

СИНТЕЗ И ПРИРОДА ЭЛЕКТРОННЫХ ПЕРЕХОДОВ КРАСИТЕЛЯ НА ОСНОВЕ 1-{2-[4-(3-ГИДРОКСИ-2-ОКСО-2*H*-ХРОМЕН-4-ИЛ)ФЕНИЛ]-2-ОКСОЭТИЛ}-4-МЕТИЛПИРИДИНИЙБРОМИДА

© 2020 г. О. В. Скрипская^a, Р. З. Лытвын^b, О. В. Руснак^a, Д. О. Мельник^c,
Х. Е. Питкович^b, П. И. Ягодинец^a, М. Д. Обушак^{b,*}

^a Черновицкий национальный университет имени Ю. Федьковича, Черновцы, 58012 Украина

^b Львовский национальный университет имени И. Франко, ул. Кирилла и Мефодия 6, Львов, 79005 Украина

^c Ивано-Франковский национальный медицинский университет, Ивано-Франковск, 76018 Украина

*e-mail: mykola.obushak@lnu.edu.ua

Поступило в Редакцию 24 октября 2019 г.

После доработки 24 октября 2019 г.

Принято к печати 27 октября 2019 г.

Взаимодействие 4-[4-(2-бромацетил)фенил]-3-гидрокси-2*H*-хромен-2-она с пиридином и 4-метилпиридином приводит к соответствующим четвертичным солям. Конденсацией 1-{2-[4-(3-гидрокси-2-оксо-2*H*-хромен-4-ил)фенил]-2-оксоэтил}-4-метилпиридинийбромидом с 4-(диметиламино)бензальдегидом получен новый бисцианиновый краситель, спектр которого характеризуется двумя максимумами поглощения, что обусловлено взаимодействием хромофоров. Проведен квантово-химический анализ природы электронных переходов.

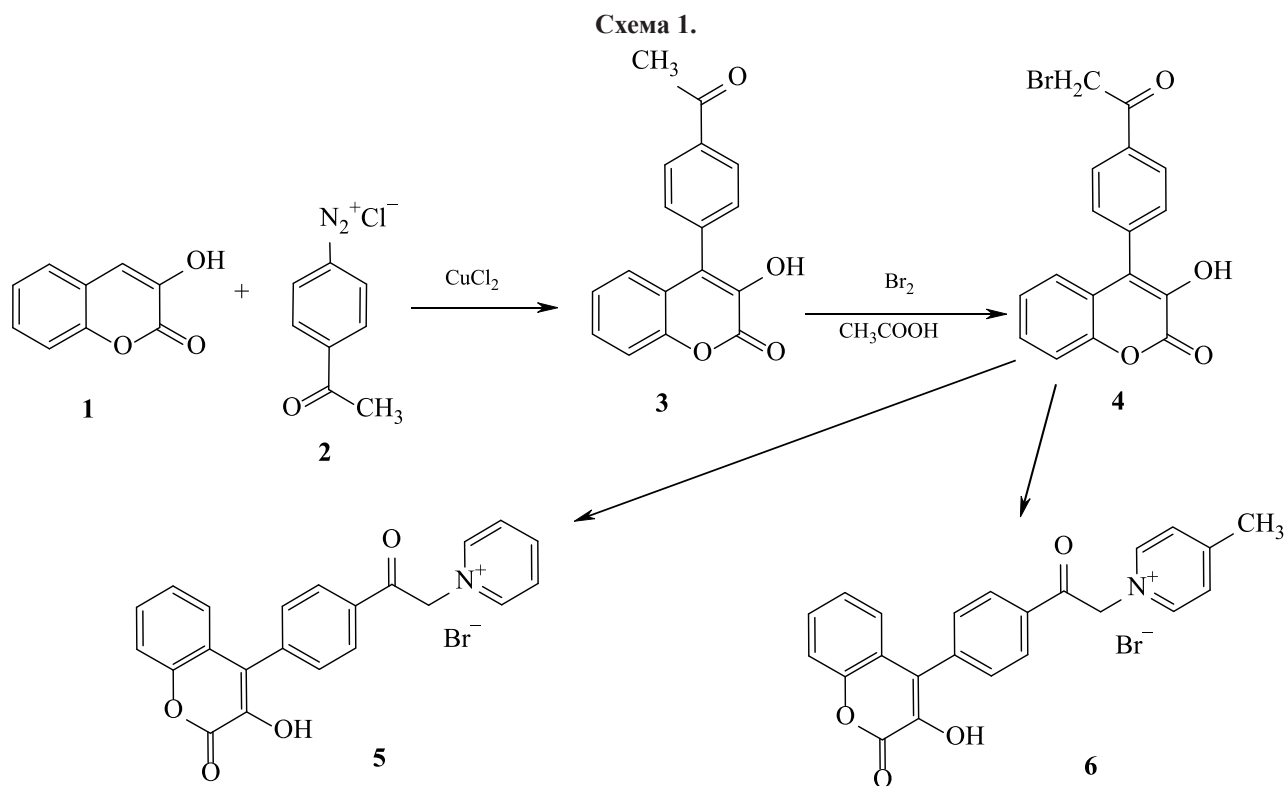
Ключевые слова: цианиновые красители, пиридиниевые соли, производные кумарина, арилирование, квантово-химические расчеты

DOI: 10.31857/S0044460X20040071

Химия цианиновых красителей активно развивается, что обусловлено применением этих красителей в различных областях техники, фармакологии и медицине [1–3]. Четвертичные соли метилпроизводных пиридина, хинолина, тиазола и бензотиазола часто используют для получения цианиновых красителей. Цианины с двумя хромофорами – удобные объекты для исследования взаимодействия хромофорных групп [4, 5]. Закономерности такого взаимодействия приведены в работах [6–11]. Взаимное влияние двух сопряженных хромофоров можно объяснить в рамках теории возмущения [10]. Если в молекуле цианина присутствуют два сопряженных хромофора, каждый из которых в отдельности поглощает энергетически различные кванты света, то такие хромофоры мало влияют друг на друга. Если каждый из двух хромофоров поглощает близкие по частоте

кванты, то, находясь в сопряжении, они влияют друг на друга, и частота поглощения одного повышается, а другого – снижается, т. е. полосы поглощения раздвигаются [12, 13].

Четвертичные соли 4-метилхинолина (пиридиния) с арил- или кумаринилкарбонилметиленовыми фрагментами у четвертичного атома азота вступают в конденсацию как по метильной, так и по метиленовой группе [14–17]. Пространственное расположение хромофоров в бисцианиновом красителе установлено по результатам анализа спектров поглощения и квантово-химических расчетов [18]. Введение между кумариновым и пиридиновым фрагментами кроме карбонилметиленовой группы бензольного цикла, увеличивающего цепь сопряжения, изменяет свойства красителя. Нами синтезирован такой бисцианин **7** на основе четвертичной соли **6**. Соль **6** получали в результате пре-



вращений $1 \rightarrow 3 \rightarrow 4 \rightarrow 6$ (схема 1). При взаимодействии 3-гидроксикумарина **1** с 4-ацетилбензолдизонийхлоридом **2** в условиях реакции Меервейна образуется замещенный кумарин **3**, бромированием которого в уксусной кислоте получено соединение **4**. Взаимодействие бромкетона **4** с пиридином или 4-метилпиридином в толуоле приводит к четвертичным солям **5** и **6**.

В ИК спектрах солей **5** и **6** полоса поглощения карбонильной группы фрагмента COCH_2 проявляется при $\sim 1675 \text{ см}^{-1}$, а полоса карбонильной группы хроменого цикла – при 1715 см^{-1} . Полоса поглощения гидроксильной группы находится при 3350 см^{-1} .

Соединение **6** вступает в цианиновую конденсацию с 4-(диметиламино)бензальдегидом в среде уксусного ангидрида как по метильной, так и по метиленовой группам с образованием бисцианинового красителя **7** (схема 2). Кроме того, в условиях реакции происходит ацилирование гидроксильной группы.

В электронном спектре поглощения бисцианина **7** присутствуют две полосы: одна, более интенсивная, коротковолновая при 432 нм ($\lg \epsilon = 3.72$),

другая – в виде перегиба при 505 нм ($\lg \epsilon = 3.51$). Максимумы полос поглощения в спектрах красителя **7** и полученного ранее бисцианина на основе 1-{2-оксо-2-[4-(кумарин-3-ил)фенил]этил}-4-метилпиридинийбромида [12] близки и смещены в коротковолновую область по сравнению с аналогичным бисцианином, не содержащим бензольного цикла между карбонильной группой и фрагментом 2*H*-хромен-2-она [17].

Такое смещение обусловлено как пространственным взаимодействием между бензольным кольцом и хромофором, находящимся у атома азота пиридина, так и, возможно, вращением кумаринового фрагмента относительно бензольного кольца.

Из-за пространственного взаимодействия увеличивается энергия возбужденного состояния по сравнению с основным состоянием, и полосы поглощения смещаются гипсохромно. Это подтверждается квантово-химическими расчетами, выполненным полуэмпирическим методом AM1, согласно которым энергия возбужденного состояния составляет 914 кДж/моль , а основного состояния – 864 кДж/моль . Разница этих значений (50 кДж/моль) характеризует энергию вращения

Схема 2.

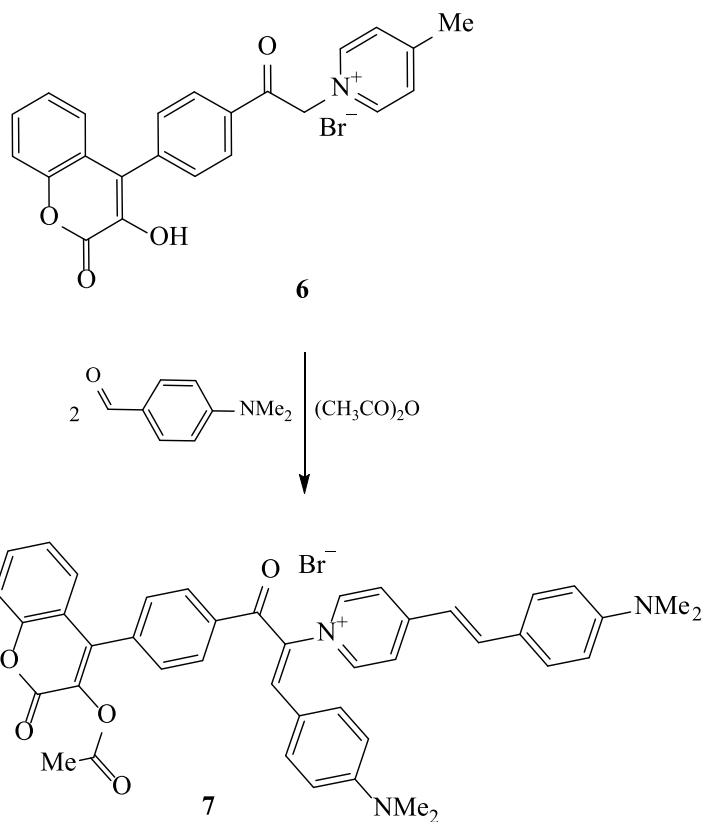
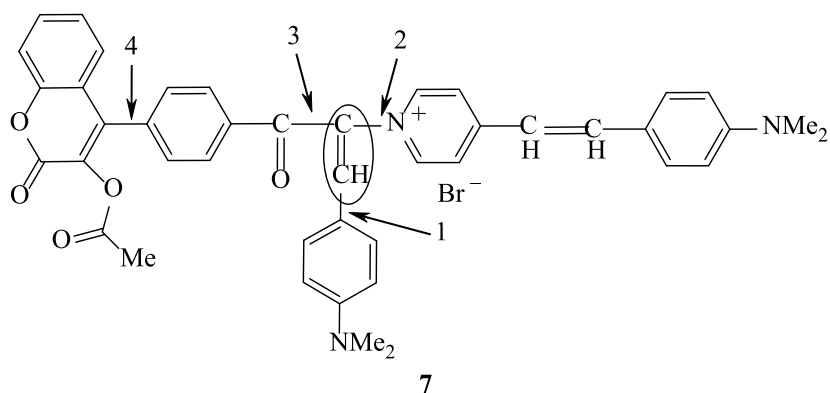


Схема 3.



фрагмента 3-гидрокси-2*H*-хромен-2-она относительно бензольного ядра. Учитывая непланарное расположение ароматических фрагментов в красителе **7**, мы провели расчет торсионных углов между этими фрагментами относительно связи C=CH (схема 3).

Расчеты методом AM1 показали, что для фрагментов C=CH–C₆H₄N(CH₃)₂-4 (1), пиридин–C=CH (2), C₆H₄C(O)–C=CH (3), кумарин–C₆H₄ (4) углы составляют 38.8, 48, 50.4, 53.4° соответственно.

Для выяснения связи между появлением двух полос в спектре поглощения бисцианина и взаимодействием хромофоров мы получили два моноцианина на основе солей пиридиния, содержащих либо метиленовую, либо метильную группу. Соль **5** при конденсации с 4-(диметиламино)бензальдегидом образует моноцианин **8** (схема 4), спектр которого характеризуется максимумом полосы поглощения при 436 нм.

При конденсации четвертичной соли, полученной из 1-хлорметилнафталина и 4-метилпириди-

Схема 4.

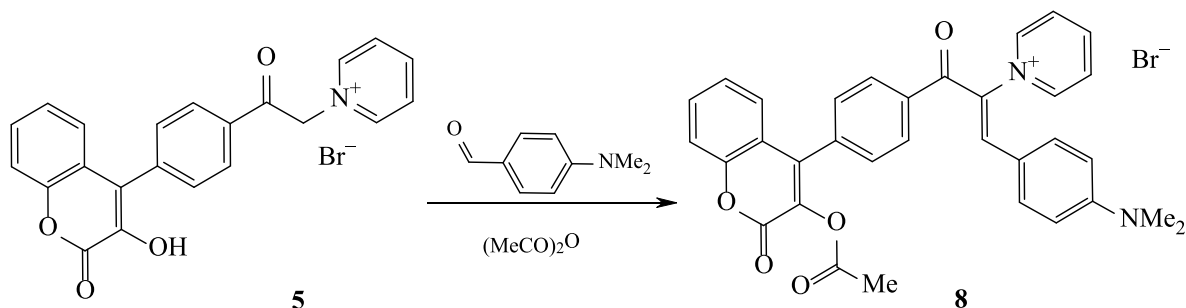
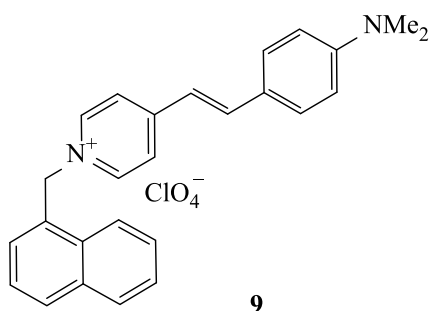


Схема 5.



на, с 4-(диметиламино)бензальдегидом образуется моноцианин **9** (схема 5), спектр которого характеризуется максимумом поглощения при 492 нм [17].

Выбор соединения **9** обусловлен тем, что для получения моноцианина, включающего, как в соединении **7**, остаток кумарина, необходим труднодоступный 4-[4-(хлорметил)фенил]-3-гидрокси-2*H*-хромен-2-он. Учитывая изолирующее действие метиленовой группы при передаче электронных эффектов [19], можно полагать, что максимумы полос поглощения красителей, содержащих нафталиновый или кумариновый фрагменты, близки.

Максимумы полос поглощения бискрасителя **7** смещены соответственно гипсохромно на 4 нм и батохромно на 13 нм по сравнению с максимумами в спектрах красителей **8** и **9**, в молекулах которых присутствует только один хромофор. Большое смещение максимума длинноволновой полосы по сравнению с коротковолновой объясняется различием в степени делокализации π -электронов в хромофорах красителей **8** и **9** [12, 13]. Известно, что чем длиннее цепь π -связей, тем больше делокализованы эти электроны и тем сильнее взаимодействие с другим хромофором [7].

Как уже отмечалось, физическую природу взаимодействия хромофорных систем, входящих в

молекулу красителя, в том числе и раздвижение полос, можно рассматривать исходя из теории возмущений и ее применения к электронным спектрам.

На основе соотношения интенсивностей длинноволновой и коротковолновой полос по методу, разработанному ранее [11], мы определили, что угол между плоскостями хромофоров составляет 82° . Степень взаимодействия хромофоров определена по разности $\Delta_2 - \Delta_1$ [7], где Δ_2 – разность максимумов двух полос поглощения бисцианинового красителя **7**, а Δ_1 – разность максимумов поглощения красителей **8** и **9**.

Нами выполнены квантово-химические расчеты равновесной геометрии и электронного строения возможных изомеров бисцианинового красителя **7**. Оптимизация молекулярной геометрии выполнена методом DFT/6-31G(d,p), характеристики электронных переходов – методом TD DFT с тем же базисом (пакет GAUSSIAN 03 [20]).

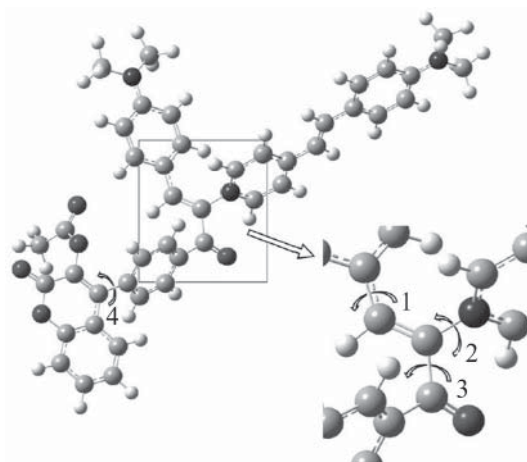


Рис. 1. Оптимизированная геометрия молекулы красителя **7** (увеличена область возле центрального фрагмента PhCH=CH).

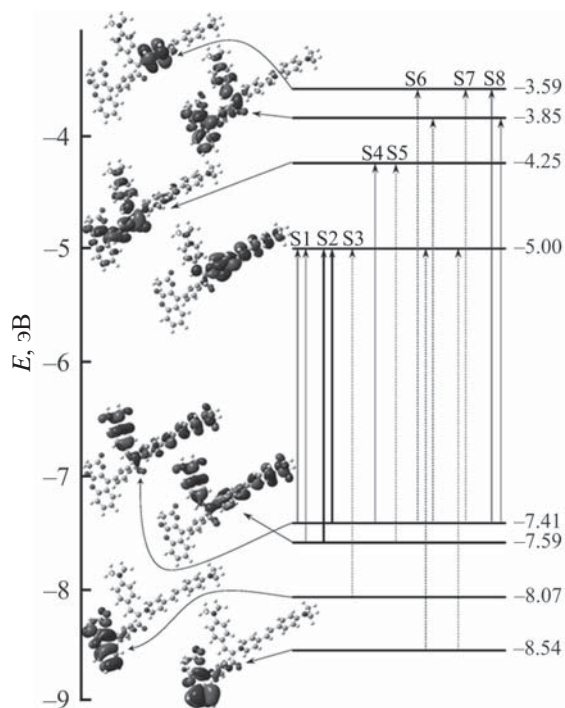


Рис. 2. Схема низших электронных переходов в красителе 7. Пунктирными стрелками обозначены низкоинтенсивные переходы (с небольшими значениями сил осциллятора).

По данным расчетов, наиболее стабилен изомер, представленный на рис. 1. Теоретический спектр этого изомера наиболее близок к экспериментальному электронному спектру поглощения. Из рис. 1 видно, что в молекуле существуют три фрагмента, плоскости которых образуют между собой значительные углы. Расчет показывает, что между фрагментами проявляется некоторое взаимодействие и можно предположить, что молекула красителя имеет общую π -систему.

Неплоское строение влияет на степень делокализации граничных и близких к ним молекулярных орбиталей. На рис. 2 представлена форма орбиталей, участвующих в низших электронных переходах, которые можно наблюдать экспериментально в электронном спектре поглощения. Как видно из рис. 2, ВЗМО и ВЗМО-3 локализованы преимущественно на кумариновом фрагменте. ВЗМО-1, ВЗМО-2, НВМО и НВМО+1 делокализованы на обоих фрагментах $\text{PhCH}=\text{CH}$ и пиридиновом кольце, ВЗМО-1 и НВМО – в большей степени на фрагменте $\text{PhCH}=\text{CH}$, связанном с пиридиновым кольцом, а ВЗМО-2 и НВМО+1 –

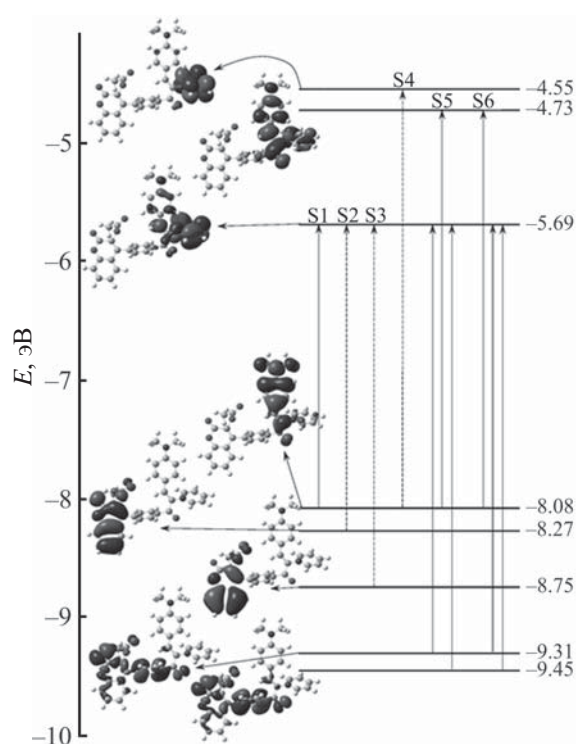


Рис. 3. Схема низших электронных переходов в молекуле красителя 8. Пунктирными стрелками обозначены низкоинтенсивные переходы (с небольшими значениями сил осциллятора).

в большей степени на центральном фрагменте $\text{PhCH}=\text{CH}$.

Разветвление общего хромофора красителя 7 на три фрагмента усложняет картину электронных переходов по сравнению с классической схемой взаимодействия хромофоров [7, 11], которая предполагает равномерную локализацию орбиталей по всей молекуле. В табл. 1 приведены характеристики переходов, вычисленные методом TD DFT с тем же базисом, с указанием вклада наиболее весомой конфигурации $\Phi_{i \rightarrow j}$, количественно оцениваемого коэффициентом $T_{p,i \rightarrow j}$ в разложении функции p -того возбужденного состояния Ψ_p в методе конфигурационного взаимодействия $\Psi_p = \sum T_{p,i \rightarrow j} \Phi_{i \rightarrow j}$, где суммирование проводится по всем конфигурациям, а индексы i и j указывают на орбитали, участвующие в переходе [20, 21]. Наиболее важные конфигурации для всех приведенных переходов изображены на рис. 2.

Анализ данных табл. 1 показывает, что интенсивной полосе поглощения (432 нм) соответствует рассчитанный переход $S_0 \rightarrow S_2$ со значительной силой ос-

Таблица 1. Вычисленные характеристики электронных переходов в молекуле 1-{1-[4-(3-ацетилокси-2-оксо-2*H*-хромен-4-ил)бензоил]-2-[4-(диметиламино)фенил]этинил}-4-{2-[4-(диметиламино)фенил]этинил} пиридинийбромиды **7^a**

Переход	λ , нм	f	Вклад конфигурации, $T_{p,i \rightarrow j}$
$S_0 \rightarrow S_1$	603.5	0.215	$ S_1\rangle = 0.862 VЗМО \rightarrow НВМО\rangle$ $0.499 VЗМО-1 \rightarrow НВМО\rangle$
$S_0 \rightarrow S_2$	496.2	1.023	$ S_2\rangle = 0.827 VЗМО-1 \rightarrow НВМО\rangle$ $-0.499 VЗМО \rightarrow НВМО\rangle$
$S_0 \rightarrow S_3$	441.4	0.004	$ S_3\rangle = -0.993 VЗМО-2 \rightarrow НВМО\rangle$
$S_0 \rightarrow S_4$	428.5	0.349	$ S_4\rangle = 0.934 VЗМО \rightarrow НВМО+1\rangle$
$S_0 \rightarrow S_5$	410.9	0.093	$ S_5\rangle = 0.96 VЗМО-1 \rightarrow НВМО+1\rangle$
$S_0 \rightarrow S_6$	379.1	0.051	$ S_6\rangle = 0.697 VЗМО \rightarrow НВМО+3\rangle$ $0.525 VЗМО-3 \rightarrow НВМО\rangle$ $0.442 VЗМО \rightarrow НВМО+2\rangle$
$S_0 \rightarrow S_7$	378.5	0.001	$ S_7\rangle = 0.809 VЗМО-3 \rightarrow НВМО\rangle$ $-0.555 VЗМО \rightarrow НВМО+3\rangle$
$S_0 \rightarrow S_8$	373.5	0.183	$ S_8\rangle = 0.821 VЗМО \rightarrow НВМО+2\rangle$ $-0.419 VЗМО \rightarrow НВМО+3\rangle$

^a λ – длина волны перехода; f – сила осциллятора; $T_{p,i \rightarrow j}$ – коэффициент вклада конфигурации.

циллятора $f_2 = 1.023$ с участием $VЗМО-1 \rightarrow НВМО$ (обе орбитали локализованы на фрагменте пиридиния). Электронный переход $S_0 \rightarrow S_1$ (рассчитано 603.5 нм) с меньшей силой осциллятора $f_5 = 0.215$ проявляется в виде плеча (511 нм) в длинноволновой области спектра. Эти два рассчитанные перехода образуют одну полосу поглощения с теоретическим максимумом около 496.2 нм, которая на 64 нм сдвинута в длинноволновую область по сравнению с реальным спектром. В видимой области присутствуют два менее интенсивных перехода $S_0 \rightarrow S_4$ и $S_0 \rightarrow S_8$, которые не проявляются в виде отдельных максимумов, но могут несколько уширять полосу поглощения. Кроме этих сравнительно высокоинтенсивных переходов, расчеты предсказывают для этой

спектральной области еще четыре перехода $S_0 \rightarrow S_3$, $S_0 \rightarrow S_5$, $S_0 \rightarrow S_6$, и $S_0 \rightarrow S_7$, однако из-за малых сил осцилляторов (низких интенсивностей) они в спектре не проявляются как отдельные полосы и находятся под спектральными кривыми высокоинтенсивных переходов.

Таким образом, на основе анализа рассчитанных и экспериментальных данных можно предположить, что наблюдаемый спектр поглощения соответствует изомеру, представленному на рис. 1.

Нами выполнены квантово-химические расчеты моноцианинового красителя **8**, результаты которых представлены на рис. 3, где приведены формы граничных и близких к ним орбиталей, участвующих в низших электронных переходах,

Таблица 2. Вычисленные характеристики электронных переходов в молекуле красителя **8^a**

Переход	λ , нм	f	Конфигурация, $T_{p,i \rightarrow j}$
$S_0 \rightarrow S_1$	644.91	0.073	$ S_1\rangle = 0.987 VЗМО \rightarrow НВМО\rangle$
$S_0 \rightarrow S_2$	539.81	0.000	$ S_2\rangle = -0.998 VЗМО-1 \rightarrow НВМО\rangle$
$S_0 \rightarrow S_3$	446.73	0.000	$ S_3\rangle = 0.996 VЗМО-2 \rightarrow НВМО\rangle$
$S_0 \rightarrow S_4$	417.12	0.006	$ S_4\rangle = 0.992 VЗМО \rightarrow НВМО+2\rangle$
$S_0 \rightarrow S_5$	400.21	0.152	$ S_5\rangle = 0.599 VЗМО-3 \rightarrow НВМО\rangle$ $0.532 VЗМО \rightarrow НВМО+1\rangle$ $-0.494 VЗМО-4 \rightarrow НВМО\rangle$
$S_0 \rightarrow S_6$	390.42	0.346	$ S_6\rangle = 0.758 VЗМО \rightarrow НВМО+1\rangle$ $-0.479 VЗМО-3 \rightarrow НВМО\rangle$ $0.334 VЗМО-4 \rightarrow НВМО\rangle$

^a λ – длина волны перехода; f – сила осциллятора; $T_{p,i \rightarrow j}$ – коэффициент вклада конфигурации; для остальных конфигураций $T_{p,i \rightarrow j} < 0.3$.

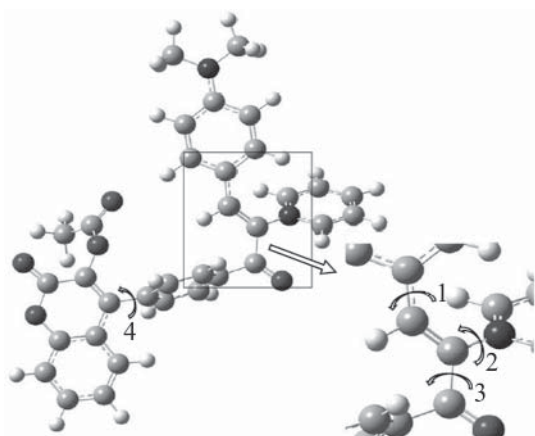


Рис 4. Оптимизированная геометрия молекуле красителя **8**; увеличенная область возле центрального фрагмента PhCH=CH.

а также наиболее важные конфигурации для всех электронных переходов.

Анализ полученных данных (табл. 2) показывает, что интенсивной полосе поглощения (436 нм) соответствуют два рассчитанных перехода: $S_0 \rightarrow S_6$ с большей силой осциллятора $f_6 = 0.346$ с основным вкладом ВЗМО \rightarrow НВМО+1 (обе орбитали локализованы на фрагменте PhCH=CH) и $S_0 \rightarrow S_5$ с меньшей силой осциллятора $f_5 = 0.152$. Эти два перехода из-за близости расположения и небольших значений сил осциллятора образуют одну полосу поглощения с теоретическим максимумом около 390 нм, которая на 46 нм смещена в коротковолновую область по сравнению с реальным спектром. Пространственные затруднения в молекуле красителя увеличивают энергию основного состояния в большей степени, чем возбужденного, и краситель поглощает свет меньшей частоты, то есть полоса поглощения смещается в длинноволновую область (батохромный сдвиг).

Кроме этих сравнительно высокоинтенсивных переходов расчеты прогнозируют еще четыре перехода $S_0 \rightarrow S_1$, $S_0 \rightarrow S_2$, $S_0 \rightarrow S_3$, $S_0 \rightarrow S_4$, однако из-за малых сил осцилляторов (низких интенсивностей) они в спектре не обнаруживаются. Вычислена энергия вращения фрагмента 3-ацилокси-2*H*-хромен-2-она относительно бензольного ядра, которая составляет 50.58 кДж/моль (а в случае бисцианинового красителя **7** – 50 кДж/моль). На основе анализа рассчитанных и экспериментальных данных можно утверждать, что экспериментальный

спектр поглощения красителя **8** соответствует изомеру, приведенному на рис. 4.

При моделировании геометрии молекулы моноцианинового красителя **8** установлено, что фрагменты молекулы находятся в разных плоскостях относительно связи C=CH центрального фрагмента PhCH=CH. Расчеты показали, что для фрагментов C=CH–C₆H₄N(CH₃)₂-4 (1), пиридин–C=CH (2), C₆H₄C(O)–C=CH (3), кумарин–C₆H₄ (4) величины углов составляют 14.6, 61.5, 39.5, 52.4° соответственно.

Таким образом, модификация хромофора бисцианинового красителя усложняет схему электронных переходов, хотя две интенсивные полосы, характерные для классических бисцианиновых красителей, все же проявляются в спектре и остаются чувствительными к изменению химического строения молекулы красителя.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ИК спектры записаны на спектрометре Specord IR-75 в таблетках КВг. Спектры поглощения сняты на спектрофотометре СФ-46 в этаноле ($c = 2 \cdot 10^{-5}$ моль/л). Спектры ЯМР ¹H записаны на спектрометре Varian Mercury 400 (400 МГц) в ДМСО-*d*₆, внутренний стандарт – ТМС. Элементный анализ выполнен на приборе Carlo Erba 1106. Температуры плавления определены на приборе Voëtius.

4-Ацетилбензолдиазонийхлорид **2** получали по методике, описанной в работе [12].

4-(4-Ацетилфенил)-3-гидрокси-2*H*-хромен-2-он (3). К смеси 6.5 г (40 ммоль) 3-гидрокси-2*H*-хромен-2-она **1**, 0.34 г (2 ммоль) CuCl₂·2H₂O и 35 мл ацетона при перемешивании прибавляли по каплям охлажденный раствор 4-ацетилбензолдиазонийхлорида **2**, приготовленный диазотированием 3.8 г (28 ммоль) 4-аминоацетофенона. После окончания выделения азота (~2 ч) маслообразный продукт реакции отделяли, промывали водой, прибавляли 20 мл этанола. Образовавшийся осадок отфильтровывали, промывали водой, сушили и перекристаллизовывали из смеси этанол–ДМФА. Выход 5.0 г (45%), т.пл. 234–236°C (возг.). Спектр ЯМР ¹H, δ, м. д.: 2.65 с (3H, CH₃), 7.05 д (1H, кумарин, $J = 7.9$ Гц), 7.23–7.26 м (1H, кумарин), 7.44–7.48 м (2H, кумарин), 7.56 д (2H, C₆H₄, $J = 7.0$ Гц), 8.10 д (2H, C₆H₄, $J = 7.0$ Гц), 10.20 с (1H,

ОН). Найдено, %: С 72.73; Н 4.25. $C_{17}H_{12}O_4$. Вычислено, %: С 72.85; Н 4.31.

4-[4-(2-Бромацетил)фенил]-3-гидрокси-2Н-хромен-2-он (4). К раствору 1.40 г (5 ммоль) кетона **3** в 40 мл уксусной кислоты при 90–95°C прибавляли по каплям 0.25 мл (5 ммоль) брома. Раствор охлаждали, образовавшийся осадок отфильтровывали, промывали водой, сушили и перекристаллизовывали из этанола. Выход 1.26 г (70%), т. пл. 222–224°C. Спектр ЯМР 1H , δ , м. д.: 5.01 с (2Н, CH_2), 7.04 д (1Н, кумарин, $J = 7.8$ Гц), 7.24–7.26 м (1Н, кумарин), 7.43–7.47 м (2Н, кумарин), 7.59 д (2Н, C_6H_4 , $J = 7.2$ Гц), 8.16 д (2Н, C_6H_4 , $J = 7.2$ Гц), 10.26 с (1Н, ОН). Найдено, %: С 56.96; Н 3.20. $C_{17}H_{11}BrO_4$. Вычислено, %: С 56.85; Н 3.08.

Пиридиниевые соли 5, 6. Смесь эквимольных количеств (1 ммоль) бромкетона **4** и пиридина или 4-метилпиридина кипятили в 20 мл безводного толуола 0.5–1 ч. Образовавшиеся осадки солей **5, 6** отфильтровывали, промывали эфиром и сушили.

1-{2-[4-(3-Гидрокси-2-оксо-2Н-хромен-4-ил)фенил]-2-оксоэтил}пиридинийбромид (5). Выход 0.32 г (73%), т.пл. 258–260°C (осаждение эфиром из ДМФА). Спектр ЯМР 1H , δ , м. д.: 6.58 с (2Н, CH_2), 7.02 д (1Н, кумарин, $J = 7.4$ Гц), 7.27–7.29 м (1Н, кумарин), 7.46–7.50 м (2Н, кумарин), 7.70 д (2Н, C_6H_4 , $J = 7.1$ Гц), 8.23 д (2Н, C_6H_4 , $J = 6.8$ Гц), 8.29–8.33 м (2Н, пиридин), 8.77 т (1Н, пиридин, $J = 7.7$ Гц), 9.04 д (2Н, пиридин, $J = 3.5$ Гц), 10.32 с (1Н, ОН). Найдено, %: С 60.42; Н 3.72; N 3.36. $C_{22}H_{16}BrNO_4$. Вычислено, %: С 60.29; Н 3.68; N 3.20.

1-{2-[4-(3-Гидрокси-2-оксо-2Н-хромен-4-ил)фенил]-2-оксоэтил}-4-метилпиридинийбромид (6). Выход 0.35 г (78%), т. пл. 192–194°C (AcOH). Спектр ЯМР 1H , δ , м. д.: 2.70 с (3Н, CH_3), 6.51 с (2Н, CH_2), 7.03 д (1Н, кумарин, $J = 7.7$ Гц), 7.27–7.29 м (1Н, кумарин), 7.46–7.50 м (2Н, кумарин), 7.70 д (2Н, C_6H_4 , $J = 7.4$ Гц), 8.12 д (2Н, пиридин, $J = 5.6$ Гц), 8.22 д (2Н, C_6H_4 , $J = 7.4$ Гц), 8.88 д (2Н, пиридин, $J = 5.6$ Гц), 10.32 с (1Н, ОН). Найдено, %: С 61.17; Н 4.19; N 3.15. $C_{23}H_{18}BrNO_4$. Вычислено, %: С 61.08; Н 4.01; N 3.10.

1-{1-[4-(3-Ацетилокси-2-оксо-2Н-хромен-4-ил)бензоил]-2-[4-(диметиламино)фенил]этенил}-4-{2-[4-(диметиламино)фенил]этенил}-пиридинийбромид (7). Смесь 0.23 г (0.5 ммоль)

соли **6** и 0.15 г (1 ммоль) 4-(диметиламино)бензальдегида в 10 мл уксусного ангидрида кипятили 1 ч. После охлаждения реакцию смесь обрабатывали эфиром. Выпавший в осадок краситель растирали в гексане до получения твердой фазы. Очищали осаждением эфиром из изопропилового спирта. Выход 0.35 г (92%), т. пл. 237°C (разл.). Спектр ЯМР 1H , δ , м. д.: 2.16 с (3Н, $COCH_3$), 3.03 уш. с (12Н, NMe_2), 6.67 д (2Н, $C_6H_4NMe_2$, $J = 8.7$ Гц), 6.71 д (2Н, $C_6H_4NMe_2$, $J = 8.7$ Гц), 6.83–6.87 м (2Н, Ar), 7.35 д (1Н, кумарин, $J = 7.2$ Гц), 7.40 т (1Н, кумарин, $J = 7.2$ Гц), 7.52–7.77 м (8Н, Ar + 2CH=), 7.88 с (1Н, CH=), 8.05 д (2Н, C_6H_4 , $J = 8.1$ Гц), 8.31 д (2Н, пиридиний, $J = 6.2$ Гц), 9.14 д (2Н, пиридиний, $J = 6.2$ Гц). Найдено, %: С 68.42; Н 5.22; N 5.31. $C_{43}H_{38}BrN_3O_5$. Вычислено, %: С 68.25; Н 5.06; N 5.55.

1-{1-[4-(3-Ацетокси-2-оксо-2Н-хромен-4-ил)бензоил]-2-[4-(диметиламино)фенил]этенил}-пиридинийбромид (8). Смесь 0.22 г (0.5 ммоль) соли **5** и 0.075 г (0.5 ммоль) 4-(диметиламино)бензальдегида в 10 мл уксусного ангидрида кипятили на протяжении 1 ч. После охлаждения реакцию смесь обрабатывали эфиром. Выпавший в осадок краситель растирали в гексане до образования твердой фазы. Очищали осаждением эфиром из изопропилового спирта. Выход 0.25 г (83%), т. пл. 220°C (разл.). Спектр ЯМР 1H , δ , м. д.: 2.17 с (3Н, $COCH_3$), 2.99 с (6Н, NMe_2), 6.65 д (2Н, $C_6H_4NMe_2$, $J = 9.0$ Гц), 6.70 д (2Н, $C_6H_4NMe_2$, $J = 9.0$ Гц), 7.35 д (1Н, кумарин, $J = 7.9$ Гц), 7.42 т (1Н, кумарин, $J = 7.7$ Гц), 7.60–7.64 м (3Н, Ar), 7.73 т (1Н, кумарин, $J = 7.9$ Гц), 7.91 с (1Н, CH=), 8.07 д (2Н, C_6H_4 , $J = 7.9$ Гц), 8.50 т (2Н, пиридиний, $J = 7.1$ Гц), 8.97 т (1Н, пиридиний, $J = 7.8$ Гц), 9.33 д (2Н, пиридиний, $J = 6.0$ Гц). Найдено, %: С 64.95; Н 4.52; N 4.41. $C_{33}H_{27}BrN_2O_5$. Вычислено, %: С 64.82; Н 4.45; N 4.58.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Panigrahi M., Dash S., Patel S., Mishra B.K. // Tetrahedron. 2012. Vol. 68. N 3. P. 781. doi 10.1016/j.tet.2011.10.069
2. Shindy H.A. // Dyes Pigm. 2017. Vol. 145. P. 505. doi 10.1016/j.dyepig.2017.06.029

3. *Shindy H.A.* // Mini-Rev. Org. Chem. 2012. Vol. 9. N 2. P. 209. doi 10.2174/157019312800604652
4. *Киприанов А.И.* Цвет и строение цианиновых красителей. Киев: Наукова думка, 1979. С. 303–497.
5. *Качковский А.Д.* Строение и цвет полиметиновых красителей. Киев: Наукова думка, 1989. 232 с.
6. *Мушкало И.Л., Шедов И.Ф.* // ХГС. 1974. № 11. С. 1489; *Mushkalo I.L., Shedov I.F.* // Chem. Heterocycl. Compd. 1974. Vol. 10. N 11. P. 1309. doi 10.1007/BF01175085
7. *Киприанов А.И.* // Усп. хим. 1971. Т. 40. № 7. С. 1283; *Kiprianov A.I.* // Russ. Chem. Rev. 1971. Vol. 40. N 7. P. 594. doi 10.1070/RC1971v040n07ABEN001942
8. *Чернюк И.Н., Ягодинец П.И., Шевчук М.И.* // ЖОХ. 1982. Т. 52. Вып. 3. С. 716.
9. *Ягодинец П.И.* // ЖОХ. 1998. Т. 68. Вып. 8. С. 1318; *Yagodinets P.I.* // Russ. J. Gen. Chem. 1998. Vol. 68. N 8. P. 1256.
10. *Киприанов А.И., Мушкало И.Л.* // ЖОрХ. 1965. Т. 1. Вып. 4. С. 744.
11. *Киприанов А.И., Дядюша Г.Г.* // Укр. хим. ж. 1969. Т. 35. № 6. С. 608.
12. *Еленич О.В., Скрипская О.В., Лытвын Р.З., Нещадин А.О., Обушак М.Д., Качковский А.Д., Ягодинец П.И.* // ЖОХ. 2014. Т. 84. Вып. 11. С. 1817; *Yelenich O.V., Skrypska O.V., Lytvyn R.Z., Neshchadin A.O., Obushak M.D., Kachkovskii A.D., Yagodinets P.I.* // Russ. J. Gen. Chem. 2014. Vol. 84. N 11. P. 2114. doi 10.1134/S1070363214110127
13. *Еленич О.В., Лытвын Р.З., Скрипская О.В., Питкович Х.Е., Качковский А.Д., Обушак М.Д., Ягодинец П.И.* // ЖОХ. 2016. Т. 86. Вып. 8. С. 1299; *Yelenich O.V., Lytvyn R.Z., Skrypska O.V., Pitkovych Kh.Ye., Kachkovskii A.D., Obushak M.D., Yagodinets P.I.* // Russ. J. Gen. Chem. 2016. Vol. 86. N 8. P. 1838. doi 10.1134/S1070363214110127
14. *Чернюк И.Н., Ягодинец П.И., Придан В.Е.* // ЖОХ. 1997. Т. 67. Вып. 3. С. 459; *Chernyuk I.N., Yagodinets P.I., Pridan V.E.* // Russ. J. Gen. Chem. 1997. Vol. 67. N 3. P. 427.
15. *Ягодинец П.И.* // ЖОрХ. 1998. Т. 34. Вып. 1. С. 151; *Yagodinets P.I.* // Russ. J. Org. Chem. 1998. Vol. 34. N 1. P. 137.
16. *Ягодинец П.И.* // ЖОХ. 1997. Т. 67. Вып. 9. С. 1576; *Yagodinets P.I.* // Russ. J. Gen. Chem. 1997. Vol. 67. N 9. P. 1482.
17. *Ягодинец П.И.* // ЖОХ. 1998. Т. 68. Вып. 8. С. 1315; *Yagodinets P.I.* // Russ. J. Gen. Chem. 1998. Vol. 68. N 8. P. 1252.
18. *Ягодинец П.И., Качковський О.Д., Скрипська О.В.* // Ж. орг. фарм. хім. 2005. Т. 3. Вип. 2. С. 55.
19. *Придан В.Е., Чернюк И.Н., Роговик Л.И., Букачук О.М.* // ЖОрХ. 1980. Т. 16. Вып. 9. С. 1973.
20. *Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B., Scuseria G.E., Robb M.A., Cheeseman J.R., Montgomery, Jr. J.A., Vreven T., Kudin K.N., Burant J.C., Millam J.M., Iyengar S.S., Tomasi J., Barone V., Mennucci B., Cossi M., Scalmani G., Rega N., Petersson G.A., Nakatsuji H., Hada M., Ehara M., Toyota K., Fukuda R., Hasegawa J., Ishida M., Nakajima T., Honda Y., Kitao O., Nakai H., Klene M., Li X., Knox J.E., Hratchian H.P., Cross J.B., Bakken V., Adamo C., Jaramillo J., Gomperts R., Stratmann R.E., Yazyev O., Austin A.J., Cammi R., Pomelli C., Ochterski J.W., Ayala, P.Y., Morokuma K., Voth G.A., Salvador P., Dannenberg J.J., Zakrzewski V.G., Dapprich S., Daniels A.D., Strain M.C., Farkas O., Malick D.K., Rabuck A.D., Raghavachari K., Foresman J.B., Ortiz J.V., Cui Q., Baboul A.G., Clifford S., Cioslowski J., Stefanov B.B., Liu G., Liashenko A., Piskorz P., Komaromi I., Martin R.L., Fox D.J., Keith T., Al-Laham M.A., Peng C.Y., Nanayakkara A., Challacombe M., Gill P.M.W., Johnson B., Chen W., Wong M.W., Gonzalez C., Pople J.A.* GAUSSIAN 03, Revision B.03, Pittsburgh, Gaussian 2003.
21. *Хедвиг П.* Прикладная квантовая химия. М.: Мир, 1977. 595 с.

Synthesis and Nature of Electron Transitions of the Dye Based on 1-{2-[4-(3-Hydroxy-2-oxo-2*H*-chromen-4-yl)phenyl]-2-oxoethyl}-4-methylpyridinium Bromide

O. V. Skrypska^a, R. Z. Lytvyn^b, O. V. Rusnak^a, D. O. Melnyk^c, Kh. Ye. Pitkovych^b,
P. I. Yagodinets^a, and M. D. Obushak^{b,*}

^a *Yu. Fedkovych Chernivtsi National University, Chernivtsi, 58012 Ukraine*

^b *Ivan Franko National University of Lviv, Lviv, 79005 Ukraine*

^c *Ivano-Frankivsk National Medical University, Ivano-Frankivsk, 76018 Ukraine*

**e-mail: mykola.obushak@lnu.edu.ua*

Received October 24, 2019; revised October 24, 2019; accepted October 27, 2019

By the reactions of 4-[4-(2-bromoacetyl)phenyl]-3-hydroxy-2*H*-chromen-2-one with pyridine and 4-methylpyridine an appropriate quaternary salts was prepared. A new biscyanine dye was obtained by condensation of 1-{2-[4-(3-hydroxy-2-oxo-2*H*-chromen-4-yl)phenyl]-2-oxoethyl}-4-methylpyridinium bromide with 4-dimethylaminobenzaldehyde. The spectrum of this compounds were characterized by two absorption maxima, which were caused by the interaction of chromophores. Quantum-chemical analysis of the nature of electronic transitions has been carried out.

Keywords: cyanine dyes, pyridinium salts, coumarin derivatives, arylation, quantum chemical calculations