

СИНТЕЗ ТА СПЕКТРИ ПОГЛИНАННЯ ІНДОТРИКАРБОЦІАНІНОВИХ БАРВНИКІВ З ЕЛЕКТРОНОДОНОРНИМИ ЗАМІСНИКАМИ В МЕЗО-ПОЛОЖЕННІ ПОЛІМЕТИНОВОГО ЛАНЦЮГА

І. П. Шаранов, Ю. Л. Сломінський*

*Інститут органічної хімії НАН України,
вул. Академіка Кухаря, 5, Київ 02660, Україна
e-mail: illyasharanov@gmail.com

Останнім часом велику кількість робіт присвячують поліметиновим барвникам, особливо функціоналізованим симетричним гептаметинціанінам на основі похідних індолу. Їхні унікальні спектральні властивості, що лежать у ближньому інфрачервоному (ІЧ) діапазоні, сприяють широкому застосуванню таких ціанінових барвників у різних фізичних та біологічних сферах. У цій роботі розроблено синтез низки індоотрикарбоціанінів із ди- та триметиленовим містковими угрупованнями у γ, γ' -положеннях поліметинового ланцюга з донорними замісниками у мезо-положенні хромофора та досліджено їхній вплив на спектральні властивості отриманих барвників. Отримані дані свідчать, що зміна замісника у мезо-положенні та наявність поліметиленового угруповання дозволяє істотно варіювати максимуми поглинання, не впливаючи при цьому на довжину поліметинового ланцюга. Виявлено, що в деяких випадках метокси-група в мезо-положенні хромофора проявляє неочікувані «акцепторні» властивості, зміщуючи смуги поглинання протилежно іншим донорним замісникам. Синтезовані мезо-заміщені індогептаметинціанінові барвники володіють яскраво вираженою сольватохромією та спектральними властивостями, які лежать у червоній та ближній ІЧ-області.

Ключові слова: ціанінові барвники, індогептаметинціаніни, поліметиновий хромофор, донорні замісники, місткові угруповання.

ВСТУП. Розроблення нових та розвиток наявних напрямів хімії поліметинових барвників не втрачають актуальності, що зумовлено їхнім широким використанням у нелінійній оптиці, молекулярній електроніці, лазерних пристроях, біології та меди-

цині [1–7]. Новітнім напрямком використання мезо-заміщених індогептаметинціанінів із ди- та триметиленовими містковими угрупованнями у поліметиновому ланцюзі, які змінюють свій колір, наприклад, при нагріванні, є маркування документів

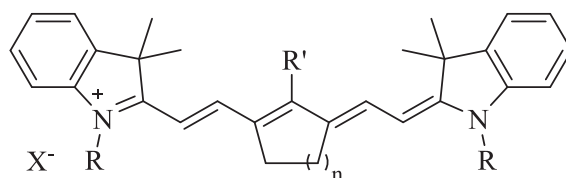
та створення карток безпеки для ідентифікування особи або грошових переказів. Використання фотосенсибілізуючих органічних матеріалів на основі ціанінових барвників у сонячних фотоелектричних елементах останнім часом викликає величезний інтерес, тому що використовуючи такі матеріали можна досить легко перетворювати понад 50 % сонячної енергії, що припадає на інфрачервону область спектра [8].

Смути поглинання *мезо*-заміщених індоотрикарбоціанінів лежать у червоному та ближньому ІЧ-діапазоні спектра та мають високі молярні коефіцієнти поглинання. Перевагами їх перед іншими симетричними катіонними поліметинами є можливість «налаштування» їхнього поглинання на певну довжину хвилі ІЧ-області шляхом введення в *мезо*-положення замісників різної електронної природи. Це, своєю чергою, може бути корисним для хімічного зв'язування барвників із біомолекулами, а також збільшує діапазони сольватохромії, у тому числі й чутливість до рН середовища. Наявність поліметиленових місткових угруповань, що змінюють геометрію поліметинового хромофору, також відіграють важливу роль у спектральних властивостях індогептаметинціанінів, підвищуючи разом із цим їхню термо- та фотостабільність [9].

ЕКСПЕРИМЕНТ ТА ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ. Отже, враховуючи суттєву залежність спектральних властивостей індогептаметинціанінів від природи замісника у поліметиновому хромофорі, у цій роботі досліджено ефекти введення донорних

замісників у *мезо*-положення барвників, що дозволило б варіювати їхні спектральні властивості за умови постійної довжини поліметинового ланцюга. Додатково розглянуто наявність ди- та триметиленового місткового угруповання у хромофорі та їхній вплив на спектральні властивості індогептаметинціанінів.

У загальному вигляді розроблено синтез та досліджено спектральні властивості ціанінових барвників наведеної нижче будови.

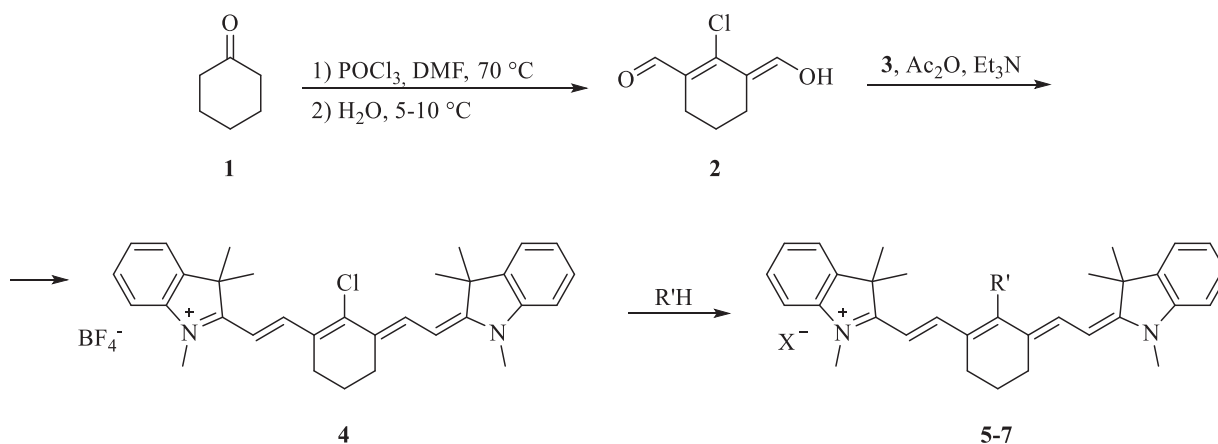


де $n = 1, 2$; $X = \text{BF}_4^-, \text{ClO}_4^-$;

$R = \text{CH}_3, n\text{-C}_4\text{H}_9$;

$R' = \text{N}[(\text{CH}_2)_4], \text{NHCH}_2\text{Ph}, \text{N}(\text{CH}_3)_2, \text{N}(\text{CH}_2\text{C}_5\text{H}_4\text{N})_2, \text{OCH}_3, \text{H}$.

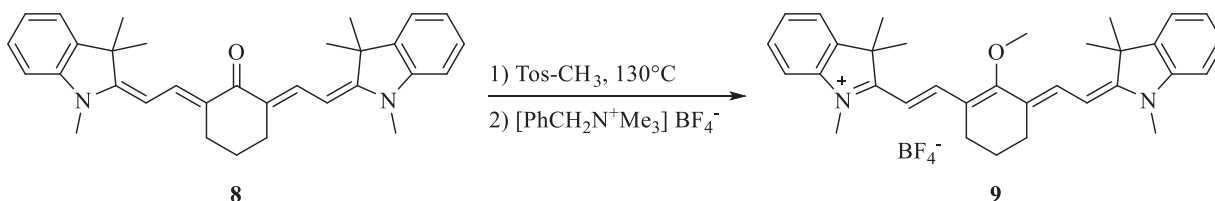
Синтез *мезо*-заміщених барвників із шестичленним циклом (триметиленовим містковим угрупованням) у поліметиновому ланцюзі проводили в три стадії. Біс-формілювання циклогексанону **1** за умов реакції Вільсмаєра призводило до утворення альдегіду **2**, конденсація якого з 1,2,3,3-тетраметил-3*H*-індолії тетрафлуороборатом **3** в оцтовому ангідриді за наявності триетиламіну давала *мезо*-хлоро-заміщений барвник **4**, який, своєю чергою, використано як вихідну сполуку для одержання індоотрикарбоціанінів **5–7** із донорними замісниками в *мезо*-положенні поліметинового хромофору.



де $R' (X^-) = N[(CH_2)_4] (ClO_4^-)$ – 5, $NHCH_2Ph (BF_4^-)$ – 6, $NMe_2 (BF_4^-)$ – 7.

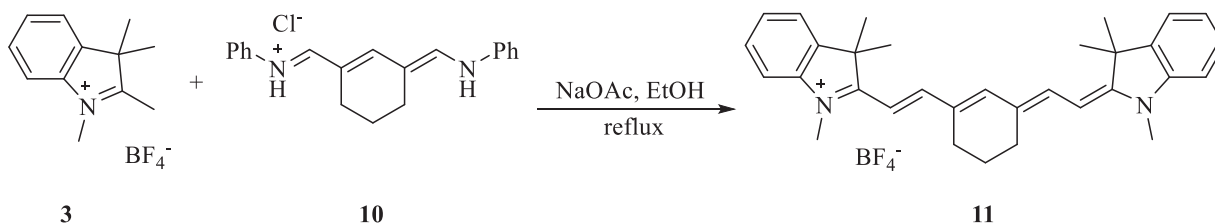
Отримати *мезо*-метокси-заміщений індогептаметинціанін **9** за наведеною вище методикою не вдалося через те, що в зазначеному випадку метоксид-іон виявився до-

сить інертним до реакцій нуклеофільного заміщення [10]. Для його отримання застосовано альтернативний метод синтезу – метилювання кетоціаніну **8**.



В одну стадію, реакцією четвертинної солі **3** та імінієвої солі **10** отримано незамі-

щений у *мезо*-положенні індогептаметинціанін **11**.



Як видно з даних, наведених далі у табл. 1 та рис. 1, електронодонорні замісники, такі як $-N[(CH_2)_4]$, $-NHCH_2Ph$ та $-N(CH_3)_2$ у

сполуках **5–7** зумовлюють гіпсохромний зсув смуги поглинання барвників, зміщуючи максимуми поглинання на 91–290 нм

у спирті та 96–294 нм у дихлорометані відносно незаміщеного індогептаметинціаніну **11**, що пояснюється спряженням непо-

діленої електронної пари *мезо*-атома азоту з хромофором та узгоджується з правилом Фестера – Дьюара – Нотта.

Таблиця 1

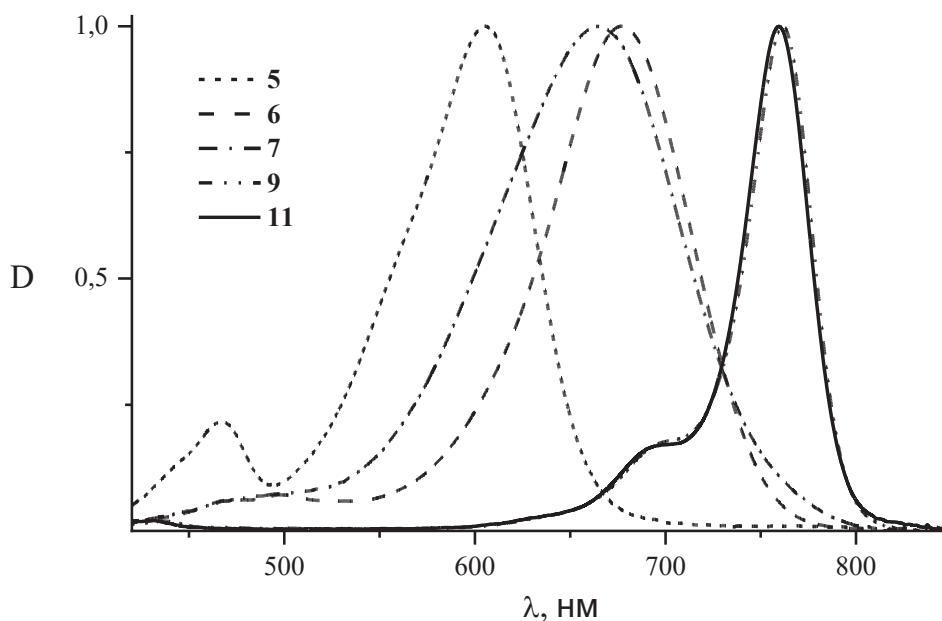
Характеристики довгохвильових смуг поглинання барвників **5–7, 9 та 11** у розчинниках різної полярності

Table 1.

Absorption data of dyes **5–7, 9 and 11** in solvents of different polarity.

№	R'	λ^a , нм ($\epsilon \times 10^{-4}$ л/(моль·см))		$\Delta\lambda^a$, нм ($\Delta\nu^a$, см^{-1})*	
		EtOH	CH_2Cl_2	EtOH	CH_2Cl_2
5	$\text{N}[(\text{CH}_2)_4]$	458 (2,06); 582 (8,64)	466 (1,99); 604 (9,34)	-290 (-8470); -168 (-3810)	-294 (-8300); -156 (-3400)
6	NHCH_2Ph	640 (10,0)	676 (11,5)	-108 (-2260)	-84 (-1640)
7	NMe_2	657 (7,90)	664 (8,34)	-91 (-1850)	-96 (-1900)
9	OMe	756 (28,2)	762 (33,8)	8 (140)	2 (40)
11	H	748 (28,2)	760 (38,0)	—	—

* Різниця $\lambda_{\text{макс}}^a$, нм та ν^a , см^{-1} між *мезо*-заміщеними індогептаметиціанінами та незаміщеним барвником **11**.

Рис. 1 Нормовані спектри поглинання барвників **5–7, 9 та 11** у дихлорометаніFig. 1 Normalized absorption spectra of dyes **5–7, 9 and 11** in dichloromethane.

Цікавим є те, що внаслідок стеричних утруднень метокси-група у мезо-положенні барвника **9** виходить із площини хромофора (рис. 2), внаслідок чого її спряження з хромофором послаблюється. Тому для неї переважаючим є негативний індуктивний

ефект атома кисню, через що ця група проявляє себе як акцепторна, зміщуючи смугу поглинання в більш довгохвильову область спектра на 8 нм в етанолі та 2 нм у дихлорометані.

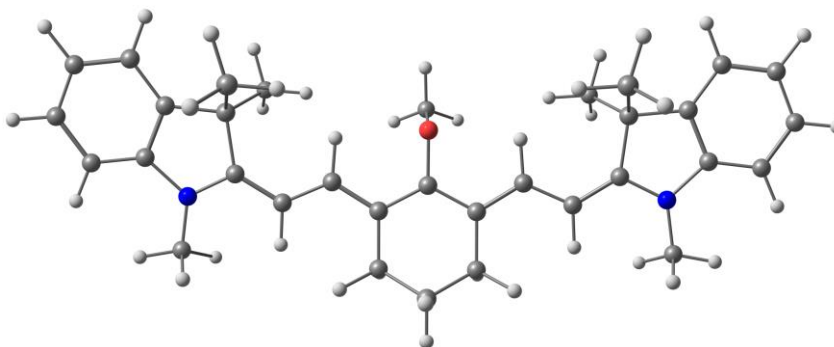
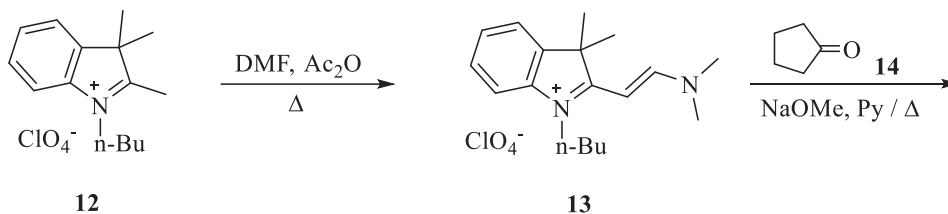


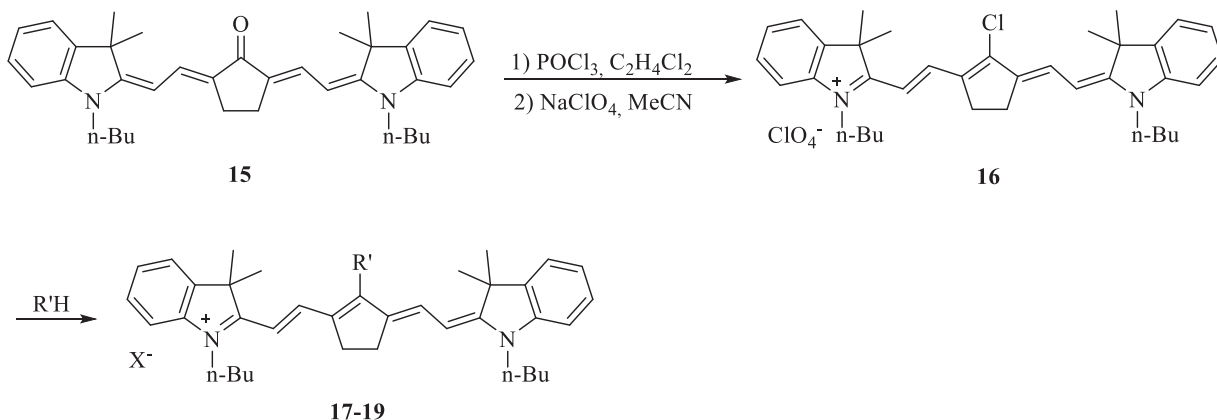
Рис. 2 Розрахована методом DFT-B3LYP просторова будова молекули **9**
Fig. 2 The optimized geometry of molecule **9** calculated by DFT-B3LYP method.

При порівнянні смуг поглинання синтезованих мезо-заміщених барвників в етанолі та дихлорометані помітною є значна сольватохромія. Перехід від дихлорометану до більш полярного спирту супроводжується в усіх випадках гіпсохромними зсувами максимумів їхніх смуг поглинання (табл. 1), тобто спостерігається негативна сольватохромія, характерна в цілому для таких симетричних катіонних поліметинів [11].

Для одержання мезо-заміщених індогептаметинціанінів із п'ятичленним циклом у

поліметиновому ланцюзі розроблено інший синтетичний підхід. 1-Бутил-2,3,3-триметил-3*H*-індолій перхлорат **12** за модифікованих умов реакції Вільсмаєра перетворено на геміціанін **13**, конденсація якого з цикlopentаном **14** призводить до кетодіаніну **15**. Наступна стадія – заміна атома кисню в мезо-положенні з утворенням мезо-хлоро-індогептаметинціаніну **16**, взаємодія якого з азотовмісними нуклеофілами супроводжувалася заміщенням атома хлору з утворенням барвників **17–19**,

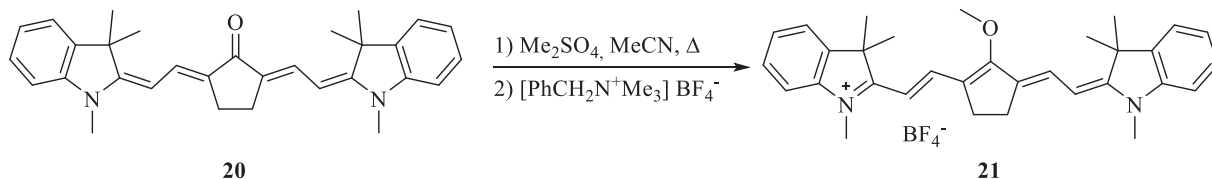




де $R' (X^-) = N[(CH_2)_4] (ClO_4^-) - 17$, $N(CH_3)_2 (ClO_4^-) - 18$, $N(CH_2C_5H_4N)_2 (BF_4^-) - 19$.

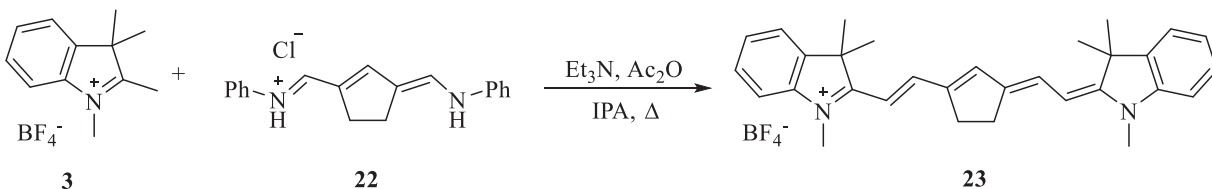
Метод синтезу *мезо*-метокси індогептаметинціаніну **21** із диметиленовим містковим угрупованням у поліметиновому ланцюзі подібний до вже застосованого раніше методу для одержання барвника **9**,

однак замість алкілюючого агента було використано диметилсульфат, що дозволило провести реакцію в більш м'яких умовах із кращим виходом (45%).



Аналогічно індогептаметинціаніну **11**, синтез *мезо*-незаміщеного поліметину **23** з п'ятичленним циклом проведено в одну стадію конденсацією четвертинної солі **3** з

відповідною імінієвою сіллю **22**, з використанням, у цьому випадку, як основи триетиламіну у середовищі оцтового ангідриду та ізопропанолу.



Таблиця 2

Характеристики довгохвильових смуг поглинання барвників 17–19, 21 та 23 у розчинниках різної полярності

Table 2.

Absorption data of dyes 17–19, 21 and 23 in solvents of different polarity.

№	R'	λ^a , нм ($\epsilon \times 10^{-4}$ л/(моль·см))		$\Delta\lambda^a$, нм ($\Delta\nu^a$, см $^{-1}$) [*]	
		EtOH	CH ₂ Cl ₂	EtOH	CH ₂ Cl ₂
17	N[(CH ₂) ₄]	638 (14,76)	650 (18,7)	–148 (–2950)	–148 (–2850)
18	N(CH ₃) ₂	661 (13,7)	677 (15,7)	–125 (–2410)	–121 (–2240)
19	N(CH ₂ C ₅ H ₄ N) ₂	700 (13,1)	710 (16,0)	–86 (–1560)	–88 (–1550)
21	OMe	741 (17,9)	746 (20,2)	–45 (–770)	–52 (–870)
23	H	786 (28,3)	798 (37,1)	—	—

^{*} Різниця λ^a , нм та ν

Як видно з табл. 2 та рис. 3, електронодонорні замісники, а саме –N[(CH₂)₄], –N(CH₃)₂ та –N(CH₂C₅H₄N)₂ у індогептаметинціанінів 17–19 із п'ятичленим циклом, як і у випадку барвників із шестичленим

циклом у поліметиновому ланцюзі, призводять до гіпсохромного зсуву смуг поглинання відносно їхнього положення для незаміщеного барвника 23 на 86–148 нм у етанолі й на 88–148 нм у дихлорометані.

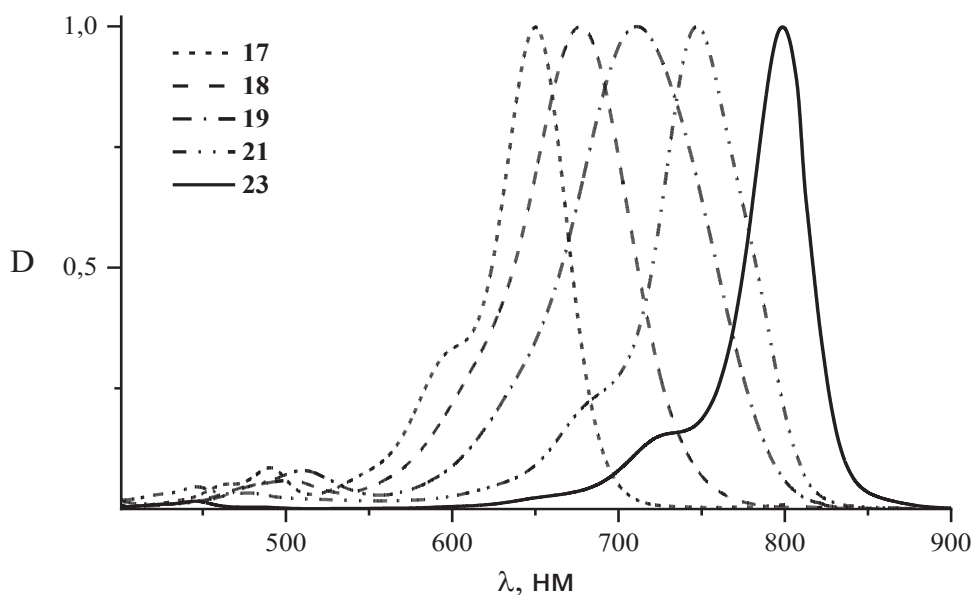


Рис. 3 Нормовані спектри поглинання барвників 17–19, 21 та 23 у дихлорометані

Fig. 3 Normalized absorption spectra of dyes 17–19, 21 and 23 in dichloromethane.

Мезо-метокси-група у барвнику з п'ятичленним циклом **21** вже виявляє себе як типовий донор, зумовлюючи зсув максимуму поглинання в короткохвильову область спектра на 45 нм у спирті та 52 нм у дишло-

рометані. У цьому випадку просторові утруднення менші, ніж у його аналога **9**, і не перешкоджають повороту метокси-групи у площину хромофора, тобто її ефективному спряженню з останнім (рис. 4).

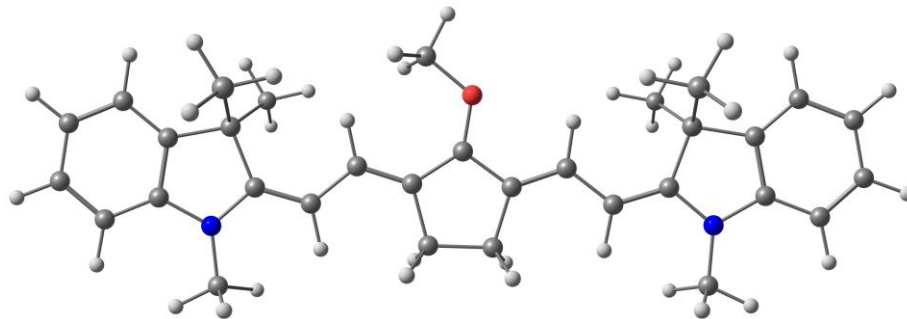
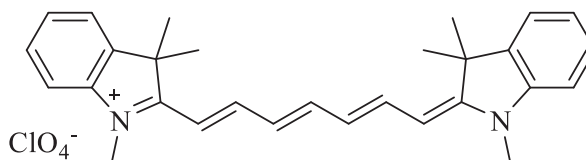


Рис. 4. Розрахована методом DFT-B3LYP просторова будова молекули **21**
Fig. 4 The optimized geometry of molecule **21** calculated by DFT-B3LYP method.

Щоб з'ясувати вплив ди- та триметиленового місткового угруповання на спектральні властивості індополіметинів, спектри поглинання барвників **11** та **23** зіставлено зі спектрами індоотрикарбоціаніну **24**

(табл. 3). Знайдено, що максимуми поглинання для барвників **11** та **24** майже збігаються, на відміну від максимумів індогептаметинціаніну **23**.



24

Треба зауважити, що згідно правила Фестера – Дьюара – Нотта, донорні замісники у непарних положеннях поліметинового ланцюга, на відміну від парних, призводять до батохромного зсуву максимумів поглинання. Отже, відмінність у спектральних характеристиках барвника **23** можна пояснити тим, що для CH_2 -груп п'ятичленного циклу можливою є гіперкон'югація обох атомів водню з поліметиновим хромофо-

ром, що підвищує ефективну електронодонорність цих замісників, а утворення шестичленного циклу у барвника **11** розглядають як замикання цих замісників ще однією метиленою групою, через що їхнє спряження з хромофором зменшується. Окрім того, утворення п'ятичленного циклу призводить до зміни геометрії поліметинового ланцюга.

Таблиця 3

Характеристики довгохвильових смуг поглинання барвників 11, 23 та 24 у розчинниках різної полярності

Table 3.

Absorption data of dyes 11, 23 and 24 in solvents of different polarity.

№	λ^a , нм ($\epsilon \times 10^{-4}$ л/(моль·см))		$\Delta\lambda^a$, нм ($\Delta\nu^a$, см^{-1})*	
	EtOH	CH_2Cl_2	EtOH	CH_2Cl_2
11	748 (28.2)	760 (38.0)	6 (108)	2 (35)
23	786 (28.3)	798 (37.1)	44 (754)	40 (661)
24	742 (23.2)	758 (30.5)	—	—

* Різниця λ^a , нм та ν

Електронні спектри зареєстровано на спектрофотометрі SHIMADSU UV-3100, спектри ЯМР ^1H зареєстровано на приладах VARIAN VXR-300 (299.94 МГц) та GEMINI 2000 (400 МГц), внутрішній стандарт ТМС. Дані елементного аналізу для синтезованих сполук було отримано в аналітичній лабораторії Інституту органічної хімії НАН України методом експрес-гравіметрії (С, Н), методом спалення за Шонігером (S) та методом Дюма – Прегля (N). Для тонкошарової хроматографії використовували пластини марки Merck Silica Gel 60 F254. Усі розчинники були попередньо висушено та перегнано відповідно до стандартних методик.

2-((E)-2-((E)-2-хлоро-3-(2-((E)-1,3,3-триметиліндолін-2-іліден)етиліден)циклогекс-1-ен-1-іл)вініл)-1,3,3-триметил-3H-індол-1-іум тетрафлюороборат (4)

До суміші 2.74 г (0.0105 моль) четвертинної солі (3) та 0.86 г (0.005 моль) біс-альдегіду (2) додали 15 мл ізопропанолу, а потім 0.96 мл (0.7 г, 0.007 моль) ТЕА. Реакційну суміш нагріли до 70°C та додали 1.5 мл (1.62

г, 0.016 моль) As_2O_3 . Масу кип'ятили 7 хвилин. Продукт реакції випав із киплячого розчину після 3 хвилин кип'ятіння. Реакційну суміш залишили за кімнатної температури на 1 годину, а після цього утворений осад відфільтрували, промили ізопропанолом (5x7 мл), діетиловим етером (2x7 мл), холодною водою (3x10 мл), гарячою водою (70 °C, 3x15 мл) та знову холодною водою (3x10 мл). Кристалізували з етанолу з отриманням бажаного продукту (4) з виходом 1.83 г (64%).

^1H ЯМР (DMSO-d_6) δ (м.д.): 1.68 (с, 12H), 1.87 (уш.с, 2H), 2.72 (уш.с, 4H), 3.68 (с, 6H), 6.29 (д, J = 14 Гц, 2H), 7.29 (уш.с, 2H), 7.43 (уш.с, 4H), 7.61 (д, J = 7.6 Гц, 2H), 8.26 (д, J = 14 Гц, 2H); Елементний аналіз розраховано (%) для $\text{C}_{32}\text{H}_{36}\text{BClF}_4\text{N}_2$ (570.90): С 67.32, Н 6.36, Cl 6.21; отримано: С 67.20, Н 6.51, Cl 6.18.

1,3,3-триметил-2-((E)-2-((E)-2-(піролідін-1-іл)-3-(2-((E)-1,3,3-триметиліндолін-2-іліден)етиліден)циклогекс-1-ен-1-іл)вініл)-3H-індол-1-іум перхлорат (5)

0.74 г (0.0013 моль) отриманого барвника (4) розчинили у 25 мл $\text{CH}_3\text{OH}_{\text{абс}}$ та додали

1.08 мл (0.93 г, 0.013 моль) піролідину. Утворену реакційну суміш кип'ятили 50 хвилин, після чого всі леткі домішки було випарено у вакуумі. Додали 100 мл H_2O , відфільтрували отриманий осад та промили його водою (3x7 мл). Висушили на повітрі та розчинили у 14 мл CHCl_3 , профільтрували та додали 60 мл гексану, осад затерли сумішшю CHCl_3 – гексан (1:10). Осад відфільтрували та промили гексаном. Після цього розчинили його у 10 мл киплячого етанолу та до гарячого розчину додали спиртово-водний розчин 0.77 г NaClO_4 (1.5 мл H_2O / 1 мл етанолу) та залишили на ніч. Після цього до реакційної суміші додали 25 мл води. Відфільтрували утворений осад та промили його водою (5x20 мл). Кристалізували з етанолу з отриманням бажаного продукту (5) з виходом 0.4 г (50%).

^1H ЯМР (CDCl_3) δ (м.д.): 1.66 (с, 12H), 1.80 (уш.с, 2H), 2.10 (уш.с, 4H), 2.61 (уш.с, 4H), 3.24 (с, 6H), 4.22 (уш.с, 4H), 5.28 (д, $J = 12$ Гц, 2H), 6.76 (д, $J = 8.1$ Гц, 3H), 6.97 (т, $J = 7.2$ Гц, 2H), 7.22 (т, $J = 7.2$ Гц, 4H), 7.33 (д, $J = 12.9$ Гц, 2H); Елементний аналіз розраховано (%) для $\text{C}_{36}\text{H}_{44}\text{ClN}_3\text{O}_4$ (618.18): C 69.94, H 7.17; отримано: C 70.00, H 7.09.

2-((E)-2-((E)-2-(бензиламіно)-3-(2-((E)-1,3,3-триметиліндолін-2-іліден)етиліден)циклогекс-1-ен-1-іл)вініл)-1,3,3-триметил-3H-індол-1-іум тетрафлюороборат (6)

1.48 г (0.0026 моль) отриманого барвника (4) суспендували у 15 мл DMSO та додали до суспензії 0.77 мл (0.75 г, 0.007 моль) бензиламіну. Масу нагрівали протягом 2 годин за 110–120°C. Після цього масу охолодили до кімнатної температури та додали води (70 мл). Утворений осад розтерли, відфільтрували та промили водою (10x25 мл). Далі підсушений осад затерли в циклогексані

(15 мл), відфільтрували та промили циклогексаном (5x25 мл). Висушили за кімнатної температури з отриманням бажаного продукту (6) з виходом 1.4 г (82%).

^1H ЯМР (CDCl_3) δ (м.д.): 1.47 (с, 12H), 1.85 (уш.с, 2H), 2.50 (уш.с, 4H), 3.39 (с, 6H), 4.94 (д, $J = 5.1$ Гц, 2H), 5.63 (д, $J = 13.2$ Гц, 2H), 6.89 (м, 3H), 7.09 (т, $J = 7.2$ Гц, 2H), 7.26 (м, 5H), 7.39 (уш.с, 4H), 7.62 (д, $J = 13.2$ Гц, 2H); Елементний аналіз розраховано (%) для $\text{C}_{39}\text{H}_{44}\text{ClN}_3\text{O}_4$ (654.22): C 71.69, H 6.78, N 6.42; отримано: C 71.15, H 6.70, N 6.35.

2-((E)-2-((E)-2-(диметиламіно)-3-(2-((E)-1,3,3-триметиліндолін-2-іліден)етиліден)циклогекс-1-ен-1-іл)вініл)-1,3,3-триметил-3H-індол-1-іум тетрафлюороборат (7)

0.85 г (0.0015 моль) отриманого барвника (4) суспендували у 50 мл CH_3OH , нагріли до кипіння та додали 4.0 г диметиламіну (0.02 моль, 20% спиртовий розчин). Реакційну суміш перемішували за кімнатної температури 1 годину, а наступні 35 хвилин за температури 40–45°C. Далі реакційну суміш випарили у вакуумі, а отриманий осад затерли водою, відфільтрували та висушили за кімнатної температури. Після хроматографічного очищення на Al_2O_3 -90 та SiO_2 -100 із використанням як елюента хлороформу, бажаний продукт (7) було отримано з виходом 0.17 г (19.5%).

^1H ЯМР (CDCl_3) δ (м.д.): 1.61 (с, 12H), 1.83 (м, 2H), 2.50 (т, $J = 6.3$ Гц, 4H), 3.39 (с, 6H), 3.63 (с, 6H), 5.55 (д, $J = 12.9$ Гц, 2H), 6.89 (д, $J = 7.8$ Гц, 2H), 7.05 (т, $J = 7.2$ Гц, 2H), 7.27 (м, 4H), 7.41 (д, $J = 13.2$ Гц, 2H); Елементний аналіз розраховано (%) для $\text{C}_{34}\text{H}_{42}\text{BF}_4\text{N}_3$ (579.51): C 70.46, H 7.30, N 7.25; отримано: C 70.10, H 7.76, N 7.13.

(2E,6E)-2,6-біс(2-((E)-1,3,3-триметиліндолін-2-іліден)етиліден)циклогексан-1-он (8)

Суміш 11.5 г (0.044 моль) четвертинної солі (3), 15 мл ДМФА та 4 мл As_2O нагрівали за 130–140 °С при перемішуванні упродовж 2 годин, після чого масу залишили на 16 годин за кімнатної температури. Осад відфільтровували та промили етилацетатом (2x1 мл), висушили за 65 °С. Після цього 0.6 г (0.027 моль) натрію розчинили у 50 мл ізопропанолу при кип'ятінні, після чого додали 8.5 г (0.027 моль) отриманого осаду та порціями прилили 1.14 мл (1.08 г, 0.011 моль) циклогексанону. Перемішували за температури кипіння протягом 5 годин. Охолодили до 20 °С, отриманий осад відфільтровували та промили ізопропанолом (3x10 мл), водою (3x15 мл) та діетиловим етером (5x10 мл) з отриманням бажаного продукту (8) з виходом 1.53 г (30%). Зразок за фізичними характеристиками ідентичний описаному [12].

2-((E)-2-((E)-2-метокси-3-(2-((E)-1,3,3-триметиліндолін-2-іліден)етиліден) циклогекс-1-ен-1-іл)вініл)-1,3,3-триметил-3H-індол-1-іум тетрафлюороборат (9)

Суміш з 0.93 г (0.002 моль) отриманого кетоціаніну (8) та 0.93 г (0.005 моль) метилтозилату нагрівали за 130 °С протягом 1 години. Після охолодження до реакційної суміші додали 15 мл діетилового етеру, через 20 хвилин зливши етерний розчин, додали 5 мл етанолу, нагріли до розчинення осаду та додали 0.05 мл (0.036 г, 0.00035 моль) ТЕА та 40 мл діетилового етеру. Через 1 годину перемішування за кімнатної температури етерний розчин знову злили, осад розчинили у 12 мл етанолу, профільтрували від твердих залишків та додали 1 г

(0.0042 моль) бензилтриметиламоній тетрафлюороборату, після чого масу довели до кипіння. Після охолодження до кімнатної температури до розчину додали води (5 мл), через 30 хвилин осад, що випав, відфільтрували. Промили сумішшю етанол – вода (12:5) (3x1 мл), водою (5x5 мл), діетиловим етером (3x15 мл). Кристалізували з етанолу з отриманням бажаного продукту (9) з виходом 0.38 г (34%).

^1H ЯМР (DMSO-d_6) δ (м.д.): 1.66 (с, 12H), 1.81 (уш.с, 2H), 2.59 (т, $J = 5.4$ Гц, 4H), 3.63 (с, 6H), 3.95 (с, 3H), 6.14 (д, $J = 14.4$ Гц, 2H), 7.27 (т, $J = 6.9$ Гц, 2H), 7.39 (м, 4H), 7.59 (д, $J = 7.5$ Гц, 2H), 8.00 (д, $J = 14.4$ Гц, 2H); Елементний аналіз розраховано (%) для $\text{C}_{33}\text{H}_{39}\text{BF}_4\text{N}_2\text{O}$ (566.47): С 69.96, Н 6.94, N 4.94; отримано: С 69.64, Н 6.76, N 4.85.

1,3,3-триметил-2-((E)-2-((E)-3-(2-((E)-1,3,3-триметиліндолін-2-іліден)етиліден) циклогекс-1-ен-1-іл)вініл)-3H-індол-1-іум тетрафлюороборат (11)

Суміш з 0.26 г (0.001 моль) четвертинної солі індолінію (3), 0.16 г (0.0005 моль) імінієвої солі (10) та 0.08 г (0.001 моль) безводного ацетату натрію кип'ятили у 5 мл абсолютного етанолу упродовж 5 хвилин. Утворений осад відфільтрували через 4 години та кристалізували з етанолу з отриманням бажаного продукту (11) з виходом 0.23 г (42%).

^1H ЯМР (DMSO-d_6) δ (м.д.): 1.66 (с, 12H), 1.82 (уш.с, 2H), 3.33 (уш.с, 4H), 3.61 (с, 6H), 6.14 (д, $J = 14.4$ Гц, 2H), 7.22 (т, $J = 8.7$ Гц, 2H), 7.37 (м, 4H), 7.58 (д, $J = 6.9$ Гц, 2H), 7.68 (с, 1H), 7.69 (д, $J = 13.9$ Гц, 2H); Елементний аналіз розраховано (%) для $\text{C}_{32}\text{H}_{37}\text{BF}_4\text{N}_2$ (536.47): С 71.58, Н 6.89; отримано: С 71.40, Н 6.58.

2E,5E)-2,5-біс(2-((E)-1-бутил-3,3-диметиліндолін-2-іліден)етиліден)циклопентан-1-он (15)

Метод отримання кетоціаніну (15) є аналогічним методу отримання кетоціаніну (8) з використанням четвертинної солі індолінію (12) та циклопентанону. Бажаний продукт (15) було отримано з виходом 1.5 г (26%). Зразок за фізичними характеристиками ідентичний описаному [12].

1-бутил-2-((E)-2-((E)-3-(2-((E)-1-бутил-3,3-диметиліндолін-2-іліден)етиліден)-2-хлороциклопент-1-ен-1-іл)вініл)-3,3-диметил-3H-індол-1-іум перхлорат (16)

1.23 г (0.0023 моль) кетоціаніну (15) розчинили у 5 мл 1,2-дихлоретану, після чого при перемішуванні додали 0.275 мл (0.459 г, 0.003 моль) POCl_3 . Кип'ятили 1 годину, охолодили до 20 °C та випарили у вакуумі всі леткі домішки, після чого до залишку додали води (25 мл). Утворений осад відфільтрували, промили водою (5x7 мл) та діетиловим етером (5x5 мл). Далі осад розчинили у 5 мл CH_3OH при нагріванні та додали розчин 0.5 г (0.004 моль) NaClO_4 у воді (1 мл). Реакційну суміш залишили на 16 годин за кімнатної температури. Утворений осад відфільтрували, промили метанолом (3x5 мл) та діетиловим етером (5x5 мл). Кристалізували з ізопропанолу з отриманням бажаного продукту (16) з виходом 1 г (78%).

^1H ЯМР (CDCl_3) δ (м.д.): δ 1.02 (т, J = 6.9 Гц, 6H), 1.49 (м, 4H), 1.72 (с, 12H), 1.83 (уш.с, 4H), 3.01 (уш.с, 4H), 4.14 (т, J = 6.6 Гц, 4H), 6.06 (д, J = 14.1 Гц, 2H), 7.14 (д, J = 7.8 Гц, 2H), 7.23 (д, J = 7.5 Гц, 2H), 7.39 (т, J = 7.5 Гц, 4H), 7.83 (д, J = 13.8 Гц, 2H); Елементний аналіз розраховано (%) для $\text{C}_{37}\text{H}_{46}\text{Cl}_2\text{N}_2\text{O}_4$ (653.67): C 67.98, H 7.09, Cl 10.85; отримано: C 67.30, H 7.28, Cl 10.62.

1-бутил-2-((E)-2-((E)-3-(2-((E)-1-бутил-3,3-диметиліндолін-2-іліден)етиліден)-2-(піролідін-1-іл)циклопент-1-ен-1-іл)вініл)-3,3-диметил-3H-індол-1-іум перхлорат (17)

0.98 г (0.0015 моль) отриманого барвника (16) розчинили у 15 мл $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}_{\text{абс}}$, додали 1.14 мл (1.06 г, 0.015 моль) піролідину та нагрівали за температури 55 °C протягом 6 годин, після чого реакційну суміш залишили на 16 годин за кімнатної температури. Утворений осад відфільтрували, промили холодним $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}_{\text{абс}}$ (2x5 мл) та діетиловим етером (5x5 мл). Кристалізували з етанолу з отриманням бажаного продукту (17) з виходом 0.46 г (46%).

^1H ЯМР (CDCl_3) δ (м.д.): 1.02 (т, J = 7.2 Гц, 6H), 1.46 (м, 4H), 1.65 (с, 12H), 1.75 (м, 4H), 2.24 (уш.с, 4H), 2.78 (с, 4H), 3.79 (т, J = 7.6 Гц, 2H), 4.13 (уш.с, 4H), 5.47 (д, J = 12.4 Гц, 2H), 6.84 (д, J = 8.0 Гц, 2H), 7.05 (т, J = 7.6 Гц, 2H), 7.26 (м, 4H), 7.83 (д, J = 12.4 Гц, 2H). Елементний аналіз розраховано (%) для $\text{C}_{41}\text{H}_{54}\text{ClN}_3\text{O}_4$ (688.32): C 71.54, H 7.91, N 6.11; отримано: C 71.93, H 7.70, N 5.88.

1-бутил-2-((E)-2-((E)-3-(2-((E)-1-бутил-3,3-диметиліндолін-2-іліден)етиліден)-2-(диметиламіно)циклопент-1-ен-1-іл)вініл)-3,3-диметил-3H-індол-1-іум перхлорат (18)

0.98 г (0.0015 моль) отриманого барвника (16) у 50 мл метанолу нагріли до кипіння та додали 0.7 г диметиламіну (0.135 г, 0.003 моль, 35% розчин у спирті). Перемішували упродовж 2 хвилин. Залишили на 30 хвилин за кімнатної температури, після чого знову нагріли до кипіння. Залишили за 20 °C на 16 годин, після чого реакційну суміш випарили у вакуумі. Хроматографували на SiO_2 -100, використовуючи як елюент суміш

$\text{CHCl}_3:\text{CH}_3\text{OH}$ (9:1) з отриманням бажаного продукту (**18**) з виходом 0.47 г (48%).

^1H ЯМР (CDCl_3) δ (м.д.): 1.04 (т, $J = 7.5$ Гц, 6H), 1.50 (м, 4H), 1.66 (с, 12H), 1.78 (м, 4H), 2.74 (с, 4H), 3.70 (с, 6H), 3.85 (т, $J = 7.5$ Гц, 4H), 5.54 (д, $J = 12.9$ Гц, 2H), 6.90 (д, $J = 8.1$ Гц, 2H), 7.10 (т, $J = 6.6$ Гц, 2H), 7.29 (м, 4H), 7.82 (д, $J = 13.2$ Гц, 2H); Елементний аналіз розраховано (%) для $\text{C}_{39}\text{H}_{52}\text{ClN}_3\text{O}_4$ (662.29): С 70.72, Н 7.91, N 6.34; отримано: С 70.56, Н 8.29, N 6.51.

2-((E)-2-((E)-2-(біс(піридин-2-ілметил)аміно)-3-(2-((E)-1-бутил-3,3-диметиліндолін-2-іліден)етиліден)циклопент-1-ен-1-іл)вініл)-1-бутил-3,3-диметил-3H-індол-1-іум тетрафлуороборат (19)

0.98 г (0.0015) отриманого барвника (**16**) розчинили у 7 мл піридину, додали 0.41 мл (0.3 г, 0.003 моль) ТЕА та 0.325 мл (0.358 г, 0.0018 моль) ді-(2-піколіл)аміну. Реакційну суміш нагріли та кип'ятили протягом 10 хвилин, після чого залишили на 16 годин за кімнатної температури. Утворений осад відфільтрували, промили холодним ізопропанолом (3x5 мл), водою (4x10 мл) та діетиловим етером (3x5 мл). Далі осад розчинили при нагріванні у 5 мл $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}_{\text{абс.}}$ та до гарячого розчину додали гарячий розчин 1 г (0.0045 моль) бензилтриметиламоній тетрафлуороборату у 10 мл $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}_{\text{абс.}}$ та реакційну суміш залишили на 16 годин за кімнатної температури. Утворений осад відфільтрували, промили холодним $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}_{\text{абс.}}$ (3x2 мл), водою (3x15 мл) та діетиловим етером (3x5 мл). Кристалізували з метанолу з отриманням бажаного продукту (**19**) з виходом 0.4 г (35%).

^1H ЯМР (CDCl_3) δ (м.д.): 0.99 (т, $J = 7.2$ Гц, 6H), 1.23 (с, 12H), 1.44 (м, 4H), 1.74 (м, 4H), 2.85 (с, 4H), 3.86 (т, $J = 7.2$ Гц, 2H), 5.02

(с, 4H), 5.66 (д, $J = 13.2$ Гц, 2H), 6.89 (д, $J = 8.0$ Гц, 2H), 7.06 (т, $J = 6.8$ Гц, 2H), 7.17 (м, 2H), 7.33 (м, 6H), 7.82 (м, 4H), 8.67 (д, $J = 4.0$ Гц, 2H). Елементний аналіз розраховано (%) для $\text{C}_{49}\text{H}_{58}\text{BF}_4\text{N}_5$ (803.80): С 73.21, Н 7.27, N 8.71; отримано: С 72.96, Н 7.20, N 8.51.

(2E,5E)-2,5-біс(2-((E)-1,3,3-триметиліндолін-2-іліден)етиліден)циклопентан-1-он (20)

Метод отримання кетоціаніну (**8.20**) є аналогічним методу отримання кетоціаніну (**8.8**) з використанням четвертинної солі індолінію (**8.3**) та циклопентанону. Бажаний продукт (**8.20**) було отримано з виходом 1.5 г (26%). Зразок за фізичними характеристиками ідентичний описаному [12].

2-((E)-2-((E)-2-метокси-3-(2-((E)-1,3,3-триметиліндолін-2-іліден)етиліден)циклопент-1-ен-1-іл)вініл)-1,3,3-триметил-3H-індол-1-іум тетрафлуороборат (21)

1 г (0.0022 моль) отриманого кетоціаніну (**20**) розчинили у 35 мл CHCl_3 , додали 10 мл диметилсульфату та кип'ятили реакційну суміш протягом 2.5 годин. Після цього розчин частково випарили у вакуумі, охолодили та вилили у суміш 35 мл діетилового етеру та 35 мл метилтретбутилового етеру, залишивши на 16 годин за кімнатної температури. Утворений осад відфільтрували, промили діетиловим етером (7x7 мл). Далі осад розчинили при нагріванні у 15 мл $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}_{\text{абс.}}$ та додали до нього гарячий розчин 1.65 г (0.007 моль) бензилтриметиламоній тетрафлуороборату у 15 мл $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}_{\text{абс.}}$. Утворену реакційну суміш залишили за кімнатної температури на 16 год. Утворений осад відфільтрували, промили холодним $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}_{\text{абс.}}$ (3x2 мл), водою (3x15 мл) та діетиловим етером (3x5 мл) з отриманням бажаного продукту (**21**) із виходом 0.65 г (45%).

^1H ЯМР ($\text{DMSO}-d_6$) δ (м.д.): 1.61 (с, 12H), 2.78 (с, 4H), 3.57 (с, 6H), 4.37 (с, 3H), 5.84 (д, $J = 14.0$ Гц, 2H), 7.19 (т, $J = 7.6$ Гц, 2H), 7.36 (м, 4H), 7.54 (д, $J = 7.2$ Гц, 2H), 7.87 (д, $J = 14.0$ Гц, 2H). Елементний аналіз розраховано (%) для $\text{C}_{32}\text{H}_{37}\text{BF}_4\text{N}_2\text{O}$ (552.45): С 69.56, Н 6.75, N 5.07; отримано: С 69.05, Н 7.12, N 4.80.

1,3,3-триметил-2-((E)-2-((E)-3-(2-((E)-1,3,3-триметиліндолін-2-іліден)етиліден)циклопент-1-ен-1-іл)вініл)-3H-індол-1-іум тетрафлюороборат (23)

0.825 г (0.00315 моль) четвертинної солі (3) та 0.42 г (0.0015 моль) імінієвої солі (22) розчинили при нагріванні у 8 мл ізопропанолу. Після чого додали 0.58 мл (0.42 г, 0.0042 моль) TEA та частинами додали 2.5 мл As_2O_3 . Реакційну суміш кип'ятили 10 хвилин та залишили на 16 годин за кімнатної температури. Далі її вилили у суміш 50 мл діетилового етеру та 25 мл води. Утворений осад відфільтрували, промили водою (5x10 мл) та діетиловим етером (7x5 мл). Кристалізували з етанолу з отриманням бажаного продукту (23) з виходом 0.3 г (38%).

^1H ЯМР (CDCl_3) δ (м.д.): 1.67 (с, 12H), 2.91 (с, 4H), 3.60 (с, 6H), 5.88 (д, $J = 12.8$ Гц, 2H), 7.09 (д, $J = 8.0$ Гц, 2H), 7.19 (т, $J = 7.2$ Гц, 2H), 7.35 (м, 5H), 7.72 (д, $J = 12.0$ Гц, 2H); Елементний аналіз розраховано (%) для $\text{C}_{31}\text{H}_{35}\text{BF}_4\text{N}_2$ (522.42): С 71.26, Н 6.75; отримано: С 70.83, Н 6.69.

ВИСНОВКИ. У підсумку нами розроблено методи синтезу індотрикарбоціанінів із ди- та триметиленовими містковими

угрупкуваннями в γ, γ' -положеннях поліметинового ланцюга та електронодонорними замісниками різної будови в мезо-положенні. Продемонстровано, що введення електронодонорних замісників у мезо-положення індотрикарбоціанінів, як і наявність ди- або триметиленової місткової групи, дозволяє цілеспрямовано змінювати положення максимумів поглинання цих барвників, у деяких випадках зміщуючи їх гіпсохромно на понад 200 нм. Винайдено, що метокси-група в індогептаметинціаніні з триметиленовим містковим угрупованням **9** у спектрах поглинання поводить себе всупереч згаданому правилу Фестера – Дьюара – Нотта. Вона не гіпсохромно, а батохромно зміщує смугу поглинання барвника порівняно з іншими донорними замісниками. На підставі неемпіричних квантово-хімічних розрахунків показано, що такий ефект досягається за рахунок виходу метокси-групи з площини молекули, завдяки чому її спряження з хромофором послаблюється. У цьому випадку її виведено з площини молекули настільки, що атом кисню впливає на забарвлення переважно не мезомерним, а негативним індуктивним ефектом. Отримані індогептаметинціанінові барвники мають характерну, яскраво виражену негативну сольватохромію.



Роботу виконано в рамках цільової програми наукових досліджень НАН України «Нові функціональні речовини і матеріали хімічного виробництва» (постанова Президії НАН України від 07.12.2016 № 261).

SYNTHESIS AND ABSORPTION SPECTRA OF INDOTRICARBOCYANINE DYES WITH ELECTRON-DONATING GROUPS IN THE MESO-POSITION OF THE POLYMETHINE CHAIN**I.P. Sharanov*, Y.L. Slominskii***Institute of Organic Chemistry NAS of Ukraine,
5, Akademika Kukharia str., 02660, Kyiv,
Ukraine***e-mail: illyasharanov@gmail.com*

Recently, a large number of studies have been dedicated to chemistry and physical studies of polymethine dyes, especially to the functionalized symmetrical heptamethinecyanines based on the indole derivatives. Due to their unique and versatile spectral properties, which lie in the near infrared region (NIR), *meso*-substituted indotricarbocyanine dyes are widely used in various physical and biological fields. In the present work, we have developed methods of synthesis of a series of indotricarbocyanine dyes with di- and trimethylene bridging groups in the γ, γ' -positions and donor substituents in the *meso*-position of the polymethine chromophore and studied their effects on the spectral properties of the dyes. The obtained data indicated that the change of the substituent in the *meso*-position of the chromophore and the presence of a polymethylene bridging groups allow to vary significantly the absorption maxima of the synthesized indoheptamethinecyanine dyes without altering the length of the polymethine chain. It was shown that the electron-donating nitrogen-containing substituents lead, according to the Forster-Dewar-Knott rule, to a hypsochromic shifts of the absorption maxima. However,

it was found that the methoxy group in the *meso*-position of the polymethine chromophore in some cases exhibited unexpected "acceptor" properties due to a certain steric hindrance, resulting in a red shift of the absorption band, in contrast to the other donor substituents. Additionally, the effects of the insertion of di- and trimethylene bridging groups to the polymethine chain of the cyanine dyes on their spectral properties were studied. The synthesized *meso*-substituted indotricarbocyanines demonstrated significant solvatochromism and spectral properties that lie in the red and near-infrared regions.

Key words: cyanine dyes, indoheptamethinecyanines, polymethine chromophore, donor substituents, bridging groups.

ЛІТЕРАТУРА

1. Gorka A., Nani R., Schnermann M. Cyanine polyene reactivity: scope and biomedical applications. *Org. Biomol. Chem.*, 2015. **13** (28). P. 7584–7598. doi: 10.1039/c5o600788g.
2. Zhang D., Zou J., Chen W., Yiu S., Tse M., Luo J., Jen A. Efficient, stable, and scalable push-pull heptamethines for electro-optics. *Chem. Mater.*, 2022. **34** (8). P. 3683–3693. doi: 10.1021/acs.chemmater.1c04339.
3. Bricks J. L., Kachkovskii A. D., Slominskii Y. L., Gerasov A. O., Popov S. V. Molecular design of near infrared polymethine dyes: a review. *Dyes Pigm.*, 2015. **121**. P. 238–255. doi: 10.1016/j.dyepig.2015.05.016.
4. Voiciuk V., Redekas K., Derevyanko N., Kulinich A., Barkauskas M., Vengris M., Sirutkaitis V., Ishchenko A. Study of photophysical properties of a series of polymethine dyes by femtosecond laser photolysis. *Dyes Pigm.*, 2014. **109**. P. 120–126. doi: 10.1016/j.dyepig.2014.05.012.
5. Ishchenko A. A. Photonics and molecular design of dye-doped polymers for modern light-sensitive materials. *Pure Appl. Chem.*, 2008. **80** (7). P. 1525–1538.

- doi: 10.1351/pac200880071525.
- Exner R. M., Cortezon-Tamarit F., Pascu S. I. Explorations into the effect of meso-substituents in tricarbocyanine dyes: a path to diverse biomolecular probes and materials. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2021. **60** (12). P. 6230–6241. doi: 10.1002/anie.202008075
 - Shi Ch., Wu J., Pan D. Review on near-infrared heptamethine cyanine dyes as theranostic agents for tumor imaging, targeting, and photodynamic therapy. *J Biomed Opt.*, 2016. **21** (5). P. 05091-I-05091-II. doi: 10.1117/1.JBO.21.5.050901.
 - Qian, G. and Wang Z.Y. Near-Infrared Organic Compounds and Emerging Applications. *Chem. Asian J.*, 2010. **5**. P. 1006–1029. doi: 10.1002/asia.200900596.
 - Górecki T., Patonay G., Strekowski L., Chin R., Salazar N. Synthesis of novel near-infrared cyanine dyes for metal ion determination. *J. Heterocycl. Chem.*, 1996. **33** (6). P. 1871–1876. doi: 10.1002/jhet.5570330652.
 - Strekowski L., Lipowska M., Patonay G. Substitution reactions of a nucleofugal group in heptamethine cyanine dyes. Synthesis of an isothiocyanato derivative for labeling of proteins with a near-infrared chromophore. *J. Org. Chem.*, 1992. **57** (17). P. 4578–4580. doi: 10.1021/jo00043a009.
 - Ильченко А. Я. Основы теории цветности органических красителей. К.: *Наук. думка*, 2012. **6**. P. 119–126.
 - Сломинский Ю. Л., Радченко И. Д. Конденсация диметингемидицианинов с кетонами. *Хим. гетероцикл. соед.*, 1974. **5**. P. 711–712.
 - a review. *Dyes Pigm.*, 2015. **121**: 238–255. doi: 10.1016/j.dyepig.2015.05.016.
 - Voiciuk V., Redekas K., Derevyanko N., Kulinich A., Barkauskas M., Vengris M., Sirutkaitis V., Ishchenko A. Study of photophysical properties of a series of polymethine dyes by femtosecond laser photolysis. *Dyes Pigm.* 2014. **109**: 120–126. doi: 10.1016/j.dyepig.2014.05.012.
 - Ishchenko A. A. Photonics and molecular design of dye-doped polymers for modern light-sensitive materials. *Pure Appl. Chem.* 2008. **80** (7): 1525–1538. doi: 10.1351/pac200880071525.
 - Exner R. M., Cortezon-Tamarit F., Pascu S. I. Explorations into the effect of meso-substituents in tricarbocyanine dyes: a path to diverse biomolecular probes and materials. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2021. **60** (12): 6230–6241. doi: 10.1002/anie.202008075
 - Shi Ch., Wu J., Pan D. Review on near-infrared heptamethine cyanine dyes as theranostic agents for tumor imaging, targeting, and photodynamic therapy. *J Biomed Opt.* 2016. **21** (5): 05091-I-05091-II. doi: 10.1117/1.JBO.21.5.050901.
 - Qian, G. and Wang Z.Y. Near-Infrared Organic Compounds and Emerging Applications. *Chem. Asian J.* 2010. **5**: 1006–1029. doi: 10.1002/asia.200900596.
 - Górecki T., Patonay G., Strekowski L., Chin R., Salazar N. Synthesis of novel near-infrared cyanine dyes for metal ion determination. *J. Heterocycl. Chem.* 1996. **33** (6): 1871–1876. doi: 10.1002/jhet.5570330652.
 - Strekowski L., Lipowska M., Patonay G. Substitution reactions of a nucleofugal group in heptamethine cyanine dyes. Synthesis of an isothiocyanato derivative for labeling of proteins with a near-infrared chromophore. *J. Org. Chem.* 1992. **57** (17): 4578–4580. doi: 10.1021/jo00043a009.
 - Ilchenko A. Y. Fundamentals of the theory of chromaticity of organic dyes. *Nauk. dum.*, Kyiv. 2012. **6**: 119–126.
 - Slominskii Y. L., Radchenko I. D. Condensation of dimethinehemicyanines with ketones. *Chem. heterocycl.* 1974. **5**: 711–712.

REFERENCES

Стаття надійшла 21.02.2023.