УДК 547.72.547.812.5

НЕСИММЕТРИЧНЫЕ 2,6-ДИ*-трет*-БУТИЛЗАМЕЩЕННЫЕ ПИРИЛО-4-СКВАРАИНЫ

© 2019 г. В. В. Курдюков*, И. В. Курдюкова

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

> Поступила в редакцию 19 июля 2018 г. После доработки 28 июля 2018 г. Принята к публикации 3 августа 2018 г.

При взаимодействии триэтиламмонийной соли пиранового семисквараина с метилзамещенными гетероциклическими солями получены несимметричные ди-*трет*-бутилзамещенные скварилиевые красители. Изучены закономерности влияния концевых гетероциклических групп на спектральные свойства полученных красителей. Проведен квантово-химический анализ электронного строения сквараинов и типов электронных переходов в них.

Ключевые слова: пирило-4-сквараины, семисквараины, электронная асимметрия, электронные переходы.

DOI: 10.1134/S0514749219010129

Первые полиметиновые красители, цепь сопряжения которых через симметрично расположенный фрагмент 3-оксо-1-циклобутен-1-олата, так называемые сквараины, описаны в 1965 году [1]. Авторы этой работы Трейбс и Якоб предложили в ней и само название сквараины. В настоящее время наблюдается бурное развитие исследований в области красителей этого типа, что связано прежде всего с характерными для них спектральными свойствами. Полосы в электронных спектрах поглощения и флуоресценции сквараинов расположены в красной, либо в ближней ИК областях спектра, обладают высокой интенсивностью и избирательностью. 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. ([2] и литературу там, [3]). Так как максимумы в спектрах поглощения и флуоресценции сквараинов расположены, как правило, глубже 650 нм, т.е. в области, в которой биологическая ткань обладает минимальным собственным поглощением и излучением, они оказались перспективными для использования также в биологии и медицине в качестве флуоресцентных зондов и маркеров [4], а также в фотодинамической терапии [5].

Синтез красителей, имеющих несимметричное строение, требует выделения промежуточного семисквараина на основе гетероциклической соли или замещенного арена и конденсации его с производным другого гетероцикла или арена. Семисквараины могут быть синтезированы в одну стадию, используя большой избыток квадратной кислоты с последующим хроматографическим выделением продукта. Более удобным является двухстадийный метод с использованием производных квадратной кислоты (эфиров или хлоридов) [6].

В литературе имеется значительное число работ, посвященных синтезу и исследованию различных физико-химических и спектральных





свойств несимметричных сквараинов [2, 6–8]. Однако исследования несимметричных сквараинов с последовательным изменением электронной асимметрии молекул красителя до настоящего времени не проводились.

Целью настоящей работы является синтез 2,6-ди-*трет*-бутилзамещенных пирило-4-сквараинов с постепенным изменением электронодонорности второй концевой группы от весьма слабой до очень сильной и исследование их спектральных свойств.

Красители, содержащие остатки диметиланилина, 1,3,3-триметил-3*H*-индолия, бензотиазолия удобнее получать из соответствующих семисквараинов и перхлората 2,6-ди-*трет*-бутил-4-метилпирилия в смеси бутанол – толуол (2 : 1) в присутствии хинолина (схема 1).

Производные бенз[c,d]индолия, бензоксазолия, 2- и 4-хинолиния, 2- и 4-пиридиния, бензимидазолия получали из тозилатов (для производного бенз[c,d]индолия – тетрафторбората) соответствую ющих гетероциклических солей и триэтиламмонийной соли пирилиевого семисквараина, описанной нами в [9] в смеси бутанол-толуол (2 : 1) (для производного бенз[c,d]индолия и 2-хинолиния). Получение остальных красителей проводилось в смеси н-амиловый спирт – хлорбензол (2 : 1) с добавкой диизопропилэтиламина (DIPEA) (схема 2). Ранее было показано [10], что триэтиламмонийные соли индолениновых семисквараинов оказались гораздо более реакционноспособными самих семисквараинов, что позволило авторам синтезировать несимметричные красители, производные оксазола, которые другими способами получить не удавалось. Использование триэтиламмонийной соли пирилиевого семисквараина позволило нам впервые синтезировать несимметричные сквараины, содержащие остатки *N*-метилпиридиния и бензимидазолия, которые до настоящего времени в литературе не упоминались.

Для синтезированных несимметричных сквараинов были зарегистрированы спектры поглощения в малополярном толуоле и дихлорметане – растворителе средней полярности (табл. 1). Красители **1–10** характеризуются более глубокой окраской в толуоле по сравнению с дихлорметаном. Полученные результаты сравнили со спектральными данными для известных симметричных сквараинов [10–13], и рассчитали девиации, величины коток рых также наведены в табл. 1.

Девиация (D) – разность между среднеарифмер тическим значением длинноволновых максимумов



поглощения материнских симметричных сквараинов и несимметричных красителей. Для соединений **1-6** ее величины были рассчитаны, исходя из экспериментальных максимумов, наблюдаемых в дихлорметане (табл. 1). Для красителей **7–10** такие данные отсутствуют ввиду того, что соответствующие симметричные сквараины не описаны. Обращает на себя внимание тот факт, что отрицательные значения девиаций характерны для красителей, симметричные материнские сквараины

ЖУРНАЛ ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ том 55 № 1 2019

КУРДЮКОВ, КУРДЮКОВА

N	$\lambda_{ m max},$ нм ($\epsilon imes 10^{-4}$), л моль $^{-1}$ см $^{-1}$			
	дихлорметан	толуол	<i>D</i> , нм	
1	377(1.12); 502(0.34); 680(13.62)	317(0.50); 387(1.04); 502(0.32); 645(5.51); 696(13.37)	-10	
2	330(0.49); 636(7.57); 682(20.27)	337(0.74); 384(0.53); 408(0.38); 645(7.93); 691(17.85)	-9	
3	645(7.56); 690(19.31)	340(1.60); 658(8.50); 700(18.58)	0	
4	315(1.46); 393(0.58); 794(17.66)	326(1.42); 400(0.81); 732(4.10); 812(15.85)	+5	
5	326 (0.75); 611(6.49); 656(11.59)	326 (1.46); 620 (5.45); 664(8.10)	-7	
6	351(0.94); 456(0.56); 650(5.65); 711(16.31)	345(1.10); 471(0.65); 512(0.50); 662(5.77); 726(16.37)	+14	
7	308(0.85); 654(8.77)	330(0.80); 626(3.92); 674(8.02)	_	
8	363(0.73); 461(0.58); 505(0.37); 769(14.40)	373(0.89); 477(0.63); 529(0.28); 710(4.39); 790(20.38)	_	
9	338(1.13); 396(0.43); 427(0.55); 468(0.26); 682(10.44)	344(0.80); 410(0.28); 443(0.37); 488(0.21); 648(2.85); 708(10.09)	-	
10	290(1.32); 562(5.56)	301(1.29); 390(0.41); 586(5.56)	_	

Таблица 1. Спектральные характеристики синтезированных красителей

которых окрашены значительно выше симметричного пирило-4-сквараина, а положительные – для красителей 4 и 6, окрашенных глубже. Исключением является краситель 3, для которого девиация отсутствует, хотя соответствующий сквараин на основе ядра бензотиазолия окрашен выше на 44 нм, чем симметричный пирило-4-сквараин.

Влияние электронодонорности гетероциклического ядра на интенсивность и форму кривых по-



Рис. 1. Спектры поглощения красителей 1–5 в дихлорметане.

глощения для красителей 1–10 можно увидеть на рис. 1 и 2.

Чем больше разница в электронодонорности гетероциклического фрагмента и пирилиевого ядра, тем более диффузными и малоинтенсивными становятся кривые поглощения. Краситель **10** с наибольшей электронной асимметрией молекулы обладает наименьшей интенсивностью поглощения из всех описанных в данной работе. Отметим так-



Рис. 2. Спектры поглощения красителей 6–10 в дихлорметане.

ЖУРНАЛ ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ том 55 № 1 2019

Краситель	λ _{макс,расч.} , нм	f	μ, Д	μ*, Д
1	545.9	1.2743	4.1	2.9
2	550.0	1.4375	2.9	2.5
3	572.3	1.4039	2.4	2.4
4	631.6	1.4226	3.9	3.9
5	544.6	1.3815	2.6	2.9
6	577.1	1.5727	1.9	2.0
7	554.2	1.3466	4.0	3.0
8	615.5	1.4751	2.9	2.1
9	575.4	1.4329	5.6	4.6
10	531.0	1.5012	4.3	2.0

Таблица 2. Теоретические максимумы поглощения, силы осциллятора и дипольные моменты в основном и возбужденном состоянии для красителей 1–10

же, что на кривой поглощения красителя **10** отсутствует колебательная структура. Наиболее узкой и интенсивной полосой поглощения обладает краситель **2**, хотя и он уступает в интенсивности соответствующим симметричным сквараинам [11, 12].

Чем выше электронная асимметрия молекулы красителя, тем сильнее проявляются сольватационные эффекты. Так, батохромный сдвиг максимумов поглощения у красителей с большой электронной асимметрией (7-10) больше, чем у красителей 1-6, при переходе от хлористого метилена к еще менее полярному толуолу. При этом у красителей 7–9 на кривых поглощения заметно проявляется колебательная структура. На примере сильнонесимметричного сквараина 8 с ядром 4-хинолиния показано изменение формы и положения кривой поглощения при переходе от сильнополярного ацетонитрила к менее полярному дихлорметану и малополярному толуолу (рис. 3). Такое поведение является яркими примером отрицательной сольватохромии красителя-сквараина. Также это указывает на то, что в более полярном растворителе стабилизируется форма красителя с более выраженным разделением зарядов. Отрицательный заряд локализуется на атомах кислорода сквараинового фрагмента, а положительный - на гетероциклических остатках, где они сильнее подвергаются сольватированию молекулами растворителя. При переходе к менее полярным растворителям происходит перераспределение электронной плотности и её выравнивание о хромофорной системе. Это приближает электронное строение красителя к идеальному полиметиновому состоянию, что выражается в увеличении экстинкции и сужению кривой поглощения.

Для синтезированных красителей проведены квантово-химические расчеты электронного строения и типов электронных переходов в них методами (TD)DFT/CAM-B3LYP с базисом 6-31G(d,p) [14]. Результаты этих расчетов приведены в таблице 2.

На рисунке 4 приведено сравнение расчетных максимумов поглощения красителей 1–10 с экспериментальными данными. Для них наблюдается хорошая симбатность, а разница в абсолютных величинах объясняется тем, что расчет проводился для молекул в вакууме, без учета влияния растворителя.

Теоретические спектры поглощения характеризуются одной длинноволновой полосой, которая соответствует $S_0 \rightarrow S_1$ электронному переходу.



Рис. 3. Спектры поглощения красителя **8** в ацетонитриле (1), дихлорметане (2) и толуоле (3).



Рис. 4. Сравнение экспериментальных (квадрат черный) и теоретических (круг белый) максимумов поглощения для красителей 1–10.

Этот переход сопровождается перераспределением электронной плотности со скварилиевого цикла на гетероциклические остатки. В зависимости от електронодонорности концевых гетероциклов электронная плотность смещается равномерно от центра к краям или в большей степени на один из гетероциклов (рис. 5а и 5б)

В данной работе описаны впервые полученные несимметричные скавараины на основе 2,6-ди-*трет*-бутил-4-метилпирилиевого ядра с гетероциклическими остатками различной электронодонорности. Изучены закономерности влияния концевых гетероциклических групп на спектральные свойства полученных красителей. Проведен квантово-химический анализ электронного строения сквараинов и типов электронных переходов в них. Показана симбатность результатов квантово-химических расчетов максимумов поглощения синтезированных несимметричных сквараинов с экспериментальными данными.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

¹Н ЯМР спектры были записаны в растворах $CDCl_2$ (краситель 9 в ДМСО- d_6) на спектрометре Varian VXR-300 с рабочей частотой 299.9 МГц. внутренний стандарт – ТМС. Спектры ¹³С ЯМР записаны в растворах CDCl₃ (краситель 9 в ДМ- $CO-d_6$) на спектрометре Bruker Avance-500 с рабочей частотой 125.75 МГц, внутренний стандарт -ТМС. Тонкослойная хроматография проводилась на пластинках Silufol UV-254 с использованием смеси хлороформ – метанол (19:1) в качестве элюента. Очистка всех сквараинов проводится с помошью колоночной хроматографии с последующей перекристаллизацией. Колоночная хроматография проводилась с использованием силикагеля (70-230 mesh) Merck и окиси алюминия 90 (standartised). Электронные спектры измерены на спектрофотометре Shimadzu UV-3100 в 1-см кюветах при концентрациях растворенного вещества 1×10^{-5} моль/л в дихлорметане и толуоле.

4-[(2,6-ди-*трет***-бутилпирилий-4-ил)метилен]-2-(4-диметиламино) фенил-3-оксоциклобут-1-енолят (1)**. Смесь 310 мг (1.01 ммоль) перхлората 2,6-ди-*трет*-бутил-4-метилпирилия и 220 мг (1.01 ммоль) 3-(4-(диметиламино)фед нил)-4-гидроксициклобут-3-ен-1,2-диона [8] и 140 мг (1.08 ммоль) хинолина в 50 мл смеси бутанолтолуол (3 : 1) кипятят с азеотропной отгонкой воды 4 ч. Реакционную смесь упаривают в вакууме, остаток хроматографируют на силикагеле. Элюент смесь дихлорметан – метанол (30 : 1), затем хрое матографируют на окиси алюминия из дихлорметана. Выход: 190 мг (47%), зеленые кристаллы. *Т*_{пл}



Рис. 5. Распределение электронной плотности при возбуждении в красителях **8** (а) и **3** (б). Темный цвет – уменьшение, светлый – увеличение. Величина линий изоповерхности 0.003.

233–235°С (из MeCN). ¹Н ЯМР, δ , м.д. (*J*, Гц): 1.32 с (9H, *t*-Bu); 1.40 с (9H, *t*-Bu); 3.10 с (6H, N-Me); 6.05 с (1H_{цепи}); 6.48 с (1H³_{пиран}); 6.69 д (2H_{аром}, *J* 8.8); 8.24 д (2H_{аром}, *J* 8.8); 8.99 с (1H⁵_{пиран}). Спектр ¹³С ЯМР, δ , м.д.: 27.8; 28.1; 36.8; 37.1; 40.1; 105.4; 110.0; 111.2; 111.8; 120.1; 130.9; 152.9; 155.2; 173.8; 174.8; 176.0; 182.9; 183.9; 191.0. Найдено, %: С 76.87; Н 7.50; N 3.33. С₂₆Н₃₁NO₃. Вычислено, %: С 77.01; Н 7.71; N 3.45.

2-[(2,6-ди-трет-бутил-4Н-пиран-4-илиден)метил]-3-оксо-4-[(1,3,3-триметил-3Н-индол-1-иум-2-ил)метилен]циклобут-1-енолят **(2)**. Смесь 540 мг (2.01 ммоль) 3-гидрокси-4-[(1,3,3триметилиндолин-2-илиден)метил]циклобут-3ен-1,2-диона [8], 620 мг (2.01 ммоль) перхлората 2,6-ди-трет-бутил-4-метилпирилия и 260 мг (2.01 ммоль) хинолина в 45 мл смеси бутанолтолуол (2:1) кипятят с азеотропной отгонкой воды 6 ч. Растворители удаляют в вакууме и остаток хроматографируют на силикагеле. Элюент смесь дихлорметан – метанол (50: 1). Выход: 440 мг (48%), зеленые кристаллы. Т_{пл} 161–163°С (из MeCN). ¹Н ЯМР, δ, м.д. (*J*, Гц): 1.28 с (9H, *t*-Bu); 1.35 c (9H, *t*-Bu); 1.74 c (6H, Me); 3.57 c (3H, N-Me); 5.86 с (1H_{пепи}); 5.89 с (1H_{пепи}); 6.22 с (1H³_{пиран}); 7.01 д (1H_{аром}, *J* 7.5); 7.16 т (1H_{аром}, *J* 7.2); 7.29-7.36 м (2H_{аром}); 8.65 с (1Н⁵_{пиран}). Спектр ¹³С ЯМР, δ, м.д.: 26.9; 27.8; 28.0; 30.8; 36.3; 36.6; 49.3; 87.6; 103.4; 108.2; 108.7; 109.3; 122.2; 123.9; 127.8; 140.8; 142.9; 148.9; 170.0; 171.0; 171.1; 179.8; 181.2. Найдено. %: С 78.47; Н 7.61; N 2.94. С₃₀Н₃₅NO₃. Вычислено, %: С 78.74; Н 7.71; N 3.06.

2-[(2,6-ди-трет-бутил-4Н-пиран-4-илиден)метил]-4-[(3-этилбензо[d]тиазол-3-иум-2ил)метилен]-3-оксоциклобут-1-енолят (3) синтезируют аналогично 2, исходя из 3-[(3-этилбезо[*d*]тиазол-2(3*H*)-илиден)метил]-4-гидроксициклобут-3-ен-1,2-диона [8]. Выход: 222 мг (48%), бронзовые кристаллы. T_{пл} 237-238°С (из MeCN). ¹Н ЯМР, δ, м.д. (*J*, Гц): 1.19 с, (9H, *t*-Bu); 1.27 с, (9H, *t*-Bu); 1.37 т, (3H, *J* 7.2, Me); 4.15 к, (2H, J7.2, N-CH₂); 5.64 с (1H_{шепи}); 5.96 с (1H_{цепи}); 6.03 д (1H³_{пиран} J 1.5); 7.17 д (1H_{аром}, J 8.1); 7.21 т (1Н_{аром}, J 8.1); 7.36 т (1Н_{аром}, J 8.1); 7.56 д (1H_{аром}, J 8.1); 8.36 с (1H⁵_{пиран}). Спектр 13С ЯМР, б, м.д.: 12.5; 27.8; 27.9; 36.0; 36.4; 41.4; 86.6; 102.8; 107.5; 107.7; 111.7; 122.4; 124.7; 127.4; 128.9; 140.3; 145.9; 161.3; 168.4; 169.2; 176.0; 179.5; 181.7. Найдено, %: С 72.67; Н 6.63; N 2.98; S 6.86. С₂₈Н₃₁NO₃S. Вычислено, %: С 72.85; Н 6.77; N 3.03; S 6.95.

2-[(2,6-ди-трет-бутил-4Н-пиран-4-илиден)метил]-4-[(1-метилбензо[*c*,*d*]индол-1-иум-2-ил)метилен]-3-оксоциклобут-1-енолят (4). Смесь 269 мг (1 ммоль) тетрафторбората 1,2-диметилбензо[*c*,*d*]индолия, 404 мг (1 ммоль) триэтиламмоний 2-[(2,6-ди-*трет*-бутил-4*H*-пиран-4-илиден)метил]3,4-диоксо-циклобут-1-енолята [9] и 130 мг (1 ммоль) этилдиизопропиламина в 20 мл смеси н-амиловый спирт-хлорбензол (1:1) кипятят с азеотропной отгонкой воды 6 ч. Растворители удаляют в вакууме и остаток хроматографируют на силикагеле. Элюент – смесь дихлорметан – метанол (50: 1). Выход: 168 мг (36%), бронзовые кристаллы. Т_{пл} 149-151°С (из MeCN). ¹Н ЯМР, δ, м.д. (*J*, Гц): 1.31 с (9H, *t*-Bu); 1.39 с (9H, *t*-Bu); 3.63 с (3H, N-Me); 5.97 с (1H_{пепи}); 6.16 с (1H_{цепи}); 6.35 с, (1H³_{пиран}); 6.93 д (1H_{аром}, J 6.3); 7.39–7.48 м (2H_{аром}); 7.77 т (1H_{аром}, J 7.8); 7.86 д (1H_{аром}, *J* 8.1); 8.83 с, (1H⁵_{пиран}); 9.20 д (1H_{аром}, *J* 6.6). Спектр ¹³С ЯМР, б, м.д.: 27.9; 28.1; 30.4; 36.5; 36.9; 91.7; 104.8; 105.6; 109.2; 109.7; 120.7; 125.5; 128.1; 128.7; 129.6; 130.2; 130.8; 141.8; 150.8; 151.1; 171.5; 172.4; 177.1; 181.1; 182.8; 183.6. Найдено, %: С 79.61; Н 6.55; N 2.89. С₃₁Н₃₁NO₃. Вычислено, %: С 79.97; Н 6.71; N 3.01.

2-[(2,6-ди-трет-бутил-4Н-пиран-4-илиден) метил]-4-[(3-метилбензо[d]оксазол-3-иум-2-ил)метилен]-3-оксоциклобут-1-ено-лят (5) синтезируют аналогично 4, исходя из *п*-толуолсульфоната 2,3-диметилбензо[*d*]оксазолия. Элюент – смесь дихлорметан-метанол (97 : 3). Выход: 44 мг (10%), синие кристаллы. *Т*_{пл} 171– 173°С (из MeCN). ¹Н ЯМР, б, м.д. (*J*, Гц): 1.26 с (9H, *t*-Bu); 1.34 c (9H, *t*-Bu); 3.63 c (3H, N-Me); 5.51 c (1H_{uenu}); 5.75 c (1H_{uenu}); 6.14 c (1H³_{nupah}); 7.15 д (1H_{аром}, *J* 7.2); 7.25 – 7.36 м (2H_{аром}); 7.61 д (1H_{аром}, *J* 7.2); 8.54 д (1H⁵_{пиран}, *J* 1.5). Спектр ¹³С ЯМР, δ, м.д.: 27.8; 28.0; 30.4; 36.1; 36.5; 73.3; 102.5; 107.7; 108.0; 109.2; 111.9; 124.8; 125.6; 131.5; 147.4; 160.6; 169.0; 169.8; 177.7; 180.0; 181.2. Найдено, %: С 75.01; Н 6.70; N 3.14. С₂₈Н₃₁NO₄. Вычислено, %: C 75.15; H 6.77; N 3.25.

2-[(2,6-ди-*трет*-бутил-4*Н*-пиран-4-илиден)метил]-4-[(1-метилхинолин-1-иум-2-ил)- **метилен]-3-оксоциклобут-1-енолят** (6) синтезируют аналогично красителю 4, исходя из *n*-толуолсульфоната 1,2,-диметилхинолиния. Выход: 286 мг (65%), зеленые кристаллы. $T_{пл}$ 234–237°С (из MeCN). ¹H ЯМР, δ, м.д. (*J*, Гц): 1.25 с (9H, *t*-Bu); 1.33 с (9H, *t*-Bu); 3.87 с (3H, N-Me); 5.71 с (1H_{цепи}); 5.98 с (1H_{цепи}); 6.07 д (1H³_{пиран}, *J* 1.5). 7.35 т (1H_{аром}, *J* 6.6); 7.50 д (1H_{аром}, *J* 8.4); 7.58–7.67 м (3H_{аром}); 8.41 с (1H⁵_{пиран}); 9.41 д (1H_{аром}, *J* 9.3). Спектр ¹³С ЯМР, δ, м.д.: 27.8; 28.0; 36.0; 36.3(7); 36.4(3); 95.2; 102.9; 107.3(5); 107.5; 115.1; 124.8; 125.3; 126.4; 129.0; 131.7; 134.8; 139.8; 145.2; 152.9; 168.1; 168.9; 174.4; 180.0. Найдено, %: С 78.60; H 6.99; N 3.02. С₂₉H₃₁NO₃. Вычислено, %: С 78.88; H 7.08; N 3.17.

2-[(2,6-ди-трет-бутил-4Н-пиран-4-илиден)метил]-4-[(1-метилпиридин-1-иум-2-ил)метилен]-3-оксоциклобут-1-енолят (7) синтезируют аналогично красителю 4, исходя из *п*-толуолсульфоната 1,2,-диметилпиридиния. Выход: 95 мг (24%). зеленые кристаллы. Т_{пл} 228-230°С (из MeCN). ¹Н ЯМР, δ, м.д. (*J*, Гц): 1.20 с (9H, *t*-Bu); 1.28 c (9H, *t*-Bu); 3.78 c (3H, N-Me); 5.55 (1H₁₁₀₁₀₀); 5.67 с (1H_{цепи}); 5.91 с (1H³_{пиран}); 6.67 т (1H_{аром}, J 6.9); 7.46 д (1Н_{аром}, J 6.9); 7.53 т (1Н_{аром}, J 7.5); 8.18 с (1H⁵_{пиран}); 9.52 д (1H_{аром}, *J* 8.7). Спектр ¹³С ЯМР, δ, м.д.: 27.7; 27.9; 35.6; 36.0; 44.7; 91.3; 101.6; 106.0; 106.1; 116.4; 128.9; 138.0; 140.6; 140.8; 152.8; 166.1; 166.6; 167.2; 177.7; 182.1; 183.7. Найдено, %: С 76.60; Н 7.39; N 3.52. С₂₅Н₂₉NO₃. Вычислено, %: С 76.70; Н 7.47; N 3.58.

2-[(2,6-ди-*трет*-бутил-4*Н*-пиран-4-илиден)метил]-4-[(1-метилхинолин-1-иум-4-ил)метилен]-3-оксоциклобут-1-енолят (8) синтезируют аналогично красителю 4, исходя из п-толуолсульфоната 1,4,-диметилхинолиния. Выход: 119 мг (27%), зеленые кристаллы. T_{пп} 242-244°С (из MeCN). ¹Н ЯМР, б, м.д. (*J*, Гц): 1.24 с (9H, *t*-Bu); 1.33 c (9H, *t*-Bu); 3.88 c (3H, N-Me); 5.71 с (1H_{иепи}); 6.05 с (1H³_{пиран}); 6.55 с (1H_{иепи}); 7.40-7.48 м (3H_{аром}); 7.67 т (1H_{аром}, *J* 7.5); 8.22 д (1H_{аром}, J 8.4); 8.38 с (1H⁵_{пиран}); 8.90 д (1H_{аром}, J 6.9). Спектр ¹³С ЯМР, б, м.д.: 27.8; 28.0; 35.9; 36.3; 42.0; 98.8; 103.0; 107.0(1); 107.0(4); 116.1; 116.4; 125.1; 125.3; 125.9; 132.4; 138.8; 140.3; 143.1; 149.1; 167.3; 168.0; 170.7; 177.9; 183.0; 184.5. Найдено, %: С 78.66; Н 6.93; N 3.13. С₂₉Н₃₁NO₃. Вычислено, %: C 78.88; H 7.08; N 3.17.

2-[(2,6-ди-*трет***-бутил-4***H***-пиран-4-илиден)метил]-4-[(1-метилпиридин-1-иум-4-ил)метилен]-3-оксоциклобут-1-енолят (9)** синтезируют аналогично красителю **4**, исходя из *n*-толуолсульфоната 1,4,-диметилпиридиния. Выход: 59 мг (15%), зеленые кристаллы. $T_{пл} >$ 250°С (из MeCN). ¹H ЯМР, δ , м.д. (*J*, Гц): 1.16 с (9H, *t*-Bu); 1.20 с (9H, *t*-Bu); 3.96 с (3H, N-Me); 5.26 (1H_{цепи}); 5.74 с (1H_{цепи}); 5.87 д (1H³_{пиран}, *J* 1.2); 7.80 д (1H⁵_{пиран}, *J* 1.2); 8.24 с (4H_{аром}). Спектр ¹³С ЯМР, δ , м.д.: 27.5; 27.7; 32.4; 35.2; 35.5; 45.2; 100.9; 101.8; 104.7; 105.2; 122.8; 134.7; 142.3; 152.2; 159.2; 163.1; 163.7; 176.5; 182.1; 182.5. Найдено, %: С 76.49; H 7.41; N 3.50. С₂₅H₂₉NO₃. Вычислено, %: С 76.70; H 7.47; N 3.58.

2-[(2,6-ди-трет-бутил-4Н-пиран-4-илиден)метил]-4-[(1,3-диметилбензо[d]имидазол-3иум-2-ил)метилен]-3-оксоциклобут-1-енолят (10) синтезируют аналогично красителю 4, исходя из п-толуолсульфоната 1,2,3-триметил-1*H*-бензо[*d*]-имидазолия. Выход: 120 мг (27%), бронзовые кристаллы. Т_{пл} 262–264°С (из MeCN). ¹Н ЯМР, δ, м.д. (*J*, Гц): 1.18 с (9Н, *t*-Ви); 1.26 с (9H, *t*-Bu); 3.95 с (6H, N-Me) 5.45 (1H_{пепи}); 5.53 с (1H_{цепи}); 5.80 с (1H³_{пиран}); 7.40–7.45 м (4H_{аром}); 8.00 с (1H⁵_{пиран}). Спектр ¹³С ЯМР, б, м.д.: 27.7; 27.9; 32.4; 35.5; 35.9; 75.2; 100.7; 105.2; 105.5; 110.8; 125.2; 132.4; 138.4; 150.8; 163.6; 164.8; 165.2; 178.1; 182.3; 183.2. Найдено, %: С 75.41; Н 7.20; N 6.13. С₂₈Н₃₂N₂O₃. Вычислено, %: С 75.65; H 7.26; N 6.30.

Авторы выражают благодарность безвременно ушедшему профессору А.И. Толмачеву, за помощь в интерпретации результатов исследований.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Treibs A., Jacob K. Angew. Chem. 1965, 77, 5, 680-681.
- 2. Yagi S., Nakazumi H. Top. Heterocycl. Chem. 2008, 14, 133–181.
- 3. Law K.-Y. Chem. Rev. 1993, 93, 449-486.
- 4. McEwen J.J., Wallace K.J. Chem. Commun. 2009, 42, 6339–6351.

- 5. Beverina L., Salice P. Eur. J. Org. Chem., 2010, 7, 1207-1225.
- 6. Keil D., Hartmann H. *Dyes and Pigments*. **2001**, *49*, *3*, 161–179.
- 7. Law K.-Y., Bailey F.C. J. Org. Chem. 1992, 57, 12, 3278–3286.
- 8. Terpetschnig E., Lakowicz J. Dyes and Pigments. 1993, 21, 227–234.
- Tolmachev A.I., Kurdyukov V.V., Vlasenko Yu.G., Chernega A.N. *Russ. J. Gen. Chem.*, 2013. 83, 11. 2088– 2094.
- Tatarets A.L., Fedyunyaeva I.A., Terpetschnig E., Pate senker L.D. *Dyes and Pigments*. 2005, 64, 2, 125–134.
- 11. Schmidt A.H. Synthesis, 1980, 12, 961-994.
- 12. Kurdyukov V.V. and Tolmachev A.I. *Chemistry of Heterocyclic Compounds*. **2009**, *45*, 10, 1283–1284.
- 13. Dust M., Neumann P., Hauser P., Wagenblast G., *Chem. Abstr.* **1988**, *109*. 75205y.
- 14. Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B., Scuseria G.E.,

Robb M.A., Cheeseman J.R., Scalmani G., Barone V., Mennucci B., Petersson G.A., Nakatsuji H., Caricato M., Li X., Hratchian H.P., Izmaylov A.F., Bloino J., Zheng G., Sonnenberg J.L., Hada M., Ehara M., Toyota K., Fukuda R., Hasegawa J., Ishida M., Nakajima T., Honda Y., Kitao O., Nakai H., Vreven T., Montgomery J.A., Peralta J.E., Ogliaro F., Bearpark M., Heyd J.J., Brothers E., Kudin K.N., Staroverov V.N., Kobavashi R., Normand J., Raghavachari K., Rendell A., Burant J.C., Iyengar S.S., Tomasi J., Cossi M., Rega N., Millam J.M., Klene M., Knox J.E., 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., Martin R.L., Morokuma K., Zakrzewski V.G., Voth G.A., Salvador P., Dannenberg J.J., Dapprich S., Daniels A.D., Farkas Ö., Foresman J.B., Ortiz J.V., Cioslowski J., Fox D.J. Gaussian 09, Revision D.01. Gaussian, Inc., Wallingford, CT, 2009.

Unsymmetrical 2,6-di-tert-Butyl-substituted Pyrylo-4-squaraines

V. V. Kurdyukov* and I.V. Kurdyukova

Institute of Organic Chemistry, NAS of Ukraine, Kiev, 102094, Ukraine, Kiev, ul. Murmanskaya 5 *e-mail: KonRest@ukr.net

> Received July 19, 2018 Revised July 28, 2018 Accepted August 3, 2018

Asymmetric di-*tert*-butyl-substituted squarium dyes were obtained in the interaction of the triethylammonium salt of pyran semisquaraine with methyl-substituted heterocyclic salts. The laws of the influence of terminal heterocyclic groups on the spectral properties of the dyes obtained are studied. The quantum-chemical analysis of the electronic structure of squaraines and the types of electronic transitions in them was carried out.

Keywords: pyrylo-4-squaraines, semisquaraines, electronic asymmetry, electronic transitions