

УДК 541.651+547.321+547.539

А.Я. Ильченко, Л.М. Ягупольский

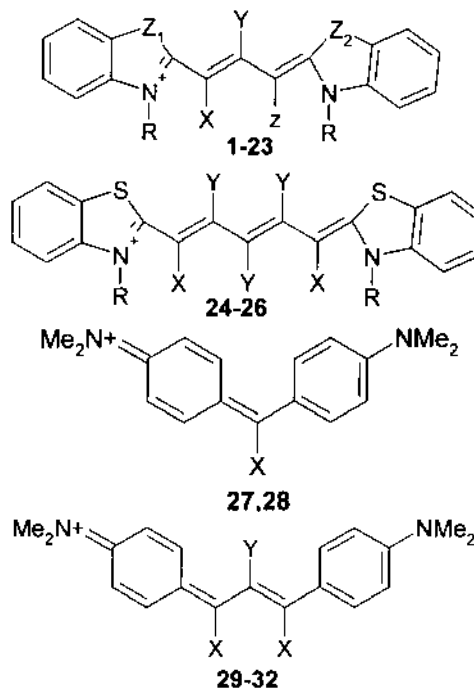
ВЛИЯНИЕ АТОМОВ ФТОРА В ПОЛИМЕТИНОВОЙ ЦЕПИ  
НА СПЕКТРЫ ПОГЛОЩЕНИЯ ЦИАНИНОВЫХ КРАСИТЕЛЕЙ

Методом молекулярных орбиталей Паризера–Парра–Попла (ППП) с новыми параметрами рассчитаны молекулы симметричных и несимметричных полиметиновых красителей, содержащих атомы фтора в полиметиновой цепи. Получены максимумы поглощения, близкие к экспериментальным. Показано электронодонорное влияние атома фтора в цепи на спектры поглощения. Подтверждено предсказание о возможности существования полиметиновых красителей с полностью фторированной цепью.

Исследование влияния атомов фтора в полиметиновой цепи на спектры поглощения цианиновых красителей проведено пока на небольшом числе типов красителей — на производных бензотиазола, бензоксазола и частично хинолина [2]. Однако уже на примере этих красителей обнаружены некоторые принципиальные закономерности. Найдено, например, что атом фтора в цепи влияет на спектры поглощения как электронодонорный заместитель, несмотря на его высокую электроотрицательность. Сравнение спектральных эффектов большого ряда заместителей в цепи, например, в  $\beta$ - и  $\alpha,\gamma$ -замещенных тиакарбоцианинах, показало, что на спектры поглощения красителей преимущественно влияют эффекты сопряжения заместителей [3–5], в том числе атома фтора, проявляющего, как известно [6], электронодонорный эффект сопряжения. На примере полностью фторированного в цепи тиакарбоцианина [7–9] показана возможность существования красителей с полностью фторированной полиметиновой цепью. Однако проблема влияния атомов фтора в цепи полиметиновых красителей на спектры поглощения требует теоретического обоснования найденных эмпирических закономерностей.

В настоящей работе предпринята попытка исследования влияния атомов фтора в цепи на спектры поглощения полиметиновых цианиновых красителей методом ППП с набором параметров, описанных в работах [1, 10]. Проведены расчеты молекул красителей с атомами фтора в различных положениях полиметиновой цепи. Для всех типов красителей использовались параметры, приведенные в работах [1, 10]. Для атомов фтора применялись следующие параметры: по-

тенциалы ионизации в валентном состоянии  $I_F = 34.46$  эВ, двухцентровые интегралы  $\beta_{CF} = -2.67$  эВ, одноцентровые интегралы электронного отталкивания  $\gamma_{FF} = 9.00$  эВ. Длина связи CF принята 0.13 нм. Расчеты проводились с конфигурационным взаимодействием, учитывающим четыре одновозбужденные конфигурации (CI 2 $\times$ 2). Выполнены расчеты для катионов симметричных и несимметричных красителей 1–32. В таблице приведены рассчитанные максимумы поглощения и силы осцилляторов электронных переходов для красителей 1–32 и экспериментально найденные максимумы поглощения известных красителей [2].



© А.Я. Ильченко, Л.М. Ягупольский, 2006

**Рассчитанные и экспериментальные максимумы поглощения красителей 1–32**

Краситель	Z <sub>1</sub>	Z <sub>2</sub>	X	Y	Z	λ <sub>расч.</sub> , нм	f	λ <sub>эксп.</sub> , нм [2]
1	S	S	H	H	H	558.2	0.813	558
2	S	S	H	F	H	542.7	0.795	522
3	S	S	F	H	H	576.0	0.818	567
4	S	S	F	H	F	593.8	0.825	592
5	S	S	F	F	H	560.4	0.800	545
6	S	S	F	F	F	577.9	0.807	578
7	S	CH=CH	H	H	H	578.1	0.787	578
8	S	CH=CH	F	H	H	597.8	0.797	598
9	S	CMe <sub>2</sub>	H	H	H	542.1	0.778	542
10	S	CMe <sub>2</sub>	F	H	H	558.4	0.780	560
11	O	O	H	H	H	484.3	0.692	485
12	O	O	F	H	H	499.5	0.704	500
13	O	O	F	H	F	514.4	0.715	517
14	CH=CH	CH=CH	H	H	H	604.1	0.816	605
15	CH=CH	CH=CH	F	H	H	629.5	0.825	635
16	CH=CH	CH=CH	F	H	F	653.9	0.838	—
17	CH=CH	CH=CH	F	F	F	636.2	0.817	—
18	NMe	NMe	H	H	H	498.3	0.795	498
19	NMe	NMe	F	H	F	537.7	0.804	—
20	NMe	NMe	F	F	F	523.6	0.793	—
21	CMe <sub>2</sub>	CMe <sub>2</sub>	H	H	H	549.9	0.783	550
22	CMe <sub>2</sub>	CMe <sub>2</sub>	F	H	F	580.5	0.805	—
23	CMe <sub>2</sub>	CMe <sub>2</sub>	F	F	F	561.9	0.784	—
24			H	H		646.1	0.953	650
25			F	H		686.2	0.971	703
26			F	F		664.8	0.941	—
27			H			609.6	0.774	610
28			F			585.9	0.736	588
29			H	H	H	697.8	0.859	700
30			F	H	H	671.1	0.829	693
31			H	F	H	716.0	0.868	—
32			F	F	F	661.9	0.814	—

Из таблицы видно, что рассчитанные методом PPP с новыми параметрами максимумы поглощения известных красителей очень близки к экспериментально наблюдаемым и соответствуют представлению об атоме фтора как электронодонорном заместителе. Аналогично другим электронодонорным заместителям атомы фтора в α- и α,γ-положениях полиметиновой цепи симметричных красителей существенно смещают максимумы поглощения в длинноволновую сторону, а в β-положении — в сторону коротких волн в соответствии с правилом Ферстера–Дьюара–Нотта [11–13].

Тиакарбоцианин б с полностью фторирован-

ной трехметиновой цепью поглощает свет в значительно более длинноволновой области, чем не замещенный в цепи краситель 1, и имеет высокую интенсивность поглощения, что подтверждается как экспериментальными данными [7–9], так и расчетом (большим значением силы осциллятора  $f=0.807$ ). Таким образом, расчет методом PPP подтверждает ранее высказанное предположение [7–8] о возможности существования нового типа полиметиновых красителей с полностью фторированной цепью.

Удовлетворительные результаты расчетов молекул известных красителей позволило нам предсказать максимумы поглощения неизвестных красителей, например, производных хинолина (красители 16, 17), бензимидазола (красители 19, 20), индоленина (красители 22, 23). На основании расчетов методом PPP нами предсказаны также максимумы поглощения красителей 26 и 32 с полностью фторированными более длинными полиметиновыми цепями (см. таблицу).

Квантово-химический метод PPP с предложенными в данной серии работ параметрами и с учетом конфигурационного взаимодействия небольшого числа одновозбужденных состояний (CI 2x2) позволяет находить максимумы поглощения симметричных, несимметричных и замещенных в цепи полиметиновых красителей с довольно высокой точностью и дает возможность интерпретировать, обсуждать, а также предсказывать спектры поглощения различных полиметиновых красителей. Атомы фтора в полиметиновой цепи влияют на цвет красителей как электронодонорные заместители в соответствии с правилом Ферстера–Дьюара–Нотта. Метод PPP показывает возможность существования стабильных и интенсивно окрашенных полиметиновых красителей с полностью фторированной цепью.

**РЕЗЮМЕ.** Методом молекулярних орбіталей Парізера–Парра–Попла з новими параметрами розраховані молекули симетричних та несиметричних поліметинових барвників, які мають атоми фтору в поліметиновому ланцюзі. Одержані максимуми поглинання, близькі до експериментальних. Показаний електронодонорний вплив атомів фтору в ланцюзі на спектри поглинання. Підтверджене передбачення про можливість існування поліметинових барвників.

**SUMMARY.** The Pariser–Parr–Pople (PPP) molecular orbital method with new parameters was applied to calculation of molecules of symmetrical and unsymmet-

rical polymethine dyes containing the fluorine atoms in polymethine chain. The calculated absorption maxima were close to observed ones. The electron donating effect of fluorine atoms in chain on the absorption spectra was found. The opportunity of existence of the various polymethine dyes containing the completely fluorinated chain was shown.

1. Ильченко А. Я. // Укр. хим. журн. -2005. -71. № 8. -С. 103—107.
2. Ягупольский Л.М., Ильченко А.Я., Гандельсман Л.З. // Успехи химии. -1973. -52. -С. 1732—1759.
3. Ильченко А.Я., Лифшиц Э.Б., Ягупольский Л.М. // Там же. -1978. -44, № 9. -С. 942—947.
4. Ильченко А.Я. // Укр. хим. журн. -1978. -44. -С. 1187—1191.

5. Ильченко А.Я., Ковальчук Р.Е., Ягупольский Л.М. // Журн. орган. химии. -1973. -9, № 8. -С. 1744—1748.
6. Ягупольский Л.М., Ильченко А.Я., Кондратенко Н.В. // Успехи химии. -1974. -43, № 1. -С. 64—94.
7. Ягупольский Л.М., Кульчицкий М.М., Ильченко А.Я. // Журн. орган. химии. -1972. -8, № 11. -С. 2447.
8. Кульчицкий М.М., Ильченко А.Я., Ягупольский Л.М. // Там же. -1973. -9, № 4. -С. 827—832.
9. Ягупольский Л.М., Ильченко А.Я., Кульчицкий М.М. // Докл. АН СССР. -1973. -209, № 1. -С. 138.
10. Ильченко А.Я. Журн. орган. фарм. химии. -2004. -2, № 1. -С. 45.
11. Forster T. // Z. Phys. Chem. -1940. -48. -S. 12—31.
12. Dewar M.J.S. // J. Chem. Soc. -1950. -P. 2329—2334.
13. Knott E.B. // Ibid. -1951. -P. 1024—1028.

Институт органической химии НАН Украины, Киев

Поступила 02.08.2004

УДК 547.825

**В.Д. Дяченко**

## **СИНТЕЗ И АЛКИЛИРОВАНИЕ 4-[4-ГИДРОКСИ(МЕТОКСИ)ФЕНИЛ]-3-ЦИАНО-6,7-ДИГИДРО-5Н-[1]ПИРИНДИН-2(1Н)-ТИОНОВ**

Трехкомпонентной конденсацией 4-гидрокси(метокси)бензальдегидов, цианотиоацетамида и N-(1-циклопентенил)морфолина получены 4-[4-гидрокси(метокси)фенил]-3-циано-6,7-дигидро-5Н-[1]пириндин-2(1Н)-тионы, при алкилировании которых синтезированы соответствующие замещенные 2-алкилтио[1]пириндины и тиено[2,3-*b*]пириндины.

Среди производных пириндина найдены вещества с противовоспалительной [1—3], противосудорожной [4], антидепрессантной [5] и антибактериальной [6] активностью. Физиологические свойства фенольных соединений, широко представленных в растительном мире [7], общеизвестны [8—10]. Логично предположить перспективность создания биологически активных веществ путем объединения в одну молекулу пиридиновых и фенольных фрагментов. С целью поиска подходов к соединениям такого класса нами исследована трехкомпонентная конденсация 4-гидрокси(метокси)бензальдегидов I, цианотиоацетамида II и N-(1-циклопентенил)морфолина III в этаноле при 20 °С. Показано, что данное взаимодействие, в ходе которого, по-видимому, возникают интермедиаты (IV—VII), приводит к образованию 4-[4-гидрокси(метокси)фенил]-3-циано-6,7-дигидро-5Н-[1]пириндин-2(1Н)-тионов VIII.

4-Арилзамещенные пириндин-2(1Н)-тионы были получены ранее при рециклизации енамино-

нитрилов ряда 1,3-дитиа-4-циклогексена [11], 4-алкилзамещенные — при трехкомпонентной конденсации алифатических альдегидов, цианотиоацетамида и N-(1-циклопентенил)морфолина [12], а 4-спироциклогексанзамещенные — путем взаимодействия циклогексиденцианотиоацетамида с N-(1-циклопентенил)морфолином [13].

Схема разработанного нами синтеза соединений VIII включает образование 4-гидрокси(метокси)бензилиденцианотиоацетамидов IV как результат реакции Кневенагеля. Далее происходит алкилирование их енамином III по Сторку [14], что приводит к соответствующему аддукту V. Последний претерпевает внутримолекулярное переаминирование, заканчивающееся образованием гетероциклической системы VI. В дальнейшем происходит отщепление морфолина и образование соединения VII. Последующее окисление его в условиях реакции, по-видимому, кислородом воздуха, приводит к 4-[4-гидрокси(метокси)фенил]-3-циано-2,6-дигидро-5Н-[1]пи-

© В.Д. Дяченко, 2006