

УДК 547.818.1:789.6:541.651

М.А. Кудинова, А.Я. Ильченко, А.В. Кропачев, А.И.Толмачев

СИНТЕЗ И СПЕКТРАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА КРАСИТЕЛЕЙ, ПРОИЗВОДНЫХ ТИОХРОМЕНА

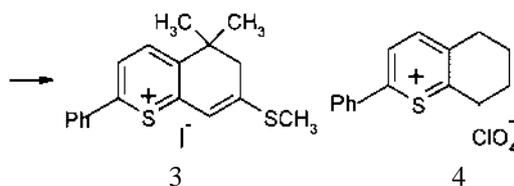
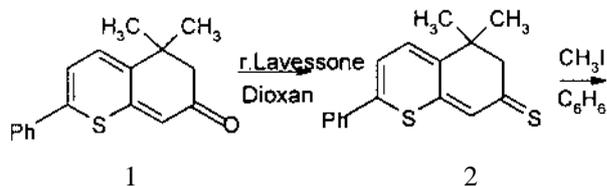
Синтезированы несимметричные полиметиновые красители и мероцианины, производные тиохромена с *всьюду-транс* и *моно-цис* конформацией хромофора и с полиметиленовыми мостиковыми группами в хромофоре. Экспериментально и квантово-химическими расчетами методом ППП показано влияние изменения конформации и электронодонорного характера мостиковых групп на спектры поглощения красителей.

Ранее нами были синтезированы симметричные и несимметричные пирило- и тиопирило-2-цианины, содержащие этиленовые или триметиленовые мостиковые группировки, связывающие α -положения полиметинового хромофора с β -углеродными атомами гетероциклических остатков [1, 2]. Такого типа красители используются в лазерной технике [3, 4].

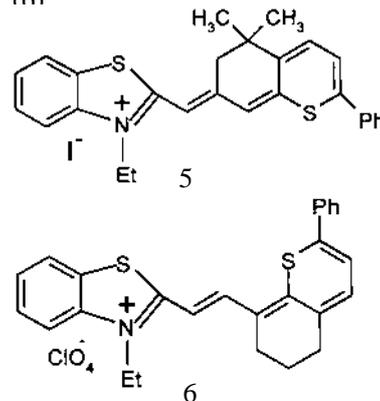
Кроме того, в последнее время вырос научный интерес к красителям-мероцианинам в связи с поиском и исследованием органических материалов, проявляющих нелинейно-оптические свойства [5].

В продолжение систематических исследований влияния мостиковых группировок на спектральные свойства красителей в данной работе синтезирован неизвестный ранее тип полиметиновых красителей, в которых мостиковая группировка закрепляет две связи полиметинового хромофора.

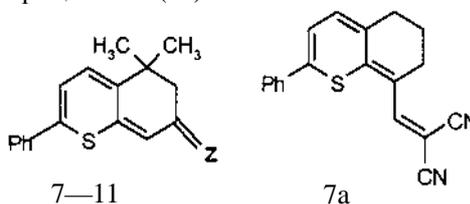
Исходным соединением для получения таких красителей является 5,5-диметил-7-оксо-2-фенил-5,6-дигидро-7Н-тиохромен (1) [6], который, взаимодействуя с реактивом Лавессона, после последующего алкилирования полученного тиона (2) иодистым метилом дает тиопирилиевую соль (3). Для сравнения свойств соответствующих красителей была также синтезирована тиопирилиевая соль (4) [7]:



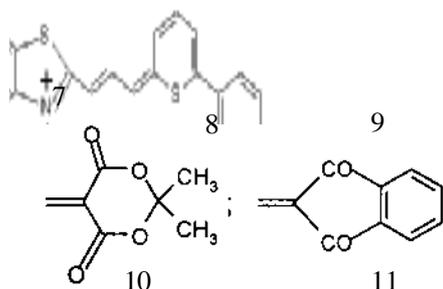
Тиопирилиевая соль 3 реагирует с соединениями, содержащими активную метильную или метиленовую группу. Так, в среде безводного этанола в присутствии безводного уксуснокислого натрия был синтезирован несимметричный карбоцианин (5), а из соли 4 — несимметричный карбоцианин (6):



В тех же условиях, используя соль 3, синтезировали ряд мероцианинов (7—11), а из соли 4 — мероцианин (7a):



где Z:



Спектральные данные синтезированных соединений приведены в табл. 1. Из нее видно, что несимметричный карбоцианин 5, который находится во *всюду-транс*-конформации, поглощает в более коротковолновой области спектра и имеет более интенсивную полосу поглощения, в отличие от несимметричного карбоцианина 6, который находится в *моно-цис*-конформации благодаря закреплению одной связи хромофора ($\Delta\lambda = 53$ нм). Мостиковая группировка может также рассматриваться как электронодонорный заместитель в полиметиновой цепи в β -положении в красителе 5 или в α -положении в красителе 6. На примере симметричных тиакарбоцианинов с метильной группой в полиметиновой цепи [8] вид-

Т а б л и ц а 1

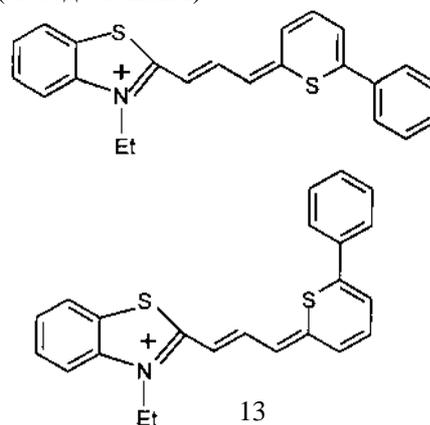
Спектральные свойства соединений 3, 5—11

Соединение	Максимум поглощения λ_{\max} , нм (молярный коэффициент экстинкции $\epsilon \cdot 10^{-4}$, л·моль ⁻¹ ·см ⁻¹)		
	Хлороформ	Ацетонитрил	Толуол
3	—	250, 342, 485 (2.8; 0.7; 2.96)	—
5	632 (4.75)	—	—
6	685 (2.86)	—	—
7	426, 527 (1.78; 2.57)	421, 520 (1.69; 2.47)	427, 504, 531
7a	558 (1.93)	—	—
8	448, 602 (0.99; 4.68)	441, 594 (0.98; 4.71)	454, 575, 603
9	490, 554 (2.35; 3.25)	480, 543 (2.47; 3.08)	486, 538
10	430, 541, 568 (1.1; 2.63; 2.51)	426, 538, 566 (1.27; 2.67; 2.48)	433, 537, 574
11	455, 562, 590 (1.43; 3.81; 3.6)	449, 556, 583 (1.27; 3.34; 3.17)	458, 560, 595

но, что влияние заместителя осуществляется в том же направлении, но эффект меньший: введение метильной группы в α -положение углубляет ($\Delta\lambda = 13$ нм), а β -положение — повышает ($\Delta\lambda = -9.5$ нм) максимум поглощения тиакарбоцианина.

Мероцианин 7 по сравнению с красителем 7a имеет такой же эффект: сдвиг в коротковолновую область ($\Delta\lambda = -31$ нм) и большую интенсивность полосы поглощения. Мероцианины 7—11 поглощают в области 520—600 нм и имеют в основном отрицательную сольватохромию.

Для более детального выяснения влияния отдельных факторов на спектры поглощения красителей 5 и 6 нами были проведены квантово-химические расчеты молекул этих красителей и соответствующих молекул 12 и 13 без мостиковых группировок методом Паризера–Парра–Попла (методом ППП).



Для расчетов использовали исходные параметры соответствующих симметричных красителей, производных бензтиазола и тиопирилия [9]. В расчетах молекул 5 и 6 для атомов углерода, с которыми связаны мостиковые группировки, потенциалы ионизации I_c уменьшались на 0.25 эВ, чем моделировалось электронодонорное влияние этих углеводородных группировок. В табл. 2 приведены рассчитанные максимумы поглощения ($\lambda_{расч}$) и силы осцилляторов (f) соответствующих электронных переходов, которые отражают интенсивности поглощения.

Рассчитанные максимумы поглощения красителей 5 и 6 несколько отличаются от экспериментальных (на 48 и 40 нм), но они правильно отражают относительные смещения полос поглощения. Действительно, максимумы поглощения ($\lambda_{расч}$) показывают, что красители в *моно-цис*-конформации хромофоров поглощают в более длинноволновой области, чем красители во *всюду-транс*-конформации (для красителей 13 и 12

Т а б л и ц а 2

Рассчитанные методом ППП максимумы поглощения и силы осцилляторов красителей 5, 6, 12, 13

Краситель	$\lambda_{\text{расч}}$	f
5	679.7	0.734
6	724.9	0.564
12	683.8	0.768
13	704.8	0.548

$\Delta\lambda_{\text{расч}} = 21.0$ нм). При введении мостиковой группировки в молекулу 12 максимум $\lambda_{\text{расч}}$ смещается в коротковолновую область ($\Delta\lambda_{\text{расч}} = -4.1$ нм). При введении мостиковой группировки в краситель 13 наблюдается bathochromное смещение ($\Delta\lambda_{\text{расч}} = 20.1$ нм). Таким образом, разность между $\lambda_{\text{расч}}$ красителей 5 и 6 равна $\Delta\lambda_{\text{расч}} = 45.2$ нм, то есть близка к экспериментальной величине ($\Delta\lambda_{\text{макс}} = 53$ нм). Сравнение сил осцилляторов красителей 5 и 6 (табл. 2) также показывает уменьшение интенсивности поглощения, как это видно из сравнения экстинкций этих красителей (табл. 1).

Длинноволновые полосы поглощения всех красителей широкие и проявляют колебательную структуру. Как правило, в них можно различить наиболее длинноволновые, малоинтенсивные переходы, соответствующие 0—0' переходам, более коротковолновые, наиболее интенсивные 0—1' переходы, затем еще более коротковолновые, но менее интенсивные переходы 0—2'. Например, полоса поглощения красителя 5 в хлороформе содержит эти три колебательных перехода приблизительно при 680 ($\epsilon \cdot 10^{-4} \approx 3$), 632 ($\epsilon \cdot 10^{-4} \approx 4.75$) и 590 нм ($\epsilon \cdot 10^{-4} \approx 4.5$). Переход 0—0' при 680 нм совпадает с рассчитанным максимумом поглощения (679.7 нм).

Длинноволновая полоса поглощения мероцианинового красителя 9 в хлороформе позволяет приблизительно различить колебательные переходы 0—0' (~650 нм), 0—1' (~595 нм), 0—2' (~554 нм). Рассчитанный методом ППП максимум поглощения этого красителя (668.2 нм) также довольно близок к максимуму перехода 0—0'.

Квантово-химические расчеты зарядов на атомах молекул красителей позволяют более надежно отнести хими-

ческие сдвиги протонов, находящихся в полимерной цепи, например, сигналов при 7.88 и 6.63 м.д. для красителя 6, так как заряды на соответствующих атомах углерода в цепи равны +0.093 и -0.151 е.

Электронные спектры поглощения растворов соединений записаны на спектрофотометре Shimadzu UV-3100. Спектры ПМР записаны в CDCl_3 (в $\text{DMSO}-d_6$ для красителя 9 на спектрометре Varian VXR-300 (300 МГц) с внутренним стандартом ГМДС. Контроль за чистотой соединений осуществляли методом ТСХ на пластинках Silufol UV 254 (элюент — 10 % метанола в хлороформе).

Иодид 2-фенил-5,5-диметил-5,6-дигидро-7-метилтио-тиохромен-7,8-илия (3). Смесь 1 г (0.4 ммоль) тиохромена (1), 0.9 г (2.2 ммоль) реактива Лавесона в 25 мл диоксана нагревали в течение 2 ч при температуре 85 °С. Диоксан испаряли на роторном испарителе, а остаток хроматографировали на окиси алюминия из хлороформа с добавкой 1 % метанола по объему. После испарения растворителя получили 1.1 г 2-фенил-5,5-диметил-5,6-дигидро-7-тио-7Н-тиохромена (2), который растворяли в 20 мл безводного бензола, добавляли 5 г (35 ммоль) иодистого метила. Смесь кипятили в течение 1 ч. Осадок фильтровали, промывали безводным бензолом, эфиром. Получили 1.08 г соли 3.

Т а б л и ц а 3

Свойства соединений 3, 5—11

Соединение	$T_{\text{плав}},$ °С*	Найдено, %		Брутто-формула	Вычислено, %		Выход, %
		N (Cl)	S		N (Cl)	S	
3	216–218	129.8	15.0	$\text{C}_{18}\text{H}_{19}\text{IS}_2$	129.8	15.0	77
5	240–242	—	11.6	$\text{C}_{27}\text{H}_{24}\text{INS}_2$	—	11.7	60
6	198–200	(9)	12.5	$\text{C}_{26}\text{H}_{24}\text{ClNO}_4\text{S}_2$	(9)	12.2	35
7	170–172	8.8	10.1	$\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{S}$	8.9	10.1	85
7а	158–160	9.3	10.6	$\text{C}_{19}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{S}$	9.1	10.6	80
8	162–164	6.2	14.2	$\text{C}_{25}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{O}_2\text{S}_2$	6.2	14.1	76
9	168–169	3.4	23.4	$\text{C}_{22}\text{H}_{21}\text{NOS}_3$	3.5	22.9	95
10**	187–188	—	8.1	$\text{C}_{23}\text{H}_{22}\text{O}_4\text{S}$	—	8.2	70
11**	220–221	—	8.1	$\text{C}_{26}\text{H}_{20}\text{O}_2\text{S}$	—	7.9	57

* Кристаллизовали 5, 7а, 11 из нитрометана, 6 — из смеси спирта с ацетонитрилом в объемном соотношении 3:1, 7, 8 — из спирта, 9 — из уксусного ангидрида, 10 — из ацетонитрила; ** для 10 найдено, %: С 70.0; Н 5.6, вычислено, %: С 70.1; Н 5.6; для 11 найдено, %: С 78.8; Н 5.1, вычислено, %: С 78.8; Н 5.1.

Спектр ЯМР ^1H в CDCl_3 (δ , м.д., J , Гц): 1.39 (6H, с, $\text{C}(\text{CH}_3)_2$); 2.58 (2H, с, CH_2); 2.71 (3H, с, SCH_3); 7.40 (1H, с, Н-аром.); 7.46–7.58 (3H, м, Н- C_6H_5); 7.81 (2H, д, Н- C_6H_5 ; $J=6.3$); 8.35 (1H, д, Н-тиохромилия, $J=9.0$); 8.5 (1H, д, Н-тиохромилия, $J=9.0$).

Данные элементного анализа, температура плавления и выход приведены в табл. 3.

Иодид 2-метил-(2-фенил-5,5-диметил-5,6-дигидро-7H-тиохроменилиден-7)-3-этил-бензотиазолия (5). Смесь 1 ммоль соли 3, 1 ммоль тозилата 2-метил-3-этил-бензотиазолия, 1 ммоль безводного уксуснокислого натрия в 2 мл абсолютного этилового спирта кипятили в течение 1 ч. После охлаждения осадок фильтровали, кристаллизовали.

Спектр ЯМР ^1H в CDCl_3 (δ , м.д., J , Гц): 1.31 (6H, д, $\text{C}(\text{CH}_3)_2$, $J=4.6$); 1.50 (3H, т, CH_3 , $J=7.5$); 2.79 (2H, д, Н-тиохромилия $J=5.8$); 4.75–4.79 (2H, м, NCH_2); 6.83–7.00 (2H, м, CH); 7.14–7.28 (1H, м, CH); 7.36–7.72 (9H, м, Н-аром.); 7.85–8.00 (1H, м, CH).

Перхлорат 2-винил-(2-фенил-5,6-дигидро-7H-тиохроменилиден-8)-3-этилбензотиазолия (6). Смесь 1 ммоль соли 4, 1 ммоль иодида 2-ацетанилидовинил-3-этилбензотиазолия в 1 мл смеси уксусного ангидрида с уксусной кислотой при объемном соотношении (1:1) с добавлением 3 капель пиридина как катализатора нагревали в течение 1 ч. Осадок фильтровали, хроматографировали на окиси алюминия из смеси хлороформа с ацетонитрилом при объемным соотношении (3:1) и кристаллизовали.

Спектр ЯМР ^1H в CDCl_3 (δ , м.д., J , Гц): 1.46 (3H, т, CH_3 , $J=6.9$); 1.74–1.87 (2H, м, CH_2); 2.50–2.64 (4H, м, 2CH_2); 4.56 (2H, кв, NCH_2 , $J=7.2$); 6.65; 6.73 (2H, дд, CH -цепи, $J=13.8$, CH -тиохр. $J=7.8$); 6.95 (1H, д, CH , $J=8.1$); 7.32–7.47 (4H, м, Н-аром.); 7.50–7.64 (4H, м, Н-аром.); 7.81; 7.88 (2H, дд, CH -тиохр. $J=7.8$, CH -цепи, $J=13.8$).

Общая методика получения мероцианинов (7–11). Смесь 5 ммоль соли 3, 6 ммоль соответствующего реагента (для 7 — малондинитрила, для 8 — диэтилтиобарбитуровой кислоты, для 9 — N-этилроданина, для 10 — кислоты Мельдрума, для 11 — 1,2-индандиона), 5 ммоль безводного уксуснокислого натрия в 2.5 мл абсолютного спирта кипятили в течение 1.5 ч. После охлаждения осадок фильтровали, промывали спиртом, эфиром и кристаллизовали.

Спектр ЯМР ^1H в CDCl_3 (δ , м.д., J , Гц) соединения 7: 1.24 (6H, с, $\text{C}(\text{CH}_3)_2$); 2.57 (2H, с, CH_2); 6.56 (1H, с, CH); 6.79–6.86 (2H, м, 2CH); 7.38–7.48 (5H, м, Н-аром.).

2-Фенил-5,6-дигидро-7H-8-метил(дицианметилен)тиохромен (7a). Смесь 1 г (3 ммоль) соли 3, 30 ммоль диметилформамида в 10 мл уксусного ангидрида нагревали 1 ч при температуре 130 °С. После охлаждения добавляли 150 мл эфира, осадок отфильтровывали, получали 1.1 г (95 %) иодида 2-фенил-5,6-дигидро-7H-8-(диметиламинометилен)-тиохромилия, 1 ммоль которого с 5 ммоль малонитрила в 3 мл смеси уксусного ангидрида с уксусной кислотой при объемном соотношении (1:1) и 3 капли пиридина как катализатора нагревали 1 ч при температуре 120 °С. Осадок фильтровали и кристаллизовали.

Ниже приведены спектры ЯМР ^1H мероцианинов 7a–11 в CDCl_3 (δ , м.д., J , Гц).

7a: 1.79 (2H, м, CH_2); 2.59 (2H, м, CH_2); 2.79 (2H, м, CH_2); 6.67 (1H, д, CH , $J=7.8$); 6.88 (1H, д, CH , $J=7.5$); 7.38–7.45 (3H, м, Н-аром.+ CH); 7.45–7.54 (3H, м, Н-аром.).

8: 1.19–1.27 (12H, м, 4CH_3); 3.19 (2H, с, CH_2); 4.50 (4H, кв., 2CH_2 , $J=6.9$); 7.06–7.12 (2H, м, 2CH); 7.40–7.51 (5H, м, Н-аром.); 8.53 (1H, с, CH).

9 (в $\text{DMSO}-d_6$): 1.09 (3H, т, CH_3 , $J=6.9$); 1.18 (6H, с, 2CH_3); 2.33 (2H, с, CH_2); 3.86 (2H, кв. NCH_2 , $J=6.9$); 6.75 (1H, д, CH , $J=7.5$); 6.95 (1H, д, CH , $J=7.8$); 7.45–7.50 (3H, м, Н-аром.); 7.52–7.60 (2H, м, Н-аром.); 7.70 (1H, с, CH).

10: 1.24 (6H, с, $\text{C}(\text{CH}_3)_2$); 1.65 (6H, с, $\text{C}(\text{CH}_3)_2$); 3.08 (2H, с, CH_2); 6.57–6.97 (2H, м, CH); 7.37–7.51 (5H, м, Н-аром.); 8.08 (1H, с, CH).

11: 1.27 (6H, с, $\text{C}(\text{CH}_3)_2$); 3.31 (2H, с, CH_2); 6.77–6.87 (2H, м, 2CH); 7.52–7.74 (5H, м, Н-аром.); 7.53–7.61 (2H, м, 2CH); 7.66–7.76 (2H, м, Н-аром.); 8.27 (1H, с, CH).

РЕЗЮМЕ. Синтезовано несиметричні поліметинові барвники та мероціаніни, похідні тіохромену з *всюди-транс-* і *моно-цис-*конформацією хромофору та з поліметиленовими містковими угрупованнями в хромофорі. Експериментально і квантово-хімічними розрахунками методом PPP показано вплив зміни конформації і електронодонорного характеру місткових груп на спектри поглинання барвників.

SUMMARY. The syntheses of unsymmetrical dyes and merocyanines — derivatives of the thiochromene with *all-trans-* and *mono-cis-* conformations of the chromophores and with polymethylene bridging groups in a chromophore are described and discussed. The effect of change of the conformations and electron-donating ability of bridging groups on the spectrum dyes have been shown by the experiment and quantum-chemical calculation by the methode PPP.

1. Кудинова М.А., Деревянко Н.А., Дядюша Г.Г. *и др.* // Химия гетероцикл. соединений. -1981. -№ 9. -С. 1195—1201.
2. Кудинова М.А., Деревянко Н.А., Иценко А.А., Толмачев А.И. // Там же. -1981. -№ 10. -С. 1327.
3. Williams F., Reynolds G. // J. Appl. Phys. -1968. -39. -Р. 5327.
4. Иценко А.А., Кудинова М.А., Сломинский Ю.Л., Толмачев А.И. // Журн. орган. химии. -1986. -22, вып. 1. -С. 170—179.

5. Illien B., Jehan Ph., Botrel A. *et al.* // New J. Chem. -1998. -Р. 633—641.
6. Тимохина Л.В., Бельский В.К., Торяшинова С.Д. *и др.* // Журн. орган. химии. -1997. -33, вып. 10. -С. 1566.
7. Марченко В.Г., Чалая С.Н., Чиченкова Л.Г., Татаринов А.С. // Там же. -1974. -10. -С. 1302.
8. Hamer F.M. The cyanine dyes and related compounds. -New York; London: Interscience Publ., 1964.
9. Лыченко А.Я. // Журн. орган. та фарм. хімії. -2004. -2. -С. 45—48.

Институт органической химии НАН Украины, Киев

Поступила 28.03.2005

УДК 547.979.733

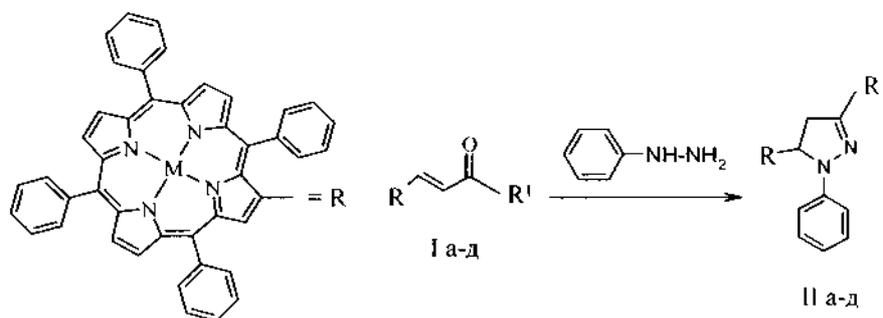
Ю.В. Ішков, З.І. Жиліна, О.В. Мазепа, С.В. Водзінський, Л.П. Бардай

ВЗАЄМОДІЯ β-ХАЛКОНПОРФІРИНІВ З ФЕНІЛГІДРАЗИНОМ

Взаємодією фенілгідрозину з похідними тетрафенілпорфірину, що мають у β-положенні фрагменти α,β-ненасичених кетонів або альдегідів, отримана низка 5-заміщених 2-(2-феніл-3,4-дигідро-2Н-піразол-3-іл)порфіринів. Приведені їх електронні та мас-спектри.

Інтерес до похідних порфіринів, заміщених піразолінільними фрагментами, пов'язаний зі значними можливостями модифікації фізико-хімічних властивостей макроцикла, які обумовлені даними замісниками. Наприклад, нещодавно у межах роботи, присвяченій отриманню нових порфіринів-лігандів для фотодинамічної терапії онкологічних захворювань, було повідомлено про синтез порфіринів з 1-піразолінільними замісниками у β-положенні макроцикла та їх перетворенні шляхом термолізу у відповідні циклопропільні похідні [1]. Ми вже повідомляли раніше α,β-ненасичених кетонів або альдегідів (I) — β-заміщених похідних тетрафенілпорфірину [2]. Тепер нами досліджена взаємодія порфіринів (I) з фенілгідрозиною з утворенням піразолініл-порфіринів (II):

Перебіг цієї реакції значною мірою залежить від стану координаційного центра макроцикла та природи розчинника. Так, порфірин — вільна основа (I а) не реагував з фенілгідрозиною в оцтовій кислоті. У пропиловому спирті реакція йшла, однак піразолін (II а), який утворювався, був нестабільним — при хроматографуванні або просто при стоянні на повітрі він поступово розщеплювався до вихідного кетону (I а) та окислявся до піразолу (III а). Окрім сполук I а–III а, за даними мас-спектрометрії FAB у реакційній суміші був присутнім продукт гідратування кетону I а по екзоциклічному подвійному зв'язку. Вихід сирого піразоліну складав 75 %, проте після хроматографічного очищення було виділено лише 45 % сполуки II а.



а: M=2H, R¹=CH₃; б: M=Cu, R¹=CH₃; в: M=Cu, R¹=H;
г: M=Cu, R¹=C₆H₅; д: M=Cu, R¹=2-C₄H₃S.

Іншу картину ми спостерігали при конденсації з фенілгідрозиною мідного комплексу кетону (I б). При проведенні цієї реакції в оцтовій кислоті стабільний піразолін (II б) був виділений з виходом 72 %, причому в реакційній суміші були відсутні навіть сліди продукту гідратування. Аналогічно, мідні комплекси кетонів (I г,д) гладко реагували з фенілгідрозиною, однак для отримання високих виходів піразолінів

© Ю.В. Ішков, З.І. Жиліна, О.В. Мазепа, С.В. Водзінський, Л.П. Бардай, 2006