

1. Туркевич М. М., Концевич Л. С., Петличная Л. И. 3-Аминороданин и его производные.— 36. наук. праць Львів. мед. ін-ту, 1963, т. 24, с. 22—28.
2. Шпилева И. С., Микитенко Е. К., Романов Н. Н. Масс-спектрометрическое исследование 3-[N-(α -алкилтио)алкилиден]амино-2-тиоксотиазолидинонов.— Укр. хим. журн., 1983, 49, № 10, с. 1103—1105.
3. Wolkoff P., Hammerum S. The mass spectra of some simple phenylhydrazides and re-examination of the fragmentations of phenylhydrazine.— Org. Mass. Spectrom., 1976, 11, N 4, p. 375—382.
4. Shapiro R. H., Serun J. W., Duffield A. M. Mass-spectrometric and thermal fragmentation of 1-substituted-3-phenyl-2-thioureas.— J. Org. Chem., 1968, 33, N 1, p. 243—250.

Ин-т орган. химии АН УССР,
Киев

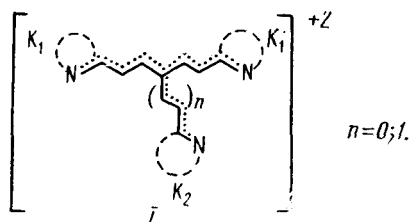
Поступила 06.06.84

УДК 547.789.6.07:541.651

ПРИРОДА ПОЛОС ПОГЛОЩЕНИЯ ЦИАНИНОВЫХ КРАСИТЕЛЕЙ С ТРЕМЯ КОНЦЕВЫМИ ОСТАТКАМИ

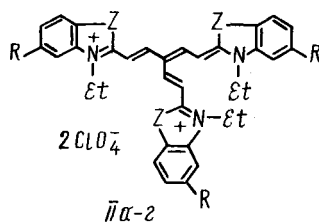
Ю. Л. Брикс, А. Д. Качковский, А. И. Толмачев

Анализ спектров поглощения и электронного строения обычных цианиновых красителей с двумя концевыми группами показал, что их окраска обусловлена первым π — π^* -переходом, локализованным в основном в полиметиновой цепи [1, 2]. В видимой части спектров таких красителей наблюдается, как правило, одна высокоинтенсивная полоса поглощения — полиметиновая *P*-полоса. Электронные спектры усложняются в случае красителей типа I, содержащих три концевых группировки:



Ранее нами были исследованы спектры поглощения красителей подобного строения, где $n=0$ [3]. В спектре в области 400—900 нм наблюдали две полосы поглощения. Квантово-химический анализ показал, что в красителях такого типа один из электронных переходов локализован вдоль длинной полиметиновой цепи хромофора и по своей природе аналогичен первому переходу в двухъядерных красителях. Второй переход обусловлен переносом электронной плотности с полиметиновой цепи на остаток K_2 . Этот переход с уменьшением сопряжения между ядром K_2 и полиметиновой цепью при увеличении пространственных затруднений становится похожим на электронные переходы с переносом заряда (*CT*-полоса). При больших нарушениях компланарности эта полоса может оказаться в более длинноволновой части спектра, чем полоса первого перехода.

В случае симметричных трехъядерных красителей II а—г



а — $Z=S$, $R=H$; б — $Z=(CH=CH)$, $R=H$; в — $Z=C(CH_3)_2$, $R=H$ ($N-Me$); г — $Z=NPh$, $R=CN$, первые два перехода должны быть вырож-

дены. Вырожденной является нижняя вакантная молекулярная орбиталь. В видимой части спектров таких красителей, синтезированных нами на основе триформилметана по известному методу [4], наблюдается одна полоса, которая несколько уширена по сравнению с длинноволновыми полосами соответствующих симметричных двухъядерных красителей (рис. 1). Из данных квантово-химического расчета молекулы II а

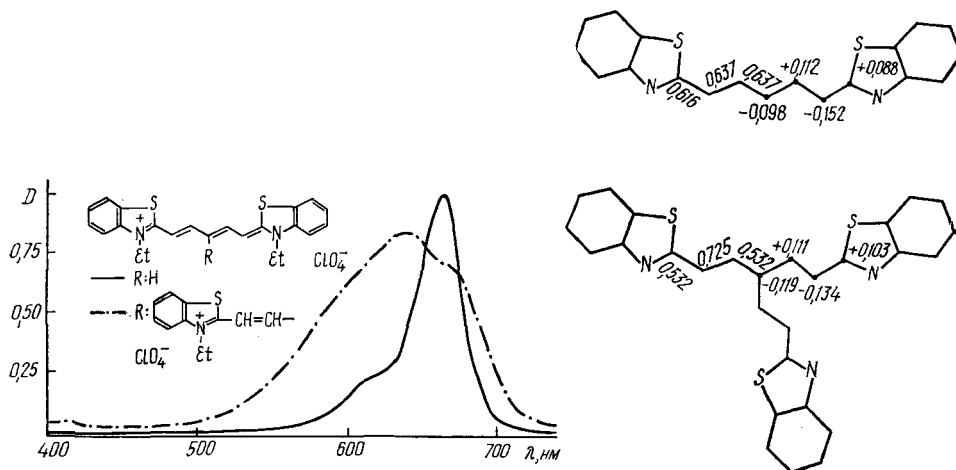
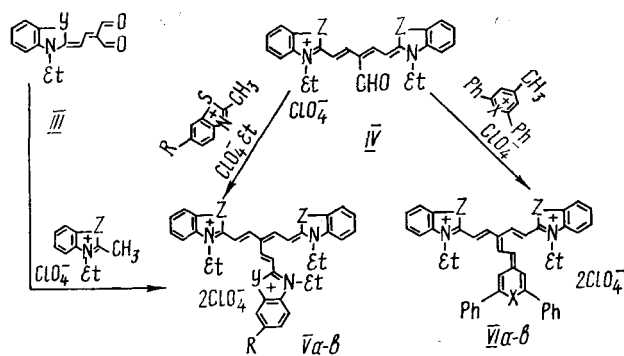


Рис. 1. Спектры поглощения симметричных тиадикарбоцианинов с двумя и тремя концевыми остатками

Рис. 2. Порядки π -связей в полиметиновой цепи и π -заряды в основном состоянии, вычисленные в ППП-приближении

и незамещенного тиадикарбоцианина (рис. 2) следует, что в трехъядерном красителе альтернирование порядков связей в его полиметиновой цепи увеличено. Этот факт, свидетельствующий об увеличении электронно-колебательных взаимодействий, наряду с возможным изменением конформационного равновесия, является, по-видимому, одной из причин такого уширения.

Необходимо было исследовать несимметричные трехъядерные красители ($K_1 \neq K_2$, $n=1$), когда вырождение уровней может сниматься и энергии первых двух переходов, следовательно, становятся различными, что и должно проявиться в спектрах поглощения. Несимметричные трехъядерные красители V а—в и VI а—в были получены конденсацией γ -формилзамещенных тиа- и хино-2-дикарбоцианинов IV с четвертичными солями 2-метилзамещенных гетероциклов, а также с 4-метил-2,6-дифенилпирилий и 4-метил-2,6-дифенилтиопирилий перхлоратами в уксусном ангидриде:



V: а—Z=S, Y=S, R=NO₂; б—Z=S, Y=(CH=CH), R=H; в—Z=(CH=CH), Y=S, R=H. VI: а—Z=S, X=O; б—Z=S, X=S; в—Z=(CH=CH), X=O.

Красители V а—в, содержащие в качестве концевых остатков ядра бензотиазола или хинолина-2, имеют форму полос, подобную симметричным красителям II а—б, то есть первые два перехода в спектре еще не проявляются в виде отдельных полос (рис. 3, а). Хотя ядра хинолина и бензотиазола отличаются по электронодонорности (56 и 47° соответственно), однако разность их эффективных длин L сравнительно невелика (3,62 и 3,06 соответственно) [5]. Поэтому расщепления полосы не происходит, а наблюдается только ее смещение. Так, для красителя

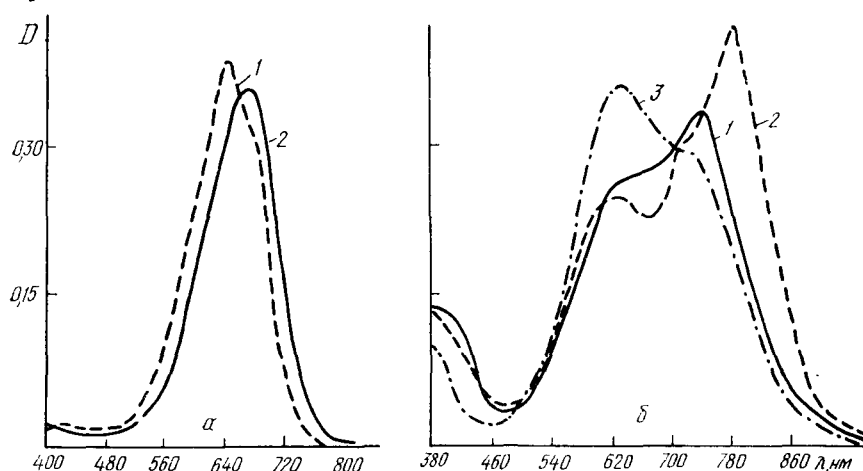
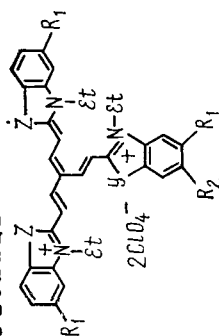


Рис. 3. Спектры поглощения несимметричных полиметиновых красителей с тремя концевыми остатками. а — Концевые остатки мало различаются по эффективной длине L : 1 — V б; 2 — V в. б — Один из концевых остатков сильно отличается по эффективной длине L : 1 — VI а; 2 — VI б; 3 — VI в

V б, содержащего два ядра бензотиазола и одно ядро хинолина, $\lambda_{\text{макс}} = 640$ нм, а для красителя V в, содержащего два ядра хинолина и одно ядро бензотиазола, $\lambda_{\text{макс}} = 680$ нм (CH_3OH) (рис. 3, а).

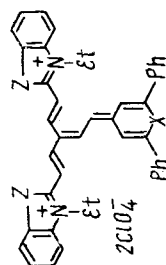
Следовало ожидать, что при значительном изменении величины L одной из концевых групп станет возможным раздвижение полос, соответствующих разным переходам. Для проверки этого нами были синтезированы красители VI а—в, содержащие в качестве одной из концевых групп пирилиевые и тиапирилиевые ядра. Вычисления показывают, что L таких ядер значительно больше аналогичной величины для бензотиазольного или хинолинового: 6,06 для пирилиевого ядра и 7,23 для тиопирилиевого ядра. Это согласуется с известными экспериментальными данными о том, что пирилоцианины и их гетероаналоги поглощают значительно глубже, чем тиа- или хиноцианины при одинаковой длине полиметиновой цепи [6]. Из рис. 3, б видно, что в спектрах поглощения красителей VI а—в действительно наблюдается по два максимума. Для красителя VI а $\lambda_{\text{макс}}^1 = 628$ нм ($\epsilon \cdot 10^{-4} = 5,1$) и $\lambda_{\text{макс}}^2 = 730$ нм ($\epsilon \cdot 10^{-4} = 6,7$). Эти максимумы отвечают именно двум электронным переходам, а не являются проявлением колебательной структуры, поскольку расстояние между ними увеличивается при переходе от красителя VI а с пирилиевым ядром ($\Delta\nu = 2225$ см $^{-1}$) к красителю VI б, содержащему остаток тиопирилия, обладающий большей эффективной длиной ($\Delta\nu = 3309$ см $^{-1}$). О правильности такой трактовки говорит также тот факт, что расстояние между наблюдаемыми максимумами значительно больше, чем в случае проявления колебательной структуры (1200 см $^{-1}$ [1]). Замена остатков бензотиазола на хинолиновые VI в приводит к значительному изменению первой и второй полос, причем более интенсивной становится коротковолновая, а длинноволновая проявляется в виде перегиба: $\lambda_{\text{макс}}^1 = 635$ нм ($\epsilon \cdot 10^{-4} = 7,1$), $\lambda_{\text{макс}}^2 = 730$ нм ($\epsilon \cdot 10^{-4} = 5,8$).

Таким образом, в симметричных трехъядерных красителях существуют два вырожденных перехода и в спектрах поглощения наблюда-



Соединение	Z	Y	R ₁	R ₂	Выход, %	Т. пл., °С (растворитель для кристаллизации)	λ _{макс} , нм (ε · 10 ⁻⁴)		Найдено, %			Вычислено, %		
							CH ₂ Cl ₂	CH ₃ CN	Cl	N	S	Cl	N	S
IIa	S	S	H	H	38	280 (CH ₃ CN)	638	636 (11,0)	9,0	5,3	12,1	9,1	5,4	12,1
IIб	CH=CH	CH=CH	H	H	22	282 (CH ₃ CN)	660 (9,1)	695 (9,9)	9,8	5,1		9,3	5,5	
IIв	C(CH ₃) ₂	C(CH ₃) ₂	H	H	43	249 (C ₆ H ₅ OH)	635 (11,4)	628 (11,4)	9,2	5,4		9,3	5,5	
IIг	NPh	NPh	CN	CN	34	234 (CH ₃ OH)	604 (5,8)	605 (6,2)	7,1	11,9		6,9	12,2	
Va	S	S	H	NO ₂	15	264 (CH ₃ OH)	640	636 (10,5)	8,7		12,3	8,8		11,9
Vб	S	CH=CH	H	H	41	247 (CH ₃ CN)	645	640 (11,5)	8,7	5,3	8,6	9,1	5,4	8,3
Vв	CH=CH	S	H	H	51	234 (CH ₃ CN)	670	660 (11,3)	9,0	5,8		9,3	5,5	

Таблица 2



Соединение	Z	X	Выход, %	Т. пл., °С (растворитель для кристаллизации)	λ _{макс} , нм (ε · 10 ⁻⁴) CH ₂ Cl ₂	Найдено, %				Брутто-формула	Вычислено, %			
						C	H	Cl	S		C	H	Cl	S
VI а	S	O	64	282 (CH ₃ CN)	628 (5,1) 735 (6,7)			8,2	7,7	C ₄₂ H ₃₈ Cl ₂ N ₂ O ₉ S ₂			8,4	7,6
VI б	S	S	54	252 (C ₆ H ₅ CN)	620 (5,0) 780 (7,5)			7,3	10,2	C ₄₂ H ₃₈ Cl ₂ N ₂ O ₉ S ₃ · C ₆ H ₅ CN			7,3	10,0
VI в	CH=CH	O	56	295 (C ₆ H ₅ CN)	635 (7,1) 730 (5,8)	68,0	4,9	7,5	—	C ₄₈ H ₄₀ Cl ₂ N ₂ O ₉ · C ₆ H ₅ CN	67,8	4,8	7,6	—

ется одна полоса, а при переходе к несимметричным красителям с концевыми группами, сильно различающимися по эффективной длине, вырождение снимается и в длинноволновой части спектра могут наблюдаться два близких перехода.

Квантово-химические расчеты в приближении ППП проведены с тем же набором параметров, что и в работе [7]. При вычислении эффективной длины и электронодонорности параметры для гетероатомов и гетеросвязей оценивали по матричным элементам эффективного самосогласованного ППП-гамильтониана [7].

3-Этил-2-[5-[3-этил-2-(3Н)-бензотиазолилиден]-3-[2-(3-этилбензотиазолино-2-ил)винил]]-1,3-пентадиенилбензотиазолий диперхлорат (IIa). А. Смесь 0,368 г (1 ммоль) этилтозилата 2-метилбензотиазола, 0,037 г (0,37 ммоль) триформилметана и 0,08 г (1 ммоль) безводного ацетата натрия нагревали в 2 мл уксусного ангидрида 10 мин. После охлаждения прибавляли сухой эфир и отфильтровывали осадок, который промывали эфиром, затем растворяли в 8 мл метанола и прибавляли 5 мл 10 %-ного раствора перхлората натрия в метаноле. Осадок отфильтровывали, промывали теплым метанолом, эфиром. Выход после кристаллизации из ацетонитрила 0,09 г (38 %).

Б. Смесь 0,325 г (6 ммоль) γ-формилтиадикарбоцианин перхлората [4] и 0,2 г (7 ммоль) перхлората 3-этил-2-метилбензотиазолия нагревали в 5 мл уксусного ангидрида при 120° в бане 1 ч. Выход после кристаллизации из ацетонитрила 0,25 г (54 %). Не дает депрессии температуры плавления в смеси с красителем, полученным по методу А. Темные мелкие кристаллы с т.пл. 282° (с разложением). Данные о красителе II а приведены в табл. 1.

Симметричные трехядерные красители 1-этил-2-[5-[1-этил-2(1Н)-хинолинилиден]-3-[2-(1-этилхинолинино-2-ил)винил]]-1,3-пентадиенилхинолиний диперхлорат (II б), 1,3,3-триметил-2-[5-[1,3,3-триметил-1,2-дигидро-3Н-индолилиден]-3-[2-(1,3,3-триметил-3Н-индолио-2-ил)винил]]-1,3-пентадиенилдиоль диперхлорат (II в), 1-фенил-3-этил-5-циан-2-[5-[1-фенил-3-этил-5-циан-2(1Н)бензимидазолилиден]-3-[2-1-фенил-3-этил-5-цианбензимидазолио-2-ил)винил]]-1,3-пентадиенилбензимидазолий диперхлорат (II г) получали методом А.

3-Этил-2-[5-[3-этил-2(3Н)-бензотиазолилиден]-3-[2-(3-метил-6-нитробензотиазолио-2-ил)винил]]-1,3-пентадиенилбензотиазолий диперхлорат (V а) получали методом Б. Нагревали в масляной бане при 125° 2 ч.

3-Этил-2-[5-[3-этил-2(3Н)-бензотиазолилиден]-3-[2-(1-этилхинолинино-2-ил)винил]]-1,3-пентадиенилбензотиазолий диперхлорат (V б). Смесь 0,39 г (1 ммоль) 3-этил-2-метилбензотиазолий тозилата и 0,12 г (5 ммоль) 1-этил-2-[3,3-диформилаллилиден]-1,2-дигидрохинолина (III) [4] нагревали 30 мин в 3 мл уксусного ангидрида при 80° в масляной бане. После охлаждения краситель осаждали сухим эфиром. Осадок отфильтровывали, растворяли в 5 мл метанола и прибавляли 10 %-ный раствор перхлората натрия в метаноле (5 мл). Перхлорат кристаллизовали из ацетонитрила. Выход 0,16 г (41 %).

1-Этил-2-[5-[3-этил-2(3Н)-бензотиазолилиден]-3-[2-(1-этилхинолинино-2-ил)винил]]-1,3-пентадиенилхинолиний диперхлорат (V в). Получали из смеси 0,27 г (1 ммоль) 1-этил-2-метилхинолиний перхлората и 0,13 г (0,5 ммоль) 3-этил-2-[3,3-диформилаллилиден]бензотиазола (III) аналогично V б.

Данные о свойствах красителей II а—г и V а—в приведены в табл. 1.

3-Этил-2-[5-[2,6-дифенилтиранилиден-4]-3-[2-(3-этилбензотиазолио-2-ил)винил]]-1,3-пентадиенилбензотиазолий диперхлорат (VI а), 3-этил-2-[5-[2,6-дифенилтиопиранилиден-4]-3-[2-(3-этилбензотиазолио-2-ил)винил]]-1,3-пентадиенилбензотиазолий диперхлорат (VI б), 1-этил-2-[5-[2,6-дифенилтиранилиден-4]-3-[2-(1-этилхинолинино-2-ил)винил]]-1,3-пентадиенилхинолиний диперхлорат (VI в) получали конденсацией соответствующего γ-формилзамещенного дикарбоцианина IV с 0,5 ммоль 2,6-дифенил-4-метилпирилевого или -тиапирилевого соли в уксусном ангидриде при 125° в масляной бане.

Данные о свойствах этих красителей приведены в табл. 2.

1. Мейсон С. Ф. Цвет и электронное состояние органических молекул.— В кн.: Химия синтетических красителей / Под ред. К. Венкатарамана. Л.: Химия, 1974, т. 3, с. 1817—1879.
2. Dähne S. Die historische Entwicklung der Farbstofftheorien. Teil. 2.— Z. Chem., 1970, 10, N 5, S. 168—183.
3. Мезо-гетарилзамещенные дикарбоцианины и природа их полос поглощения / Ю. Л. Брикс, В. М. Зубаровский, А. Д. Качковский, А. И. Толмачев.— Укр. хим. журн., 1984, 50, № 7, с. 754—756.
4. Reichardt Ch., Morman W. Synthesen mit substituierten Malondialdehyden. XI. γ-Formil-tetramethin-, γ-Formil-pentamethin- und [2,2,2]-Heptamethincyanin-Farbstoffe.— Chem. Ber., 1972, 105, S. 1815—1839.
5. Дядюша Г. Г., Качковский А. Д. Основность гетероциклических ядер и коэффициенты граничных МО симметричных цианиновых красителей.— Укр. хим. журн., 1978, 44, № 9, с. 948—953.

6. Исследование сольватохромии цианиновых красителей методом моментов / Г. Г. Дядюша, А. А. Ищенко, Н. А. Деревянко и др.—Теорет. и эксперим. химия, 1979, 15, № 4, с. 412—416.
7. Влияние полярных заместителей и длины полиметиновой цепи на цвет цианиновых красителей ряда бенз[с, d]индола / Ф. А. Михайленко, Н. П. Василенко, А. Д. Качковский, Ю. И. Рожинский.—Журн. орган. химии, 1982, 18, № 2, с. 435—441.

Ин-т орган. химии АН УССР,
Киев

Поступила 06.04.84

УДК 541.515:547.269.1

РЕАКЦИИ НЕКОТОРЫХ МЕРКАПТОСОЕДИНЕНИЙ СО СТАБИЛЬНЫМ РАДИКАЛОМ ДИФЕНИЛПИКРИЛГИДРАЗИЛОМ

В. А. Портнягина, В. Я. Починок, М. Л. Тараховский, Т. В. Починок,
В. А. Вонсяцкий, Ф. П. Тринус, А. И. Александрова, В. К. Карп

В последние годы установлено, что многие заболевания связаны с интенсификацией свободнорадикального окисления (СРО) тканей организма. Поэтому проводятся работы по интенсивному поиску веществ-антиоксидантов, угнетающих СРО в тканях, для применения их в биологии и медицине в качестве потенциальных защитных или лечебных

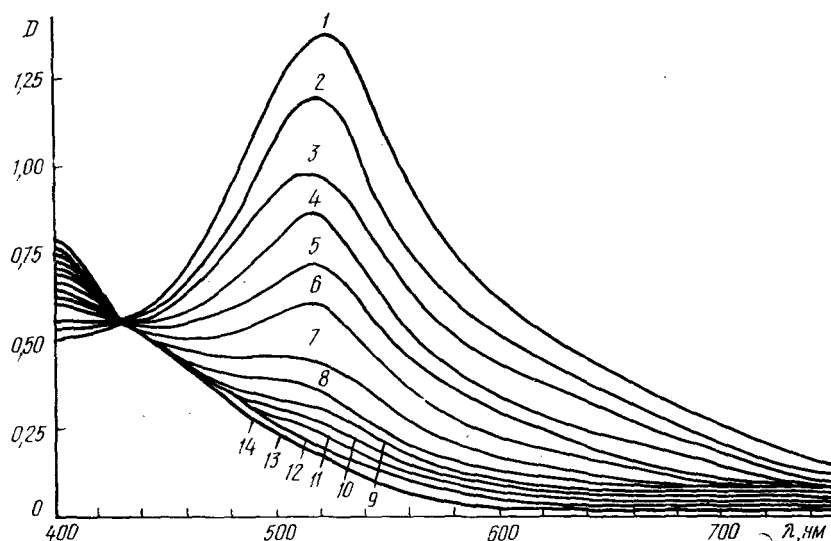


Рис. 1. Изменение электронного спектра спиртового раствора ДФПГ и 2,3-димеркаптопропиксизатсульфоната натрия, взятых в концентрации $0,25 \cdot 10^{-3}$ моль/л при 20° : 1—первоначальный спектр ДФПГ; 2—через 1,75 мин; 3—через 4 мин; 4—через 6 мин; 5—13—через 4 мин соответственно (всего 42 минуты—кривая 13)

средств [1]. Нами поставлена цель разработать экспресс-метод определения антиокислительной активности лекарственных веществ. Удобными в этом отношении оказались меркаптосоединения и стабильные свободные радикалы. Меркаптосоединения по своей химической природе являются активными антиоксидантами. Некоторые из них предложены в качестве лекарственных веществ [2, 3]. Стабильные свободные радикалы могут быть легко синтезированы [4].

Настоящая работа посвящена количественной оценке антиокислительных свойств некоторых моно- и дитиолов: 2-меркаптоэтиламина (цистеамин), 1-амино-2-меркаптопропионовой кислоты (цистеин), 2,3-димеркаптопропанола (БАЛ), 2,3-димеркаптопропиксизатсульфоната