)		0,10(-0,05)	0,07(-0,05)
IX	S	1	0,28(-0,07)	0,55(0,20)		0,14(-0,05)	0,10(-0,05)
X	O	1	0,29(-0,07)	0,69(0,21)		0,23(-0,05)	

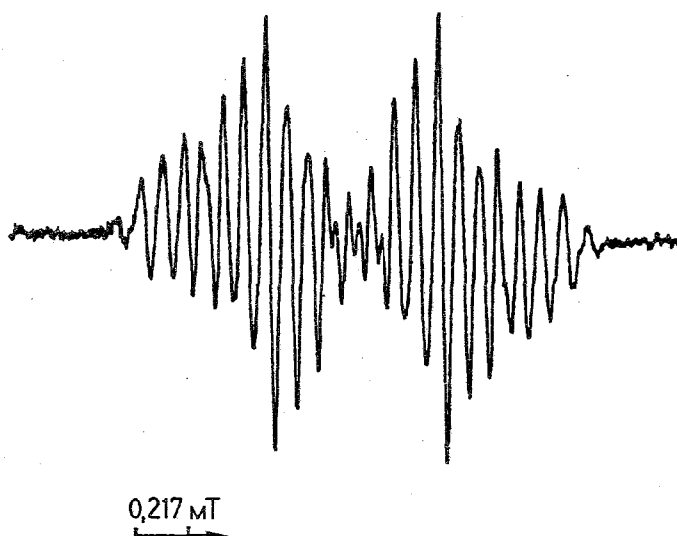


Рис. 1. Спектр ЭПР радикала красителя VI

II представляет собой дублет квинтуплетов. Соотношение интенсивностей в квинтуплете (1 : 2 : 3 : 2 : 1) отличается от биномиального распределения, по-видимому, за счет вклада в индивидуальную ширину линии спектра ($\delta = 0,08$ мТ) заместителей в положениях 4, 4' гетероциклов. Вид спектра не зависит от изменения температуры в интервале $+25...-80$ °С. Замена атомов кислорода в циклах атомами серы (краситель IV) приводит к появлению сверхтонкого расщепления на протонах в положениях 5, 5', объясняемого тем, что подобно тому, как и в соответствующих катионах красителей [7], в полученных из них радикалах метиновые группы тиопирановых ядер принимают большее участие в общей системе сопряжения, чем пирановых.

Из данных таблицы видно, что в соединениях, содержащих в цепи три или пять метиновых групп, константы СТВ a_H сильно различаются для соседних положений. Значения a_H для атомов углерода в нечетных положениях близки к значению константы СТВ в мезоположении монометинового красителя I. Значения a_H для атомов в четных положениях цепи также близки для всех триметиновых красителей, они несколько понижаются при удлинении цепи и при замене атома кислорода на атом серы в гетероцикле.

Результаты расчетов предсказывают сильную альтернацию значений спиновой плотности, так что в нечетных положениях они имеют

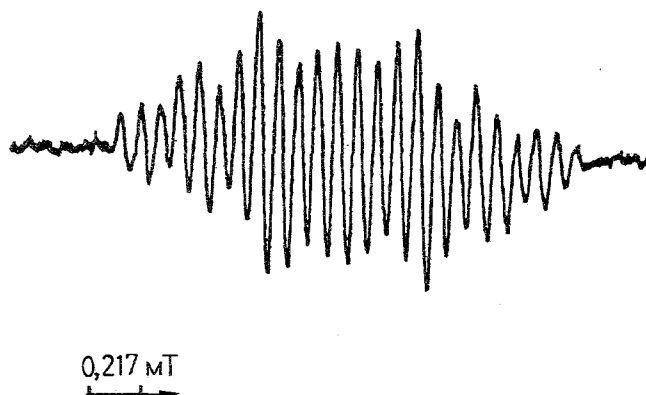


Рис. 2. Спектр ЭПР радикала красителя VII

отрицательный знак, а в четных — положительный; причем в четных положениях абсолютное значение величины спиновой плотности значительно больше. Такая картина распределения спиновой плотности обусловлена тем, что неспаренный электрон находится на орбитали, узлы которой расположены вблизи атомов в нечетных положениях, как обычно для симметричных полиметинов [8].

Аннелирование концевых групп не вносит существенных изменений в распределение спиновой плотности как для α -, так и для γ -изомеров. Во всех случаях наблюдается СТВ с протонами аннелированных циклов (рис. 1, 2), причем в радикалах красителей VI и VII неспаренный электрон взаимодействует с четырьмя протонами, а в радикале красителя X — с восемью. Это свидетельствует об участии всего гетероостатка в общей системе сопряжения.

Восстановление пиридо-2-карбоцианина V не приводит к стабильному радикалу. Данные циклической вольтамперометрии показывают, что процесс носит необратимый характер, а пики восстановления выражены весьма слабо.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры ЭПР были записаны на радиоспектрометре SE/X-2543. Растворы предварительно вакуумировали до $4,5 \cdot 10^{-3}$ мм рт. ст. Растворитель очищали по обычной методике.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кудинова М. А., Майборода Е. И., Сломинский Ю. Л., Толмачев А. И. // ХГС. — 1993. — № 10. — С. 1319.
2. Брикс Ю. Л., Романов Н. Н., Туров А. В. // ЖОрХ. — 1990. — Т. 26, № 12. — С. 2591.
3. Тотиков М. Г., Бумбер А. А., Шпаков А. В., Климов Е. С., Охлобыстин О. Ю. // ДАН СССР. — 1989. — Т. 305, № 4. — С. 874.
4. Петровская Л. В., Шпаков А. В., Берберова Н. Т., Климов Е. С., Охлобыстин О. Ю. // ХГС. — 1990. — № 11. — С. 1486.
5. Толмачев А. И., Корнилов М. Ю., Шулежко Л. М., Туров А. В. // ТЭХ. — 1975. — Т. 11. — С. 556.
6. Oehling H., Baer F. // Org. Magn. Res. — 1976. — Vol. 8. — P. 623.
7. Кудинова М. А., Дерезанко Н. А., Дядюша Г. Г., Ищенко А. А., Толмачев А. И. // ХГС. — 1980. — № 7. — С. 898.
8. Качковский А. Д. Строение и цвет полиметиновых красителей. — Киев: Наук. думка, 1989. — 232 с.