

Д. Г. Кротко, К. В. Федотов, А. И. Толмачев

СИНТЕЗ И СПЕКТРАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА  
ЦИАНИНОВЫХ КРАСИТЕЛЕЙ НА ОСНОВЕ СИСТЕМЫ  
ИНДЕНО[2,1-*b*]ХРОМЕНА

Исходя из продуктов формилирования и винилформилирования индено[2,1-*b*]хромена синтезирован ряд новых симметричных и несимметричных полиметиновых красителей с остатком индено[2,1-*b*]хромена в качестве концевой группы. Показано, что полученные несимметричные красители имеют две полосы поглощения в видимой области, положение, интенсивность и форма которых зависят от природы второй концевой группы.

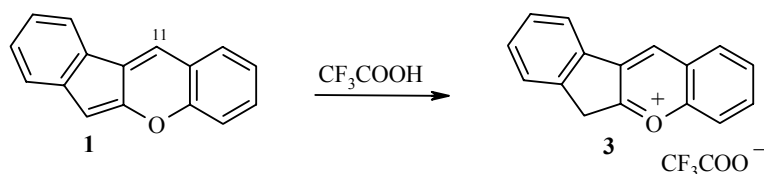
**Ключевые слова:** винилформилирование, псевдоазулены, цианиновые красители.

Псевдоазулены –  $\pi$ -изоэлектронные аналоги азулена, которые формально получают заменой фрагмента  $\text{CH}=\text{CH}$  в семичленном кольце азулена на гетероатом O, S или группу NR [1, 2]. Эти системы сохраняют ароматический характер и обладают физическими и химическими свойствами, во многом аналогичными азулену. Псевдоазулены представляют значительный интерес для синтеза и исследования полиметиновых красителей, поскольку они имеют собственные полосы поглощения в видимой области [3–5], их флуоресценция отвечает редкому типу переходов  $S^2 - S^0$  [2, 6–9] и некоторые из них проявляют нелинейно-оптические свойства [10].

Полиметиновые красители, содержащие в качестве концевых групп остатки псевдоазуленов, до настоящего времени систематически исследованы не были. Сведения в этой области, по сути, исчерпываются двумя работами, в которых описаны катионоидные полиметиновые красители симметричного [11] и несимметричного [12] строения – производные 2,4-дифенилиндено[2,1-*b*]пирана. Кроме того, известен симметричный монометинцианин, содержащий остаток индено[2,1-*b*]хромена [13].

Задача настоящей работы заключалась в синтезе новых цианиновых красителей, имеющих остаток псевдоазулена в качестве концевой группы, и изучении их спектральных свойств. Для исследования была выбрана система наиболее доступного псевдоазулена – индено[2,1-*b*]хромена (**1**) [14]. Имеются сведения о нестабильности перхлората бН-индено[2,1-*b*]хромения (**2**), не позволяющей выделить его в чистом виде [14], а также некоторые данные о соли **2**, полученные, однако, при неполном ее протонировании [15].

Сравнение снятых в ДМСО- $d_6$  спектров ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  инденохромена **1** и полученной при его обработке  $\text{CF}_3\text{COOD}$  соли **3** показывает, что протонирование проходит практически полностью, при этом существенно



изменяются химические сдвиги и характер расщепления сигналов протонов. Так, в частности, химический сдвиг протона Н-11 изменяется с 8.22 на 9.25 м. д., что свидетельствует об изменении ароматичности псевдоазуленовой системы на бензопирилевиую. Данный вывод также подтверждается сравнением спектров ЯМР  $^{13}\text{C}$  протонированной и непротонированной форм: если в соединении **1** самый слабый сигнал в спектре находится при 152.2 м. д., то в спектре соли **3** самый слабый сигнал – 183.1 м. д. Весьма характерно при протонировании изменяется электронный спектр инденохромена **1** (измерение спектра проводилось в MeCN в присутствии избытка  $\text{HClO}_4$ ): исчезают полосы поглощения с максимумами 466 и 337 нм и возникает новая интенсивная полоса с максимумом 415 нм, которая сходна с полосой поглощения обычных бензопирилевиых солей (рис. 1).

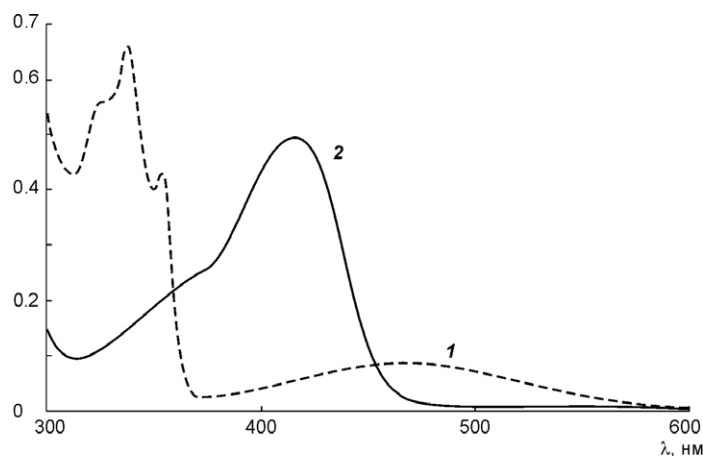
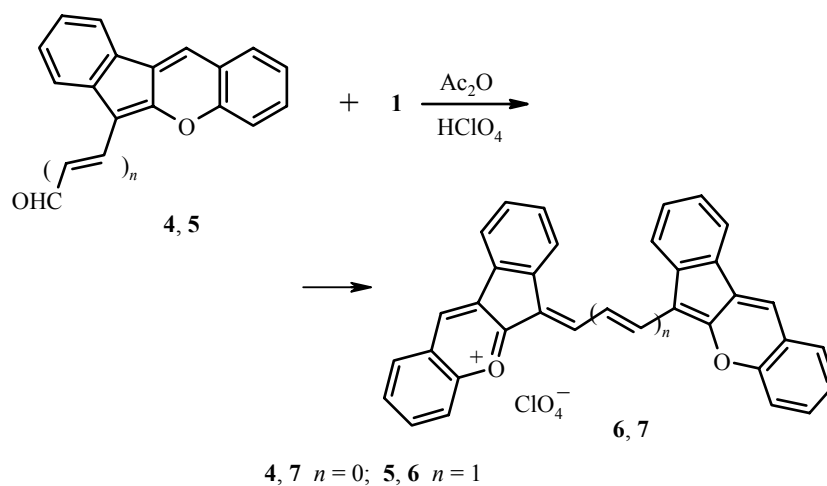


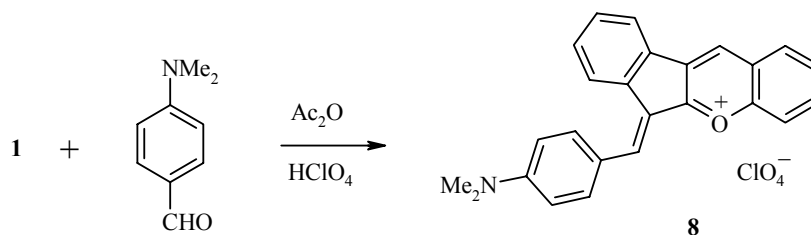
Рис. 1. Сравнение спектров поглощения инденохромена **1a** (1) и соли **2** (2)

Целевые соединения синтезировали исходя из индено[2,1-*b*]хромен-6-карбальдегида (**4**) и его винилога – 3-индено[2,1-*b*]хромен-6-ил-2-пропеналя (**5**). Соединение **4** было получали аналогично работе [13] формилированием инденохромена **1**. Для синтеза не описанного ранее альдегида **5** мы использовали известную реакцию винилформилирования [16]: взаимодействие инденохромена **1** с 3-диметиламиноакролеином в среде ацетонитрила в присутствии эквимольного количества  $\text{POCl}_3$  привело к соединению **5** с выходом 96%.

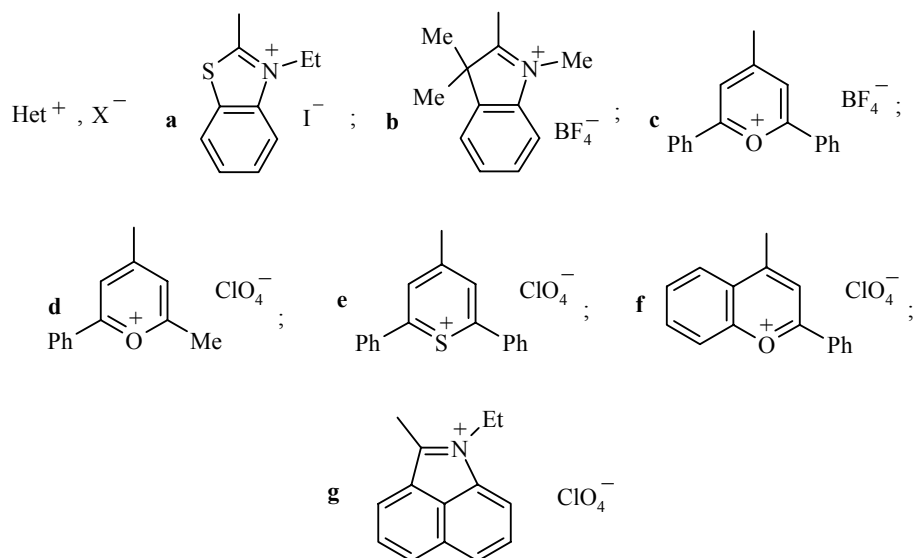
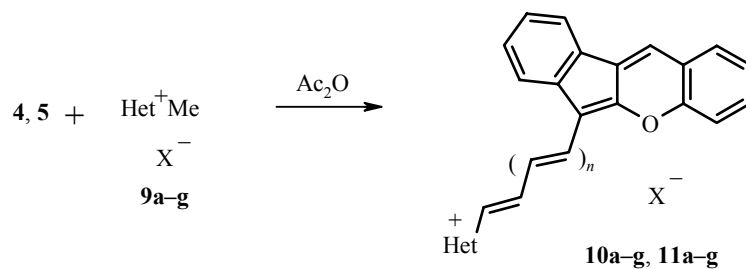
Конденсацией альдегида **5** с инденохроменом **1** в среде уксусного ангидрида в присутствии  $\text{HClO}_4$  синтезирован триметинцианин симметричного строения **6** (отметим, что ввиду низкой стабильности соли индено[2,1-*b*]хромена **3** [14] не представлялось возможным получить цианин **6** в одну стадию конденсацией этой соли с солью дианила малонового диальдегида, как это было сделано в случае симметричного триметинцианина на основе ядра 2,4-дифенилиндено[2,1-*b*]пирана [11]). Для сравнения спектральных характеристик конденсацией в тех же условиях альдегида **4** с инденохроменом **1** был получен симметричный монометинцианин **7** [13].



Взаимодействием инденохромена **1** с 4-диметиламинобензальдегидом был синтезирован стирил **8**.



При проведении реакции альдегидов **4** и **5** с ониевыми солями **9a–g**, имеющими активную метильную группу, с высокими выходами были получены соответствующие несимметричные цианины **10a–g** и **11a–g**.



В видимой части спектров поглощения растворов симметричных красителей **6**, **7** в MeCN наблюдается по одной полосе, расположенной при 714 и 802 нм соответственно. Из сопоставления максимумов поглощения соединений **6** и **7** следует, что виниленовый сдвиг длинноволновой полосы для них составляет 88 нм, что несколько меньше обычного значения (100 нм). Это, по-видимому, обусловлено некоторыми стерическими затруднениями, имеющимися в молекуле монометинцианина **7**, которые должны приводить к батохромному сдвигу его полосы поглощения [17]. Такое предположение подтверждается моделированием молекулы соединения **7** методом молекулярной механики.

В электронных спектрах несимметричных красителей **10**, **11** имеются две полосы поглощения в видимой области (табл. 1).

При этом соотношение интенсивностей длинноволновой и коротковолновой полос сильно зависит от природы Het (рис. 2).

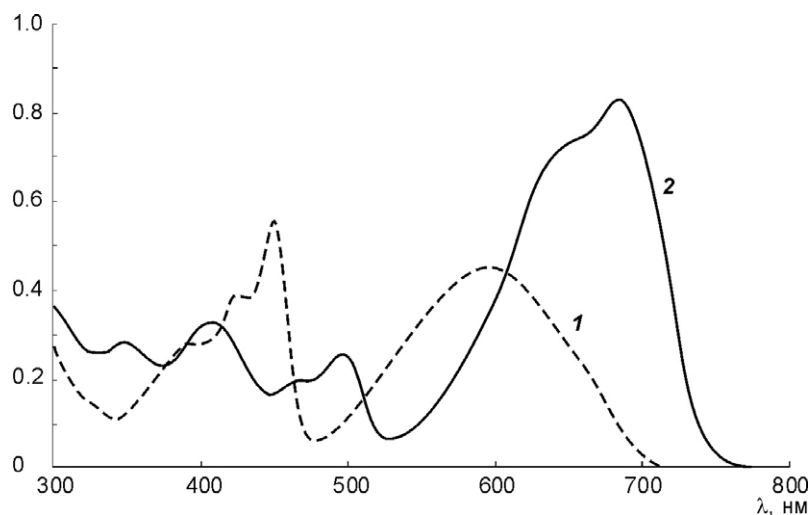


Рис. 2. Спектры поглощения соединений **10b** (1) и **10c** (2)

Так, при электронодонорных Het (**a** и **b**) наблюдаются две полосы близкой интенсивности, а в случае менее электронодонорных Het (**c–g**) длинноволновая полоса имеет значительно большую интенсивность, чем коротковолновая. Эти особенности можно объяснить большей электронной асимметрией соединений **10a,b** и **11a,b**, чем соединений **10c–g** и **11c–g**, приводящей к большей локализации

Т а б л и ц а 1

Спектры поглощения растворов соединений **6, 8, 10, 11** в MeCN\*

Соединение	$\lambda_1$ (lg $\epsilon_1$ )	$\lambda_2$ (lg $\epsilon_2$ )	$\epsilon_2/\epsilon_1$	Соединение	$\lambda_1$ (lg $\epsilon_1$ )	$\lambda_2$ (lg $\epsilon_2$ )	$\epsilon_2/\epsilon_1$
<b>6</b>	802 (4.64)	–	–	<b>10g</b>	710 (4.63)	522 (3.88)	0.179
<b>7</b>	714	–	–	<b>11a</b>	625 (4.39) 599 (4.41)	496 (4.39)	0.951
<b>8</b>	670 (4.45)	474 (4.29)	0.690	<b>11b</b>	653 (4.51)	502 (4.42)	0.809
<b>10a</b>	587 (4.35)	447 (4.48)	1.343	<b>11c</b>	760 (4.82) 707 (4.80)	546 (4.17)	0.221
<b>10b</b>	596 (4.36)	449 (4.44)	1.220	<b>11d</b>	778 (4.27) 717 (4.35)	–	–
<b>10c</b>	683 (4.62)	495 (4.11)	0.308	<b>11e</b>	795 (4.84)	565 (3.99)	0.140
<b>10d</b>	694 (4.56)	–	–	<b>11f</b>	802 (5.05)	551 (3.95)	0.079
<b>10e</b>	719 (4.75)	515 (4.02)	0.185	<b>11g</b>	787 (4.71) 730 (4.73)	–	–
<b>10f</b>	707 (4.81)	501 (4.01)	0.159				

\*  $\lambda$  – длина волны максимума полосы поглощения, нм,  $\epsilon$  – экстинкция.

Характеристики соединений 6, 8, 10, 11

Соединение	Брутто-формула	Найдено, % Вычислено, %				Т. пл., °С	Выход, %
		С	Н	Hal	N (S)		
<b>3b</b>	C <sub>35</sub> H <sub>21</sub> ClO <sub>6</sub>	<u>73.54</u>	<u>3.67</u>	<u>6.09</u>	–	276–278	68
		73.37	3.69	6.19			
<b>4</b>	C <sub>25</sub> H <sub>20</sub> ClNO <sub>5</sub>	<u>66.52</u>	<u>4.54</u>	<u>7.89</u>	<u>3.02</u>	219–220	54
		66.74	4.48	7.88	3.11		
<b>5a</b>	C <sub>27</sub> H <sub>20</sub> INOS	<u>60.83</u>	<u>3.84</u>	<u>23.89</u>	<u>2.60</u>	179–181	62
		60.79	3.78	23.79	2.63 (5.83) (6.01)		
<b>5b</b>	C <sub>29</sub> H <sub>24</sub> BF <sub>4</sub> NO	<u>71.02</u>	<u>4.95</u>	<u>15.68</u>	<u>3.01</u>	272–274	71
		71.18	4.94	15.53	2.86		
<b>5c</b>	C <sub>35</sub> H <sub>23</sub> BF <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	<u>74.85</u>	<u>4.09</u>	<u>13.33</u>	–	292–293	65
		74.75	4.12	13.51			
<b>5d</b>	C <sub>35</sub> H <sub>23</sub> ClO <sub>6</sub>	<u>73.12</u>	<u>3.89</u>	<u>6.15</u>	–	223–225	40
		73.11	4.03	6.17			
<b>5e</b>	C <sub>35</sub> H <sub>23</sub> ClO <sub>5</sub> S	<u>71.21</u>	<u>3.98</u>	<u>5.97</u>	<u>(5.40)</u>	>300	70
		71.12	3.92	6.00	(5.42)		
<b>5f</b>	C <sub>33</sub> H <sub>21</sub> ClO <sub>6</sub>	<u>72.15</u>	<u>3.88</u>	<u>6.53</u>	–	>300	79
		72.20	3.86	6.46			
<b>5g</b>	C <sub>31</sub> H <sub>22</sub> BF <sub>4</sub> NO	<u>72.78</u>	<u>4.50</u>	<u>14.73</u>	<u>2.87</u>	258–260	81
		72.82	4.34	14.86	2.74		
<b>6a</b>	C <sub>29</sub> H <sub>22</sub> INOS	<u>62.31</u>	<u>3.89</u>	<u>22.58</u>	<u>2.60</u>	123–125	68
		62.26	3.96	22.68	2.50 (5.69) (5.73)		
<b>6b</b>	C <sub>31</sub> H <sub>26</sub> BF <sub>4</sub> NO	<u>72.12</u>	<u>5.12</u>	<u>14.69</u>	<u>2.81</u>	193–194	76
		72.25	5.09	14.75	2.72		
<b>6c</b>	C <sub>37</sub> H <sub>25</sub> BF <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	<u>75.53</u>	<u>4.30</u>	<u>12.68</u>	–	265–267	68
		75.53	4.28	12.91			
<b>6d</b>	C <sub>37</sub> H <sub>25</sub> ClO <sub>6</sub>	<u>73.68</u>	<u>4.15</u>	<u>5.90</u>	–	205–206	44
		73.94	4.19	5.90			
<b>6e</b>	C <sub>37</sub> H <sub>25</sub> ClO <sub>5</sub> S	<u>72.13</u>	<u>4.14</u>	<u>5.90</u>	<u>(5.18)</u>	284–285	83
		72.01	4.08	5.74	(5.20)		
<b>6f</b>	C <sub>35</sub> H <sub>23</sub> ClO <sub>6</sub>	<u>73.04</u>	<u>4.11</u>	<u>6.12</u>	–	309–310	85
		73.11	4.03	6.17			
<b>6g</b>	C <sub>33</sub> H <sub>24</sub> BF <sub>4</sub> NO	<u>73.90</u>	<u>4.64</u>	<u>14.11</u>	<u>2.75</u>	270–273	84
		73.76	4.50	14.14	2.61		

электронной плотности на ядре индено[2,1-*b*]хромена. У красителей **10a,b** и **11a,b** коротковолновая полоса сходна с полиметиновой, а более широкая длинноволновая – с псевдоазуленовой. В случае же слабоэлектронодонорных Нет (**c–g**) длинноволновая полоса приобретает характерную полиметиновую форму. При переходе от карбоцианинов к дикарбоцианинам несимметричного строения наблюдается батохромное смещение максимумов обеих полос поглощения. Виниленовый сдвиг

коротковолновой полосы для всех несимметричных красителей составляет ~50 нм, а аналогичный сдвиг длинноволновой полосы зависит от электронодонорности Het. В случае более электронодонорных Het (**a,b**) он меньше и составляет 40–60 нм, а в случае менее электронодонорных Het он больше и составляет 75–95 нм, что приближается к виниленовому сдвигу, обычному для симметричных полиметиновых красителей. При этом с уменьшением электронодонорности гетероостатка (**c-g**) наблюдается тенденция к увеличению виниленового сдвига.

Сравнение спектров поглощения несимметричных красителей на основе ядра индено[2,1-*b*]хромена со спектрами поглощения красителей на основе ядра индено[2,1-*b*]пирана приводит к выводу, что в положениях максимумов, формах и интенсивностях полос поглощения этих красителей имеются сходные закономерности [12]. Однако, если введение *орто*-фениленового фрагмента в систему 2-метил-4,6-дифенилпирилия симметричных красителей приводит к гипсохромному сдвигу максимума полосы поглощения [11], то введение такого же фрагмента в систему 2-метилбензопирилия аналогичных красителей [18] приводит к небольшому bathochromному сдвигу максимума этой полосы.

Таким образом, показана возможность синтеза полиметиновых красителей с фрагментом индено[2,1-*b*]хромена в качестве концевой группы и относительно короткой полиметиновой цепью, поглощающих в ближней ИК области. При этом в спектрах несимметричных красителей имеются две полосы поглощения в видимой области, максимумы поглощения и соотношения интенсивностей которых, сильно зависят от природы второго гетероостатка. Более детально природа полос поглощения полиметиновых красителей на основе системы индено[2,1-*b*]хромена рассмотрена в работе [19].

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры ЯМР  $^1\text{H}$  записаны на спектрометре Varian Gemini-300 (300 МГц), внутренний стандарт ТМС. Спектры ЯМР  $^{13}\text{C}$  получены на спектрометре Varian Mercury-400 (100 МГц) с использованием J-модуляции (APT). Электронные спектры поглощения записаны на спектрометре Shimadzu UV-3100.

**Индено[2,1-*b*]хромен (1)** синтезируют по известной методике [14] из 2-инданона и салицилового альдегида. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  (ДМСО- $d_6$ ),  $\delta$ , м. д. (*J*, Гц): 6.33 (1H, c); 7.19 (1H, т, *J* = 8.4); 7.3–7.6 (5H, м); 7.78 (1H, д, *J* = 7.5); 7.96 (1H, д, *J* = 7.5); 8.22 (1H, c, H-11). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  (ДМСО- $d_6$ ),  $\delta$ , м. д.: 97.4 (CH); 116.8 (CH); 120.0 (*unco*); 120.2 (CH); 121.9 (CH); 122.2 (CH); 124.1 (CH); 124.4 (CH); 126.3 (*unco*); 129.2 (CH); 129.9 (CH); 130.1 (*unco*); 131.4 (CH); 141.5 (*unco*); 151.0 (*unco*); 152.2 (*unco*). Электронный спектр поглощения (MeCN),  $\lambda_{\text{max}}$ , нм (lg  $\epsilon$ ): 466 (3.34), 337 (4.22).

**Трифторацетат 6H-индено[2,1-*b*]хромена (3).** Растворяют 0.218 г (1 ммоль) инденохромена **1** при 20 °С в 15 мл трифторуксусной кислоты. Продукт не выделяют, используя для съемки спектров реакционную смесь. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  (CF $_3$ COOD),  $\delta$ , м. д. (*J*, Гц): 7.35 (2H, м); 7.41 (1H, т, *J* = 6.6); 7.79 (2H, м); 8.06 (2H, м); 8.12 (1H, д, *J* = 8.4); 9.25 (1H, c, H-11). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  (CF $_3$ COOD),  $\delta$ , м. д.: 110.0 (CH); 113.0 (CH); 116.0 (*unco*); 116.2 (CH); 120.2 (CH); 121.9 (CH); 122.2 (CH); 123.1 (CH); 123.7 (*unco*); 126.7 (*unco*); 127.0 (*unco*); 130.0 (CH); 136.1 (CH); 147.9 (*unco*); 183.1 (*unco*). Электронный спектр поглощения (MeCN + избыток HClO $_4$ ),  $\lambda_{\text{max}}$ , нм (lg  $\epsilon$ ): 415 (4.09).

**Индено[2,1-*b*]хромен-6-карбальдегид (4)** получают по методике [13] из 4.36 г (20 ммоль) инденохромена **1** и 3.98 г (26 ммоль) POCl $_3$  в 30 мл ДМФА. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  (ДМСО- $d_6$ ),  $\delta$ , м. д. (*J*, Гц): 7.33 (1H, т, *J* = 7.5); 7.47 (1H, т, *J* = 7.5); 7.55 (1H, м); 7.80 (2H, м); 7.98 (1H, д, *J* = 8.1); 8.09 (2H, т, *J* = 9.0); 8.77 (1H, c); 10.37 (1H, c).

**3-Индено[2,1-*b*]хромен-6-ил-2-пропеналь (5).** К охлажденному баней со льдом

раствору 2.57 г (26 ммоль) 3-диметиламино-2-пропеналя в 70 мл MeCN при перемешивании прибавляют по каплям раствор 3.98 г (26 ммоль) POCl<sub>3</sub> в 10 мл MeCN. Полученную смесь перемешивают 15 мин, затем добавляют к ней 4.36 г (20 ммоль) инденохромена **1**. Реакционную массу перемешивают 2 ч, затем выдерживают 24 ч при комнатной температуре. Упаривают MeCN в вакууме, остаток растирают холодным 10% раствором NaOH. Осадок отфильтровывают, промывают несколько раз водой и перекристаллизовывают из MeCN. Получают 5.22 г (96%) продукта **5**. Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (DMCO-d<sub>6</sub>), δ, м. д. (J, Гц): 6.94 (1H, д, д, <sup>3</sup>J = 15.6, <sup>3</sup>J = 7.8); 7.32 (1H, т, J = 6.3); 7.49 (2H, м); 7.65–7.85 (3H, м); 7.85–8.07 (3H, м); 8.54 (1H, с); 9.68 (1H, д, J = 7.8).

**Перхлорат 6-[3-индено[2,1-*b*]хромен-6-ил-2-пропенилиден]-6H-индено[2,1-*b*]хромения (6).** Смесь 0.272 г (1 ммоль) альдегида **5** и 0.218 г (1 ммоль) инденохромена **1** в 10 мл уксусного ангидрида нагревают до кипения, затем охлаждают, прибавляют 0.1 мл 70% HClO<sub>4</sub> и кипятят 5 мин. Выпавший после охлаждения осадок отфильтровывают, промывают эфиром и перекристаллизовывают из 2-нитропропана.

**Перхлорат 6-[1-(4-диметиламинофенил)метилен]-6H-индено[2,1-*b*]хромения (8).** Аналогично перхлорату **6** из 0.436 г (2 ммоль) инденохромена **1** и 0.298 г (2 ммоль) 4-диметиламинобензальдегида получают продукт **8**, который перекристаллизовывают из 2-нитропропана.

**Цианины 10a–g, 11a–g** (общая методика). Смесь 1 ммоль альдегида **4** или **5** и 1 ммоль соли **9a–g** в 10 мл уксусного ангидрида кипятят с обратным холодильником 5 мин. После охлаждения выпадает осадок продукта **10** или **11**, который отфильтровывают, промывают эфиром и перекристаллизовывают из 2-нитропропана.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. H.-J. Timpe, A. V. El'tsov, *Adv. Heterocycl. Chem.*, **33**, 185 (1983).
2. Ю. Н. Поршневу, В. А. Чуркина, М. И. Черкашин, *Успехи химии*, **56**, 95 (1987).
3. A. Graness, J. Kleinschmidt, W. Triebel, A. Olszowski, H. J. Timpe, *J. Prakt. Chem.*, **323**, 716 (1981).
4. A. Olszowski, J. Lipinski, H. J. Timpe, *J. Mol. Struct.*, **53**, 251 (1979).
5. A. Olszowski, *Mol. Spectrosc. Dense Phases, Proc. 12th Eur. Congr. Mol. Spectrosc.*, 437 (1976).
6. D. Tittelbach-Helmrich, R. P. Steer, *Chem. Phys.*, **197**, No. 1, 99 (1995).
7. A. J. W. G. Visser, T. Kulinski, A. Van Hoek, *J. Mol. Struct.*, **175**, 111 (1988).
8. A. Olszowski, S. E. Bucher, U. P. Wild, *Chem. Phys.*, **120**, No. 1, 139 (1988).
9. A. Olszowski, *Chem. Phys. Lett.*, **73**, No. 2, 256 (1980).
10. M. Samoc, J. Swiatkiewicz, A. Samoc, B. Luther-Davies, A. Olszowski, *Acta Phys. Polonica, A*, **88**, 411 (1995).
11. К. В. Федотов, Н. Н. Романов, А. И. Толмачев, *XTC*, 605 (1991).
12. К. В. Федотов, Н. Н. Романов, А. И. Толмачев, *XTC*, 1165 (1991).
13. W. Treibs, W. Schroth, *Liebigs Ann. Chem.*, **642**, 82 (1961).
14. G. V. Boyd, *Chem. Ind. (London)*, 1244 (1957).
15. G. V. Boyd, A. W. Ellis, *J. Chem. Soc.*, B, 349 (1966).
16. G. T. Lee, J. C. Jr. Amedio, R. Underwood, K. Prasad, O. Repič, *J. Org. Chem.*, **57**, 3250 (1992).
17. А. И. Киприанов, Г. Г. Дядюша, Ф. А. Михайленко, *Успехи химии*, **35**, 823 (1966).
18. М. А. Кудинова, В. В. Курдюков, А. А. Ищенко, А. И. Толмачев, *XTC*, 339 (1992).
19. D. G. Krotko, K. V. Fedotov, A. D. Kachkovski, A. I. Tolmachev, *Dyes and Pigments*, **64**, No. 1, 79 (2005).

Институт органической химии НАН  
Украины, Киев 02094  
e-mail: iochkiev@ukrpack.net  
e-mail: til@bigmir.net

Поступило в редакцию 11.06.2003  
После доработки 23.09.2004