

---

doi: <https://doi.org/10.15407/dopovidi2017.12.090>

УДК 547.812; 547.59; 535.661; 547.316; 535.34

**В.В. Курдюков, А.И. Толмачев**

Институт органической химии НАН Украины, Киев

E-mail: KonRest@ukr.net

## **Полиметиновые красители на основе пирилиевых солей, содержащих в четвертом положении ненасыщенные циклические группировки**

*Представлено членом-корреспондентом НАН Украины А.А. Ищенко*

*Синтезированы 2,6-дифенилзамещенные пирилиевые соли, содержащие в четвертом положении пирилиевого ядра циклическую группировку с сопряженной с ним двойной связью. Показана возможность синтеза красителей по метиленовой группе, соседней с двойной связью. Исследованы спектральные свойства синтезированных красителей в растворителях различной полярности.*

**Ключевые слова:** 1,5-дикетоны, пирилиевые соли, циклические группировки, полиметиновая цепь, красители-стирилы, дикарбоцианины, тетракарбоцианины.

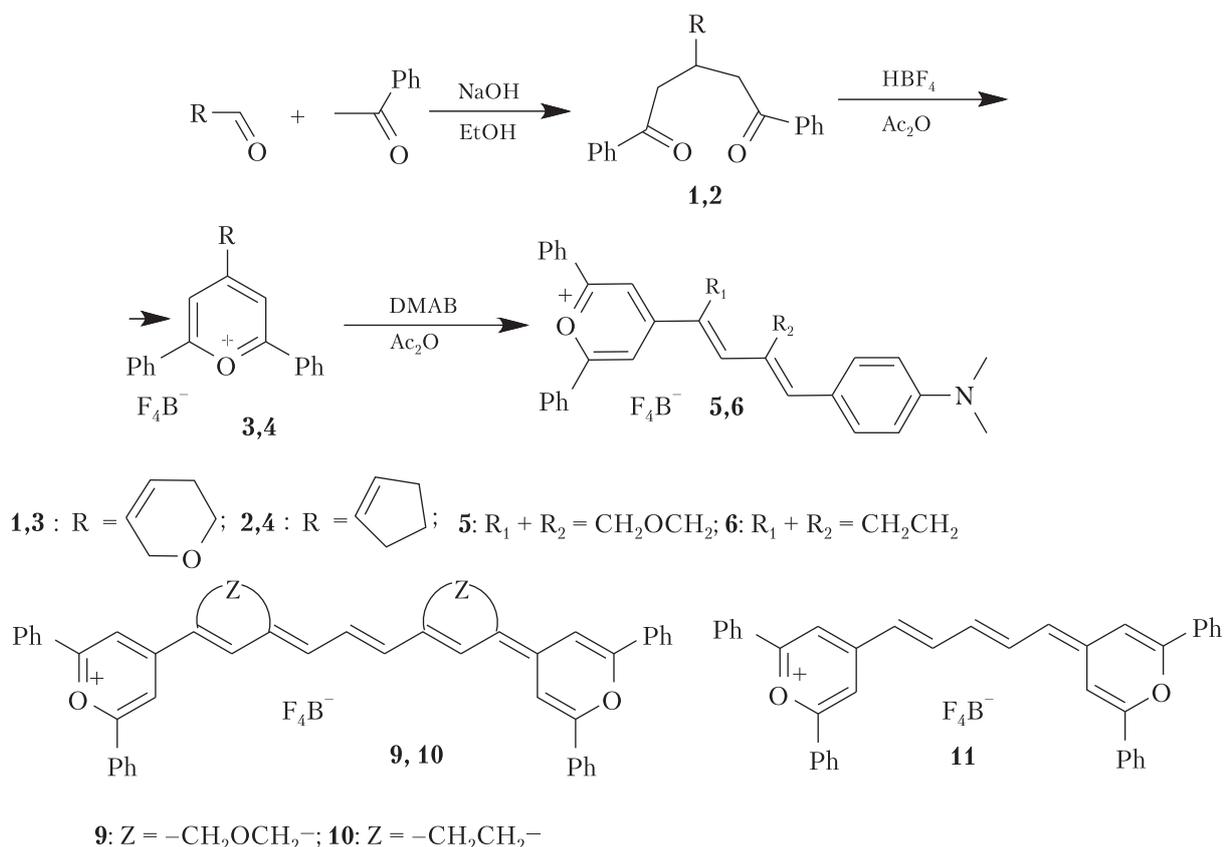
Соли пирилия известны уже более ста лет. До настоящего времени разработано большое количество методов синтеза пирилиевых солей. Значительная часть из них обобщена и систематизирована в обзорах [1, 2]. Соли, способные к цианиновым конденсациям с образованием красителей, содержат во втором, четвертом или шестом положении пирилиевого цикла алкильные группы, либо метиленовые группы, являющиеся частью насыщенной циклической группировки замкнутой на второе и третье либо третье и четвертое положение пирилиевого ядра. Более 60 лет назад Д. Хезельтайном были синтезированы четвертичные соли на основе ядер бензотиазолия, бензоксазолия, бензселенозолия, содержащие во втором положении заместители с двойными связями, и на их основе получены симметричные и несимметричные красители с наибольшей длиной полиметиновой цепи [3]. Соединений пирилия, содержащих непредельные заместители, способные к цианиновым конденсациям, описано ранее не было.

Цель настоящего исследования — синтез 2,6-дифенилзамещенных пирилиевых солей, содержащих в четвертом положении пирилиевого ядра циклическую группировку с сопряженной с ним двойной связью, и изучение возможности синтеза красителей конденсацией по метиленовой группе, соседней с двойной связью. Для этого были синтезированы 1,5-дикетоны **1** и **2** из ацетофенона и 5,6-дигидро-2Н-пиран-3-карбальдегида [4] и циклопент-

© В.В. Курдюков, А.И. Толмачев, 2017

1-енкарбальдегида [5] соответственно. Выходы дикетонов **1** и **2** невысоки (около 20 %). Пирилиевые соли **3** и **4** синтезированы из соответствующих 1,5-дикетонов **1** и **2** взаимодействием с  $\text{HBF}_4$  в уксусном ангидриде с удовлетворительными выходами (схема). При конденсации полученных пирилиевых солей **3** и **4** с 4-диметиламинобензальдегидом (DMAB) в уксусном ангидриде синтезированы красители **5** и **6**. Для сравнения спектральных характеристик полученных красителей был синтезирован известный ранее краситель **7** [6] с той же длиной полиметиновой цепи из тетрафторбората 2,6-дифенил-4-метилпирилия и 4-диметиламинокоричного альдегида и краситель **8** [7] из тетрафторбората 2,6-дифенил-4-метилпирилия и 4-диметиламинобензальдегида. Красители **5** и **6** отличаются от красителя **7** наличием в цепи сопряжения циклических группировок, а от красителя **8** еще и длиной полиметиновой цепи.

При взаимодействии солей **3** и **4** с хлоридом N-(3-(фениламино)аллилиден)фениламония в уксусном ангидриде в присутствии безводного ацетата натрия синтезированы симметричные тетракарбоцианины **9** и **10**. При конденсации с этим же реагентом тетрафторбората 2,6-дифенил-4-метилпирилия образуется дикарбоцианин **11** [8, 9].



При сравнении спектральных характеристик синтезированных красителей **5** и **6** с характеристиками описанных ранее красителей **7** и **8** (Таблица) видно, что первые окрашены глубже красителя **7** (с той же длиной полиметиновой цепи) на 11 и 39 нм соответственно в хлористом метиле и несколько меньшими значениями в ацетонитриле. Это согласуется с

правилом Ферстера–Дьюара–Нотта. Но если сравнивать их с красителем **8**, полученным конденсацией 4-метилзамещенной пирилиевои соли с тем же альдегидом, что и красители **5** и **6**, то углубление составит 96 и 134 нм соответственно в  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  и 84 и 112 нм в ацетонитриле. Симметричные красители **9** и **10** являются дивинилогами красителя **11** и окрашены в хлористом метиле на 278 и 370 нм глубже, что обусловлено большей длиной полиметиновой цепи и наличием в ней циклических группировок.

Проведенный квантово-химический расчет зарядов на атомах катионов солей **3** и **4**, а также катиона 2,6-дифенил-4-метилпирилия показал, что заряды на аллильных метиленовых группах катионов солей **3** и **4** (+0,057 и +0,044 соответственно) приблизительно вдвое меньше заряда на метильной группе (+0,105). Это обуславливает значительно меньшую реакционную способность солей **3** и **4** при конденсациях с электрофильными реагентами, чем соли 2,6-дифенил-4-метилпирилия.

Таким образом, полученные пирилиевые соли **3** и **4** могут использоваться в цианиновых конденсациях по аллильному положению неопределенного циклического заместителя в четвертом положении пирилиевого ядра с образованием пирилоцианинов, имеющих более длинную полиметиновую цепь и, соответственно, глубокое поглощение при конденсации с теми же реагентами, что и пирилиевые соли с алкильными группами в четвертом положении цикла.

**Экспериментальная часть.**  $^1\text{H}$  ЯМР спектры были зарегистрированы в растворах  $\text{CDCl}_3$  (для дикетонов),  $\text{CD}_3\text{CN}$  (для солей пирилия) и  $\text{DMSO}-d_6$  (для красителей-стирилов) на спектрометре Varian VXR-300 с рабочей частотой 299,9 МГц, внутренний стандарт — ТМС. Хром-масс-спектры получены на приборе Agilent 110\DAD\HSD\VLG\ 119562. Тонко-слойная хроматография проводилась на пластинках Silufol UV-254 с использованием смеси бензол–хлороформ (9:1) в качестве элюента для 1,5-дикетонов и хлороформ–метанол

#### Спектральные характеристики синтезированных красителей

Краситель	Растворитель	$\lambda_{\text{max}}$ , нм	$\varepsilon \cdot 10^{-4}$ , л · см <sup>-1</sup> · моль <sup>-1</sup>
<b>5</b>	$\text{CH}_2\text{Cl}_2$	408, 752	2,02; 9,97
	$\text{CH}_3\text{CN}$	400, 712	2,23; 6,56
<b>6</b>	$\text{CH}_2\text{Cl}_2$	408, 790	2,08; 11,76
	$\text{CH}_3\text{CN}$	402, 740	2,29; 7,78
<b>7</b>	$\text{CH}_2\text{Cl}_2$	405, 741	2,49; 13,71
	$\text{CH}_3\text{CN}$	398, 704	2,52; 9,29
<b>8</b>	$\text{CH}_2\text{Cl}_2$	394, 656	2,19; 11,74
	$\text{CH}_3\text{CN}$	388, 630	2,18; 9,81
<b>9</b>	$\text{CH}_2\text{Cl}_2$	467, 965, 1084	3,16; 9,64; 24,18
	$\text{CH}_3\text{CN}$	426, 940, 1060	2,57; 6,34; 6,90
<b>10</b>	$\text{CH}_2\text{Cl}_2$	408, 1025(плечо), 1176	2,49; 8,14; 23,83
	$\text{CH}_3\text{CN}$	407, 1003, 1148	2,68; 7,82; 8,49
<b>11</b>	$\text{CH}_2\text{Cl}_2$	806	31,62
	$\text{CH}_3\text{CN}$	722, 792	8,06; 24,34

(95 : 5) для красителей. Электронные спектры измерены на спектрофотометре Shimadzu UV-3100 в 1-см кюветах при концентрациях растворенного вещества  $2 \cdot 10^{-5}$  моль/л в хлористом метиле и ацетонитриле для стирилов и  $1 \cdot 10^{-5}$  моль/л для тетракарбоцианинов. Квантово-химический расчет зарядов на атомах катионов солей **3** и **4**, а также катиона 2,6-дифенил-4-метилпирилия выполнялся в программном пакете Gaussian-09 методом DFT/V3LYP с базисом 6-31G(d,p) [10]. Оптимизация геометрии проводилась тем же методом.

**3-(5,6-дигидро-2Н-пиран-3-ил)-1,5-дифенилпентан-1,5-дион (1)**. К смеси 66 г (0,55 моль) ацетофенона в 50 мл этанола и 0,69 г (0,017 моль) растертого в порошок едкого натра при 70 °С и перемешивании прибавляют по каплям в течение 5 ч 19 г (0,17 моль) 5,6-дигидро-2Н-пиран-3-карбальдегида в 5 мл этанола. Смесь выдерживают при этой температуре 1 ч, охлаждают и нейтрализуют 0,1 N раствором серной кислоты до pH ~ 5–6. Масло отделяют, из водного слоя под уменьшенным давлением удаляют этанол и остаток экстрагируют эфиром. Органические слои объединяют, промывают водой, сушат безводным поташом. Сначала удаляют эфир, затем в вакууме удаляют избыток ацетофенона, как можно более полно. К остатку прибавляют метанол, кипятят, фильтруют. После стояния 12 ч при 0 °С выпавший осадок отделяют, промывают холодным метанолом, высушивают. Выход: 5,1 г. Маточный раствор упаривают, масло экстрагируют кипящим *n*-гексаном (3 × 100 мл). После выдерживания гексановых вытяжек 12 ч при –18 °С осадок отфильтровывают, промывают охлажденным до –18 °С метил-*трет*-бутиловым эфиром, сушат. Общий выход после перекристаллизации из *n*-гексана с активированным углем 11,9 г (21 %). Бесцветные иглы. Т. пл. 95–97 °С. Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (300 МГц в CDCl<sub>3</sub>), δ, м. д. (*J*, Гц): 2,05–2,08 (2H, м, CH<sub>2</sub>CH=CH); 3,09–3,29 (5H, м, CH, CH<sub>2</sub>CO); 3,69 (2H, т, *J* = 6,0, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O); 4,17 (2H, д, *J* = 1,5, CCH<sub>2</sub>O); 5,63 (1H, с, HC=C); 7,49 (4H, т, *J* = 7,5, 3,5-Ar-H); 7,58 (2H, т, *J* = 7,5, 4-Ar-H); 7,99 (4H, д, *J* = 7,5, 2,6-Ar-H), масс-спектр, *m/z* = 335, [M+H]<sup>+</sup>. Найдено, %: C 78,89; H 6,57. Вычислено для C<sub>22</sub>H<sub>22</sub>O<sub>3</sub>, %: C 79,02; H 6,63.

**3-(Циклопент-1-ен-1-ил)-1,5-дифенилпентан-1,5-дион (2)** синтезируют и очищают аналогично дикетону **1** из циклопентен-1-карбальдегида. Выход: 9,5 г (19 %). Т. пл. 71–73 °С. Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (300 МГц в CDCl<sub>3</sub>), δ, м. д. (*J*, Гц): 1,77–1,88 (2H, м, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>); 2,22–2,36 (4H, м, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>); 3,15–3,33 (4H, м, CH<sub>2</sub>CO); 3,58–3,68 (1H, м, CH<sub>2</sub>CHCH<sub>2</sub>); 5,37 (1H, с, HC=C); 7,49 (4H, д, *J* = 7,5, 3,5-Ar-H); 7,58 (2H, т, *J* = 7,5, 4-Ar-H); 8,00 (4H, д, *J* = 7,5, 2,6-Ar-H). Масс-спектр, *m/z* = 319, [M+H]<sup>+</sup>. Найдено, %: C 82,80; H 6,87. Вычислено для C<sub>22</sub>H<sub>22</sub>O<sub>2</sub>, %: C 82,99; H 6,96.

**2',6'-Дифенил-5,6-дигидро-2Н-[3,4'-бипир]-1-илия тетрафторборат (3)**. К раствору 2,0 г (6 ммоль) 1,5-дикетона **1** в 10 мл уксусного ангидрида при 0–5 °С прибавляют по каплям 2 мл 50 %-й HBF<sub>4</sub>. Смесь перемешивают при 0 °С 1 ч и разбавляют диэтиловым эфиром. Выход 1,1 г (46 %). Т. пл. 129–133 °С (НОАс). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (300 МГц в CD<sub>3</sub>CN), δ, м. д. (*J*, Гц): 2,59–2,65 (2H, м, CH<sub>2</sub>CH=CH); 3,89 (2H, т, *J* = 5,1, CH<sub>2</sub>O); 4,70 (2H, д, *J* = 1,2, CH<sub>2</sub>O); 7,72–7,88 (7H, м, Ar-H, HC=C); 8,22 (2H, с, 3,5-H); 8,35 (4H, д, *J* = 8,1, Ar-H). УФ спектр (CH<sub>3</sub>CN), λ<sub>max</sub>, нм, (ε · 10<sup>-4</sup>): 275 (1,45); 394 (1,99). Найдено, %: C 65,48; H 4,65. Вычислено для C<sub>22</sub>H<sub>19</sub>BF<sub>4</sub>O<sub>2</sub>, %: C 65,70; H 4,76.

**4-(Циклопент-1-ен-1-ил)2,6-дифенилпирилия тетрафторборат (4)** синтезируют и очищают аналогично соли **3** из 1,5-дикетона **2**. Выход (40 %). Т. пл. 185–187 °С. Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (300 МГц в CD<sub>3</sub>CN), δ, м. д. (*J*, Гц): 1,86–1,94 (2H, м, CH<sub>2</sub>); 2,18–2,25 (2H, м, CH<sub>2</sub>); 2,86–

3,06 (2H, м,  $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}$ ); 7,75–7,91 (7H, м, Ar-H,  $\text{HC}=\text{C}$ ); 8,33–8,42 (6H, м, Ar-H, 3,5-H). УФ спектр ( $\text{CH}_3\text{CN}$ ),  $\lambda_{\text{max}}$ , нм ( $\varepsilon \cdot 10^{-4}$ ): 276 (1,56); 392 (1,87). Найдено, %: С 68,39; Н 5,00. Вычислено для  $\text{C}_{22}\text{H}_{19}\text{BF}_4\text{O}$ , %: С 68,42; Н 4,96.

**5-(4-(Диметиламино)бензилиден)-2',6'-дифенил-5,6-дигидро-2H-[3,4'-бипир]-1'-илия тетрафторборат (5)**. Смесь 200 мг (0,5 ммоль) соли **3** и 79 мг (0,53 ммоль) 4-диметиламинобензальдегида в 3 мл уксусного ангидрида нагревают при кипении 5 мин. После охлаждения краситель осаждают эфиром. Для очистки кристаллизуют из смеси уксусный ангидрид–уксусная кислота–этанол (1:2:2). Выход 130 мг (50 %). Т. пл. 205–207 °С. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  (300 МГц в  $\text{DMSO}-d_6$ ),  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 3,05 (6H, с,  $\text{NCH}_3$ ); 4,78 (2H, с,  $\text{CH}_2\text{O}$ ); 4,82 (2H, с,  $\text{CH}_2\text{O}$ ); 6,79 (2H, д,  $J=9,0$ , Ar-H); 7,14 (1H, с, H-цепи); 7,33 (2H, д,  $J=8,4$ , Ar-H); 7,68–7,80 (6H, м, Ar-H); 8,28 (2H, с, 3,5-H); 8,37 (4H, д,  $J=7,2$ , Ar-H); 8,55 (1H, с, H-цепи). Найдено, %: С 69,49; Н 5,25; N 2,55. Вычислено для  $\text{C}_{31}\text{H}_{28}\text{BF}_4\text{NO}_2$ , %: С 69,81; Н 5,29; N 2,63.

**4-(3-(4-Диметиламино)бензилиден)циклопент-1-ен-1ил)-2,6-дифенилпирилия тетрафторборат (6)**. Смесь 100 мг (0,26 ммоль) соли **4** и 40 мг (0,27 ммоль) 4-диметиламинобензальдегида в 1,5 мл уксусного ангидрида нагревают при кипении 5 мин. После охлаждения краситель отфильтровывают, промывают уксусной кислотой, эфиром. Выход 60 мг (45 %). Т. пл. 242–244 °С. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  (300 МГц в  $\text{DMSO}-d_6$ ),  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 2,98 (6H, с,  $\text{NCH}_3$ ); 3,05–3,16 (4H, м,  $\text{CH}_2$ ); 6,95 (2H, д,  $J=9,3$ , Ar-H); 7,16 (1H, с, H-цепи); 7,48 (2H, д,  $J=8,4$ , Ar-H); 7,68–7,80 (6H, м, Ar-H); 8,22 (2H, с, 3,5-H); 8,30–8,39 (4H, м, Ar-H); 8,50 (1H, с, H-цепи). Найдено, %: С 71,68; Н 5,45; N 2,60. Вычислено для  $\text{C}_{31}\text{H}_{28}\text{BF}_4\text{NO}$ , %: С 71,97; Н 5,46; N 2,71.

**5-(3-(2',6'-дифенил-2H,6H-[3,4'-бипиранилиден]-5-ил)аллилиден)-2',6'-дифенил-5,6-дигидро-2H-[3,4'-бипир]-1'-илия тетрафторборат (9)**. Смесь 201 мг (0,5 ммоль) соли **3**, 65 мг (0,25 ммоль) N-(3-(фениламино)аллилиден)фениламмония хлорида и 41 мг (0,5 ммоль) безводного ацетата натрия в 1,2 мл уксусного ангидрида нагревают при кипении 5 мин и оставляют при комнатной температуре на 4 ч. Выпавший краситель отфильтровывают, промывают уксусным ангидридом, водой, уксусной кислотой и эфиром. Выход: 49 мг (26 %). Т. разл. 181–182 °С. Найдено, %: С 74,77; Н 4,86. Вычислено для  $\text{C}_{47}\text{H}_{37}\text{BF}_4\text{O}_4$ , %: С 75,01; Н 4,96.

**4-(3-(3-(3-(2,6-дифенил-4H-пиран-4-илиден)циклопент-1-ен-1ил)-2,6-дифенилпирилия тетрафторборат (10)**. Смесь 193 мг (0,5 ммоль) соли **4**, 65 мг (0,25 ммоль) N-(3-(фениламино)аллилиден)фениламмония хлорида, 41 мг (0,5 ммоль) безводного ацетата натрия в 1,2 мл уксусного ангидрида нагревают при кипении 45–50 с и охлаждают ледяной водой и оставляют при 6 °С на 12 ч. Выпавший краситель отфильтровывают, промывают уксусным ангидридом, водой, горячей уксусной кислотой и эфиром. Выход: 25 мг (14 %). Т. разл. 185–187 °С. Найдено, %: С 78,05; Н 5,03. Вычислено для  $\text{C}_{47}\text{H}_{37}\text{BF}_4\text{O}_2$ , %: С 78,34; Н 5,18.

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Balaban A.T., Schroth W., Fischer G. Pyrylium Salts Part I. Syntheses. *Adv. Heterocycl. Chem.* 1969. **10**. P. 241–326.
2. Balaban A.T., Dinculescu A., Dorofeenko G.N., Fischer G.W., Koblik A.V., Mezheritskii V.V., Schroth W. Pyrylium Salts: Synthesis, Reaction, and Physical Properties. New York: Acad. Press, 1982. 434 p.

3. Quaternary salts and method of preparation: pat. 2756227 US. Publ. 24.07.1956.
4. Preparation of 3-formyl-5,6-dihydro-2H-pyran: pat. 4532337 US. Publ. 30.07.1985.5.
5. Ohfusa T., Nishida A. Reactivity and stereoselectivity of the Diels–Alder reaction using cyclic dienophiles and siloxyaminobutadienes. *Tetrahedron*. 2011. **67**. P. 1893–1906. doi: <https://doi.org/10.1016/j.tet.2011.01.019>
6. Wizinger R., Ulrich P. Über Thiopyrylocyanine. *Helv. Chim. Acta*. 1956. **39**, Iss. 1. P. 217–222. doi: <https://doi.org/10.1002/hlca.19560390125>
7. Wizinger R., Ulrich P. Zur Kenntnis der Thiopyryliumsalze. *Helv. Chim. Acta*. 1956. **39**, Iss. 1. P. 207–216. doi: <https://doi.org/10.1002/hlca.19560390124>
8. Толмачев А.И., Деревянко Н.А., Карабан Е.Ф., Кудинова М.А. Пирилоцианины. VI. Превращение пирило-4-цианинов в пирило-4-цианины. *Химия гетероцикл. соединений*. 1975. № 5. С. 612–616.
9. Кудинова М.А., Деревянко Н.А., Дядюша Г.Г., Ищенко А.А., Толмачев А.И. Пирилоцианины. 11. Симметричные тетрафенилзамещенные пирило-2-цианины. *Химия гетероцикл. соединений*. 1980. № 7. С. 898–902.
10. 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., Jr., Peralta J.E., Ogliaro F., Bearpark M., Heyd J.J., Brothers E., Kudin K.N., Staroverov V.N., Kobayashi 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.

Поступило в редакцию 05.07.2017

## REFERENCES

1. Balaban, A.T., Schroth, W. & Fischer, G. (1969). Pyrylium Salts Part I. Syntheses. *Adv. Heterocycl. Chem.*, 10, pp. 241-326.
2. Balaban, A. T., Dinculescu, A., Dorofeenko, G. N., Fischer, G. W., Koblik, A. V., Mezheritskii, V. V. & Schroth, W. (1982). *Pyrylium Salts: Synthesis, Reaction, and Physical Properties*. New York: Acad. Press.
3. Pat. 2756227 US. Quaternary salts and method of preparation, Heseltine, D.W. Publ. 24.07.1956.
4. Pat. 4532337 US. Preparation of 3-formyl-5,6-dihydro-2H-pyran, Eckhardt, H., Halbritter, K., Goetz, N., Heilen, G. Publ. 30.07.1985.
5. Ohfusa, T. & Nishida, A. (2011). Reactivity and stereoselectivity of the Diels Alder reaction using cyclic dienophiles and siloxyaminobutadienes. *Tetrahedron*, 67, pp. 1893-1906. doi: <https://doi.org/10.1016/j.tet.2011.01.019>
6. Wizinger, R. & Ulrich, P. (1956). Über Thiopyrylocyanine. *Helv. Chim. Acta.*, 39, Iss. 1, pp. 217-222. doi: <https://doi.org/10.1002/hlca.19560390125>
7. Wizinger, R. & Ulrich, P. (1956). Zur Kenntnis der Thiopyryliumsalze. *Helv. Chim. Acta.*, 39, Iss. 1, pp. 207-216. doi: <https://doi.org/10.1002/hlca.19560390124>
8. Tolmachev, A. I., Derevyanko, N. A., Karaban, E. F. & Kudinova, M. A. (1975). Pyrylocyanines VI. Conversion of 4-pyrylocyanines to 4-pyridocyanines. *Chemistry of Heterocyclic Compounds*, 11, No. 5, pp. 534-538.
9. Kudinova, M. A., Derevyanko, N. A., Dyadyusha, G. G., Ishchenko, A. A. & Tolmachev, A. I. (1980). Pyrylocyanines. 11. Symmetrical tetraphenyl-substituted pyrylo-2-cyanines *Chemistry of Heterocyclic Compounds*, 16, No. 7, pp. 691-695.
10. 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., Jr., Peralta, J. E., Ogliaro, F., Bearpark, M., Heyd, J. J., Brothers, E., Kudin, K. N., Staroverov, V. N., Kobayashi, 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. (2009). Gaussian 09, Revision D.01. Gaussian, Inc., Wallingford, CT.

Received 05.07.2017

*V.V. Kurdyukov, O.I. Tolmachev*

Інститут органічної хімії НАН України, Київ

E-mail: KonRest@ukr.net

#### ПОЛІМЕТИНОВІ БАРВНИКИ НА ОСНОВІ ПІРИЛІЄВИХ СОЛЕЙ, ЩО МІСТЯТЬ У ЧЕТВЕРТОМУ ПОЛОЖЕННІ НЕНАСИЧЕНІ ЦИКЛІЧНІ УГРУПОВАННЯ

Синтезовано 2,6-дифенілзаміщені пірилієві солі, що містять у четвертому положенні пірилієвого ядра циклічне угруповання зі спряженим з ним подвійним зв'язком. Показано можливість синтезу барвників на основі цих солей конденсацією по алільній метиленовій групі. Досліджено спектральні властивості синтезованих барвників у розчинниках різної полярності.

**Ключові слова:** 1,5-дикетони, пірилієві солі, циклічні угруповання, поліметиновий ланцюг, барвники-стири-ли, дикарбоціаніни, тетракарбоціаніни.

*V.V. Kurdyukov, A.I. Tolmachev*

Institute of Organic Chemistry of the NAS of Ukraine, Kiev

E-mail: KonRest@ukr.net

#### POLYMETHINE DYES BASED ON PYRYLIUM SALTS WITH UNSATURATED CYCLIC GROUPS IN THE 4-POSITION

2,6-Diphenyl-substituted pyrylium salts containing unsaturated cyclic groups are synthesized. They are shown to be feasible precursors for the synthesis of symmetric and unsymmetric dyes. The spectral properties of synthesized dyes are studied in solvents of different polarities.

**Keywords:** 1,5-diketones, pyrylium salts, cyclic groups, polymethine chain, styryl dyes, dicarbocyanines, tetracarbo-cyanines.