

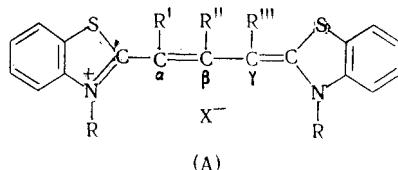
УДК 541.651+547.789.6

ХИМИЯ

Л. М. ЯГУПОЛЬСКИЙ, А. Я. ИЛЬЧЕНКО, М. М. КУЛЬЧИЦКИЙ
**ОБ ЭЛЕКТРОННОМ ВЛИЯНИИ АТОМОВ ФТОРА
В ПОЛИМЕТИНОВОЙ ЦЕПИ НА ОКРАСКУ ЦИАНИНОВЫХ
КРАСИТЕЛЕЙ**

(Представлено академиком И. Л. Кнунянцем 31 VII 1972)

Влияние заместителей в полиметиновой цепи цианиновых красителей на их цвет определяется положением заместителя в цепи, его электронной природой и пространственными эффектами, нарушающими плоскостное строение красителя. Разделить последние два фактора часто затруднительно. Введение атомов фтора в полиметиновую цепь представляет особый интерес, так как фтор является наименьшим по объему заместителем, вызываемые им пространственные помехи минимальны и влияние на окраску красителей должно определяться в основном его электронной природой. Электронодонорные заместители в α - и γ -положениях карбоцианинов (A) углубляют цвет красителя, в β -положении повышают его, электроноакцепторные влияют противоположным образом (правило Дьюара – Нотта) (^{1, 2}). Атом фтора проявляет сильный электроноакцепторный индуктивный эффект и электронодонорный эффект сопряжения. Интересно было выяснить, какой из этих эффектов окажет преимущественное влияние на спектр поглощения красителей. Особый интерес представляли синтез нового типа красителей с полностью фторированной полиметиновой цепью поли-(фторметиновых) красителей и сравнение легкости передачи сопряжения через фторированную и незамещенную полиметиновые цепи. Об этом можно судить, сопоставляя максимумы и интенсивности поглощения соответствующих красителей. Для установления указанных закономерностей был осуществлен синтез карбоцианинов с атомами фтора во всех возможных положениях полиметиновой цепи (^{3–8}). В табл. 1 приведены их максимумы и экстинкции поглощения и для сравнения такие же данные для аналогичных красителей с метоксигруппами в цепи.



(A)

Как видно из данных табл. 1, введение атомов фтора в α - и α , γ -положения смешает полосу поглощения красителя в сторону длинных волн, а в β -положение – в сторону коротких волн. Таким образом, фтор влияет на спектр поглощения красителей как электронодонорный заместитель несмотря на то, что его эффект сопряжения меньше, чем индуктивный эффект ($\sigma_i + 0,52$, $\sigma_c - 0,32$). Атом фтора является менее электронодонорным заместителем, чем метоксигруппа. Действительно, в β -положении атом фтора смешает полосу поглощения в коротковолновую область на 36 м μ , а группа OCH₃ – на 61 м μ . Однако атом фтора в α -положении вызывает более сильный батохромный эффект, чем метоксигруппа. Аналогично α , γ -дифторкарбоцианин поглощает в более длинноволновой области,

чем α , γ -диметокситиакарбоцианин. Это объясняется, по-видимому, тем, что объемистые заместители в α , γ -положениях обычно вызывают гипсохромное смещение λ_{\max} и снижение экстинкции. Малый по размерам атом фтора создает меньшие пространственные затруднения, чем метоксигруппа. Если пространственные помехи последней устраниТЬ путем образования дигидрооксазинового цикла между атомом кислорода в α -положении и атомом азота бензтиазольного ядра, то электронодонорные влияния аллоксигрупп в α - и α , γ -положениях (¹³) превышают влияние атомов фтора.

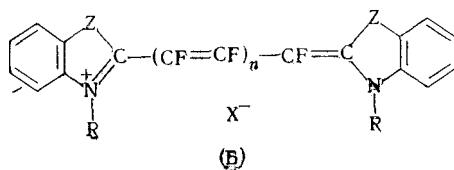
Таблица 1

R	R'	R''	R'''	λ_{\max} , м μ	$\Delta\lambda$	$\epsilon \cdot 10^{-4}$
CH ₃	H	H	H	558 (9)	—	14,0
CH ₃	F	H	H	567	+9	10,2
C ₂ H ₅	F	H	H	575 (4)	+17	12,7
CH ₃	H	F	H	522 (7)	-36	8,78
CH ₃	F	H	F	592 (5)	+34	8,6
C ₂ H ₅	F	H	F	605 (3)	+47	11,52
CH ₃	F	F	H	545	-13	18,7
C ₂ H ₅	F	F	H	547 (4)	-11	—
CH ₃	F	F	F	578 (8)	+20	13,75
CH ₃	OCH ₃	H	H	563 (10)	+5	11,0
CH ₃	H	OCH ₃	H	497 (11)	-61	—
C ₂ H ₅	H	OCH ₃	H	495 (12)	-63	—
CH ₃	OCH ₃	H	OCH ₃	586 (10)	+28	8,1

Введение атома фтора в α -положение смещает полосу поглощения красителя в сторону длинных волн на 9 м μ , а двух атомов фтора в α , γ -положения — на 34 м μ , гораздо больше, чем удвоенный эффект одного атома. Это говорит о том, что атом фтора в α -положении нарушает электронную симметрию красителя. В α , γ -дифторзамещенном тиакарбоцианине симметрия не нарушается, связи в полиметиновой цепи более выравнены и поэтому окраска более глубокая. Аналогичное явление наблюдается и для соответствующих красителей с метоксигруппами в цепи. Введение атомов фтора в α , γ -положения 6,6'-динитро- и 6,6'-диметокситиакарбоцианинов (⁵) вызывает такой же батохромный эффект (~ на 30 м μ), как и у незамещенного в бензольном ядре красителя. В α , β -дифтортиакарбоцианине преобладает влияние атома фтора в β -положении и он поглощает в более коротковолновой области, чем незамещенный в цепи краситель. Однако в несимметричных красителях с разными гетероциклическими ядрами не наблюдается такого явления. Так, α , β -дифторзамещенный тиаиндокарбоцианин (⁶) окрашен так же, как и краситель без атомов фтора в цепи (¹⁴), а соответствующий тиаиндокарбоцианин имеет даже более глубокую окраску ($\Delta\lambda = 8$ м μ), чем незамещенный краситель (⁹). Введение атома фтора в β -положение тиакарбоцианина смещает полосу поглощения в коротковолновую область на 36 м μ . Однако присутствие атомов фтора в α и α , γ -положениях уменьшает гипсохромный эффект атома фтора в β -положении до 22 и 14 м μ соответственно.

Тиакарбоцианин (Б) с полностью фторированной полиметиновой цепью ($Z = S, n = 1$) поглощает в более длинноволновой области, чем незамещенный краситель (на 20 м μ). Интересно, что его интенсивность весьма высока и почти не отличается от экстинкции красителя без атомов фтора. Это свидетельствует о том, что замена всех атомов водорода фтором в полиметиновой цепи существенно не нарушает плоскостного строения тиакарбоцианина, сохраняется его транс-конфигурация, не уменьшается выравненность π -электронного облака в хромофоре и эффект сопряжения вдоль поли-(фторметиновой) цепи передается столь же легко, как и в не-

содержащем фтора красителе. Синтезированный тиакарбоцианин с полностью фторированной полиметиновой цепью ($n = 1$) является первым представителем нового типа поли-(фторметиновых) красителей (Б) строения



На основании полученных нами результатов можно сделать вывод, что такого рода красители должны быть достаточно устойчивыми и иметь глубокую и интенсивную окраску.

Перхлорат 2-[1-фтор-3-(3-метилбензтиазолинилиден-2)-пропенил]-3-метилбензтиазолия. 0,64 г перхлората 2-β-этоксивинил-3-метилбензтиазолия и 0,56 г перхлората 2-фторметил-3-метилбензтиазолия растворяют при нагревании в 10 мл уксусного ангидрида, прибавляют 0,32 мл безводного пиридина и нагревают 1 час при 115°. После охлаждения краситель осаждают эфиrom. Через 3 часа осадок отфильтровывают, промывают эфиrom, затем 15–20 мл холодного дихлорэтана, подогретой до 40° водой и снова эфиrom. Сушат в вакууме над P₂O₅. Выход 0,3 г (33%), т. пл. 266–267° (из нитрометана с эфиrom).

Найдено %: F 4,39
C₁₉H₁₆ClFN₂O₄S₂. Вычислено %: F 4,17

Метилсульфат 2-[1,2-дифтор-3-(3-метилбензтиазолинилиден-2)-пропенил]-3-метилбензтиазолия. К смеси 1,1 г метилсульфата 2,3-диметилбензтиазолия, 0,2 г гидрида натрия и 12 мл безводного бензола при 0° и перемешивании в атмосфере сухого и лишенного кислорода азота прибавляют 4 мл безводного триэтиламина. Перемешивают 30 мин. при 0° и 30 мин при 20°. После этого при 20° при капывают раствор 0,9 г 2-перфторвинилбензтиазола в 10 мл безводного бензола и 1 мл триэтиламина и нагревают 1 час при 50°. Растворители отгоняют в вакууме, остаток извлекают 70 мл бензола, бензольный раствор фильтруют, к фильтрату прибавляют 5 мл диметилсульфата, имеющего нейтральную реакцию, и кипятят 1 час. Бензольный слой декантируют, остаток промывают бензолом, дихлорэтаном и холодным ацетоном. Выход 0,09 г (4,8%), т. пл. 229–230° (из нитрометана с эфиrom).

Найдено %: F 7,94, 7,76
C₂₀H₁₈F₂N₂O₅S₂. Вычислено %: F 7,84

Институт органической химии
Академии наук УССР
Киев

Поступило
27 VII 1972

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ M. S. Dewar, J. Chem. Soc., 1950, 2329. ² E. B. Knott, J. Chem. Soc., 1951, 1024. ³ Л. М. Ягупольский, Б. Е. Груз, ЖХХ, 31, 3955 (1961). ⁴ Л. М. Ягупольский, Б. Е. Груз, ЖХХ, 37, 2470 (1967). ⁵ Л. М. Ягупольский, Б. Е. Груз, Л. И. Катериненко, ЖХХ, 38, 1732 (1968). ⁶ Л. М. Ягупольский, Н. А. Маличенко, Журн. орг. хим., 6, 2148 (1970). ⁷ А. Я. Ильченко, Л. И. Трушанина, Л. М. Ягупольский, там же, 8, 1729 (1972). ⁸ Л. М. Ягупольский, М. М. Кульчицкий, А. Я. Ильченко, там же, 8, 2182 (1972). ⁹ F. M. Namer, The Cyanine Dyes and Related Compounds, N. Y.—London, 1964. ¹⁰ А. И. Киприанов, М. Г. Сулейманова, Укр. хим. журн., 31, 1281 (1965). ¹¹ J. D. Kendall, D. J. Tgu, A. J. Morgan, англ. пат. 681390; Zbl., 7130, 1955. ¹² Н. Н. Свешников, И. И. Левкоев и др., ДАН, 84, 733 (1952). ¹³ А. И. Киприанов, В. П. Хиля, Журн. орг. хим., 1, 564 (1965). ¹⁴ L. G. S. Brookner, R. H. Sprague, J. Am. Chem. Soc., 63, 3203 (1941).