

ФИО соискателя **Борисова Ирина Александровна**

Название диссертации **«Мероцианиновые красители на основе N-замещенных азиниевых солей и производных циануксусной кислоты: синтез и свойства»**

Шифр специальности **02.00.03**

Химические науки

Шифр диссертационного совета Д **002 222 01**

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского Российской академии наук
119991, Москва, Ленинский проспект, 47

Тел.:(499) 137-13-79

E-mail: sci-secr@ioc.ac.ru

Дата размещения полного текста диссертации на сайте Института
<http://zioc.ru/>

18 октября 2018 года

Дата приема к защите

23 октября 2018 года

Дата размещения автореферата на сайте ВАК vak3.ed.gov.ru

25 октября 2018 года

**ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ
ИНСТИТУТ ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ им. Н.Д. ЗЕЛИНСКОГО
РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК (ИОХ РАН)**

На правах рукописи



БОРИСОВА ИРИНА АЛЕКСАНДРОВНА

**МЕРОЦИАНИНОВЫЕ КРАСИТЕЛИ НА ОСНОВЕ N-ЗАМЕЩЕННЫХ
АЗИНИЕВЫХ СОЛЕЙ И ПРОИЗВОДНЫХ ЦИАНОКСУСНОЙ КИСЛОТЫ:
СИНТЕЗ И СВОЙСТВА**

02.00.03 – Органическая химия

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Москва – 2018

Работа выполнена в лаборатории химии гетерофункциональных соединений №25
Федерального государственного бюджетного учреждения науки
Института органической химии им. Н.Д. Зелинского Российской академии наук

НАУЧНЫЙ РУКОВОДИТЕЛЬ:

Зубарев Андрей Александрович

к.х.н., н.с. лаборатории химии гетерофункциональных соединений №25 Института органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН

НАУЧНЫЙ КОНСУЛЬТАНТ:

Шестопапов Анатолий Михайлович

д.х.н., профессор, гл.н.с. лаборатории химии гетерофункциональных соединений №25 Института органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН

ОФИЦИАЛЬНЫЕ ОППОНЕНТЫ:

Ненайденко Валентин Георгиевич

д.х.н., профессор, заведующий кафедрой органической химии Химического факультета МГУ им. Ломоносова

Литвинов Юрий Михайлович

к.х.н., доцент, помощник начальника управления Научных исследований и инновационных разработок ФГУП «ГосНИИОХТ»

ВЕДУЩАЯ ОРГАНИЗАЦИЯ:

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова РАН

Защита диссертации состоится 26 декабря 2018 г. в 11⁰⁰ часов на заседании Диссертационного совета Д 002.222.01 в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН по адресу: 119991 Москва, Ленинский проспект, 47.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Института органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН и на официальном сайте Института <http://zioc.ru>

Автореферат разослан «.....»..... 2018 г.

Ваш отзыв в двух экземплярах, заверенный гербовой печатью, просим направлять по адресу: 119991, Москва, Ленинский проспект, д. 47, ученому секретарю Диссертационного совета ИОХ РАН.

Ученый секретарь
Диссертационного совета
Д 002.222.01 ИОХ РАН
доктор химических наук

А. Д. Дильман

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Одним из ключевых классических направлений фундаментальной органической химии является создание новых соединений с заданными свойствами, среди которых наибольший интерес представляет группа красителей, способных претерпевать изменения под действием различных условий среды (температура, электрический ток, свет, рН, полярность среды и пр.).

Одним из таких интересных и перспективных видов красителей являются мероцианиновые. Классические мероцианины представляют собой нейтральные несимметричные полиметиновые красители, состоящие из двух фрагментов: донора – аминогруппы и акцептора – карбонильной группы, соединенных полиеновой цепью. В настоящее время к мероцианинам относят и системы, содержащие вместо карбонильной группы и другие с поляризованными кратными связями, например, нитрильные группы.

Мероцианиновые красители находят широкое применение в различных областях науки и техники. Такие красители являются перспективными материалами для нелинейной оптики, лазерных технологий, устройств преобразования солнечной энергии. Фото- и термохромные свойства мероцианиновых красителей представляют интерес для создания элементов оптической памяти и переключателей, фотоконтролируемых ферромагнетиков, оптических датчиков на ионы металлов и биологические объекты. Мероцианины находят применение как фотосенсибилизаторы для фотодинамической терапии и радиационные сенсбилизаторы для лечения опухолей.

В данной работе представлены мероцианиновые красители, содержащие в качестве акцепторной компоненты – фрагмент производного циануксусной кислоты, а в качестве донорной – 1,2- и 1,4-дигидропиридиновый цикл. Отличительной особенностью ряда представителей донорно-акцепторных мероцианиновых красителей (ДАМК) является приближение их структуры к цианиновому пределу – состоянию, когда все сопряженные связи в молекуле красителя становятся «полуторными» (одинаковыми). Такое свойство мероцианинов, в сочетании с их зарядовой нейтральностью, может представлять существенный интерес, как с теоретической точки зрения, так и в плане практического применения. При этом, красители типа ДАМК представлены фрагментарно, а их спектральные характеристики практически не изучены.

Дальнейшее развитие химии мероцианиновых красителей, направленное на изучение их физико-химических и спектральных свойств, способствует созданию новых синтетических методов и установлению корреляций «структура-свойство» продуктов высокой химической ценности.

Цель работы. Диссертационная работа посвящена исследованию мероцианиновых красителей, содержащих в качестве акцепторной компоненты – фрагмент производного циануксусной кислоты, а в качестве донорной – 1,2- и 1,4-дигидропиридиновый цикл; разработке методов синтеза таких соединений, получению красителей с различной длиной полиеновой цепи и набором заместителей в разных частях молекулы красителей, а также созданию библиотеки целевых соединений, что позволит систематически изучить их физико-химические свойства, влияние различных заместителей на спектральные характеристики полученных красителей.

Научная новизна и практическая значимость работы. На основе всестороннего изучения взаимодействия производных этоксиметиленцианоуксусной кислоты с солями *N*-алкил- α - и γ -пиколиния, а так же 2- и 4-аминопиридиния разработан удобный метод синтеза мероцианиновых красителей, в том числе содержащих атом азота в полиеновой цепи. Показана возможность получения таких красителей трехкомпонентной конденсацией. Впервые проведено систематическое исследование физико-химических свойств полученных красителей и установлена корреляция «структура-свойство» в отношении их спектральных характеристик.

Найдено, что при замене одной из цианогрупп в производных малонитрила на сложноэфирную или тиоамидную группу, происходит батохромное смещение максимума поглощения на 5-20 и 40-65 нм соответственно.

Впервые синтезированы мероцианиновые красители данного класса с увеличенной длиной полиеновой цепи. При введении в структуру полученных мероцианинов арильных заместителей, как по атому азота донорного фрагмента, так и в γ -положение полиеновой цепи, по отношению к дигидропиридиновому циклу, происходит батохромный сдвиг максимума поглощения на 15 – 20 нм.

Методом протонирования красителей в среде трифторуксусной кислоты, изучено распределение электронной плотности в их структуре. Найдено, что во всех случаях наибольший отрицательный заряд расположен в α -положении полиеновой цепи по отношению к дигидропиридиновому циклу.

Комбинирование между собой изученных в работе структурных модификаций красителей позволило предложить перспективный и удобный подход к плавной перестройке спектральных характеристик мероцианинов в широком диапазоне длин волн.

Апробация работы. Результаты диссертационной работы были представлены на Международном конгрессе по химии гетероциклических соединений, посвященному 100-летию со дня рождения А. Н. Коста ("КОСТ-2015", Москва), VII Молодежной конференции ИОХ РАН (Москва), XXV Международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых («Ломоносов-2018», Москва), V Всероссийской конференции с международным участием по органической химии (Владикавказ).

Публикации. По теме диссертации опубликовано 3 статьи в отечественных и международных журналах и 4 тезиса докладов на российских и международных конференциях.

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, обзора литературы, посвященного синтезу и свойствам мероцианиновых красителей, обсуждения результатов, экспериментальной части, выводов, списка цитируемой литературы, включающего 201 источник. Материал диссертационной работы изложен на 124 страницах и включает 42 схемы, 19 таблиц, 41 рисунок.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Основное содержание диссертационной работы посвящено синтетическим аспектам донорно-акцепторных мероцианиновых красителей (ДАМК) на основе *N*-замещенных азиниевых солей и производных циануксусной кислоты, а также изучению физико-химических свойств полученных соединений.

1. Синтез и строение мероцианиновых красителей

С целью разработки общего метода синтеза ДАМК на примере конденсации между *N*-метил-2-пиколиний йодидом **3** и этоксиметиленмалонитрилом **10** было изучено влияние различных факторов (время, реагенты, растворители и температура проведения эксперимента) на направление протекания и выходов продуктов реакции.

В ходе оптимизации были исследованы два способа синтеза мероцианиновых красителей: двух- и трехкомпонентной конденсацией. Максимальный выход

мероцианинового красителя **13a** посредством трехкомпонентного синтеза между малонитрилом, триэтилортоформиатом и солью *N*-метил-2-пиколиния **3** составил 38%. Несмотря на простоту проведения реакции и ее соответствие принципам экономии атомов трехкомпонентная конденсация оказалась не эффективной. Было обнаружено, что лучшим методом синтеза мероцианина **13a** является двухкомпонентная конденсация соли **3** и этоксиметиленмалонитрила **10** в присутствии избытка триэтиламина, при использовании диметилформаида в качестве растворителя (схема 1).

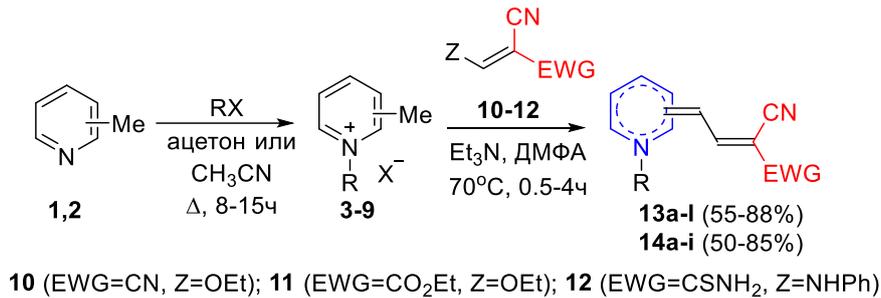


Схема 1

Преимуществами данного метода являются простота и удобство выделения целевого продукта, короткий временной интервал проведения синтеза, а выходы целевых соединений достигают 80%.

Используя разработанный метод, были получены соединения **13a-i** и **14a-i** из соответствующих солей α - или γ -пиколиния **3-9** с различными заместителями при атоме азота, содержащие в своей структуре 1,2- и 1,4-дигидропиридиновые фрагменты в качестве донорной части и производные циануксусной кислоты (малонитрил, этилцианоацетат, циантиоацетамид) в качестве акцепторной части с выходами 50-88% (Таблица 1).

На следующем этапе работы была продемонстрирована возможность синтеза мероцианиновых красителей **19a-h**, содержащих арильный заместитель в 1,4-дигидропиридиновом фрагменте с выходами 22-62% (схема 2).

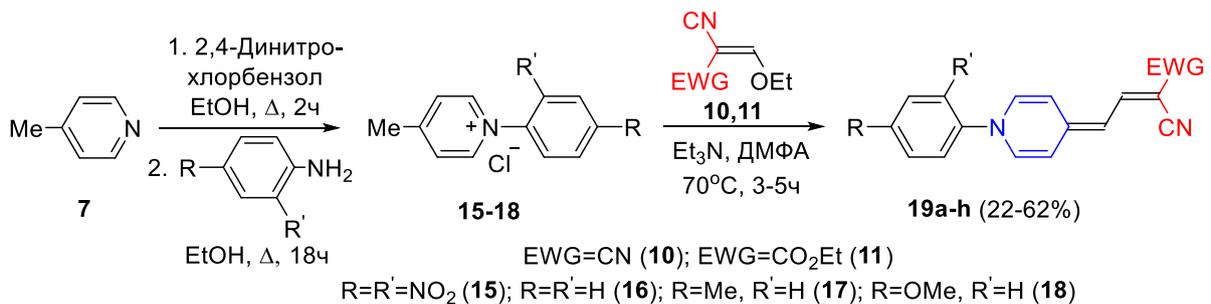


Схема 2

Мероцианиновые красители **19a-h** были получены двухкомпонентной конденсацией этоксиметиленпроизводных СН-кислот **10** и **11** с *N*-арилзамещенными γ -пиколиниевыми солями **15-18** в присутствии избытка основания. Наилучшие выходы мероцианинов наблюдаются в случае наличия в фенильном фрагменте соли γ -пиколиния донорных заместителей (Таблица 1). При введении в реакцию пиридиниевой соли **15**, содержащей 2,4-динитрофенильный заместитель, выходы существенно снижаются.

Известно, что модификация донорной или акцепторной части мероцианинов путём введения гетероатомов в структуру красителей позволяет изменить их спектральные характеристики, однако, информация о ДАМК, содержащих гетероатомные заместители в полиеновой цепи, в значительной степени фрагментирована.

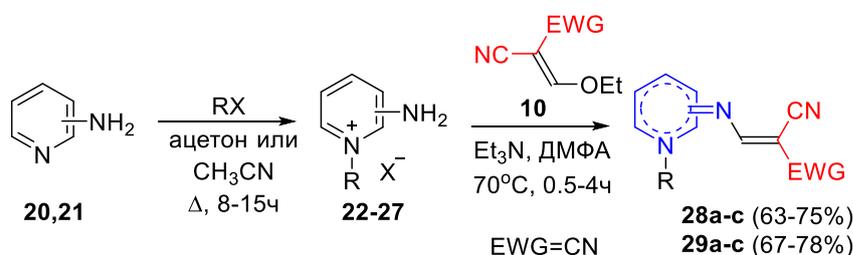


Схема 3

Поэтому в работе были получены азамероцианиновые красители **28a-c** и **29a-c**, содержащие атом азота в полиеновой цепи (схема 3). Основываясь на разработанной ранее методике получения мероцианинов, был синтезирован ряд *N*-аналогов ДАМК из соответствующих 1-*N*-алкилзамещенных 2- и 4-аминопиридиниевых солей **22-23** и этоксиметиленмалонитрила **10** с выходом 63-78% (Таблица 1).

Большой интерес представляют ДАМК с более длинной полиеновой цепью. Известно, что при введении двух и более СН-групп в полиеновую цепь ДАМК происходит существенное смещение максимума поглощения в длинноволновую область видимого спектра и приводит к возможному улучшению фотохимических свойств полученных красителей. За основную стратегию синтеза красителей с увеличенной длиной полиеновой цепи был выбран разработанный ранее метод получения ДАМК на основе пиколиниевых солей **7, 8** и этоксиметиленмалонитрила **10**. При этом в качестве эквивалента четырех метиновых групп использовался наиболее близкий аналог винилога этоксиметиленмалонитрила – 2-(3-(пиперидин-1-ил)аллилиден)малонитрил **31** (схема 4). Енамин **31** был получен посредством двухстадийной модификации пропаргилового спирта **30** через реакцию аминирования терминальной тройной связи и

конденсацию Кневенагеля полученного альдегида с малондинитрилом.

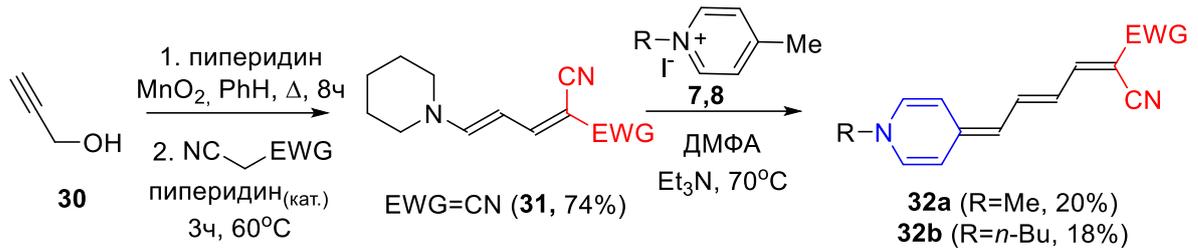


Схема 4

Далее соединение **31** вводили в конденсацию с *N*-алкилзамещенными γ-пиколиниевыми солями **7, 8**, что привело к образованию ДАМК с увеличенной длиной полиеновой цепи **32a-b** с выходом 18-20% (Таблица 1). Несмотря на невысокий выход красителей **32a-b** метод представляет практический интерес, вследствие того, что полученные соединения не требуют дополнительной очистки.

Для модификации красителей с увеличенной длиной полиеновой цепи исследовали реакцию получения мероцианинов, содержащих в полиеновой цепи арильный заместитель. Наиболее близким аналогом соединения **31**, содержащим арильный заместитель является 2-(3-(диметиламино)-1-фенилаллилиден)малоннитрил **34** (схема 5).

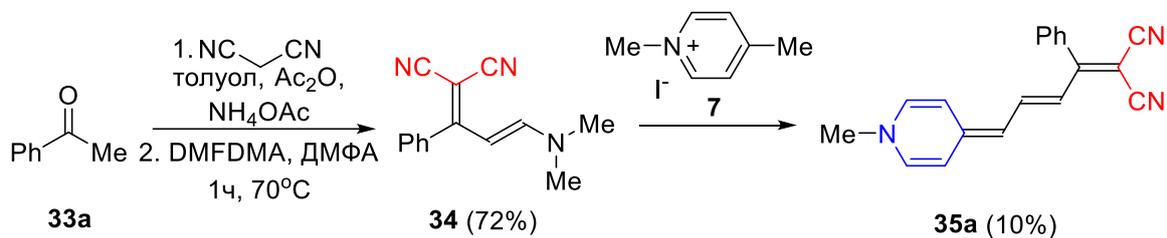


Схема 5

Соединение **34** было получено двухстадийной модификацией ацетофенона **33a**. Конденсацией Кневенагеля между ацетофеноном **33a** и малондинитрилом был получен фенилиденмалоннитрил, дальнейшая обработка которого диметилацеталем *N,N*-диметилформамида привела к образованию 2-(3-(диметиламино)-1-фенилаллилиден)малоннитрила **34**. Затем соединение **34** вступало в конденсацию с пиколиниевой солью **7**, что привело к образованию целевого соединения **35a**. Однако выход красителя **35a** оказался неудовлетворительным. В связи с этим была проведена оптимизация данного процесса. Для оптимизации варьировались время, реагенты, растворители и температура проведения реакции. Максимальный выход целевого продукта составил 10%.

Для увеличения выхода мероцианина **35a** был выбран другой подход, состоящий в превращении соединения **34** в алкогольат, который в последующем вводился в реакцию ацилирования и из образовавшегося продукта **37** был получен целевой мероцианиновый краситель **35a** с выходом 20%. Таким образом, представленный подход позволил увеличить выход красителя **35a** в два раза, по сравнению с использованием предыдущего метода (схема 6).

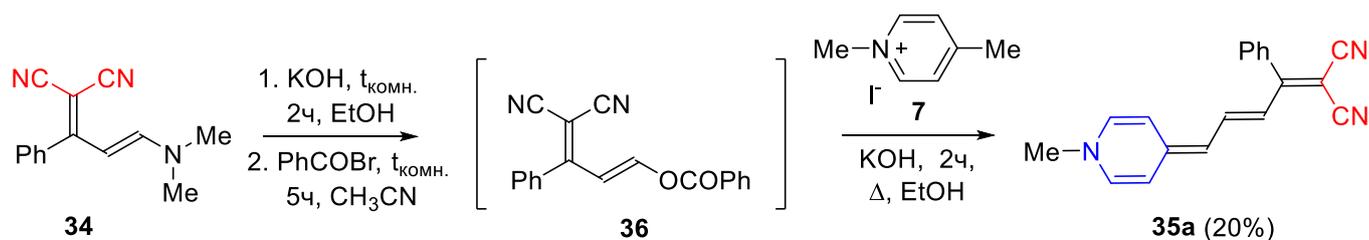


Схема 6

Дальнейшего увеличения выхода красителя **35a** удалось достичь путем введения в реакцию аналогов 2-(3-(диметиламино)-1-фенилаллилиден)малонитрила **34** – соединений **37a-d**, содержащих группу -OEt вместо диметиламиногруппы. Далее полученные соединения **37a-d**, содержащие в *para*-положении фенильного фрагмента акцепторные заместители, были введены в конденсацию с пиколиниевой солью **7** (схема 7). По данной методике был получен ряд ДАМК **35a-d**, содержащие арильные заместители в полиеновой цепи увеличенной длины с выходами 46-53% (Таблица 1.1)

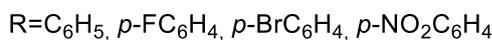
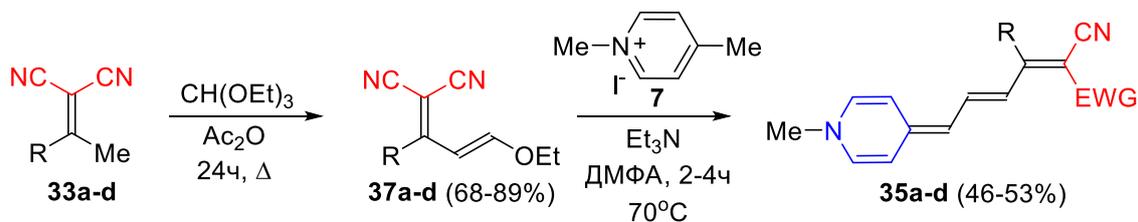


Схема 7

Ограничением избранного пути синтеза является невозможность получения фенилаллилиденмалонитрилов **37** с донорными заместителями (CH₃-, CH₃O-группы) в ароматическом кольце. Однако в остальном представленный подход имеет значительные преимущества; такой метод синтеза красителей является удобным в исполнении. Соединения, используемые в синтезе, являются легкодоступными или же их можно легко модифицировать при помощи известных реакций.

Разработанный метод синтеза ДАМК с увеличенной длиной полиеновой цепи позволил получить мероцианиновые соединения **38a-b** (схема 8). Синтезированные

мероцианиновые красители, содержащие арильные заместители, как в полиеновой цепи, так и на атоме азота дигидропиридинового цикла, были получены с выходом 53-55% (Таблица 1).

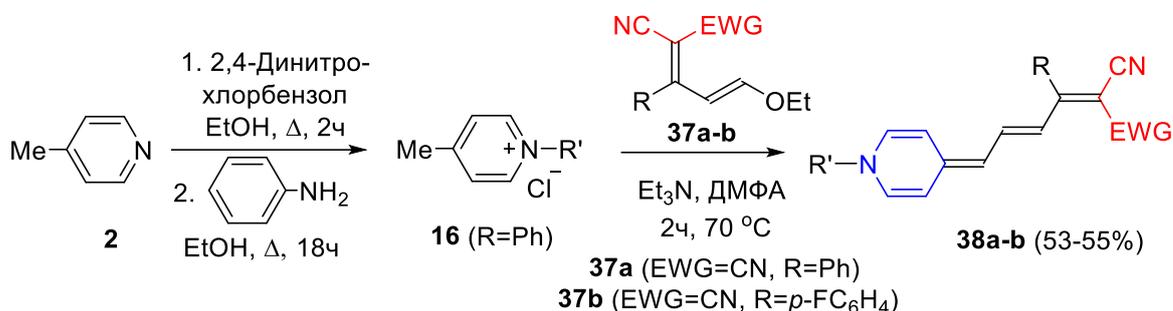


Схема 8

Интересные особенности были обнаружены при изучении спектральных характеристик полученного ряда мероцианиновых красителей. В ¹H ЯМР-спектрах красителей **14a-i**, содержащих алкильные заместители при атоме азота 1,4-дигидропиридинового фрагмента, наблюдается уширение сигнала, отвечающего атомам водорода гетероциклического ядра в положениях 3 и 5. По-видимому, это происходит из-за того, что молекулы мероцианиновых красителей образуют комплекс «голова-к хвосту» (Рис. 1). Для остальных мероцианинов, полученных в работе, подобной картины не наблюдается.

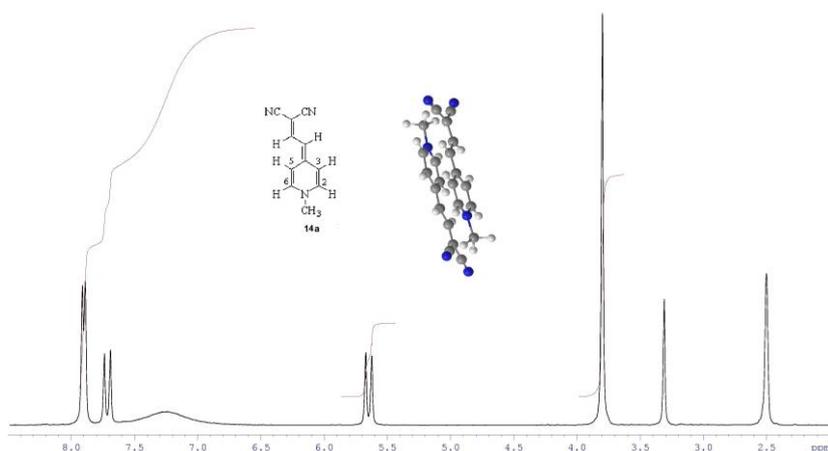


Рис. 1. ¹H ЯМР-спектр соединения **14a** и 3D-модель образуемого им комплекса «голова – к хвосту».

Однако для всех полученных мероцианиновых красителей наблюдается одинаковая картина в ПМР-спектрах для протонов полиеновой цепи. Так, сигнал протона одной из СН-групп смещен в сильнополюсную область. Вероятно, это связано с тем, что в молекулах мероцианиновых красителей происходит поляризация с частичным разделением заряда. С целью экспериментального подтверждения наличия такой

поляризации было исследовано протонирование красителя **13a** в присутствии трифторуксусной кислоты (схема 9).

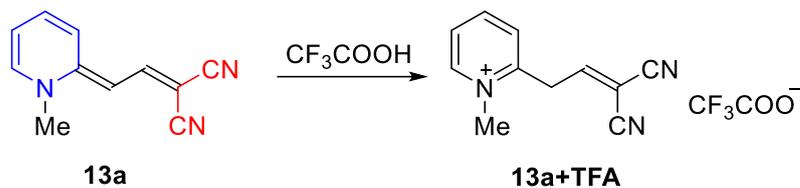


Схема 9

Так, при растворении в трифторуксусной кислоте соединения **13a** происходит обесцвечивание раствора. В УФ-спектрах в трифторуксусной кислоте было обнаружено, что максимум поглощения в видимой области спектра исчезает, что свидетельствует о нарушении π,π -сопряжения боковой цепи. Данный факт подтверждается спектральными характеристиками лейкоформы **13a** (Рис. 2). В спектре лейкоформы мероцианина **13a** отсутствует сигнал с большой КССВ в области 5.5 м.д. на один протон, содержащийся в полиеновой цепи, и возникает сигнал с меньшей КССВ на два протона в области 4.0 м. д.

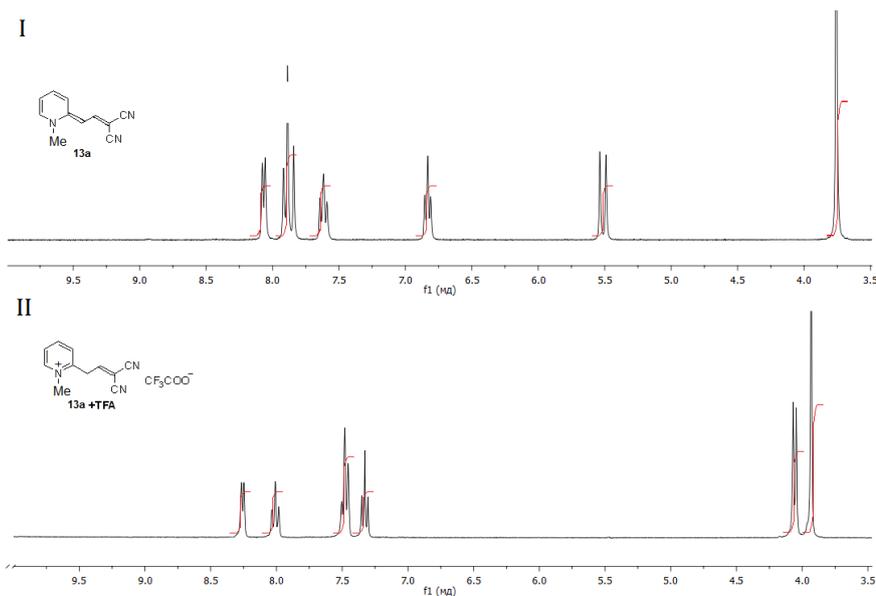


Рис. 2. ^1H ЯМР-спектры не протонированной **I** и протонированной **II** форм соединения **13a**.

Согласно эксперименту 2D-COSY¹ были выявлены две спиновые системы, одна из которых описывает взаимодействия протонов гетероароматического кольца, а вторая описывает взаимодействия протонов боковой цепи (Рис. 3).

Двумерный эксперимент гомоядерной протон-протонной корреляции (2D-COSY) был зарегистрирован в растворе трифторуксусной кислоты, так как соль мероцианина **13a** оказалась неустойчивым соединением. На основании полученных данных можно

¹ Автор выражает глубокую благодарность за проделанную работу к.х.н., с.н.с. ИОХ им. Н. Д. Зелинского РАН Шулишовой Е. В.

сделать вывод, что протонирование протекает по атому углерода, находящегося в γ -положении боковой цепи.

Протонирование мероцианина **19a** трифторуксусной кислотой, как и в случае мероцианинов на основе *N*-алкиламещенных пиколиниевых солей **13** и **14**, так же протекает по γ -положению полиеновой цепи. В ^1H ЯМР-спектре протонированной формы красителя **19a** наблюдается появление дублета в области 4.5 м.д. и смещение сигналов, относящихся к протонам гетероциклического ядра в слабополюную область спектра. В УФ-спектрах протонированного красителя **19a** максимум поглощения в видимой области спектра исчезает, что свидетельствует, как и в случае соединения **13a**, о разрыве π, π -сопряжения между гетероциклическим фрагментом и боковой цепью.

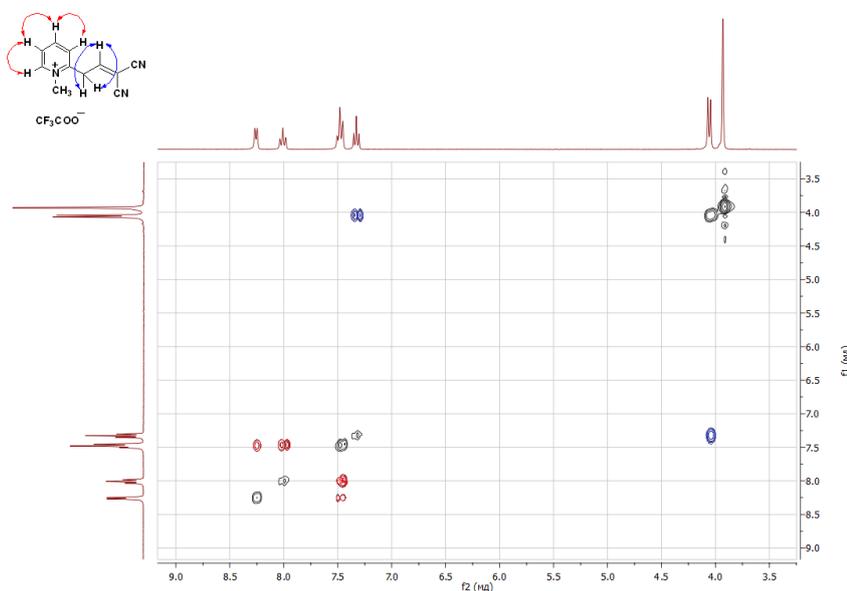


Рис. 3. 2D-COSY эксперимент, зарегистрированный для протонированного красителя **13a** в трифторуксусной кислоте.

Как и в случае *S*-аналогов протонирование азамеороцианиновых красителей (модельным был выбран краситель **29a**) трифторуксусной кислотой происходит по γ -положению полиеновой цепи (по атому азота) (схема 10).

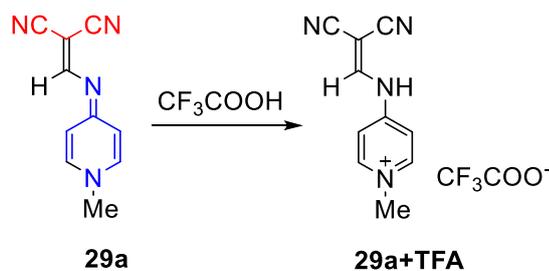


Схема 10

Так же как и в красителях **13a** и **19a** в протонном спектре ЯМР азамеороцианина **29a** наблюдается появление двух дублетов в области 8 и 10 м.д., отвечающих протонам

связи СН-НН. Было обнаружено, что в УФ-спектрах протонированного красителя **29a**, в отличие от С-аналогов мероцианиновых красителей, протонирование которых протекает по атому углерода в γ -положение полиеновой цепи, максимум поглощения смещен в коротковолновую область до 295 нм (ниже на 114 нм), что, вероятно, свидетельствует о сохранении частичного сопряжения между гетероциклическим фрагментом и боковой цепью.

При изучении протонирования мероцианинового красителя **35c** было обнаружено, что в протонном спектре наблюдается смещение сигналов метильной группы, наличие сигналов, отвечающих метиленовой группе и двойной набор сигналов с соотношением 1:4.5. По-видимому, протонирование протекает по атомам углерода γ - и ω -положений полиеновой цепи (схема 11).

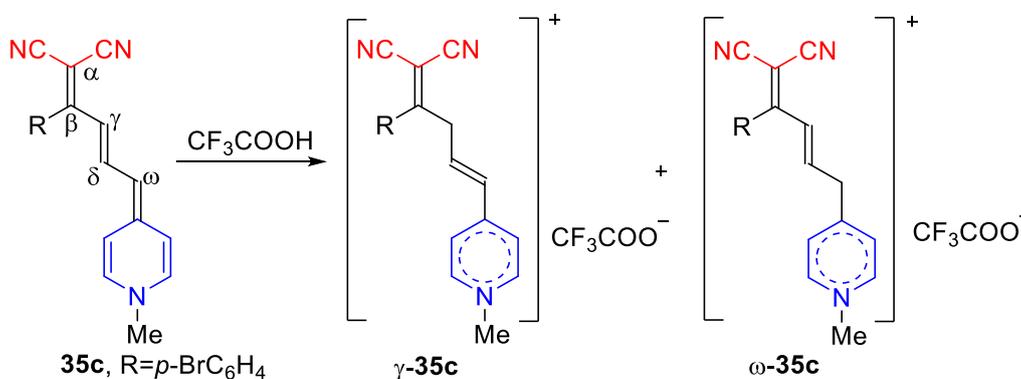


Схема 11

В УФ-спектрах поглощения протонированного мероцианина **35c** исчезает максимум поглощения в видимой области спектра, что является следствием разрыва цепи сопряжения между гетероциклическим фрагментом и полиеновой системой. Методом 2D COSY-эксперимента не удалось установить структуры протонированных форм. Однако данные квантово-химического² расчета полуэмпирическим методом PM6 с помощью пакета программ Gaussian, с помощью которого были оценены полные энергии и термодинамические параметры мероцианинового красителя **35c** и его протонированных форм полностью согласуются с экспериментальной картиной; соотношение протонированных γ - и ω -форм 1:4.5.

² Автор выражает глубокую благодарность за проделанную работу к.х.н., н.с. ИОХ им. Н. Д. Зелинского РАН Менчикову Л. Г.

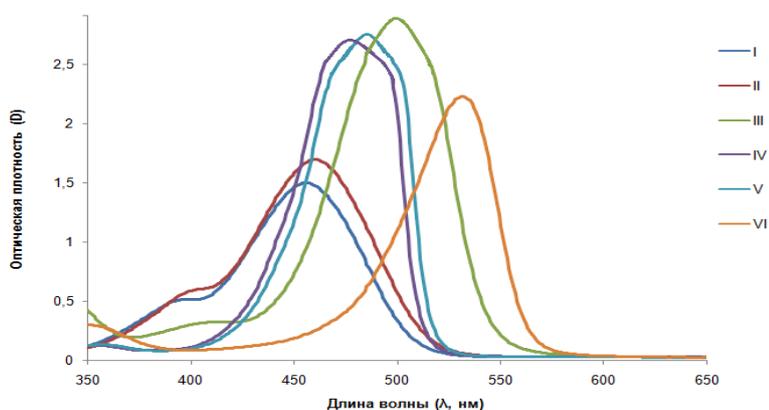
Таблица 1. Мероцианиновые красители, полученные в работе.

Соединение	EWG	R	R'	Выход, %
13a	CN	Me	-	78
13b	CO ₂ Et	Me	-	72
13c	CSNH ₂	Me	-	55
13d	CN	<i>n</i> -Bu	-	82
13e	CO ₂ Et	<i>n</i> -Bu	-	75
13f	CSNH ₂	<i>n</i> -Bu	-	67
13g	CN	C ₈ H ₁₇	-	86
13h	CO ₂ Et	C ₈ H ₁₇	-	84
13i	CSNH ₂	C ₈ H ₁₇	-	88
13j	CN	CH ₂ CO ₂ <i>t</i> -Bu	-	65
13k	CO ₂ Et	CH ₂ CO ₂ <i>t</i> -Bu	-	63
13l	CSNH ₂	CH ₂ CO ₂ <i>t</i> -Bu	-	63
14a	CN	Me	-	68
14b	CO ₂ Et	Me	-	68
14c	CSNH ₂	Me	-	50
14d	CN	<i>n</i> -Bu	-	67
14e	CO ₂ Et	<i>n</i> -Bu	-	68
14f	CSNH ₂	<i>n</i> -Bu	-	62
14g	CN	C ₈ H ₁₇	-	67
14h	CO ₂ Et	C ₈ H ₁₇	-	71
14i	CSNH ₂	C ₈ H ₁₇	-	85
20a	CN	H	H	50
20b	CO ₂ Et	H	H	62
20c	CN	Me	H	59
20d	CO ₂ Et	Me	H	62
20e	CN	OMe	H	42
20f	CO ₂ Et	OMe	H	44
20g	CN	NO ₂	NO ₂	22
20h	CO ₂ Et	NO ₂	NO ₂	38
28a	CN	Me	-	75
28b	CN	<i>n</i> -Bu	-	69
28c	CN	C ₆ H ₁₃	-	63
29a	CN	Me	-	78
29b	CN	<i>n</i> -Bu	-	70
29c	CN	C ₆ H ₁₃	-	67
32a	CN	Me	-	20
32b	CN	<i>n</i> -Bu	-	18
35a	CN	Ph	-	53
35b	CN	<i>p</i> -FC ₆ H ₄	-	48
35c	CN	<i>p</i> -BrC ₆ H ₄	-	52
35d	CN	<i>p</i> -NO ₂ C ₆ H ₄	-	46
38a	CN	Ph	Ph	55
38b	CN	<i>p</i> -FC ₆ H ₄	Ph	53

2. Спектральные свойства полученных мероцианиновых красителей

Существенный интерес представляет изучение влияния на спектральные свойства заместителей, расположенных в различных положениях молекулы мероцианинового красителя (на атоме азота дигидропиридинового фрагмента, в полиеновой цепи). Такие красители являются удобными базовыми структурами для изучения зависимости «структура-свойство».

Поэтому для полученных мероцианиновых красителей **13a-l** и **14a-i** были зарегистрированы УФ-спектры поглощения (Рис. 4). Найдено, что для красителей **13a-l** максимум поглощения и коэффициент экстинкции увеличивается при введении акцепторных групп, отличных от нитрильной группы. Для соединений **14a-i** максимум поглощения в том же ряду также увеличивается, но коэффициент экстинкции уменьшается в ряду мероцианиновых красителей, содержащих в качестве акцептора фрагмент малонитрила, к красителям, содержащим тиаамидную группу (Таблица 2). Таким образом, при замене одной CN-группы в акцепторном фрагменте на сложноэфирную или тиаамидную группы в мероцианиновых красителях **13a-l** и **14a-i** происходит bathochromный сдвиг на 5-20 и 40-65 нм соответственно.



Известно, что многие представители мероцианиновых красителей обладают выраженной сольватохромией. Поэтому была исследована сольватохромия в растворителях различной полярности (бензол, хлористый метилен, ацетон, ацетонитрил, этанол, ДМСО) мероцианинов **13** и **14** на примере неизученного ранее красителя **14f**. Был обнаружен незначительный эффект сольватохромии, который косвенно подтверждает, что молекула красителей приближена к цианиновому пределу (структуре **A2**).

Другим характерным свойством красителей со структурой, близкой к **A2**, является небольшая ширина спектральной линии. Основываясь на полученных данных по УФ-спектрам, а так же исходя из литературных данных, стоит отметить, что ширина пика максимума поглощения на полувывоте мероцианина **14f** достаточно узкая (30 – 61 нм на половине высоты пиков). Отсюда следует, что делокализация зарядов в исследуемой молекуле красителя **14f** высока и практически все связи в молекуле являются полуротонными, то есть молекула красителя приближена к структуре **A2**.

В ИК-спектрах соединений **13a-l** и **14a-i**, содержащих в качестве акцептора нитрильные группы, полосы поглощения цианогрупп смещены в область 2190-2170 см^{-1} по сравнению с цианогруппами бензилиденмалонитрила, полосы поглощения которых находятся в области 2220 см^{-1} . При этом обе цианогруппы неэквивалентны, наблюдается две полосы поглощения при 2190 и 2170 см^{-1} , что свидетельствует о большем участии в сопряжении одной из них. Для красителей, содержащих в качестве акцептора фрагмент этилового эфира циануксусной кислоты или цианотиоацетамида, полоса поглощения цианогруппы так же находится в области 2190 см^{-1} , а сложноэфирной – 1660 см^{-1} и тиоамидной – 1250 см^{-1} . Таким образом, сигналы этих групп существенно смещены по сравнению с эталонными соединениями, из чего можно сделать вывод, что именно они вносят основной вклад в делокализацию отрицательного заряда в молекуле красителя.

При регистрации УФ-спектров мероцианинов **19a-h**, было обнаружено, что максимум поглощения для исследуемых соединений лежит в области 500 нм (Рис. 5). При введении арильного заместителя в дигидропиридиновый фрагмент максимум поглощения сдвигается в длинноволновую область по сравнению с алкильными аналогами в среднем на 20 нм.

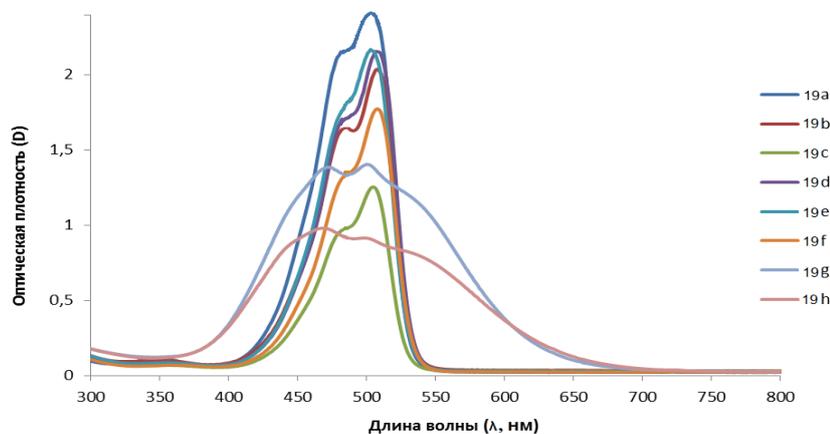


Рис. 5. УФ-спектры для соединений **19a-h** (растворитель CH_2Cl_2 , $C_M=10^{-5}$ моль·л $^{-1}$, $l=1$ см).

Найдено, что при переходе от одного типа акцептора, содержащего две цианогруппы, к акцептору, содержащему одну CN-группу, наблюдается существенное уменьшение коэффициента экстинкции (Таблица 2).

С увеличением донорной силы заместителей в ароматическом ядре исследуемых мероцианиновых красителей **19a-h** происходит незначительное смещение максимума поглощения в длинноволновую область спектра (Таблица 2). Для красителей **19g-h**, содержащих при атоме азота 1,4-дигидропиридинового фрагмента 2,4-динитроарильный заместитель спектральная картина меняется. В целом максимумы находятся в той же области, но наблюдается существенное уширение полос, которые перекрывают большую часть видимого спектра, что свидетельствует об изменении электронной структуры этих красителей.

Для изучения эффекта сольватохромии модельным был выбран краситель **19a**. В данном случае, так же как и для мероцианина **14f** с увеличением полярности растворителя (от бензола к ДМСО) максимум поглощения смещается в коротковолновую область спектра, то есть происходит гипсохромный сдвиг.

Анализ ИК-спектров полученных *N*-арилзамещенных мероцианиновых красителей **19a-h** показал, что наблюдается аналогичная картина как и для мероцианинов **13** и **14**, содержащих алкильный заместитель на атоме азота дигидропиридинового цикла; полосы поглощения цианогрупп смещены в область 2190-2170 см^{-1} по сравнению с цианогруппами бензилиденмалонитрила, а полосы сложноэфирной группы смещены в область 1660 см^{-1} .

Для полученных азамероцианиновых красителей в УФ-спектрах поглощения красителей **28a-c** и **29a-c** было обнаружено, что введение в полиеновую цепь атома азота приводит к смещению максимума поглощения (Таблица 2) в коротковолновую область до 385-410 нм (ниже на 70-80 нм, чем у С-аналогов **13** и **14**) (Рис. 6).

Как и в случае С-аналогов, для азамероцианиновых красителей была зарегистрирована сольватохромия на примере ранее неизученного соединения **28a**. Данный тип красителей демонстрирует незначительную отрицательную сольватохромию.

При исследовании ИК-спектров соединений **28a-c** и **29a-c** было обнаружено наличие двух полос поглощения, как и для мероцианинов **13**, **14**, **19**, отвечающих колебаниям нитрильных групп в области 2197 и 2212 см^{-1} , что является также

свидетельством того, что одна из нитрильных групп находится в большем сопряжении с полиеновой цепью по сравнению с другой.

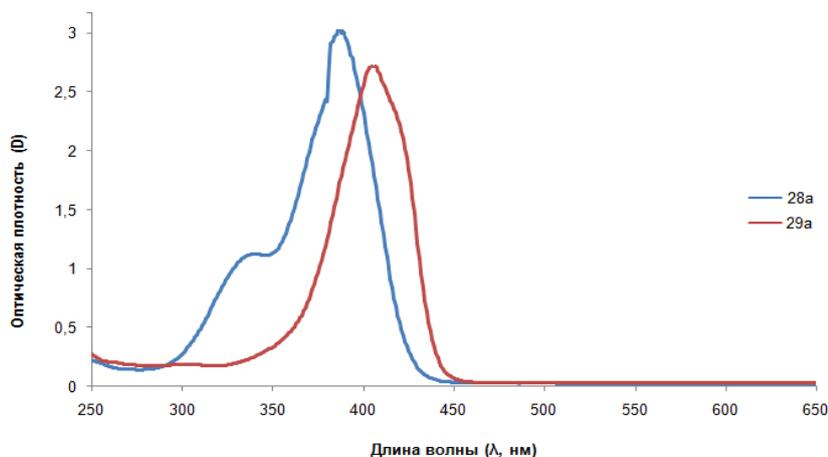


Рис. 6. УФ-спектры для соединений **28a** и **29a** (растворитель CH_2Cl_2 , $C_M=10^{-5}$ моль \cdot л $^{-1}$, $l=1$ см).

По-видимому, в аза-аналогах, как и в мероцианиновых красителях, происходит частичное перераспределение электронной плотности между донорной и акцепторной группами вдоль сопряженных связей полиеновой цепи. В то же время, смещение полос поглощения цианогрупп азамероцианиновых красителей относительно эталонного бензилиденмалононитрила существенно меньше, чем для С-аналогов. В совокупности с данными УФ-спектроскопии, а также в связи с отсутствием сигналов димерного комплекса в спектрах ЯМР ^1H , можно предположить, что в данном случае дицианометиленовый фрагмент вносит существенно меньший вклад в делокализацию электронной плотности по сравнению с С-аналогами. По-видимому, в азамероцианиновых красителях основную роль в перераспределении электронной плотности играет атом азота, вследствие его большей электроотрицательности.

В УФ-спектрах мероцианиновых (триеновых) красителей **32a-b** найдено, что происходит смещение максимума поглощения в область 600 нм (Рис. 7), то есть смещение максимума поглощения в длинноволновую область по сравнению с простейшими представителями мероцианинов, содержащими при атоме азота дигидропиридинового фрагмента алкильные и арильные заместители. Коэффициент экстинкции для триенов **32a-b** увеличился в среднем в 2 раза по сравнению с простейшими аналогами мероцианиновых красителей (Таблица 2).

В ИК-спектрах полученных красителей с увеличенной длиной полиеновой цепи **32a-b**, содержащих в качестве акцептора нитрильные группы, полосы поглощения цианогрупп смещены в область 2190-2170 cm^{-1} по сравнению с цианогруппами бензилиденмалононитрила, полосы поглощения которых находятся в области 2220 cm^{-1} .

При этом обе цианогруппы неэквивалентны; наблюдается две полосы поглощения при 2190 и 2170 см^{-1} , что свидетельствует о большем участии в сопряжении одной из них.

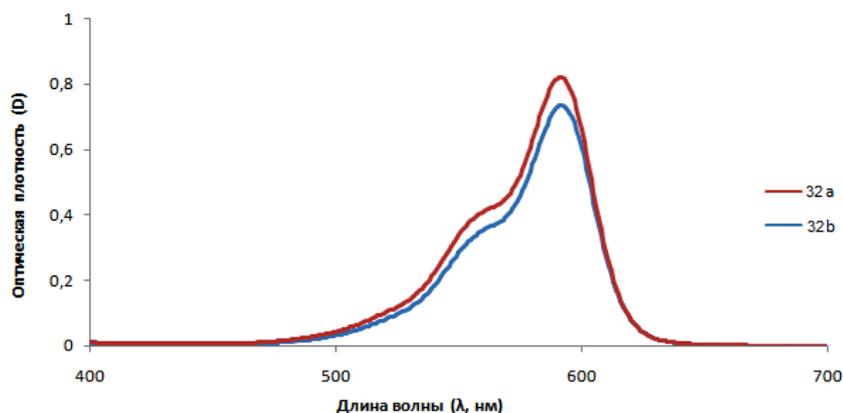


Рис. 7. УФ-Спектры для соединений **32a-b** (растворитель CH_2Cl_2 , $C_M=10^{-5}$ моль \cdot л $^{-1}$, $l=0.1$ см).

Для мероцианиновых красителей **35a-d**, содержащих арильные заместители в полиеновой цепи, в зарегистрированных УФ-спектрах максимум поглощения, также как и для соединений **32a-b**, лежит в области 600 нм, но сдвинут на 10-15 нм в длинноволновую область по сравнению с мероцианинами **32a-b** с незамещенной полиеновой цепью (Рис. 8).

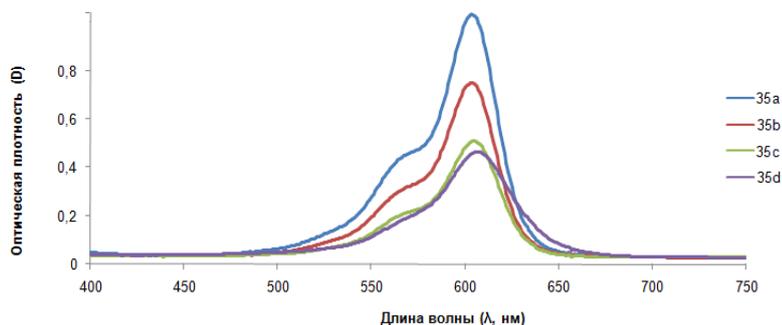


Рис. 8. УФ-Спектры для соединений **35a-d** (растворитель CH_2Cl_2 , $C_M=10^{-5}$ моль \cdot л $^{-1}$, $l=0.1$ см).

Как и в случае мероцианинового красителя **14f**, для мероцианинового красителя **35c** с увеличением полярности растворителя наблюдается отрицательный сольватохромный эффект и незначительное смещение максимума поглощения от бензола к ДМСО в коротковолновую область на 12 нм.

В ИК-спектрах полученных красителей **35a-d**, так же как и для их простейших аналогов **13**, **14**, наблюдается смещение полосы поглощения цианогрупп в область 2190-2180 см^{-1} (на 10 см^{-1} выше) по сравнению с цианогруппами мероцианинов **32a-b**, полосы поглощения которых находятся в области 2190-2170 см^{-1} .

Большого смещения максимума поглощения нам удалось добиться введением в молекулы мероцианиновых красителей, содержащих увеличенную длину полиеновой цепи, арильного заместителя в 1,4-дигидропиридиновый фрагмент.

Таблица 2. Значения максимумов поглощения и коэффициентов экстинкции для мероцианиновых красителей, полученных в работе (растворитель CH_2Cl_2 , $C_M=10^{-5}$ моль \cdot л $^{-1}$).

Соединение	λ_{max} , нм	$\epsilon_{\text{max}} \cdot 10^4$ л/(моль \cdot см)
13a	453	4.43
13b	457	5.12
13c	502	6.23
13d	455	4.21
13e	460	4.62
13f	496	7.20
13g	455	4.13
13h	451	5.12
13i	469	5.42
13j	461	3.35
13k	462	4.05
13l	509	4.64
14a	466	9.25
14b	486	7.79
14c	531	1.59
14d	486	8.15
14e	486	7.31
14f	531	5.80
14g	486	6.80
14h	486	5.10
14i	527	4.15
19a	504	2.67
19b	508	2.97
19c	505	1.62
19d	507	3.29
19e	503	2.98
19f	508	2.85
19g	500 (472)	2.35 (2.32)
19h	499 (468)	1.75 (1.87)
28a	387	6.67
28b	391	6.77
28c	389	4.85
29a	405	5.03
29b	406	6.39
29c	405	4.69
32a	592	14.30
32b	591	13.16
35a	603	13,65
35b	603	15,39
35c	605	17,83
35d	607	17,40
38a	619	8.18
38b	619	12.64

Так, для красителей **38a-b** максимум поглощения лежит в области 620 нм, то есть, сдвинут в еще более длинноволновую область по сравнению с представленными ранее мероцианиновыми красителями **32a-b** и **35a-d**, содержащими метильную группу на атоме азота в гетероциклическом фрагменте (Таблица 2).

Сольватохромия была зарегистрирована для мероцианинового красителя **38a**. Было обнаружено, что при переходе неполярного бензола к полярному ДМСО происходит смещение максимума поглощения в коротковолновую область видимого спектра, то есть наблюдается гипсохромный сдвиг.

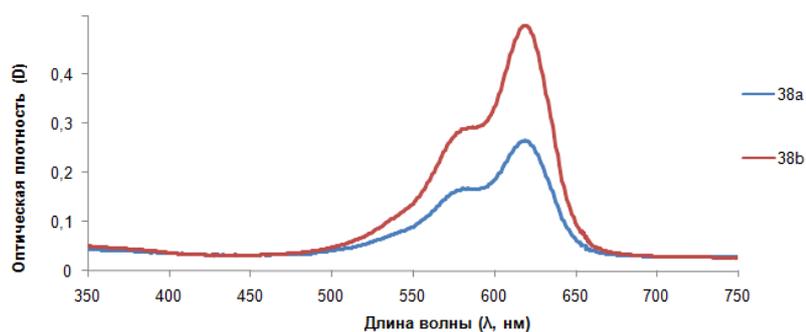


Рис. 9. УФ-спектры для соединений **38a-b** (растворитель CH_2Cl_2 , $C_M=10^{-5}$ моль \cdot л $^{-1}$, $l=0.1$ см).

В ИК-спектрах полученных красителей полосы поглощения цианогрупп смещены в область 2180-2160 см^{-1} , то есть на 10 - 20 см^{-1} ниже по сравнению с цианогруппами мероцианинов **35a-d**, содержащих арильный заместитель в полиеновой цепи и метильную группу при атоме азота дигидропиридинового цикла, и на 10 см^{-1} ниже в сравнении с красителями **32a-b**, в полиеновой цепи которых не содержится заместителей. Так же, как и для красителей **32a-b** и **35a-d**, нитрильные группы в мероцианинах **38a-b** неэквивалентны, наблюдается две полосы поглощения при 2180 и 2160 см^{-1} , что свидетельствует о большем участии в сопряжении одной из них.

Таким образом, в работе разработан удобный воспроизводимый метод синтеза донорно-акцепторных мероцианиновых красителей на основе *N*-замещенных азиниевых солей и производных циануксусной кислоты. Данным методом получен широкий спектр ДАМК с хорошими выходами. Показано, что протонирование мероцианинов протекает по атому углерода в γ -положении полиеновой цепи. Обнаружено, что на оптические свойства ДАМК оказывает влияние природа расположение в молекуле красителя заместителей.

ВЫВОДЫ

1. Разработаны удобные методы синтеза мероцианиновых красителей на основе производных циануксусной кислоты и *N*-замещенных азиниевых солей, изучены и систематизированы физико-химические свойства полученных красителей. Изучено влияние различных заместителей на характеристики полученных соединений.

2. Показано, что замена метиновой группы в α -положении полиеновой цепи, по отношению к дигидропиридиновому циклу, на атом азота существенно изменяет перераспределение электронной плотности в молекуле красителя, сдвигая максимум поглощения в коротковолновую область.

3. Разработаны методы синтеза красителей с увеличенной длиной полиеновой цепи, в том числе содержащие арильные заместители как на атоме азота дигидропиридинового фрагмента, так и в γ -положении полиеновой цепи. Максимум поглощения таких красителей смещен в длинноволновую область спектра в район 600 нм.

4. Найдено, что протонирование всех полученных мероцианиновых красителей протекает преимущественно по α -положению полиеновой цепи относительно дигидропиридинового цикла, что косвенно свидетельствует о нахождении в данном положении наибольшей электронной плотности.

5. Установлено, что замена одной из цианогрупп в акцепторном фрагменте на сложноэфирную или тиоамидную группу, приводит к батохромному смещению максимума поглощения на 5 - 20 и 40 - 65 нм соответственно. Введение в структуру молекулы красителя арильного заместителя так же сопровождается смещением максимума поглощения в длинноволновую область на 15 – 20 нм.

6. На основе проведенных исследований предложен подход к получению мероцианиновых красителей с плавным изменением спектральных характеристик в широком диапазоне длин волн посредством трансформации структуры красителя.

Основные результаты диссертации изложены в следующих работах

1. Borisova I. A. Synthesis and physicochemical properties of merocyanine dyes based on dihydropyridine and fragments of cyanoacetic acid derivative / **I. A. Borisova**, A. A. Zubarev, L. A. Rodinovskaya, A. M. Shestopalov // *ARKIVOC*. – 2017. – V. 3. – P. 73–86.
2. Борисова И. А. Синтез и свойства мероцианиновых красителей на основе 1-*N*-алкил-2- и 4-аминопиридиновых солей и этоксиметилиденмалононитрила / **И. А. Борисова**, А. А. Зубарев, Л. А. Родиновская, А. М. Шестопалов // *Изв. АН Сер. Хим.* – 2018. – Т. 1. – С. 168–171.
3. Борисова И. А. Синтез и свойства мероцианиновых красителей на основе *N*-арилзамещенных пиридиновых солей и производных циануксусной кислоты / **И. А. Борисова**, А. А. Зубарев, Л. А. Родиновская, А. М. Шестопалов // *Изв. АН Сер. Хим.* – 2018. – Т. 10. – С. 1868–1872.
4. Кандалина И. А. Синтез и свойства мероцианиновых красителей на основе *N*-алкилазиниевых солей и производных циануксусной кислоты / **И. А. Кандалина**, А. А. Зубарев, Л. А. Родиновская, А. М. Шестопалов // *Международный конгресс по химии гетероциклических соединений, посвященный 100-летию со дня рождения А. Н. Коста «КОСТ-2015»*. Россия, Москва, 2015, с. 445.
5. Борисова И. А. Азамероцианиновые красители на основе 1-*N*-алкил-2- и 4-аминопиридиновых солей / **И. А. Борисова**, А. А. Зубарев, Л. А. Родиновская, А. М. Шестопалов // *VII Молодежная конференция ИОХ РАН*. Россия, Москва, 2017, с. 60.
6. Борисова И. А. Синтез и свойства мероцианиновых красителей на основе 1-*N*-алкил-2- и 4-аминопиридиновых солей и этоксиметилиденмалононитрила / **И. А. Борисова**, А. А. Зубарев, Л. А. Родиновская, А. М. Шестопалов // *XXV Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов-2018»*. Россия, Москва, 2018, с. 526.
7. Борисова И. А. Синтез и свойства мероцианиновых красителей на основе производных циануксусной кислоты и *N*-арилазиниевых солей / **И. А. Борисова**, А. А. Зубарев, Л. А. Родиновская, А. М. Шестопалов // *V Всероссийская конференция с международным участием по органической химии. Северная Осетия, Владикавказ*, 2018, с. 274.