



УДК 547.678.3:535.661:547.514.473:544.174.2

© 2012

И. В. Курдюкова, А. А. Ищенко

Дианионные скварилиевый и крокониевый красители на основе тетранитрофлуорена

(Представлено академиком НАН Украины В. П. Кухарем)

Синтезированы первые представители дианионных скварилиевого и крокониевого красителей на основе 2,4,5,7-тетранитрофлуорена. Исследованы их спектры поглощения в растворителях различной полярности. Электронное и стерическое строение синтезированных дианионов и природа их электронных переходов в спектрах поглощения проанализированы с помощью квантово-химических расчетов методами DFT и TDDFT с базисом B3LYP/6-31G(d,p). Обнаружен первый случай более глубокой окраски скварилиевого красителя по сравнению с соответствующим крокониевым.

Ранее в научных публикациях были представлены преимущественно скварилиевые и крокониевые красители нейтрального типа, в которых отрицательный заряд на атомах кислорода в “ониевом” хромофоре компенсировался положительным зарядом гетероциклического хромофора [1]. Из скваратов и кроконатов дианионной природы известны только малонитрильные производные [2, 3].

Авторами настоящего сообщения синтезированы первые представители скварилиевого и крокониевого дианионных красителей на основе тетранитрофлуорена, а также исследованы их спектры поглощения. Красители **1** и **2** синтезированы прямой конденсацией тетранитрофлуорена соответственно с квадратной и кроконовой кислотой в присутствии органического основания (схема 1).

Скварилиевый дианион **1** получали при кипячении исходных компонентов в смеси хлоробензол : амиловый спирт (1 : 1) в присутствии пиридина с одновременной отгонкой воды. Дальнейшая обработка тетрабутиламмоний иодидом в диметилформамиде (ДМФА) позволила выделить краситель **1** в чистом виде. Крокониевый дианион **2** синтезировали при нагревании кислоты и тетранитрофлуорена в уксусном ангидриде в присутствии избытка триэтиламина. Протонированные формы этого основания образуют катионы для дианиона **2**.

Соединения **1** и **2** несмотря на дианионную природу являются весьма стабильными соединениями как в твердом состоянии, так и в растворах.

В ¹H ЯМР-спектре красителя **1** проявляются четыре сигнала бутильных групп катионов (два триплета, квартет и квинтет) и два синглета, относящиеся к протонам флуореновых ядер.

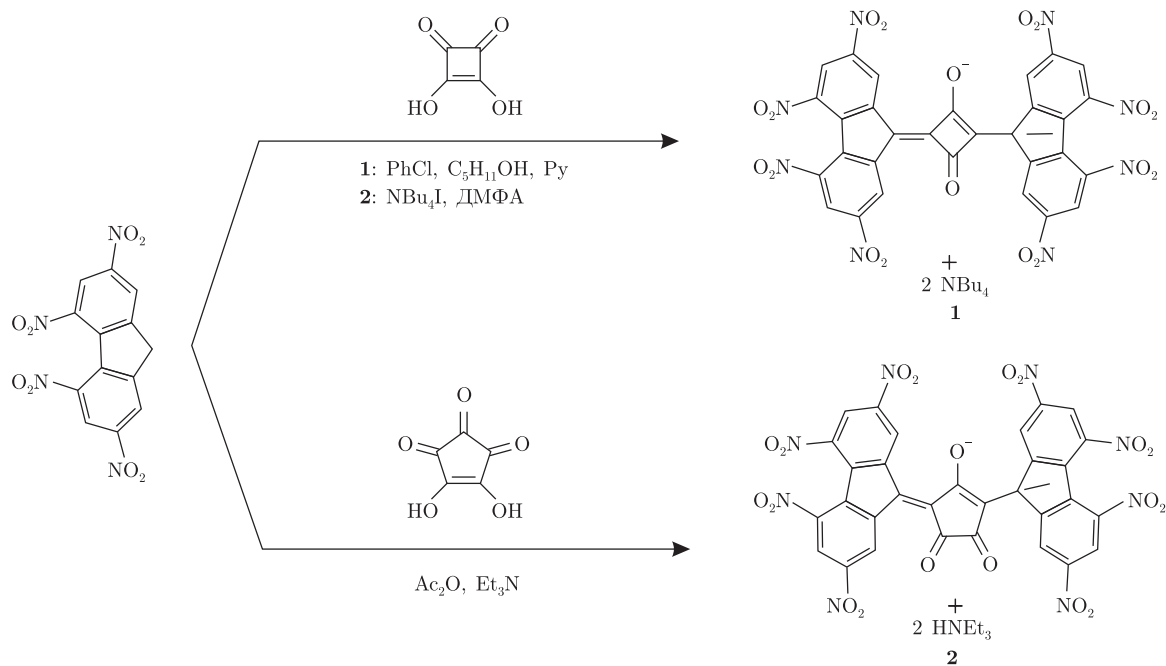


Схема 1

¹H ЯМР-спектр красителя **2** состоит из пяти сигналов: два (триплет и кватрет) соответствуют этильным группам катионов, уширенный синглет — N—H — протонам катионов, два синглета — протонам флуореновых ядер. Для более подробной информации снят ¹³C ЯМР-спектр и гетероядерные корреляционные спектры.

В ¹³C ЯМР-спектре красителя **2** можно однозначно определить сигналы атомов углерода кроконового фрагмента, связанные с атомами кислорода и сигналы этильных групп катионов. В спектре HSQC найдены корреляционные пики для атомов углерода в положениях 1, 8 и 3, 6 флуореновых ядер, соответствующих с однозначно соотношенным сигналом протонов, которые находятся при 113,1 и 127,8 м. д. соответственно. Корреляционные пики в спектре НМВС позволили соотнести остальные сигналы углеродных атомов флуореновых ядер между собой. Среди них в наиболее сильном поле (117,0 м. д.) находится сигнал, соответствующий атомам углерода в 9-м положении флуореновых ядер. Сигнал при 144,4 м. д., коррелирующий с обоими протонами, может относиться только к атомам во 2-м и 7-м положениях флуоренового ядра. Атомы, соответствующие сигналу при 143,0 м. д., наиболее сильно взаимодействуют с протонами в 3-м и 6-м положениях. Следовательно, они относятся к углеродным атомам в 4-м и 5-м положениях. Сигнал при 140,7 м. д., не имеющий корреляционных пиков с сигналами протонов, может относиться только к углеродным атомам в циклопентантионом фрагменте. Расчетные заряды на атомах углерода согласуются с химическими сдвигами (δ) в ¹³C ЯМР-спектре. В частности, δ атома с максимальным отрицательным зарядом находится в сильном поле, δ атома с минимальным — в слабом.

Синтезированные красители **1** и **2** поглощают свет в ближнем ИК диапазоне (табл. 1), что значительно глубже, чем у их известных малонитрильных аналогов. В то время как основной максимум поглощения малонитрильного производного квадратной кислоты составляет 429 нм [2], а кроконовой кислоты 534 нм [3], аналогичные дианионы с тетра-нитрофлуореновыми ядрами поглощают свет при 1058 и 1052 нм в ДМФА соответственно (рис. 1).

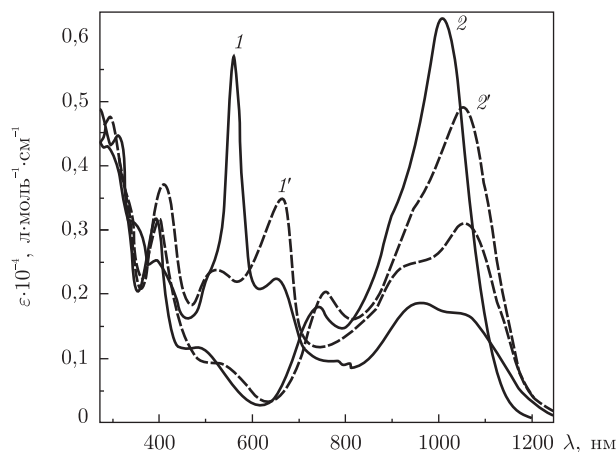
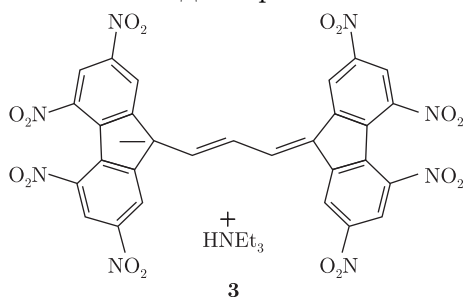


Рис. 1. Электронные спектры поглощения дианионов **1** (1, 1') и **2** (2, 2') в дихлорометане (1, 2) и диметилформамиде (1', 2')

Длинноволновые максимумы поглощения дианионов **1** и **2** батохромно сдвинуты также и относительно такового для симметричного анионного красителя **3** на основе тетранитрофлуорена, который составляет 813 нм в дихлорометане:



Заметным отличием красителей **1** и **2** от дианионных малонитрильных производных и нейтральных скварилиевых и крокониевых красителей являются их многополосные спектры

Таблица 1. Характеристики экспериментальных полос электронного поглощения дианионов **1** и **2**

Дианион	Растворитель	λ , нм	$\epsilon \cdot 10^{-4}$, моль \cdot л $^{-1}\cdot$ см $^{-1}$	Дианион	Растворитель	λ , нм	$\epsilon \cdot 10^{-4}$, моль \cdot л $^{-1}\cdot$ см $^{-1}$
1	CH ₂ Cl ₂	1053	1,69	2	CH ₂ Cl ₂	1009	6,30
		963	1,86			740	1,80
		653	2,24			392	3,17
		561	5,71				
		394	2,52				
	Acetone	1044	2,56		Acetone	1004	5,13
		932	2,33			750	1,98
		659	3,57			389	3,16
		553	3,98				
		398	3,33				
ДМФА	1058	3,08	ДМФА	1052	4,87		
	948	2,51		763	2,01		
	660	3,50		396	3,25		
	518	2,40					
	409	3,72					

ры поглощения. При этом интенсивность в максимуме каждой полосы поглощения красителей **1** и **2** уступает таковой для нейтральных красителей данного типа, в среднем в 2–3 раза.

Следует также отметить, что длинноволновый максимум поглощения скварилиевого красителя **1** лежит глубже, чем для красителя **2**. Это первый пример такого соотношения окраски скварилиевого и крокониевого красителей с одинаковыми концевыми ядрами. Батохромный сдвиг при переходе дихлорометан–ДМФА от первого к последнему однозначно указывает на положительную сольватохромию красителей **1** и **2**. С такими экспериментальными данными согласуется тот факт, что рассчитанный квантово-химически дипольный момент этих дианионов для вакуума при возбуждении возрастает. Так, у красителей **1** и **2** в основном состоянии он равен 0,001 и 1,233 Д, а в возбужденном — 0,045 и 1,891 Д соответственно. Кроме батохромных сдвигов при переходе от дихлорометана к ДМФА для красителя **1** наблюдается также перераспределение пиковых интенсивностей и изменение формы полос поглощения. Гипсохромные сдвиги в растворителе средней полярности — ацетоне — связаны с меньшим значением его показателя преломления по сравнению с дихлорометаном.

Расчетный спектр соединения **1** состоит из большого числа полос поглощения, наиболее интенсивные из которых отвечают переходам $S_0 \rightarrow S_1$, $S_0 \rightarrow S_3$, $S_0 \rightarrow S_6$ и $S_0 \rightarrow S_{11}$. Все переходы являются многокомпонентными $\pi \rightarrow \pi^*$ -переходами.

Основной вклад в наиболее длинноволновый переход (1141 нм, $f_{\text{теор}} = 0,31$) вносит переход с НОМО на LUMO, который сопровождается переносом электронной плотности с циклобутендионового фрагмента и атомов в 9-м положении флуореновых ядер на нитрогруппы. Переход $S_0 \rightarrow S_3$ (740 нм, $f_{\text{теор}} = 0,11$) на 95% обусловлен переходом с НОМО на LUMO + 2. При этом также происходит смещение электронной плотности на нитрогруппы и атомы в 3-м и 6-м положениях флуореновых ядер. Переход $S_0 \rightarrow S_6$ (642 нм, $f_{\text{теор}} = 0,10$) происходит с НОМО на LUMO + 4. Это соответствует перераспределению электронной плотности с циклобутендионового фрагмента и флуореновых ядер преимущественно на нитрогруппы во 2-м и 7-м положениях. Наиболее интенсивным из всех является переход $S_0 \rightarrow S_{11}$ (495 нм, $f_{\text{теор}} = 0,69$), который проявляется между НОМО и LUMO + 8 и сопровождается переносом электронной плотности с атомов кислорода циклобутендионового фрагмента на нитрогруппы во 2-м и 7-м положениях.

В расчетном спектре красителя **2** наиболее интенсивные полосы соответствуют многокомпонентным переходам $S_0 \rightarrow S_1$, $S_0 \rightarrow S_3$, $S_0 \rightarrow S_8$, $S_0 \rightarrow S_9$.

Наиболее длинноволновый переход $S_0 \rightarrow S_1$ (1165 нм, $f_{\text{теор}} = 0,32$) происходит с НОМО на LUMO, LUMO + 2 и LUMO + 6. Этот $\pi \rightarrow \pi^*$ -переход проявляется в основном в переносе электронной плотности с циклопентентрионового фрагмента на нитрогруппы. Переход $S_0 \rightarrow S_3$ (768 нм, $f_{\text{теор}} = 0,18$) также является $\pi \rightarrow \pi^*$ -переходом и преимущественно происходит с НОМО на LUMO + 2, а также на LUMO и LUMO + 6. Он соответствует переносу электронной плотности преимущественно на нитрогруппы в 4-м и 5-м положениях флуореновых ядер. Переход практически совпадает со второй полосой поглощения в экспериментальном спектре дианиона **2**.

В переходе $S_0 \rightarrow S_8$ (621 нм, $f_{\text{теор}} = 0,09$) доминирующую роль играет переход с НОМО-2 на LUMO. Также примешиваются переходы с НОМО на LUMO + 2, с НОМО на LUMO + 6. Это преимущественно $n \rightarrow \pi^*$ -переход, сопровождающийся переносом электронной плотности с циклопентентрионового фрагмента на нитрогруппы. Переход $S_0 \rightarrow S_9$ (599 нм, $f_{\text{теор}} = 0,24$) также является $n \rightarrow \pi^*$ -переходом (но лишь на 14%) и происходит с участием НОМО – 2, НОМО, LUMO, LUMO + 6. Остальные вклады представлены $\pi-\pi^*$ взаимодействиями. Электронная плотность в переходе $S_0 \rightarrow S_9$ в основном смещается на нитрогруппы.

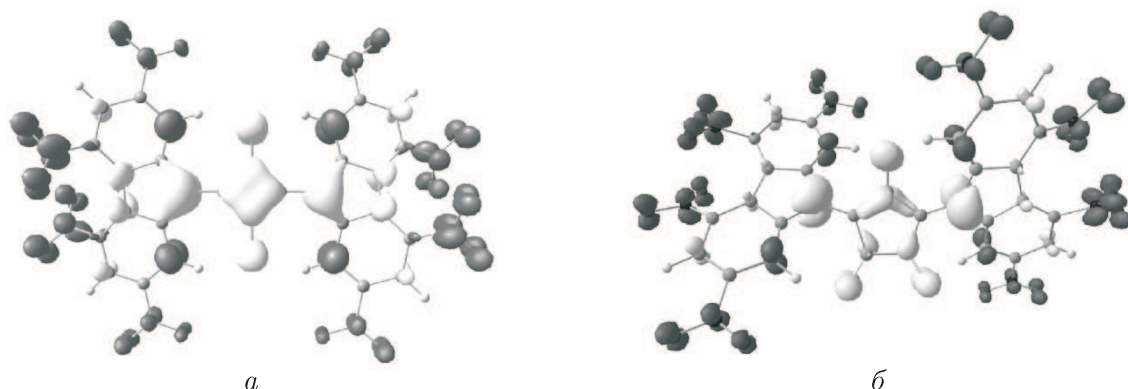


Рис. 2. Изменение электронной плотности красителей **1** (а) и **2** (б) при возбуждении (темный цвет — увеличение, светлый — уменьшение)

Согласно данным квантово-химических расчетов (вопреки эксперименту), следует ожидать, что соединение **2** должно быть окрашено несколько глубже, чем краситель **1**. Однако расчет выполнен для вакуума, а в эксперименте определяющую роль могут играть сольватационные эффекты (что является предметом наших дальнейших исследований). Основываясь на данных расчета, это можно объяснить тем, что молекула первого соединения имеет практически плоское строение, а у последнего — флуореновые ядра вывернуты относительно центрального фрагмента на 26 град. Вследствие этого перенос электронной плотности (в отличие от скварилиевого красителя) осуществляется не на два, а преимущественно на одно из тетранитрофлуореновых ядер (рис. 2).

Экспериментальная часть. Спектры поглощения регистрировали на спектрофотометре “Shimadzu UV-3100” в 1-сантиметровых кюветках при концентрациях растворенного вещества $1 \cdot 10^{-5}$ моль/л. Растворители очищали известными методами [4]. Дихлорметан стабилизировали добавлением 1% абсолютного этанола. Чистоту красителей контролировали с помощью ТСХ (Silufol UV-254, элюент-ацетонитрил). Спектры ^1H ЯМР измерены на спектрометре “Varian VXR-300” (299,945 МГц), внутренний стандарт — ТМС. Спектр ^{13}C ЯМР и двумерные корреляционные спектры зарегистрированы на спектрометре “Bruker-600” (600,133 МГц для протонов и 150,918 МГц для ^{13}C). Температуры плавления измерены в открытом капилляре и не исправлены.

Квантово-химические расчеты соединений **1** и **2** выполнены в программном пакете PC Gamess/Firefly неэмпирическим методом DFT в базисе V3LYP/6-31G (d, p) с предварительной оптимизацией геометрии основного состояния в том же базисе. Расчет электронных переходов выполнен методом TDDFT. При описании расчетных спектров во внимание принимались электронные переходы с силой осциллятора, большей одной десятой интенсивности перехода, и с наибольшей силой осциллятора.

Бис(тетрабутиламмония) 2,4,5,7-тетранитро-9-(2-оксидо-4-оксо-3-(2,4,5,7-тетранитро-9H-флуорен-9-илиден)циклобут-1-енил)-9H-флуорен-9-ид (1). 180 мг 2,4,5,7-тетранитро-9H-флуорена и 30 мг 3,4-дигидроксициклобут-3-ен-1,2-диона растворили в смеси хлоробензол : амиловый спирт (1 : 1) объемом около 30 мл. Прибавили перегнанный пиридин (около 150 мг), через некоторое время еще 80 мг. Кипятили с отгонкой воды и хлоробензола не больше 15 мин. Дали остыть, отфильтровали осадок. Выход: 220 мг (61%).

100 мг растворили в ДМФА и профильтровали, туда же профильтровали насыщенный водно-спиртовой раствор соли тетрабутиламмоний иодида (4 моль соли на 1 моль красителя). Разбавили все водой и спиртом. Поставили в холодильник. На следующий день отфильтровали осадок.

Выход: 120 мг (89%). Т.пл. 232–233 °С. Спектр ^1H ЯМР (Acetone- d_6) δ , м.д.: 0,935 (т, 24H, $J = 7,0$ Гц, $\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$), 1,388 (кв, 16H, $J = 7,0$ Гц, $\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$), 1,779 (квинт, 16H, $J = 7,0$ Гц, $\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$), 3,396 (т, 16H, $J = 7,0$ Гц, $\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$), 8,173 (с, 4H, (3,6) протоны флуорена), 9,335 (с, 4H, (1,8) протоны флуорена).

Бис(триэтиламмония) 2,4,5,7-тетранитро-9-(2-оксидо-4,5-диоксо-3-(2,4,5,7-тетранитро-9H-флуорен-9-илиден)циклопент-1-енил)-9H-флуорен-9-ид (2). 346 мг 2,4,5,7-тетранитро-9H-флуорена и 57 мг 4,5-дигидроксициклопент-4-ен-1,2,3-триона растворили в 5 мл уксусном ангидриде при нагревании. После добавили избыток триэтиламина (150 мг). Продукт выпадает из реакционной смеси сам. Его отфильтровали, промыли холодным эфиром.

Выход: 90%. Т.пл. > 270 °С. Спектр ^1H ЯМР (DMSO- d_6) δ , м.д.: 1,167 (т, 18H, $J = 7,2$ Гц, $\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$), 3,096 (кв, 12H, $J = 7,2$ Гц, $\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$), 8,451 (с, 4H, (3,6) протоны флуорена), 8,879 (уш.с, 2H, N-H), 9,793 (с, 4H, (1,8) протоны флуорена). Спектр ^{13}C ЯМР (DMSO- d_6): 8,7 ($\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$), 45,8 ($\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$), 113,1 ((3,6) C флуорена), 117,0 (флуореновый C(9)), 144,4 ((2,7) C флуорена), 127,8 ((1,8) C флуорена), 140,7 ((3,5) C циклопентанового фрагмента), 142,1 ((8a,9a) C флуорена), 143,0 ((4,5) C флуорена), 122,4 ((4a,4b) C флуорена), 184,5 (C=O), 187,2 (C=O).

1. Keil D., Hartmann H., Reichardt C. Synthesis and spectroscopic characterization of new NIR absorbing (2-thienyl)- and (4-dialkylaminoaryl)-substituted croconic acid dyes // *Liebigs Ann. Chem.* – 1993. – **9**. – P. 935–939.
2. Gerecht B., Kämpchen T., Köhler K. et al. Pseudooxokohlenstoff-Dianionen der C_4 – Reihe mit Dicyanmethylenfunktionen // *Chem. Ber.* – 1984. – **117**. – P. 2714–2729.
3. Fatiadi A. J. Synthesis of 1,3-(dicyanomethylene)croconate salts. New bond-delocalized dianion, “Croconate Violet” // *J. Am. Chem. Soc.* – 1978. – **100**, No 8. – P. 2586–2587.
4. Гордон А., Форд Р. Спутник химика. – Москва: Мир, 1976. – 541 с. – <http://www.wiley.com.ua/WileyCDA/WileyTitle/productCd-0471315907.html>.

Институт органической химии НАН Украины, Киев

Поступило в редакцию 05.09.2011

І. В. Курдюкова, О. О. Іщенко

Діаніонні скварілієвий й кроконієвий барвники на основі тетранітрофлуорену

Синтезовано перші представники діаніонних скварілієвого й кроконієвого барвників на основі 2,4,5,7-тетранітрофлуорену. Досліджено їх спектри поглинання в розчинниках різної полярності. Електронну і стеричну будову синтезованих діаніонів та природу їх електронних переходів у спектрах поглинання проаналізовано за допомогою квантово-хімічних розрахунків методами DFT й TDDFT з базисом B3LYP/6-31G(d,p). Виявлено перший випадок більш глибокого забарвлення скварілієвого барвника в порівнянні з відповідним кроконієвим.

I. V. Kurdyukova, A. A. Ishchenko

Dianionic squarilium and croconium dyes based on tetranitrofluorene

First examples of dianionic squarilium and croconium dyes based on 2,4,5,7-tetranitrofluorene are synthesized. Their absorption spectra are investigated in solvents of different polarities. The electronic and steric structures of the synthesized dianions and the nature of their electronic transition in absorption spectra with the help of the quantum chemical calculations by the DFT and TDDFT methods with basis B3LYP/6-31G (d,p) are analyzed. The first case of a deeper colouring of squarilium dyes in comparison with the corresponding croconium dyes is revealed.