

УДК 548.737;547.812.5

ИЗОМЕРНЫЕ БИСДИЦИАНМЕТИЛЕНЗАМЕЩЕННЫЕ 1,3- И 1,2-ПИРИЛО-4-СКВАРАИНЫ: СИНТЕЗ, МОЛЕКУЛЯРНОЕ И КРИСТАЛЛИЧЕСКОЕ СТРОЕНИЕ

© 2019 г. В. В. Курдюков*, Ю. Г. Власенко

*Институт органической химии Национальной академии наук Украины,
ул. Мурманская 5, Киев, 02094 Украина
e-mail: KonRest@ukr.net

Поступило в Редакцию 30 августа 2018 г.
После доработки 30 августа 2018 г.
Принято к печати 7 сентября 2018 г.

Синтезированы изомерные бисдицианметиленазамещенные 1,3- и 1,2-пирило-4-сквараины. Впервые показано образование производного 1,2-скварата из соответствующего 1,3-скварата. Методами УФ спектроскопии изучены спектральные свойства полученных красителей. Методом рентгеноструктурного анализа исследовано их молекулярное и кристаллическое строение. Показано, что оба изомерных красителя существуют в *cis*-конфигурации.

Ключевые слова: 1,2- и 1,3-сквараины, малонитрил, скварилиевые красители, пирило-4-сквараины

DOI: 10.1134/S0044460X19020070

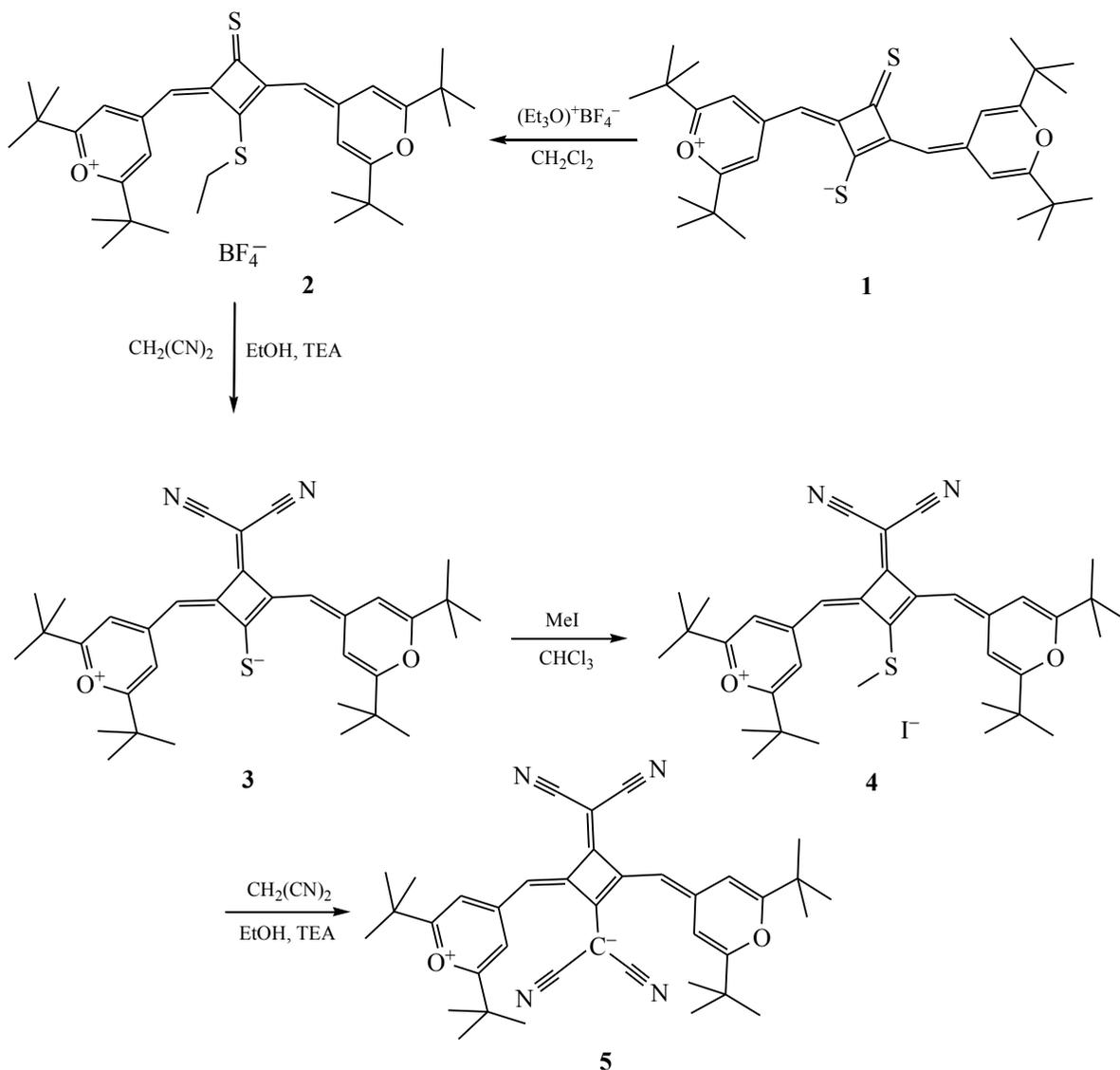
В настоящее время наблюдается бурное развитие исследований в области скварилиевых красителей, что связано, прежде всего, с их характерными спектральными свойствами. Полосы в электронных спектрах поглощения и флуоресценции расположены в красной, либо в ближней ИК областях спектра и обладают высокой интенсивностью. Жесткость молекулярной структуры обуславливает высокую фотохимическую стабильность сквараинов. Благодаря этому они нашли практическое применение в таких областях, как оптическая запись информации, фотоэлектрическое превращение солнечной энергии, электрофотография, нелинейная оптика и др. [1, 2], оказались перспективными для использования в биологии и медицине в качестве флуоресцентных зондов и меток [3], а также в фотодинамической терапии [4]. Методы синтеза красителей этого типа, их спектральные свойства и области применения подробно рассмотрены в литературе [1–4].

Химические превращения сквараинов описываются значительно реже. На примере производных индоленина изучено их алкилирование,

замещение атомов кислорода в циклобутеновом фрагменте атомами серы, а также получение сквараинов, содержащих в этом фрагменте вместо одного из атомов кислорода различные, в том числе гетероциклические заместители [5–7]. Ранее нами были получены пирило-4-сквараины с различными заместителями в четырехчленном цикле [8]. Реакционная способность оставшегося атома кислорода резко снижается, заменить его на атом серы не удастся. Поэтому синтез целевого красителя **5**, содержащего два дицианметиленовых фрагмента в четырехчленном цикле, планировали из соединения **3**, описанного нами ранее [8] и уже содержащего в молекуле остаток малонитрила и тиокарбонильную группу. Этот краситель был получен из дитиосквараина **1** в две стадии (схема 1). Соединение **5** можно представить, как катион-анионный краситель, в котором катионный и анионный хромофоры присоединены к одному и тому же четырехчленному циклу в отличие от классических катион-анионных красителей, где катион и анион не связаны химической связью.

Однако в реакции алкилированного дитиоскварата **2** [8] и малонитрила выход соединения

Схема 1.

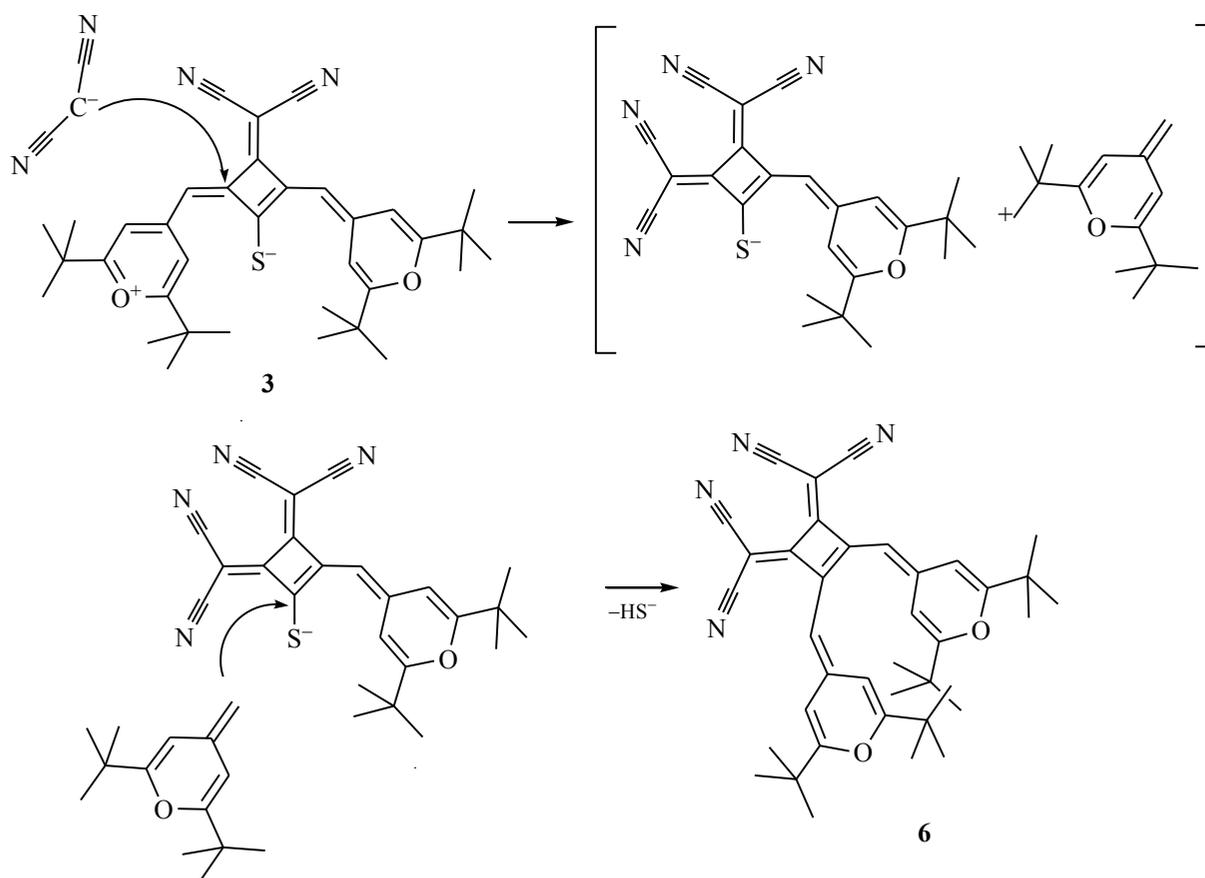


3 составлял всего 30%. Попытки увеличить выход путем замены этанола ацетонитрилом и пиридина триэтиламином, и увеличения времени реакции не увенчались успехом. Во всех случаях при конденсации красителя **2** с малонитрилом уже через 10 мин в реакционной смеси, по данным ТСХ, присутствуют как минимум 5 соединений, которые удалось идентифицировать. Это не вступивший в реакцию краситель **2**, дитиоскварат **1**, образующийся из красителя **2** при действии третичных аминов (пиридин, триэтиламин) аналогично dealкилированию *мезо*-метилмеркаптозамещенных полиметиновых катионных красителей под действием третичных аминов [9], соединения **3**, **5** и **6**. Полоса поглощения красителя

5 сдвинута относительно полосы поглощения соединения **3** bathochромно, а в случае красителя **6** – гипсохромно.

Спектры 1H ЯМР показали наличие в молекулах обоих красителей четырех *трет*-бутильных групп, двух метиновых протонов и четырех протонов (3,3',5,5') пирилиевых циклов, причем у красителя **5** эквивалентны как все алифатические протоны, так и протоны гетероциклических остатков. Данные элементного анализа для обоих красителей практически одинаковы и указывают на отсутствие в их молекулах серы и наличие четырех атомов азота. В масс-спектре имеется пик со значением m/z 587, что соответствует иону $[M + H]^+$. В

Схема 2.



спектре ЯМР ^{13}C одного из красителей имеются сигналы при 44.4 и 117.1 м. д., а в спектре другого – сигналы при 58.5, 113.9 и 114.8 м. д. Причем в первом случае нитрильные группы эквивалентны, а во втором – отличаются. Эти данные указывают на то, что реакция с малонитрилом не останавливается на стадии образования красителя **3**, а идет далее с образованием изомерных красителей **5** и **6**, содержащих по два остатка малонитрила в молекуле. Если механизм образования красителя **5** достаточно очевиден, то образование в качестве одного из продуктов реакции красителя **6**, который является производным 1,2-скварата, было неожиданным. Вероятная схема превращений приведена ниже (схема 2). Сначала анион малонитрила атакует углеродный атом четырехчленного цикла в молекуле красителя **3**, вытесняя из молекулы пирановый остаток. Последний, в свою очередь, атакует связанный с серой углеродный атом четырехчленного цикла с вытеснением аниона HS^- и образованием красителя **6**. Аналогичное взаимодействие с полиметиновым красителем метиленового основания лепидина с

присоединением его к субстрату и образованием красителя с более короткой полиметиновой цепью наблюдали ранее на примере катионных красителей [10–13].

Образование мероцианинов с более короткой полиметиновой цепью наблюдалось ранее в реакциях с малонитрилом или его димером в присутствии оснований [14]. Ранее в литературе были описаны перегруппировка 1,2-диамидов квадратной кислоты при действии 98%-ной серной кислоты [15] и 1,2-дитиобисдиметиламида квадратной кислоты при действии избытка диметиламина [16] в соответствующие 1,3-изомеры. Перегруппировка с образованием 1,2-скварайинового красителя из производного 1,3-скварата до настоящего времени описана не была.

Более технологичным оказался синтез красителя **3** из дитиоскварата **1** путем алкилирования иодистым метилом в хлороформе и введения образующегося метилмеркаптозамещенного красителя без очистки в реакцию с малонитрилом в хлористом метиле в присутствии этилдиизо-

Основные кристаллографические параметры соединений **5** и **6** и детали уточнения структур

| Параметр | 5 | 6 |
|--|--|--|
| a , Å | 12.8883(6) | 10.7011(4) |
| b , Å | 17.7420(7) | 18.1137(6) |
| c , Å | 17.2137(7) | 17.3231(6) |
| β , град | 97.414(1) | 93.196(1) |
| V , Å ³ | 3903.2(3) | 3352.6(2) |
| Z | 4 | 4 |
| $d_{\text{выч}}$, г/см ³ | 1.16 | 1.16 |
| Сингония | Моноклинная | Моноклинная |
| Пространственная группа | $P2_1/c$ | $P2_1/c$ |
| μ , см ⁻¹ | 0.71 | 0.72 |
| $F(000)$ | 1456 | 1256 |
| Индексы | $16 \geq h \geq -16$ $21 \geq k \geq -22$ $21 \geq l \geq -14$ | $13 \geq h \geq -13$ $20 \geq k \geq -22$ $17 \geq l \geq -21$ |
| θ_{max} , град | 26.5 | 26.4 |
| Количество отражений: | | |
| всего собрано | 20447 | 17303 |
| независимых | 7941 | 6738 |
| в уточнении использовано [$I \geq 3\sigma(I)$] | 4526 | 4542 |
| R_{int} | 0.036 | 0.024 |
| $R_1(F)$ | 0.050 | 0.036 |
| $R_w(F)$ | 0.050 | 0.036 |
| GOF | 1.141 | 1.113 |
| Остаточная электронная плотность $e/\text{см}^3$ | 0.70/-0.32 | 0.24/-0.18 |
| CCDC | 1858996 | 1858995 |

пропиламина. Аналогично в таких же условиях был синтезирован 1,3-скварат **5**, исходя из красителя **3**, но с более высоким выходом, чем в этаноле. Физико-химические константы красителя **5**, полученного обоими методами, совпадают. Хотя в хлористом метиле реакция идет всего за 5 мин и при более низкой температуре, чем в этаноле, в реакционной смеси все равно наблюдается образование изомерного красителя **6**, хотя и в меньшей степени, чем в этаноле.

Электронные спектры поглощения в хлористом метиле представлены на рис. 1. Кривая поглощения красителя **5** сдвинута батохромно на 58 нм

относительно красителя с одним остатком малононитрила в четырехчленном цикле, описанного нами ранее [8] и на 112 нм относительно незамещенного сквараина [17]. При этом интенсивность поглощения снижается, и появляется коротковолновая полоса. Спектр поглощения красителя **6** состоит из узкой, интенсивной коротковолновой полосы с максимумом поглощения при 421 нм, и менее интенсивной длинноволновой полосы (569 нм), в отличие от незамещенного 1,2-сквараина, имеющего структурированную (509, 547 нм) кривую с малоинтенсивным коротковолновым поглощением [18]. Кривая поглощения красителя **5** типична для

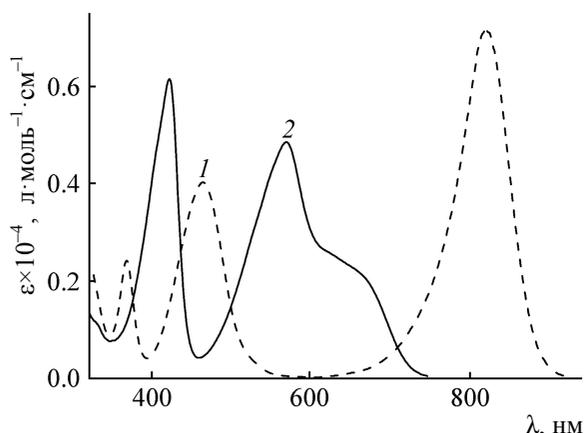


Рис. 1. Спектры поглощения красителей **5** (1) и **6** (2) в дихлорметане.

сквараинов, а в случае красителя **6** – более характерна для мероцианинов.

Молекулярная и кристаллическая структура соединений **5** и **6** была исследована методом РСА (см. таблицу). Общий вид молекул изображен на рис. 2 и 3. В молекуле соединения **5** двугранный угол между циклами $C^{6-10}O^2$ и $C^{20-24}O^1$ составляет 4.65° . Молекулы соединения **6** имеют *цис-цис*-конформацию. Вследствие наличия объемных заместителей в положениях 3,4 пирановые циклы $C^{6-10}O^1$ и $C^{20-24}O^2$ принимают такое положение, при котором они накладываются друг на друга. Двугранный угол, образующийся при этом, составляет 55.1° . В молекуле соединения **6** объемные заместители в положениях 3,4 сильно искривляют центральный цикл, который становится неплоским (максимальное отклонение атомов от средневквдратичной плоскости составляет 0.081 \AA). Подобная же ситуация наблюдается и в молекуле соединения **5**, где объемные заместители расположены в положениях 1,3 (максимальное отклонение атомов центрального четырехчленного цикла от средневквдратичной плоскости составляет 0.082 \AA).

Пирановые циклы в обеих молекулах практически планарны (максимальное отклонение атомов от средневквдратичной плоскости в циклах $C^{6-10}O^1$ и $C^{20-24}O^2$ в соединении **6** составляют 0.026 и 0.011 \AA , а в циклах $C^{6-9}O^2$ и $C^{20-24}O^1$ в соединении **5** – 0.026 и 0.022 \AA соответственно).

Таким образом, впервые синтезированы 1,3- и 1,2-сквараины, содержащие по два остатка малонитрила в четырехчленном цикле. Показано, что

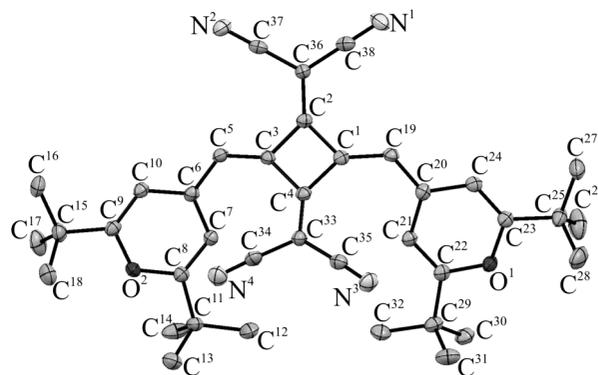


Рис. 2. Общий вид молекулы соединения **5**. Избранные длины связи (\AA) и валентные углы (град): C^1-C^2 1.452(3), C^1-C^4 1.460(3), C^1-C^{19} 1.391(3), C^2-C^3 1.457(3), C^3-C^4 1.467(3), C^3-C^5 1.373(3); $C^2C^1C^4$ 88.9(2), $C^3C^4C^1$ 89.6(2), $C^2C^3C^4$ 88.4(2), $C^1C^2C^3$ 90.3(2).

оба изомерных красителя существуют в *цис*-конфигурации. Впервые показано образование 1,2-скварилиевого красителя из красителя, производного 1,3-сварата

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры ЯМР ^1H и ^{13}C записаны в растворах CDCl_3 на спектрометрах Varian VXR-300 и Bruker Avance-500 с рабочей частотой 299.9 и 125.75 МГц соответственно, внутренний стандарт – ТМС. Тонкослойную хроматографию выполняли на

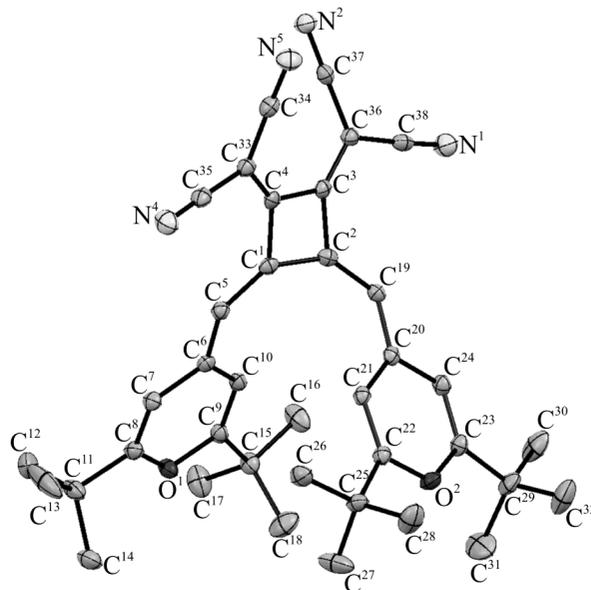


Рис. 3. Общий вид молекулы соединения **6**. Избранные длины связи (\AA) и валентные углы (град): C^1-C^2 1.440(2), C^1-C^4 1.466(2), C^1-C^5 1.398(2), C^2-C^3 1.457(2), C^2-C^{19} 1.408(2), C^3-C^4 1.462(2); $C^2C^1C^4$ 89.6(1), $C^4C^1C^5$ 129.1(1), $C^1C^2C^3$ 89.9(1), $C^2C^3C^4$ 89.1(1).

пластинках Silufol UV-254, элюент – бензол–хлороформ (1:1). Колоночную хроматографию проводили на силикагеле (70–230 меш, Merck) и кислой окиси алюминия 90 (Merck). Электронные спектры поглощения снимали на спектрофотометре Shimadzu UV 3100 ($l = 1$ см, $c = 1 \times 10^{-5}$ моль/л).

Рентгеноструктурное исследование монокристаллов соединений **6** и **5** проведено при -100°C на дифрактометре Bruker Apex II (MoK α -излучение). Структура соединений расшифрована прямым методом и уточнена методом наименьших квадратов в полноматричном анизотропном приближении с использованием программ SHELXS97 и SHELXL97 [19, 20] и пакета программ CRYSTALS [21]. Атомы водорода выявлены объективно из разностного ряда Фурье и уточнены с фиксированными позиционными и температурными параметрами с использованием весовой схемы Чебышева [22]. Кристаллографические данные для исследованных соединений приведены в таблице.

Синтез соединений 3, 5, 6. Смесь 1.28 г (2 ммоль) красителя **2**, 0.264 г (4 ммоль) малонитрила и 0.180 г (2.28 ммоль) пиридина в 80 мл абс. этанола кипятили 1 ч. Растворитель удаляли в вакууме, остаток хроматографировали на силикагеле (элюент – смесь бензол–хлороформ, 1:1), затем на кислой окиси алюминия (элюент – дихлорметан).

(4Z)-2-[(2,6-Ди-трет-бутил-4H-пиран-4-илиден)метил]-4-[(2,6-ди-трет-бутилпирилий-4-ил)метил]-3-(дицианометил)циклобут-1-ен-1-тиолат (3). Выход 0.336 г (30%), т. пл. $249\text{--}251^\circ\text{C}$ (CH₃CN). Спектр ЯМР ¹H, δ , м. д.: 1.30 с (18H, *t*-Bu), 1.35 с (18H, *t*-Bu), 6.28 с (2H, CH), 6.47 уш. с (2H, H^{3,3'}), 8.76 уш. с (2H, H^{5,5'}). Найдено, %: C 75.47; H 7.50; N 4.92; S 5.62. C₃₅H₄₂N₂O₂S. Вычислено, %: C 75.77; H 7.63; N 5.05; S 5.78.

(E)-Дициано{2-[(2,6-ди-трет-бутил-4H-пиран-4-илиден)метил]-4-[(2,6-ди-трет-бутилпирилий-4-ил)-метил]-3-(дицианометил)циклобут-1-ен-1-ил}метанид (5). Выход 0.059 г (5 %), т. пл. $>280^\circ\text{C}$ (CH₃CN). Спектр ЯМР ¹H, δ , м. д.: 1.36 с (36H, *t*-Bu), 6.27 с (2H, CH), 6.72 с (4H, 3,3',5,5'-H). Спектр ЯМР ¹³C, δ_{C} , м. д.: 27.6 (CH₃), 36.9 (CCH₃), 44.4 (CCN), 101.4 (CH), 110.2 (C^{3,3',5,5'}), 117.1 (CN), 151.5 (C^{1,3}, циклобутен), 152.2 (C^{4,4'}), 159.6 [C=C(CN)₂], 173.1 (C^{2,2',6,6'}). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 587 (100) [$M + H$]⁺. Найдено, %: C 77.49; H 7.12; N 9.42. C₃₈H₄₂N₄O₂. Вычислено, %: C 77.78; H 7.21; N 9.55.

2,2'-{3,4-Бис[(2,6-ди-трет-бутил-4H-пиран-4-илиден)метил]циклобут-3-ен-1,2-диилиден}ди-малонитрил (6). Выход 0.165 г (14%), т. пл. $249\text{--}251^\circ\text{C}$ (CH₃CN). Спектр ЯМР ¹H, δ , м. д.: 1.00 с (18H, *t*-Bu), 1.19 с (18H, *t*-Bu), 5.95 д (2H, H^{3,3'}, $J = 1.5$ Гц), 6.25 с (2H, CH), 6.28 д (2H, H^{5,5'}, $J = 1.5$ Гц). Спектр ЯМР ¹³C, δ_{C} , м. д.: 27.4 (CH₃), 27.9 (CH₃), 36.40 (2CCH₃), 36.45 (6CCH₃), 58.5 (CCN), 99.2 (CH), 105.8 (CH^{3,3'}), 108.0 (CH^{5,5'}), 113.9 (CN), 114.8 (CN), 147.5 (4C), 152.7 (=CCH), 160.6 (C=CCN), 169.4 (2C), 170.1 (6C). Найдено, %: C 77.76; H 7.29; N 9.57. C₃₈H₄₂N₄O₂. Вычислено, %: C 77.78; H 7.21; N 9.55.

(E)-Дициано{2-[(2,6-ди-трет-бутил-4H-пиран-4-илиден)метил]-4-[(2,6-ди-трет-бутилпирилий-4-ил)метил]-3-(дицианометил)циклобут-1-ен-1-ил}метанид (5). Смесь 0.444 г (0.8 ммоль) красителя **3**, 1.14 г (8 ммоль) иодистого метила в 30 мл безводного хлороформа кипятили 5 ч, затем упаривали в вакууме досуха. К остатку прибавляли 0.066 г (1 ммоль) малонитрила, 25 мл безводного дихлорметана и 0.130 г (1 ммоль) этилдиизопропиламина. Полученную смесь кипятили 5 мин, затем упаривали в вакууме досуха. Остаток хроматографировали дважды на силикагеле (элюент – хлороформ, затем смесь хлороформ–метанол, 99:1). Выход 0.112 г (26%), т. пл. $>280^\circ\text{C}$.

Авторы выражают благодарность за помощь в интерпретации результатов А.И. Толмачеву и А.И. Чернеге (Институт органической химии НАН Украины).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Yagi S., Nakazumi H. // Top. Heterocycl. Chem. 2008. Vol. 14. P. 133. doi 10.1007/7081_2008_117
2. Law K.-Y. // Chem. Rev. 1993. Vol. 93. P. 449. doi 10.1021/cr00017a020
3. McEwen J.J., Wallace K.J. // Chem. Commun. 2009. Vol. 42. P. 6339. doi 10.1039/b909572a
4. Beverina L., Salice P // Eur. J. Org. Chem. 2010. Vol. 2010. P. 1207. doi 10.1002/ejoc.200901297
5. Kim S.H., Han S.K., Kim J.J., Hwang S.H., Yoon C.M., Keum S. R. // Dyes and Pigments. 1998. Vol. 39. N 2. P. 77. doi 10.1016/S0143-7208(97)00079-X
6. Kim S.H., Han S.K., Kim J.J., Yoon C.M., Keum S.R. //

- Dyes and Pigments. 1998. Vol. 37. N 2. P. 145. doi 10.1016/S0143-7208(97)00049-1
7. *Tatarets A.L., Fedyunyaeva I.A., Terpetschnig E., Patsenker L.D.* // Dyes and Pigments. 2005. Vol. 64. N 2. P. 125. doi 10.1016/j.dyepig.2004.05.003
 8. *Kurdyukov V.V., Tolmachev A.I., Dekhtyar M.L., Vlasenko Yu.G., Chernega A.N.* // J. Phys. Org. Chem. 2015. Vol. 28. P. 452. doi 10.1002/poc.3436
 9. *Свешников Н.Н., Левкоев И.И., Портная Б.С., Лившиц Э.Б.* // Докл. АН СССР. 1963. Т. 153. С. 350.
 10. *Metzger I., Larivé H., Dennilauler R., Baralle R., Gaurat U.* // Bull. Soc. Chim. 1969. P. 1284.
 11. *Левкоев И.И., Атабекова М.А.* А.с. 72594 (1948) // Б. И. 1948. № 9.
 12. *Ridi M.* // Gazz. Chim. Ital. 1950. Vol. 80. P. 533.
 13. *Ogata T.* // Proc. Japan. Acad. 1950. Vol. 25. N 11. P. 17.
 14. *Alias S., Andreu R., Blesa M.J., Franco S., Garin J., Gragera A., Orduna J., Romero P., Villacampa B., Allain M.* // J. Org. Chem. 2007. Vol. 72. P. 6440. doi 10.1021/jo070694v; *Alias S., Andreu R., Cerdan M.A., Franco S., Gragera A., Orduna J., Romero P., Villacampa B.* // Tetrahedron Lett. 2007. Vol. 48. P. 6539. doi 10.1016/j.tetlet.2007.07.048
 15. *Gauger J., Manecke G.* // Chem. Ber. 1970. Bd 103. S. 3553. doi 10.1002/cber.19701031119; *Manecke G., Gauger J.* // Tetrahedron Lett. 1967. P. 3509. doi 10.1016/S0040-4039(01)89832-4
 16. *Seitz G., Mann K., Schmiedel R.* // Chem. Zeit. 1975. Bd 99. H. 7. S. 332.
 17. *Detty M.R., Henne B.* // Heterocycles. 1993. Vol. 35. P. 1149. doi 10.3987/COM-92-S(T)115
 18. *Толмачев А.И., Курдюков В.В., Власенко Ю.Г., Чернега А.Н.* // ЖОХ. 2013. Т. 83. № 11. С. 1896; *Tolmachev A.I., Kurdyukov V.V., Vlasenko Yu.G., Chernega A.N.* // Russ. J. Gen. Chem. 2013. Vol. 83. N 11. P. 2088. doi 10.1134/S1070363213110224
 19. *Sheldrick G.M.* SHELXS97. Program for the Solution of Crystal Structure, University of Gottingen, Germany, 1997.
 20. *Sheldrick G.M.* SHELXL97. Program for the Refinement of crystal Structures, University of Goettingen, Goettingen, Germany.
 21. *Watkin D.J., Prout C.K., Carruthers J.R., Betteridge P.W.* CRYSTALS Issue 10. Oxford: Chemical Crystallography Laboratory, University of Oxford, 1996.
 22. *Carruthers J.R., Watkin D.J.* // Acta Crystallogr. (C). 1979. Vol. 35. P. 698. doi 10.1107/S0567739479001613

Isomeric Bisdicyanomethylene-Substituted 1,3- and 1,2-Pyrylo-4-squaraines: Synthesis, Molecular and Crystal Structure

V. V. Kurdyukov* and Yu. G. Vlasenko

*Institute of Organic Chemistry of the National Academy of Sciences of Ukraine,
ul. Murmanskaya 5, Kiev, 02094 Ukraine
e-mail: KonRest@ukr.net

Received August 30, 2018; revised August 30, 2018; accepted September 7, 2018

Isomeric bisdicyanomethylene-substituted 1,3- and 1,2-pyrylo-4-squaraines were synthesized. The formation of a 1,2-squarate derivative from the corresponding 1,3-squarate was shown for the first time. The spectral properties of the dyes obtained were studied by UV spectroscopy. Their molecular and crystal structure was studied by X-ray diffraction method. Both isomeric dyes were shown to exist in the *cis*-configuration.

Keywords: 1,2- and 1,3-squaraines, malononitrile, squaraine dyes, pyrylo-4-squaraines