

М. А. Кудинова, Е. И. Майборода, Ю. Л. Сломинский,
А. И. Толмачев

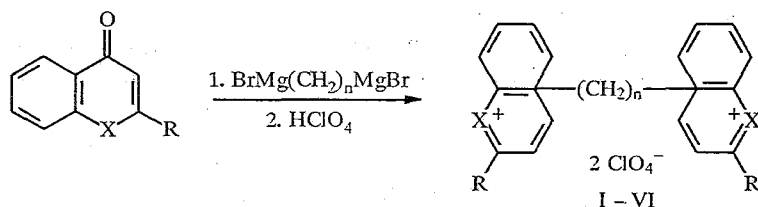
ПИРИЛОЦИАНИНЫ

31*. БЕНЗОПИРИЛОКАРБОЦИАНИНЫ С МОСТИКОВЫМИ ГРУППИРОВКАМИ В ХРОМОФОРЕ

Синтезированы соли 4,4'-тетраметилен- и 4,4'-пентаметилен-бис-флавилия, их серо- и селенсодержащие аналоги. На основе этих солей получены триметинцианиновые красители с этиленовыми и триметиленовыми мостиковыми группировками в хромофоре. Проанализированы факторы, влияющие на окраску этих красителей.

Углеводородные мостиковые группировки в хромофоре полиметиновых красителей могут не только влиять на их спектрально-люминесцентные свойства, но и резко повышать их термическую и фотохимическую стабильность. В ряду производных азотсодержащих гетероциклов циклизация хромофора мостиковыми группировками описана для красителей с различной длиной полиметиновой цепи, содержащей от трех до одиннадцати метиновых групп [2, 3]. Напротив, в ряду пирило- и бензопирилоцианинов до настоящего времени были описаны только поликарбоцианины с полиметиновой цепью из семи и большего числа метиновых групп [4—6], в то время как три- и пентаметинцианины оставались неизвестны.

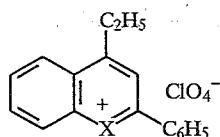
Задачей настоящей работы является разработка синтеза бензопирило-4-карбоцианинов и их гетероаналогов, трехметиновый хромофор которых замкнут этиленовой либо триметиленовой мостиковой группировкой. С этой целью при действии на 2-*tert*-бутилхромон, флаван, его тио- и селеноаналоги реактива Гриньяра, полученного из 1,4-дибромбутана и 1,5-дибромпентана, синтезированы соли полиметилена-бис(бензопирилия), бензотио- и бензоселенопирилия I—VI:



IR = C(CH₃)₃; II—IV R = C₆H₅; I, II, IV, VI n = 4, III, V n = 5; I—III X = O;
IV, V X = S; VI X = Se

Кроме приведенных бис-солей тем же методом в качестве модельных соединений получены перхлорат 4-этилфлавилия VII и его серосодержащий аналог VIII [7].

* Сообщение 30 см. [1].

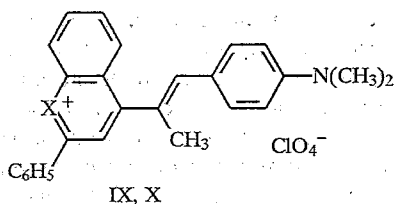


VII, VIII

VII X = O; VIII X = S

На примере бис-флавилиевого соли II показано, что при ее получении применение вместо реактива Гриньяра соответствующего дилитиевого производного не дает преимуществ. Строение полученных солей подтверждено данными электронной и ПМР спектроскопии. В электронных спектрах всех 2-фенилзамещенных бис-катионов наблюдаются полосы поглощения в области 390...410 нм, молекулярные коэффициенты поглощения которых, как и следовало ожидать, выше, чем у соответствующих монокатионов, например, у солей VII, VIII почти в 2 раза. В спектрах ПМР бис-солей кроме сигналов ароматических протонов наблюдаются сигналы протонов метиленовых групп полиметиленовых цепочек.

Замещение метильных групп в солях 4-метилфлавилия и 4-метилтиофлавилия алкильными снижает их активность по отношению к электрофильным агентам. В отличие от 4-метилпроизводных, которые легко образуют разнообразные полиметиновые красители [8, 9], из 4-этилпроизводных VII, VIII удалось синтезировать только красители-стирилы IX, X при реакции этих солей с *n*-диметиламинобензальдегидом. Получить из этих солей симметричные карбоцианины не удалось при действии на них ни триэтилортоформиата, ни диэтоксиметилацетата.

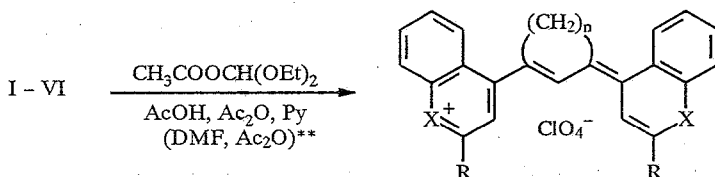


IX, X

IX X = O, $\lambda_{\max}$ 698 нм (690), $\lg \epsilon$ 4,81 (5,06)*;

X X = S, $\lambda_{\max}$ 738 нм (733), $\lg \epsilon$ 4,67 (5,04)

Все полученные бис-соли I—VI также не реагируют с триэтилортоформиатом. Однако при действии на соли I—IV диэтоксиметилацетата, обладающего более высокой электрофильностью, удалось получить карбоцианины IX—XIV, содержащие ди- и триметиленовые группировки в хромофоре.



XI - XVI

XI R = C(CH₃)₃; XII—XVI R = C₆H₅; XI, XII, XIV, XVI n = 2; XIII, XV n = 3; XI—XIII X = O;
XIV, XV X = S; XVI X = Se

* Для растворов в CH₂Cl₂, в скобках приведены данные для аналогов с незамещенным хромофором.

** Для солей V и VI только ДМФА.

Таблица 1

Характеристики синтезированных соединений I—VII, X—XV*

Соединение	Брутто-формула	T _{пл.} , °C	Выход, % (метод)	Соединение	Брутто-формула	T _{пл.} , °C	Выход, % (метод)
I	C ₃₀ H ₃₆ Cl ₂ O ₁₀	268...270	18	IX	C ₂₆ H ₂₄ ClNO ₅	165...166	37
II	C ₃₄ H ₂₈ Cl ₂ O ₁₀	216...218	95 (A) 35 (B)	X	C ₂₆ H ₂₄ ClNO ₄	172...173	36
III	C ₃₅ H ₃₀ Cl ₂ O ₁₀	234...235	87	XI	C ₃₁ H ₃₃ ClO ₆	243...244	71
IV	C ₃₄ H ₂₈ Cl ₂ O ₈ S ₂	230...231	91	XII	C ₃₅ H ₂₅ ClO ₆	224...225	75
V	C ₃₅ H ₃₀ Cl ₂ O ₈ S ₂	201...203	55	XIII	C ₃₆ H ₂₇ ClO ₆	226...227	31
VI	C ₃₄ H ₂₈ Cl ₂ O ₈ Se ₂	175 (с разл.)	70	XIV	C ₃₅ H ₂₅ ClO ₄ S ₂	279...280	96
VII	C ₁₇ H ₁₅ ClO ₅	183...184	35	XV	C ₃₆ H ₂₇ ClO ₄ S ₂	169...170	77

* Соединения I—VI кристаллизуют из смеси уксусная кислота — ацетонитрил, 2 : 1; VII—X — из ледяной уксусной кислоты; XI—XV — из уксусной кислоты.

Оказалось, что те же красители, причем более легко, образуются при действии на указанные соли диметилформамида, а тиюфлавилокарбоцианин XIII, содержащий триметиленовую группировку, удалось получить только с использованием этого реагента. На основании спектральных данных (появления полосы поглощения с максимумом при 890 нм) можно заключить, что с диметилформамидом реагирует и селенофлавилиевая соль VI, однако соответствующий краситель XVI в аналитически чистом состоянии выделить не удалось. Факт образования красителей с циклическими группировками в хромофоре однозначно следует из данных спектров ПМР, которые, из-за низкой растворимости красителей в обычных растворителях, удалось получить только для некоторых из них в растворе дейтеронитробензола, где сигналы ароматических протонов соединений не всегда прослеживаются. Наиболее полный спектр получен для 2,2'-ди-трет-бутилзамещенного бензопирилокарбоцианина XI, δ : 1,39 (18H, с, C(CH₃)₃), 3,06 (4H, с, CH₂), 6,95 (2H, с, β -H ядер), 7,45 (2H, т, 6-H), 7,63 (2H, т, 7-H), 8,05 (2H, д, 8-H), 8,60 м. д. (1H, с, CH-хромофора). В спектре ПМР флавилоцианина с триметиленовым мостиком XIII наблюдается сигнал CH₂-групп, примыкающий к хромофору, который расположен в более сильном поле при 2,86 м. д. (4H, дублет триплетов) и сигнал среднего метиленового звена мостика при 2,45 м. д. (2H, м). В тех же областях находятся сигналы указанных групп в спектре тиюфлавилотриметинцианина XIV. Расположение сигнала CH₂-групп этиленового мостика по сравнению с сигналом соответствующих CH₂-групп триметиленового мостика в более

Таблица 2

Характеристики длинноволновых полос поглощения растворов красителей XI—XVI в хлористом метиле *

Соединение	λ_{max} , нм	lg ϵ	Соединение	λ_{max} , нм	lg ϵ
XI	731 (665)	5,17 (5,46)	XIV	862 (800)	5,07 (-)
XII	790 (715)	5,14 (5,31)	XV	839 (800)	4,46 (-)
XIII	767 (715)	4,72 (5,31)	XVI	890 (845)	— (-)

* В скобках приведены соответствующие характеристики аналогичных триметилцианинов с незамкнутым хромофором (по данным [10, 11]).

слабом поле может служить указанием его более сильного электронодонорного влияния на хромофор красителя.

В табл. 2 данные электронных спектров синтезированных красителей сопоставлены с соответствующими характеристиками аналогичных триметинианинов с незамкнутым хромофором [10, 11].

Как видно из приведенных данных, карбоцианины с циклическими группировками окрашены глубже своих аналогов с незамещенным хромофором, причем этиленовые группировки оказываются более эффективными, чем триметиленовые. Интенсивность полос поглощения красителей, содержащих циклы, наоборот, ниже, чем их аналогов с незамкнутым хромофором. Из сопоставления значений $\lg \epsilon$ для флавилоцианинов XII и XIII следует, что триметиленовый мостик вызывает более резкое падение интенсивности, чем этиленовый. Углубление окраски, как и падение интенсивности поглощения под влиянием мостиковой группировки может быть объяснено пространственными затруднениями, которые, несомненно, имеются во всем ряду этих красителей. Однако на стерический эффект группировок накладывается их электронное влияние, которое, как и стерический эффект, приводит к углублению окраски. Именно за счет этого эффекта, обусловленного в случае пятизвенного цикла замыканием простой связью метильных групп, участвующих в общей системе сопряжения, и объясняется больший батохромный сдвиг под влиянием этиленового мостика, вызывающего меньшие стерические помехи.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры поглощения соединений I—XVI измерены на спектрофотометре Spekdord M-40. Спектры соединений I—VIII измерены в ацетонитриле с добавкой 20% хлорной кислоты, а IX—XVI — в хлористом метиле, стабилизированном 1% абсолютного этанола.

Чистоту препаратов контролировали методом ТСХ на пластинках Silufol UV-254. Элюент ацетонитрил. Спектры ПМР измерены на спектрометрах Bruker WP-200 с рабочей частотой 200, 132 МГц, в CF_3COOD (соединения I—VI) и Jemini-200 с рабочей частотой 200 МГц в нитробензоле-D₅ (соединения XI—XIV) при 25 °C; внутренний стандарт — ГМДС.

Данные элементного анализа на C, H, Cl, S и Se соответствуют вычисленным.

Диперхлорат 4,4'-тетраметилеи-бис-флавилия (II). А. К раствору 2,2 г (10 ммоль) флавона в 70 мл безводного эфира при перемешивании прикапывают раствор реактива Гриньяра, полученный из 0,5 г (0,02 г-атом) металлического магния и 2,16 г (10 ммоль) 1,4-дибромбутана в 10 мл абсолютного эфира. После добавления раствора реакционную смесь нагревают 2 ч при 40 °C, растворитель удаляют в вакууме и при охлаждении до 0 °C прибавляют сначала 2 мл 57%, а затем 15 мл 20% хлорной кислоты. Осадок отфильтровывают, промывают уксусной кислотой, эфиром и получают соль II. УФ спектр, λ_{max} ($\lg \epsilon$): 248 (4,58); 388 нм (4,92). Спектр ПМР: 1,9 (4H, c, β -CH₂), 3,3 (4H, c, α -CH₂), 7,29...8,13 (18H, м, Ar—H), 8,22 м. д. (2H, c, β -H).

Б. К раствору 4,4 г (20 ммоль) флавона в 140 мл абсолютного эфира при перемешивании в атмосфере аргона прикапывают 1,4-дилитийбутан, полученный из 0,37 г (0,053 г-атом) лития и 2,2 г (10 ммоль) 1,4-дибромбутана в 5 мл абсолютного эфира при -10 °C. При этой же температуре выдерживают реакционную смесь 1 ч, а затем 2 ч при 23 °C. Отгоняют растворитель и к остатку при охлаждении прибавляют 2 мл 57%, а затем 15 мл 20% хлорной кислоты. Осадок отфильтровывают, промывают эфиром, водой, эфиром и получают соль II (см. табл. I).

Диперхлораты 4,4'-тетраметилеи-бис(2,2'-*трет*-бутилбензонирилия) (I), -тиофлавилия (IV), -селенофлавилия (VI); 4,4'-пентаметилеи-бис-флавилия (III), тиофлавилия (V) получают аналогично соединению II методом А, но в случае соли I в качестве растворителя для 2-*трет*-бутилхрома использовали моноглим, а в случае солей IV, VI — тетрагидрофуран. Соединение I: УФ спектр, λ_{max} ($\lg \epsilon$): 243 (4,81); 327 нм (4,53). Спектр ПМР: 1,26 (18H, c, C(CH₃)₃), 1,8' (4H, c, β -CH₂), 3,3 (4H, c, α -CH₂), 7,6...7,95 (10H, м, Ar—H), 8,15 м. д. (2H, д, β -H). Соединение III: УФ спектр, λ_{max} ($\lg \epsilon$): 248 (4,68), 387 нм (4,99). Спектр ПМР: 1,55 (2H, м, γ -CH₂), 1,72 (4H, м, β -CH₂), 3,19 (4H, т, α -CH₂), 7,25...8,20 м. д. (20H, м, Ar—H). Соединение IV: УФ спектр, λ_{max} ($\lg \epsilon$): 264 (4,70), 391 нм (4,61). Спектр ПМР: 1,98 (4H, c, β -CH₂), 3,35 (4H, c, α -CH₂), 7,2...8,18 (18H, м, Ar—H), 8,48 м. д. (2H, c, β -H). Соединение V: УФ спектр, λ_{max} ($\lg \epsilon$): 265 (4,77), 390 нм

(4,3). Спектр ПМР: 1,72 (6H, м, β , γ -CH₂), 3,33 (4H, т, α -CH₂), 7,24...8,50 м. д. (20H, м, Ag—H). Соединение VI: УФ спектр, λ_{max} (lg ϵ): 272 (4,48), 407 нм (4,44). Спектр ПМР: 1,96 (4H, с, β -CH₂), 3,33 (4H, с, α -CH₂), 7,20...8,80 (18H, м, Ag—H), 8,49 м. д. (2H, с, β -H).

Перхлорат 4-этилфлавилия (VII) получают аналогично соединению II из флавона и бромистого этила. В качестве растворителя для флавона использован бензол. УФ спектр, λ_{max} (lg ϵ): 248 (4,39), 388 нм (4,37).

Перхлорат 4-[1-метил-2-(4-диметиламинофенил)этинил]флавилия (IX). Смесь 334 мг (1 ммоль) VII, 149 мг (1 ммоль) *n*-диметиламинобензальдегида и 3 мл уксусного ангидрида нагревают 15 мин при 135 °С. Краситель отфильтровывают, промывают уксусной кислотой, эфиром.

Перхлорат 4-[1-метил-2-(4-диметиламинофенил)этинил]тиофлавилия (X) получают аналогично IX из соли VIII.

Перхлорат 3-[2-*трет*-бутилхроменилиден-4)-1,3-диметиленпропен-1-ил-1]-2-*трет*-бутилхромия (XI). Смесь 0,12 г (0,22 ммоль) соли I, 70 мг (0,46 ммоль) диэтоксиметилацетата, 0,12 г (0,15 ммоль) пиридина и 1 мл смеси уксусной кислоты с уксусным ангидридом нагревают 30 мин при 130 °С. Краситель отфильтровывают, промывают уксусной кислотой, эфиром.

Карбоцианины XII, XIII, XIV получают аналогично XI из солей II, III и IV соответственно, но нагревают 1,5 ч.

Перхлорат 3-[(тиофлавенилиден-4)-1,3-триметиленпропен-1-ил-1]тиофлавилия (XV). Смесь 0,11 г (0,15 ммоль) соли V, 23 мг (0,3 ммоль) диметилформамида и 0,5 мл уксусного ангидрида кипятят 2 мин. Краситель осаждают 20% хлорной кислотой, отфильтровывают, промывают эфиром, уксусной кислотой, эфиром.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Деревянко Н. А., Ищенко А. А., Толмачев А. И. // ХГС. — 1992. — № 3. — С. 345.
2. Сломинский Ю. Л., Дядюша Г. Г., Ущенко И. К., Радченко И. Д., Толмачев А. И. // Укр. хим. журн. — 1974. — Т. 40. — С. 1163.
3. Толмачев А. И., Сломинский Ю. Л., Кудинова М. А. // Успехи научн. фотографии. — 1984. — Т. 22. — С. 12.
4. Ищенко А. А., Кудинова М. А., Сломинский Ю. Л., Толмачев А. И. // ЖОрХ. — 1986. — Т. 22. — С. 170.
5. Сломинский Ю. Л., Смирнова А. Л., Кудинова М. А., Ефименко Н. И., Толмачев А. И. // Укр. хим. журн. — 1978. — Т. 44. — С. 838.
6. Кудинова М. А., Сломинский Ю. Л., Толмачев А. И. // ХГС. — 1981. — № 1. — С. 117.
7. Watanabe Sh., Nakazumi H., Kado S., Kitao T. // J. Chem. Res. Synop. — 1990. — N 2. — P. 50.
8. Wizinger R., Tobel H. // Helv. Chim. Acta. — 1957. — Bd 40. — S. 1305.
9. Толмачев А. И., Кудинова М. А. // ХГС. — 1969. — № 5. — С. 804.
10. Толмачев А. И., Деревянко Н. А., Ищенко А. А. // ХГС. — 1982. — № 9. — С. 1173.
11. Толмачев А. И., Кудинова М. А. // ХГС. — 1971. — № 7. — С. 924.