

**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
диссертация на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Научный руководитель:
кандидат химических наук
Андрей Александрович Зубарев

Научный консультант:
доктор химических наук, профессор
Анатолий Михайлович Шестопалов

Москва 2018

ОГЛАВЛЕНИЕ

| | |
|--|-----------|
| ВВЕДЕНИЕ | 5 |
| 1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ | 10 |
| 1.1. Синтез мероцианиновых красителей..... | 10 |
| 1.2. Строение и свойства мероцианиновых красителей..... | 22 |
| 1.3. Практическое применение мероцианиновых красителей..... | 27 |
| 1.4. Синтез мероцианиновых красителей на основе <i>N</i> -замещенных азиниевых солей и производных циануксусной кислоты..... | 33 |
| 2. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ | 37 |
| 2.1. Синтез и свойства мероцианиновых красителей на основе <i>N</i> -алкилзамещенных пиколиниевых солей и производных циануксусной кислоты..... | 37 |
| 2.2. Синтез и свойства мероцианиновых красителей на основе 1- <i>N</i> -алкилзамещенных аминопиридиновых солей и производного малонитрила..... | 47 |
| 2.3. Синтез и свойства мероцианиновых красителей на основе 1- <i>N</i> -арилзамещенных 4-пиколиниевых солей и производных циануксусной кислоты..... | 52 |
| 2.4. Синтез и свойства мероцианиновых красителей с увеличенной длиной полиеновой цепи на основе <i>N</i> -замещенных 4-пиколиниевых солей..... | 57 |
| 2.5. Мероцианиновые красители, привитые на поверхность неорганической подложки..... | 69 |
| 3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ | 76 |
| 3.1. Синтез исходных соединений..... | 76 |
| 3.1.1. Синтез этоксиметилиденмалонитрила 2 и этил-2-циано-3-этоксиакрилата 8 | 76 |
| 3.1.2. Синтез 2-циано-3-(фениламино)проп-2-ентиоамида 9 | 77 |
| 3.1.3. Синтез <i>N</i> -алкил-2 и 4-метилпиридиний галогенидов 1, 5-7 и 12-14 | 77 |
| 3.1.4. Синтез 1- <i>N</i> -алкил-2 и 4-аминопиридиновых галогенидов 20-22 и 25-27 | 78 |
| 3.1.5. Синтез <i>N</i> -арил-4-метилпиридиний хлоридов 36-40 | 78 |
| 3.1.6. Синтез 2-(3-(пиперидин-1-ил)аллилиден)малонитрила 44 | 79 |
| 3.1.7. Синтез 2-(3-(диметиламино)-1-фенилаллилиден)малонитрила 48 | 80 |
| 3.1.8. Синтез 2-(1-арил-3-этоксиаллилиден)малонитрилов 52a-d | 80 |
| 3.1.9. Синтез <i>N</i> -(5-карбокспентил)-2 и 4-метилпиридиний бромидов 60, 61 и <i>N</i> -(5-карбокспентил)-4-метилхинолиний бромида 62 | 81 |

| | |
|---|------------|
| 3.2. Синтез мероцианиновых красителей на основе <i>N</i> -алкилзамещенных пиколиниевых солей и производных циануксусной кислоты..... | 82 |
| 3.3. Синтез азамероцианиновых красителей | 90 |
| 3.4. Синтез мероцианиновых красителей на основе 1- <i>N</i> -арилзамещенных 4-метилпиридиниевых солей..... | 93 |
| 3.5. Синтез красителей с увеличенной длиной полиеновой цепи..... | 96 |
| 3.5.1. Синтез 2-(4-(1-Метилпиридин-4(<i>IH</i>)-илиден)-1-арилбут-2-енилиден)малононитрилов 45a-b | 96 |
| 3.5.2. Синтез 2-(4-(1-метил)- и 2-(4-(1-фенилпиридин-4(<i>IH</i>)-илиден)-1-арилбут-2-енилиден)малононитрилов 49a-d и 53a-b | 97 |
| 3.6. Синтез мероцианиновых красителей на основе <i>N</i> -карбоксихексилзамещенных азиниевых солей и этоксиметилиденмалононитрила..... | 100 |
| 4. ВЫВОДЫ | 102 |
| 5. СПИСОК ИСПОЛЬЗУЕМЫХ ЛИТЕРАТУРНЫХ ИСТОЧНИКОВ | 103 |

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ

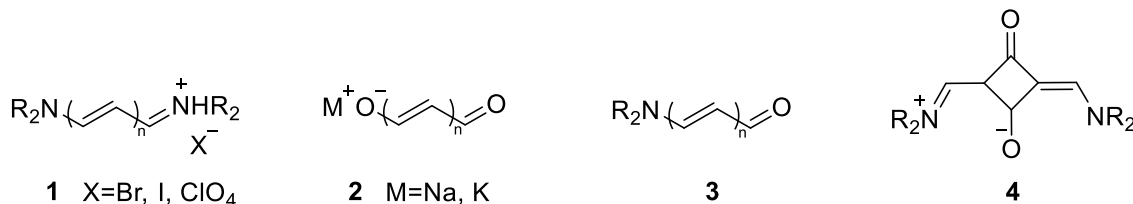
| | |
|---------|---|
| COSY | 2D ^1H , ^1H гомоядерная корреляция |
| CSA | камфорсульфоная кислота |
| DIPEA | диизопропилэтиламин |
| DMF-DMA | диметилацеталь <i>N,N</i> -диметилформамида |
| EDCI | хлорид 3-(этилиминометиленамино)- <i>N,N</i> -диметилпропан-1-амина |
| ESI | ионизация электрораспылением (electrospray ionization) |
| DMCO | диметилсульфоксид |
| ИК | инфракрасная спектроскопия |
| МДН | малонодинитрил |
| ПМР | спектроскопия протонного магнитного резонанса |
| ТСХ | тонкослойная хроматография |
| ТЭОФ | триэтилортоформиат |
| УФ | ультрафиолетовая спектроскопия |
| ЯМР | спектроскопия ядерного магнитного резонанса |

ВВЕДЕНИЕ

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, pH и полярность среды). Такие соединения находят широкое применение в самых разнообразных отраслях человеческой деятельности: биохимии и медицине, оптике и фотовольтаике.

Одним из интересных и перспективных видов красителей, которые привлекают внимание ученых вот уже более ста лет, являются красители полиметинового ряда. Традиционно, полиметиновые красители представлены цианиновыми системами **1**, содержащими два азотных центра, соединенных посредством сопряженной цепи (схема 1). Термин «цианин» был введен в практику немецким ученым Г. Уильямсоном в середине 19 века и происходит от первого представителя этого класса – хинолинового синего [1].

Схема 1



Легкость синтеза и богатая палитра цветов полиметиновых красителей изначально предполагали использование цианинов в текстильной промышленности. Позднее цианины стали важными компонентами фотопленок, что позволило создавать цветные изображения. Совсем недавно цианины нашли свое применение в секторе биотехнологий, в частности, цианиновые красители широко используются в качестве меток и датчиков для биоизображения и детектирования [2].

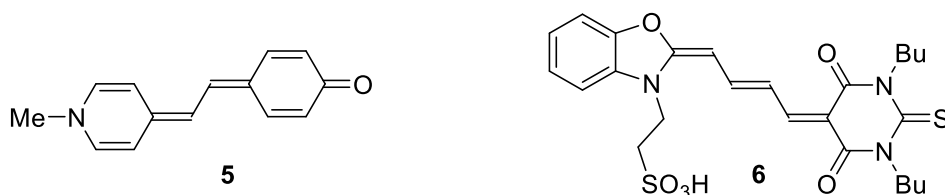
Изменение длины полиметинового мостика и структуры гетероциклов позволяет «настраивать» спектры поглощения и излучения по видимой и ближней инфракрасной области спектра. Увеличение полиеновой цепи на две дополнительные метиновые группы обычно вызывает спектральный сдвиг на 100 нм в более длинноволновую область спектра [2].

Позже, с развитием химического инструментария, к полиметиновым красителям стали относить системы, содержащие другие гетероатомные центры, а так же более сложные карбо- и гетероциклические фрагменты **2-4** (схема 1).

В данной работе речь пойдет о полиметиновых – мероцианиновых – красителях. Мероцианины представляют собой нейтральные несимметричные полиметиновые красители, состоящие из двух фрагментов – донора – аминогруппы и акцептора – карбонильной группы, соединенных полиметиновой цепью. Таким образом, мероцианиновые красители представляют собой винилоли амидной группы. В настоящее время к мероцианинам относят и системы, которые могут содержать в качестве акцептора вместо карбонильной группы с поляризованными кратными связями (например, нитрильными).

Передача заряда от донора к акцептору через полиеновую цепь приводит к глубокой окраске, которая зависит как от длины цепи, так и от природы донорных и акцепторных групп. Мероцианиновые красители находят широкое применение в различных областях науки и техники, информатики и нанотехнологий. Они используются в качестве оптических датчиков, спектральных сенсбилизаторов, носителей записи на оптических дисках. Мероцианиновые красители являются перспективными материалами для таких областей, как нелинейная оптика, лазерная и нанотехнологии. Фото- и термохромные свойства мероцианиновых красителей представляют значительный интерес для оптической памяти и переключателей, извлечения ионов металлов, фотоконтролируемых ферромагнетиков, оптических датчиков на ионы металлов и биологические объекты [3]. Некоторые мероцианиновые красители настолько хорошо известны, что имеют конкретные названия; например, мероцианин Брукера **5** и МС-540 **6**. Первый - демонстрирует восхитительный сольватохромизм, а последний используется в ряде медицинских применений (схема 2).

Схема 2



Синтетический интерес к мероцианиновым красителям также обусловлен и тем, что такие донорно-акцепторные соединения могут использоваться в качестве модельных

для формирования представлений об электронном строении сопряженных систем [4,5]. Мероцианины могут найти свое потенциальное применение в качестве фотосенсибилизаторов для фотодинамической терапии (ФДТ) и радиационных сенсибилизаторов для лечения опухолевых метастаз [3].

С появлением возможности трансформации химического строения концевых групп, к мероцианиновым красителям в настоящий момент относят все хромофоры, содержащие между донорным и акцепторным фрагментами нечетное число атомов углерода в сопряженной полиеновой цепи [6].

Отличительной особенностью ряда представителей мероцианиновых красителей, содержащих в качестве акцепторной группы производные циануксусной кислоты, является приближение их структуры к цианиновому пределу – состоянию, когда все сопряженные связи в молекуле красителя становятся полуторными. Данное 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, содержащие одновременно фрагменты производных циануксусной кислоты и дигидропиридиновый цикл, представлены фрагментарно, а их спектральные характеристики практически не изучены.

Дальнейшее развитие химии полиметиновых красителей, направленное на изучение их физико-химических и спектральных свойств, способствует созданию новых синтетических методов и установлению корреляций между структурой и физико-химическими характеристиками продуктов высокой химической ценности.

Цель работы. Диссертационная работа посвящена исследованию малоизученного класса мероцианиновых красителей, получаемых на основе производных цианоксусной кислоты и *N*-замещенных азиниевых солей; разработке методов синтеза таких соединений, получению красителей с различной длиной полиеновой цепи и набором заместителей в разных частях молекулы красителей. 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 этоксиметиленцианоксусной кислоты с солями *N*-алкил α - и γ -пиколина, 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 тиаамидную группу, происходит bathochromное 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 bathochromный 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.

Степень достоверности и апробация работы. Строение и чистота соединений, обсуждаемых в диссертационной работе, подтверждены данными ЯМР ^1H , ^{13}C (в том числе, с применением двумерных корреляционных спектров HMBC, NOESY, COSY), ИК-спектроскопии и масс-спектрометрии высокого разрешения HRMS.

По результатам работы опубликованы 3 статьи в научных журналах (*Arkivoc*, *Известия АН Серия Химическая*), рекомендуемых ВАК и 4 тезиса докладов на российских и международных конференциях (*"КОСТ-2015" Международный конгресс по химии гетероциклических соединений, посвященный 100-летию со дня рождения А. Н. Коста*, (Москва), *VII Молодежная конференция ИОХ РАН* (Москва), *XXV Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых*

«Ломоносов-2018» (Москва), V Всероссийская конференция с международным участием по органической химии (Владикавказ).

Структура и объем работы. Материал диссертационной работы изложен на 124 страницах и включает 42 схемы, 19 таблиц, 41 рисунок. Диссертация состоит из введения, обзора литературы, обсуждения результатов, экспериментальной части, выводов, списка литературы из 201 наименований.

1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ

Количество работ, посвященных полиметиновым красителям и опубликованных за последнее десятилетие, чрезвычайно велико. В данной главе собраны литературные данные по синтезу, строению и применению мероцианиновых систем, содержащих в качестве донорного заместителя гетероциклический фрагмент, а в качестве акцепторного – различные производные СН-кислот.

Мероцианиновые красители занимают особое место среди прочих красителей, так как являются донорно-акцепторными системами с внутримолекулярным переносом заряда [4]. Поэтому мероцианины, вследствие своего биполярного строения находят широкое практическое применение в различных сферах деятельности человека: в оптике (нелинейной оптике, средствах записи и обработки информации), в промышленности (красках, солнечных батареях, лазерных материалах), в технике (фотореакторах), в качестве противоопухолевых агентов и зондов для биологических систем.

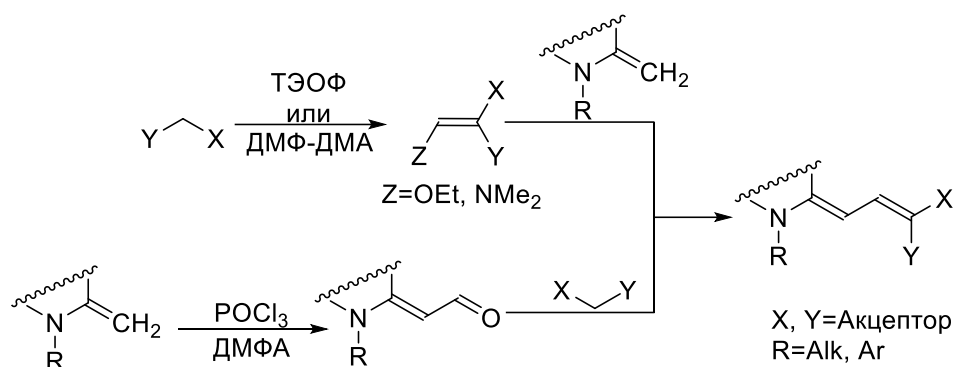
1.1. Синтез мероцианиновых красителей

История мероцианиновых красителей начинается с середины 19 века, когда Г. Уильямс, обрабатывая хинолин йодистым амилем, а затем аммиаком, получил «кукурузную муку» синего цвета. [1].

В настоящее время основным методом синтеза мероцианиновых систем является цианиновая конденсация – реакция, в которой в качестве нуклеофила выступает реагент с активированной метиленовой группой, а электрофилом – вещество с полиметиновым фрагментом, содержащее карбонильную группу или ее синтетические эквиваленты [3, 7].

Синтетический путь построения целевой молекулы мероцианинового красителя может начинаться как с донорной, так и с акцепторной компоненты. Конечная стадия синтеза мероцианинов, в общем случае, включает реакцию, которая может протекать по двум направлениям: 1) конденсация синтетического эквивалента СН-кислоты с фрагментом, содержащим активированную метиленовую компоненту; 2) конденсация полученного полиена с формальной СН-кислотой (схема 3).

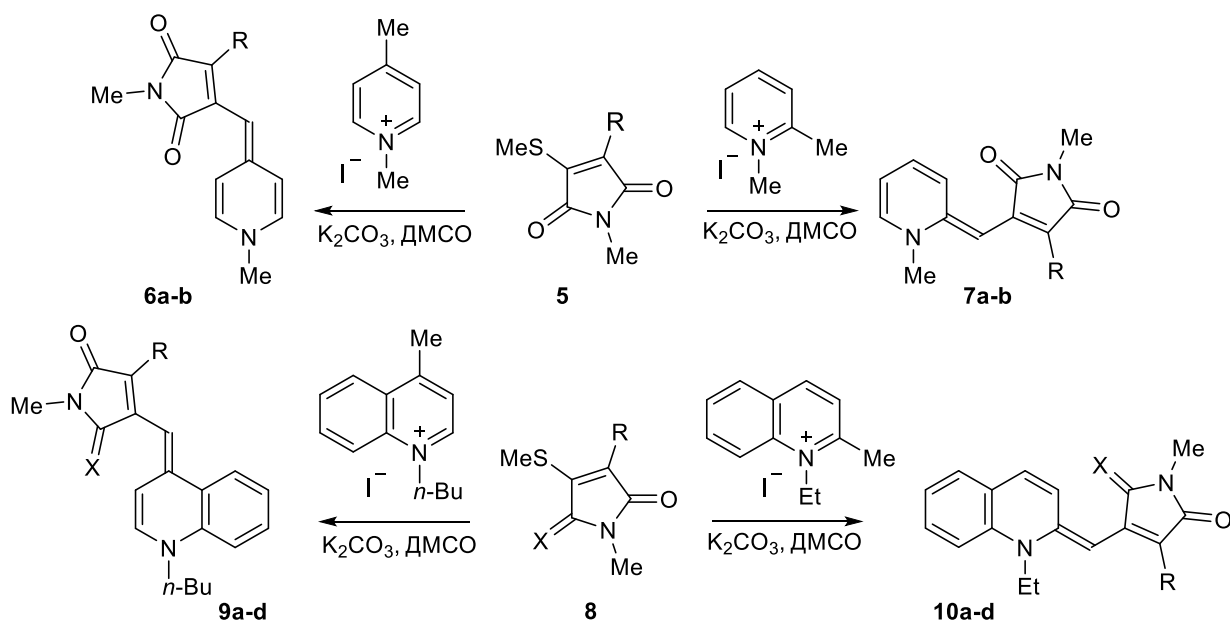
Схема 3



Выбор того или иного синтетического пути определяется донорно-акцепторной природой терминальных групп [8, 9]. Основными критериями выбора метода синтеза являются выход целевого красителя и минимум побочных продуктов реакции. Итак, синтез донорно-акцепторных полиеновых систем включает две задачи: получение исходных субстратов и выбор последовательности проведения реакций.

Синтетическая задача существенно упрощается в случае мероцианинов с короткой полиеновой цепью, так как соответствующие альдегиды или производные СН-кислот доступны в готовом виде [10-12]. Для построения молекулы красителя используется обширный ряд доступных реагентов, содержащих необходимую метиновую группу: сложные эфиры, ортоэфиры, амидины, диалкиламины и др. [13-15].

Схема 3



R=CN (**6a**, 92%); R=CO₂Me (**6b**, 80%); R=CN (**7a**, 47%); R=CO₂Me (**7b**, 39%)

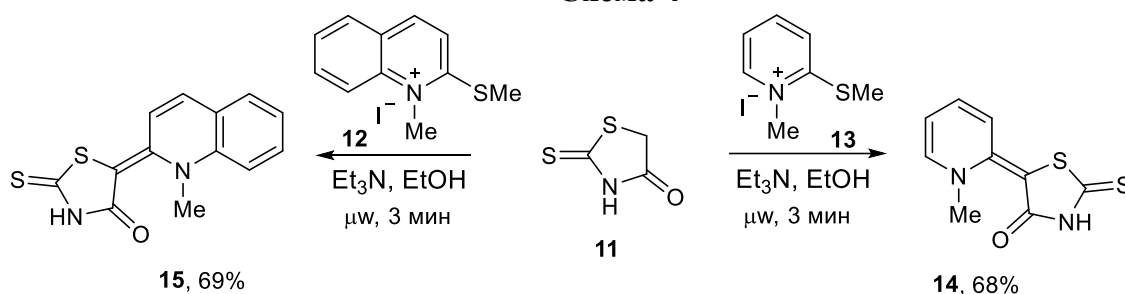
R=CN, X=O (**9a**, 97%); R=CO₂Me, X=O (**9b**, 87%); R=CN, X=NOMe (**9c**, 86%); R=CO₂Me, X=NOMe (**9d**, 86%)

R=CN, X=O (**10a**, 81%); R=CO₂Me, X=O (**10b**, 66%); R=CN, X=NOMe (**10c**, 94%); R=CO₂Me, X=NOMe (**10d**, 98%)

Соединения **6-10** получают с выходами от умеренных до высоких 39-98% путем простой конденсации *N*-замещенных азиниевых солей и метилтиопирролов **5** и **8** в основных условиях при использовании сильно сольватирующего растворителя – ДМСО (схема 3) [16].

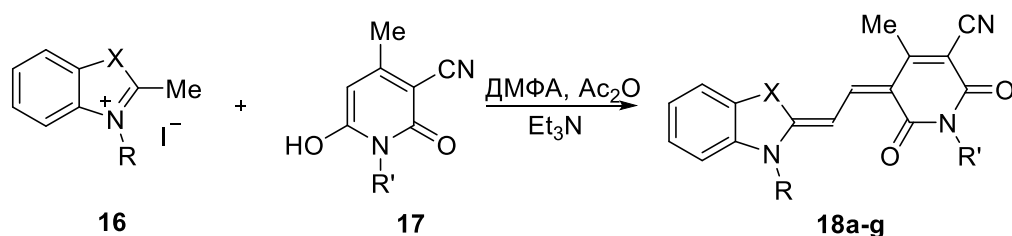
Удобный метод синтеза мероцианиновых красителей **14-15**, заключающийся в модификации предшественников донорной метиленовой компоненты, был предложен в работе [17]. Высокие выходы мероцианиновых красителей дает проведение реакции при воздействии микроволнового излучения (схема 4). Максимумы поглощения полученных соединений находятся в коротковолновой области. Для красителя **14** максимум поглощения лежит в области 431 нм, для соединения **15** – 483 нм.

Схема 4



Синтез мероцианиновых красителей **18a-g** осуществляется в одну стадию трехкомпонентной конденсацией соли **16**, гетероциклической СН-кислоты **17** и диметилформамида в присутствии уксусного ангидрида. Данный процесс сопровождается минимальным количеством побочных реакций и, в большинстве случаев, высоким выходом конечных продуктов (схема 5) [13]. Максимумы поглощения для приведенных мероцианинов находятся в области 350-420 нм.

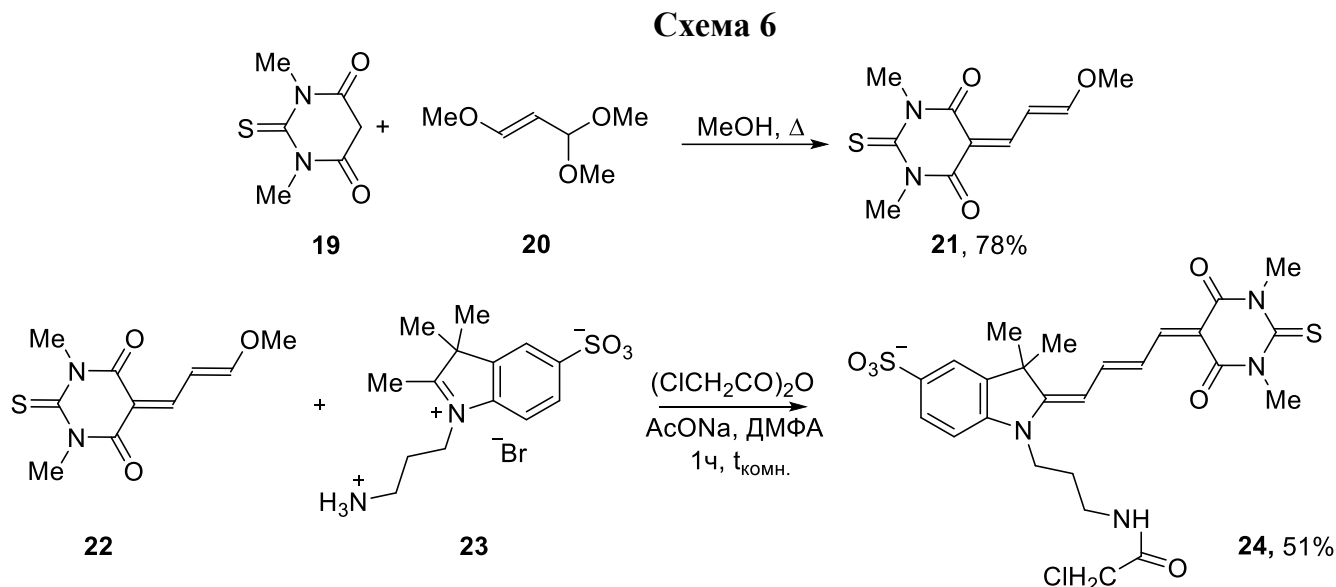
Схема 5



X=CMe₂, R=Me, R'=Me (**18a**, 85%); X=CMe₂, R=*n*-Pr, R'=*n*-Bu (**18b**, 70%); X=CMe₂, R=*n*-Bu, R'=*n*-Bu (**18c**, 70%); X=CMe₂, R=*n*-Bu, R'=Ph (**18d**, 70%); X=CMe₂, R=*i*-Pr, R'=C₆H₁₃ (**18e**, 50%); X=S, R=Et, R'=*n*-Bu (**18f**, 42%); X=O, R=Et, R'=*n*-Bu (**18g**, 39%)

Синтез мероцианиновых красителей с увеличенной длиной полиеновой цепи осложняется увеличением количества побочных реакций, а также трудно доступностью исходных соединений.

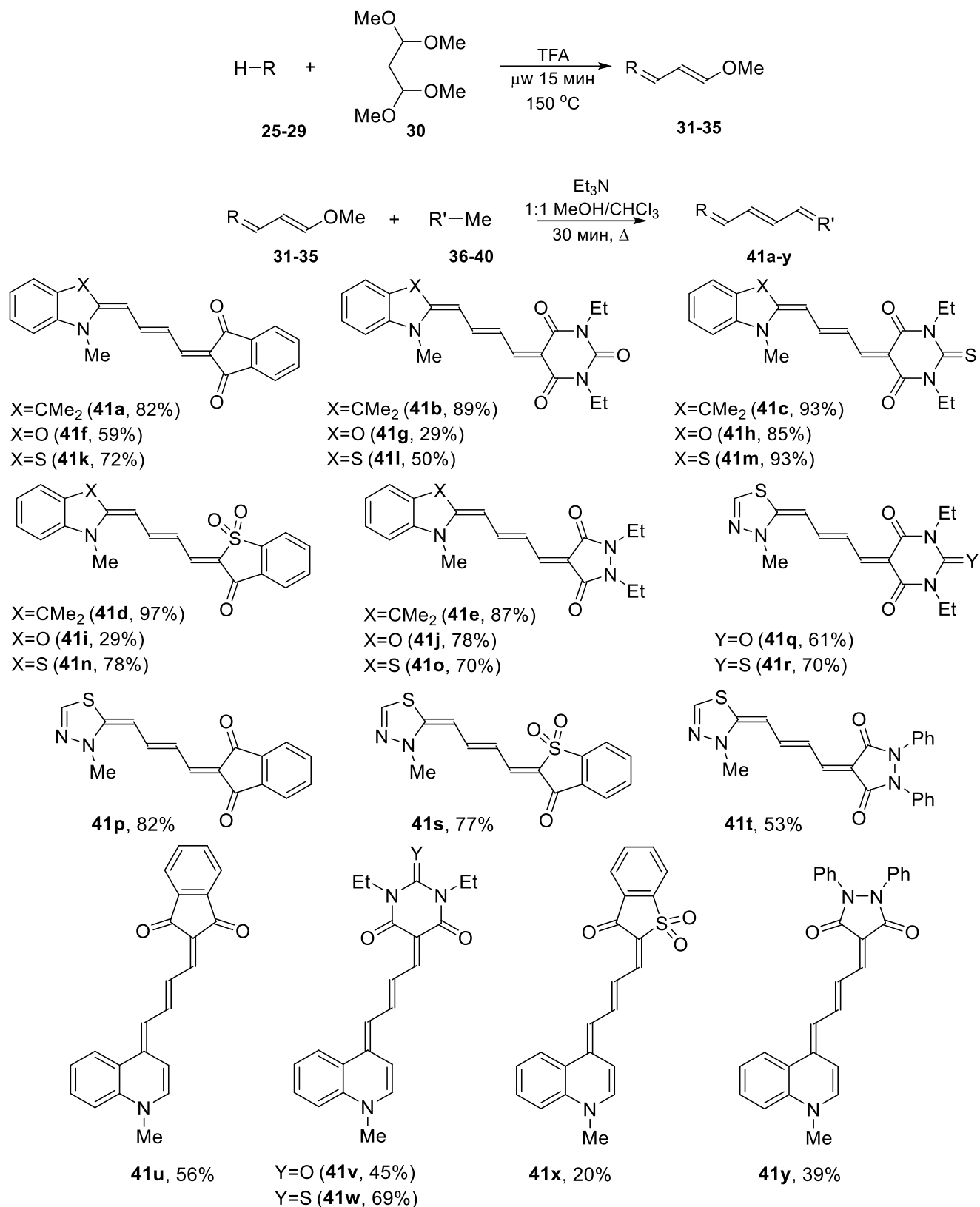
Так, для мероцианина **24** доступным эквивалентом трех метиновых групп служит продукт конденсации малонового альдегида **21**. Соединение **21** может быть получено недолгим кипячением в метаноле 1,3,3-диметоксипроп-1-ена **20** с тиобарбитуровой кислотой **19** с высоким выходом (схема 6) [18, 19].



Известен метод синтеза мероцианиновых красителей, основанный на использовании реакционноспособного субстрата **30**, которым обрабатывают субстраты **25-29**, приводящего к продуктам **31-35** с высокими выходами (схема 7). Далее полученные производные СН-кислот вводят в реакцию с предшественниками соединений, содержащих метиленовую компоненту – гетероциклами **36-40**. Однако, стоит отметить, что несмотря на короткий временной интервал проведения реакции, в данном методе используется труднодоступный эквивалент трех метиновых групп – 1,1,3,3-тетраметоксипроп-1-ен **30** [20].

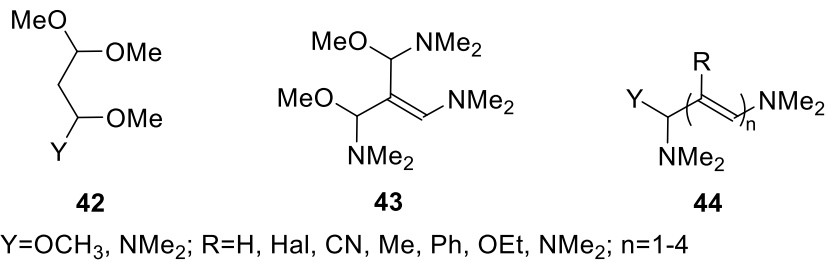
Выход полученных мероцианиновых красителей **41a-y** зависит от природы донора и акцепторы, введенных в реакцию и составляет 29-97%. С увеличением основности донорных и увеличением силы акцепторных фрагментов максимум поглощения плавно смещается в длинноволновую часть спектра и находится, в области 560-590 нм. Резко возрастает (примерно в 2 раза) коэффициент экстинкции при наличии в донорной компоненте гетероатома (для красителей **41a-r**) и при замене донорного фрагмента индоленина на бензоксазольную, бензотиазольную, тиадиазольную и хинолиновую системы (для красителей **41a-y**).

Схема 7

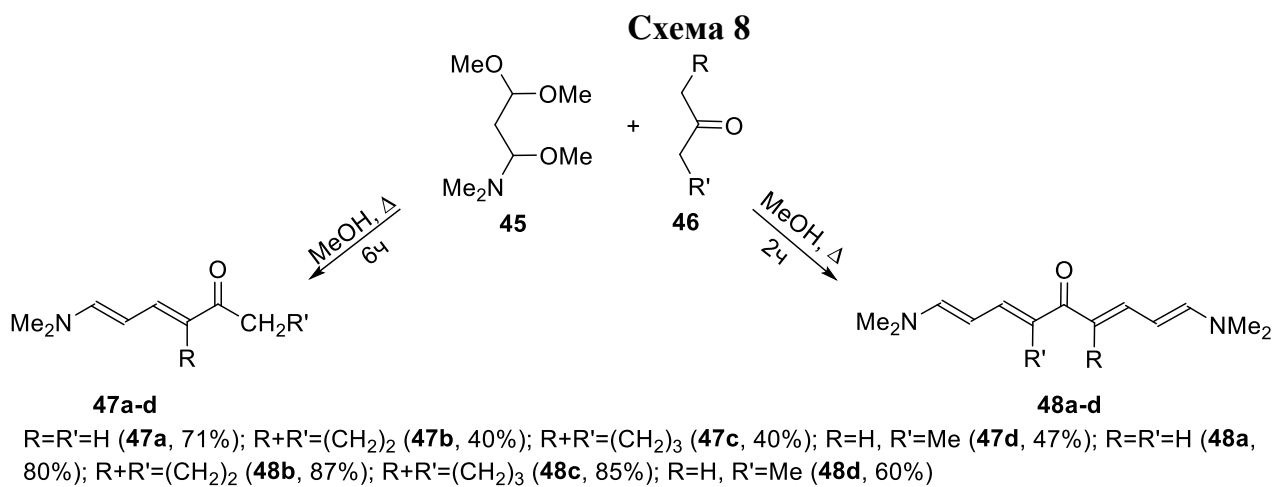


Широкие возможности для построения разнообразных полифункциональных сопряженных систем открывают разработанные сравнительно недавно методы, в

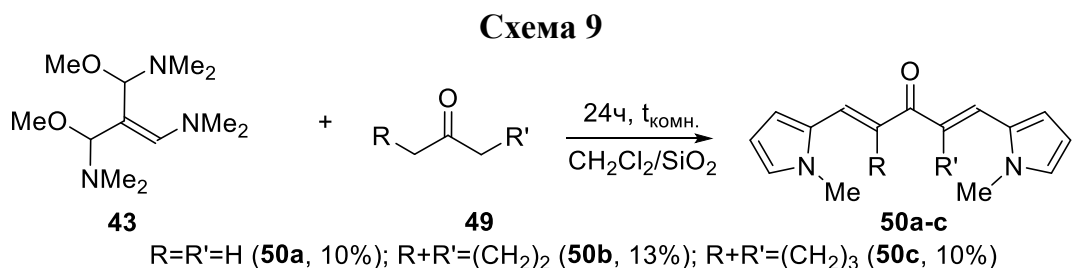
которых в качестве реагента выступают гетероаналоги и винилоли производного малонового альдегида **42-44** [21-25].



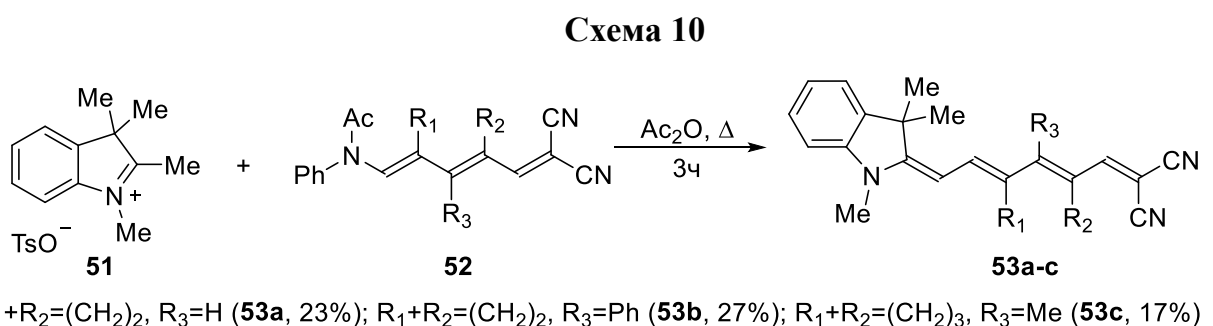
С использованием данных реагентов были синтезированы кетоцианины **47a-d** и **48a-d**, содержащие в качестве донорного фрагмента диметиламиногруппу, а также гетероциклические аналоги кетоцианинов – мероцианины **50a-c** (схема 8) [26-29].



Интересным является тот факт, что кетоцианины **50a-c** получаются при участии силикагеля выступающего, по-видимому, в качестве катализатора (схема 9) [28].

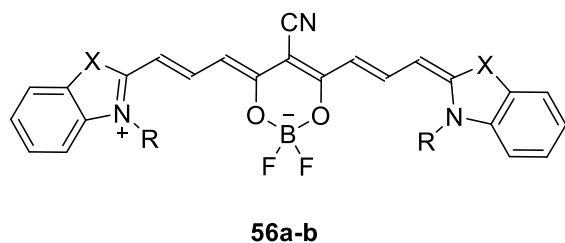
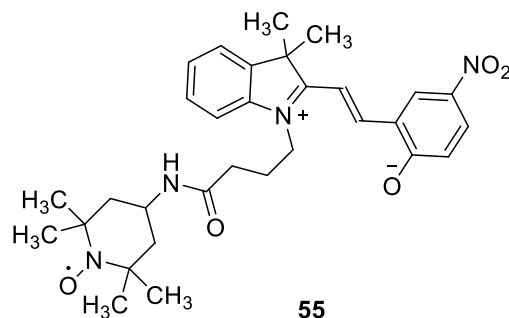
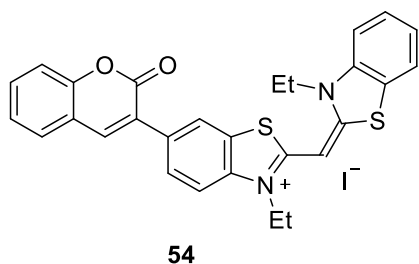


Синтетическим эквивалентом пентаметинового фрагмента служит производное глутаконового альдегида **52** (схема 10) [8, 30-32].

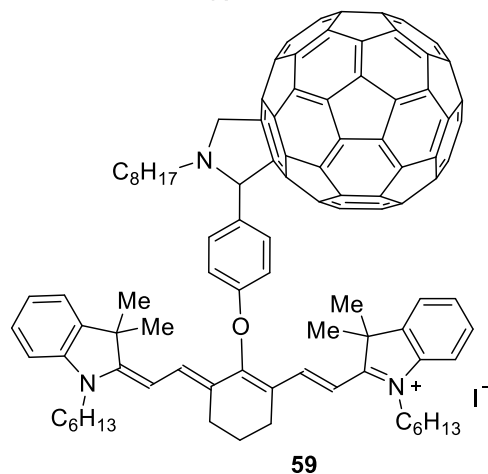
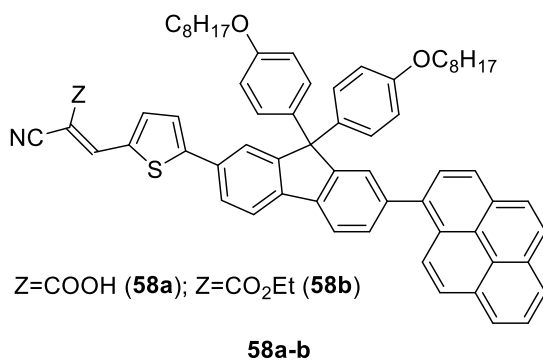
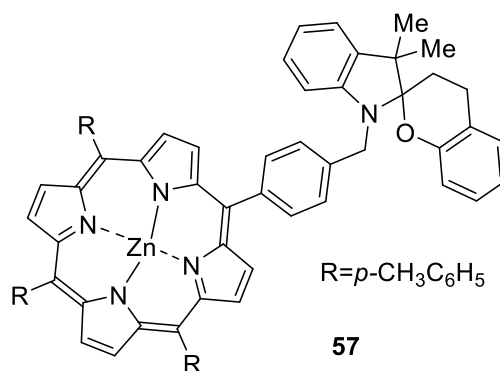


Большинство соединений класса мероцианиновых красителей, описанных в литературе, содержит в качестве донорной компоненты такие низко основные гетероциклы как индол, бензотиазол, бензоксазол и 2-диалкилминотиофен. Мероцианиновых красителей, содержащих такие гетероциклы, как бензоиндол, бензимидазол, пиридин, хинолин – известно намного меньше, несмотря на большую длину их молекул, которая является одним из достоинств, обеспечивающей окраску соответствующих производных [9, 33-37].

Расширить возможные сферы применения мероцианиновых систем позволит создание красителей, содержащих помимо основного хромофорного остатка другие функциональные фрагменты: кумарина **54** [38,39], долгоживущего аминоксидного радикала **55** [40], дифтордиоксиборонного остатка **56a-b** [41], порфирина **57** [42], флуорена **58a-b** [43], а также фрагментов фуллерена **59** или нанотрубки графена [44].



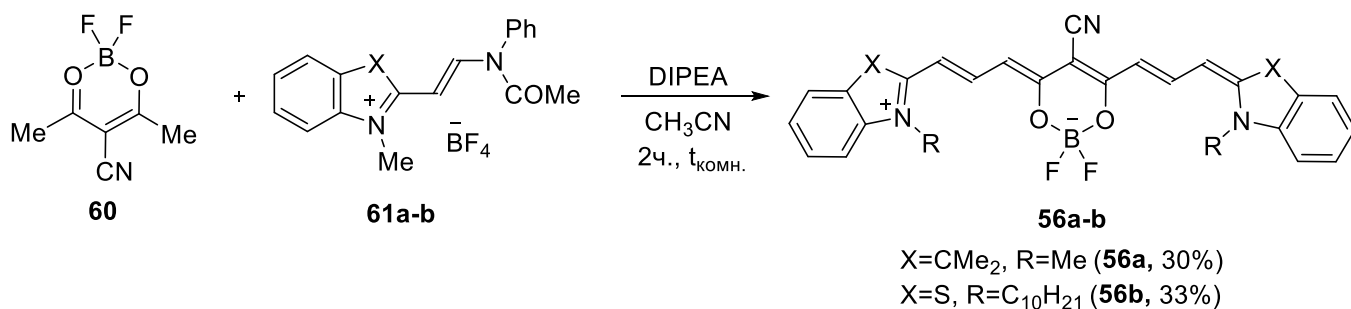
X=CMe₂, R=Me (**56a**); X=S, R=C₁₀H₂₁ (**56b**)



Для представленных красителей максимум поглощения, смещенный в ИК-область спектра, характерен для гибридного красителя **59** (область 900 нм). Далее смещение максимума поглощения в коротковолновую область происходит в ряду **56a-b** (667 и 702 нм соответственно), **55** и **57** (554 и 580 нм). Для соединений **58a-b** и **54** максимум поглощения лежит в области 450 нм (443 нм для красителя **54**, в области 400-450 нм - **58a-b**). Как видно из представленных данных, несмотря на высокую перспективность таких функционализированных систем, в настоящее время они получены, в основном, для катионных красителей. Исключение составляют только спиропирановые мероцианиновые красители.

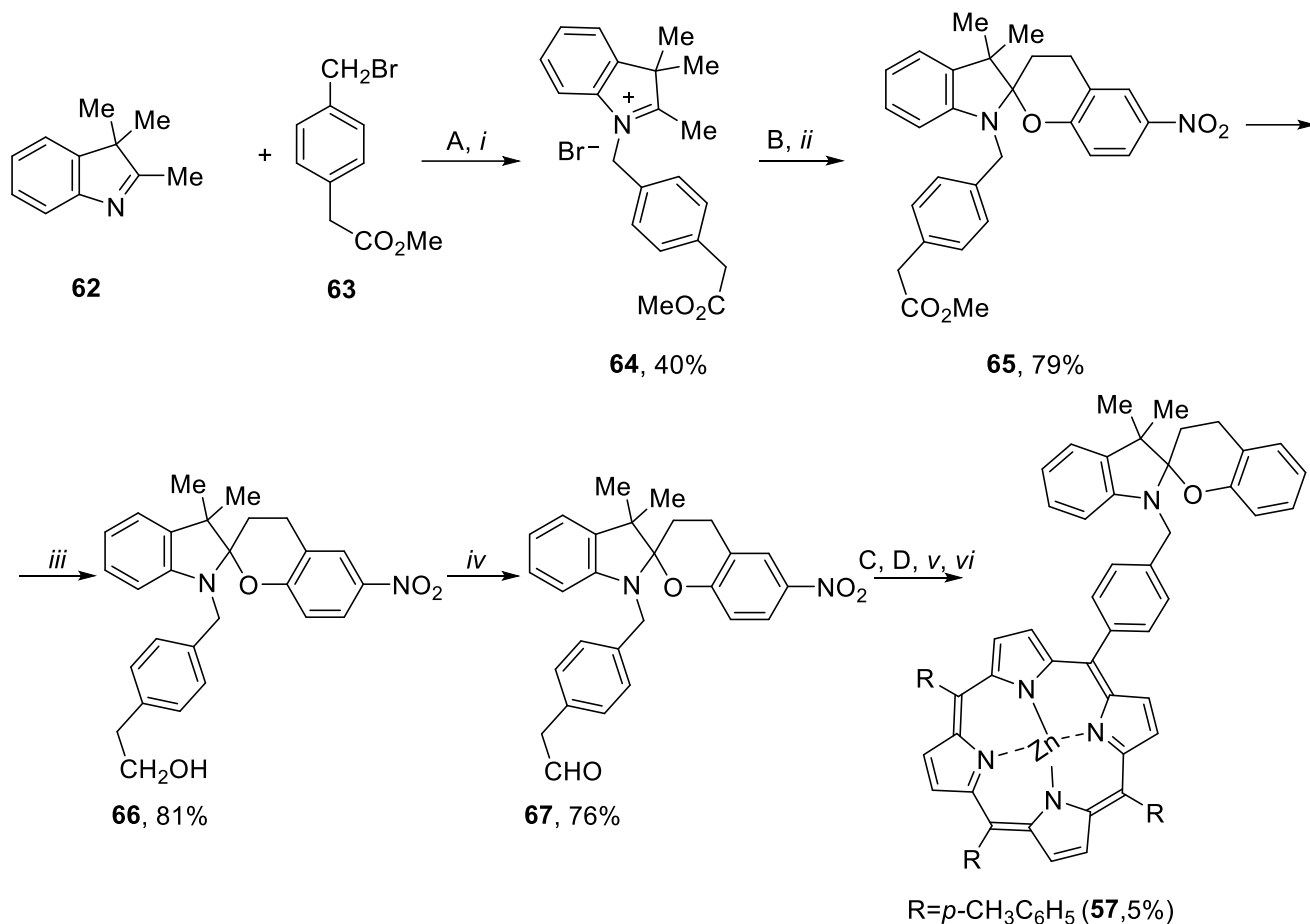
Ранее было отмечено, что синтез красителей зависит от выбора последовательности проведения реакций. Так, например, синтез соединений **56a-b** осуществляется конденсацией исходных гемецианинов **61a-b** с борсодержащим соединением **60** под действием ненуклеофильного основания Хюнинга – диизопропилэтиламина (схема 11) с выходами, не превышающими 40% [41].

Схема 11

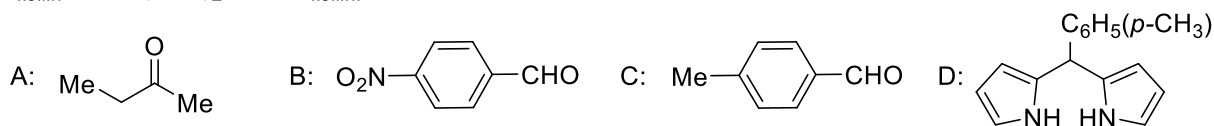


Подход к синтезу красителя **57** подобен методу синтеза красителей **56a-b**, однако отличается многостадийностью процесса (схема 12). Первая стадия включает реакцию кватернизации триметилиндола **62** 4-бромметилбензоатом **63**, которая приводит к образованию к соли **64** с невысоким выходом. На следующей стадии протекает конденсация полученной соли **64** с 5-нитросалициловым альдегидом **В**, в ходе которой образуется индолинспиробензопиран **65** с высоким выходом. Гибридный краситель **57** получается в ходе последующих модификаций соединения **65** с низким выходом 5%.

Схема 12

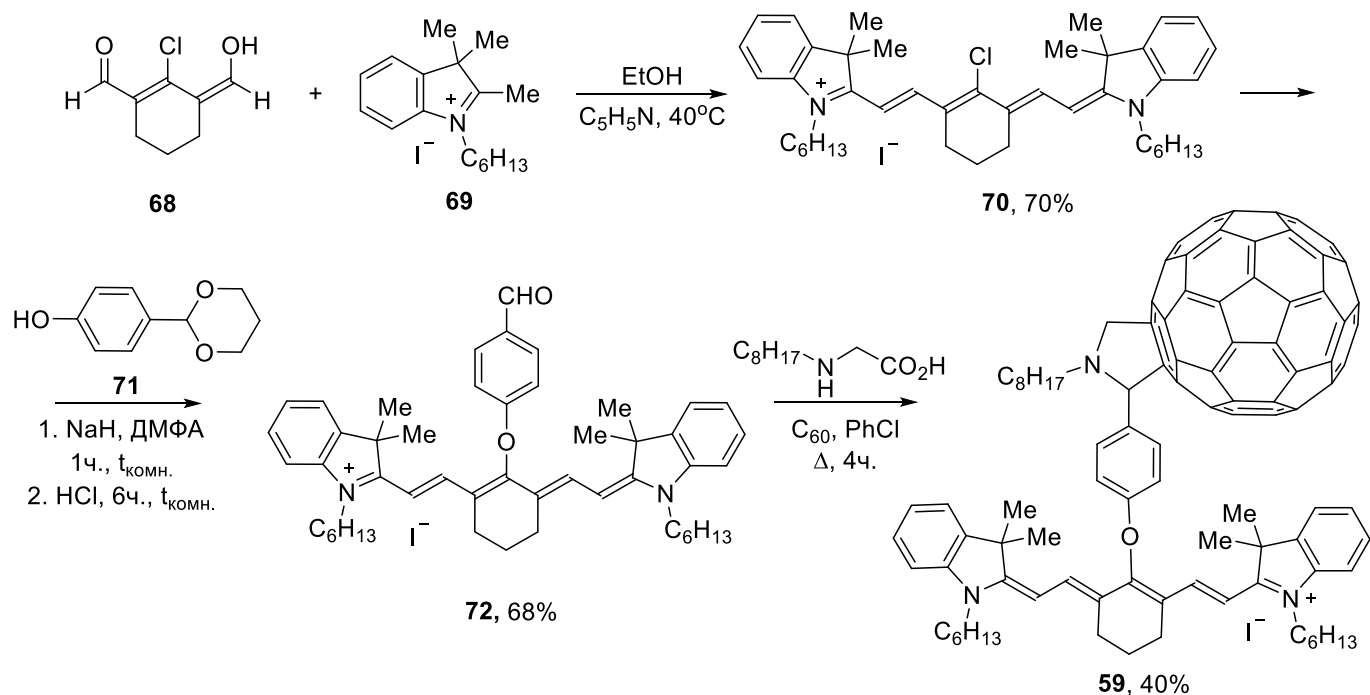


i: 85°C, 24ч.; *ii*: EtOH, Δ , 2ч.; *iii*: LiAlH₄, ТГФ_{абс.}, 0°C, 1ч.; *iv*: CH₂Cl₂, 24ч., $t_{\text{комн.}}$; *v*: BF₃OEt₂, CHCl₃, 1ч., $t_{\text{комн.}}$; *vi*: Zn(OAc)₂, 12ч., $t_{\text{комн.}}$.



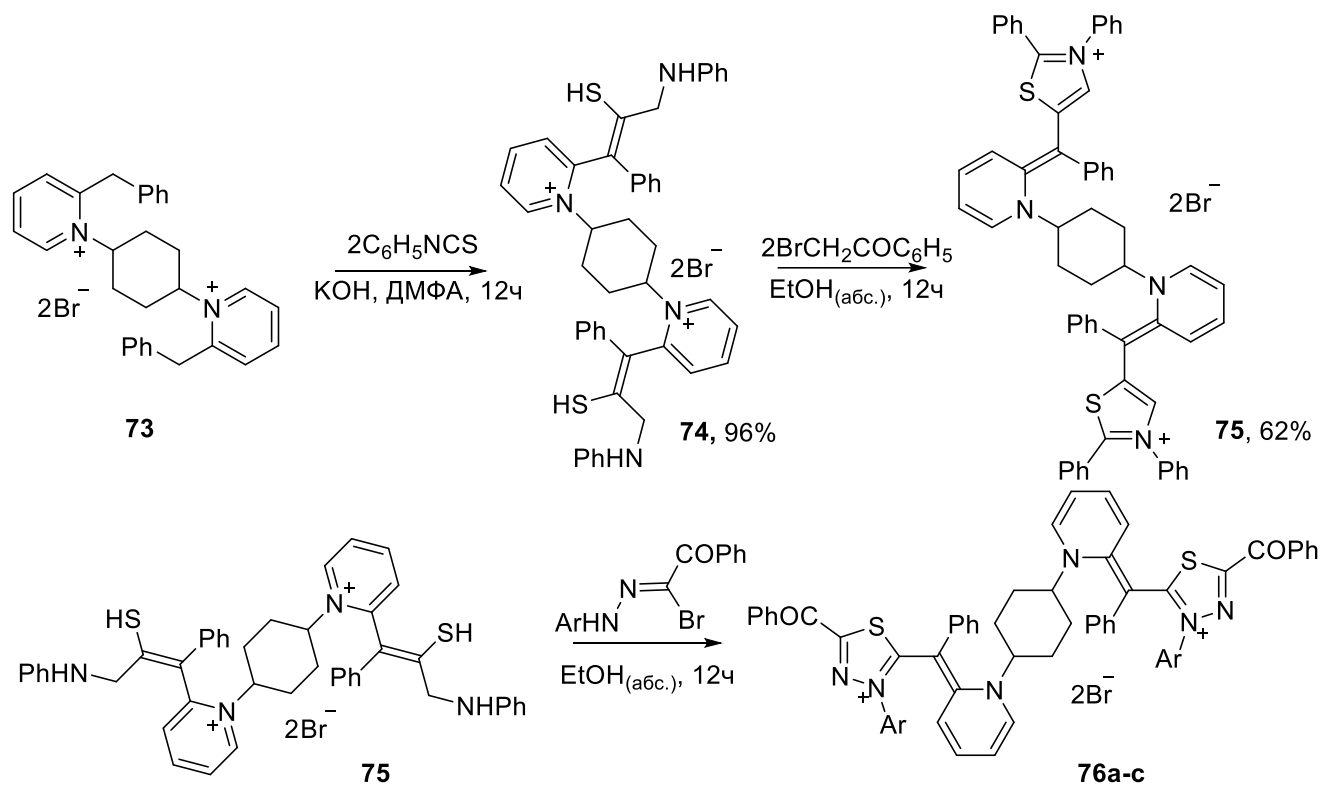
Гибридный краситель **59**, содержащий фуллереновый и полиметиновый фрагменты синтезируется в три стадии с общим выходом 20% (схема 13) [45, 46]. На первой стадии протекает конденсация соли **69** с нефункционализированным хлоро-бис-альдегидом **68**, которая приводит к образованию гептаметинового красителю **70** с высоким выходом 70%. Дальнейшей заменой атома галогена в соединении **70** путем нуклеофильного замещения на диоксанилфенол **71** и последующей конденсацией полученного альдегида **72** с *N*-октилглицином в присутствии фуллерена дает продукт **59** с умеренным выходом 40%.

Схема 13



Для изучения взаимодействия хромофоров друг с другом и влияния процессов их агрегации на оптические свойства разрабатываются методы создания бис-цианинов [20, 24, 47].

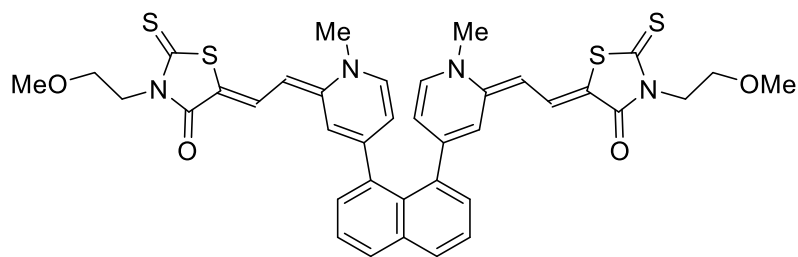
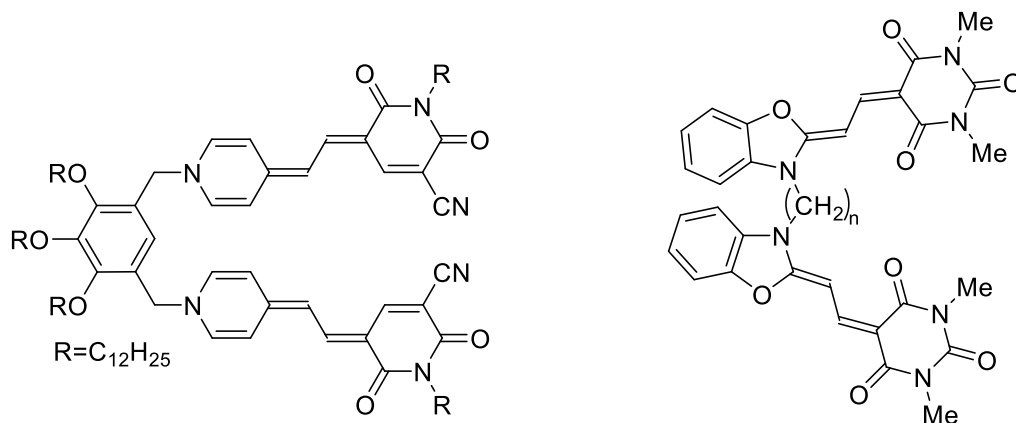
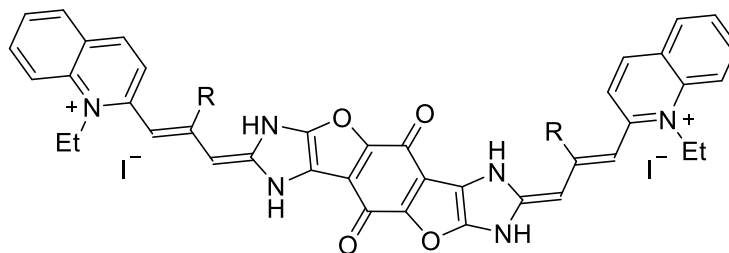
Схема 14



Ar=*p*-OCH₃C₆H₅ (**76a**, 39%); Ar=*p*-CH₃C₆H₅ (**76b**, 39%); Ar=*p*-NO₂C₆H₅ (**76c**, 87%)

Так, например, красители **75** и **76a-c** были получены, с выходами от умеренных до высоких 39-87%, из бис-пиридиновой соли **74**, которую предварительно обрабатывали бензоизотиоцианитом в основных условиях (схема 14) [48]. Несмотря на объемную структуру бис-цианинов **75** и **76a-c** максимумы поглощения в их УФ-спектрах находятся в области 550 нм. Так, для красителя **75** максимум поглощения находится в области 525 нм, а для красителей **76a-c** с введением еще одного гетероатома в акцепторную часть красителей и при увеличении силы акцептора в бензольном кольце максимум поглощения смещается в длинноволновую область спектра, хоть и незначительно (526-532 нм).

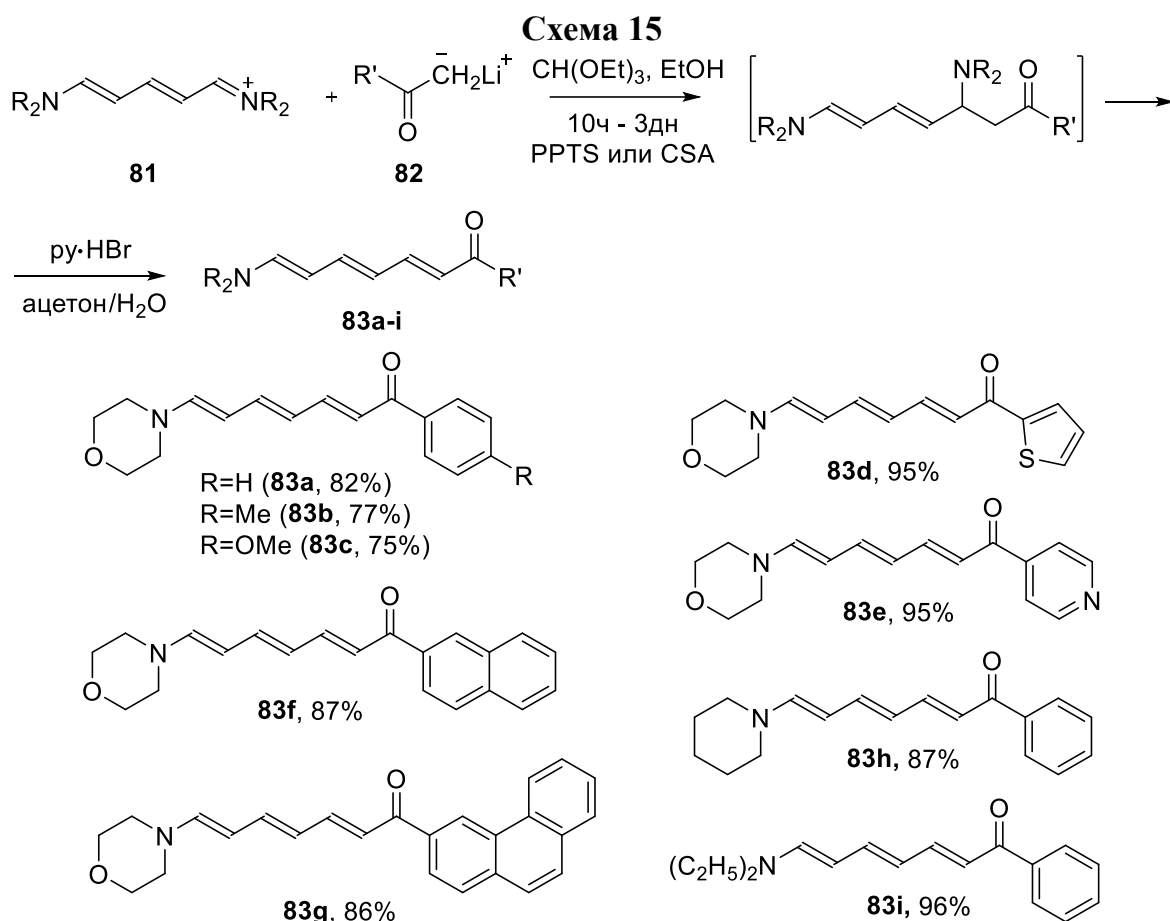
К настоящему времени известны бис-красители как с жестко фиксированной геометрией хромофора **77** и **80**, так и мероцианиновые красители с гибко связанными хромофорами **78**, **79** [49, 50].

**77****78**n=3 (**79a**); n=5 (**79b**)**80a-e**

R=H (**80a**); R=Me (**80b**); R=Ph (**80c**); R=*p*-OCH₃C₆H₄ (**80d**); R=*p*-NO₂C₆H₄ (**80e**)

Для бис-мероцианинов **77-80** максимумы поглощения лежат в коротковолновой области спектра в области 450 нм. Для красителей **80a-e** максимум поглощения смещается в длинноволновую область спектра в область 600 нм. При наличии замещенного арильного заместителя в полиеновой цепи и увеличении силы донорной группы в арильном заместителе максимум поглощения смещается до 650-660 нм (**80c-d**).

Интересным новым подходом к созданию мероцианиновых красителей, содержащих полиметиновый фрагмент, являются реакции с использованием элементоорганических соединений [50]. Так, например, структуры **83a-i**, в большинстве случаев с высокими выходами 53-96%, получают путем эффективного одnoreакторного метода, который основан на реакции между полиметиновыми солями **81**, эквивалентом одной метиленовой группы - триэтилортоформиатом и литийорганическими реагентами **82** в присутствии кислотного катализа *para*-толуолсульфокислотой или кислотой Рейхлера (схема 15) [52, 53].



Таким образом, основываясь на приведенных выше данных, методы синтеза как цианиновых красителей, так и мероцианиновых систем, в целом схожи, однако, цианины, вследствие своей симметричной структуры и большей доступности исходных

соединений, встречаются и находят широкое применение намного чаще. В то же время, данные, полученные для катионных красителей, могут служить перспективной отправной точкой для изучения соответствующих мероцианиновых систем.

1.2. Строение и свойства мероцианиновых красителей

Изучение строения и свойств мероцианиновых красителей началось в 80-х г. 20 века, когда З. Дейне в 1978 г. выдвинул и опубликовал теорию «триад» (Рис. 1.2.1) [54], согласно которой практически все органические вещества, содержащие кратные связи, можно описать тремя идеальными состояниями: ароматическим, полиеновым и полиметиновым. Ароматическое состояние вещества подчиняется и ограничивается известному правилу Хюккеля ($4n+2\pi-e$), характеризуется высокой стабильностью и очень низкой реакционной способностью. Особенностью π -связей ароматических соединений является электронная делокализация. Идеальное полиеновое состояние характеризуется чередованием двойных и одинарных связей. Полиены, в отличие от ароматических соединений, вступают в реакции присоединения. Идеальное полиметиновое состояние, так же как и ароматическое, характеризуется высокой стабильностью. Полиметиновые вещества относятся к системам с внутримолекулярным переносом заряда вдоль сопряженных связей полиеновой цепи. Однако, при возбуждении $\pi-e$ светом происходит смещение заряда без альтернирования связей в отличие от полиенового состояния. Полиметины, за счет биполярной структуры, могут подвергаться атаке как со стороны нуклеофила, так и электрофила (рис. 1.2.1) [54].

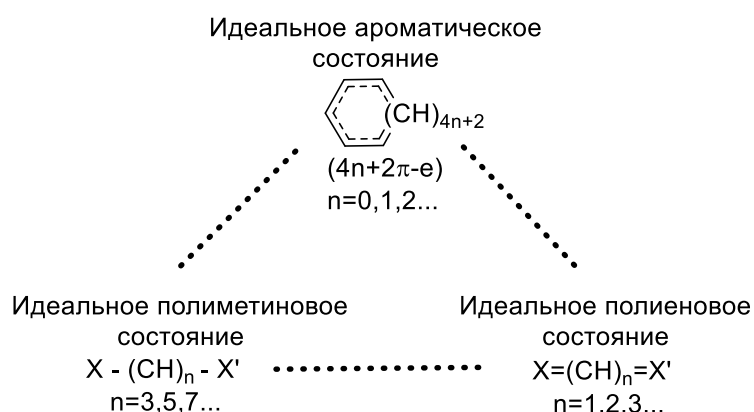
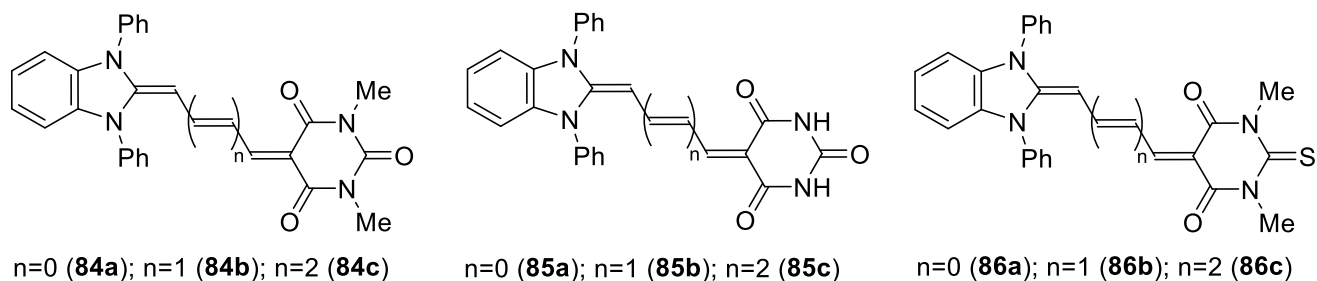


Рис. 1.2.1

Позднее было предложено теоретически описывать полиметиновые соединения с помощью суперпозиций трех основных граничных структур **A1-A3**, которые

Исследование влияния химического строения и полярности растворителей на электронные спектры поглощения мероцианиновых красителей было осуществлено в 50-60-х годах 20 века параллельно группами Л. Брукера и А. Киприянова [4, 56-58]. И по настоящее время в большинстве работ изучаются либо отдельные мероцианины, либо красители с узко варьированными донорно-акцепторными свойствами конечных групп и длины полиеновой цепи [59-68].

Показано, что в малополярных и неполярных растворителях (гексан, толуол), имеющих слабую сольватирующую способность, электронная структура почти всех исследованных мероцианинов в основном состоянии приближена к **A1** [9, 69-70]. Увеличение длины полиеновой цепи приводит к росту вклада структуры неполярного полиена **A1**. Только у красителей, в которых донором служит остаток сильного безимидазола, а акцептором – остаток барбитуровой кислоты (или ее производных) **84a-c**, **85a-c**, **86a-c**, состояние, близкое к **A2**, достигается даже в слабо сольватирующих средах [9, 35]. Для приведенных мероцианиновых структур **84a-c** и **86a-c** максимум поглощения смещается в длинноволновую область спектра в зависимости от длины полиеновой цепи.



Так, для красителей **84a**, **85a** максимумы поглощения лежат в области 451 нм и 445 нм, а с увеличением длины полиеновой цепи максимумы поглощения увеличиваются до 656 нм и 642 нм соответственно.

Таблица 1.2.1. Данные спектров поглощения для соединений **84a-c**, **85a-c**, **86a-c** (растворитель CH_2Cl_2 , $C_M=10^{-5}$ моль·л⁻¹).

| № | λ_{max} , нм | № | λ_{max} , нм | № | λ_{max} , нм |
|------------|-----------------------------|------------|-----------------------------|------------|-----------------------------|
| 84a | 451 | 85a | 445 | 86a | 473 |
| 84b | 554 | 85b | 544 | 86b | 571 |
| 84c | 656 | 85c | 642 | 86c | 668 |

Из приведенных данных видно (Таблица 1.2.1), что при наличии заместителя в акцепторном фрагменте максимум поглощения смещается в длинноволновую область спектра, хоть и незначительно. При замене одного атома кислорода на атом серы в фрагменте барбитуровой кислоты **86a-c** происходит также незначительное длинноволновое смещение максимума поглощения.

Интересным и важным физико-химическим свойством мероцианиновых красителей является сольватохромия. Под сольватохромией понимают индуцированное изменением полярности среды значительное изменение положения полосы поглощения в УФ-спектрах, в ряде случаев, сопровождающееся изменением интенсивности. Для мероцианиновых красителей хорошо изучены сольватохромные эффекты [71-77].

Экспериментально установлено, что сольватохромные эффекты ярко выражены в тех случаях, когда полярность основного и возбужденного состояний существенно различаются [4]. Таким образом, наличие сольватохромного эффекта связано со стабилизацией поляризованного состояния молекулы красителя в растворителе. Гипсохромный сдвиг, т.е. смещение полосы поглощения в коротковолновую область при повышении полярности растворителя обычно связывают с отрицательным сольватохромным эффектом (отрицательная сольватохромия). Подобный тип сольватохромии наблюдается у красителей со структурой, промежуточным состоянием **A2** и **A3**. Батохромный сдвиг – смещение спектральной полосы в длинноволновую область – связывают с положительным сольватохромным эффектом и характерен для структур с промежуточному состоянию между **A1** и **A2**. В случае цианинового предела (структура **A2**) полярность основного и возбужденного состояний различаются незначительно и сольватохромия в таких красителях выражена слабо.

В некоторых случаях изменение полярности растворителя приводит к существенному изменению электронного строения молекулы красителя, что проявляется в виде обращенной сольватохромии. Данное явление характеризуется наличием гипсохромного сдвига при переходе от растворителя средней полярности в сторону как более, так и менее полярных растворителей [78]. Подобного типа сольватохромии у мероцианиновых красителей можно достигнуть путем подбора таких донорных и акцепторных фрагментов, чтобы идеальное полиметиновое состояние **A2** было реализовано в растворителе средней полярности. При достижении такого состояния, уменьшение или возрастание полярности растворителя будет обуславливать отклонение

от идеального полиметинового состояния **A2**. В случае уменьшения полярности растворителя полиметиновое состояние **A2** будет смещаться в сторону незаряженного полиена **A1**, а в случае увеличения – заряженного полиена **A3**.

Закономерности обращенной сольватохромии наиболее исследованы на примере мероцианина Брукера и его производных [70, 79-82].

Отмечено, что значение сольватохромии можно изменять не только при варьировании заместителей терминальных фрагментов, но и изменением длины полиеновой цепи [35]. Так, для соединения **87a**, имеющего промежуточную структуру между **A2** и **A3**, при смене растворителя с толуола на этанол в УФ-спектре наблюдается гипсохромный сдвиг и уширение полосы поглощения. В то время как для соединения **87b**, который является винилогом **87a**, в аналогичных условиях также наблюдается гипсохромный сдвиг, но при этом происходит сужение полосы поглощения (Таблица 1.2.2). Такой результат показывает, что с ростом количества атомов углерода в полиеновой цепи происходит уменьшение вклада структуры **A3** в строение красителя **87b** и увеличение вклада структуры **A1** [35, 83].

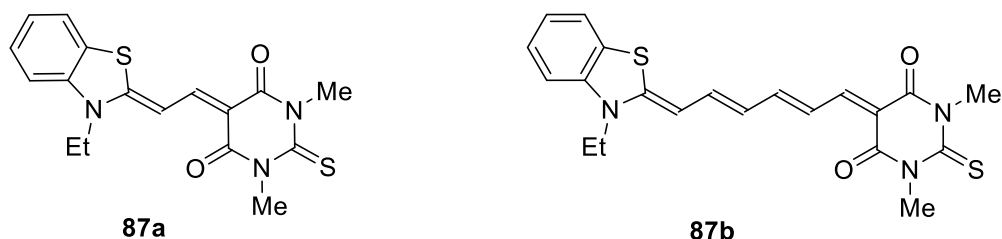
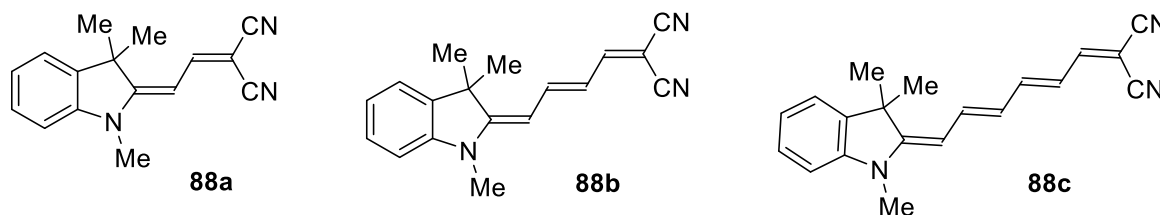


Таблица 1.2.2. Данные спектров поглощения сольватохромии для соединений **87a-b** ($C_M=10^{-5}$ моль•л⁻¹).

| Растворитель | 87a , λ_{\max} , нм | 87b , λ_{\max} , нм |
|---------------------------------|------------------------------------|------------------------------------|
| Толуол | 512 | 681 |
| CH ₂ Cl ₂ | 506 | 681 |
| ДМФА | 505 | 681 |
| EtOH | 500 | 677 |

Еще одним спектральным свойством мероцианиновых красителей является термохромия их растворов - зависимость спектров поглощения от температуры [4,84-86]. Известно, что такая зависимость связана как со степенью упорядоченности сольватной оболочки при различных температурах, так и с зависимостью от температуры макроскопических параметров полярности растворителей [87,88].

Установлено, что для мероцианинов **88a-c** с положительной сольватохромией понижение температуры приводит к батохромному сдвигу их полос поглощения [89].



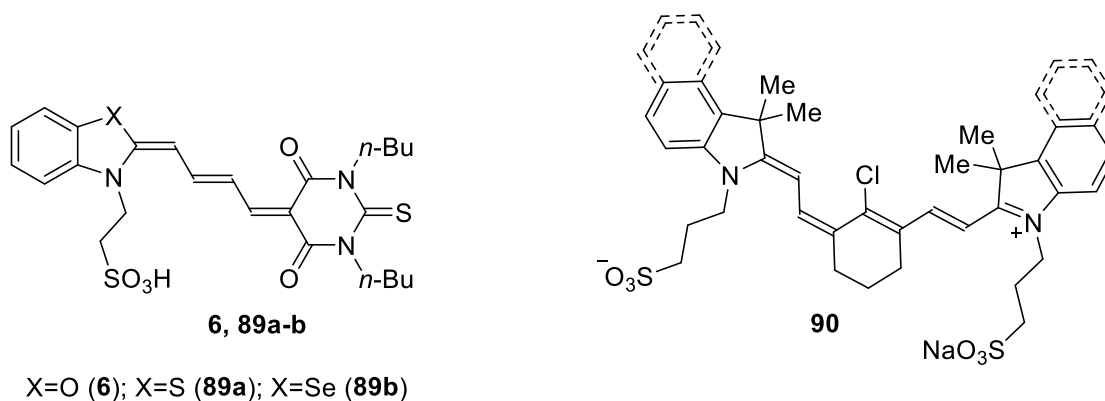
Данное явление возможно объясняется тем, что в молекулах красителей происходит усиление электростатических взаимодействий с растворителем в основном состоянии, а также происходит увеличение степени упорядоченности сольватных оболочек при низкой температуре. На основе анализа формы полос поглощения для красителей **88a-c** при низких температурах их спиртовых растворов (77К), в частности, сужения и структурирования, в работе [89] сделан вывод, что строение красителей в этом случае приближено к структуре **A2**.

1.3. Практическое применение мероцианиновых красителей

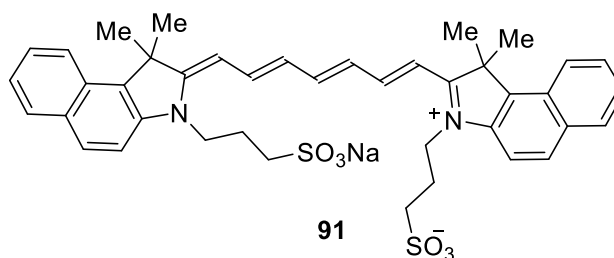
Спектральные свойства мероцианинов зависят от характеристик среды - вязкости, полярности, наличия химических агентов, способных к образованию комплексов или ассоциатов с молекулами красителя. Благодаря таким свойствам мероцианиновые красители были одними из первых стандартов при построении зависимостей полярности растворителей [71], нашли применение в качестве хемосенсоров, меток в химическом анализе, особенно в биомедицине, а также использовались для определения содержания воды в органических растворителях [18, 33, 90-97].

В молекулярной биологии мероцианиновые красители используются в качестве флуоресцентных зондов для определения внутриклеточного pH, определения полярности биологических сред, микровязкости мембран и полимеров [98, 99]. Мероцианины также применяются как маркеры специфических биологических сайтов [18, 91, 100].

Мероцианиновые красители активно изучаются в качестве потенциальных сенсibilizаторов для фотодинамической терапии раковых заболеваний [5, 101-107]. В подобных исследованиях преимущественно используют MC-540 **6** и IR-783 **90** и их аналоги [18, 101-105].

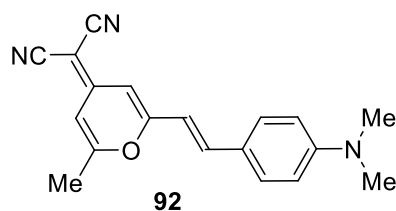


Несмотря на то, что веществами-лидерами для применения в фотодинамической терапии являются фталоцианины, поскольку для них изучены лучше всего механизмы транспортировки и купирования опухолевых клеток [108-113], мероцианиновые красители могут стать конкурентно способными веществами. Среди мероцианинов наиболее перспективными в этой области является краситель MC-540 **89a** и его бензоселеназольные и безотиазольные аналоги **89b-c**. На основе этих соединений предложены препараты, которые могут применяться для лечения лейкемии, а также в качестве зондов для выявления ранних стадий заболевания [106, 114, 115]. Механизм действия соединений **89a-c** аналогичен порфиринам и фталоцианинам, который заключается в том, чтобы молекулы красителя сенсibilizировали кислород [112, 116]. Аналогичный механизм действия характерен для некоторых других мероцианинов, например, ICG **91**, который оказался перспективным антимикробным агентом [117].

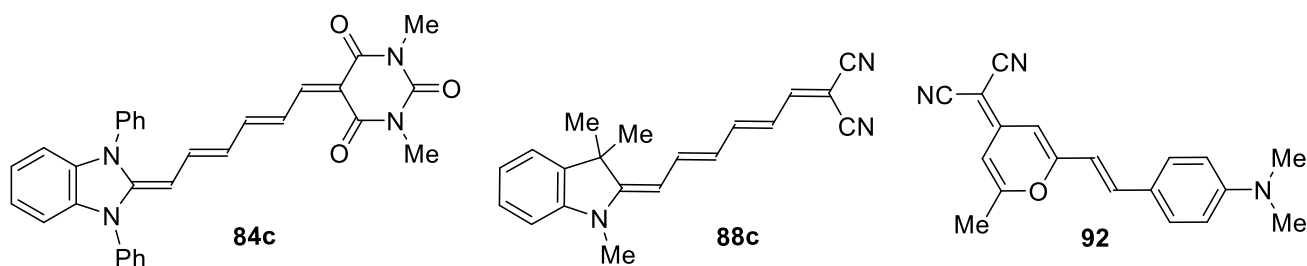


Огромное внимание уделяется поиску и созданию материалов, обладающих нелинейно-оптическими и электрооптическими свойствами и способных составить конкуренцию традиционным нелинейно-оптическим средам – неорганическим кристаллам [118-123]. Характеристики лазеров, в первую очередь большая плотность импульсной мощности излучения, позволяют достаточно легко осуществлять двухфотонное возбуждение в различных средах. В связи с этим интенсивное развитие получили технологии, основанные на двухфотонном поглощении (ДФП). В настоящее время успешно развивается производство 3D-микроструктур, многофотонная

конфокальная флуоресцентная микроскопия, большие перспективы имеет объемная (3D) оптическая память и фотодинамическая терапия с двухфотонным возбуждением. Для успешного развития технологий на основе ДФП, кроме соответствующих источников возбуждения, необходимы вещества с большим сечением двухфотонного поглощения. В последние годы найдены и изучены несколько классов таких соединений: замещенные флуорены, порфирины, пиридины и др. [124-128] Особенно перспективным для использования в лазерных технологиях двухфотонного типа оказался мероцианиновый краситель DCM **92**.



Мероцианиновые красители **84с**, **88с**, **92** являются перспективными лазерными средами, генерирующими излучение с высокой эффективностью [73].

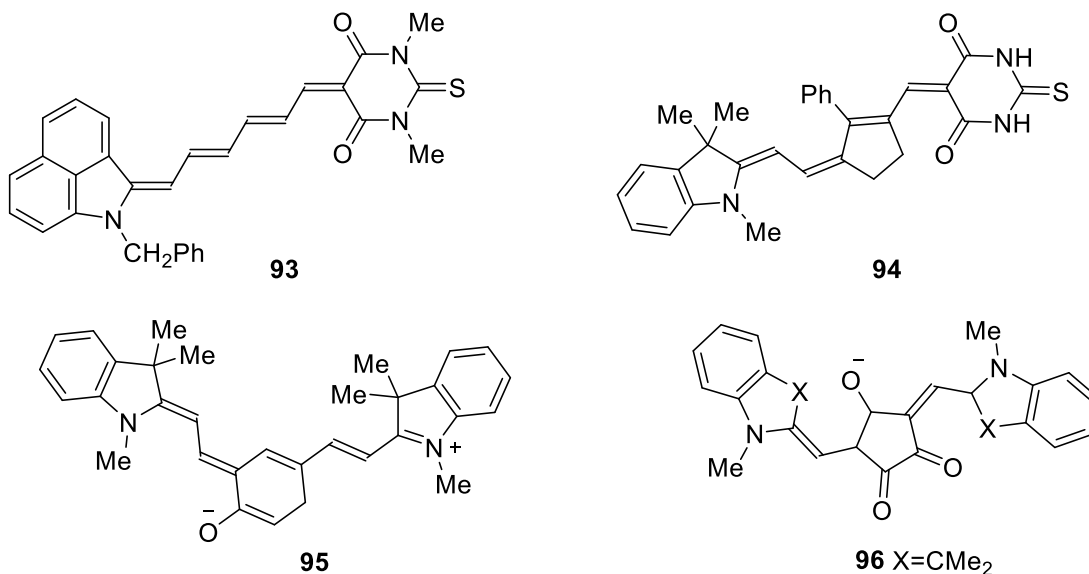


Подобные свойства данных соединений можно объяснить тем, что электронная структура их возбужденного состояния приближается к состоянию идеального полиметина **A2**, что приводит к повышению квантового выхода флуоресценции, а значит, происходит увеличение КПД генерации [73].

Еще одной интересной сферой практического применения мероцианиновых красителей являются молекулярные фотополупроводниковые системы [129-133]. Интерес к таким системам продиктован тем, что с их помощью могут быть реализованы высокие скорости обработки и записи информации.

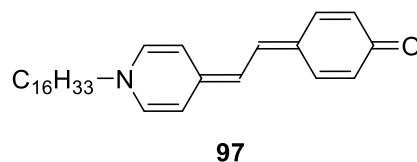
В настоящее время, одним из важных направлений науки является улучшение уже разработанных и создание новых эффективных фотоэлементов. Благодаря цвиттер-ионному строению мероцианинов, данные соединения способны к фотогенерации

разноименных зарядов, что обуславливает их использование в качестве эффективных преобразователей солнечной энергии – фотоэлементов, способных работать в широком спектральном диапазоне [134-136]. Для реализации поставленной задачи были разработаны мероцианиновые красители **93**, **94**, **95** и **96**, которые поглощают свет в ближней ИК-области спектра, а их электронное строение приближается к структуре **A2**. Подобные свойства характерны для материалов, обладающих фотопроводимостью [34, 137, 138].

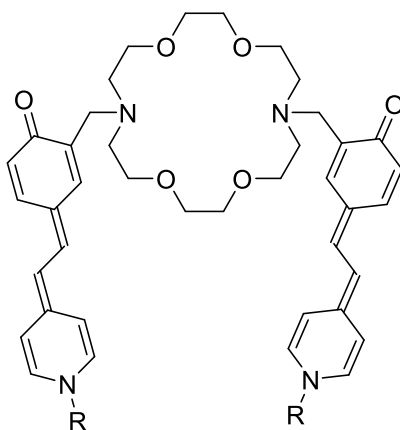


Мероцианиновые красители также могут выступать в качестве компонента активной среды для фотоэлементов, а также как сенсibilizаторы, расширяющие диапазон чувствительности подложек фотоэлементов, например TiO₂, In₂O₃ [139-143].

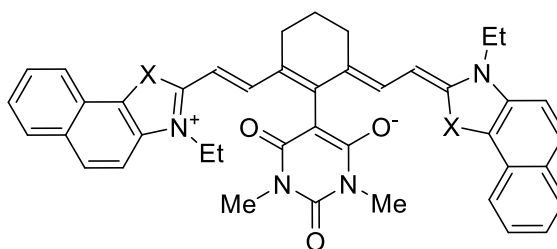
Известен пример термоэлемента на основе мероцианинового красителя **97**. Подобный элемент при 65 °С дает ток с напряжением до 310 мВ [144].



Показано, что на основе мероцианина **97** возможно создание направленных химических сенсоров **98a-b** для обнаружения таких биологически важных катионов, как Na⁺, K⁺, Li⁺, Mg²⁺ [145].

R=Me (**98a**); R=C₁₂H₂₅ (**99b**)

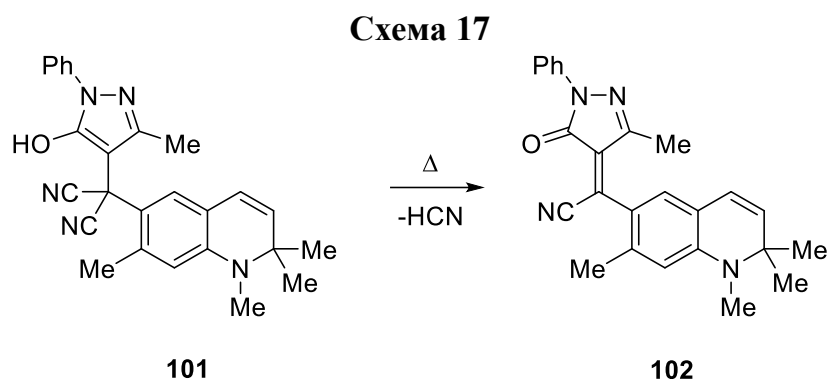
Мероцианиновые красители также нашли свое применение в фотокатализе и электрохимии. Так, например, соединение **100** способно индуцировать фотополимеризацию [146]. А обработка мероцианиновыми красителями пористых полупроводниковых электродов (TiO₂, In₂O₃) существенно изменяет их потенциал [147].

X=CMe₂ (**100**)

Молекулы мероцианиновых красителей, принимая или отдавая электрон, способны к образованию анион- и катион-радикалов, проявляя электролюминесцентные свойства [148, 149]. Данное свойство мероцианинов является перспективным в виду того, что электролюминесцентные свойства красителей можно будет использовать, например, для аналитических целей и для исследования кинетики и механизмов химических реакций.

Термохромы на основе мероцианинов используют для защиты ценных бумаг, в термопечати и некоторых термографических процессах [150, 151]. Интересным является и то, что иногда для запуска процесса термохромии используется химическая реакция, которая инициируется нагреванием предшественника мероцианина. Для того, чтобы такое химическое превращение прошло успешно, исходные соединения должны обладать параметрами, такими как высокая устойчивость к выцветанию и высокая скорость превращения прекурсора в краситель, а также способность к инициированию

при использовании механического или химического воздействия [152]. Так, например, в термопечати используется превращение неокрашенного соединения **101**, которое при термообработке превращается в краситель желтого цвета **102** (схема 17).



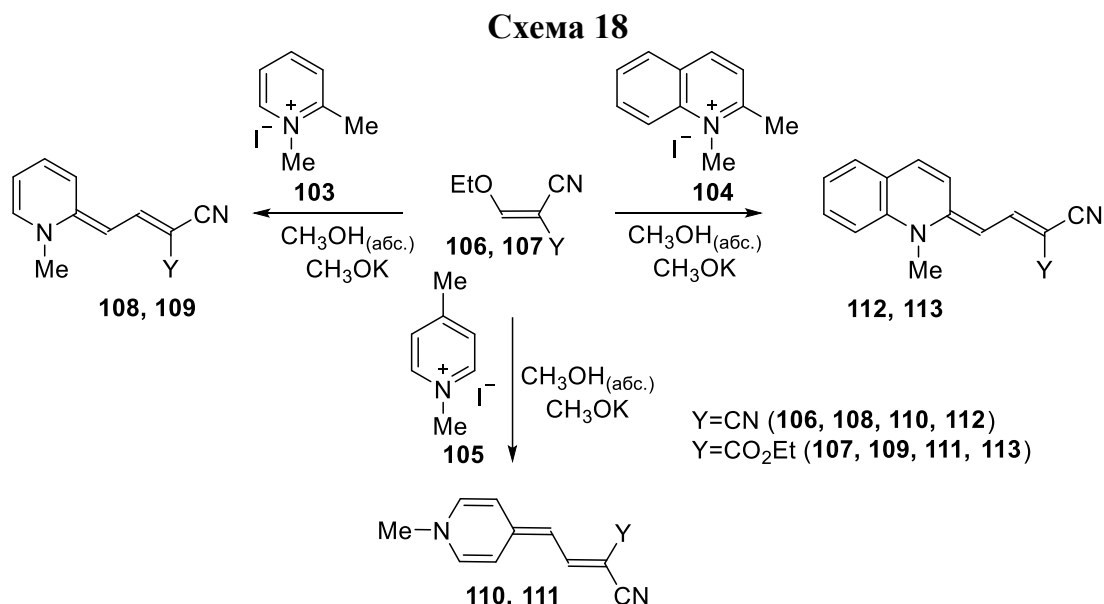
Показано, что помимо сольвато- и термохромных свойств, мероцианиновые красители обладают электрохромией [153]. Обнаружено, что мероцианиновые красители, максимумы поглощения которых лежат в длинноволновой области спектра чувствительны к действию внешнего электрического поля. Сдвиг же максимума поглощения происходит в разных направлениях у красителей с противоположным знаком сольватохромии. Возможно, электрохромия связана с внутримолекулярным перераспределением зарядов при воздействии электрического поля между конечными группами по полиеновой цепи мероцианинового красителя, что является причиной изменения вклада биполярной и нейтральной граничных структур молекулы. Также она может быть обусловлена изменением ориентации молекул в электрическом поле [151, 154]. Дальнейшее исследование влияния электрического поля на оптические свойства мероцианиновых красителей продемонстрирует перспективные сферы практического применения мероцианинов в будущем.

Дальнейшее развитие химии мероцианиновых красителей, вероятно будет связано с поиском новых синтетических методов их получения, углубленным изучением свойств новых красителей, что откроет широкие возможности для их применения в различных сферах человеческой деятельности.

Создание новых типов мероцианиновых красителей важно для модернизации солнечных батарей, так как целенаправленным подбором мероцианина достигается не только необходимый тип проводимости для получения фотовольтаического эффекта, но и эффективное поглощение в максимуме спектра излучения Солнца.

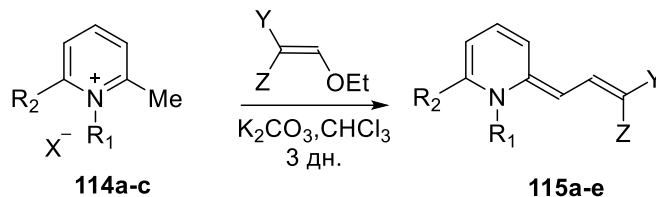
1.4. Синтез мероцианиновых красителей на основе *N*-замещенных азиниевых солей и производных циануксусной кислоты.

Впервые подход к созданию первых представителей мероцианиновых красителей на основе производных циануксусной кислоты и *N*-замещенных азиниевых солей был продемонстрирован в 1954 году [155] (схема 18). Мероцианиновые красители **108-113** получали двухкомпонентной конденсацией *N*-метилзамещенных азиниевых солей **103-105** и этоксиметиленпроизводного СН-кислот **106, 107**. Реакцию проводили в абсолютном метаноле при основном катализе метилатом калия (20%-раствор). Выходы полученных красителей достигали 80%. Максимум поглощения для мероцианинов **112, 113** находится в области 540 нм, а цвет соединений углубляется от красителей **108, 109** (кристаллы оранжевого цвета), **110, 111** (кристаллы оранжево-красного цвета) до **112, 113** (кристаллы пурпурного цвета).



Позднее [156, 157], было опубликовано несколько работ, посвященных синтезу красителей мероцианинового ряда, содержащих иные заместители при атоме азота пиридиния. Реакцию проводили в хлороформе в течение трех дней при комнатной температуре и выделяли чистые красители с выходами от умеренных 47% до высоких 82% (схема 19).

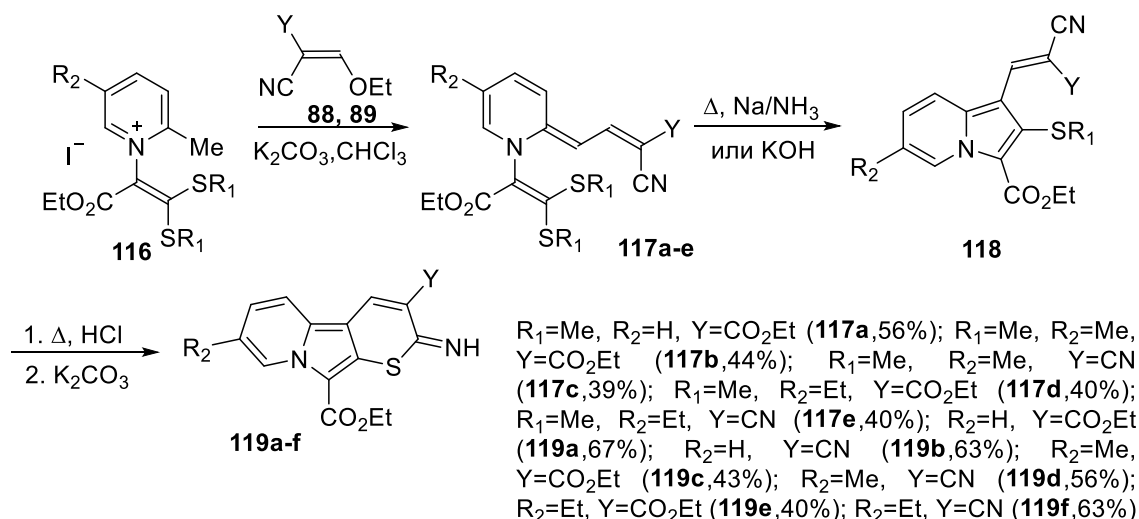
Схема 19



$R_1 = \text{CH}_2\text{CO}_2\text{Et}$, $R_2 = \text{Me}$, $X = \text{Br}$ (**114a**); $R_1 = \text{Me}$, $R_2 = \text{H}$, $X = \text{I}$ (**114b**); $R_1 = \text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$, $R_2 = \text{H}$, $X = \text{Br}$ (**114c**); $R_1 = \text{CH}_2\text{CO}_2\text{Et}$, $R_2 = \text{Me}$, $Y = \text{CN}$, $Z = \text{CO}_2\text{Et}$ (**115a**, 57%); $R_1 = \text{CH}_2\text{CO}_2\text{Et}$, $R_2 = \text{Me}$, $Y = \text{COMe}$, $Z = \text{COMe}$ (**115b**, 47%); $R_1 = \text{CH}_2\text{CO}_2\text{Et}$, $R_2 = \text{Me}$, $Y = \text{COMe}$, $Z = \text{CO}_2\text{Et}$ (**115c**, 55%); $R_1 = \text{Me}$, $R_2 = \text{H}$, $Y = \text{CN}$, $Z = \text{CO}_2\text{Et}$ (**115d**, 65%); $R_1 = \text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$, $R_2 = \text{H}$, $Y = \text{CN}$, $Z = \text{CO}_2\text{Et}$ (**115e**, 82%)

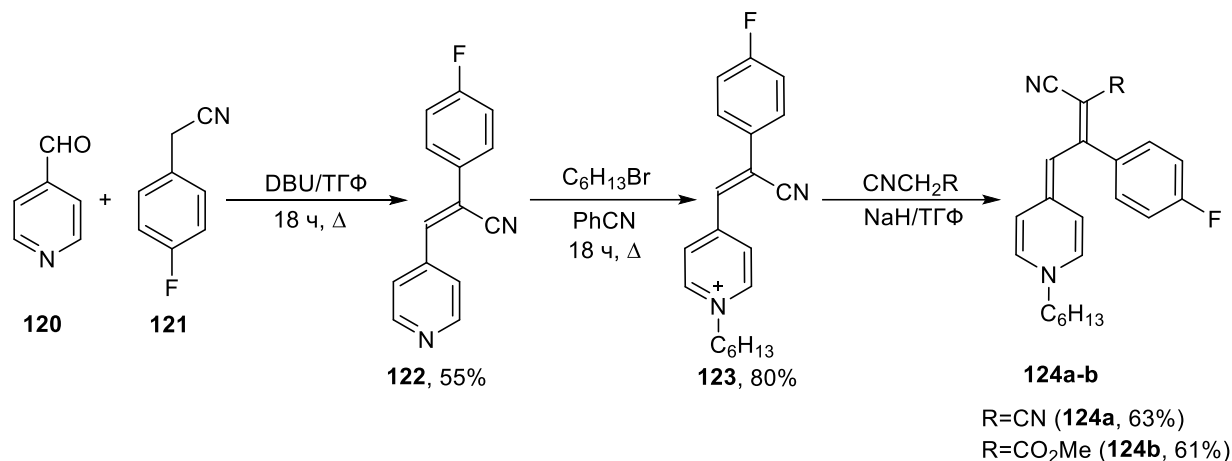
Несколько работ посвящены синтезу полигетероциклических соединений, таких как 2-(алкилтио)-1-(2-циановинил)индолизины **119a-f** [158-159] (схема 20). Предшественниками этих гетероциклов являются мероцианиновые красители **118a-e**, выходы которых, несмотря на простоту проведения реакции, являются невысокими.

Схема 20



В работе [160] был продемонстрирован подход к созданию мероцианиновых красителей **124a-b** с арильными заместителями в полиеновой цепи (схема 21). Для синтеза мероцианиновых красителей **124a-b** была выбрана трехстадийная стратегия. Первая стадия сопровождалась конденсацией альдегида **120** и *para*-фторфенилацетонитрила **121** с образованием соединения **122** со средним выходом 55%. Далее полученное соединение **122** вводилось в реакцию кватернизации с бромгексаном. Полученная соль **123** легко вступала в реакцию с высоко реакционно-способными метиленовыми компонентами, такими как малонитрил и этилцианоацетат, путем нуклеофильного замещения CN-группы, что привело к конечным мероцианинам **124a-b** с выходами 61-63%.

Схема 21

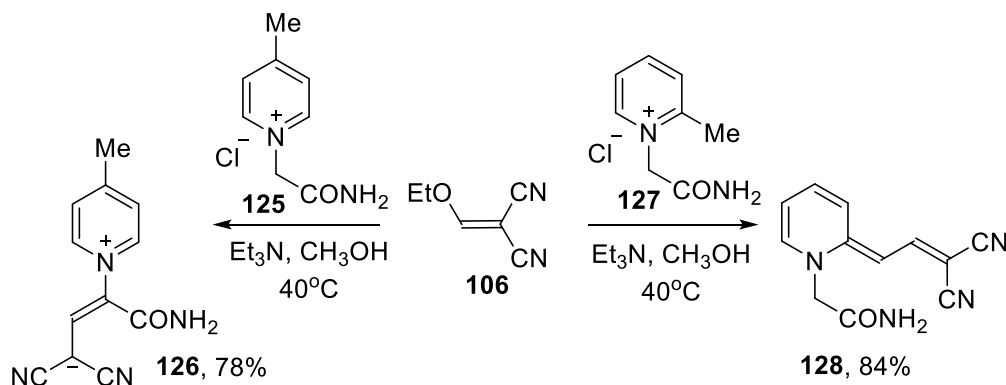


Максимум поглощения мероцианинов **124a-b** лежит в области 500 нм (485 нм для соединения **124a** и 493 нм – для красителя **124b**).

Приведенные выше работы, являлись пионерскими, аналогов таким работам не было и в дальнейшем подобные работы практически не проводились вплоть до 90-х годов прошлого столетия.

Однако в последующем [161-163] была обнаружена перегруппировка, которая приводила к мероцианиновым красителям (схема 22).

Схема 22



В приведенных работах были исследованы регио- и стереоселективность реакции пиколиниевых илидов с ненасыщенными нитрилами, содержащими нуклеофильные группы (например, этоксиметилиденмалононитрил **106**). Было показано, что региоселективность реакции илидов, полученных из солей **125** и **127** под действием основания с этоксиметилмалононитрилом **106** зависит от положения метильной группы, находящейся в пиридиновом цикле [161]. Соль **125**, взаимодействуя с ненасыщенным нитрилом **106** приводит к продукту **126**. В то время, как соль α-пиколиния **127** приводит к мероцианиновому красителю **128**. Реакция велась в

присутствии основания, в качестве которого был взят триэтиламин, в метаноле при небольшом нагревании.

Исходя из вышесказанного, стоит отметить, что работы, связанные с дизайном и изучением свойств мероцианиновых красителей, содержащих дигидропиридиновый фрагмент, интенсивно проводившиеся с середины 20 века, в настоящее время снова претерпевают ренессанс актуальности. Несмотря на то, что в литературе были описаны некоторые из мероцианинов данного класса, их спектральные характеристики почти не были исследованы.

Предполагается, что мероцианиновые красители, содержащие дигидропиридиновый фрагмент, потенциально могут использоваться в оптоэлектронных устройствах, фотовольтаике, фильтрах для лазеров, фотодинамической терапии [8, 11, 20, 160, 164].

2. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ¹

Главой ранее был представлен широкий спектр донорно-акцепторных красителей, содержащих в своей структуре как открытую, так и закрытую полиеновую цепь. Данная глава посвящена мероцианиновым красителям на основе *N*-замещенных азиниевых солей и производных циануксусной кислоты: синтезу и их строению.

Несмотря на большое разнообразие структур мероцианинов из представленных ранее литературных данных, красители на основе 1,2- и 1,4-дигидропиридинов малоизучены. В частности, в литературных источниках практически не отражено влияние заместителей, расположенных в различных частях молекулы красителя на их спектральные характеристики. Основное внимание уделяется влиянию строения донорной или акцепторной части. В связи с этим существенный интерес представляет разработка воспроизводимых методов синтеза мероцианиновых красителей на основе *N*-замещенных азиниевых солей и производных циануксусной кислоты и изучение влияния на их спектральные свойства заместителей, расположенных в различных положениях молекулы красителя (на атоме азота дигидропиридинового фрагмента, в полиеновой цепи). Наряду с этим, такие красители являются удобными базовыми структурами для изучения зависимости «структура-свойство». Помимо этого мероцианиновые красители, содержащие дигидропиридиновый фрагмент, могут оказаться перспективными с практической точки зрения.

В связи с этим, в данной главе будет показан синтез новых мероцианиновых красителей на основе *N*-замещенных азиниевых солей и производных циануксусной кислоты, а также изучены некоторые особенности их физико-химических свойств и показана корреляция «структура-свойство» полученных соединений. Каждый подраздел настоящей главы будет содержать описание синтетических и спектральных особенностей полученных впервые мероцианиновых красителей.

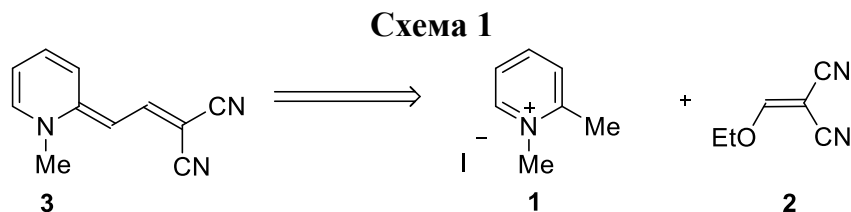
2.1. Синтез и свойства мероцианиновых красителей на основе *N*-замещенных пиколиниевых солей и производных циануксусной кислоты

Как было ранее отмечено, первые представители мероцианиновых красителей на основе *N*-метилпиколиния и производных циануксусной кислоты получали в среде

¹ В данной главе вводится независимая нумерация соединений, схем, таблиц и рисунков.

метанола и метилата калия [155]. При проверке данного метода синтеза нами было показано, что выходы в данной реакции не превышают 25%.

В связи с этим, нами была проведена оптимизация процесса получения мероцианинов на красителе **3** (ретросинтетическая схема 1).



Для оптимизации варьировались время, реагенты, растворители и температура проведения реакции. Способы оптимизации приведены в Таблице 2.2.1.

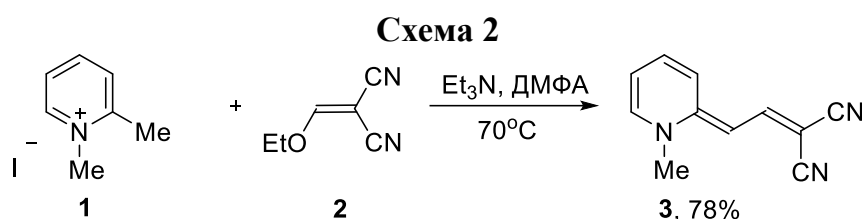


Таблица 2.1.1. Оптимизация метода получения соединения **3**.

| Реагенты | Соотношение | Условия | Выход 3 , % |
|------------------------------|-------------|---------------------------------|--------------------|
| 1:МДН:ТЭОФ:Et ₃ N | 1:1:0.6:0.3 | ДМФА, 70°C, 1 ч. | 7 |
| 1:МДН:ТЭОФ:Et ₃ N | 1:1:1:0.3 | ДМФА, 70°C, 5 ч. | 8 |
| 1:МДН:ТЭОФ:Et ₃ N | 1:1:1:0.3 | ДМФА, 100°C, 5 ч. | 25 |
| 1:МДН:ТЭОФ | 1:1:6 | Δ, 1 ч. | 34 |
| 1:МДН:ТЭОФ:Et ₃ N | 1:1:1:1 | ДМФА, 100°C, 12 ч. | 38 |
| 1:МДН:ТЭОФ | 1:1:1 | Pu, 100°C, 3 ч. | - |
| 1:МДН:ТЭОФ:Et ₃ N | 1:1:1:1 | ДМСО, Δ, 10 мин., 14 д. | - |
| 1:МДН:ТЭОФ:AcOH | 1:1:1:1.7 | EtOH, Δ, 6 ч. | - |
| 1:2:Et ₃ N | 1:1:1 | EtOH, Δ, Н 1 ч. | 31 |
| 1:МДН:ТЭОФ:Et ₃ N | 1:1:1:1 | EtOH, t _{комн.} , 3 д. | 5 |
| 1:МДН:ТЭОФ:DBU | 1:1:1:1 | CH ₃ OH, Δ, 3 ч. | - |
| 1:2:Et ₃ N | 1:1:1 | CH ₃ OH, Δ, 5 ч. | 35 |
| 1:2:Et ₃ N | 1:1:1 | CH ₃ CN, Δ, 5 ч. | 39 |
| 1:2:Et ₃ N | 1:1:1 | ДМФА, 70°C, 3 ч | 42 |
| 1:2:Et ₃ N | 1:2:1.5 | ДМФА, 70°C, 30 мин. | 78 |

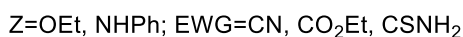
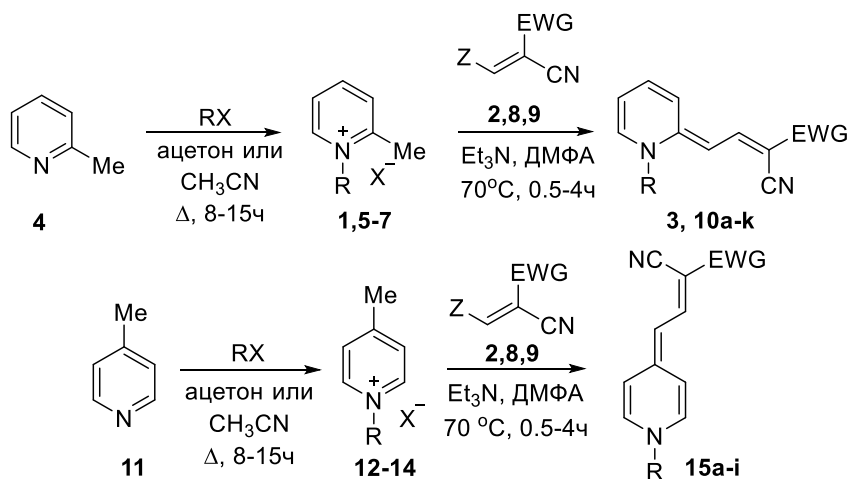
В ходе оптимизации нами были исследованы два способа синтеза мероцианиновых красителей: двух- и трехкомпонентной конденсацией. Максимальный выход мероцианинового красителя **3** посредством трехкомпонентного синтеза между малонитрилом, триэтилортоформиатом и солью **1** составил 38%. Несмотря на

простоту проведения такой реакции, ее соответствие принципам экономии атомов, трехкомпонентная конденсация оказалась не эффективной.

Нами было обнаружено, что лучшим методом синтеза мероцианиновых систем, содержащих дигидропиридиновый фрагмент, является двухкомпонентная конденсация соли **1** и этоксиметиленмалонитрила **2** (схема 2). Максимальный выход мероцианина **3** составил 78%. Преимуществами данного метода являются простота и удобство выделения целевого продукта путем высаживания из раствора ДМФА при разбавлении водой, короткий временной интервал проведения синтеза, а выходы целевых соединений достигают 80%. Дополнительную очистку полученных красителей проводили колоночной хроматографией.

Используя разработанный метод, были получены соединения **10a-l** и **15a-i** (Таблица 2.1.2). Соединения **10a-b** и **15a-b** были описаны ранее [156]. Соединения **10c-l** и **15c-i** были получены нами впервые [165]. Мероцианиновые красители **10a-l** и **15a-i**, содержащие в своей структуре 1,2- и 1,4-дигидропиридиновые фрагменты были получены из соответствующих солей α - или γ -пиколина **1**, **5-7**, **12-14** с различными заместителями при атоме азота (схема 3). Синтез красителей **10** и **15** проводили в присутствии избытка триэтиламина, а в качестве растворителя использовали диметилформамид [165]. Мероцианиновые красители **3**, **10a-k** и **15a-i**, 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, были получены из соответствующих солей α - или γ -пиколина **1**, **5-7**, **12-14** с различными заместителями при атоме азота (схема 3).

Схема 3



В качестве СН-кислотной компоненты использовали соединения **2**, **8**, **9**. Этоксиметилензамещенные соединения **2** и **8** получали конденсацией соответствующих производных циануксусной кислоты и триэтилортоформиата (ТЭОФ) [166,167]. Соединение **9** не было получено конденсацией с ТЭОФ, в реакционной смеси были обнаружены продукты осмоления. Однако конденсацией 2-цианотиоацетамида, триэтилортоформиата и анилина был получено желаемое соединение **9**, что в данном случае оказалось более предпочтительным [168].

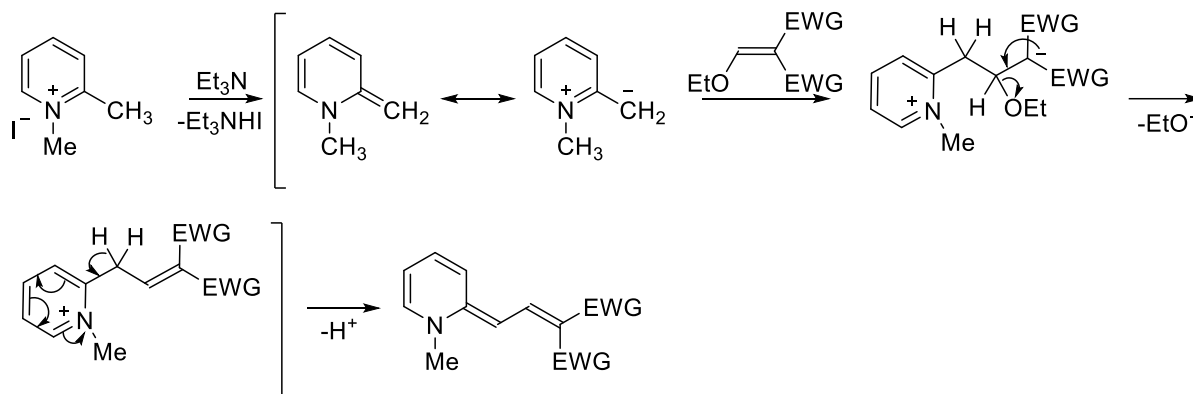
Таблица 2.1.2. Полученные соединения **3**, **10a-k** и **15a-i**.

| Соединение | R | EWG | Выход, % |
|------------|--------------------------------------|--------------------|----------|
| 3 | Me | CN | 78 |
| 10a | Me | CO ₂ Et | 72 |
| 10b | Me | CSNH ₂ | 55 |
| 10c | <i>n</i> -Bu | CN | 82 |
| 10d | <i>n</i> -Bu | CO ₂ Et | 75 |
| 10e | <i>n</i> -Bu | CSNH ₂ | 67 |
| 10f | C ₈ H ₁₇ | CN | 86 |
| 10g | C ₈ H ₁₇ | CO ₂ Et | 84 |
| 10h | C ₈ H ₁₇ | CSNH ₂ | 88 |
| 10i | CH ₂ CO _{2t} -Bu | CN | 65 |
| 10j | CH ₂ CO _{2t} -Bu | CO ₂ Et | 63 |
| 10k | CH ₂ CO _{2t} -Bu | CSNH ₂ | 63 |
| 15a | Me | CN | 68 |
| 15b | Me | CO ₂ Et | 68 |
| 15c | Me | CSNH ₂ | 50 |
| 15d | <i>n</i> -Bu | CN | 67 |
| 15e | <i>n</i> -Bu | CO ₂ Et | 68 |
| 15f | <i>n</i> -Bu | CSNH ₂ | 62 |
| 15g | C ₈ H ₁₇ | CN | 67 |
| 15h | C ₈ H ₁₇ | CO ₂ Et | 71 |
| 15i | C ₈ H ₁₇ | CSNH ₂ | 85 |

Механизм, по которому предположительно протекает процесс, может быть классифицирован как AdN-E (нуклеофильное присоединение с последующим элиминированием) (схема 4).

На первой стадии происходит отщепление протона от метильной группы *N*-замещенной азиниевой соли. Далее образовавшийся анион присоединяется по активированной двойной связи в аддукте малонитрила и триэтилортоформиата, с последующим отщеплением молекулы этанола и образованием целевой молекулы красителя.

Схема 4



В предыдущей главе было отмечено, что для мероцианиновых красителей, содержащих дигидропиридиновый фрагмент, свойства практически не были исследованы. В данной работе строение всех синтезированных соединений было доказано комплексом физико-химических методов анализа (ИК-, ЯМР-, УФ-спектроскопия, Масс-спектрометрия) и систематически исследованы спектральные и химические особенности.

Для полученных мероцианиновых красителей **3**, **10a-k** и **15a-i** были зарегистрированы УФ-спектры поглощения (Рис. 2.1.1).

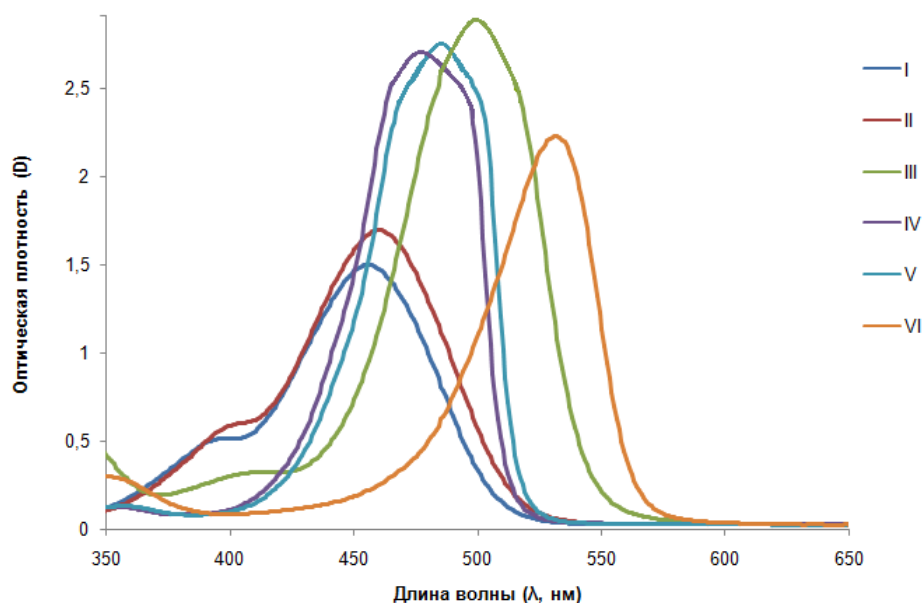


Рис. 2.1.1. Общий вид УФ-спектров поглощения для соединений **3**, **10a-k** и **15a-i**. I (**3**, **10c**, **10f**, **10i**), II (**10a**, **10d**, **10g**, **10j**), III (**10b**, **10e**, **10h**, **10k**), IV (**15a**, **15d**, **15g**), V (**15b**, **15e**, **15h**) и VI (**15c**, **15f**, **15i**) (растворитель CH_2Cl_2 , $C_M=10^{-5}$ моль \cdot л $^{-1}$, $l=1$ см).

Нами найдено, что для тетрад (I, II, III) красителей максимум поглощения и коэффициент экстинкции увеличивается при введении акцепторных групп, отличных от нитрильной группы. Для триад (IV, V, VI) соединений максимум поглощения так же увеличивается, но коэффициент экстинкции уменьшается в ряду мероцианиновых

красителей, содержащих в качестве акцептора фрагмент цианотиоацетамида, к красителям, содержащим нитрильную группу (Таблица 2.1.3).

Таблица 2.1.3. Значения максимумов поглощения и коэффициентов экстинкции для соединений **3**, **10a-k** и **15a-i** (растворитель CH_2Cl_2 , $C_M=10^{-5}$ моль·л⁻¹).

| № | λ_{max} , нм | $\varepsilon_{\text{max}} \cdot 10^4$ л/(моль·см) | № | λ_{max} , нм | $\varepsilon_{\text{max}} \cdot 10^4$ л/(моль·см) | № | λ_{max} , нм | $\varepsilon_{\text{max}} \cdot 10^4$ л/(моль·см) |
|------------|-----------------------------|--|------------|-----------------------------|--|------------|-----------------------------|--|
| 3 | 453 | 4.43 | 10g | 451 | 5.12 | 15c | 531 | 1.59 |
| 10a | 457 | 5.12 | 10h | 469 | 5.42 | 15d | 486 | 8.15 |
| 10b | 502 | 6.23 | 10i | 461 | 3.35 | 15e | 486 | 7.31 |
| 10c | 455 | 4.21 | 10j | 462 | 4.05 | 15f | 531 | 5.80 |
| 10d | 460 | 4.62 | 10k | 509 | 4.64 | 15g | 486 | 6.80 |
| 10e | 496 | 7.20 | 15a | 466 | 9.25 | 15h | 486 | 5.10 |
| 10f | 455 | 4.13 | 15b | 486 | 7.79 | 15i | 527 | 4.15 |

Из литературы известно, что многие представители мероцианиновых красителей обладают выраженной сольватохромией [3].

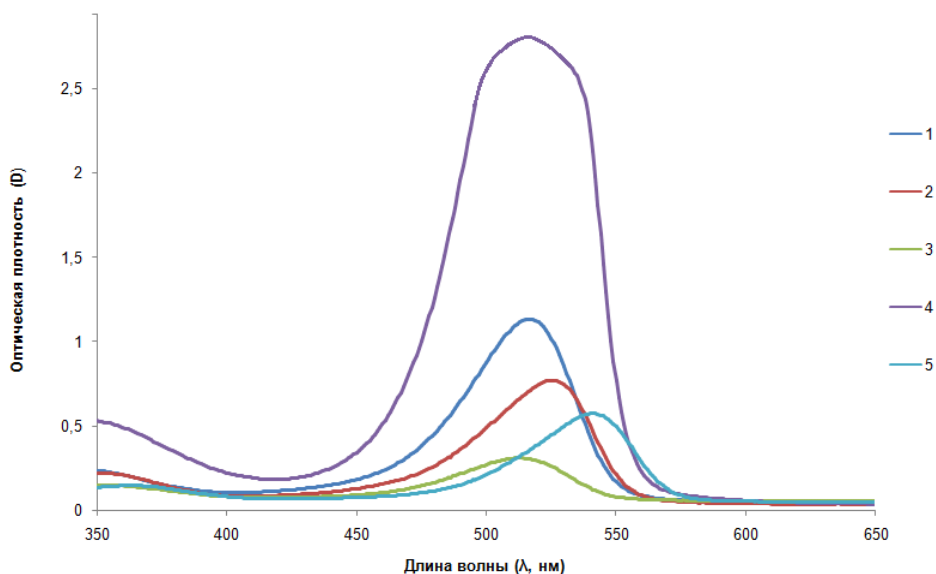


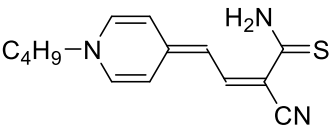
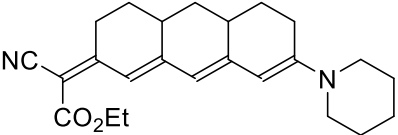
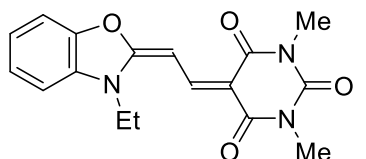
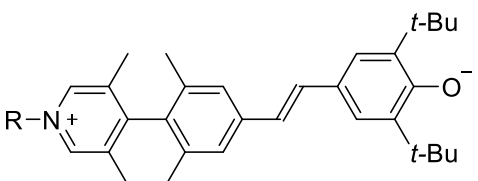
Рис. 2.1.2. УФ-Спектры, зарегистрированные для соединения **15f** в ацетонитриле (1), ацетоне (2), изопропиловом спирте (3), ДМСО (4) и хлористом метилене (5) ($C_M=10^{-5}$ моль·л⁻¹, $l=1$ см).

Нами была исследована сольватохромия полученных соединений на примере неизвестного ранее красителя **15f** (Рис. 2.1.2) и был обнаружен незначительный эффект сольватохромии, что косвенно свидетельствует о близости строения молекулы красителя к цианиновому пределу.

Другим характерным свойством красителей со структурой, близкой к **A2**, является небольшая ширина спектральной линии. Для сравнения (Таблица 2.1.4) приведены данные по соединениям **16-18**, структуры которых приближены к структурам **A1**, **A2** и

A3 соответственно [49, 169, 170]. Основываясь на полученных данных по УФ-спектрам, а так же исходя из литературных данных, видно, что ширина пика максимума поглощения на полувысоте мероцианина **15f**, в сравнении с мероцианиновыми красителями **16** и **18**, достаточно узкая (30 – 61 нм на половине высоты пиков) (Таблица 2.1.4). Отсюда следует, что делокализация зарядов в исследуемой молекуле красителя **15f** высока и практически все связи в молекуле являются полуторными, то есть молекула красителя приближена к структуре **A2** [4].

Таблица 2.1.4. Значения ширины максимумов поглощения для соединений **15f**, **16-18**.

| Краситель | Ширина пика на полувысоте (EtOH), нм | Ширина пика на полувысоте (DMCO), нм | Ширина пика на полувысоте (CH ₂ Cl ₂), нм |
|--|--------------------------------------|--------------------------------------|--|
|  <p>15f</p> | 45 | 61 | 30 |
|  <p>16</p> | 99 | 63 | 126 |
|  <p>17</p> | 38 | 36 | 36 |
|  <p>18</p> | 110 | 108 | 130 |

При изучении спектральных характеристик полученных мероцианинов нами было обнаружено, что в ПМР-спектрах в среде раствора (DMCO-*d*₆) красителей на основе 1,4-дигидропиридина наблюдается уширение сигнала, отвечающего атомам водорода гетероциклического ядра в положениях 3 и 5. По-видимому, это можно объяснить тем, что молекулы мероцианиновых красителей образуют комплекс «голова-к хвосту» (Рис. 2.1.3) [171, 172].

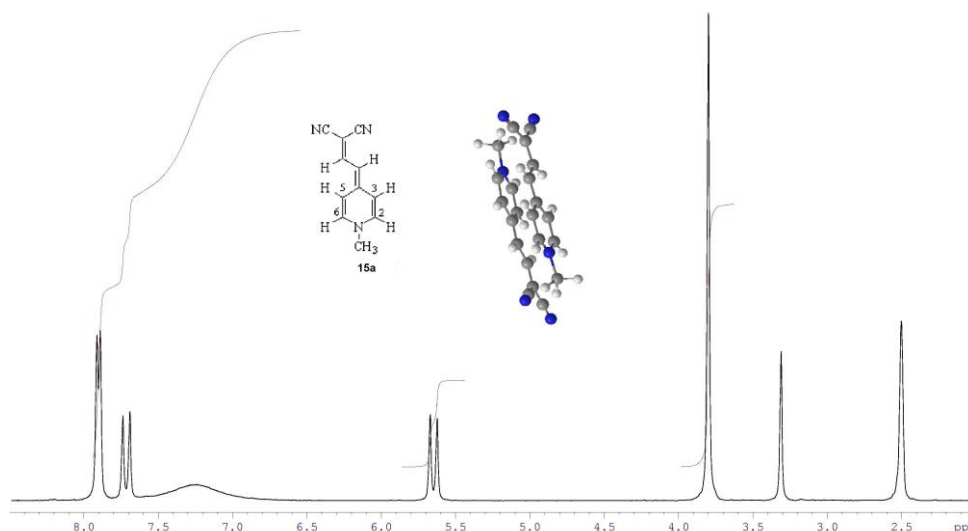
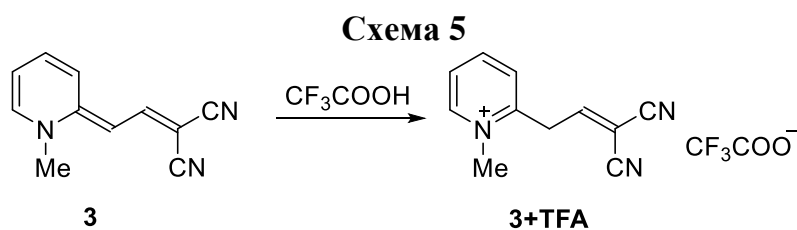


Рис. 2.1.3. ¹H ЯМР Спектр соединения **15a** и 3D-модель образуемого им комплекса «голова – к хвосту».

Для соединений на основе 1,2-дигидропиридина подобного явления не наблюдается. В ПМР-спектрах нет уширения пиков что, вероятно, связано с меньшей симметричностью таких молекул.

Известно, что в молекулах мероцианиновых красителей происходит поляризация с частичным разделением заряда [4]. Это, в частности, и отражается в ПМР-спектрах - сигнал протона одной из CN-групп смещен в сильнополюсную область (Рис. 2.1.3).

С целью экспериментального подтверждения наличия такой поляризации нами было исследовано протонирование красителя **3** в присутствии трифторуксусной кислоты [7]. Так, при растворении в трифторуксусной кислоте соединения **3** происходит обесцвечивание раствора, что, вероятно, свидетельствует о нарушении π,π-сопряжения боковой цепи (схема 5). В подтверждении данного факта приведены спектральные характеристики лейкоформы **3** (Рис. 2.1.4).



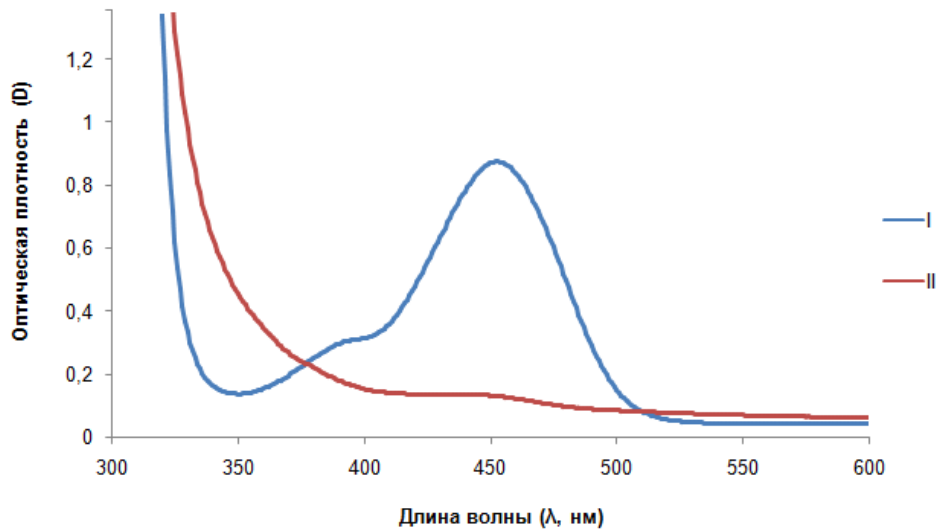


Рис. 2.1.4. УФ-Спектры не протонированной **I** и протонированной **II** форм соединения **3** (растворитель CH_2Cl_2 , $C_M=10^{-5}$ моль \cdot л $^{-1}$, $l=1$ см).

Ниже приведены ПМР-спектры лейкоформы и исходного мероцианина **3** (Рис. 2.1.5). Видно, что в спектре лейкоформы мероцианина **3** 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.

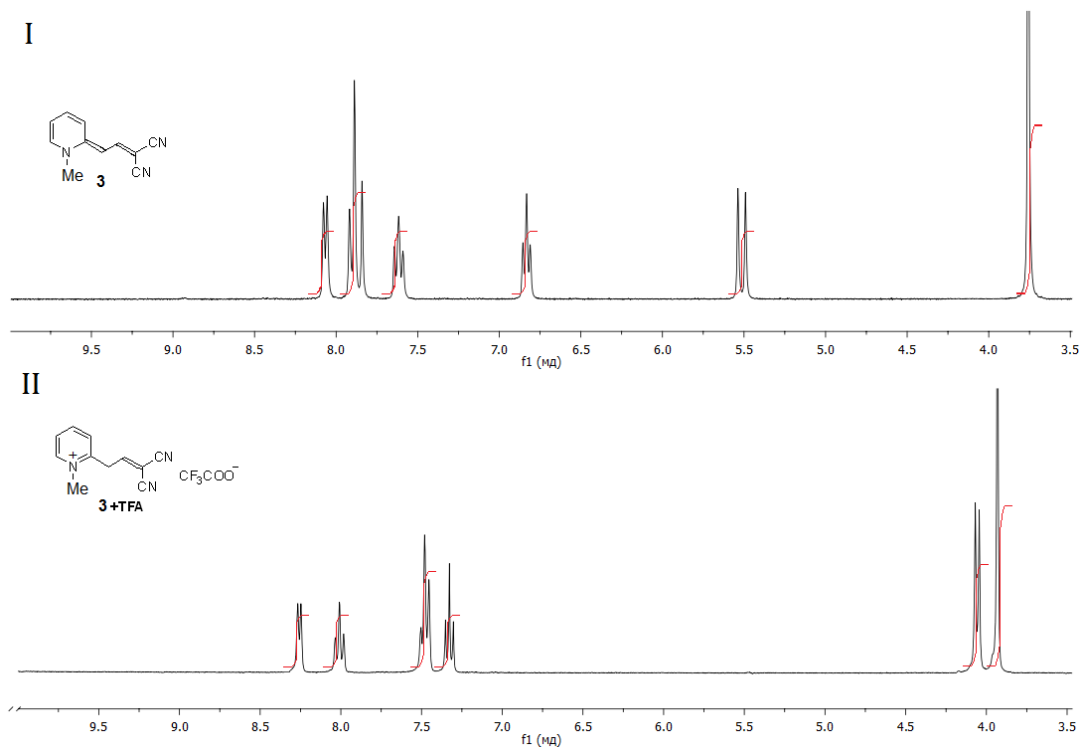


Рис. 2.1.5. ^1H ЯМР Спектры не протонированной **I** и протонированной **II** форм соединения **3**.

Согласно эксперименту 2D-COSY были выявлены две спиновые системы, одна из которых описывает взаимодействия протонов гетероароматического кольца, а вторая описывает взаимодействия протонов боковой цепи (Рис. 2.2.6). Соль мероцианина **3** оказалась неустойчивым соединением и при попытке выделить ее в твердом виде превращалась в исходный краситель, о чем свидетельствовало появление окраски. Поэтому двумерный эксперимент гомоядерной протон-протонной корреляции (2D-COSY) был зарегистрирован в растворе трифторуксусной кислоты. На основании полученных данных, можно сделать вывод, что протонирование протекает по атому углерода, находящегося в γ -положении боковой цепи.

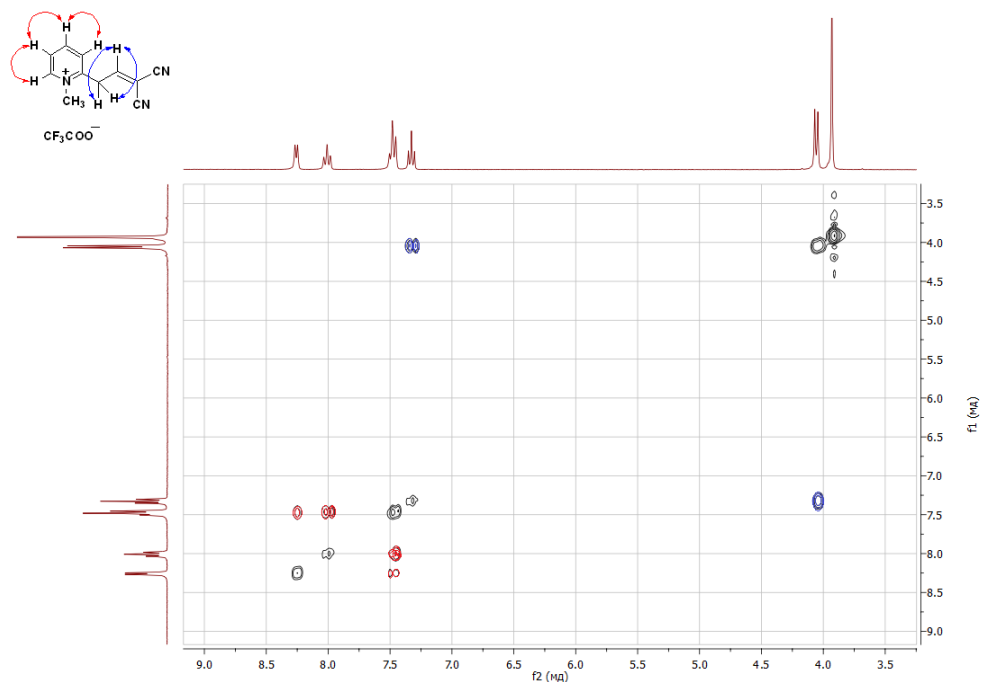


Рис. 2.2.6. 2D-COSY эксперимент, зарегистрированный для протонированного красителя **3** в трифторуксусной кислоте.

В ИК-спектрах соединений, содержащих в качестве акцептора нитрильные группы, полосы поглощения цианогрупп смещены в область $2190\text{--}2170\text{ см}^{-1}$ по сравнению с цианогруппами бензилиденмалонитрила [173], 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 в области 1250 см^{-1} . Таким образом, сигналы этих групп существенно смещены по сравнению с

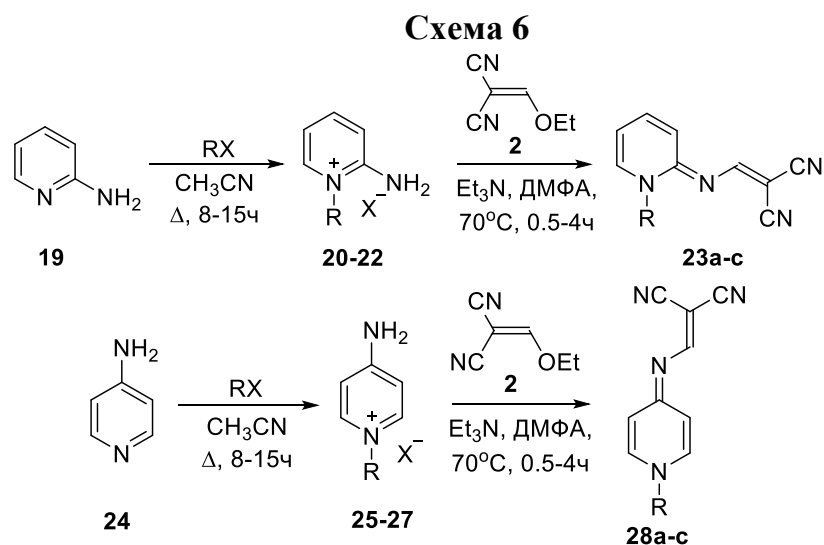
эталонными соединениями [174], из чего можно сделать вывод, что именно они вносят основной вклад в делокализацию отрицательного заряда в молекуле красителя.

Таким образом, нами разработан удобный воспроизводимый метод синтеза мероцианиновых красителей на основе *N*-алкилзамещенных пиколиниевых солей и производных циануксусной кислоты. Данным методом получен широкий спектр красителей **3**, **10a-k** и **15a-i** с высокими выходами. Нами показано, что протонирование мероцианинов **3**, **10**, **15** протекает по атому углерода в γ -положении полиеновой цепи. Обнаружено, что на оптические свойства оказывают влияние природа акцепторного заместителя. При замене одной CN-группы в акцепторном фрагменте на сложноэфирную или тиаамидную группы происходит батохромный сдвиг на 5-20 и 40-65 нм соответственно.

2.2. Синтез и свойства мероцианиновых красителей на основе 1-*N*-алкилзамещенных аминопиридиновых солей и производного малонитрила

Известно, что модификация донорной или акцепторной части мероцианинов путём введения гетероатомов в структуру красителей позволяет изменить их спектральные характеристики [155, 175]. В связи с этим изучение мероцианиновых красителей, содержащих гетероатом в полиеновой цепи, представляет большой интерес, поскольку в литературе встречаются единичные примеры синтеза соединений подобного строения [176-178].

1-*N*-Алкилзамещенные 2- и 4-аминопиридиновые соли **20-22** и **25-27** были получены реакцией кватернизации (схема 6).



Дальнейшей конденсацией синтезированных солей с этоксиметилиденмалонитрилом **2** был получен ряд соответствующих азамероцианиновых красителей **23a-c** и **28a-c** с высокими выходами (Таблица 2.2.1).

Таблица 2.2.1. Полученные соединения **23a-c** и **28a-c**.

| Соединение | R | Выход, % |
|------------|--------------------------------|----------|
| 23a | Me | 75 |
| 23b | <i>n</i> -Bu | 69 |
| 23c | C ₈ H ₁₇ | 63 |
| 28a | Me | 78 |
| 28b | <i>n</i> -Bu | 70 |
| 28c | C ₈ H ₁₇ | 67 |

Для полученных азамероцианиновых красителей, как и в случае C-аналогов, был проведен спектральный анализ и обнаружены некоторые особенности в ИК- и УФ-спектрах синтезированных соединений.

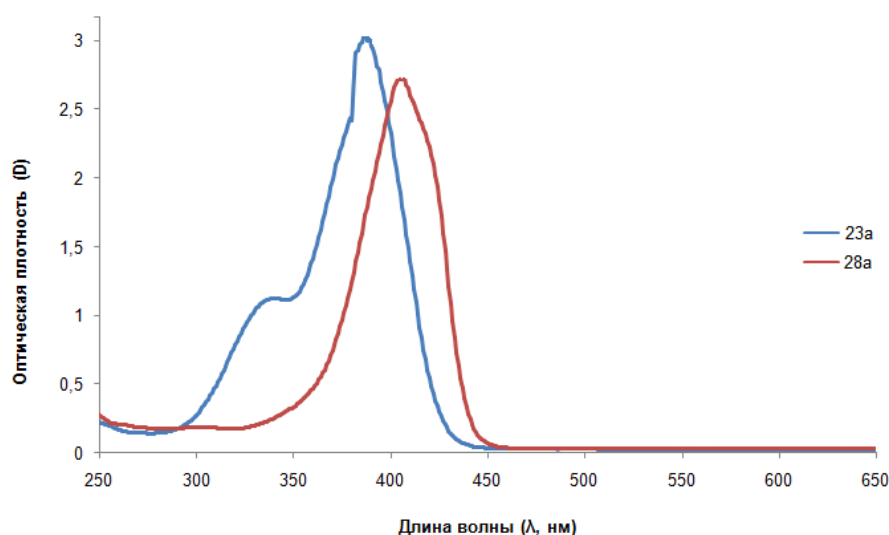


Рис. 2.2.1. УФ-Спектры для соединений **23a** и **28a** (растворитель CH₂Cl₂, C_M=10⁻⁵ моль•л⁻¹, l=1 см).

В УФ-спектрах поглощения красителей **23a-c** и **28a-c** нами было обнаружено, что введение в полиеновую цепь атома азота приводит к смещению максимума поглощения (Таблица 2.2.2) в коротковолновую область до 385-410 нм (ниже на 70-80 нм, чем у C-аналогов) (Рис. 2.2.1).

Таблица 2.2.2. Значения максимумов поглощения и коэффициентов экстинкции для соединений **23a-c** и **25a-c** (растворитель CH_2Cl_2 , $C_M=10^{-5}$ моль·л $^{-1}$).

| № | λ_{max} , нм | $\epsilon_{\text{max}} \cdot 10^4$ л/(моль·см) |
|------------|-----------------------------|--|
| 23a | 387 | 6.67 |
| 23b | 391 | 6.77 |
| 23c | 389 | 4.85 |
| 28a | 405 | 5.03 |
| 28b | 406 | 6.39 |
| 28c | 405 | 4.69 |

Как и в случае С-аналогов, для азамероцианиновых красителей была зарегистрирована сольватохромия на примере ранее неизученного соединения **28a** (Рис. 2.2.2). Данный тип красителей демонстрирует незначительную отрицательную сольватохромию.

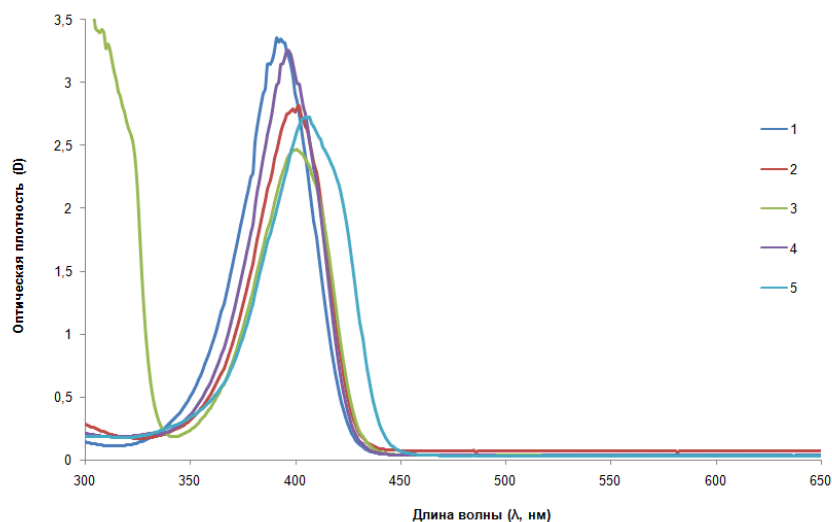
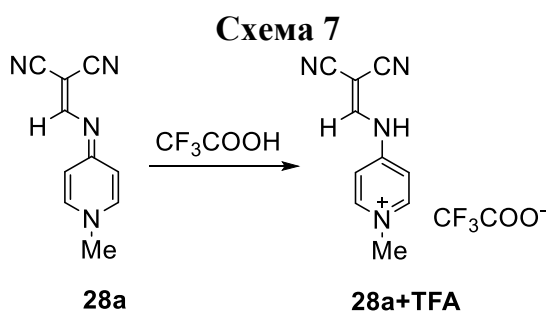


Рис. 2.2.2. УФ-Спектры для соединения **28a**, зарегистрированные в этаноле (1), ДМСО (2), ацетоне (3), ацетонитриле (4) и хлористом метиле (5) ($C_M=10^{-5}$ моль·л $^{-1}$).

Как и в случае С-аналогов протонирование азамероцианинов (схема 7) (модельным был выбран краситель **28a**) трифторуксусной кислотой происходит по γ -положению полиеновой цепи (по атому азота).



О таком направлении протекания процесса протонирования свидетельствует

появление в протонном спектре ЯМР двух дублетов в области 8 и 10 м.д. (рис. 2.2.3).

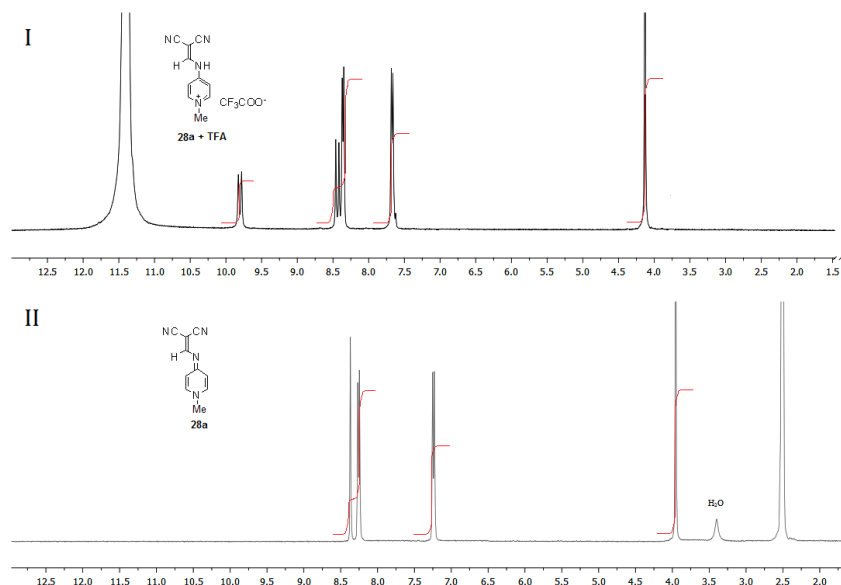


Рис. 2.2.3. ^1H ЯМР Спектры протонированной² (I) и непротонированной³ (II) форм соединения **28a**.

В УФ-спектрах протонированного красителя **28a**, в отличие от С-аналогов мероцианиновых красителей, протонирование которых протекает по атому углерода в γ -положении 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 (Рис. 2.2.4).

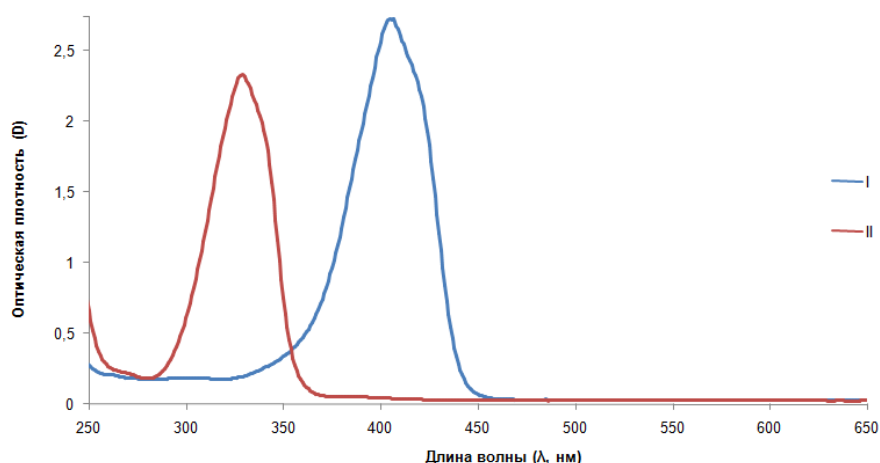


Рис. 2.2.4. УФ-Спектры непротонированной (I) и протонированной (II) форм соединения **28a** (растворитель CH_2Cl_2 , $C_M = 10^{-5}$ моль*л⁻¹, $l=1$ см).

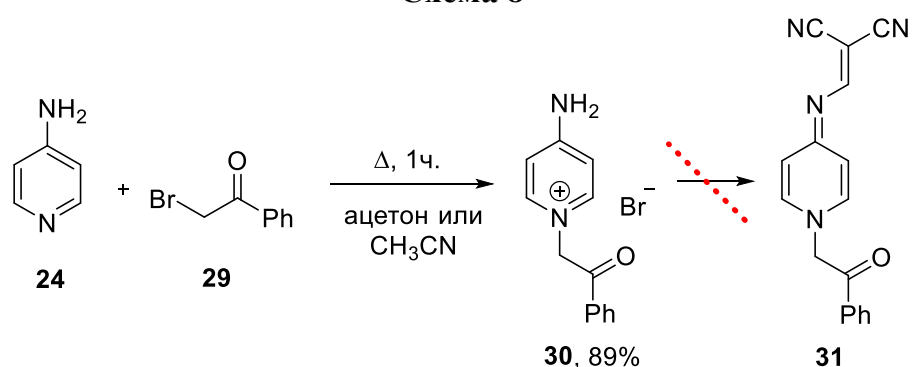
² ЯМР ^1H -Спектр зарегистрирован в CF_3COOH , границы спектра 1.5 - 13 м.д (уширенный синглет в области 11.5 м.д. относится к протону, содержащемуся в CF_3COOH).

³ ЯМР ^1H -Спектр зарегистрирован в DMSO-d_6 , границы спектра 1.5 – 13 м.д. (уширенный синглет в области 3.4 м.д. относится к H_2O , содержащейся в дейтерорастворителе).

При исследовании ИК-спектров полученных соединений было обнаружено наличие двух полос поглощения, 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. 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 [4]. В то же время, смещение полос поглощения цианогрупп азамероцианиновых красителей относительно эталонного соединения [174] 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.

При попытке введения отличного от алкильных групп заместителя по атому азота пиридинового цикла в 4-аминопиридин была получена соль **30** с высоким выходом, но дальнейшее превращение не привело к целевому азамероцианину **31** (схема 8).

Схема 8



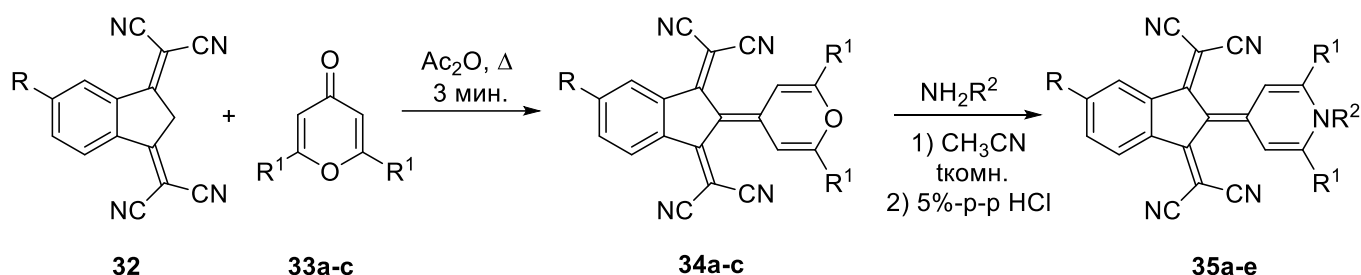
Таким образом, нами показано, что введение атома азота в γ -положение полиеновой цепи существенно меняет спектральные характеристики мероцианинов по сравнению с их С-аналогами. Введение гетероатома в полиметиновый фрагмент позволило сместить максимум поглощения, не меняя акцепторную часть в коротковолновую область спектра (на 70-80 нм ниже по сравнению с С-аналогами мероцианинов). При регистрации сольватохромии на модельном красителе **28a** найдено, что спектры поглощения аза-аналогов мероцианиновых красителей демонстрируют

незначительный гипсохромный сдвиг.

2.3. Синтез и свойства мероцианиновых красителей на основе 1-*N*-арилзамещенных 4-пиколиниевых солей и производных циануксусной кислоты

Помимо исследования влияния на спектральные характеристики акцепторов и гетероатомов в полиеновой цепи, существенный интерес представляет изучение влияния акцепторных заместителей при атоме азота дигидропиридинового фрагмента.

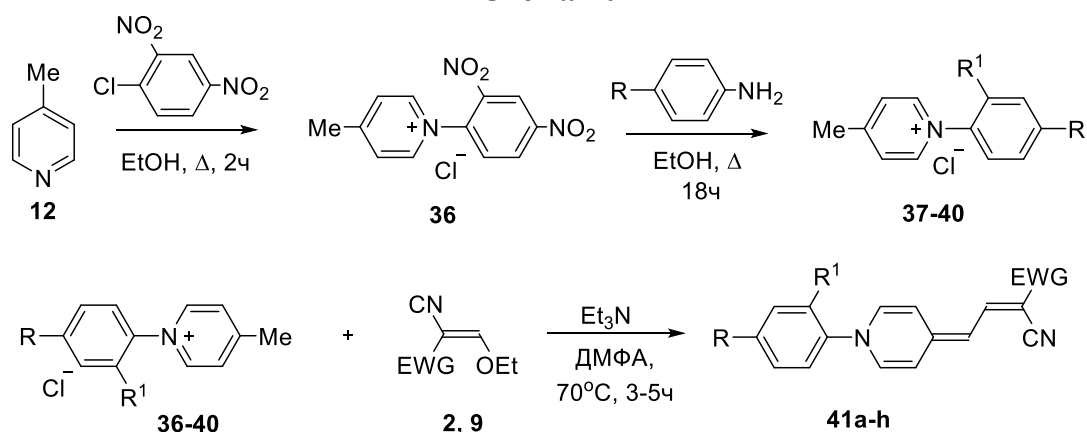
Схема 9



R=R²=H, R¹=Me (**35a**, 93%); R=H, R¹=R²=Me (**35b**, 87%); R=H, R¹=Me, R²=Ph (**35c**, 91%); R=R¹=H, R²=Ph (**35d**, 87%); R=NO₂, R¹=Me, R²=Ph (**35e**, 86%)

К настоящему времени лишь в одной работе представлен синтез мероцианиновых систем, содержащих арильные заместители на атоме азота дигидропиридинового фрагмента [179]. Однако авторами работы был синтезирован ряд мероцианинов стратегией, включающей модификацию донорной части – γ -пирона **33a-c**, а закрытая полиеновая цепь, соединяющая донорный и акцепторный фрагменты являлась частью бис(дицианометилена)индана **32** (схема 9).

Схема 10



R=R¹=NO₂ (**36**); R=R¹=H (**37**); R=Me, R¹=H (**38**); R=OMe, R¹=H (**39**); R=Cl, R¹=H (**40**)

С целью изучения влияния на спектральные свойства заместителей при атоме азота, отличных от алкильных групп, нами был синтезирован ряд мероцианиновых

красителей, содержащих на атоме азота дигидропиридинового фрагмента арильные заместители. Мероцианиновые красители **41a-g** были получены двухкомпонентной конденсацией этоксиметиленпроизводных СН-кислот **2** и **9** с γ -пиколиниевыми солями **36-39** в присутствии основания (схема 10). Соль **36** была получена по известной методике, описанной в литературе, путем арилирования 2,4-динитрохлорбензолом γ -пиколина **12** [180]. Из полученного соединения **36** были синтезированы соли **37-40** рециклизацией пиридиниевой соли по механизму ANRORC (частный случай перегруппировки Димрота) [181]. Выходы солей были от умеренных 47% (в случае, когда в арильном фрагменте в *para*-положении содержатся донорные заместители) до 92% (в случае, когда в арильном фрагменте в *para*-положении содержится акцепторный заместитель).

Таблица 2.3.1. Полученные соединения **41a-h**.

| Соединение | R | R ¹ | EWG | Выход, % |
|------------|-----------------|-----------------|--------------------|----------|
| 41a | H | H | CN | 50 |
| 41b | H | H | CO ₂ Et | 62 |
| 41c | Me | H | CN | 59 |
| 41d | Me | H | CO ₂ Et | 62 |
| 41e | OMe | H | CN | 42 |
| 41f | OMe | H | CO ₂ Et | 44 |
| 41g | NO ₂ | NO ₂ | CN | 22 |
| 41h | NO ₂ | NO ₂ | CO ₂ Et | 38 |

Наилучшие выходы мероцианинов наблюдаются в случае наличия в фенильном цикле донорных заместителей (Таблица 2.3.1). При введении в реакцию 2,4-динитрофенильного производного выходы существенно снижаются, а в случае 4-хлорфенила - целевой краситель выделить не удалось.

При регистрации УФ-спектров полученных мероцианинов, было обнаружено, что максимум поглощения для исследуемых соединений **41a-h** лежит в области 500 нм (Рис. 2.3.1). При введении арильного заместителя в дигидропиридиновый фрагмент максимум поглощения сдвигается в длинноволновую область по сравнению с алкильными аналогами в среднем на 20 нм (Таблица 2.3.2).

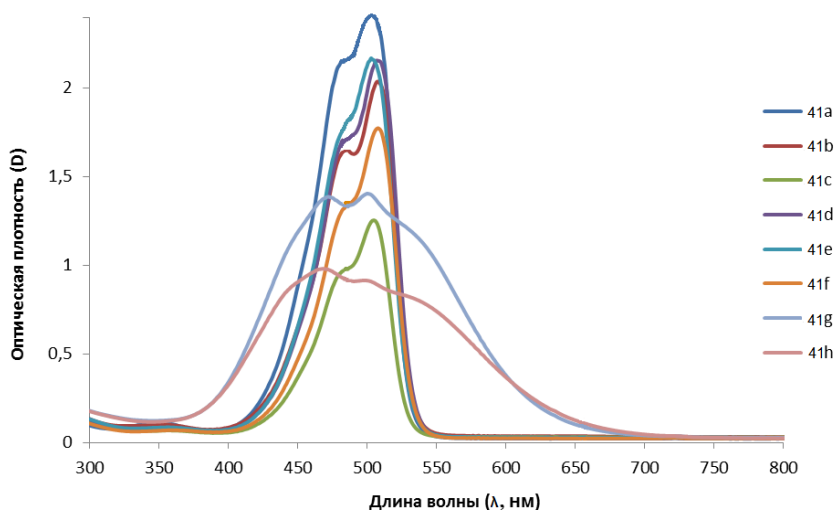


Рис. 2.3.1. УФ-Спектры для соединений **41a-h** (растворитель CH_2Cl_2 , $C_M=10^{-5}$ моль \cdot л $^{-1}$, $l=1$ см).

Таблица 2.3.2. Значения максимумов поглощения и коэффициентов экстинкции для соединений **41a-h** (растворитель CH_2Cl_2 , $C_M=10^{-5}$ моль \cdot л $^{-1}$).

| № | λ_{max} , нм | $\epsilon_{\text{max}} \cdot 10^4$ л/(моль \cdot см) |
|------------|-----------------------------|--|
| 41a | 504 | 2.67 |
| 41b | 508 | 2.97 |
| 41c | 505 | 1.62 |
| 41d | 507 | 3.29 |
| 41e | 503 | 2.98 |
| 41f | 508 | 2.85 |
| 41g | 500 (472) | 2.35 (2.32) |
| 41h | 499 (468) | 1.75 (1.87) |

При переходе от одного типа акцептора, содержащего две цианогруппы, к акцептору, содержащему одну CN-группу, наблюдается существенное уменьшение коэффициента экстинкции.

Как было отмечено ранее, максимум поглощения красителей **41a-h** лежит в области 500 нм. Однако, для красителей с 2,4-динитроарильным заместителем **41g-h** 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. С увеличением донорной силы заместителей в ароматическом ядре исследуемых мероцианиновых красителей **41a-h** происходит незначительное смещение максимума поглощения в длинноволновую область спектра.

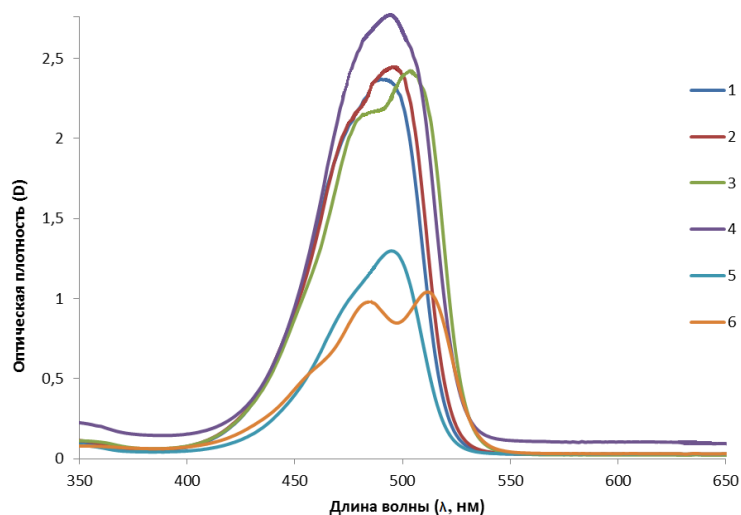
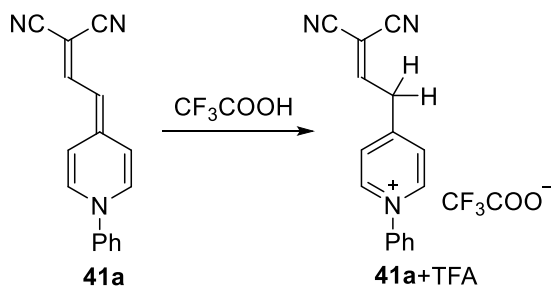


Рис. 2.3.2. УФ-Спектры для соединения **41a**, зарегистрированные в ацетонитриле (1), ацетоне (2), хлористом метиле (3), ДМСО (4), этаноле (5), бензоле (6) ($C_M = 10^{-5}$ моль*л $^{-1}$, $l=1$ см).

Для изучения УФ-спектров поглощения сольватохромии модельным был выбран краситель **41a** (Рис. 2.3.2). Видно, что с увеличением полярности растворителя (от бензола к ДМСО) максимум поглощения смещается в коротковолновую область спектра, то есть происходит гипсохромный сдвиг. Протонирование мероцианина **41a** трифторуксусной кислотой, как и в случае мероцианинов на основе *N*-алкилзамещенных пиколиниевых солей, протекает по γ -положению полиеновой цепи (схема 11).

Схема 11



Такое направление протекания процесса протонирования подтверждается наличием в ПМР-спектре протонированной формы красителя **41a** дублета в области 4.5 м.д. и смещением сигналов, относящихся к протонам гетероциклического ядра в слабopольную область спектра (Рис. 2.3.3).

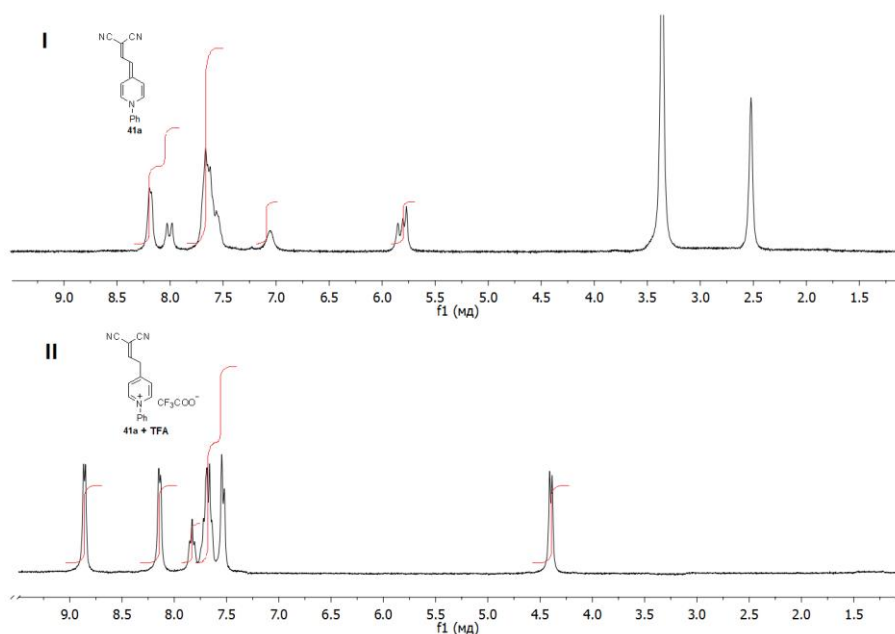


Рис. 2.3.3. ^1H ЯМР Спектры непротонированной⁴ (I) и протонированной⁵ (II) форм соединения **41a**.

В УФ-спектрах протонированного красителя **41a** максимум поглощения в видимой области спектра исчезает. Вероятно, это свидетельствует о том, что происходит разрыв сопряжения между гетероциклическим фрагментом и боковой цепью (Рис. 2.3.4).

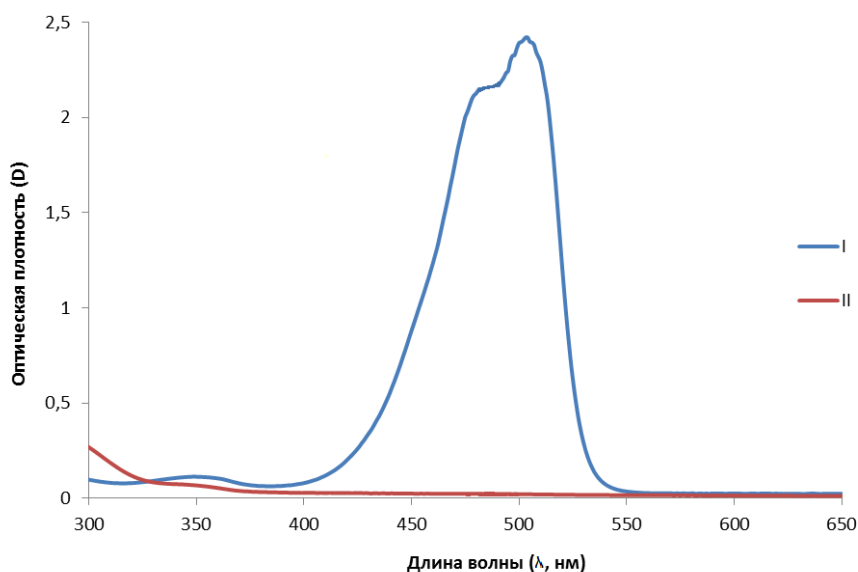


Рис. 2.4.4. УФ-Спектр непротонированной (I) и протонированной (II) форм соединения **41a** (растворитель CH_2Cl_2 , $C_M = 10^{-5}$ моль*л⁻¹, $l = 1$ см).

В ИК-спектрах красителей **41a**, **41c**, **41e**, **41g**, содержащих в качестве акцептора нитрильные группы, полосы поглощения цианогрупп смещены в область 2200-2190 cm^{-1} по сравнению с цианогруппами бензилиденмалонитрила [173], полосы поглощения

⁴ ЯМР ^1H -Спектр зарегистрирован в DMSO-d_6 , границы спектра 1.5 – 9.5 м.д. (уширенный синглет в области 3.4 м.д. относится к H_2O , содержащейся в дейтерорастворителе).

⁵ ЯМР ^1H -Спектр зарегистрирован в CF_3COOH , границы спектра 1.5 - 9.5 м.д.

которых находятся в области 2220 см^{-1} . При этом обе цианогруппы неэквивалентны, наблюдается две полосы поглощения при 2200 и 2190 см^{-1} , что свидетельствует о большем участии в сопряжении одной из них. В сравнении с ИК-спектрами мероцианиновых красителей, содержащих на атоме азота алкильные группы, в красителях **41a**, **41c**, **41e**, **41g** полосы поглощения CN-группы смещены в ближнюю ИК-область. Стоит отметить, что при наличии в арильном ядре мероцианинового красителя **41g** акцепторного заместителя в спектре не происходит расщепления полосы поглощения, отвечающей CN-группе.

Для красителей **41b**, **41d**, **41f**, **41h**, содержащих в качестве акцептора фрагмент этилового эфира циануксусной кислоты, полоса поглощения цианогруппы так же находится в области 2190 см^{-1} , а сложноэфирной – 1660 см^{-1} . Сигналы $\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ -группы существенно смещены по сравнению с эталонным соединением [174], из чего можно сделать вывод, что именно она вносит основной вклад в делокализацию отрицательного заряда в молекуле красителя.

Таким образом, были получены ранее неизвестные мероцианиновые красители **41a-h**, содержащие на атоме азота 1,4-дигидропиридинового фрагмента арильные заместители. Максимум поглощения синтезированных красителей смещается в длинноволновую область, по сравнению с простейшими представителями мероцианинов и находится в области 500 нм . На свойства красителей оказывается взаимное не аддитивное влияние на оптические свойства арильного заместителя при атоме азота и строения акцепторного фрагмента.

2.4. Синтез и свойства мероцианиновых красителей с увеличенной длиной полиеновой цепи на основе *N*-замещенных 4-пиколиниевых солей

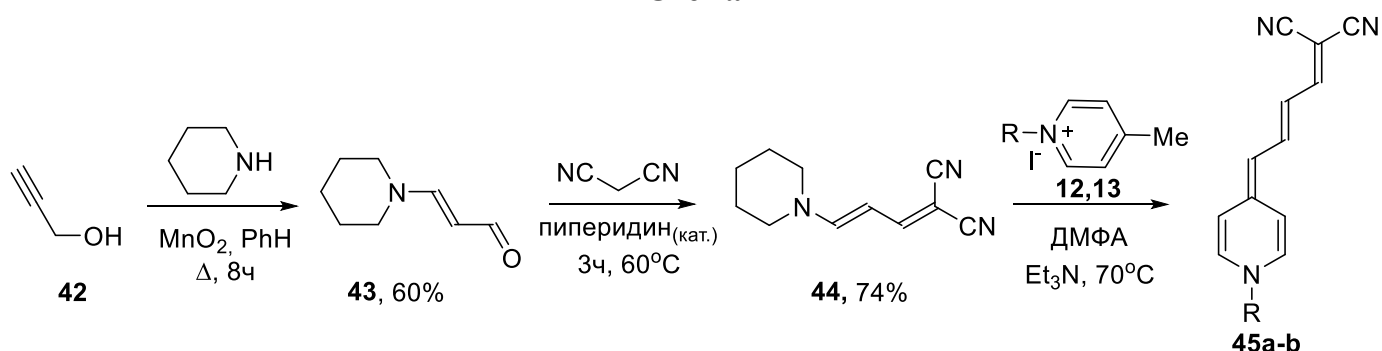
Большой интерес представляют соединения с более длинной полиеновой цепью из-за возможного улучшения фотохимических свойств полученных красителей [4]. В химической литературе встречается множество мероцианиновых систем с увеличенной длиной полиеновой цепи [3, 4, 5, 7, 72].

Однако стоит отметить, что в литературе неизвестно о мероцианиновых красителях с открытой, увеличенной длины, полиеновой цепью, содержащих дигидропиридиновый фрагмент в качестве донорной компоненты. За основную стратегию синтеза мероцианинов с увеличенной длинной полиеновой цепи был выбран

разработанный нами метод получения красителей на основе пиколиниевых солей **12-14** и этоксиметиленмалононитрила **2**. При этом в качестве акцептора, содержащего полиметиновый фрагмент, необходимо было использовать винилог этоксиметиленмалононитрила.

Основываясь на литературных данных, нами было обнаружено, что наиболее близким из доступных его аналогов являются 1,1-дициано-4-диалкиламинобута-1,3-диены [182]. Соединение **44** нами было использовано в качестве стартового (схема 12). Промежуточный енамин **44** был получен посредством двухстадийной модификации пропаргилового спирта **42**. Реакцией аминирования терминальной тройной связи соединения **42** был получен ненасыщенный альдегид **43** [183], который в последующем был введен в конденсацию Кневенагеля с малондинитрилом, что и привело к получению желаемого соединения **44** - эквивалента четырех метиновых групп.

Схема 12



Далее 1,1-дициано-4-диалкиламинобута-1,3-диен **44** вступал в конденсацию с *N*-алкилзамещенными γ -пиколиниевыми солями **12, 13**, что привело к образованию мероцианиновых красителей с увеличенной длиной полиеновой цепи **45a-b** (Таблица 2.4.1).

Таблица 2.4.1. Полученные соединения **45a-b**.

| Соединение | R | Выход, % |
|------------|--------------|----------|
| 45a | Me | 20 |
| 45b | <i>n</i> -Bu | 18 |

Для синтезированных, триеновых, мероцианиновых красителей были зарегистрированы УФ-спектры (Рис. 2.4.1).

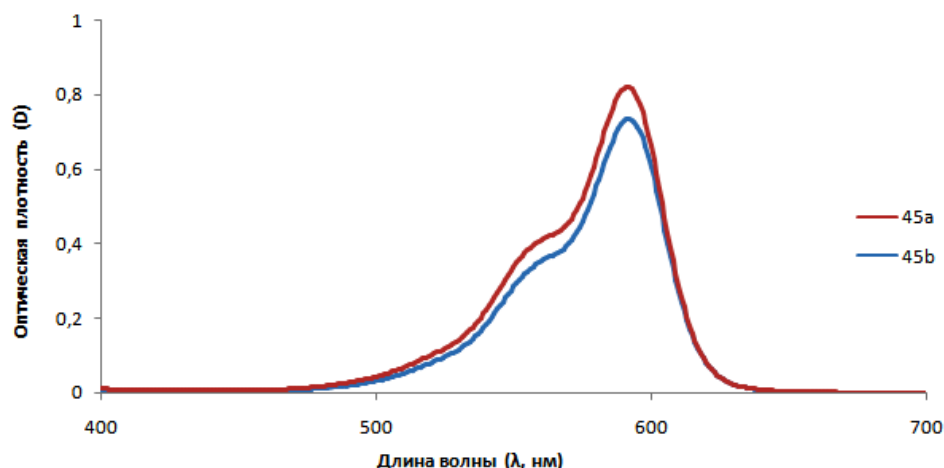


Рис. 2.4.1. УФ-Спектры для соединений **45a-b** (растворитель CH_2Cl_2 , $C_M=10^{-5}$ моль \cdot л $^{-1}$, $l=0.1$ см).

Видно, что максимум поглощения лежит в области 600 нм, то есть сдвинут в длинноволновую область по сравнению с простейшими представителями мероцианинов, а коэффициент экстинкции увеличился в среднем в 2 раза по сравнению с простейшими аналогами мероцианиновых красителей (Таблица 2.4.2).

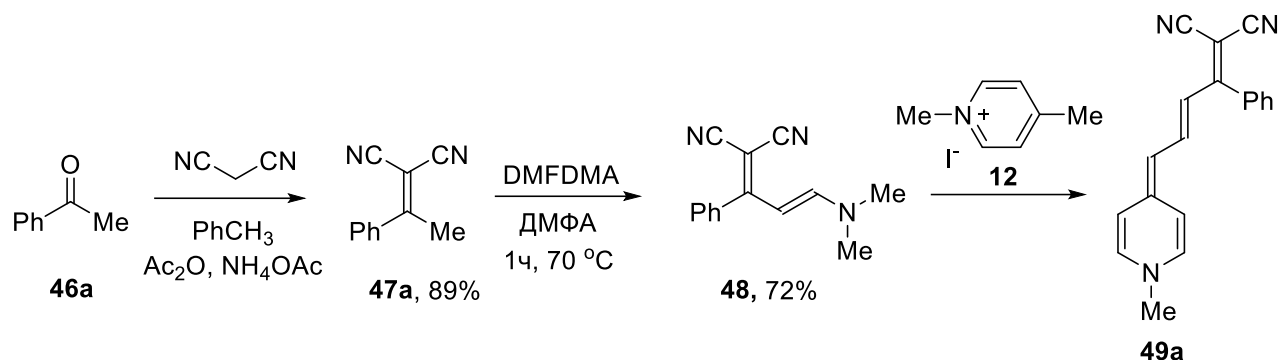
Таблица 2.4.2. Значения максимумов поглощения и коэффициентов экстинкции для соединений **45a-b** (растворитель CH_2Cl_2 , $C_M=10^{-5}$ моль \cdot л $^{-1}$).

| № | λ_{max} , нм | $\epsilon_{\text{max}} \cdot 10^4$ л/(моль \cdot см) |
|------------|-----------------------------|--|
| 45a | 592 | 14.30 |
| 45b | 591 | 13.16 |

В ИК-спектрах полученных красителей с увеличенной длиной полиеновой цепи **45a-b** содержащих в качестве акцептора нитрильные группы, полосы поглощения цианогрупп смещены в область 2190-2170 cm^{-1} по сравнению с цианогруппами бензилиденмалонитрила [173], полосы поглощения которых находятся в области 2220 cm^{-1} . При этом обе цианогруппы неэквивалентны, наблюдается две полосы поглощения при 2190 и 2170 cm^{-1} , что свидетельствует о большем участии в сопряжении одной из них.

Итак, нами было изучено влияние строения акцепторных групп, арильных заместителей в донорном фрагменте и длины полиеновой цепи на спектральные свойства мероцианинов. Учитывая выше приведенные данные большой интерес представляет исследование свойств красителей, содержащих заместители в полиеновой цепи.

Схема 13



В качестве такого заместителя для полученных нами ранее красителей **45a-b** предполагалось использовать замещенную арильную группу. В данном случае наиболее близким известным в литературе аналогом, содержащим арильный заместитель является 2-(3-(диметиламино)-1-фенилаллилиден)малононитрил **48** [184].

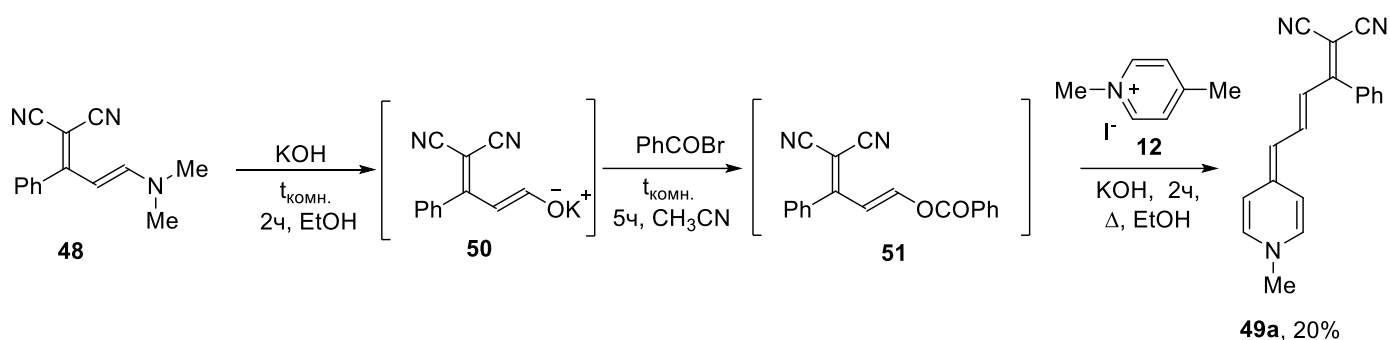
Поэтому первоначальная стратегия синтеза включала три стадии. На первой стадии, по известной методике - конденсацией Кневенагеля - ацетофенона **46a** и малононитрила с высоким выходом был получен фенилиденмалононитрил **47a** [185]. Дальнейшей обработкой полученного соединения **47a** диметилацеталем *N,N*-диметилформамида был получен винилог этоксиметиленмалононитрила **48** [184], который вступал в конденсацию с пиколиниевой солью **12** (схема 13). Однако выход целевого красителя **49a** оказался неудовлетворительным. В связи с этим была проведена оптимизация данного процесса. Для оптимизации варьировались время, реагенты, растворители и температура проведения реакции (Таблица 2.4.3). Максимальный выход целевого продукта составил 10%.

Таблица 2.4.3. Оптимизация метода получения соединения **49a**.

| Реагенты | Соотношение | Условия | Выход 49a , % |
|-----------------------------------|-------------|--|----------------------|
| 12:48 :Et ₃ N | 1:1:1 | DMFA, 70 °C, 1ч. | < 5 |
| 12:48 :Et ₃ N | 1:1:1 | DMFA, 70 °C, 5ч. | < 5 |
| 12:48 :Et ₃ N | 2:1:2 | DMFA, 100 °C, 24ч. | 7 |
| 12:48 | 2:1 | EtOH, Δ, 6ч. | - |
| 12:48 :KOH | 2:1:1 | EtOH, Δ, 12ч. | 10 |
| 12:48 | 2:1 | CH ₃ CN, Py, 80 °C, 3ч. | < 5 |
| 12:48 : <i>t</i> -BuOK | 1:1:1 | DMCO, 70 °C, 3ч. | < 5 |
| 12:48 :Et ₃ N | 1:1:1,7 | CHCl ₃ , t _{комн.} , 120ч. | - |
| 12:48 :Et ₃ N | 1:1:1 | DMFA, t _{комн.} , 24ч. | 5 |
| 12:48 :NH ₄ OAc | 1:2:3 | DMFA, 70 °C, 1ч. | - |

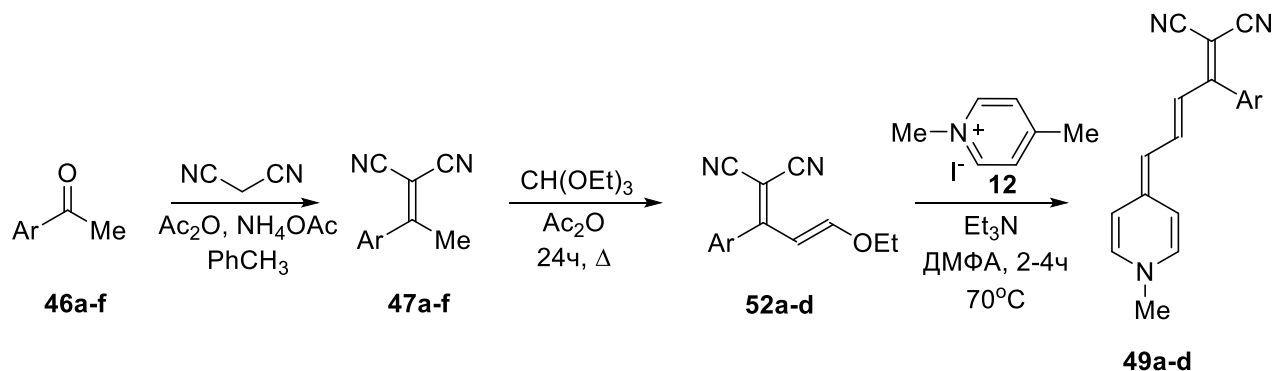
Для увеличения выхода целевого красителя был выбран другой подход, состоящий в модификации диметиламиномалононитрила **48** (схема 14). Полученное соединение **48** было превращено в алкоголят **50**, который в последующем вводился в реакцию ацилирования и из полученного продукта **51** был синтезирован целевой мероцианиновый краситель **49a** с 20% выходом. Таким образом, представленный подход позволил увеличить выход красителя **49a** в два раза, по сравнению с использованием предыдущего метода.

Схема 14



Дальнейшего увеличения выхода красителя **49a** удалось достичь путем введения в реакцию более близкого, не описанного ранее, аналога этокисметиленамалононитрила – соединения **52**, содержащего этоксильную группу вместо диметиламиногруппы. Поскольку 2-(3-этокси-1-фенилаллилиден)малононитрил **52a** ранее не был описан, нами был разработан метод его синтеза на основе взаимодействия фенилиденмалононитрила **47a** с триэтилортоформиадом. По данной методике нами впервые были получены соединения **52a-d**, содержащие в *para*-положении фенильного фрагмента акцепторные заместители. Последующей конденсацией с пиколиниевой солью **12** был получен мероцианин **49a** с выходом 53% (схема 15).

Схема 15



Используя выбранную стратегию, были получены мероцианиновые красители с увеличенной длиной полиеновой цепи **49a-d** (Таблица 2.4.4).

Таблица 2.4.4. Полученные соединения **49a-d**.

| Соединение | R | Выход, % |
|------------|---|----------|
| 49a | C ₆ H ₅ | 53 |
| 49b | <i>p</i> -FC ₆ H ₄ | 48 |
| 49c | <i>p</i> -BrC ₆ H ₄ | 52 |
| 49d | <i>p</i> -NO ₂ C ₆ H ₄ | 46 |

Соединения **47a-f** были получены с выходами близким к количественным (89-99%). Полученные продукты конденсации по Кневенагелю **47a-f** вводили в реакцию с триэтилортоформиатом, что приводило к образованию соединений **52a-d**, которые не подвергались дополнительной очистке и вводились в конденсацию с солью **12**, которая привела к получению мероцианиновых красителей **49a-d** с увеличенной длиной полиеновой цепи с выходами 46-53%.

Ограничением избранного пути синтеза является невозможность получения фенилаллилиденмалонитрилов **52e-f** с донорными заместителями (CH₃-, CH₃O- группы) в ароматическом кольце. Возможно, это связано с электронными эффектами оказываемыми заместителями. Полученные соединения **52a-d** являются лабильными и при попытке выделить их в чистом виде при пропускании реакционной смеси через слой сорбента (SiO₂ или Al₂O₃) наблюдается распад вещества.

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.

Для синтезированных мероцианиновых красителей, содержащих арильные заместители в полиеновой цепи были зарегистрированы УФ-спектры (Рис. 2.4.2). Видно, что максимум поглощения, также как и для соединений **45a-b** лежит в области 600 нм и сдвинут на 10-15 нм в длинноволновую область по сравнению с мероцианинами с незамещенной полиеновой цепью (Таблица 2.4.5).

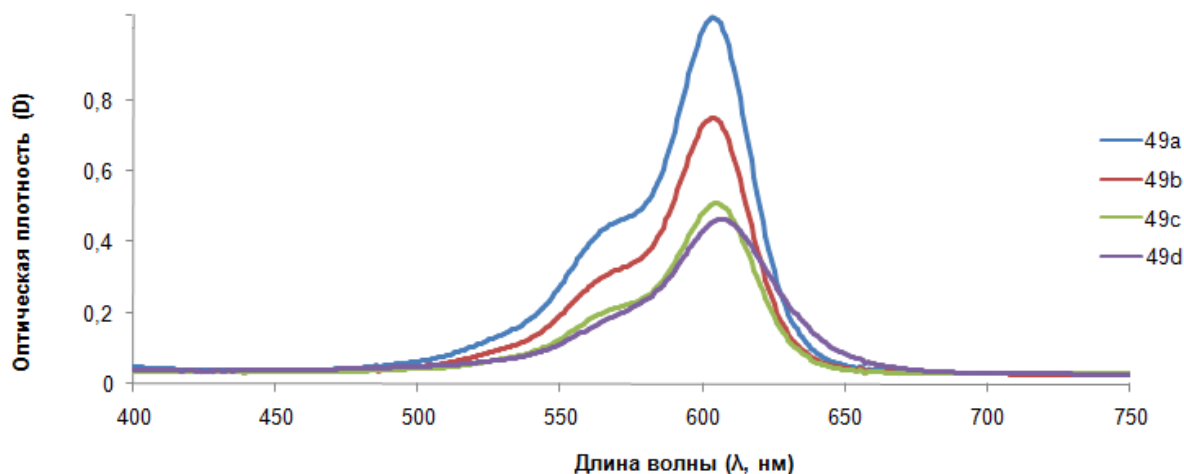


Рис. 2.4.2. УФ-Спектры для соединений **49a-d** (растворитель CH_2Cl_2 , $C_M=10^{-5}$ моль \cdot л $^{-1}$, $l=0.1$ см).

Таблица 2.4.5. Значения максимумов поглощения и коэффициентов экстинкции для соединений **49a-d** (растворитель CH_2Cl_2 , $C_M=10^{-5}$ моль \cdot л $^{-1}$).

| № | λ_{max} , нм | $\epsilon_{\text{max}} \cdot 10^4$ л/(моль \cdot см) |
|------------|-----------------------------|--|
| 49a | 603 | 13,65 |
| 49b | 603 | 15,39 |
| 49c | 605 | 17,83 |
| 49d | 607 | 17,40 |

Для мероцианинового красителя **49c** были зарегистрированы УФ-спектры в растворителях различной полярности (Рис. 2.4.3).

Видно, что с увеличением полярности растворителя от бензола (609 нм) к ДМСО (581 нм) происходит незначительное смещение максимума поглощения и наблюдается гипсохромный сдвиг.

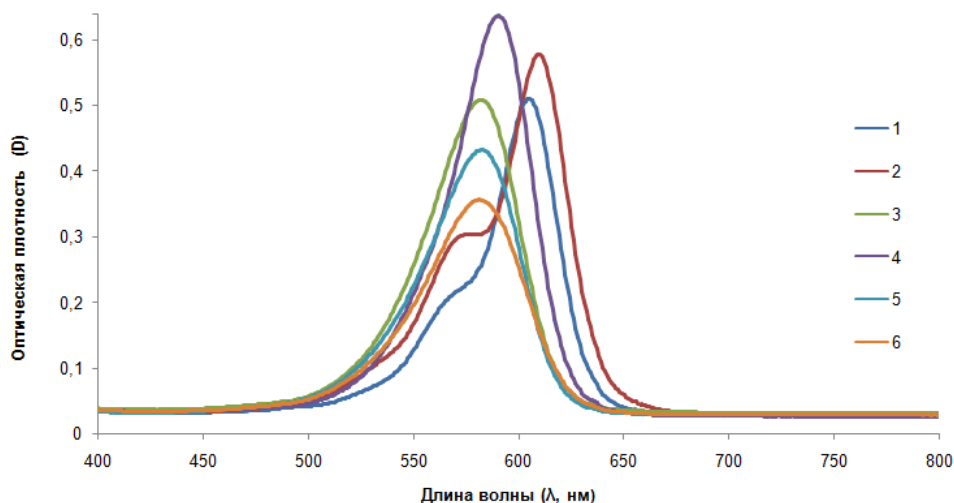


Рис. 2.4.3. УФ-Спектры для соединения **49c**, зарегистрированные в хлористом метиле (1), бензоле (2), ацетонитриле (3), ацетоне (4), этаноле (5), ДМСО (6) ($C_M = 10^{-5}$ моль \cdot л $^{-1}$, $l=0.1$ см).

При изучении протонирования мероцианинового красителя **40c** 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 (Рис. 2.4.4). По-видимому, протонирование протекает по атомам углерода γ - и ω -положениям полиеновой цепи (схема 16).

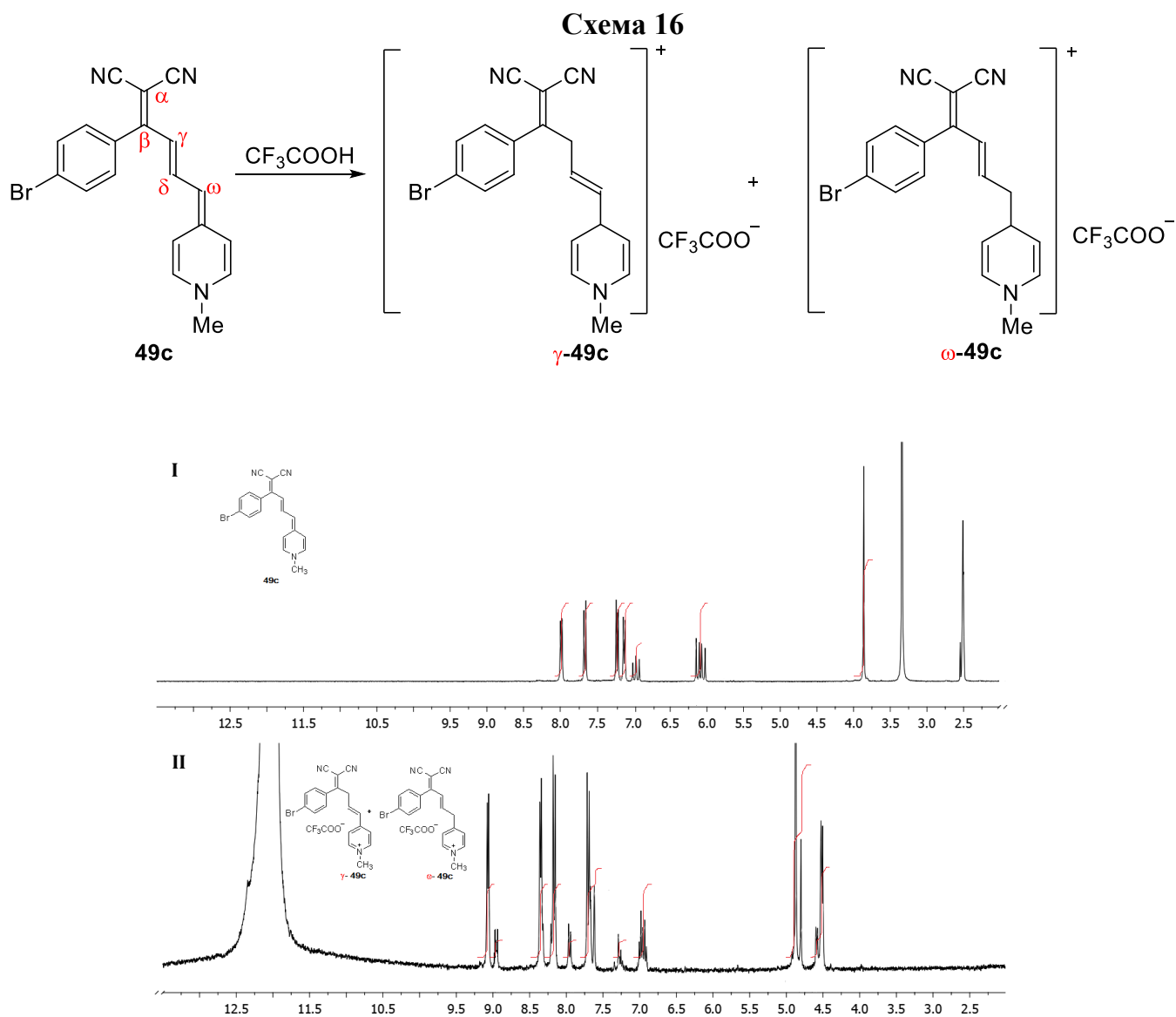


Рис. 2.4.4. ^1H ЯМР Спектры непротонированной⁶ (I) и протонированной⁷ (II) форм соединения **49c**.

Из УФ-спектров поглощения протонированного мероцианина **49c** видно, что исчезает максимум поглощения в видимой области спектра. Это является следствием

⁶ ЯМР ^1H -Спектр зарегистрирован в DMSO-d_6 , границы спектра 2.0 – 13 м.д. (уширенный синглет в области 3.4 м.д. относится к H_2O , содержащейся в дейтерорастворителе).

⁷ ЯМР ^1H -Спектр зарегистрирован в CF_3COOH , границы спектра 2.0 - 13 м.д (уширенный синглет в области 12.0 м.д. относится к протону, содержащемуся в CF_3COOH).

разрыва цепи сопряжения между гетероциклическим фрагментом и полиеновой системой (Рис. 2.4.5).

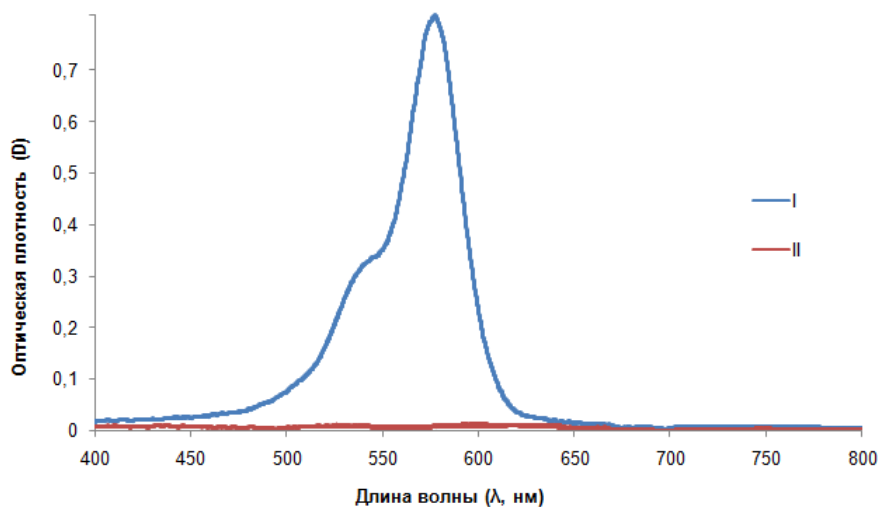


Рис. 2.4.5. УФ-Спектр непротонированной (I) и протонированной (II) форм соединения **49с** (растворитель CH_2Cl_2 , $C_M = 10^{-5}$ моль*л $^{-1}$, $l=0.1$ см).

Для определения протонированных форм была предпринята попытка регистрации 2D COSY-спектра. Однако данным методом не удалось установить структуры протонированных форм.

В связи с этим, был выполнен квантово-химический⁸ расчет полуэмпирическим методом PM6 [186] с помощью пакета программ Gaussian [187]. Были оценены полные энергии и термодинамические параметры в газовой фазе и хлористом метиле мероцианинового красителя **49с** и его протонированных форм (Таблица 2.4.6). Эффект растворителя учитывали с помощью континуальной модели PCM [188]. Для всех изученных молекул проводилась полная оптимизация геометрии (Рис. 2.4.6). Средство к протону (РА) определялось как разность значений полной энергии ее нейтральной (E) и протонированной (E^+) форм.

Помимо расчетов зарядовой плотности были проведены расчеты теоретических ПМР-спектров протонированных изомеров красителя **40с**. Полученные данные полностью согласуются с экспериментальной картиной. То есть соотношение протонированных γ - и ω -форм 1:4.5.

⁸ Автор выражает глубокую благодарность за проделанную работу к.х.н., н.с. ИОХ им. Н. Д. Зелинского РАН Менчикову Л. Г.

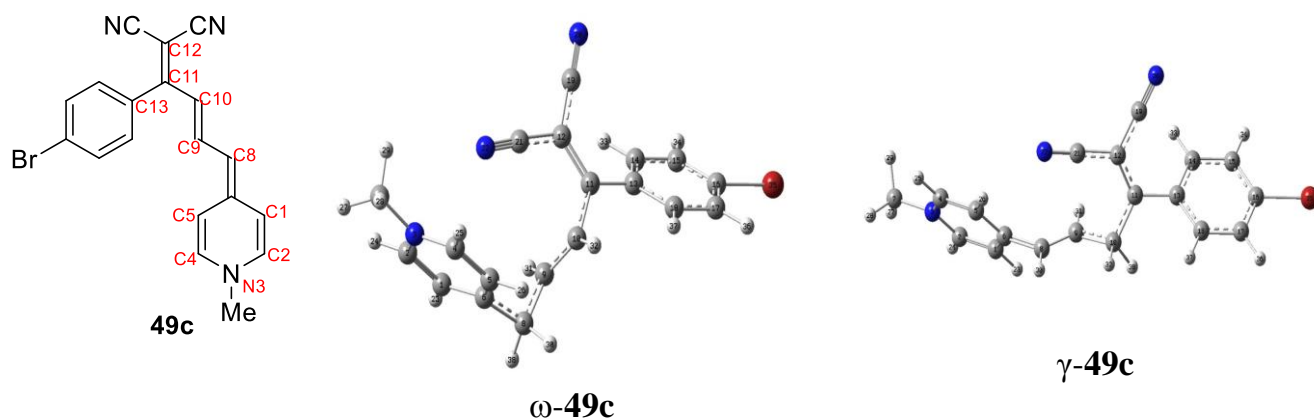


Рис. 2.4.6. Структура и 3D-модели протонированных форм соединения **49c** по C8 (ω -**49c**) и C10 (γ -**49c**), рассчитанные квантово-химическим методом.

Таблица 2.4.6. Данные квантово-химического расчета полных энергии и термодимических параметров (а.у.) в газовой фазе и хлористом метиле для соединения **40c** и его протонированных форм.

| | Газовая фаза | | | Растворитель (CH ₂ Cl ₂) | | |
|--------------|-----------------|------------|------------|---|------------|------------|
| | ΔE | ΔH | ΔG | ΔE | ΔH | ΔG |
| 40c | 0.241872630293 | 0.528933 | 0.446687 | 0.220151376236 | 0.503544 | 0.428207 |
| C1 | 0.485255748576 | 0.781610 | 0.702713 | 0.411925450080 | 0.707975 | 0.629362 |
| C2 | 0.546589360002 | 0.842177 | 0.758739 | 0.475993788154 | 0.767550 | 0.691751 |
| C6 | 0.556546913131 | 0.847787 | 0.782161 | 0.485923985752 | 0.776545 | 0.709103 |
| C8 | 0.458535303208 | 0.755014 | 0.675492 | 0.389209570487 | 0.683323 | 0.610933 |
| C9 | 0.546166521927 | 0.840148 | 0.758589 | 0.479759534918 | 0.772039 | 0.691278 |
| C10 | 0.459153702687 | 0.755522 | 0.675308 | 0.386852827176 | 0.682866 | 0.602921 |
| C11 | 0.480214193912 | 0.776535 | 0.696567 | 0.403370257466 | 0.697238 | 0.623725 |
| C12 | 0.465213675856 | 0.761849 | 0.678226 | 0.390350838593 | 0.685717 | 0.608573 |
| N3 | 0.502338733778 | 0.800643 | 0.719656 | 0.422468963288 | 0.718374 | 0.642550 |
| γ -РА | -0.785747186863 | | | -0.837260000167 | | |
| ω -РА | -0.785239146726 | | | -0.836182999495 | | |

В ИК-спектрах полученных красителей **49a-d**, так же как и для их простейших аналогов, наблюдается смещение полосы поглощения цианогрупп в область 2190-2180 см⁻¹ (на 10 см⁻¹ выше) по сравнению с цианогруппами мероцианинов **45a-b**, полосы поглощения которых находятся в области 2190-2170 см⁻¹.

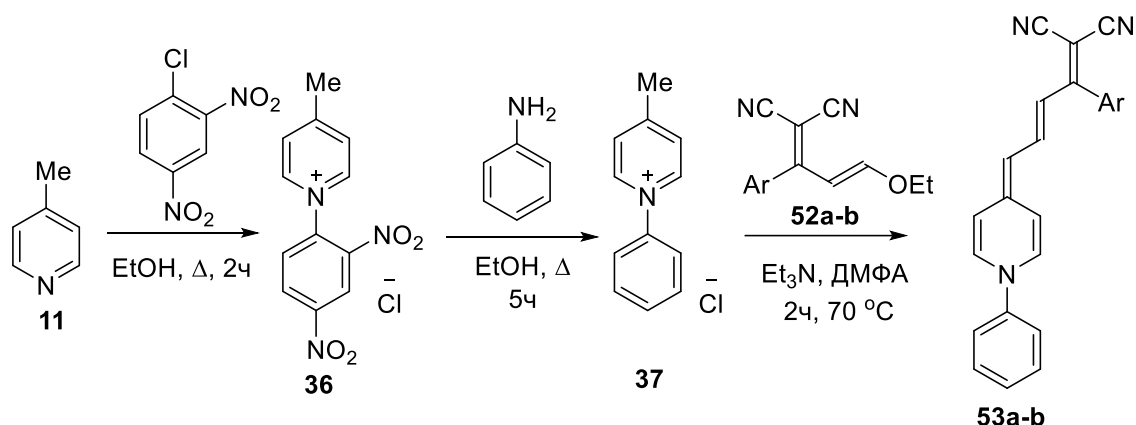
Таким образом, синтезирован ряд ранее неописанных мероцианиновых красителей **45a-b**, **49a-d** с увеличенной длиной полиеновой цепи. Показано, что при увеличении длины полиеновой цепи на одну группу -CH=CH- максимум поглощения смещается в длинноволновую область (600 нм и выше). При введении в полиеновую цепь арильных заместителей максимум поглощения смещаются на 10-15 нм в длинноволновую область видимого спектра, по сравнению с незамещенной полиеновой

цепью (для красителей **45a-b** максимум поглощения лежит в области 590 нм). Коэффициент экстинкции возрастает в среднем в 2 раза по сравнению с простейшими представителями мероцианиновых красителей. Протонирование полученных красителей **49a-d** протекает по двум атомам углерода полиеновой цепи – γ - и ω -положениям.

Разработанный нами метод синтеза мероцианиновых красителей с увеличенной длиной полиеновой цепи позволил получить мероцианиновые соединения **53a-b**, содержащие арильный заместитель (схема 17), как в полиеновой цепи, так и на атоме азота дигидропиридинового цикла с хорошими выходами (Таблица 2.4.7).

Синтез мероцианинов **53a-b** включал три стадии. На первой стадии кватернизацией γ -пиколина **11** с умеренным выходом получается динитрозамещенная соль **36**. Последующей реакцией ANRORC была получена *N*-арилзамещенная азиниевая соль **37**. Полученная соль **37** вступала в конденсацию с этоксиаллилиденпроизводными **52a-b**, что привело к получению целевых мероцианинов **53a-b**.

Схема 17

Таблица 2.4.7. Полученные соединения **53a-b**.

| Соединение | R | Выход, % |
|------------|--|----------|
| 53a | C ₆ H ₅ | 55 |
| 53b | <i>p</i> -FC ₆ H ₄ | 53 |

Для синтезированных красителей **53a-b** были зарегистрированы спектры поглощения (Рис. 2.4.7). Видно, что максимум поглощения лежит в области 620 нм, то есть сдвинут в еще более длинноволновую область по сравнению с представленными ранее мероцианиновыми красителями, содержащими метильную группу на атоме азота в гетероциклическом фрагменте.

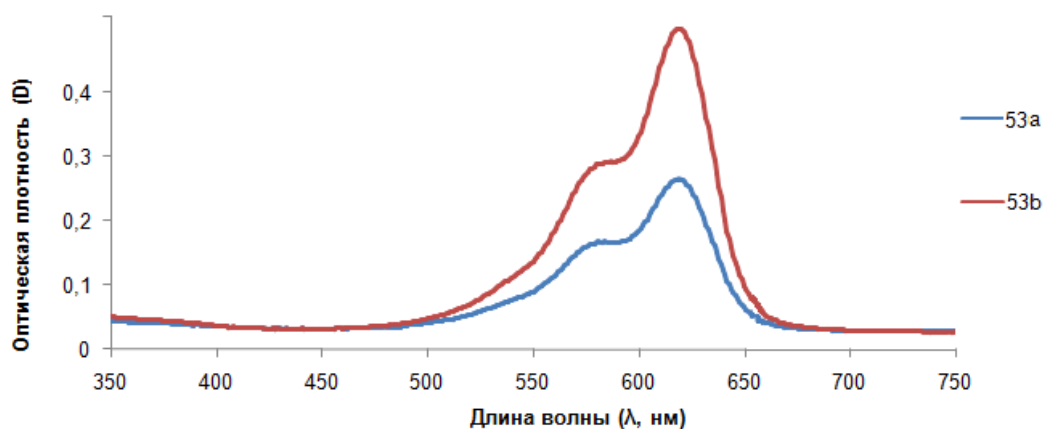


Рис. 2.4.7. УФ-Спектры для соединений **53a-b** (растворитель CH_2Cl_2 , $C_M=10^{-5}$ моль \cdot л $^{-1}$, $l=0.1$ см).

Таблица 2.4.8. Значения максимумов поглощения и коэффициентов экстинкции для соединений **53a-b** (растворитель CH_2Cl_2 , $C_M=10^{-5}$ моль \cdot л $^{-1}$).

| № | λ_{max} , нм | $\epsilon_{\text{max}} \cdot 10^4$ л/(моль \cdot см) |
|------------|-----------------------------|--|
| 53a | 619 | 8.18 |
| 53b | 619 | 12.64 |

Сольватохромия была зарегистрирована для мероцианинового красителя **53a** (Рис. 2.4.8). Видно, что при переходе от малополярного бензола (614 нм) и среднеполярного хлористого метилена (623 нм) к полярным растворителям, таким как ДМСО (610 нм) происходит смещение максимума поглощения в коротковолновую область видимого спектра, то есть наблюдается гипсохромный сдвиг.

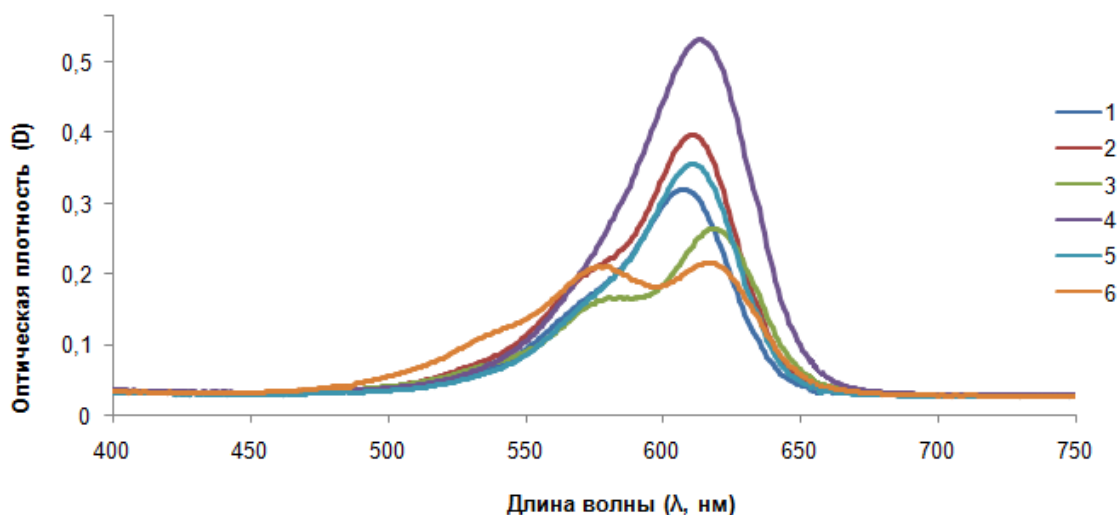


Рис. 2.4.8. УФ-Спектры для соединения **53a**, зарегистрированные в ацетонитриле (1), ацетоне (2), хлористом метилена (3), ДМСО (4), этаноле (5), бензоле (6); ($C_M = 10^{-5}$ моль \cdot л $^{-1}$, $l=0.1$ см).

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 **49a-d**, содержащих арильный заместитель в полиеновой цепи и метильный заместитель при атоме азота дигидропиридинового цикла и на 10 см^{-1} ниже в сравнении с красителями **45a-b**, в полиеновой цепи которых не содержится заместителей. Так же, как и для красителей **45a-b** и **49a-d**, нитрильные группы в мероцианинах **53a-b** неэквивалентны, наблюдается две полосы поглощения при 2180 и 2160 см^{-1} , что свидетельствует о большем участии в сопряжении одной из них.

Таким образом, нами были разработаны методы синтеза мероцианиновых красителей с увеличенной длиной полиеновой цепи. Получены такие красители, содержащие арильные заместители как на атоме азота дигидропиридинового фрагмента, так и в полиеновой цепи. Максимумы поглощения синтезированных красителей находятся в области $590 - 620\text{ нм}$.

2.5. Меровцианиновые красители, привитые на поверхность неорганической подложки

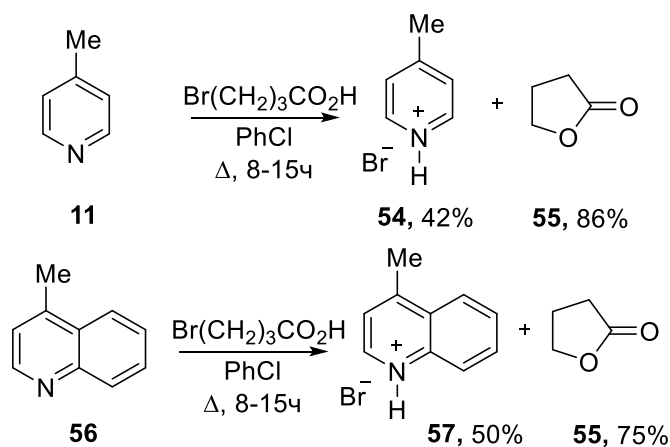
В настоящее время большой интерес представляет изучение систем, в которых красители прикреплены на подложку в виде мономолекулярного слоя. В большинстве случаев монослои формируют на основе пленок Ленгмюра-Блоджетт, с использованием красителей, содержащих липофильный фрагмент [189-194]. Наибольшее внимание уделяют системам, в которых молекулы красителя в монослое связаны с подложкой посредством ионного взаимодействия или химической связи [195, 196]. При этом монослои, сформированные из мероцианиновых красителей, содержащих в качестве донора дигидропиридиновый фрагмент, практически не изучены [190, 197, 198].

С целью расширения ряда мероцианиновых красителей и их практического приложения, была предпринята попытка осуществить синтез мероцианиновых красителей, содержащих на атоме азота пиридинового цикла фрагмент бутановой или гексановой кислот. Однако при введении полученной 4-бромбутановой кислоты в реакцию с γ -пиколином продукт кватернизации получить не удалось, вследствие образования γ -бутиролактона (схема 18).

Так, из реакционной смеси был выделен гидробромид **54** и с высоким выходом лактон **55**. К аналогичному результату привела реакция 4-бромбутановой кислоты с лепидином **56**. В ходе реакции также были выделены лактон **55** и гидробромид **57**. Стоит

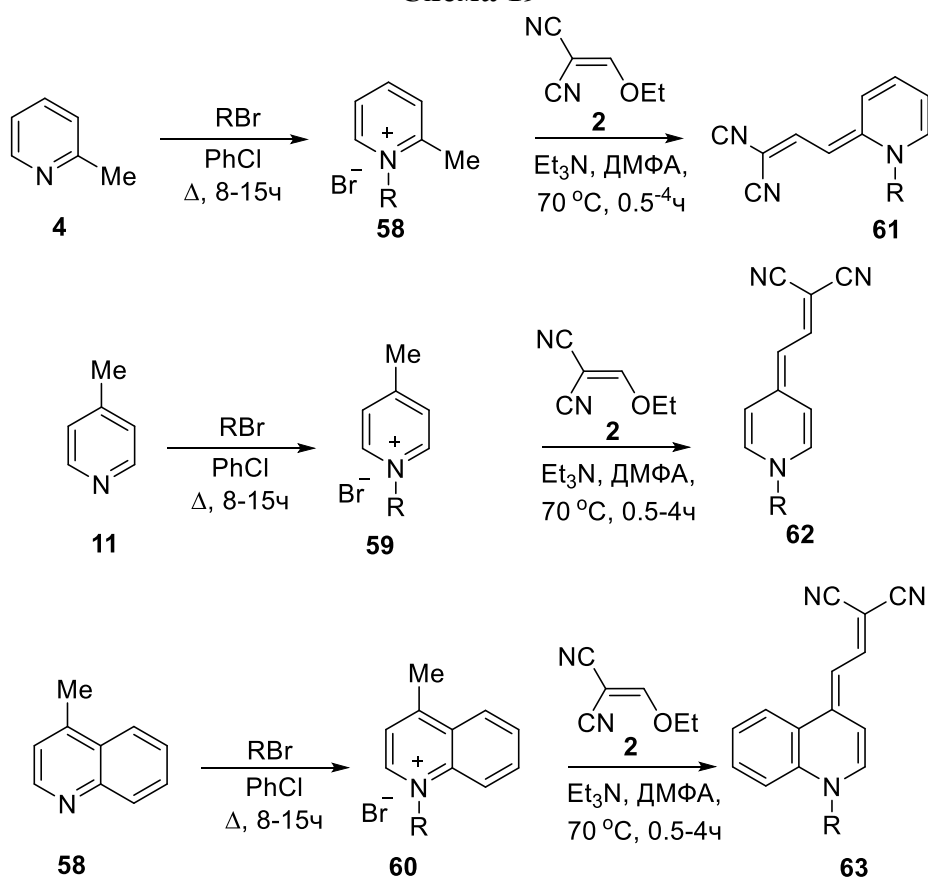
отметить, что в большинстве случаев, при получении γ -бутиролактона из 4-бромбутановой кислоты используют неорганические основания.

Схема 18



По этой причине, неожиданный результат проведенного нами эксперимента, дает основание полагать, что и производные пиридина могут быть эффективными реагентами для замыкания лактонового цикла.

Схема 19



Тем не менее, к интересным результатам привело использование 6-бромгексановой кислоты. Был синтезирован ряд мероцианиновых красителей **61-63**, содержащих при атоме азота фрагмент гексановой кислоты, который выступает в

качестве хорошего линкера химического связывания с подложкой (схема 19). Синтез мероцианиновых красителей **61-63** осуществлялся посредством двухкомпонентной конденсации этоксиметиленмалонитрила и *N*-замещённых азиниевых солей в присутствии трехкратного избытка основания – триэтиламина. Исходные соли были получены реакцией кватернизации соответствующих α -, γ -пиколинов **4**, **11** и лепидина **56** б-бромгексановой кислотой при длительном кипячении в высококипящем растворителе, в качестве которого выступал хлорбензол.

Таблица 2.5.1. Полученные соединения **61-63**.

| Соединение | R | Выход, % |
|------------|--------------------------------------|----------|
| 61 | (CH ₂) ₆ COOH | 47 |
| 62 | (CH ₂) ₆ COOH | 60 |
| 63 | (CH ₂) ₆ COOH | 58 |

При регистрации спектров поглощения полученных мероцианинов, нами было обнаружено, что длинноволновой максимум для соединений **61-63** лежит в области 450-540 нм (Рис. 2.5.1).

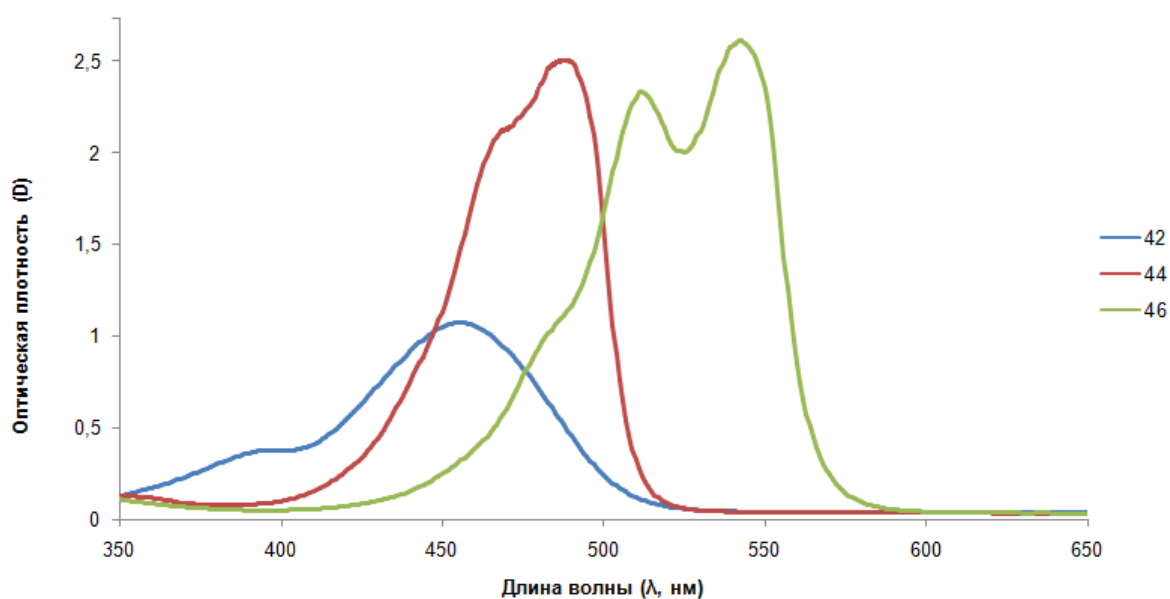


Рис. 2.5.1. УФ-Спектры для соединений **61-63** (растворитель CH₂Cl₂, C_M=10⁻⁵ моль·л⁻¹, l=1 см).

Таблица 2.5.2. Значения максимумов поглощения и коэффициентов экстинкции для соединений **61-63** (растворитель CH₂Cl₂, C_M=10⁻⁵ моль·л⁻¹).

| № | λ_{\max} , нм | $\epsilon_{\max} \cdot 10^4$ л/(моль·см) |
|-----------|-----------------------|--|
| 61 | 456 | 3.06 |
| 62 | 486 | 6.69 |
| 63 | 543; 511 | 6.53, 5.83 |

Для исследования УФ-спектров сольватохромии полученных мероцианинов в качестве модельного был выбран краситель **62**. Спектры поглощения регистрировались в растворителях разной полярности (Рис. 2.5.2). Из представленного графического изображения видно, что краситель **62** обладает низким сольватохромным сдвигом спектра поглощения по сравнению с простыми представителями мероцианиновых красителей. В данном случае, возможно, такое явление связано с тем, что фрагмент гексановой кислоты, расположенный на атоме азота дигидропиридинового кольца, препятствует сольватации молекулами полярных растворителей молекул исследуемого красителя **62**.

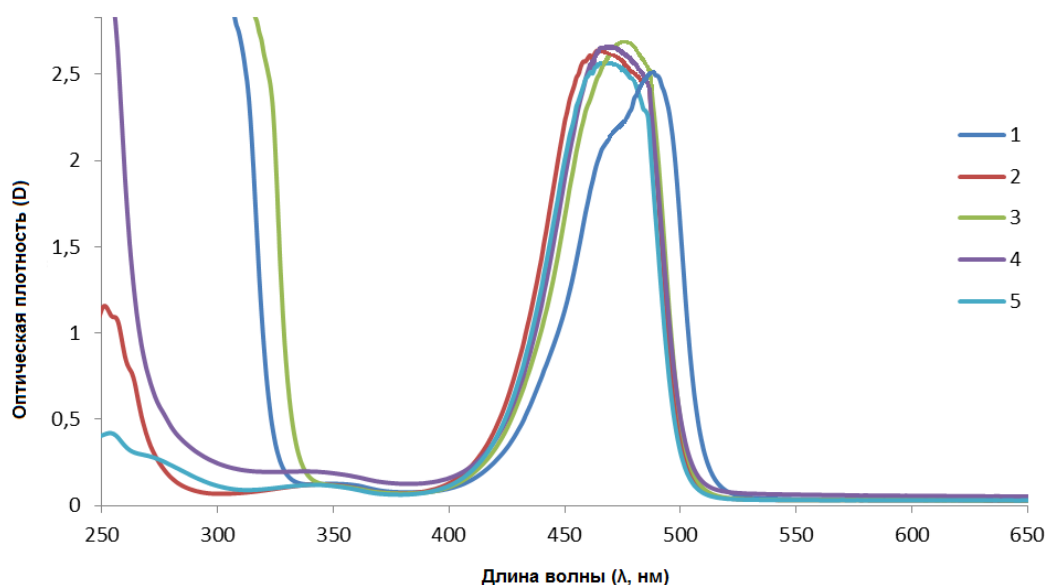


Рис. 2.5.2. УФ-Спектры для соединения **62**, зарегистрированные в хлористом метиле (1), ацетонитриле (2), ацетоне (3), ДМСО (4) и этаноле (5) ($C_M=10^{-5}$ моль \cdot л $^{-1}$, $l=1$ см).

При исследовании спектральных свойств полученных мероцианинов **61-63** было обнаружено, что в протонном спектре ЯМР красителя **62**, как и в случае мероцианиновых красителей, содержащих 1,4-дигидропиридиновый фрагмент **15a-i**, наблюдается уширенный сигнал, в области 7.2 м.д. Этот сигнал соответствует протонам дигидропиридинового цикла в положениях 3 и 5 относительно атома азота. Такой эффект, наблюдаемый в спектрах исследуемых мероцианинов, свидетельствует о том, что молекула красителя **62** образует димерный комплекс «голова к хвосту» [172, 173]. В ПМР-спектрах соединений **61** и **63** уширенного сигнала протонов при C-3 и C-5 не наблюдалось.

В ходе температурного ЯМР-мониторинга (диапазон температуры 30-100 °С) для соединения **62**, было обнаружено, что с ростом температуры уширенный сигнал,

отвечающий сигналам протонов в 3 и 5 положениях дигидропиридинового фрагмента, переходит в хорошо разрешенный дублет (Рис. 2.5.3). Данное явление связано с разрушением комплекса «голова к хвосту». При охлаждении образца происходит обратный переход дублета в уширенный сигнал.

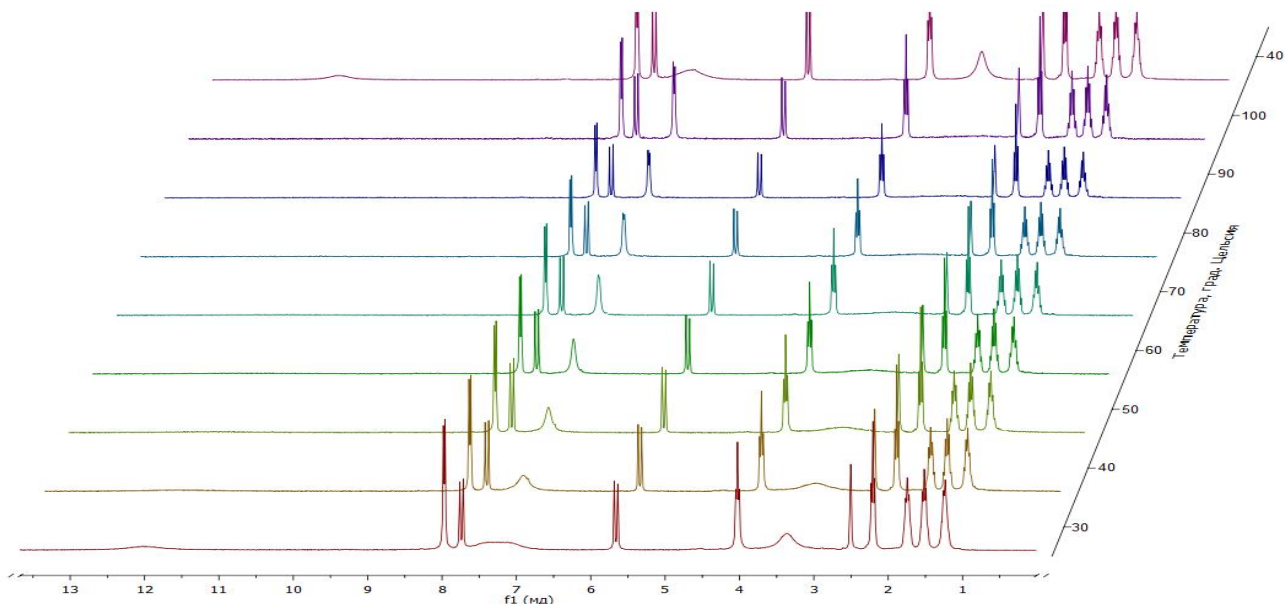


Рис. 2.5.3. Температурный⁹ ЯМР-эксперимент для соединения **62** (растворитель ДМСО).

Интересной особенностью красителя **62** является наличие в ИК-спектре двух полос поглощения, отвечающих частотам колебания сопряженных нитрильных групп (одна полоса поглощения наблюдается в области 2167 см^{-1} , а другая 2187 см^{-1}). По-видимому, одна из нитрильных групп находится в большем сопряжении с полиеновой цепью. В ИК-спектрах красителей **61** и **63** подобной картины не наблюдается.

Сравнение полученных данных мероцианиновых систем **61-63** с системами, содержащими алкильные заместители **3**, **10a-k** и **15a-i** показывает, что наличие при атоме азота фрагмента гексановой кислоты не оказывает существенного влияния на спектральные характеристики синтезированных соединений.

Совместно с Рочестерским исследовательским университетом были получены монослои мероцианиновых красителей на основе мероцианиновых систем **61-63**. Подобные системы являются перспективными сенсбилизаторами для светоизлучающих панелей.

С этой целью пластинку электрода, покрытого оксидом индия-олова (ИТО), обрабатывали раствором 2-аминоэтилфосфоновой кислоты, что приводило к

⁹ Автор выражает глубокую благодарность за проделанную работу к.х.н., с.н.с. ИОХ им. Н. Д. Зелинского РАН Шулишовой Е. В.

закреплению на поверхности монослоя, содержащего концевые NH_2 -группы. При дальнейшей обработке пластинки раствором изопропанола, содержащим соответствующий краситель и 3-(3-диметиламинопропил)-1-этилкарбодимид (EDAC), происходило закрепление молекул красителя на поверхности, посредством образования амидной связи (схема 20).

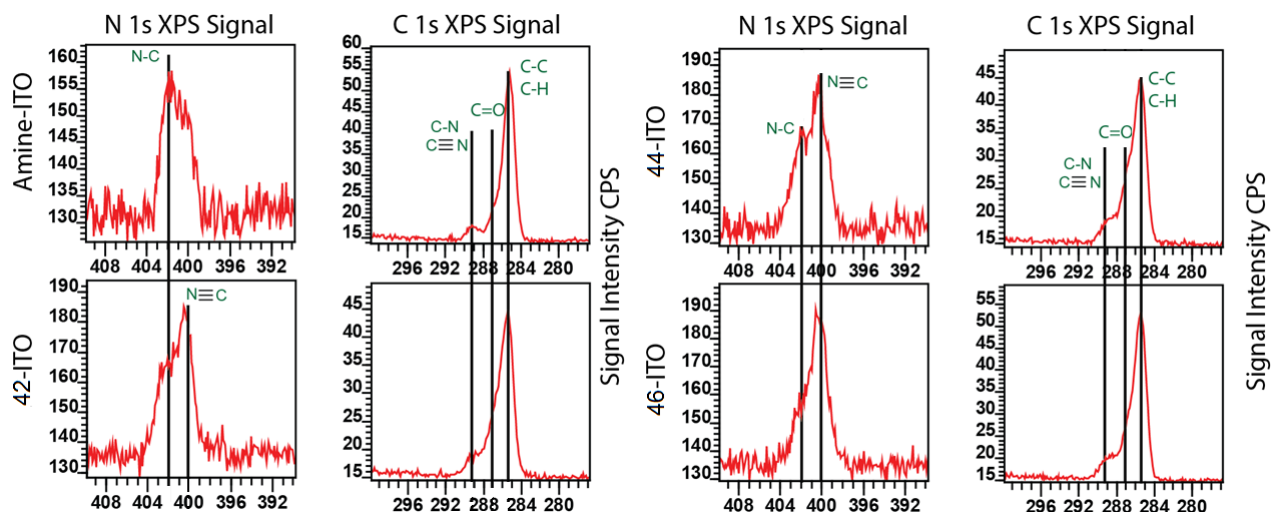
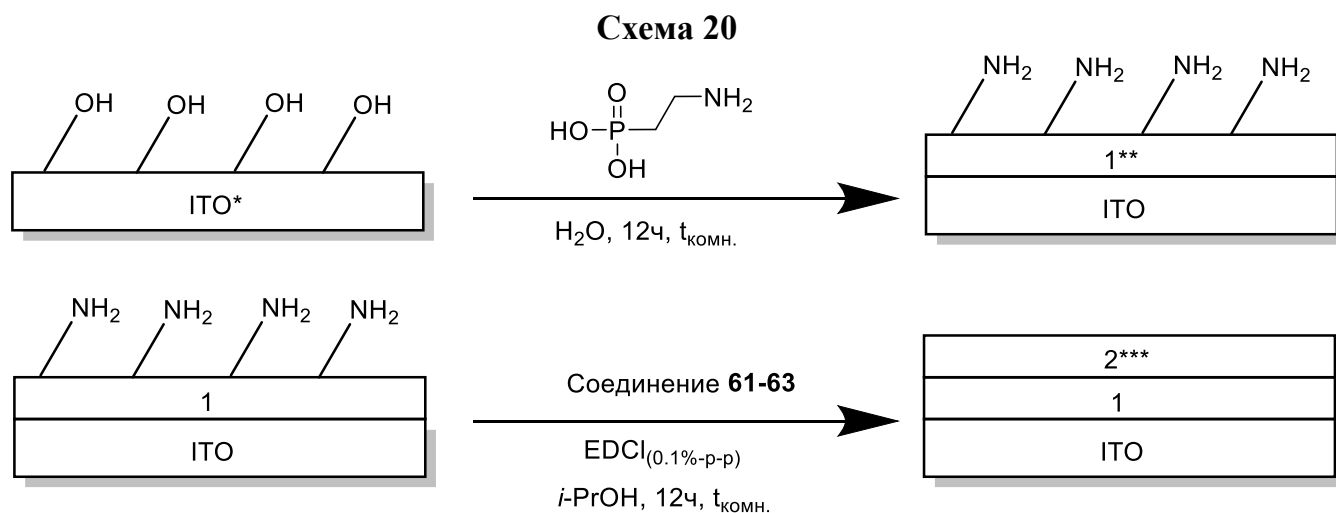


Рис. 2.5.4. Данные РЭС для соединений **61-63**.

Для подтверждения того, что каждый процесс нанесения раствора вещества сопровождался закреплением монослоя, была использована рентгеноэлектронная спектроскопия (РЭС) высокого разрешения – метод, основанный на измерении энергии электронов, вылетающих при фотоэлектронной эмиссии (Рис. 2.5.4). Данные такой спектроскопии показывают соотношение количества индия в электроде к количеству элементов соединения (азота, углерода), которым обрабатывают электрод. В настоящее

время проводятся дальнейшие исследования электродов с нанесенными на их поверхность мероцианиновыми красителями **61-63** в виде монослоев.

3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры ЯМР регистрировали на спектрометрах «Bruker AM (AVANCE II) 300» (300 МГц для ^1H и 75.5 МГц для ^{13}C). В качестве растворителей использовались ДМСО- d_6 и трифторуксусная кислота. Химические сдвиги приведены в спектрах ЯМР ^1H и ^{13}C относительно сигнала ДМСО ($\delta=2.54$ м.д. для ^1H , $\delta=39.5$ м.д. для ^{13}C). Мультиплетность сигналов обозначается как с (синглет), уш. с (уширенный синглет), д (дублет), дд (дублет дублетов), т (триплет), тт (триплет триплетов), к (квартет), дк (дублет квартетов), кв (квинтет), м (мультиплет). Значения констант спин-спинового взаимодействия J приведены в герцах (Гц). Отнесение сигналов ^1H и ^{13}C проводили с помощью гомо- и гетероядерных одно- и двумерных корреляционных спектров 2D COSY и HMBC.

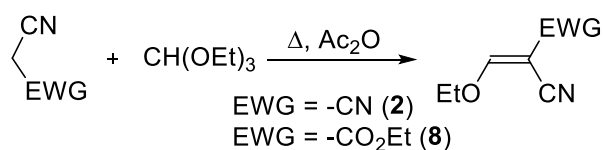
ИК-спектры регистрировали на приборе Bruker «Alpha-T» в прессовках с KBr. Масс-спектры высокого разрешения (HRMS) регистрировали на приборе Bruker micrOTOF с ионизацией электроспреем (ESI). Температуры плавления определяли на приборе Stuart SMP10. Спектры поглощения регистрировали на приборе «Agilent 8453» в кварцевых кюветах с длиной прохождения пути света 0.1 см и 1 см, с концентрацией вещества $C_M = 10^{-5}$ моль \cdot л $^{-1}$ (растворитель CH_2Cl_2).

Ход реакции контролировали методом ТСХ на пластинках «Merck» (визуализация хроматограмм парами йода или УФ-облучением при 254 нм). Выделение целевых соединений проводилось с помощью препаративной колоночной хроматографии. Использовали силикагель 60 (0.040–0.063 мм) фирмы «Merck» при соотношении вещество:сорбент, равном ~1:50. Все использованные растворители и реагенты являются коммерчески доступными. Реагенты и растворители очищали и высушивали согласно стандартным методикам [199].

3.1. Синтез исходных соединений

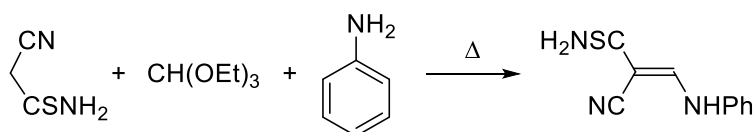
3.1.1. Синтез этоксиметилиденмалононитрила **2** и этил-2-циано-3-этоксиакрилата

8.



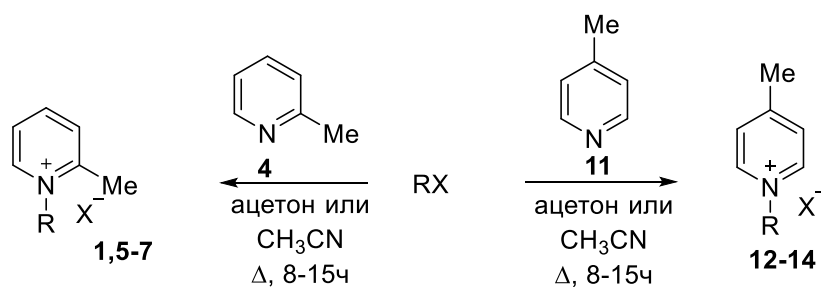
Синтез проводили по описанной методике [166,167]. Смесь СН-кислоты (100 ммоль) (малононитрил для **2** и этилцианоацетат для **8**), триэтилортоформиата (100 ммоль, 13 мл) и уксусного ангидрида (50 мл) кипятят при перемешивании в течение 4 часов. Полученную реакционную смесь охлаждают, избыток растворителя упаривают на роторном испарителе. Твердый остаток перекристаллизовывают из этанола. Продукт получают в виде кристаллов светло-желтого цвета. Выходы продуктов составили: **2** - 78%, **8** - 75%.

3.1.2. Синтез 2-циано-3-(фениламино)проп-2-ентиоамида **9**



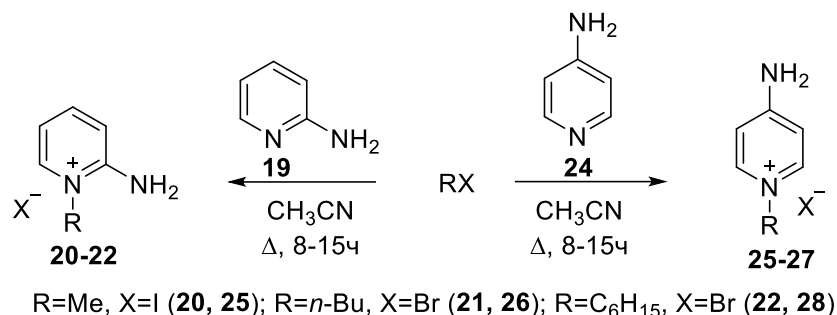
Синтез проводили по описанной методике [168]. Смесь цианотиоацетамида (50 ммоль, 5 г), триэтилортоформиата (150 ммоль, 20 мл) и анилина (50 ммоль, 4.8 мл) нагревают при перемешивании до начала экзотермической реакции. После реакцию смесь аккуратно разбавляют этанолом (20 мл), кипятят в течение 30 минут и охлаждают. Полученный осадок в этаноле отфильтровывают, промывают этанолом (3x10 мл). При необходимости перекристаллизовывают из этанола. Продукт получают в виде кристаллов светло-коричневого цвета. Выход соединения **9** составил 78%.

3.1.3. Синтез *N*-алкил-2 и 4-метилпиридиний галогенидов **1**, **5-7** и **12-14**

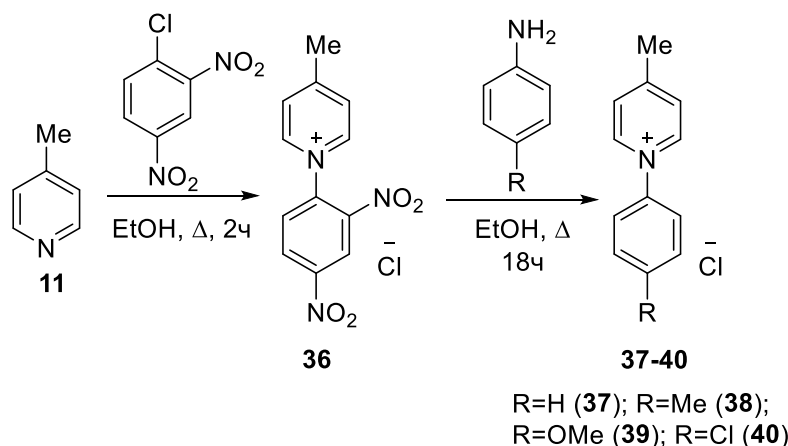


R=Me, X=I (**1**, **12**); R=*n*-Bu, X=Br (**5**, **13**);
R=C₈H₁₇, X=Br (**6**, **14**); R=CH₂CO₂*t*-Bu, X=Br (**7**)

Синтез проводили по описанной методике [200]. К раствору (50 ммоль, 4.65г) соединения **4** или **11** в 20 мл ацетона (для соединений **1**, **12**) или 20 мл ацетонитрила (для соединений **5-7**, **13**, **14**) добавляют алкилгалогенид (100 ммоль). Реакционную смесь кипятят в течение 8-15ч, после охлаждают и разбавляют 20 мл Et₂O. Выпавший осадок отфильтровывают и промывают Et₂O (3x20 мл). Выходы продуктов составили: **1**-97%, **5** - 85%, **6** - 82%, **7** - 79%, **12** - 99%, **13** - 90%, **14** - 86%.

3.1.4. Синтез 1-*N*-алкил-2 и 4-аминопиридиний галогенидов **20-22** и **25-27**

Синтез проводили по описанной методике [201]. К раствору соединения **19** или **24** (50 ммоль, 4.65г) в 20 мл ацетонитрила добавляют алкилгалогенид (200 ммоль). Реакционную смесь кипятят в течение 8-15ч, после охлаждают и разбавляют 20 мл Et₂O. Выпавший осадок отфильтровывают и промывают Et₂O (3x20 мл). Выходы продуктов составили: **20** – 66%, **21** – 78%, **22** – 69%, **25** – 84%, **26** – 82%, **27** – 96%.

3.1.5. Синтез *N*-арил-4-метилпиридиний хлоридов **36-40***Синтез 4-метил-N-фенилпиридиний хлорида 36*

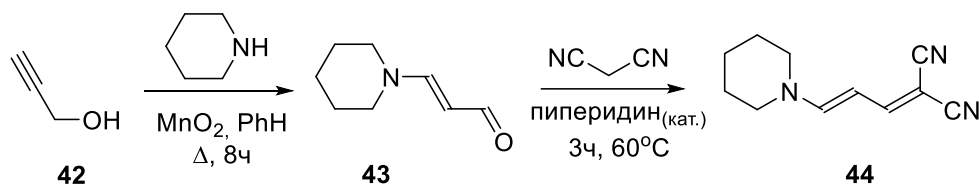
Синтез проводили по описанной методике [180]. Раствор 4-метилпиридина (25 ммоль, 2.4 мл) и 2,4-динитрохлорбензола (25 ммоль, 5г) в 25 мл этанола кипятят в течение 2 часов. После реакцию смесь охлаждают, разбавляют 50 мл Et₂O. Выпавший черный осадок отфильтровывают. Органический слой сушат над MgSO₄, избыток растворителя упаривают на ротонном испарителе. Выпавший осадок промывают Et₂O (3x20 мл). Продукт получают в виде кристаллов темно-желтого цвета. Выход соединения **36** составил 50%.

Синтез 4-метил-N-арилпиридиний хлоридов 37-40

Синтез проводили по описанной методике [181]. В 30 мл этанола растворяют полученное соединение **36** (13 ммоль, 3.7 г). К реакционной смеси добавляют *n*-

замещенный анилин (51 ммоль) и кипятят в течение 18 часов. После реакцию смесь охлаждают и разбавляют 100 мл воды. Выпавший осадок, отфильтровывают, водно-органический слой упаривают на роторном испарителе. Остаток промывают Et₂O (3x30 мл). Выходы продуктов составили: **37** – 75%, **38** – 53%, **39** – 47%, **40** – 92.

3.1.6. Синтез 2-(3-(пиперидин-1-ил)аллилиден)малонитрила **44**

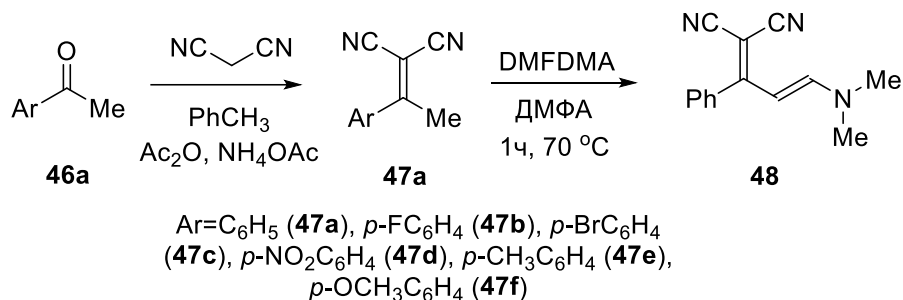


3-(Пиперидин-1-ил)акриальдегид **43**

Синтез проводили по описанной методике [183]. К раствору пиперидина (10 ммоль, 0.99 мл) и пропаргилового спирта (20 ммоль, 1.18 мл) в 20 мл бензола медленно добавляют MnO₂ (20 ммоль, 1.74 г) при 0°C. Реакционную смесь выдерживают 2ч при перемешивании при 0°C, далее кипятят в течение 8ч. После отфильтровывают MnO₂ и промывают неорганический остаток этилацетатом (3x5мл). Органические слои объединяют, избыток смеси растворителей упаривают. Чистый продукт выделяют колоночной хроматографией на силикагеле, используя в качестве элюента изопропиловый спирт. Продукт получают в виде кристаллов светло-желтого цвета. Выход соединения **43** составил 60%.

2-(3-(Пиперидин-1-ил)аллилиден)малонитрила **44**

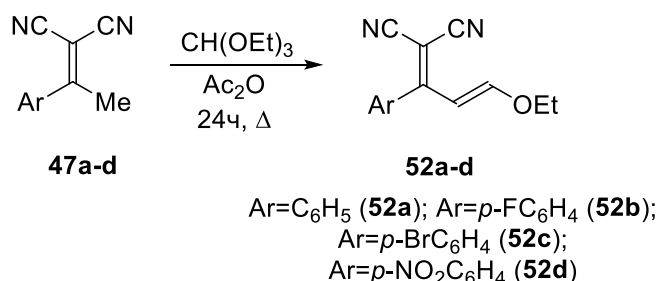
Синтез проводили по описанной методике [182]. Реакцию ведут без растворителя. К смеси соединения **43** (5 ммоль, 0.69 г) и малонитрила (10 ммоль, 0.66г) добавляют каталитическое количество пиперидина (0.01 мл). Реакционную смесь нагревают в течение 3ч при 70°C, при этом компоненты сначала плавятся, а затем реакционная смесь твердеет. Полученный остаток разбавляют этанолом. Осадок отфильтровывают и промывают этанолом (3x10мл). Продукт получают в виде кристаллов красного цвета. Выход соединения **44** составил 57%.

3.1.7. Синтез 2-(3-(диметиламино)-1-фенилаллилиден)малононитрила **48**Синтез 2-(1-арилэтилиден)малононитрилов **47a-f**

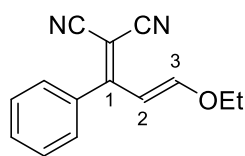
Синтез проводили по описанной методике [184]. Смесь метиларилкетона (50 ммоль), ацетата аммония (50 ммоль, 3.85г), малондинитрила (10 ммоль, 6.6г), ледяной уксусной кислоты (10 мл) и 50 мл толуола кипятят в течение 18 ч с насадкой Дина-Старка при перемешивании. После реакцию смесь охлаждают и промывают водой (100 мл), насыщенным раствором NaHCO₃, органический слой сушат над MgSO₄, избыток растворителя отгоняют на ротаторном испарителе. Выходы продуктов составили: **47a** – 89%, **47b** – 99%, **47c** – 82%, **47d** – 88%, **47e** – 94%, **47f** – 92%.

Синтез 2-(3-(диметиламино)-1-фенилаллилиден)малононитрила **48**

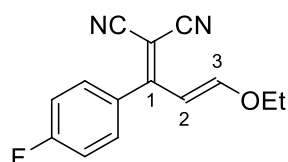
Синтез проводили по описанной методике [185]. Смесь соединения **47a** (10 ммоль, 1.68 г) и *N,N*-диметилформаиддиметилацетата (20 ммоль, 2.67 мл) в ДМФА (10 мл) нагревают в течение 1ч при 70°C. После разбавляют водой (50 мл), выпавший осадок отфильтровывают. Чистый продукт выделяют колоночной хроматографией на силикагеле, используя в качестве элюента смесь этилацетат:гексан (5:2). Продукт получают в виде кристаллов зелено-фиолетового цвета. Выход соединения **48** составил 78%.

3.1.8. Синтез 2-(1-арил-3-этоксиаллилиден)малононитрилов **52a-d**

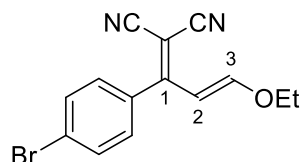
Смесь 2-(1-арилэтилиден)малононитрила **47a-d** (10 ммоль), триэтилортоформаата (20 ммоль, 3.4 мл) в ангидриде уксусной кислоты (20 мл) кипятят в течение 24 ч. Реакционную смесь охлаждают, растворитель упаривают.

2-(3-Этоксипропен-1-ил)-1-фенилаллиденмалонитрил **52a**

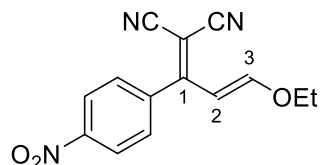
Выход 68%, кристаллы темно-желтого цвета. Спектр ЯМР ^1H (300 МГц, δ , м.д., $J/\text{Гц}$): 1.23 (т, 3H, OCH_2CH_3 , $J=7.1$), 4.15 (к, 2H, OCH_2CH_3 , $J=7.1$), 6.29 (д, 1H, (2)CH, $J=11.8$), 7.01 (д, 1H, (3)CH, $J=11.8$), 7.46-7.58 (м, 5H, 5CH_{Ar}).

2-(3-Этоксипропен-1-ил)-1-(4-фторфенил)аллиденмалонитрил **52b**

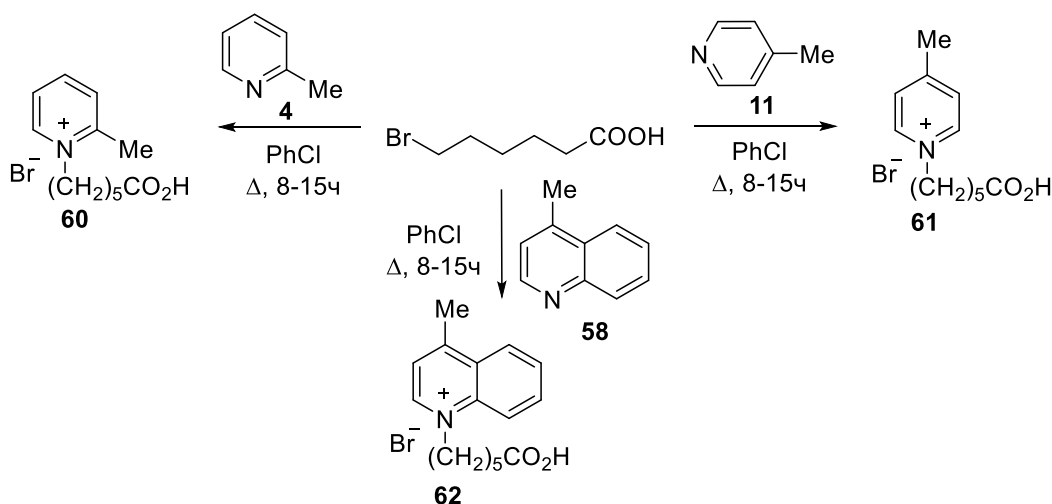
Выход 79%, кристаллы коричневого цвета. Спектр ЯМР ^1H (300 МГц, δ , м.д., $J/\text{Гц}$): 1.36 (т, 3H, OCH_2CH_3 , $J=7.1$), 4.15 (к, 2H, OCH_2CH_3 , $J=7.1$), 6.41 (д, 1H, (2)CH, $J=12.1$), 6.80 (д, 1H, (3)CH, $J=12.1$), 7.16-7.23 (м, 2H, 2CH_{Ar}), 7.31-7.36 (м, 1H, 1CH_{Ar}), 7.57-7.62 (м, 1H, 1CH_{Ar}).

2-(3-Этоксипропен-1-ил)-1-(4-бромфенил)аллиденмалонитрил **52c**

Выход 89%, кристаллы коричневого цвета. Спектр ЯМР ^1H (300 МГц, δ , м.д., $J/\text{Гц}$): 1.23 (т, 3H, OCH_2CH_3 , $J=6.6$), 4.14 (к, 2H, OCH_2CH_3 , $J=6.6$), 6.27 (д, 1H, (2)CH, $J=11.8$), 7.09 (д, 1H, (3)CH, $J=11.8$), 7.41 (д, 2H, 2CH_{Ar} , $J=8.6$), 7.74 (д, 2H, 2CH_{Ar} , $J=8.6$).

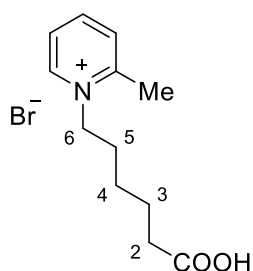
2-(3-Этоксипропен-1-ил)-1-(4-нитрофенил)аллиденмалонитрил **52d**

Выход 88%, порошок коричневого цвета. Спектр ЯМР ^1H (300 МГц, δ , м.д., $J/\text{Гц}$): 1.24 (т, 3H, OCH_2CH_3 , $J=7.0$), 4.17 (к, 2H, OCH_2CH_3 , $J=7.0$), 6.32 (д, 1H, (2)CH, $J=11.7$), 7.08 (д, 1H, (3)CH, $J=11.7$), 7.76 (д, 2H, 2CH_{Ar} , $J=8.5$), 8.37 (д, 2H, 2CH_{Ar} , $J=8.5$).

3.1.9. Синтез *N*-(5-карбоксипентил)-2 и 4-метилпиридиний бромидов **60**, **61** и *N*-(5-карбоксипентил)-4-метилхинолиний бромид **62**

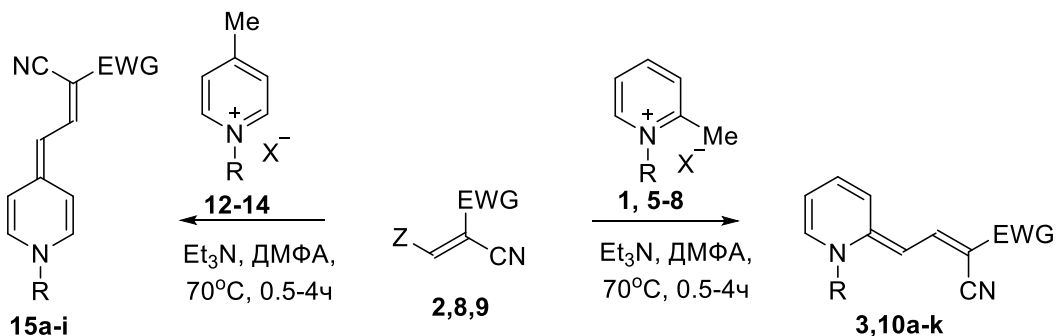
Синтез проводили по описанной методике [100]. К раствору (10 ммоль) исходного азина (0.93г для соединений **4**, **11** и 1.43г для соединения **58**) в 5 мл хлорбензола добавляют 6-бромгексановой кислоты (20 ммоль, 3.86г). Реакционную смесь кипятят при перемешивании в течение 6-8 часов. После охлаждения реакционной смеси, добавляют 20 мл Et₂O, выпавший осадок отфильтровывают, промывают Et₂O (3x15 мл). Выходы продуктов составили: **61** – 92%, **62** – 76%.

N-(5-Карбоксипентил)-2-метилпиридиний бромид **60**

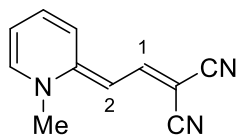


Выход 89%, порошок светло-желтого цвета, т. пл. 95-97°C. Спектр ИК (KBr), ν (cm⁻¹): 3359, 2942, 1730, 1631, 1483, 1393, 1193, 1167, 1089, 1049, 777. Спектр ЯМР ¹H (300 МГц, δ , м.д., J/Гц): 1.38 (дд, 2H, (2)CH₂, $J=15.1, 7.7$), 1.55 (дт, 2H, (4)CH₂, $J=14.9, 7.3$), 1.85 (дт, 2H, (3)CH₂, $J=15.1, 7.7$), 2.23 (т, 2H, (5)CH₂, $J=7.3$), 4.58 (т, 2H, (6)CH₂, $J=7.3$), 7.40 (т, 1H, CH_{py}, $J=7.8$), 8.08 (д, 1H, CH_{py}, $J=7.8$), 8.48 (т, 1H, CH_{py}, $J=6.8$), 9.09 (д, 1H, CH_{py}, $J=6.8$). Спектр ЯМР ¹³C (75 МГц, δ , м.д.): 20.09, 24.32, 25.61, 29.52, 33.85, 57.51, 124.81, 126.01, 130.42, 145.51, 145.85, 174.73.

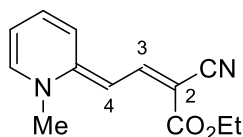
3.2. Синтез мероцианиновых красителей на основе *N*-алкилзамещенных пиколиниевых солей и производных циануксусной кислоты



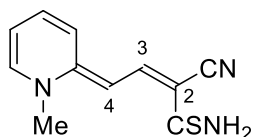
К раствору пиколиниевой соли (3 ммоль) в 1.5 мл ДМФА добавляют по каплям основания (4 ммоль, 0.55 мл) и производного СН-кислоты (6 ммоль). Реакционную смесь перемешивают при нагревании (70 °С) в течение 5мин. (для красителей **3**, **10a**, **15a-b**) или 4 ч. После реакцию смесь охлаждают и разбавляют небольшим количеством воды, выпавший осадок отфильтровывают и промывают водой несколько раз (3x10 мл). При необходимости чистый продукт выделяют колоночной хроматографией на силикагеле, используя в качестве элюента смесь CH₂Cl₂:ацетон (10:1).

2-(2-(1-Метилпиридин-2(1H)-илиден)этилиден)малононитрил **3**

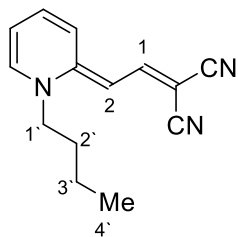
Выход 78%, кристаллы желтого цвета, т.пл. $>260^{\circ}\text{C}$. Спектр ИК (KBr), ν (cm^{-1}): 2190, 2170, 1633, 1574, 1536, 1499, 1467, 1451, 1404, 1334, 1275, 1226, 1171, 1058, 1038, 956, 794, 761, 575. Спектр ЯМР ^1H (300 МГц, δ , м.д., $J/\text{Гц}$): 3.76 (с, 3H, NCH_3), 5.52 (д, 1H, (2)CH, $J=13.8$), 6.83 (т, 1H, CH_{py} , $J=6.7$), 7.62 (т, 1H, CH_{py} , $J=7.7$), 7.84-7.92 (м, 2H, (1)CH, CH_{py}), 8.07 (д, 1H, CH_{py} , $J=6.5$). Спектр ЯМР ^{13}C (75 МГц, δ , м.д.): 43.85, 49.35, 93.65, 115.13, 118.87, 120.62, 121.31, 138.52, 142.56, 149.43, 153.69. Масс-спектр высокого разрешения (HRMS). Найдено m/z $[M+H]^+$ 184.0868. Вычислено 184.0869 $\text{C}_{11}\text{H}_9\text{N}_3$. УФ-спектр (CH_2Cl_2), $\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$ ($\lg \epsilon$): 453 (4.65).

Этил-2-циано-4-(1-метилпиридин-2(1H)-илиден)бут-2-еноат **10a**

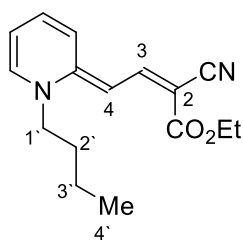
Выход 72%, кристаллы оранжевого цвета, т.пл. $155\text{--}157^{\circ}\text{C}$. Спектр ИК (KBr), ν (cm^{-1}): 2192, 1660, 1568, 1536, 1464, 1412, 1344, 1248, 1164, 1100, 1064, 956, 880, 872, 772, 760, 720, 568, 544. Спектр ЯМР ^1H (300 МГц, δ , м.д., $J/\text{Гц}$): 1.19 (т, 3H, $\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 3.73 (с, 3H, NCH_3), 4.08 (д, 2H, $\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$, $J=6.4$), 5.50 (д, 1H, (4)CH, $J=13.5$), 6.77 (уш. с, 1H, CH_{py}), 7.58 (уш. с, 1H, CH_{py}), 7.72 (д, 1H, CH_{py} , $J=6.4$), 8.03-8.09 (м, 2H, CH_{py} , (3)CH). Спектр ЯМР ^{13}C (75 МГц, δ , м.д.): 15.08, 43.68, 59.49, 75.72, 92.77, 114.41, 120.17, 120.58, 138.30, 142.54, 147.30, 154.12, 166.82. Масс-спектр высокого разрешения (HRMS). Найдено m/z $[M+H]^+$ 231.1138. Вычислено 231.1128 $\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_2$. УФ-спектр (CH_2Cl_2), $\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$ ($\lg \epsilon$): 457 (4.71).

2-Циано-4-(1-метилпиридин-2(1H)-илиден)бут-2-ентиамид **10b**

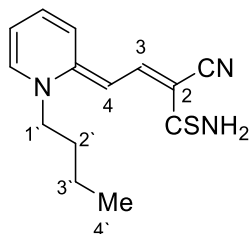
Выход 55%, кристаллы бордового цвета, т.пл. $200\text{--}202^{\circ}\text{C}$. Спектр ИК (KBr), ν (cm^{-1}): 3396, 3351, 3261, 3150, 2168, 1632, 1620, 1569, 1543, 1458, 1404, 1367, 1251, 1222, 1161, 1061, 1037, 955, 869, 804, 752, 591, 542. Спектр ЯМР ^1H (300 МГц, δ , м.д., $J/\text{Гц}$): 3.75 (с, 3H, NCH_3), 5.53 (д, 1H, (4)CH, $J=13.7$), 6.80 (т, 1H, CH_{py} , $J=6.5$), 7.64 (т, 1H, CH_{py} , $J=7.2$), 7.81 (д, 1H, CH_{py} , $J=8.9$), 8.05-8.07 (м, 3H, NH_2 , CH_{py}), 8.39 (д, 1H, (3)CH, $J=13.7$). Спектр ЯМР ^{13}C (75 МГц, δ , м.д.): 43.74, 89.43, 94.08, 114.51, 120.47, 129.96, 138.15, 142.78, 144.96, 154.27, 190.91. Масс-спектр высокого разрешения (HRMS). Найдено m/z $[M+H]^+$ 218.0745. Вычислено 218.0746 $\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{N}_3\text{S}$. УФ-спектр (CH_2Cl_2), $\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$ ($\lg \epsilon$): 502 (4.79).

2-(2-(1-Бутилпиридин-2(1H)-илиден)этилиден)малонитрил **10c**

Выход 82%, кристаллы оранжевого цвета, т.пл. 149–151°C. Спектр ИК (KBr), ν (cm^{-1}): 2956, 2928, 2196, 2172, 1632, 1568, 1536, 1472, 1444, 1404, 1312, 1288, 1224, 1188, 1160, 1136, 1080, 1048, 996, 944, 796, 760, 716, 576, 540. Спектр ЯМР ^1H (300 МГц, δ , м.д., $J/\text{Гц}$): 0.92 (с, 3H, (4') CH_3), 1.35 (м, 2H, (3') CH_2), 1.69 (м, 2H, (2') CH_2), 4.12 (м, 2H, (1') CH_2), 5.57 (д, 1H, (2) CH , $J=13.3$), 6.88 (т, 1H, CH_{py}), 7.64 (м, 1H, CH_{py}), 7.84–7.88 (м, 2H, CH_{py} , (1) CH), 8.05 (с, 1H, CH_{py}). Спектр ЯМР ^{13}C (75 МГц, δ , м.д.): 13.72, 19.41, 29.81, 48.56, 55.32, 93.72, 115.74, 119.14, 121.19, 138.82, 142.04, 149.28, 152.68. Масс-спектр высокого разрешения (HRMS). Найдено m/z $[M+H]^+$ 226.1339. Вычислено 226.1339 $\text{C}_{14}\text{H}_{15}\text{N}_3$. УФ-спектр (CH_2Cl_2), $\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$ ($\lg\epsilon$): 455 (4.62).

Этил-2-циано-4-(1-бутилпиридин-2(1H)-илиден)бут-2-еноат **10d**

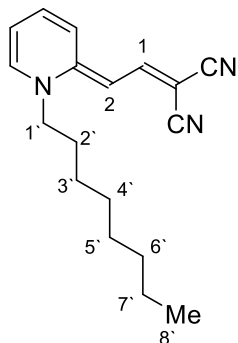
Выход 75%, кристаллы оранжевого цвета, т.пл. 91–93°C. Спектр ИК (KBr), ν (cm^{-1}): 2967, 2925, 2904, 2875, 2188, 1667, 1634, 1530, 1448, 1418, 1366, 1316, 1290, 1218, 1159, 1133, 1102, 1075, 1025, 958, 888, 805, 753, 713, 580, 538, 517. Спектр ЯМР ^1H (300 МГц, δ , м.д., $J/\text{Гц}$): 0.96 (т, 3H, (4') CH_3 , $J=7.3$), 1.16–1.23 (м, 7H, $\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$, (2', 3') CH_2), 4.03–4.12 (м, 4H, (1') CH_2 , $\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 5.55 (д, 1H, (4) CH , $J=14.0$), 6.80 (т, 1H, CH_{py} , $J=6.6$), 8.01–8.11 (м, 3H, 2 CH_{py} , (3) CH). Спектр ЯМР ^{13}C (75 МГц, δ , м.д.): 13.79, 15.01, 19.50, 29.66, 54.88, 59.59, 73.21, 92.73, 114.73, 120.88, 138.24, 142.01, 147.41, 153.15, 166.37, 167.04. Масс-спектр высокого разрешения (HRMS). Найдено m/z $[M+H]^+$ 273.1603. Вычислено 273.1598 $\text{C}_{16}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_2$. УФ-спектр (CH_2Cl_2), $\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$ ($\lg\epsilon$): 460 (4.66).

4-(1-Бутилпиридин-2(1H)-илиден)-2-цианобут-2-ентииоамид **10e**

Выход 67%, кристаллы бордового цвета, т.пл. 185–186°C. Спектр ИК (KBr), ν (cm^{-1}): 3346, 3291, 3189, 2956, 2926, 2861, 2177, 1629, 1541, 1412, 1366, 1306, 1221, 1151, 1077, 1038, 964, 869, 809, 757, 720, 650, 600, 559, 505. Спектр ЯМР ^1H (300 МГц, δ , м.д., $J/\text{Гц}$): 0.94 (т, 3H, (4') CH_3 , $J=7.0$), 1.32–1.40 (м, 2H, (3') CH_2), 1.69–1.74 (м, 2H, (2') CH_2), 4.13 (т, 2H, (1') CH_2 , $J=7.0$), 5.57 (д, 1H, (4) CH , $J=13.7$), 6.82 (т, 1H, CH_{py} , $J=6.3$), 7.63 (т, 1H, CH_{py} , $J=7.3$), 7.82 (д, 1H, CH_{py} , $J=9.0$), 7.98–8.05 (м, 3H, NH_2 , CH_{py}), 8.38 (д, 1H, (3) CH , $J=13.7$). Спектр ЯМР ^{13}C (75 МГц, δ , м.д.): 13.82, 19.53, 29.70, 55.17, 89.36, 94.17,

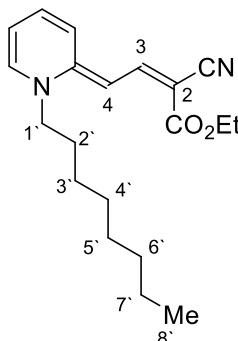
114.84, 120.54, 121.06, 138.20, 142.25, 144.80, 159.27, 190.75. Масс-спектр высокого разрешения (HRMS). Найдено m/z $[M+H]^+$ 260.1216. Вычислено 260.1216 $C_{14}H_{17}N_3S$. УФ-спектр (CH_2Cl_2), λ_{max}/nm ($lg\epsilon$): 496 (4.86).

2-(2-(1-Октилпиридин-2(1H)-илиден)этилиден)малононитрил **10f**



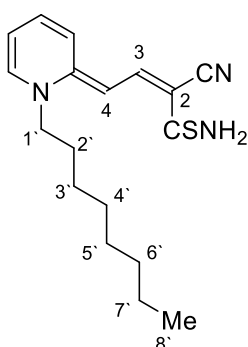
Выход 86%, кристаллы оранжевого цвета, т.пл. 82–83°C. Спектр ИК (KBr), ν (cm^{-1}): 2957, 2919, 2855, 2188, 2175, 1634, 1569, 1528, 1497, 1478, 1440, 1406, 1322, 1305, 1275, 1228, 1161, 1076, 1043, 991, 955, 786, 757, 716, 615, 592, 576. Спектр ЯМР 1H (300 МГц, δ , м.д., $J/Гц$): 0.83-0.85 (м, 3H, (8') CH_3), 1.25-1.31 (м, 10H, 5 CH_2), 1.71 (уш. с, 2H, (2') CH_2), 4.13 (т, 2H, (1') CH_2 , $J=7.3$), 5.56 (д, 1H, (2)CH, $J=13.8$), 6.87 (т, 1H, CH_{py} , $J=6.6$), 7.63 (т, 1H, CH_{py} , $J=7.3$), 7.88-7.95 (м, 2H, CH_{py} , (1)CH), 8.07 (д, 1H, CH_{py} , $J=6.6$). Спектр ЯМР ^{13}C (75 МГц, δ , м.д.): 14.37, 22.48, 26.14, 27.79, 28.76, 28.97, 31.51, 49.22, 55.48, 93.56, 115.42, 118.89, 121.05, 121.21, 138.55, 142.03, 149.53, 152.72. Масс-спектр высокого разрешения (HRMS). Найдено m/z $[M+H]^+$ 282.1954. Вычислено 282.1965 $C_{18}H_{23}N_3$. УФ-спектр (CH_2Cl_2), λ_{max}/nm ($lg\epsilon$): 455 (4.61).

Этил-2-циано-4-(1-октилпиридин-2(1H)-илиден)бут-2-еноат **10g**



Выход 84%, кристаллы оранжевого цвета, т.пл. 51–51°C. Спектр ИК (KBr), ν (cm^{-1}): 2954, 2928, 2856, 2188, 1674, 1633, 1565, 1531, 1446, 1419, 1311, 1221, 1155, 1095, 1048, 955, 883, 801, 717. Спектр ЯМР 1H (300 МГц, δ , м.д., $J/Гц$): 0.81-0.84 (уш. с, 3H, (8') CH_3), 1.17-1.31 (м, 13H, $CO_2CH_2CH_3$, 5 CH_2), 1.71 (уш. с, 2H, (2') CH_2), 4.07-4.10 (м, 4H, (1') CH_2 , $CO_2CH_2CH_3$), 5.53 (д, 1H, (4)CH, $J=14.0$), 6.74 (т, 1H, CH_{py} , $J=6.5$), 7.55 (т, 1H, CH_{py} , $J=7.7$), 7.74 (д, 1H, CH_{py} , $J=8.9$), 7.99-8.10 (м, 2H, CH_{py} , (3)CH). Спектр ЯМР ^{13}C (75 МГц, δ , м.д.): 14.34, 15.08, 22.49, 26.19, 27.66, 28.82, 29.01, 31.54, 55.25, 58.83, 59.37, 75.83, 92.65, 114.44, 120.33, 120.74, 138.08, 141.92, 147.39, 153.10, 166.32. Масс-спектр высокого разрешения (HRMS). Найдено m/z $[M+H]^+$ 329.2214. Вычислено 329.2224 $C_{20}H_{28}N_2O_2$. УФ-спектр (CH_2Cl_2), λ_{max}/nm ($lg\epsilon$): 459 (4.71).

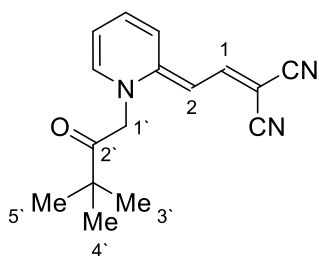
4-(1-Октилпиридин-2(1H)-илиден)-2-цианобут-2-ентиаамид **10h**



Выход 88%, кристаллы красного цвета, т.пл. 139–141°C. Спектр ИК (KBr), ν (cm^{-1}): 3432, 3295, 3189, 3088, 2922, 2853, 2178, 1630, 1610, 1536, 1410, 1365, 1307, 1236, 1217, 1148, 1056, 1036, 959, 862, 821, 757, 716, 573, 545. Спектр ЯМР 1H (300 МГц, δ , м.д., $J/Гц$): 0.85 (т, 3H,

(8')CH₃, $J=6$), 1.25-1.32 (м, 10H, 5CH₂), 1.73 (уш. с, 2H, (2')CH₂), 4.11 (т, 2H, (1')CH₂, $J=7.3$), 5.57 (д, 1H, (4)CH, $J=13.7$), 6.82 (т, 1H, CH_{py}, $J=6.7$), 7.63 (д, 1H, CH_{py}, $J=7.3$), 7.82 (д, 1H, CH_{py}, $J=9.0$), 7.98-8.05 (м, 3H, NH₂, CH_{py}), 8.39 (д, 1H, (3)CH, $J=13.7$). Спектр ЯМР ¹³C (75 МГц, δ, м.д.): 14.39, 22.48, 26.21, 27.70, 28.82, 29.00, 31.54, 55.43, 89.38, 94.16, 114.80, 120.48, 121.05, 138.18, 142.24, 144.86, 153.27, 190.78. Масс-спектр высокого разрешения (HRMS). Найдено m/z $[M+H]^+$ 316.1801. Вычислено 316.1842 C₁₈H₂₅N₃S. УФ-спектр (CH₂Cl₂), λ_{max}/нм (lgε): 503 (4.73).

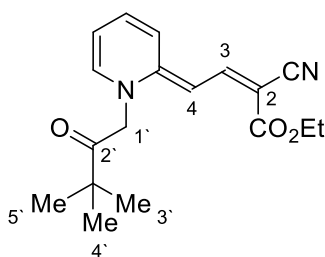
Трет-бутил 2-(2-(3,3-дицианоаллилиден)пиридин-2(1H)-ил)ацетат 10i



Выход 65%, кристаллы желтого цвета, т.пл. 187–189°C. Спектр ИК (KBr), ν (см⁻¹): 2182, 1672, 1664, 1523, 1459, 1443, 1411, 1306, 1241, 1208, 1148, 1085, 1035, 964, 807, 770, 754, 715, 650, 551, 455. Спектр ЯМР ¹H (300 МГц, δ, м.д., J/Гц): 1.46 (с, 9H, C(CH₃)₃), 5.00 (с, 2H, CH₂CO₂-*t*-Bu), 5.30 (д, 1H, (2)CH, $J=13.6$),

6.86 (т, 1H, CH_{py}, $J=6.7$), 7.62 (т, 1H, CH_{py}, $J=7.7$) 7.92-7.97 (м, 3H, (1)CH, 2CH_{py}). Спектр ЯМР ¹³C (75 МГц, δ, м.д.): 27.98, 50.96, 57.20, 83.84, 93.45, 114.84, 118.40, 120.59, 121.01, 138.80, 142.44, 150.28, 153.57, 166.09. Масс-спектр высокого разрешения (HRMS). Найдено m/z $[M+H]^+$ 284.1289. Вычислено 284.1285 C₁₆H₁₇N₃O₂. УФ-спектр (CH₂Cl₂), λ_{max}/нм (lgε): 461 (4.53).

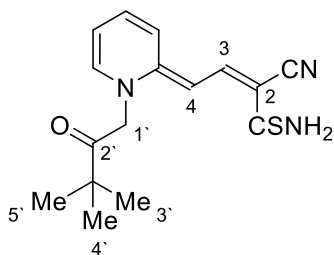
Этил-4-(1-(2-(трет-бутоксид)-2-оксоэтил)пиридин-2(1H)-илиден)-2-цианобут-2-еноат 10j



Выход 63%, кристаллы оранжевого цвета, т.пл. 171–173°C. Спектр ИК (KBr), ν (см⁻¹): 3090, 3055, 2986, 2974, 2904, 2187, 1731, 1669, 1637, 1525, 1458, 1417, 1370, 1310, 1231, 1152, 1091, 1046 1023, 967, 952, 877, 801, 772, 756, 720. Спектр ЯМР ¹H (300 МГц, δ, м.д., J/Гц): 1.21 (т, 2H, CO₂CH₂CH₃, $J=7$), 1.44-1.47 (с, 9H, C(CH₃)₃), 4.10 (к, 2H, CO₂CH₂CH₃, $J=7$), 4.94 (с, 2H, CH₂CO₂*t*-Bu), 5.30 (д, 1H, (4)CH, $J=13.7$), 6.76 (т, 1H, CH_{py}, $J=7.7$), 7.56 (т, 1H, CH_{py}, $J=7.7$), 7.74 (д, 1H, CH_{py}, $J=9.0$), 7.90

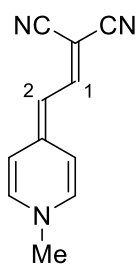
(д, 1H, CH_{py}, $J=6.5$), 8.09 (д, (3)CH, 1H, $J=13.7$). Спектр ЯМР ¹³C (75 МГц, δ, м.д.): 15.03, 27.99, 57.01, 59.62, 77.48, 83.74, 92.51, 113.80, 119.87, 120.57, 138.25, 142.35, 147.86, 153.87, 166.11, 166.16. Масс-спектр высокого разрешения (HRMS). Найдено m/z $[M+H]^+$ 331.1658. Вычислено 331.1652 C₁₈H₂₂N₂O₄. УФ-спектр (CH₂Cl₂), λ_{max}/нм (lgε): 462 (4.61).

Трет-бутил 2-(2-(4-амино-3-циано-4-тиоксобут-2-ен-1-илиден)-
пиридин-1(2H)-ил)ацетат **10k**



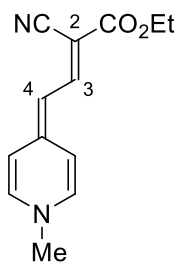
Выход 63%, кристаллы красного цвета, т.пл. 199–201°C. Спектр ИК (KBr), ν (cm^{-1}): 3445, 3294, 3200, 2183, 1750, 1621, 1567, 1542, 1408, 1368, 1303, 1282, 1242, 1226, 1162, 1145, 1048, 864, 852, 803, 768, 747, 697, 667, 558, 537. Спектр ЯМР ^1H (300 МГц, δ , м.д., $J/\text{Гц}$): 1.47 (с, 9H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 4.94 (с, 2H, $\text{CH}_2\text{CO}_2-t\text{-Bu}$), 5.30 (д, 1H, (4)CH, $J=13.3$), 6.78 (т, 1H, CH_{py} , $J=6.4$), 7.61 (т, 1H, CH_{py} , $J=7.4$), 7.80 (д, 1H, CH_{py} , $J=8.9$), 7.91 (д, 1H, CH_{py} , $J=6.4$), 8.10 (уш. с, 2H, NH_2), 8.35 (д, (3)CH, 1H, $J=13.3$). ^{13}C Спектр ЯМР ^{13}C (75 МГц, δ , м.д.): 28.01, 57.03, 83.78, 91.05, 93.64, 113.92, 120.01, 120.79, 138.14, 142.56, 144.86, 153.98. Масс-спектр высокого разрешения (HRMS). Найдено m/z $[M+H]^+$ 318.1271. Вычислено 318.1240 $\text{C}_{16}\text{H}_{19}\text{N}_3\text{O}_2\text{S}$. УФ-спектр (CH_2Cl_2), $\lambda_{\text{max}}/\text{нм}$ ($\lg \epsilon$): 509 (4.67).

2-(2-(1-Метилпиридин-4(1H)-илиден)этилиден)малонитрил **15a**



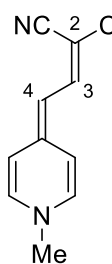
Выход 68%, кристаллы оранжевого цвета, т.пл. $>260^\circ\text{C}$. Спектр ИК (KBr), ν (cm^{-1}): 2189, 2164, 1649, 1560, 1538, 1517, 1485, 1310, 1278, 1181, 1041, 954, 847, 804, 708, 576, 495. Спектр ЯМР ^1H (300 МГц, δ , м.д., $J/\text{Гц}$): 3.78 (с, 3H, NCH_3), 5.64 (д, 1H, (2)CH, $J=14.2$), 7.23 (уш. с, 2H, (3,5)CH_{py}), 7.70 (д, 1H, (1)CH, $J=14.2$), 7.89 (д, 2H, (2,6)CH_{py}, $J=6.7$). Спектр ЯМР ^{13}C (75 МГц, δ , м.д.): 44.56, 47.73, 102.54, 119.48, 121.66, 141.66, 147.88, 152.84. Масс-спектр высокого разрешения (HRMS). Найдено m/z $[M+H]^+$ 184.0871. Вычислено 184.0869 $\text{C}_{11}\text{H}_9\text{N}_3$. УФ-спектр (CH_2Cl_2), $\lambda_{\text{max}}/\text{нм}$ ($\lg \epsilon$): 466 (4.97).

Этил 2-циано-4-(1-метилпиридин-4(1H)-илиден)бут-2-еноат **15b**

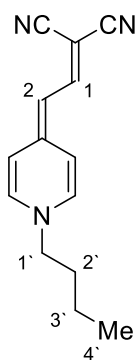


Выход 68%, кристаллы красно-оранжевого цвета, т.пл. 211–213°C. Спектр ИК (KBr), ν (cm^{-1}): 2192, 1668, 1576, 1516, 1492, 1460, 1416, 1364, 1308, 1276, 1256, 1228, 1208, 1168, 1100, 1016, 948, 844, 812, 756, 668, 484. Спектр ЯМР ^1H (300 МГц, δ , м.д., $J/\text{Гц}$): 1.18 (т, 3H, $\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$, $J=7$), 3.77 (с, 3H, NCH_3), 4.06 (кв, 2H, $\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$, $J=7.0$), 5.62 (д, 1H, (4)CH, $J=14.3$), 7.14 (уш. с, 2H, (3,5)CH_{py}), 7.79 (д, 2H, (2,6)CH_{py}, $J=6.8$), 7.95 (д, 1H, (3)CH, $J=14.3$). Спектр ЯМР ^{13}C (75 МГц, δ , м.д.): 15.11, 44.36, 59.33, 74.27, 74.50, 101.87, 120.93, 141.27, 146.00, 153.09, 166.75. Масс-спектр высокого разрешения (HRMS). Найдено m/z $[M+H]^+$ 231.1137. Вычислено 231.1128 $\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_2$. УФ-спектр (CH_2Cl_2), $\lambda_{\text{max}}/\text{нм}$ ($\lg \epsilon$): 486

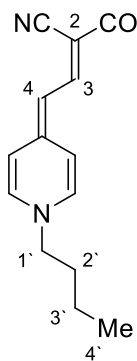
(4.89).

2-Циано-4-(1-метилпиридин-4(1H)-илиден)бут-2-ентиоамид 15c

Выход 50%, кристаллы бордового цвета, т.пл. 216–218°C. Спектр ИК (KBr), ν (cm^{-1}): 3336, 3299, 3173, 2182, 1643, 1573, 1477, 1427, 1416, 1385, 1311, 1251, 1186, 1121, 1033, 948, 879, 853, 782, 718, 647, 599, 494. Спектр ЯМР ^1H (300 МГц, δ , м.д., $J/\text{Гц}$): 3.79 (с, 3H, NCH_3), 5.65 (д, 1H, (4)CH, $J=13.8$), 7.20 (уш. с, 2H, (3,5) CH_{py}), 7.86 (м, 4H, NH_2 , (2,6) CH_{py}), 8.25 (д, 1H, (3)CH, $J=13.8$). Спектр ЯМР ^{13}C (75 МГц, δ , м.д.): 44.47, 88.19, 103.28, 116.97, 117.41, 120.82, 141.32, 143.80, 153.43, 190.58. Масс-спектр высокого разрешения (HRMS). Найдено m/z $[M+H]^+$ 218.0745. Вычислено 218.0746 $\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{N}_3\text{S}$. УФ-спектр (CH_2Cl_2), $\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$ ($\lg \epsilon$): 531 (4.20).

2-(2-(1-Бутилпиридин-4(1H)-илиден)этилиден)малонитрил 15d

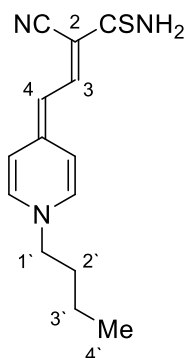
Выход 67%, кристаллы оранжевого цвета, т.пл. 171–173°C. Спектр ИК (KBr), ν (cm^{-1}): 3072, 2960, 2933, 2863, 2190, 2168, 1648, 1549, 1512, 1487, 1441, 1397, 1313, 1270, 1171, 1038, 939, 847, 711, 614, 576, 498. Спектр ЯМР ^1H (300 МГц, δ , м.д., $J/\text{Гц}$): 0.89 (т, 3H, (4') CH_3 , $J=6.7$), 1.21-1.28 (м, 2H, (3') CH_2), 1.67-1.76 (м, 2H, (2') CH_2), 4.03 (т, 2H, (1') CH_2 , $J=7.0$), 5.66 (д, 1H, (2)CH, $J=14.1$), 7.21 (уш. с, 2H, (3,5) CH_{py}), 7.74 (д, (1)CH, 1H, $J=14.1$), 7.98 (д, 2H, (2,6) CH_{py} , $J=6.9$). Спектр ЯМР ^{13}C (75 МГц, δ , м.д.): 13.81, 19.25, 32.69, 48.11, 57.05, 102.61, 119.41, 121.60, 128.81, 140.77, 148.09, 153.00, 155.00. Масс-спектр высокого разрешения (HRMS). Найдено m/z $[M+H]^+$ 226.1346. Вычислено 226.1339 $\text{C}_{14}\text{H}_{15}\text{N}_3$. УФ-спектр (CH_2Cl_2), $\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$ ($\lg \epsilon$): 486 (4.91).

Этил 2-циано-4-(1-бутилпиридин-4(1H)-илиден)бут-2-еноат 15e

Выход 68%, кристаллы красно-оранжевого цвета, т.пл. 139–141°C. Спектр ИК (KBr), ν (cm^{-1}): 3060, 2964, 2936, 2896, 2192, 1656, 1527, 1492, 1420, 1332, 1256, 1224, 1192, 1104, 948, 848, 820, 756, 540, 504. Спектр ЯМР ^1H (300 МГц, δ , м.д., $J/\text{Гц}$): 0.89-0.92 (м, 3H, (4') CH_3), 1.17-1.24 (м, 5H, (3') CH_2 , $\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 1.70 (уш. с, 2H, (2') CH_2), 4.01-4.06 (м, 4H, (1') CH_2 , $\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 5.63 (д, 1H, (4)CH, $J=14.3$), 7.25 (уш. с, 2H, (3,5) CH_{py}), 7.87-7.99 (м, 3H, (2,6) CH_{py} , (3)CH). Спектр ЯМР ^{13}C (75 МГц, δ , м.д.): 13.83, 15.12, 19.26, 32.71, 56.78, 59.30, 101.89, 120.77, 140.93, 140.48, 146.24, 153.20, 166.61. Масс-спектр высокого разрешения (HRMS). Найдено m/z $[M+H]^+$ 273.1603. Вычислено

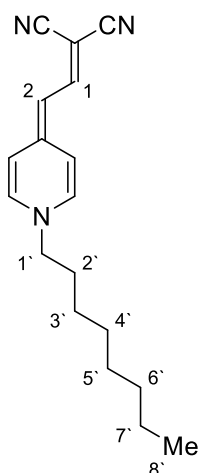
273.1598 C₁₆H₂₀N₂O₂. УФ-спектр (CH₂Cl₂), λ_{max}/нм (lgε): 486 (4.86).

2-Циано-4-(1-бутилпиридин-4(1H)-илиден)бут-2-ентиоамид 15f



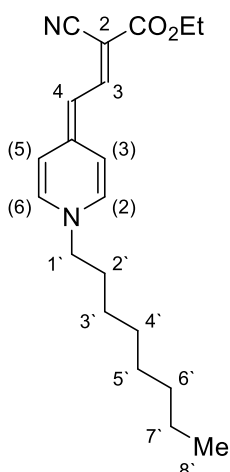
Выход 62%, кристаллы бордового цвета, т.пл. 182–184°C. Спектр ИК (KBr), ν (cm⁻¹): 3405, 3274, 3174, 2958, 2927, 2857, 2171, 1641, 1613, 1556, 1544, 1475, 1411, 1369, 1315, 1255, 1171, 1035, 870, 860, 764, 640, 559, 506. Спектр ЯМР ¹H (300 МГц, δ, м.д., J/Гц): 0.89 (т, 3H, (4')CH₃, J=6.9), 1.22-1.29 (м, 2H, (3')CH₂), 1.69-1.74 (м, 2H, (2')CH₂), 4.01 (т, 2H, (1')CH₂, J=6.9), 5.65 (д, 1H, (4)CH, J=13.2), 7.18 (уш. с, 2H, (3,5)CH_{py}), 7.9-7.94 (м, 4H, (2,6)CH_{py}, NH₂), 8.25 (д, 1H, (3)CH, J=13.2). Спектр ЯМР ¹³C (75 МГц, δ, м.д.): 13.84, 19.29, 32.70, 56.96, 88.59, 103.29, 120.78, 140.43, 143.74, 153.56, 190.61. Масс-спектр высокого разрешения (HRMS). Найдено m/z [M+H]⁺ 260.1219. Вычислено 260.1216 C₁₄H₁₇N₃S. УФ-спектр (CH₂Cl₂), λ_{max}/нм (lgε): 531 (4.76).

2-(2-(1-Октилпиридин-4(1H)-илиден)этилиден)малонитрил 15g



Выход 67%, кристаллы красно-оранжевого цвета, т.пл. 137–139°C. Спектр ИК (KBr), ν (cm⁻¹): 3071, 2945, 2624, 2855, 2193, 2173, 1648, 1539, 1515, 1487, 1456, 1434, 1399, 1376, 1329, 1311, 1267, 1212, 1161, 1036, 958, 856, 807, 723, 586, 576, 513. Спектр ЯМР ¹H (300 МГц, δ, м.д., J/Гц): 0.85 (т, 3H, (8')CH₃, J=6.9), 1.24 (уш. с, 10H, 5CH₂), 1.73 (уш. с, 2H, (2')CH₂), 4.02 (т, 2H, (1')CH₂, J=7.0), 5.68 (д, 1H, (2)CH, J=13.2), 7.27 (уш. с, 2H, (3,5)CH_{py}), 7.75 (д, 1H, (1)CH, J=13.2), 7.97 (д, 2H, (2,6)CH_{py}, J=6.9). Спектр ЯМР ¹³C (75 МГц, δ, м.д.): 14.37, 22.49, 25.94, 28.84, 28.95, 30.67, 31.59, 48.19, 57.29, 102.60, 119.38, 121.56, 140.75, 148.12, 152.99. Масс-спектр высокого разрешения (HRMS). Найдено m/z [M+H]⁺ 282.1966. Вычислено 282.1965 C₁₈H₂₃N₃ УФ-спектр (CH₂Cl₂), λ_{max}/нм (lgε): 486 (4.83).

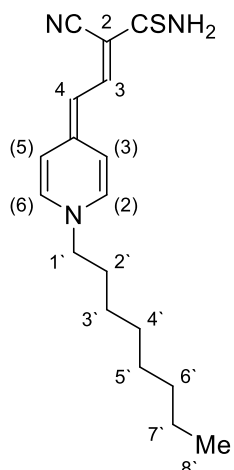
Этил 2-циано-4-(1-октилпиридин-4(1H)-илиден)бут-2-еноат 15h



Выход 71%, кристаллы красного цвета, т.пл. 131–133°C. Спектр ИК (KBr), ν (cm⁻¹): 3063, 2953, 2924, 2855, 2192, 1656, 1574, 1517, 1490, 1422, 1258, 1225, 1194, 1106, 1029, 946, 847, 822, 756. Спектр ЯМР ¹H (300 МГц, δ, м.д., J/Гц): 0.84 (т, 3H, (8')CH₃, J=6.5), 1.17-1.22 (м, 13H, 5CH₂, CO₂CH₂CH₃), 1.71-1.73 (м, 2H, (2')CH₂), 3.96-4.11 (м, 4H, (1')CH₂, CO₂CH₂CH₃), 5.64 (д, 1H, (4)CH, J=14.3), 7.09 (уш. с, 2H, (3,5)CH_{py}), 7.85 (д, 2H, (2,6)CH_{py}, J=7.0), 7.97 (д, 1H, (3)CH, J=14.3).

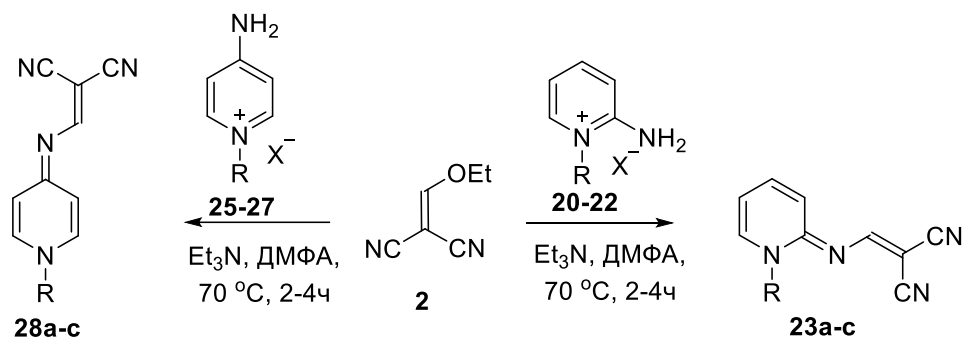
Спектр ЯМР ^{13}C (75 МГц, δ , м.д.): 14.35, 15.10, 22.49, 25.97, 28.87, 28.97, 30.70, 31.60, 57.03, 59.29, 75.04, 101.89, 120.71, 140.27, 146.26, 153.14, 166.58. Масс-спектр высокого разрешения (HRMS). Найдено m/z $[M+H]^+$ 329.2211. Вычислено 329.2224 $\text{C}_{20}\text{H}_{28}\text{N}_2\text{O}_2$ УФ-спектр (CH_2Cl_2), $\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$ ($\lg\epsilon$): 486 (4.71).

2-Циано-4-(1-октилпиридин-4(1H)-илиден)бут-2-ентиаамид **15i**



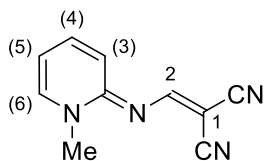
Выход 85%, кристаллы темно-красного цвета, т.пл. 142–143°C. Спектр ИК (KBr), ν (cm^{-1}): 3356, 3274, 3152, 2924, 2853, 2173, 1648, 1633, 1548, 1479, 1413, 1359, 1316, 1233, 1201, 1163, 1031, 962, 798, 758, 656. Спектр ЯМР ^1H (300 МГц, δ , м.д., $J/\text{Гц}$): 0.85 (т, 3H, (8') CH_3 , $J=5.9$), 1.24 (м, 10H, 5 CH_2), 1.73 (уш. с, 2H, (2') CH_2), 4.00 (т, 2H, (1') CH_2 , $J=7.1$), 5.66 (д, 1H, (4) CH , $J=14.0$), 7.18 (уш. с, 2H, (3,5) CH_{py}), 7.88-7.94 (м, 4H, (2,6) CH_{py} , NH_2), 8.25 (д, 1H, (3) CH , $J=14.0$). Спектр ЯМР ^{13}C (75 МГц, δ , м.д.): 14.38, 22.49, 25.98, 28.97, 30.68, 31.59, 57.17, 88.68, 103.26, 118.40, 120.75, 125.06, 129.95, 140.41, 143.76, 153.54, 190.66. Масс-спектр высокого разрешения (HRMS). Найдено m/z $[M+H]^+$ 316.1793. Вычислено 316.1842 $\text{C}_{18}\text{H}_{25}\text{N}_3\text{S}$ УФ-спектр (CH_2Cl_2), $\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$ ($\lg\epsilon$): 531 (4.62).

3.3. Синтез азамероцианиновых красителей



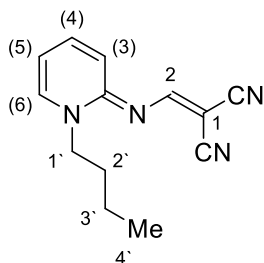
К раствору аминопиридиниевой соли (3 ммоль) в 3.0 мл ДМФА добавляют по каплям основания (4 ммоль, 0.55 мл) и этоксиметиленмалонитрила (6 ммоль, 0.73 г). Реакционную смесь перемешивают при нагревании (70 °C) в течение 2-4 ч. После реакцию смесь охлаждают и разбавляют небольшим количеством воды, выпавший осадок отфильтровывают и промывают водой (3x10 мл).

2-(((1-Метилпиридин-2(1H)-илиден)амино)метилен)малононитрил

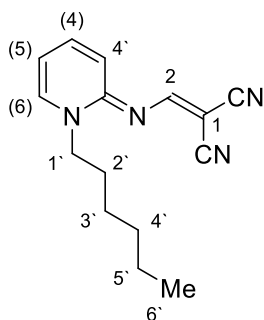
23a

Выход 75%, порошок желтого цвета, т.пл. 201-203 °С. Спектр ИК (KBr), ν (cm^{-1}): 3121, 3079, 3042, 2212, 2197, 1631, 1588, 1543, 1510, 1448, 1402, 1356, 1322, 1249, 1177, 1136, 1065, 951, 873, 767, 585. Спектр ЯМР ^1H (300 МГц, δ , м.д., $J/\text{Гц}$): 3.87 (с, 3H, NCH_3), 7.06 (т, 1H, (4) CH_{py} , $J=6.7$), 7.58 (д, 1H, (6) CH_{py} , $J=8.8$), 7.96 (т, 1H, (5) CH_{py} , $J=8.8$), 8.31 (д, 1H, (3) CH_{py} , $J=6.7$); 8.45 (с, 1H, CH). Спектр ЯМР ^{13}C (75 МГц, δ , м.д.): 41.79, 56.95, 115.57, 115.61, 116.83, 119.31, 142.70, 143.02, 164.40. Масс-спектр высокого разрешения (HRMS). Найдено m/z $[M+H]^+$ 185.0826. Вычислено 185.0822. $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_4$. УФ-спектр (CH_2Cl_2), $\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$ ($\lg \epsilon$): 387 (4.82).

2-(((1-Бутилпиридин-2(1H)-илиден)амино)метилен)малононитрил

23b

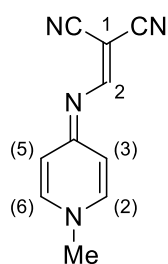
Выход 69%, порошок желтого цвета, т.пл. 83-85 °С. Спектр ИК (KBr), ν (cm^{-1}): 3087, 3044, 2963, 2935, 2862, 2213, 2202, 1630, 1582, 1518, 1502, 1456, 1408, 1318, 1299, 1202, 1157, 1145, 1085, 993, 943, 858, 764, 583. Спектр ЯМР ^1H (300 МГц, δ , м.д., $J/\text{Гц}$): 0.91 (т, 3H, (4') CH_3 , $J=7.3$), 1.06-1.50 (м, 2H, (3') CH_2); 1.72 (дд, 2H, (2') CH_2 , $J=14.6$, $J=7.3$); 4.36 (т, 2H, (1') CH_2 , $J=7.3$); 7.06 (т, 1H, (4) CH_{py} , $J=6.7$); 7.59 (д, 1H, (6) CH_{py} , $J=8.9$); 7.95 (т, 1H, (5) CH_{py} , $J=8.9$); 8.32 (д, 1H, (3) CH_{py} , $J=6.7$); 8.47 (с, 1H, CH). Спектр ЯМР ^{13}C (75 МГц, δ , м.д.): 13.85, 19.58, 31.24, 53.38, 57.01, 115.75, 115.81, 116.70, 119.29, 141.91, 142.95, 157.63, 164.39. Масс-спектр высокого разрешения (HRMS). Найдено m/z $[M+H]^+$ 227.1297. Вычислено 227.1291. $\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{N}_4$. УФ-спектр (CH_2Cl_2), $\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$ ($\lg \epsilon$): 391 (4.83).

2-(((1-Гексилпиридин-2(1H)-илиден)амино)метилен)малононитрил **23c**

Выход 63%, порошок желтого цвета, т.пл. 89-91 °С. Спектр ИК (KBr), ν (cm^{-1}): 3080, 3041, 2955, 2926, 2861, 2211, 2196, 1632, 1583, 1526, 1507, 1455, 1405, 1357, 1337, 1250, 1163, 1089, 992, 972, 874, 861, 763, 737, 585. Спектр ЯМР ^1H (300 МГц, δ , м.д., $J/\text{Гц}$): 0.85 (т, 3H, (6') CH_3 , $J=7.5$); 1.13-1.47 (м, 6H, 3 CH_2); 1.74 (дд, 2H, (2') CH_2 , $J=14.6$, $J=7.5$); 4.35 (т, 2H, (1') CH_2 , $J=7.5$); 7.06 (т, 1H, (4) CH_{py} , $J=6.7$); 7.60 (д, 1H, (6) CH_{py} , $J=8.8$); 7.95 (т, 1H, (5) CH_{py} , $J=8.8$); 8.32 (д, 1H, (3) CH_{py} , $J=6.7$); 8.47 (с, 1H, CH). Спектр ЯМР ^{13}C (75 МГц, δ , м.д.): 14.23, 22.41, 25.90, 29.17, 31.03, 53.59, 57.00, 115.77, 116.66, 119.30, 141.91, 142.96, 157.64, 164.36. Масс-спектр

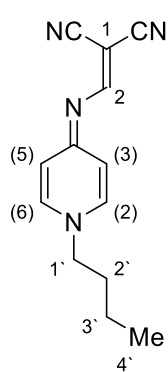
высокого разрешения (HRMS). Найдено m/z $[M+H]^+$ 255.1612. Вычислено 255.1604. $C_{15}H_{18}N_4$ УФ-спектр (CH_2Cl_2), λ_{max}/nm ($lg\epsilon$): 389 (4.69).

2-(((1-Метилпиридин-4(1H)-илиден)амино)метилен)малононитрил **28a**



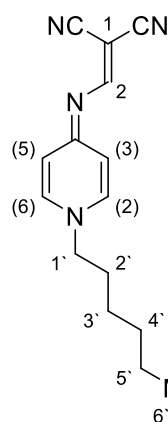
Выход 78%, порошок желтого цвета, т.пл. 221-223 °С. Спектр ИК (KBr), ν (cm^{-1}): 3142, 3079, 2905, 2202, 2185, 1651, 1544, 1508, 1423, 1394, 1330, 1251, 1215, 1188, 969, 844, 580. Спектр ЯМР 1H (300 МГц, δ , м.д., $J/Гц$): 3.96 (с, 3H, NCH_3), 7.24(д, 2H, (2,6) CH_{py} , $J=6.9$), 8.26 (д, 2H, (3,5) CH_{py} , $J=6.9$), 8.37 (с, 1H, CH). Спектр ЯМР ^{13}C (75 МГц, δ , м.д.): 45.19, 109.68, 116.78, 117.65, 120.09, 144.20, 164.15, 165.06. Масс-спектр высокого разрешения (HRMS). Найдено m/z $[M+H]^+$ 185.0826. Вычислено 185.0822. $C_{10}H_8N_4$. УФ-спектр (CH_2Cl_2), λ_{max}/nm ($lg\epsilon$): 405 (4.70).

2-(((1-Бутилпиридин-4(1H)-илиден)амино)метилен)малононитрил **28b**



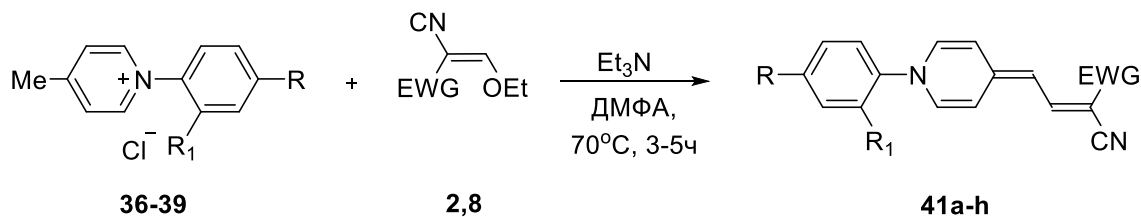
Выход 70%, порошок желтого цвета, т.пл. 154-156 °С. Спектр ИК (KBr), ν (cm^{-1}): 3137, 3093, 3068, 2955, 2932, 2873, 2209, 2189, 1647, 1547, 1523, 1497, 1391, 1322, 1250, 1174, 1024, 855, 817, 580. Спектр ЯМР 1H (300 МГц, δ , м.д., $J/Гц$): 0.90 (т, 3H, (4') CH_3 , $J=7.3$), 1.16-1.51 (м, 2H, (3') CH_2), 1.67-1.99 (м, 2H, (2') CH_2), 4.19 (т, 2H, (1') CH_2 , $J=7.2$), 7.25 (д, 2H, (2, 6) CH_{py} , $J=6.9$), 8.34 (д, 2H, (3, 5) CH_{py} , $J=6.9$), 8.39 (с, 1H, CH). Спектр ЯМР ^{13}C (75 МГц, δ , м.д.): 13.80, 19.23, 32.81, 57.67, 116.94, 117.56, 120.02, 143.31, 164.35, 165.13. Масс-спектр высокого разрешения (HRMS). Найдено m/z $[M+H]^+$ 227.1295. Вычислено 227.1291. $C_{13}H_{14}N_4$. УФ-спектр (CH_2Cl_2), λ_{max}/nm ($lg\epsilon$): 406 (4.81).

2-(((1-Гексилпиридин-4(1H)-илиден)амино)метилен)малононитрил **28c**



Выход 67%, порошок желтого цвета, т.пл. 109-111 °С. Спектр ИК (KBr), ν (cm^{-1}): 3068, 2957, 2927, 2867, 2202, 2198, 1648, 1548, 1511, 1459, 1338, 1214, 1193, 1180, 1036, 838, 599. Спектр ЯМР 1H (300 МГц, δ , м.д., $J/Гц$): 0.85 (т, 3H, (6') CH_3 , $J=7.6$), 1.12-1.44 (м, 6H, 3 CH_2), 1.73 (дд, 2H, (2') CH_2 , $J=14.5$, $J=7.6$), 4.32 (т, 2H, (1') CH_2 , $J=7.5$), 7.26 (д, 2H, (2,6) CH_{py} , $J=6.7$), 8.35 (д, 2H, (3,5) CH_{py} , $J=6.7$), 8.41 (с, 1H, CH). Спектр ЯМР ^{13}C (75 МГц, δ , м.д.): 14.26, 22.39, 25.85, 29.13, 31.01, 53.67, 57.05, 115.70, 116.61, 119.28, 141.97, 142.99, 157.61, 164.29. Масс-спектр высокого разрешения (HRMS). Найдено m/z $[M+H]^+$ 255.1605. Вычислено 255.1604. $C_{15}H_{18}N_4$. УФ-спектр (CH_2Cl_2), λ_{max}/nm ($lg\epsilon$): 405 (4.67).

3.4. Синтез мероцианиновых красителей на основе 1-*N*-арилзамещенных 4-метилипиридиниевых солей



К раствору 1-*N*-арил-4-метилпиридиниевой соли (3 ммоль) в 3.0 мл ДМФА добавляют по каплям основания (4 ммоль, 0.55 мл) и производного СН-кислоты (6 ммоль). Реакционную смесь перемешивают при нагревании (70°C) в течение 3-5 ч. После реакцию смесь охлаждают и разбавляют небольшим количеством воды, выпавший осадок отфильтровывают и промывают водой (3x10 мл).

2-(2-(1-Фенилпиридин-4(1*H*)-илиден)этилиден)малонитрил **41a**

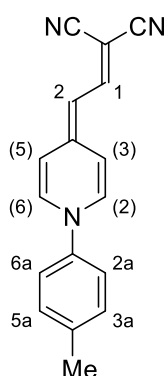
Выход 50 %, кристаллы оранжевого цвета, т.пл. 250-252 °С. Спектр ИК (KBr), ν (cm⁻¹): 3082, 3051, 2993, 2206, 2190, 1650, 1571, 1510, 1488, 1452, 1338, 1322, 1256, 1232, 1195, 1178, 1040, 1007, 837, 757, 592. Спектр ЯМР ¹H (300 МГц, δ , м.д., *J*/Гц): 5.81 (д, 1H, (2)CH, *J*=13.9), 7.05 (уш. с, 1H, СН_{py}), 7.45-7.81 (м, 5H, 5СН_{Ar}), 8.00 (д, 1H, (1)CH, *J*=13.9), 8.12-8.25 (м, 3H, 3СН_{py}). Спектр ЯМР ¹³C (75 МГц, δ , м.д.): 103.43, 114.63, 119.10, 120.59, 123.34, 129.31, 130.47, 138.69, 139.64, 142.64, 150.13, 152.14. Масс-спектр высокого разрешения (HRMS). Найдено *m/z* [*M*+*H*]⁺ 246.1038. Вычислено 246.1026. C₁₆H₁₁N₃. УФ-спектр (СН₂Сl₂), λ_{\max} /нм (lg ε): 504 (4.43).

Этил-2-циано-4-(1-фенилпиридин-4(1*H*)-илиден)бут-2-еноат **41b**

Выход 62 %, кристаллы бордового цвета, т.пл. 200-202 °С. Спектр ИК (KBr), ν (cm⁻¹): 3079, 2978, 2187, 1671, 1647, 1537, 1506, 1481, 1453, 1420, 1247, 1209, 1190, 1174, 1157, 1087, 1006, 859, 772, 757, 697. Спектр ЯМР ¹H (300 МГц, δ , м.д., *J*/Гц): 1.21 (т, 3H, СО₂СН₂СН₃, *J*=7.1), 4.11 (кв, 2H, СО₂СН₂СН₃, *J*=7.1), 5.74 (с, 1H, (4)CH, *J*=13.9), 6.98 (уш. с, 1H, СН_{py}), 7.30-7.77 (м, 6H, 5СН_{Ar}, СН_{py}), 7.99-8.20 (м, 3H, 2СН_{py}, (3)CH). Спектр ЯМР ¹³C (75 МГц, δ , м.д.): 15.01, 59.81, 102.75, 113.73, 118.96, 119.83, 123.08, 129.07, 130.50, 138.16, 138.84, 142.67, 147.81, 152.15. Масс-спектр высокого разрешения (HRMS).

Найдено m/z $[M+H]^+$ 293.1272. Вычислено 293.1285. $C_{18}H_{16}N_2O_2$. УФ-спектр (CH_2Cl_2), λ_{max}/nm ($lg \epsilon$): 508 (4.47).

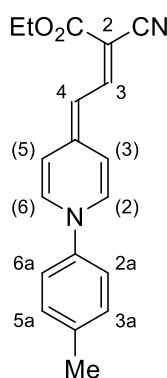
2-(2-(1-(Пара-толил)пиридин-4(1H)-илиден)этилиден)малононитрил **41c**



Выход 63 %, кристаллы оранжевого цвета, т.пл. 243-245 °С. Спектр ИК (KBr), ν (cm^{-1}): 3080, 3039, 2972, 2208, 2191, 1652, 1579, 1560, 1542, 1507, 1488, 1336, 1323, 1266, 1230, 1196, 1189, 1034, 1005, 838, 811, 579. Спектр ЯМР 1H (300 МГц, δ , м.д., $J/Гц$): 2.38 (с, 3H, CH_3), 5.80 (д, 1H, (2)CH, $J=14.1$), 7.10 (уш. с, 1H, CH_{pyr}), 7.37-7.62 (м, 5H, 4 CH_{Ar} , CH_{py}), 7.97 (д, 1H, (1)CH, $J=14.1$), 8.14 (д, 2H, 2 CH_{py} , $J=7.4$). Спектр ЯМР ^{13}C (75 МГц, δ , м.д.): 20.95, 103.35, 114.64, 118.57, 120.68, 123.12, 130.82, 138.67, 139.11, 140.36, 149.92, 152.40.

Масс-спектр высокого разрешения (HRMS). Найдено m/z $[M+H]^+$ 260.1181. Вычислено 260.1182. $C_{17}H_{13}N_3$. УФ-спектр (CH_2Cl_2), λ_{max}/nm ($lg \epsilon$): 505 (4.21).

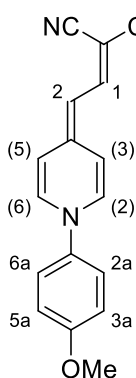
Этил 2-Циано-4-(1-(пара-толил)пиридин-4(1H)-илиден)бут-2-еноат **41d**



Выход 62 %, кристаллы малинового цвета, т.пл. 204-206 °С. Спектр ИК (KBr), ν (cm^{-1}): 3070, 2982, 2902, 2188, 1674, 1646, 1542, 1514, 1482, 1420, 1363, 1334, 1245, 1210, 1189, 1179, 1090, 1024, 1004, 953, 848, 836, 817, 758, 739. Спектр ЯМР 1H (300 МГц, δ , м.д., $J/Гц$): 1.21 (с, 3H, $CO_2CH_2CH_3$, $J=7.1$), 2.38 (с, 3H, CH_3), 4.1 (кв, 2H, $CO_2CH_2CH_3$, $J=7.1$), 5.77 (д, 1H, (4)CH, $J=14.2$), 6.98 (уш. с, 1H, CH_{py}), 7.39 (д, 2H, 2 CH_{Ar} , $J=8.5$), 7.52 (д, 2H, 2 CH_{Ar} , $J=8.5$), 8.01-8.12 (м, 4H, 3 CH_{py} , (3)CH). Спектр ЯМР ^{13}C (75 МГц, δ , м.д.):

15.02, 20.94, 59.76, 102.65, 113.69, 118.93, 119.91, 122.88, 130.85, 138.21, 138.85, 140.39, 147.45, 152.16, 166.10. Масс-спектр высокого разрешения (HRMS). Найдено m/z $[M+H]^+$ 307.1437. Вычислено 307.1441. $C_{19}H_{18}N_2O_2$. УФ-спектр (CH_2Cl_2), λ_{max}/nm ($lg \epsilon$): 507 (4.52).

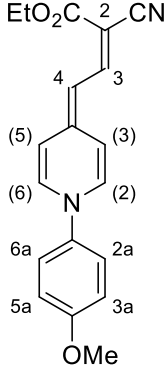
2-(2-(1-(4-Метоксифенил)пиридин-4(1H)-илиден)этилиден)малононитрил **41e**



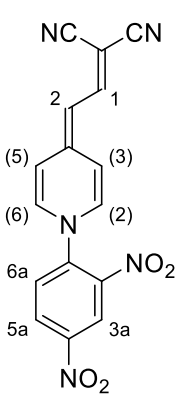
Выход 42%, кристаллы красного цвета, т.пл. >260 °С. Спектр ИК (KBr), ν (cm^{-1}): 3076, 3053, 2971, 2206, 2185, 1650, 1575, 1511, 1336, 1255, 1200, 1179, 1036, 1025, 952, 830, 808, 584, 571. Спектр ЯМР 1H (300 МГц, δ , м.д., $J/Гц$): 3.83 (с, 3H, OCH_3), 5.79 (д, 1H, (2)CH, $J=14.2$), 7.01-7.12 (м, 3H, 2 CH_{Ar} , CH_{py}), 7.59 (м, 3H, 2 CH_{Ar} , CH_{py}), 7.95 (д, 1H, (1)CH, $J=14.2$ Гц), 8.12 (д, 2H, CH_{py} , $J=7.1$). Спектр ЯМР ^{13}C (75 МГц, δ , м.д.): 56.16, 103.23, 115.47, 118.70, 120.81, 124.85, 135.94, 138.99, 139.45, 139.90,

149.66, 152.33, 159.92. Масс-спектр высокого разрешения (HRMS). Найдено $m/z [M+H]^+$ 276.1140. Вычислено 276.1131. $C_{17}H_{13}N_3O$. УФ-спектр (CH_2Cl_2), λ_{max} , нм ($\lg \epsilon$): 503 (4.47).

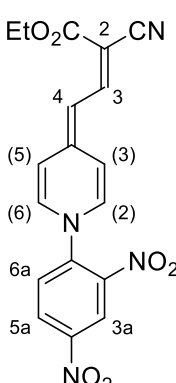
Этил 2-циано-4-(1-(4-метоксифенил)пиридин-4(1H)-илиден)бут-2-еноат 41f

 Выход 44%, кристаллы малинового цвета, т.пл. 191-193 °С. Спектр ИК (KBr), ν (cm^{-1}): 3072, 2978, 2933, 2903, 2187, 1665, 1647, 1544, 1508, 1481, 1418, 1331, 1245, 1212, 1191, 1171, 1093, 1036, 1016, 953, 835, 757, 738. Спектр ЯМР 1H (300 МГц, δ , м.д., $J/Гц$): 1.21 (т, 3H, $CO_2CH_2CH_3$, $J=7.1$), 3.82 (с, 3H, OCH_3), 4.10 (кв, 2H, $CO_2CH_2CH_3$, $J=7.1$), 5.76 (д, 1H, (4)CH, $J=14.2$), 6.97 (уш. с, 1H, CH_{py}), 7.12 (д, 2H, $2CH_{Ar}$, $J=9.0$), 7.36 (уш. с, 1H, CH_{py}), 7.56 (д, 2H, $2CH_{Ar}$, $J=9.0$), 7.98-8.11 (м, 3H, (3)CH, $2CH_{py}$). Спектр ЯМР ^{13}C (75 МГц, δ , м.д.): 15.04, 56.13, 59.70, 102.50, 115.50, 118.94, 120.04, 124.63, 135.98, 138.63, 139.25, 147.21, 152.16, 159.76, 166.17. Масс-спектр высокого разрешения (HRMS). Найдено $m/z [M+H]^+$ 323.1395. Вычислено 323.1390. $C_{19}H_{18}N_2O_3$. УФ-спектр (CH_2Cl_2), $\lambda_{max}/нм$ ($\lg \epsilon$): 508 (4.46).

2-(2-(1-(2,4-Динитрофенил)пиридин-4(1H)-илиден)этилиден)малонитрил 41g

 Выход 30%, кристаллы темно-фиолетового цвета, т.пл. 242-244 °С. Спектр ИК (KBr), ν (cm^{-1}): 3107, 3080, 2202, 1648, 1609, 1535, 1508, 1476, 1339, 1288, 1257, 1224, 1188, 1075, 1005, 931, 849, 835, 746, 580. Спектр ЯМР 1H (300 МГц, δ , м.д., $J/Гц$): 5.87 (д, 1H, (2)CH, $J=13.5$), 6.99 (д, 1H, CH_{py} , $J=6.2$), 7.93-8.20 (м, 4H, $3CH_{py}$, (1)CH), 8.76 (дд, 1H, CH_{Ar} , $J=8.7, 2.2$), 8.99 (д, 2H, $2CH_{Ar}$, $J=2.2$). Спектр ЯМР ^{13}C (75 МГц, δ , м.д.): 104.75, 113.69, 117.51, 118.33, 119.60, 122.23, 130.04, 131.73, 138.80, 139.56, 140.00, 143.87, 147.71, 151.85. Масс-спектр высокого разрешения (HRMS). Найдено $m/z [M+H]^+$ 336.0723. Вычислено 336.0727. $C_{16}H_9N_5O_4$. УФ-спектр (CH_2Cl_2), $\lambda_{max}/нм$ ($\lg \epsilon$): 472 (4.37), 500 (4.37).

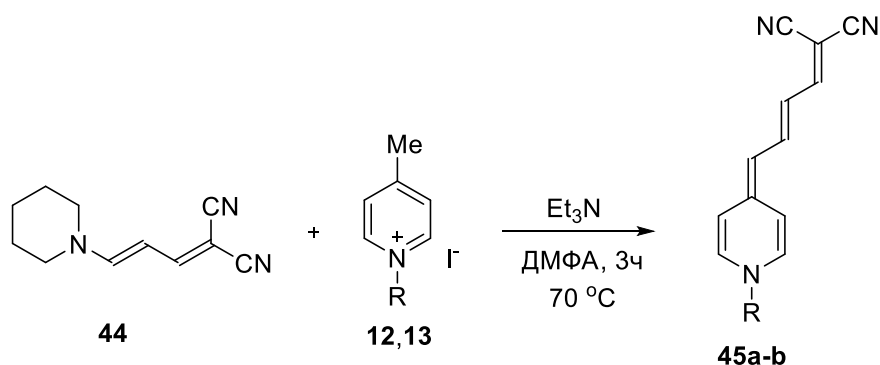
Этил 2-циано-4-(1-(2,4-динитрофенил)пиридин-4(1H)-илиден)бут-2-еноат 41h

 Выход 38%, кристаллы темно-фиолетового цвета, т.пл. 219-221 °С. Спектр ИК (KBr), ν (cm^{-1}): 3099, 3078, 2999, 2194, 1689, 1647, 1537, 1504, 1472, 1427, 1344, 1292, 1250, 1181, 1072, 1002, 850, 832, 758. Спектр ЯМР 1H (300 МГц, δ , м.д., $J/Гц$): 1.23 (т, 3H, $CO_2CH_2CH_3$, $J=7.0$), 4.14 (кв, 2H, $CO_2CH_2CH_3$, $J=7.0$), 5.84 (д, 1H, (4)CH, $J=13.8$), 6.90 (д, 1H, CH_{py} , $J=7.1$),

7.35 (д, 1H, CH_{py} , $J=7.1$), 7.70-7.86 (м, 2H, 2CH_{py}), 8.08-8.26 (м, 2H, CH_{Ar} , (3)CH), 8.74 (дд, 1H, CH_{Ar} , $J=8.8$, 2.4), 8.98 (д, 1H, CH_{Ar} , $J=2.4$). Спектр ЯМР ^{13}C (75 МГц, δ , м.д.): 14.90, 60.28, 104.43, 112.90, 118.15, 122.29, 129.96, 131.43, 137.87, 138.49, 140.15, 143.83, 147.40, 148.74, 151.03, 165.42. Масс-спектр высокого разрешения (HRMS). Найдено m/z $[M+H]^+$ 383.0979. Вычислено 383.0986. $\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{N}_4\text{O}_6$. УФ-спектр (CH_2Cl_2), $\lambda_{\text{max/нм}}$ ($\lg \epsilon$): 468 (4.27), 499 (4.24).

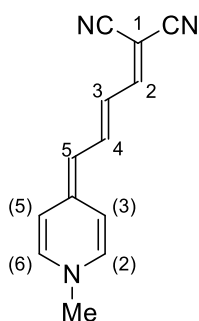
3.5. Синтез мероцианиновых красителей с увеличенной длиной полиеновой цепи

3.5.1. Синтез 2-(4-(1-Метилпиридин-4(1H)-илиден)-1-арилбут-2-енилиден)малононитрилов **45a-b**



К раствору 1-*N*-замещенной 4-алкилпиридиниевой соли **12, 13** (3 ммоль) в 10 мл ДМФА добавляют по каплям триэтиламина (4 ммоль, 0.55 мл), перемешивают 5 мин. и вносят соединения **44** (3 ммоль, 0.56 г). Реакционную смесь перемешивают в течение 3ч при 70 °С, после охлаждают и разбавляют водой (50 мл). Выпавший осадок отфильтровывают, промывают водой (3x10 мл).

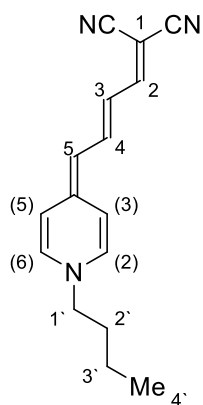
2-(4-(1-Метилпиридин-4(1H)-илиден)бут-2-ен-1-илиден)малононитрил **45a**



Выход 20%, кристаллы темно-синего цвета, т.пл. 220-222 °С. Спектр ИК (KBr), ν (cm^{-1}): 3070, 2884, 2192, 2167, 1650, 1570, 1561, 1501, 1397, 1319, 1291, 1245, 1183, 1156, 1035, 990, 910, 860, 842, 826, 803, 580, 486. Спектр ЯМР ^1H (300 МГц, δ , м.д., $J/\text{Гц}$): 3.83 (с, 3H, CH_3), 5.78-5.84 (м, 1H, (3)CH), 5.86 (д, 1H, (5)CH, $J=14.2$), 6.94 (д, 1H, (2)CH, $J=14.2$), 7.27 (д, 2H, 2CH_{py} , $J=7.0$), 7.55-7.63 (дд, 1H, (4)CH, $J=14.2$, 11.8), 7.99 (д, 2H, 2CH_{py} , $J=7.0$). Спектр ЯМР ^{13}C (75 МГц, δ , м.д.): 44.11, 109.15, 110.24, 117.53, 119.01, 121.21, 141.17, 145.85, 149.94, 152.46. Масс-спектр высокого разрешения (HRMS).

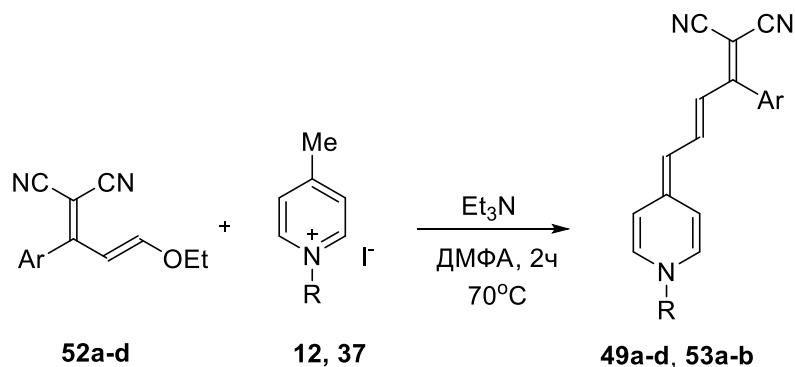
Найдено m/z $[M+H]^+$ 210.1017. Вычислено 210.1026. $C_{19}H_{15}N_3$. УФ-спектр (CH_2Cl_2), λ_{max}/HM ($lg \epsilon$): 592 (5.16).

2-(4-(1-Бутилпиридин-4(1H)-илиден)бут-2-ен-1-илиден)малонитрил **45b**



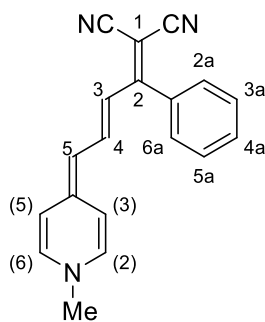
Выход 18%, кристаллы красно-фиолетового цвета, т.пл. 205-207 °С. Спектр ИК (KBr), ν (cm^{-1}): 3066, 2966, 2188, 2164, 1647, 1542, 1491, 1386, 1323, 1306, 1289, 1235, 1175, 1131, 1034, 991, 860, 614, 576. ЯМР 1H (300 МГц, δ , м.д., $J/Гц$): 0.85 (т, 3H, CH_3 , $J=7.3$), 1.22 (дк, 2H, (3') CH_2 , $J=14.8$, 7.3), 1.70 (кв, 2H, (2') CH_2 , $J=7.3$), 4.05 (т, 2H, (1') CH_2 , $J=7.3$), 5.76-5.86 (м, 2H, (3, 5)CH), 6.95 (д, 2H, (2)CH, $J=14.1$), 7.26 (д, 2H, $2CH_{py}$, $J=6.7$), 7.60 (дд, 1H, (4)CH, $J=14.1$, 12.0), 8.05 (д, 2H, $2CH_{py}$, $J=6.7$). Спектр ЯМР ^{13}C (75 МГц, δ , м.д.): 12.86, 18.30, 31.79, 56.61, 109.12, 110.40, 117.60, 118.90, 121.09, 140.27, 146.06, 150.23, 152.61. Масс-спектр высокого разрешения (HRMS). Найдено m/z $[M+H]^+$ 252.1493. Вычислено 252.1495. $C_{19}H_{14}FN_3$. УФ-спектр (CH_2Cl_2), λ_{max}/HM ($lg \epsilon$): 591 (5.12).

3.5.2. Синтез 2-(4-(1-метил)- и 2-(4-(1-фенилпиридин-4(1H)-илиден)-1-арилбут-2-енилиден)малонитрилов **49a-d** и **53a-b**



К раствору 1-*N*-замещенной 4-метилпиридиниевой соли **12, 37** (3 ммоль) в 1.5 мл ДМФА добавляют по каплям триэтиламин (4 ммоль, 0.55 мл) и производного СН-кислоты (6 ммоль). Реакционную смесь перемешивают в течение 2ч при 70 °С. После реакцию смесь охлаждают и разбавляют небольшим количеством воды, выпавший осадок отфильтровывают и промывают водой (3x10 мл). Чистый продукт выделяют колоночной хроматографией на Al_2O_3 , используя в качестве элюента смесь CH_2Cl_2 :ацетон (10:1).

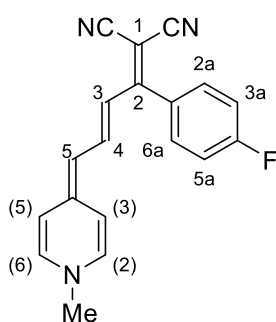
2-(4-(1-Метилпиридин-4(1H)-илиден)-1-фенилбут-2-енилиден)малононитрил **49a**



Выход 53%, кристаллы темно-синего цвета, т.пл. 267-269 °С. Спектр ИК (KBr), ν (cm⁻¹): 3063, 2942, 2183, 1646, 1554, 1532, 1486, 1467, 1394, 1350, 1308, 1244, 1166, 1030, 955, 860, 765. Спектр ЯМР ¹H (300 МГц, δ , м.д., J/Гц): 3.82 (с, 3H, CH₃), 5.99 (д, 1H, (5)CH, $J=14.0$), 6.15 (д, 1H, (3)CH, $J=12.3$), 6.91-6.99 (м, 3H, (4)CH, 2CH_{py}), 7.167.57 (м, 5H, 5CH_{Ar}), 7.92 (д, 2H, 2CH_{py}, $J=5.9$). Спектр ЯМР ¹³C (75 МГц, δ , м.д.): 45.05, 110.74, 111.21, 128.66, 129.21, 129.44, 137.19, 142.13, 143.06, 152.68, 161.35. Масс-спектр высокого разрешения (HRMS). Найдено m/z [M+H]⁺ 286.1338. Вычислено 286.1339. C₁₉H₁₅N₃. УФ-спектр (CH₂Cl₂), $\lambda_{\max}/\text{нм}$ (lg ϵ): 603 (5.14).

2-(1-(4-Фторфенил)-4-(1-метилпиридин-4(1H)-илиден)бут-2-енилиден)малононитриле

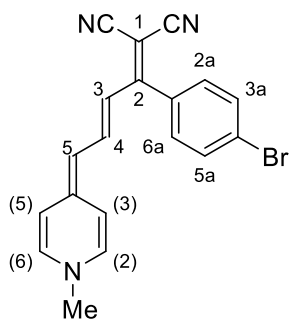
49b



Выход 48%, кристаллы фиолетового цвета, т.пл. 329-331 °С. Спектр ИК (KBr), ν (cm⁻¹): 3062, 2939, 2184, 2159, 1645, 1562, 1540, 1488, 1468, 1389, 1346, 1309, 1248, 1171, 1154, 1096, 1030, 963, 867, 838. ЯМР ¹H (300 МГц, δ , м.д., J/Гц): 3.84 (с, 3H, CH₃), 6.02 (д, 1H, (5)CH, $J=14.1$), 6.13 (д, 1H, (3)CH, $J=12.3$), 6.95 (дд, 1H, (4)CH, $J=14.1, 12.4$), 7.08 (д, 2H, 2CH_{py}, $J=7.0$), 7.30 (д, 4H, 4CH_{Ar}, $J=7.4$), 7.95 (д, 2H, 2CH_{py}, $J=7.0$). Спектр ЯМР ¹³C (75 МГц, δ , м.д.): 45.25, 110.81, 112.17, 115.57, 118.82, 126.65, 131.52, 131.63, 133.37, 142.22, 142.67, 145.71, 152.99, 159.22, 161.01, 164.26. Масс-спектр высокого разрешения (HRMS). Найдено m/z [M+H]⁺ 304.1240. Вычислено 304.1245. C₁₉H₁₄FN₃. УФ-спектр (CH₂Cl₂), $\lambda_{\max}/\text{нм}$ (lg ϵ): 602 (5.19).

2-(1-(4-Бромфенил)-4-(1-метилпиридин-4(1H)-илиден)бут-2-енилиден)малононитрил

49c

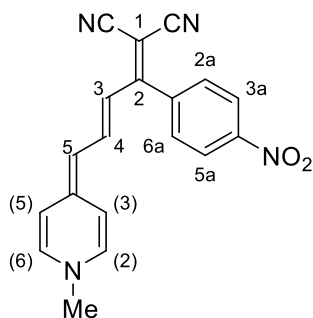


Выход 52%, кристаллы фиолетового цвета, т.пл. 363-365 °С. Спектр ИК (KBr), ν (cm⁻¹): 3058, 2921, 2193, 1645, 1569, 1560, 1534, 1489, 1474, 1397, 1348, 1311, 1232, 1168, 1032, 1011, 953, 819. Спектр ЯМР ¹H (300 МГц, δ , м.д., J/Гц): 3.83 (с, 3H, CH₃), 6.05 (д, 1H, (5)CH, $J=14.2$), 6.13 (д, 1H, (3)CH, $J=12.2$), 6.97 (дд, 1H, (4)CH, $J=14.2, 12.2$), 7.13 (д, 2H, 2CH_{py}, $J=7.0$), 7.22 (д, 2H, 2CH_{Ar}, $J=8.3$), 7.66 (д, 2H, 2CH_{Ar}, $J=8.3$), 7.98 (д, 2H, 2CH_{py}, $J=7.0$). Спектр ЯМР ¹³C (75 МГц, δ , м.д.):

45.21, 110.66, 112.17, 118.79, 122.55, 131.66, 131.75, 136.48, 142.32, 142.56, 152.85, 159.16. Масс-спектр высокого разрешения (HRMS). Найдено m/z $[M+H]^+$ 364.0416, 364.0434. Вычислено 364.0424, 364.0444. $C_{19}H_{14}BrN_3$. УФ-спектр (CH_2Cl_2), λ_{max}/nm ($lg \epsilon$): 605 (5.25).

2-(4-(1-Метилпиридин-4-(1H)-илиден)-1-(4-нитрофенил)бут-2-енилиден)малононитрил

49d

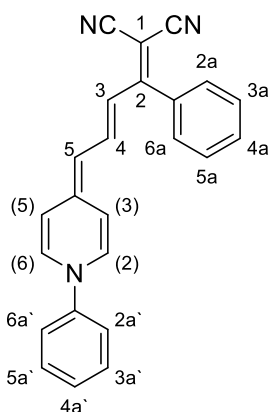


Выход 46%, кристаллы фиолетового цвета, т.пл. 380-382 °С

Спектр ИК (KBr), ν (cm^{-1}): 3062, 2939, 2184, 2159, 1645, 1562, 1540, 1488, 1468, 1389, 1346, 1309, 1248, 1171, 1154, 1096, 1030, 963, 867, 838. Спектр ЯМР 1H (300 МГц, δ , м.д., $J/Гц$): 3.88 (с, 3H, CH_3), 6.07-6.16 (м, 2H, (3,5)CH), 6.84-6.97 (м, 1H, (4)CH), 7.22 (д, 2H, $2CH_{py}$, $J=6.4$), 7.52-7.56 (м, 2H, $2CH_{Ar}$), 8.03 (д, 2H, $2CH_{py}$, $J=6.4$), 8.31 (м, 2H, $2CH_{Ar}$).

Спектр ЯМР ^{13}C (75 МГц, δ , м.д.): 45.36, 110.68, 113.17, 119.27, 123.94, 131.04, 142.07, 142.50, 144.48, 147.94, 153.03, 157.40. Масс-спектр высокого разрешения (HRMS). Найдено m/z $[M+H]^+$ 331.1190. Вычислено 331.1190. $C_{19}H_{14}N_4O_2$. УФ-спектр (CH_2Cl_2), λ_{max}/nm ($lg \epsilon$): 607 (5.24).

2-(1-Фенил-4-(1-фенилпиридин-4(1H)-илиден)бут-2-ен-1-илиден)малононитрил 53a

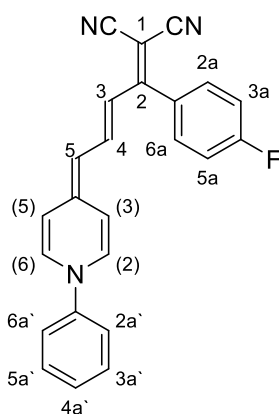


Выход 55%, кристаллы фиолетового цвета, т.пл. 265-267 °С. Спектр ИК (KBr), ν (cm^{-1}): 3057, 2189, 1644, 1551, 1521, 1459, 1403, 1353, 1318, 1302, 1237, 1165, 1154, 1124, 1038, 997, 969, 770, 695, 623.

Спектр ЯМР 1H (300 МГц, δ , м.д., $J/Гц$): 6.08 (д, 1H, (5)CH, $J=13.7$), 6.32 (д, 1H, (4)CH, $J=12.6$), 7.32 (дд, 3H, $2CH_{py}$, $J=6.5, 2.9$), 7.50-7.61 (м, 10H, $10CH_{Ar}$), 7.52-7.56 (м, 1H, (4)CH), 8.10 (д, 2H, $2CH_{py}$, $J=6.5$).

Спектр ЯМР ^{13}C (75 МГц, δ , м.д.): 110.43, 112.68, 122.73, 124.63, 126.42, 128.39, 128.93, 130.14, 138.71, 142.19, 144.34, 151.21, 164.05. Масс-спектр высокого разрешения (HRMS). Найдено m/z $[M+H]^+$ 348.1481. Вычислено 348.1495. $C_{24}H_{17}N_3$. УФ-спектр (CH_2Cl_2), λ_{max}/nm ($lg \epsilon$): 619 (4.91).

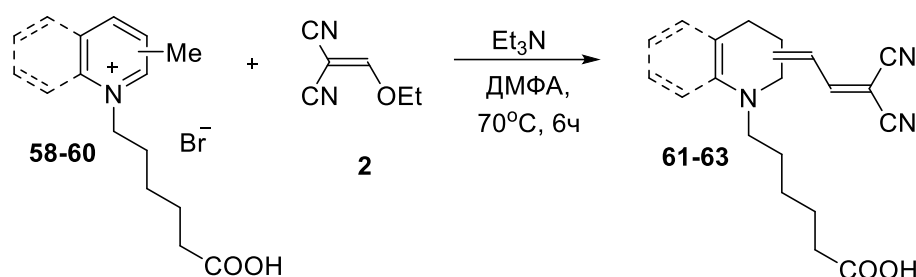
2-(1-Фенил-4-(1-фенилпиридин-4(1H)-илиден)бут-2-ен-1-илиден)малононитрил 53a



Выход 53%, кристаллы фиолетового цвета, т.пл. 274-276 °С. Спектр ИК (KBr), ν (cm^{-1}): 3067, 2799, 2188, 1641, 1547, 1520, 1483, 1459, 1407, 1391, 1350, 1316, 1294, 1246, 1169, 1152, 1040, 998, 972, 842, 806, 768, 726, 694, 608. Спектр ЯМР 1H (300 МГц, δ , м.д., $J/Гц$): 6.09 (д, 1H, (5)CH, $J=13.8$), 6.29 (д, 1H, (3)CH, $J=12.6$), 7.04 (д, 2H, $2CH_{py}$,

$J=7.2$), 7.33-7.36 (м, 4H, 4CH_{Ar}), 7.51-7.56 (м, 1H, (4)CH), 7.59-7.64 (м, 5H, 5CH_{Ar}), 8.11 (д, 2H, 2CH_{py}, $J=7.2$). Спектр ЯМР ¹³C (75 МГц, δ, м.д.): 111.21, 112.85, 115.53, 115.82, 122.99, 124.75, 126.70, 129.36, 130.42, 131.50, 132.72, 139.09, 142.39, 144.42, 151.83, 161.08, 162.58, 164.34. Масс-спектр высокого разрешения (HRMS). Найдено m/z $[M+H]^+$ 366.1395. Вычислено 366.1401. C₂₄H₁₆FN₃. УФ-спектр (CH₂Cl₂), λ_{max}/нм (lg ε): 619 (5.10).

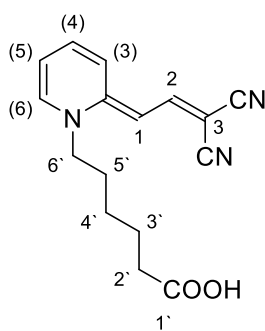
3.6. Синтез мероцианиновых красителей на основе *N*-карбоксихексилзамещенных азиниевых солей и этоксиметилиденмалонитрила



К раствору азиниевой соли (3 ммоль) в 1.5 мл ДМФА добавляют по каплям триэтиламин (12 ммоль, 1.66 мл) и производного СН-кислоты (6 ммоль). Реакционную смесь перемешивают в течение 6ч при 70°C. После реакцию смесь охлаждают и разбавляют 5%-ным раствором соляной кислоты до pH=3. Выпавший осадок отфильтровывают, промывают небольшим количеством воды (1x10 мл). Чистый продукт выделяют колоночной хроматографией на SiO₂, используя в качестве элюента смесь CH₂Cl₂:EtOH (100:1).

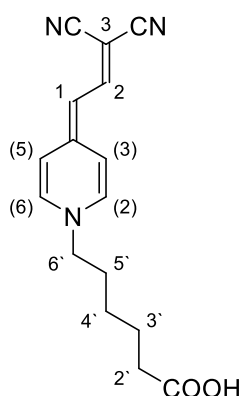
6`-(2-(3,3-Дицианоаллилиден)пиридин-2(1H)-ил)гексановая кислота

61



Выход 47%, кристаллы темно-желтого цвета, т.пл. 179-181°C. Спектр ИК (KBr), ν (см⁻¹): 3087, 3053, 2937, 2865, 2193, 2178, 1723, 1571, 1536, 1498, 1306, 1282, 1159, 796, 759. ЯМР ¹H (300 МГц, δ, м.д., J/Гц): 1.33 (дд, 2H, (2`)CH₂, $J=14.3$, 7.1), 1.55 (дт, 2H, (3`)CH₂, $J=14.5$, 7.1), 1.70-1.75 (м, 2H, (4`)CH₂), 2.22 (т, 2H, (5`)CH₂, $J=7.1$), 4.14 (т, 2H, (6`)CH₂, $J=7.1$), 5.55 (д, 1H, (1)CH, $J=13.8$), 6.87 (т, 1H, CH_{py}, $J=6.6$), 7.63 (т, 1H, CH_{py}, $J=7.7$), 7.88-7.95 (м, 2H, CH_{py}, (2)CH), 8.07 (д, 1H, CH_{py}, $J=6.6$), 12.02 (уш. с, 1H, OH). Спектр ЯМР ¹³C (75 МГц, δ, м.д.): 24.30, 25.73, 27.51, 33.89, 49.16, 55.35, 93.58, 115.44, 118.95, 121.07, 121.23, 138.60, 142.07, 149.53, 152.73, 174.67. Масс-спектр высокого разрешения (HRMS). Найдено m/z $[M+H]^+$ 284.1405. Вычислено 284.1394. C₁₆H₁₇N₃O₂. УФ-спектр (CH₂Cl₂), λ_{max}/нм (lg ε): 456 (4.49).

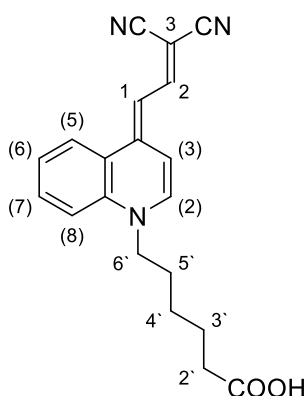
6`-(4-(3,3-Дицианоаллилиден)пиридин-1(4Н)-ил)гексановая кислота **62**



Выход 60%, кристаллы красно-фиолетового цвета, т.пл. 154-156°C. Спектр ИК (KBr), ν (cm⁻¹): 3069, 2942, 2859, 2187, 2167, 1705, 1647, 1555, 1486, 1308, 1274, 1173, 1037, 935, 847. ЯМР ¹H (300 МГц, δ , м.д., J/Γ): 1.19-1.28 (м, 2H, (2`)CH₂), 1.47-1.56 (м, 2H, (3`)CH₂), 1.70-1.79 (м, 2H, (4`)CH₂), 2.21 (т, 2H, (5`)CH₂, $J=7.1$), 4.03 (т, 2H, (6`)CH₂, $J=7.1$), 5.66 (д, 1H, (1)CH, $J=14.2$), 7.25 (уш. с, 2H, (3,5)CH_{py}), 7.74 (д, 1H, (2)CH, $J=14.2$), 7.97 (д, 2H, (2,6)CH_{py}), 12.00 (уш. с, 1H, OH). Спектр ЯМР ¹³C (75 МГц, δ , м.д.): 24.30, 25.46, 30.40, 33.89, 48.10,

57.12, 102.63, 119.42, 121.60, 140.73, 148.08, 152.99, 174.78. Масс-спектр высокого разрешения (HRMS). Найдено m/z $[M+H]^+$ 284.1400. Вычислено 284.1394. C₁₆H₁₇N₃O₂. УФ-спектр (CH₂Cl₂), $\lambda_{\max}/\text{нм}$ (lg ϵ): 486 (4.83).

6`-(4-(3,3-Дицианоаллилиден)хинолин-1(4Н)-ил)гексановая кислота **63**



Выход 58%, кристаллы фиолетового цвета, т.пл. 176-178°C. IR Спектр ИК (KBr), ν (cm⁻¹): 3095, 2928, 2197, 2185, 1717, 1701, 1622, 1526, 1473, 1390, 1333, 1283, 1220, 1159, 1049, 945, 823, 763. ЯМР ¹H (300 МГц, δ , м.д., J/Γ): 1.28-1.38 (м, 2H, (2`)CH₂), 1.53 (дт, 2H, (3`)CH₂, $J=14.3$, 7.0), 1.77 (дт, 2H, (4`)CH₂, $J=14.3$, 7.0), 2.22 (т, 2H, (5`)CH₂, $J=7.1$), 4.37 (т, 2H, (6`)CH₂, $J=7.1$), 6.43 (д, 1H, (1)CH, $J=13.5$), 7.42 (д, 1H, CH_{ar.}, $J=7.4$), 7.56 (т, 1H, CH_{ar.}, $J=7.4$), 7.80-7.90 (м, 2H, 2CH_{ar.}), 8.08 (д, 1H, CH_{ar.}, $J=7.4$), 8.16-8.21 (м, 2H,

CH_{ar.}, (2)CH). Масс-спектр высокого разрешения (HRMS). Найдено m/z $[M+H]^+$ 334.1552. Вычислено 334.1550. C₂₀H₁₉N₃O₂. УФ-спектр (CH₂Cl₂), $\lambda_{\max}/\text{нм}$ (lg ϵ): 511 (4.77), 543 (4.81).

4. ВЫВОДЫ

1. Разработаны удобные методы синтеза мероцианиновых красителей на основе производных цианоуксусной 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 тиаамидную 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.

5. СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Williams, G. C. H. Researches on chinoline and its homologues / G. C. H. Williams // *Trans. R. Soc. Edinburg* – 1857. – V. 21. – I. 3. – P. 377-401.
2. Mojzych, M. Synthesis of cyanine dyes / M. Mojzych, M. Henary // *Top. Heterocyc. Chem.* – 2008. – V. 14 – P. 1–9.
3. Shirinian, V. Z. Merocyanines: synthesis and application / V. Z. Shirinian, A. A. Shimkin // *Top. Heterocyc. Chem.* – 2008. – V. 14 – P. 75–105.
4. Кулинич, А. В. Мероцианиновые красители: синтез, строение, свойства / А. В. Кулинич, А. А. Ищенко // *Успехи химии* – 2009. – Т. 78. – № 2. – С. 151-175.
5. Mishra, A. Cyanines during the 1990s: A review / A. Mishra, R. K. Behera, P. K. Behera, B. K. Mishra, G. B. Behera // *Chem. Rev.* – 2000. – V. 100. – I. 6 – P. 1973-2011.
6. Ganeev, R. A. Characterization of nonlinear optical parameters of polymethine dyes / R. A. Ganeev, R. I. Tugushev, A. A. Ishchenko, N. A. Derevyanko, A. I. Ryasnyansky, T. Usmanov // *Appl. Phys. B.* – 2003. – V. 76. – I. 6 – P. 683-686.
7. Bach, G. Cyanine dyes and related compounds / G. Bach, S. Daehne // *In Rodd's Chemistry of Carbon Compounds. Vol. IVB. (Ed. M.Sainsbury). Elsevier, Amsterdam, 1997. – Ch. 15. – P. 383-481.*
8. Кулинич, А. В. Синтез и спектральные свойства мероцианиновых красителей на основе малонитрила / А. В. Кулинич, Н. А. Деревянко, А. А. Ищенко // *Изв. АН Сер. Хим.* – 2005. – № 12. – С. 2726-2735.
9. Кулинич, А. В. Синтез, структура и сольватохромизм мероцианиновых красителей на основе барбитуровой кислоты / А. В. Кулинич, Н. А. Деревянко, А. А. Ищенко // *Ж. Орг. Хим.* – 2006. – Т. 76. – № 9. – С. 1503-1520.
10. Wurthner, F. Merocyanine dyes containing imide functional groups: synthesis and studies on hydrogen bonding to melamine receptors / F. Wurthner, S. Yao. // *J. Org. Chem.* – 2003. – V. 68. – I. 23. – P. 8943-8949.
11. Kay, A. J. A simple, novel method for the preparation of polymer-tetherable, zwitterionic merocyanine NLO-chromophores / A. J. Kay, A. D. Woolhouse, G. J. Gainsford, T. G. Haskell, T. H. Barnes, I. T. McKinnie, C. P. Wyss. // *J. Mater. Chem.* – 2001. – V. 11. – I. 4. – P. 996-1002.

12. Kay, A. J. Simple zwitterionic merocyanines as potential NLO-chromophores / A. J. Kay, A. D. Woolhouse, G. J. Gainsford, T. G. Haskell, C. P. Wyss, S. M. Gifén, I. T. McKinnie, T. H. Barnes. // *J. Mater. Chem.* – 2001. – V. 11. – I. 9. – P. 2271-2281.
13. Wurthner, F. DMF in acetic anhydride: a useful reagent for multiple-component synthesis of merocyanine dyes / F. Wurthner // *Synthesis* – 1999. – I. 12. – P. 2103-2113.
14. Shandura, M. P. Anionic, cationic and merocyanine polymethine dyes based on dipyrromethene core / M. P. Shandura, V. P. Yakubovskiy, Y. V. Zatsikha, O. D. Kachkovskiy, Y. M. Poronik, Y. P. Kovtun // *Dyes Pigm.* – 2013. – V. 98. – I. 1. – P. 113-118.
15. Reidlinger, C. Structure-color correlations of penta- and heptamethines: Syntheses with nitriles XCIV / C. Reidlinger, R. Dworzak, W. M. F. Fabian, H. Junek // *Dyes Pigm.* – 1994. – V. 24. – I. 3. – P. 185-204.
16. Shigemitsu, Y. Synthesis and electronic spectra of novel merocyanine dyes bearing a maleimide ring incorporated into the methine chains / Y. Shigemitsu, M. Sugimoto, S. Itonaga, K. Komiya, Y. Tominaga // *Dyes Pigm.* – 2003. – V. 56. – I. 2. – P. 167-179.
17. Liu Q. The synthesis, spectroscopic properties and crystal structures of some rhodanine merocyanine dyes for optical recording with a blue diode laser / Q. Liu, L.-Y. Wang, Y.-L. Fu, X.-H. Zhang // *Dyes Pigm.* – 2011. – V. 91. – I. 3. – P. 370-377.
18. Toutchkine, A. Simple one-pot preparation of water-soluble, cysteine-reactive cyanine and merocyanine dyes for biological imaging / A. Toutchkine, D.-V. Nguyen, K. M. Hahn // *Bioconjugate Chem.* – 2007. – V. 18. – I. 4. – P. 1344-1348.
19. Toutchkine, A. Solvent-sensitive dyes to report protein conformational changes in living cells / A. Toutchkine, V. Kraynov, K. Hahn // *J. Am. Chem. Soc.* – 2003. – V. 125. – I. 14. – P. 4132-4145.
20. MacNevin, C. J. Environment-sensing merocyanine dyes for live cell imaging applications / C. J. MacNevin, D. Gremyachinskiy, C.-W. Hsu, L. Li, M. Rougie, T. T. Davis, K. M. Hahn // *Bioconjugate Chem.* – 2013. – V. 24. – I. 2. – P. 215-223.
21. Krasnaya, Zh. A. Synthesis and photonics of polyfunctional conjugated polyenes / Zh. A. Krasnaya, A. S. Tatikolov // *Russ. Chem. Bull. Int. Ed.* – 2003. – V. 52. – I. 8. – P. 1641-1666.

22. Shvedova, L. A. Spectral and fluorescent properties of cross-conjugated ω, ω' -bisaminopolyenes containing pyran or dihydropyridine cycle with acceptor groups of different structures / L. A. Shvedova, A. S. Tatikolov, Zh. A. Krasnaya // High Energy Chem. – 2015. – V. 49. – I. 5. – P. 322–327.
23. Krasnaya, Zh. A. Synthesis and conformations of cross-conjugated polyenes containing heterocyclic moieties with diverse structures / Zh. A. Krasnaya, V. V. Kachala, S. G. Zlotin // Mendeleev Commun. – 2014. – V. 24. – I. 6. – P. 377–379.
24. Krasnaya, Zh. A. Reactions of β -dimethylaminoacrolein aминаl and 3-dimethylamino-1,1,3-trimethoxypropane with alkylidenemalononitriles / Zh. A. Krasnaya, E. O. Tret'yakova, S. G. Zlotin // Mendeleev Commun. – 2006. – V. 16. – I. 6. – P. 326–327.
25. Krasnaya, Zh. A. Synthesis of conjugated polynitriles by the reactions of β -dimethylaminoacrolein aминаl and 1-dimethylamino-1,3,3-trimethoxypropane with 2-dicyanomethylene-4,5,5-trimethyl-3-cyano-2,5-dihydrofuran / Zh. A. Krasnaya, E. O. Tret'yakova, V. V. Kachala, S. G. Zlotin // Mendeleev Commun. – 2007. – V. 17. – I. 6. – P. 349–351.
26. Красная, Ж. А. Реакции аминаля β -диметиламиноакролеина и 3-диметиламино-1,1,3-триметоксипропана с 3-(дицианометилиден)индан-1оном и 1,3-бис(дицианометилиден)инданом / Ж. А. Красная, Е. О. Третьякова, С. Г. Злотин // Изв. АН Сер. Химич. – 2007. – № 11. – С. 2182—2185.
27. Красная, Ж. А. Протонирование и алкилирование кросс-конъюгатов ω, ω' -бис(диметиламино)кетонов (кетоцианинов), содержащих пиперидиновый цикл и синтез соответствующих трипентакарбоцианиновых красителей / Ж. А. Красная, Е. О. Третьякова, В. В. Качала, С. Г. Злотин // Изв. АН Сер. Химич. – 2010. – № 4. – С. 796—803.
28. Красная, Ж. А. Синтез и свойства кросс-конъюгатов ω, ω' -бис-диметиламинокетонов и динитрилов с *N*-ацетил- и *N*-бензилпиперидиновыми циклами / Ж. А. Красная, Е. О. Третьякова, В. В. Качала, С. Г. Злотин // Изв. АН Сер. Химич. – 2011. – № 10. – С. 1978—1983.
29. Красная, Ж. А. Синтез, спектральные свойства и конформация нелинейных кросс-конъюгатов полиенов, содержащих пирановый или дигидропиперидиновый фрагменты / Ж. А. Красная, Е. О. Дорофеева, В. В. Качала, А. С. Татиколов, С. Г. Злотин // Изв. АН Сер. Химич. – 2013. – № 9. – P. 2012—2022.

30. Popov, S. V. Synthesis, structure, and spectra of merocyanines prepared from anionic polymethine dyes / S. V. Popov, Yu. L. Slominsky, M. L. Dekhtyar, A. B. Rozhenko // *Dyes Pigm.* – 1992. – V.18. – I. 2. – P. 151-162.
31. Voitenko, Z. Newly substituted pentamethine merocyanines. Part 1: Synthesis, physical properties, and synthetic applications / Z. Voitenko, M. R. Mazieres, M. Sanchez, J. G. Wolf // *Tetrahedron* – 2001. – V. 57. – I. 6. – P. 1059-1066.
32. Reidlinger, C. Fischer's base as an electron donor for new penta- and heptamethines / C. Reidlinger, R. Dworzak, H. Junek // *Dyes Pigm.* – 2000. – V. 44. – I. 3. – P. 219-226.
33. Курдюкова, И. В. Синтез и спектральные свойства мероцианиновых красителей на основе тетранитрофлуорена и гетероциклов различной электронодонорности / И. В. Курдюкова, А. А. Ищенко, Н. А. Деревянко, Д. Д. Мысык // *Хим. Гетероцикл. Соед.* – 2013. – № 2. – С. 305–317.
34. Davidenko, N. A. Croconium dye as a sensitizer of photothermoplastic holographic media for the near-IR region / N. A. Davidenko, Yu. P. Get'manchuk, E. V. Mokrinskaya, L. N. Gumenyuk, V. A. Pavlov, N. G. Chuprina, N. N. Kuranda, S. V. Khutoryni, A. A. Ishchenko, N. A. Derevenko, A. V. Kulinich, V. V. Kurdyukov, L. I. Kostenko // *J. Opt. Technol.* – 2008. – V. 75. – I. 3. – P. 182-186.
35. Kulinich, A. V. Electronic structure and solvatochromism of merocyanines based on *N,N*-diethylthiobarbituric acid / A. V. Kulinich, N. A. Derevyanko, A. A. Ishchenko // *J. Photochem. Photobiol. A: Chemistry* – 2007. – V. 188. – I. 2-3. – P. 207–217.
36. Ikeda, S. Hybridization-sensitive fluorescence control in the near-infrared wavelength range / S. Ikeda, H. Yanagisawa, A. Nakamura, D. O. Wang, M. Yuki, A. Okamoto // *Org. Biomol. Chem.* – 2011. – V. 9. – I. 11. – P. 4199–4204.
37. Vasilev, A. A. Assembly of new merocyanine chromophores with a 1,8-naphthalimide core by a new method for the synthesis of the methine function / A. A. Vasilev, S. Balushev, D. Cheshmedzhieva, S. Ilieva, O. D. Castano, J. J. Vaquero, S. E. Angelova, K. Landfester // *Aust. J. Chem.* – 2015. – V. 68. – I. 9. – P. 1399–1408.
38. Krasnaya, Zh. A. Synthesis of thiacyanine dyes containing coumarin moieties at benzothiazole rings / Zh. A. Krasnaya, V. A. Kuz'min, L. V. Litvinkova, E. O. Dorofeeva, S. G. Zlotin // *Mendeleev Commun.* – 2013. – V. 23. – I. 4. – P. 212–214.

39. Seo, K. D. Coumarin dyes containing low-band-gap chromophores for dye-sensitised solar cells / K. D. Seo, H. M. Song, M. J. Lee, M. Pastore, C. Anselmi, F. De Angelis, M. K. Nazeeruddin, M. Graetzel, H. K. Kim // *Dyes Pigm.* – 2011. – V. 90. – I. 3. – P. 304-310.
40. Nakatsuji, S. Novel photo-responsive organic spin systems: preparation and properties of norbornadienes and spiropyrans with TEMPO radical substituents / S. Nakatsuji, Y. Ogawa, S. Takeuchi, H. Akutsu, J. Yamada, A. Naito, K. Sudo, N. Yasuoka // *J. Chem. Soc. Perkin Trans.* – 2000. – V. 2. – I. 9. – P. 1969-1975.
41. Polishchuk, V. D- π -A- π -D dyes with a 1,3,2-dioxaborine cycle in the polymethine chain: efficient long-wavelength fluorophores / V. Polishchuk, M. Stanko, A. Kulinich, M. Shandura // *Eur. J. Org. Chem.* – 2018. – I. 2. – P. 240–246.
42. Bahr, J. L. Photoswitched singlet energy transfer in a porphyrin-spiropyran dyad / J. L. Bahr, G. Kodis, L. de la Garza, S. Lin, A. L. Moore, T. A. Moore, D. Gust // *J. Am. Chem. Soc.* – 2001. – V. 123. – I. 29. – P. 7124-7133.
43. Wang, H. Fluorene, pyrene, and thiophene-based donor-acceptor asymmetric small molecules for solution-processable memory performance / H. Wang, P.-Y. Gu, H. Li, J.-H. He, J. Jiang, Y. Ji, Y. Li, Q. Xu, J.-M. Lu // *Dyes Pigm.* – 2018. – V. 151. – P. 28-34.
44. Rodriguez-Perez, L. Heptamethine cyanine dyes in the design of photoactive carbon nanomaterials / L. Rodriguez-Perez, C. Villegas, M. A. Herranz, J. L. Delgado, N. Martin // *ACS Omega* – 2017. – V. 2. – I. 12. – P. 9164-9170.
45. Bount P.-A. Near IR nonlinear absorbing chromophores with optical limiting properties at telecommunication wavelengths / P.-A. Bouit, G. Wetzel, G. Berginc, B. Loiseaux, L. Toupet, P. Feneyrou, Y. Bretonniere, K. Kamada, O. Maury, C. Andraud. // *Chem. Mater.* – 2007. – V. 19. – I. 22. – P. 5325–5335.
46. Bouit, P.-A. Efficient utilization of higher-lying excited states to trigger charge-transfer events / P.-A. Bouit, F. Spanig, G. Kuzmanich, E. Krokos, C. Oelsner, M. A. Garcia-Garibay, J. L. Delgado, N. Martín, D. M. Guldi // *Chem. Eur. J.* – 2010. – V. 16. – 31. – P. 9638 – 9645.
47. Viteva, L. Synthesis and photophysical properties of some rigidized hepta- and nonamethine mono- and bis(merocyanines): ring-opening of quaternized 2-methylbenzothiazole / L. Viteva, T. Gospodova, J. Rashkova, I. Abrahams, I.

- Timtcheva, S. Simova, M. R. Mazieres, J. G. Wolf // *Eur. J. Org. Chem.* – 2007. – I. 19. – P. 3102-3114.
48. El-Mekawy, R. E. Thiocarbamoyl in synthesis of the absorbent bismono- and dimethine-cyanine dyes incorporating porphyrin, thiazoles, thiazolones, thiadiazoles, pyrazoles and pyrazolones / R. E. El-Mekawy, A. A. Fadda // *RSC Adv.* – 2017. – V. 7. – I. 86. – P. 54706-54716.
49. Lu, L. Exciton and charge-transfer interactions in nonconjugated merocyanine dye dimers: novel solvatochromic behavior for tethered bichromophores and excimers / L. Lu, R. J. Lachicotte, T. L. Penner, J. Perlstein, D. G. Whitten // *J. Am. Chem. Soc.* – 1999. – V. 121. – I. 36. – P. 8146-8156.
50. Shindy, H. A. Novel carbocyanine and bis-carbocyanine dyes: synthesis, visible spectra studies, solvatochromism and halochromism / H. A. Shindy, M. M. Goma, N. A. Harb // *Chemistry International* – 2016. – V. 2. – I. 4. – P. 222-231.
51. Domagalska, B. W. O-Trimethylsilylenol ethers as versatile building blocks in a modular preparation of polyenic backbone / B. W. Domagalska, L. Syper, K. A. Wilk // *Tetrahedron* – 2004. – V. 60. – I. 8. – P. 1931-1939.
52. Viteva, L. Organometallics in cyanine chemistry - synthesis, reactivity and photophysical properties of some heptamethine merocyanine dyes / L. Viteva, T. Gospodova, Y. Stefanovsky, K. Petrova, I. Timtcheva, M.-R. Mazieres, J.-G. Wolf // *Eur. J. Org. Chem.* – 2004. – I. 2. – P. 385-394.
53. Kimura T. Preparation and optical and electrochemical properties of diphtalocyanine linked with a TTF unit / T. Kimura, S. Sasaki, S. Nakajo // *Heterocycles* – 2017. – V. 95. – I. 2. – P.1159-1167.
54. Dahne, S. Color and constitution: one hundred years of research / S. Dahne // *Science* – 1978. – V. 199. – I. 4334. – P. 1163-1167.
55. Dekhtyar, M. Polyenic/polymethinic relationships for donor-acceptor substituted stilbenoids: structural, electronic and spectroscopic aspects / M. Dekhtyar, W. Rettig // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2001. – V. 3. – I. 9. – P. 1602-1610.
56. Reichardt, C. Chiral polymethine dyes: a remarkable but forgotten conjugated π -system / C. Reichardt // *J. Phys. Org. Chem.* – 1995. – V. 8. – I. 12. – P. 761-773.

57. Brooker, L. G. S. Color and constitution. XI. Anhydronium bases of *p*-hydroxystyryl dyes as solvent polarity indicators / L. G. S. Brooker, G. H. Keyes, D. W. Heseltine // *J. Am. Chem. Soc.* – 1951. – V. 73. – I. 11. – P. 5350-5356.
58. Киприянов, А. И. Цвет и строение цианиновых красителей. Избранные труды / А. И. Киприянов // К.: Наукова думка, Киев, 1979. – 666 С.
59. Lawrentz, U. Donor-acceptor oligoenes with a locked all-*trans* conformation: synthesis and linear and nonlinear optical properties / U. Lawrentz, W. Grahn, K. Lukaszuk, C. Klein, R. Wortmann, A. Feldner, D. Scherer // *Chem. Eur. J.* – 2002. – V. 8. – I. 7. – P. 1573-1590.
60. Alias, S. Iminium salts of ω -dithiafulvenylpolyenals: an easy entry to the corresponding aldehydes and doubly proaromatic nonlinear optic-phores / S. Alias, R. Andreu, M. J. Blesa, M. A. Cerdan, S. Franco, J. Garin, C. Lopez, J. Orduna, J. Sanz, R. Alicante, B. Villacampa, M. Allain // *J. Org. Chem.* – 2008. – V. 73. – I. 15. – P. 5890-5898.
61. Kang, H. Ultralarge hyperpolarizability twisted π -electron system electro-optic chromophores: synthesis, solid-state and solution-phase structural characteristics, electronic structures, linear and nonlinear optical properties, and computational studies / H. Kang, A. Facchetti, H. Jiang, E. Cariati, S. Righetto, R. Ugo, C. Zuccaccia, A. Macchioni, C. L. Stern, Z. Liu, S.-T. Ho, E. C. Brown, M. A. Ratner, T. J. Marks // *J. Am. Chem. Soc.* – 2007. – V. 129. – I. 15. – P. 3267-3286.
62. Lohr, A. Synthesis of merocyanine dye nanorods: the importance of solvent, kinetic and thermodynamic control, and steric effects on self-assembly / A. Lohr, T. Gress, M. Deppisch, M. Knoll, F. Wurthner // *Synthesis* – 2007. – I. 19. – P. 3073-3082.
63. Курдюкова, И. В. Синтез и спектральные свойства мероцианиновых красителей на основе полинитрофлюоренов / И. В. Курдюкова, А. А. Ищенко, Д. Д. Мысык // *Ж. Общ. Хим.* – 2013. – Т. 83. – № 7. – С. 1079-1106.
64. Bhuiyan, M. D. H. Synthesis, linear & non linear optical (NLO) properties of some indoline based chromophores / M. D. H. Bhuiyan, M. Ashraf, A. Teshome, G. J. Gainsford, A. J. Kay, I. Asselberghs, K. Clays // *Dyes Pigm.* – 2011. – V. 89. – I. 2. – P. 177-187.
65. Teran, N. B. Twisted thiophene-based chromophores with enhanced intramolecular charge transfer for cooperative amplification of third-order optical nonlinearity / N. B.

- Teran, G. S. He, A. Baev, Y. Shi, M. T. Swihart, P. N. Prasad, T. J. Marks, J. R. Reynolds // *J. Am. Chem. Soc.* – 2016. – V. 138. – I. 22. – P. 6975–6984.
66. Shindy, H. A. Synthesis, photosensitization and antimicrobial activity evaluation of some novel merocyanine dyes / H. A. Shindy, A. K. Khalafalla, M. M. Goma, A. H. Eed // *Chemistry International* – 2016. – V. 2. – I. 3. – P. 114-120.
67. Medhat, M. Characterization of the physical properties of azo merocyanine dyes in different solvents and concentrations / M. Medhat, S. Y. El-Zaiat, F. M. A. Altalbawy, H. M. Saleh // *Optik* – 2017. – V. 149. – P. 104–112.
68. Shindy, H. A. Structure and solvent effects on the electronic transitions of some novel furo/pyrazole cyanine dyes / H. A. Shindy // *Dyes Pigm.* – 2018. – V. 149. – P. 783–788.
69. Kulinich, A. V. Synthesis and spectral properties of cyanine dyes-derivatives of 10,10-dimethyl-7,8,9,10-tetrahydro-6*H*-pyrido[1,2-*a*]indolium / A. V. Kulinich, N. A. Derevyanko, A. A. Ishchenko // *J. Photochem. Photobiol. A* – 2008. – V. 198. – I. 2-3. – P. 119-125.
70. Kulinich, A. V. Electronic structure and solvatochromism of merocyanines: NMR spectroscopic point of view / A. V. Kulinich, A. A. Ishchenko, U. M. Groth // *Spectrochim. Acta Part A* – 2007. – V. 68. – I. 1. – P. 6-14.
71. Reichardt, C. Solvatochromic dyes as solvent polarity indicators / C. Reichardt // *Chem. Rev.* – 1994. – V. 94. – I. 8. – P. 2319-2358.
72. Shindy, H. A. Synthesis, absorption characteristics and solvatochromism of some novel heterocyclic cyanine dyes / H. A. Shindy // *Color. Technol.* – 2007. – V. 123. – I. 5. – P. 298–305.
73. Svetlichnyi, V. A. Nonlinear optical characteristics and lasing ability of merocyanine dyes having different solvatochromic behavior / V. A. Svetlichnyi, A. A. Ishchenko, E. A. Vaitulevich, N. A. Derevyanko, A. V. Kulinich // *Optics Comm.* – 2008. – V. 281. – I. 24. – P. 6072–6079.
74. Kulinich, A. V. Merocyanines based on 1,3-indanedione: electronic structure and solvatochromism / A. V. Kulinich, N. A. Derevyanko, E. K. Mikitenko, A. A. Ishchenko // *J. Phys. Org. Chem.* – 2011. – V. 24. – I. 8. – P. 732-742.

75. Cha, S. Negative solvatochromism of merocyanine dyes: application as water content probes for organic solvents / S. Cha, M. G. Choi, H. R. Jeon, S.-K. Chang // *Sensors and Actuators B* – 2011. – V. 157. – I. 1. – P. 14–18.
76. Kurdyukova, I. V. Synthesis and spectral properties of merocyanine dyes based on fluorene and its derivatives / I. V. Kurdyukova, N. A. Derevyanko, A. A. Ishchenko, D. D. Mysyk // *Russ. J. Gen. Chem.* – 2012. – V. 82. – I. 4. – P. 703–719.
77. Ooyama, Y. Specific solvatochromism of D- π -A type pyridinium dyes bearing various counter anions in halogenated solvents / Y. Ooyama, Y. Oda, T. Mizumo, J. Ohshita // *Tetrahedron* – 2013. – V. 69. – I. 6. – P. 1755-1760.
78. Abdel-Halim, S. T. Absorption, fluorescence, and semiempirical ASED-MO studies on a typical Brooker's merocyanine dye / S. T. Abdel-Halim, M. K. Awad // *J. Mol. Struct.* – 2005. – V. 754. – I. 1-3. – P. 16-24.
79. Citterio, D. Molecular design, characterization, and application of multiinformation dyes for optical chemical sensing IV. Multiinformation dyes with extended spectral sensitivity in the near-infrared spectral range / D. Citterio, T. Kawada, J. Yagi, T. Ishigaki, H. Hisamoto, S.-I. Sasaki, K. Suzuki // *Analytica Chimica Acta* – 2003. – V. 482. – I. 1. – P. 19–28.
80. Abdel-Halim, S. T. Solvatochromism, molecular and electronic structures of *trans* and *cis* isomers of a typical styryl pyridinium cyanine dye / S. T. Abdel-Halim, M. K. Awad // *J. Mol. Struct.* – 2009. – V. 920. – I. 1-3. – P. 332–341.
81. Awad, M. K. Mechanism of water attacking on Brooker's merocyanine dye and its effect on the molecular and electronic structures: theoretical study / M. K. Awad, S. T. Abdel-Halim // *Bull. Chem. Soc. Jpn.* – 2006. – V. 79. – I. 6. – P. 838-844.
82. Morley, J. O. Fundamental studies on Brooker's merocyanine / J. O. Morley, R. M. Morley, R. Docherty, M. H. Charlton // *J. Am. Chem. Soc.* – 1997. – V. 119. – I. 42. – P. 10192-10202.
83. Kulinich, A. V. Structure and fluorescent properties of merocyanines based on *N,N*-diethylthiobarbituric acid / A. V. Kulinich, N. A. Derevyanko, A. A. Ishchenko, S. L. Bondarev, V. N. Knyukshto // *J. Photochem. Photobiol. A: Chemistry* – 2008. – V. 197. – I. 1. – P. 40-49.

84. Laia, C. A. T. Solvatochromism and thermochromism of the electronic spectra of an indocarbocyanine dye / C. A. T. Laia, S. M. B. Costa // *J. Mol. Struct.* – 2001. – V. 565-566. – P. 83-86.
85. Cegielski, R. Effect of substituents on the thermochromism of stilbazolium merocyanines incorporated in epoxy resin / R. Cegielski, M. Niedbalska // *J. Mol. Struct.* – 2013. – V. 1034. – P. 95-100.
86. Kumar, R. S. Solvent effect on the thermochromism of new betaine dyes / R. S. Kumar, J. Jeong, N. Mergu, W. Oh, Y.-A. Son // *Dyes Pigm.* – 2017. – V. 136. – P. 458-466.
87. Bublitz, G. U. Stark spectroscopy of donor/acceptor substituted polyenes / G. U. Bublitz, R. Ortiz, S. R. Marder, S. G. Boxer // *J. Am. Chem. Soc.* – 1997. – V. 119. – I. 14. – P. 3365-3376.
88. Martins, C. T. Thermosolvatochromism of merocyanine polarity indicators in pure and aqueous solvents: relevance of solvent lipophilicity / C. T. Martins, M. S. Lima, O. A. El Seoud // *J. Org. Chem.* – 2006. – V. 71. – I. 24. – P. 9068-9079.
89. Ищенко, А. А. Термохромизм и термофлюорохромизм мероцианиновых красителей с положительной сольватохромией / А. А. Ищенко, А. В. Кулинич, С. Л. Бондарев, В. Н. Кнюкшто, А. А. Турбан // *Оптика и спектроскопия* – 2006. – Т. 101. – № 1. – С. 95-103.
90. Lord, S. J. A photoactivatable push-pull fluorophore for single-molecule imaging in live cells / S. J. Lord, N. R. Conley, H. D. Lee, R. Samuel, N. Liu, R. J. Twieg, W. E. Moerner // *J. Am. Chem. Soc.* – 2008. – V. 130. – I. 29. – P. 9204-9205.
91. Schmidt, J. Synthesis, optical properties, and LFER analysis of solvent-dependent binding constants of Hamilton-receptor-connected merocyanine chromophores / J. Schmidt, R. Schmidt, F. Wurthner // *J. Org. Chem.* – 2008. – V. 73. – I. 16. – P. 6355-6362.
92. Garcia-Acosta, B. Discrimination between ω -amino acids with chromogenic acyclic tripodal receptors functionalized with stilbazolium dyes / B. Garcia-Acosta, R. Martinez-Manez, J. V. Ros-Lis, F. Sancenon, J. Soto // *Tetrahedron Lett.* – 2008. – V. 49. – I. 12. – P. 1997-2001.
93. Zimmermann-Dimer, L. M. Chromogenic anionic chemosensors based on protonated merocyanine solvatochromic dyes: influence of the medium on the quantitative and

- naked-eye selective detection of anionic species / L. M. Zimmermann-Dimer, V. G. Machado // *Dyes Pigm.* – 2008. – V. 82. – I. 2. – P. 187-195.
94. Zhang, X. H. Synthesis, spectral properties of cell-permeant dimethine cyanine dyes and their application as fluorescent probes in living cell imaging and flow cytometry / X. H. Zhang, Q. Liu, H. J. Shi, L. Y. Wang, Y. L. Fu, X. C. Wei, L. F. Yang // *Dyes Pigm.* – 2014. – V. 100. – P. 232-240.
95. Chen, L. Cyanide ion colorimetric chemosensor based on protonated merocyanine in EtOH / L. Chen, H. Nie, G. Zhang, F. Gong, Y. Yang, C. Gong, Q. Tang, K. Xiao // *Tetrahedron Lett.* – 2014. – V. 55. – I. 19. – P. 3017-3023.
96. Kurutos, A. Novel asymmetric monomethine cyanine dyes derived from sulfobetaine benzothiazolium moiety as potential fluorescent dyes for non-covalent labeling of DNA / A. Kurutos, O. Ryzhova, V. Trusova, U. Tarabara, G. Gorbenko, N. Gadjev, T. Deligeorgiev // *Dyes Pigm.* – 2016. – V. 130. – P. 122-128.
97. Karlsson, J. K. G. Cyanine dyes as ratiometric fluorescence standards for the far-red spectral region / J. K. G. Karlsson, O. J. Woodford, H. Mustrup, A. Harriman // *Photochem. Photobiol. Sci.* – 2018. – V. 17. – I. 1. – P. 99-106.
98. Garcia, A. Photo-, thermally, and pH-responsive microgels / A. Garcia, M. Marquez, T. Cai, R. Rosario, Z. Hu, D. Gust, M. Hayes, S. A. Vail, C.-D. Park // *Langmuir* – 2007. – V. 23. – I. 1. – P. 224-229.
99. Liu, Q. An OFF–ON–OFF type of pH fluorescent sensor: benzo[*c,d*]indole-based dimethine cyanine dye-synthesis, spectral properties and density functional theory studies / Q. Liu, X. H. Su, L. Y. Wang, W. Sun, Y. B. Lei, Z. Y. Wen // *J. Luminescence* – 2014. – V. 154. – P. 124-130.
100. Carreon, J. R. Cyanine dye conjugates as probes for live cell imaging / J. R. Carreon, K. M. Stewart, K. P. Mahon Jr., S. Shin, S. O. Kelley // *Bioorg. Med. Chem. Lett.* – 2007. – V. 17. – I. 18. – P. 5182–5185.
101. Xin, J. *In vivo* gastric cancer targeting and imaging using novel symmetric cyanine dye-conjugated GX1 peptide probes / J. Xin, X. Zhang, J. Liang, L. Xia, J. Yin, Y. Nie, K. Wu, J. Tian // *Bioconjugate Chem.* – 2013. – V. 24. – I. 7. – P. 1134-1143.
102. Zhang, C. A near-infrared fluorescent heptamethine indocyanine dye with preferential tumor accumulation for *in vivo* imaging / C. Zhang, T. Liu, Y. Su, S. Luo, Y. Zhu, X.

- Tan, S. Fan, L. Zhang, Y. Zhou, T. Cheng, C. Shi // *Biomaterials* – 2010. – V. 31. – I. 25. – P. 6612-6617.
103. Zhang, C. Sentinel lymph node mapping by a near-infrared fluorescent heptamethine dye / C. Zhang, S. Wang, J. Xiao, X. Tan, Y. Zhu, Y. Su, T. Cheng, C. Shi // *Biomaterials* – 2010. – V. 31. – I. 7. – P. 1911-1917.
104. Shi, C. Review on near-infrared heptamethine cyanine dyes as theranostic agents for tumor imaging, targeting, and photodynamic therapy / C. Shi, J. B. Wu, D. Panc // *J. Biomed. Optics* – 2016. – V. 21. – I. 5. – P. 050901.
105. Ebert, B. Cyanine dyes as contrast agents for near-infrared imaging *in vivo*: acute tolerance, pharmacokinetics, and fluorescence imaging / B. Ebert, U. Sukowski, B. Riefke, K. Lichac // *J. Biomed. Optics* – 2011. – V. 16. – I. 6. – P. 066003.
106. Zhang , Y. Novel cancer-targeting SPECT/NIRF dual-modality imaging probe ^{99m}Tc-PC-1007: synthesis and biological evaluation / Y. Zhang , L. Xiao, K. Popovic, X. Xie, M. D. Chordia, L. W. K. Chung, M. B. Williams, W. Yue, D. Pan / *Bioorg. Med. Chem. Lett.* – 2013. – V. 23. – I. 23. – P. 6350–6354.
107. Yang, X. Near IR heptamethine cyanine dye–mediated cancer imaging / X. Yang, C. Shi, R. Tong, W. Qian, H. E. Zhau, R. Wang, G. Zhu, J. Cheng, V. W. Yang, T. Cheng, M. Henary, L. Streckowski, L. W. K. Chung // *Clin. Cancer Res.* – 2010. – V. 16. – I. 10. – P. 2833-2844.
108. Толбин, А. Ю. Би- и полиядерные фталоцианины: синтез и исследование физико-химических свойств / А. Ю. Толбин, Л. Г. Томилова, Н. С. Зефирова // *Успехи химии* – 2008. – Т. 77. – №. 5. – С. 460-475.
109. Калашников, В. В. Тетрабензотриазпорфирины: синтез, свойства, применение / В. В. Калашников, В. Е. Пушкарев, Л. Г. Томилова // *Успехи химии* – 2014. – Т. 83. – №. 7. – С. 657-675.
110. Sakamoto, K. Syntheses and functional properties of phthalocyanines / K. Sakamoto, E. Ohno-Okumura // *Materials* – 2009. – V. 2. – I. 3. – P. 1127-1179.
111. Oluwole, D. O. Evaluation of the photophysical properties and photodynamic therapy activity of nanoconjugates of zinc phthalocyanine linked to glutathione capped Au and Au₃Ag₁ nanoparticles / D. O. Oluwole, S. L. Manoto, R. Malabi, C. Maphanga, S. Ombinda-Lemboumba, P. Mthunzi-Kufa, T. Nyokong // *Dyes Pigm.* – 2018. – V. 150. – P. 139–150.

112. Zhang, X. New conjugated *meso*-tetrathienylporphyrin-cored derivatives as two-photon photosensitizers for singlet oxygen generation / X. Zhang, S. Abid, L. Shi, Z. Sun, O. Mongin, M. Blanchard-Desce, F. Paul, C. O. Paul-Roth // *Dyes Pigm.* – 2018. – V. 153. – P. 248–255.
113. .Bartolomeu, A. A Multicomponent reactions mediated by NbCl₅ for the synthesis of phthalonitrile-quinoline dyads: methodology, scope, mechanistic insights and applications in phthalocyanine synthesis / A. de A. Bartolomeu, T. J. Brocksom, L. C. da Silva Filho, K. T. de Oliveira // *Dyes Pigm.* – 2018. – V. 151. – P. 391–402.
114. Onoe, S. Investigation of cyanine dyes for *in vivo* optical imaging of altered mitochondrial membrane potential in tumors / S. Onoe, T. Temma, Y. Shimizu, M. Ono, H. Saji // *Cancer Medicine* – 2014. – V. 3. – I. 4. – P. 775–786.
115. Luo, S. A review of NIR dyes in cancer targeting and imaging / S. Luo, E. Zhang, Y. Su, T. Cheng, C. Shi // *Biomaterials* – 2011. – V. 32. – I. 29. – P. 7127-7138.
116. Schweitzer, C. Physical mechanisms of generation and deactivation of singlet oxygen / C. Schweitzer, R. Schmidt // *Chem. Rev.* – 2003. – V. 103. – I. 5. – P. 1685-1758.
117. Beltes, C. Antimicrobial photodynamic therapy using indocyanine green and near-infrared diode laser in reducing *Enterococcus faecalis* / C. Beltes, H. Sakkas, N. Economides, C. Papadopoulou // *Photodiagnosis and Photodynamic Therapy* – 2017. – V. 17. – P. 5–8.
118. Lambert, C. Highly substituted azulene dyes as multifunctional NLO and electron-transfer compounds / C. Lambert, G. Noll, M. Zabel, F. Hampel, E. Schmalzlin, C. Brauchle, K. Meerholz // *Chem. Eur. J.* – 2003. – V. 9. – I. 17. – P. 4232-4239.
119. Li, Q. Solid-phase synthesis of styryl dyes and their application as amyloid sensors / Q. Li, J.-S. Lee, C. Ha, C. B. Park, G. Yang, W. B. Gan, Y.-T. Chang // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2004. – V. 43. – I. 46. – P. 6331-6335.
120. Suzuki, Y. Efficient nonlinear optical properties of dyes confined in interlayer nanospaces of clay minerals / Y. Suzuki, Y. Tenma, Y. Nishioka, J. Kawamata // *Chem. Asian J.* – 2012. – V. 7. – I. 6. – P. 1170-1179.
121. Cho, M. J. Recent progress in second-order nonlinear optical polymers and dendrimers / M. J. Cho, D. H. Choi, P. A. Sullivan, A. J. P. Akelaitis, L. R. Dalton // *Progress in Polymer Science* – 2008. – V. 33. – I. 11. – P. 1013–1058.

122. Miao, J.-T. The third-order nonlinear optical properties of charge flowable trimethine cyanine with quinolone groups / J.-T. Miao, X.-Z. Wu, R. Sun, Y.-L. Song, J.-F. Ge // *Dyes Pigm.* – 2014. – V. 105. – P. 41-46.
123. Han, P. Third-order nonlinear optical properties of cyanine dyes with click chemistry modification / P. Han, D. Wang, H. Gao, J. Zhang, Y. Xing, Z. Yang, H. Cao, W. He // *Dyes Pigm.* – 2018. – V. 149. – P. 8-15.
124. Jin, F. Investigation of two-photon absorption properties in new A–D–A compounds emitting blue and yellow fluorescence / F. Jin, Z.-B. Cai, J.-Q. Huang, S.-L. Li, Y.-P. Tian // *J. Mol. Structure* – 2015. – V. 1093. – P. 33-38.
125. Akchurin, I. O. Novel push-pull fluorescent dyes - 7-(diethylamino)furo- and thieno[3,2-*c*]coumarins derivatives: structure, electronic spectra and TD-DFT study / I. O. Akchurin, A. I. Yakhutina, A. Y. Bochkov, N. P. Solovjova, M. G. Medvedev, V. F. Traven // *J. Mol. Structure* – 2018. – V. 1160. – P. 215-221.
126. Gan, X. Triphenylamine isophorone derivatives with two photon absorption: photophysical property, DFT study and bio-imaging / X. Gan, Y. Wang, X. Ge, W. Li, X. Zhang, W. Zhu, H. Zhou, J. Wu, Y. Tian // *Dyes Pigm.* – 2015. – V. 120. – P. 65-73.
127. Zhou, H. Three new five-coordinated mercury (II) dyes: structure and enhanced two-photon absorption / H. Zhou, F. Zhou, P. Wu, Z. Zheng, Z. Yu, Y. Chen, Y. Tu, L. Kong, J. Wu, Y. Tian // *Dyes Pigm.* – 2011. – V. 91. – I. 2. – P. 237-247.
128. Jedrzejewska, B. One- and two-photon-induced isomerization of styryl compounds possessing A- π -A' structure / B. Jedrzejewska, M. Gordel, J. Szeremeta, M. A. Kaczorowska, M. Jozefowicz, M. Samoc // *Dyes Pigm.* – 2016. – V. 132. – P. 237-247.
129. Bliznyuka, V. N. Photovoltaic cells based on ternary P3HT:PCBM:polymethine dye active layer transparent in the visible range of light / V. N. Bliznyuka, J. Gasiorowski, A. A. Ishchenko, G. V. Bulavko, M. Rahaman, K. Hingerl, D. R.T. Zahn, N. S. Sariciftci // *Appl. Surface Sci.* – 2016. – V. 389. – P. 419-427.
130. Jenatsch, S. Visible light-emitting host-guest electrochemical cells using cyanine dyes / S. Jenatsch, L. Wang, N. Leclaire, E. Hack R. Steim, S. B. Anantharaman, J. Heier, B. Ruhstaller, L. Penninck, F. Nuesch, R. Hany // *Organic Electronics* – 2017. – V. 48. – P. 77-84.

131. Wang, L. Cyanine dye polyelectrolytes for organic bilayer solar cells / L. Wang, C. Hinderling, S. Jenatsch, F. Nuesch, D. Rentsch, R. Steim, H. Zhang, R. Hany // *Polymer* – 2014. – V. 55. – I. 15. – P. 3195-3201.
132. Davidenko, N. A. Near-infrared photosensitive composites with electron conductivity / N. A. Davidenko, N. A. Derevyanko, A. A. Ishchenko, A. V. Kulinich, N. G. Spitsyna, A. S. Lobach, S. L. Studzinskii // *High Energy Chemistry* – 2006. – V. 40. – I. 5. – P. 336-340.
133. Liess, A. Organic thin film transistors based on highly dipolar donor–acceptor polymethine dyes / A. Liess, L. Huang, A. Arjona-Esteban, A. Lv, M. Gsanger, V. Stepanenko, M. Stolte, F. Wurthner // *Adv. Funct. Mater.* – 2014. – V. 25. – I. 1. – P. 44-57.
134. Prakash, K. Facile synthesis of b-functionalized “push-pull” Zn(II) porphyrins for DSSC applications / K. Prakash, S. Manchanda, V. Sudhakar, N. Sharma, M. Sankar, K. Krishnamoorthy // *Dyes Pigm.* – 2017. – V. 147. – P. 56-66.
135. Cheng, H. Organic dyes containing indolodithienopyrrole unit for dye-sensitized solar cells / H. Cheng, Y. Wu, J. Su, Z. Wang, R. P. Ghimire, M. Liang, Z. Sun, S. Xue // *Dyes Pigm.* – 2018. – V. 149. – P. 16-24.
136. Wei, H. Synthesis and properties of organic sensitizers bearing asymmetric double donor- π -acceptor chains for dye sensitized solar cells / H. Wei, J. Shen, Y. Liu, T. Huang, Q. Zhang, J. Zhao, X. Zhao // *Dyes Pigm.* – 2018. – V. 149. – P. 789-795.
137. Ghann, W. Photophysical properties of near-IR cyanine dyes and their application as photosensitizers in dye-sensitized solar cells / W. Ghann, H. Kang, E. Emerson, J. Oh, T. Chavez-Gil, F. Nesbitt, R. Williams, J. Uddin // *Inorganica Chimica Acta* – 2017. – V. 467. – P. 123-131.
138. Lee, H. Co-sensitization of metal free organic dyes in flexible dye sensitized solar cells / H. Lee, J. Kim, D. Y. Kim, Y. Seo // *Organic Electronics* – 2018. – V. 52. – P. 103-109.
139. Li, G. Efficient structural modification of triphenylamine-based organic dyes for dye-sensitized solar cells / G. Li, K.-J. Jiang, Y.-F. Li, S.-L. Li, L.-M. Yang // *J. Phys. Chem. C* – 2008. – V. 112. – I. 30. – P. 11591-11599.
140. Yen, Y.-S. Pyrrole-based organic dyes for dye-sensitized solar cells / Y.-S. Yen, Y.-C. Hsu, J. T. Lin, C.-W. Chang, C.-P. Hsu, D.-J. Yin // *J. Phys. Chem. C* – 2008. – V. 112. – I. 32. – P. 12557-12567.

141. Matsui, M. The use of indoline dyes in a zinc oxide dye-sensitized solar cell / M. Matsui, A. Ito, M. Kotani, Y. Kubota, K. Funabiki, J. Jin, T. Yoshida, H. Minoura, H. Miura // *Dyes Pigm.* – 2009. – V. 80. – I. 2. – P. 233-238.
142. Zhang, D. Photosensitization of nanocrystalline TiO₂ electrodes by squarylium cyanine incorporated with a ruthenium bipyridyl complex / D. Zhang, W. Wang, Y. Liu, X. Xiao, W. Zhao, B. Zhang, Y. Cao // *J. Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* – 2000. – V. 135. – I. 2-3. – P. 235-240.
143. Zhang, M.-D. Two dimethoxyphenylamine-substituted carbazole derivatives as hole-transporting materials for efficient inorganic-organic hybrid perovskite solar cells / M.-D. Zhang, B.-H. Zheng, Q.-F. Zhuang, C.-Y. Huang, H. Cao, M.-D. Chen, B. Wang // *Dyes Pigm.* – 2017. – V. 146. – P. 589-595.
144. Das, S. Heat-induced voltage generation in hexadecyl merocyanine dye-probed planar lipid membranes / S. Das, R. Basu, A. Ghose, M. Minch, P. Nandy // *Dyes Pigm.* – 1995. – V. 27. – I. 4. – P. 333-338.
145. Citterio, D. Chromogenic betaine lariats for highly selective calcium ion sensing in aqueous environment / D. Citterio, M. Omagari, T. Kawada, S. Sasaki, Y. Suzuki, K. Suzuki // *Anal. Chim. Acta.* – 2004. – V. 504. – I. 2. – P. 227-234.
146. Schmitz, A. C. NIR-sensitized photoinitiated radical polymerization and proton Generation with cyanines and LED / A. C. Schmitz, A. Halbhuber, D. Keil, B. Strehmel // *Progress Org. Coatings* – 2016. – V. 100. – P. 32-46.
147. Lenz, M. O. Quenching of triplet state formation by electron transfer for merocyanine/TiO₂ systems / M. O. Lenz, J. Wachtveitl // *J. Phys. Chem. C* – 2008. – V. 112. – I. 31. – P. 11973-11977.
148. Kwak, G. 2D- π -A type pyran-based dye derivatives: photophysical properties related to intramolecular charge transfer and their electroluminescence application / G. Kwak, S. Wang, M.-S. Choi, H. Kim, K.-H. Choi, Y.-S. Han, Y. Hur, S.-H. Kim // *Dyes Pigm.* – 2008. – V. 78. – I. 1. – P. 25-33.
149. Dempsey, G. T. Photoswitching mechanism of cyanine dyes / G. T. Dempsey, M. Bates, W. E. Kowtoniuk, D. R. Liu, R. Y. Tsien, X. Zhuang // *J. Am. Chem. Soc.* – 2009. – V. 131. – I. 51. – P. 18192-18193.
150. Samat, A. Thermochromism of organic compounds / A. Samat, V. Lokshin // *Organic Photochromic and Thermochromic Compounds* – 1998. – V. 2. – P. 415-466.

151. Helmy, S. Photochromic and thermochromic heterocycles / S. Helmy, J. R. de Alaniz // *Adv. Heterocycle Chem.* – 2015. – V. 117. – P. 131-177.
152. Dworzak, R. Syntheses with nitriles. Part 96: Colorformers based on pyrazolomalononitriles - synthesis, properties and structure-color relationships / R. Dworzak, W. M. F. Fabian, P. Biza, M. Weikmann, H. Junek // *Dyes Pigm.* – 1995. – V. 28. – I. 4. – P. 297-315.
153. Davidenko, N. A. Influence of the sign of solvatochromism of merocyanines on their photoelectric properties in polymer films / N. A. Davidenko, N. A. Derevyanko, A. A. Ishchenko, A. V. Kulinich, D. A. Melenevskii // *J. Appl. Spectr.* – 2004. – V. 71. – I. 5. – P. 641-647.
154. Davidenko, N. A. Electric and photoconductivity of polymer composites containing heteropolynuclear M(II)/Cr(III) complexes in the presence of additives with different electron donor–acceptor properties / N. A. Davidenko, V. N. Kokozay, O. V. Nesterova, V. V. Semenaka, S. V. Dekhtyarenko, N. G. Spitsyna, A. S. Lobach, L. I. Kostenko, G. V. Markin // *High Energy Chem.* – 2008. – V. 42. – I. 3. – P. 227-231.
155. Strell, M. Polymethin-Farbstoffe II. Über Malocyanine / M. Strell, W. B. Braunburck, L. Reithmayr // *Justus Liebigs Annalen der Chemie* – 1954. – V. 587. – I. 3. – P. 195-204.
156. Kakehi, A. Preparation of new nitrogen-bridged heterocycles. 39. One-pot synthesis of 2*H*-pyrano[3,2-*a*]indolizin-2-one derivatives / A. Kakehi, S. Ito, K. Matsubara // *Bull. Chem. Soc. Jpn.* – 1995. – V. 68. – I. 8. – P. 2409-2415.
157. Kakehi, A. Facile synthesis of 1-alkyl-2- and 4-allylidenkdihydropyridine derivatives / A. Kakehi, S. Ito, T. Funahashi, N. Ogasawara // *Chem. Lett.* – 1975. – V. 4. – I. 9. – P. 919-922.
158. Tominaga, Y. Heterocyclic ketenethioacetal derivatives. IX. Reactions of 1-[2,2-bis(methylthio)vinyl] pyridinium iodides with active methylene compounds / Y. Tominaga, H. Fujito, K. Mizuyama, Y. Matsuda, G. Kobayashi // *Chem. Pharm. Bull.* – 1977. – V. 25. – I. 7. – P. 1519-1527.
159. Kakehi, A. Synthesis using allylidenedihydropyridines. 9. First preparation of thiino[3,2-*a*]indolizine derivatives / A. Kakehi, I. Suketaka, T. Ohizumi, T. Maeda // *J. Org. Chem.* – 1982. – V. 47. – I. 2. – P. 369-371.

160. Hao, W. H. Short-conjugated zwitterionic cyanopyridinium chromophores: Synthesis, crystal structure, and linear/nonlinear optical properties / W. H. Hao, P. Yan, G. Li, Z. Y. Wang // *Dyes Pigm.* – 2014. – V. 111 – P. 145-155.
161. Шестопапов, А. М. Регио- и стереонаправленность реакций солей и илидов пиридиния и пиколиния с нитрилами, содержащими нуклеофугную группу / А. М. Шестопапов, В. П. Литвинов, Ю. А. Шаранин, И. А. Аитов, Л. А. Родиновская // *Изв. АН СССР. Сер. химич.* – 1991. – №. 4. – С. 939-942.
162. Nesterov, V. N. Structure of 3-benzoyl-1,1,2-tricyano-3-(1-pyridinio)-2-propen-1-ide / V. N. Nesterov, V. E. Shklover, Yu. N. Strychkov, Yu. A. Sharanin, I. A. Aitov, A. M. Shestopalov // *Acta. Cryst.* – 1991. – C47 – P. 109-112.
163. Шестопапов, А. М. Электронная региоселективность реакций илидов пиридиния с тетрацианоэтиленом / А. М. Шестопапов, Ю. А. Шаранин, И. А. Аитов, В. Н. Нестеров, В. Е. Шкловер, Ю. Т. Стручков, В. П. Литвинов // *ХГС* – 1991. – Т. 8. – С. 1087-1094.
164. Fortuna, C. G. Design, synthesis and *in vitro* antitumour activity of new heteroaryl ethylenes / C. G. Fortuna, V. Barresi, C. Bonaccorso, G. Consiglio, S. Failla, A. Trovato-Salinaro, G. Musumarra // *Eur. J. Med. Chem.* – 2012. – V. 47. – P. 221-227
165. Borisova, I. A. Synthesis and physicochemical properties of merocyanine dyes based on dihydropyridine and fragments of cyanoacetic acid derivatives / I. A. Borisova, A. A. Zubarev, L. A. Rodinovskaya, A. M. Shestopalov // *Arkivoc.* – 2017. – V. 3. – P. 73-86.
166. L. Nicholl, P. J. Tarsio, H. Blohm. Process for preparation of oxy alkylidene compounds: Patent US 2824121A. – 1954.
167. L. Chen, S. Chen, C. Michoud. Thiazolinone 2-substituted quinolines: Patent US20060063804A1. – 2006.
168. Dotsenko, V. V. Oxidation of 2-cyanoprop-2-enethioamides with hydrogen peroxide / V. V. Dotsenko, S. G. Krivokolysko, S. V. Shishkina, O. V. Shishkin // *Russ. Chem. Bull.* – 2012. – V. 61. – I. 11. – P. 2082-2087.
169. Kreß, K. C. Influence of chromophore length and acceptor groups on the optical properties of rigidified merocyanine dyes / K. C. Kreß, T. Fischer, J. Stumpe, W. Frey, M. Raith, O. Beiraghi, S. H. Eichhorn, S. Tussetschläger, S. Laschat // *Chem. Plus Chem.* – 2014. – V. 79. – I. 2. – P. 223-232.

170. Kang, H. Ultralarge hyperpolarizability twisted π -electron system electro-optic chromophores: synthesis, solid-state and solution-phase structural characteristics, electronic structures, linear and nonlinear optical properties, and computational studies / H. Kang, A. Facchetti, H. Jiang, E. Cariati, S. Righetto, R. Ugo, C. Zuccaccia, A. Macchioni, C. L. Stern, Z. Liu, S.-T. Ho, E. C. Brown, M. A. Ratner, T. J. Marks // *J. Am. Chem. Soc.* – 2007. – V. 129. – I. 11. – P. 3267-3286.
171. Malakooti, R. Facile synthesis of pure non-monoclinic zirconia nanoparticles and their catalytic activity investigations for Knoevenagel condensation / R. Malakooti, H. Mahmoudi, R. Hosseinabadi, S. Petrov, A. Migliori // *RSC Adv.* – 2013. – V. 3. – I. 44. – P. 22353-22359.
172. Нестеров, В. Н. Синтез и молекулярная кристаллическая структура 1-метил-4-(2,3,3-трицианопрпенилиден)-1,4-дигидрохинолина / В. Н. Нестеров, А. М. Шестопапов, В. Е. Шкловер, Ю. А. Шаранин, И. А. Аитов, Ю. Т. Стручков, В. П. Литвинов // *Изв. АН СССР. Сер. химич.* – 1991. – №. 3. – С. 690-696.
173. Ding, L. Basic polymerized imidazolide-based ionic liquid: an efficient catalyst for aqueous Knoevenagel condensation / L. Ding, H. Li, Y. Zhang, K. Zhang, H. Yuan, Q. Wu, Y. Zhao, Q. Jiao, D. Shi // *RSC Adv.* – 2015. – V. 5. – I. 27. – P. 21415-21421.
174. Khidre, M. D. Organophosphorus chemistry, 29¹. The action OF 2,4-bis-(4-methoxyphenyl)-1,3,2,4-dithiaphosphetane-2,4-disulfide (Lawesson's reagent) on α,β -unsaturated nitriles / M. D. Khidre, E.-S. M. A. Yakout, M. R. M. Mahran // *Phosphorus, Sulfur, Silicon Relat. Elem.* – 1998. – V. 133. – I. 1. – P. 119-125.
175. Reichardt, C. Synthesen mit substituierten malondialdehyden, XI. γ -Formyl-tetramethinmerocyanin-, γ -formyl-pentamethincyanin- und [2.2.2]heptamethincyanin-farbstoffe / C. Reichardt, W. Mormann // *Chem. Ber.* – 1972. – V. 105. – I. 6. – P. 1815-1839.
176. Kakehi, A. Reaction of 1-alkylpyridinium salts carrying a methyl or an amino group at the 2- or 4-position with activated ethoxymethylene compounds in the presence of alkali / A. Kakehi, S. Ito, T. Funahashi, N. Ogasawara // *Bull. Chem. Soc. Jpn.* – 1976. – V. 49. – I. 8. – P. 2250-2253.
177. Lokaj, J. 2-(1-Methyl-1,2-dihydro-2-pyridylideneaminomethylene)propanedinitrile / J. Lokaj, V. Kettmann, V. Milata, R. Kada, J. Ulrich // *Acta Crystallogr., Sect. C: Cryst. Struct. Commun.* – 1998. – V. 54. – P. 785-787.

178. Mizuyama, K. Synthesis and reactions of heterocyclic dithiocarbamates / K. Mizuyama, Y. Tominaga, Y. Matsuda, G. Kobayashi // *Chem. Pharm. Bull.* – 1979. – V. 27. – I. 12. – P. 2879-2889.
179. Беспалов, Б. П. Реакция γ -пиронов с 1,3-бис(дицианометилен)инданом / Б. П. Беспалов, А. Г. Аболин, В. Г. Румянцев // *Хим. Гетероцикл. Соед.* – 1985. – Т. 5. – С. 603-608.
180. Сое, В. J. Tuning of charge-transfer absorption and molecular quadratic non-linear optical properties in rhythenium(II) amine complexes / *J. Chem. Soc., DaltonTrans.* – 1999. – V. 20. – P. 3617-3625.
181. Michels, T. D. Synthesis of δ -tributylstannyl- $\alpha,\beta,\gamma,\delta$ -unsaturated aldehydes from pyridines / T. D. Michels, J. U. Rhee, C. D. Vanderwal // *Org. Lett.* – 2008. – V. 10. – I. 21. – P. 4787-4790.
182. Красная, Ж. А. Реакции 2,2-дизамещенных 1,1-дицианоэтенон с аминами β -диметиламиноакролеина и 3-диметиламино-1,1,3-триметоксипропаном / Ж. А. Красная, Е. О. Третьякова, В. В. Качала, С. Г. Злотин // *Изв. АН Сер. Химич.* – 2008 - № 8. – С. 1639-1643.
183. Sun, Q. Cp₂ZrCl₂-catalyzed synthesis of 2-aminovinyl benzimidazoles under microwave conditions / Q. Sun, C.-J. Wang, S.-S. Gong, Y.-J. Ai, H.-B. Sun // *Chinese Chem. Lett.* – 2015. – V. 26. – I. 3. – P. 297-300.
184. Villemin, D. Solventless convenient synthesis of new cyano-2-aminopyridine derivatives from enamionitriles / D. Villemin, Z. Belhadj, N. Cheikh, N. Choukchou-Baraham, N. Bar, J.-F. Lohier. *Tetrahedron Lett.* – 2013. – V. 54. – P. 1664-1668.
185. Титце, Л., Препаративная органическая химия / Л. Титце, Т. Айхер – М.: Мир, 1999, стр. 263 (К-51а).
186. Stewart, J. J. P. Optimization of parameters for semiempirical methods V: Modification of NDDO approximations and application to 70 elements / J. J. P. Stewart // *Journal of Molecular Modeling* – 2007. – V. 13. – I. 12. – P. 1173-1213.
187. M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P. Hratchian, A. F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J. A. Jr. Montgomery, J. E. Peralta, F. Ogliaro, M.

- Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, T. Keith, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J. M. Millam, M. Klene, J. E. Knox, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, V. G. Zakrzewski, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, S. Dapprich, A. D. Daniels, Ö. Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski, D. J. Fox. // Gaussian 09, Revision D.01 – Gaussian, Inc. – Wallingford, CT – 2013.
188. Cossi, M. New developments in the polarizable continuum model for quantum mechanical and classical calculations on molecules in solution / M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, V. Barone // *J. Chem. Phys.* – 2002. – V. 117. – I. 1. – P. 43-54.
189. Ashwell, G. J. Merocyanine dyes: self-assembled monolayers / G. J. Ashwell, G. A. Paxton, A. J. Whittam, W. D. Tyrrel, M. Berry, D. Zhou // *J. Mater. Chem.* – 2002. – V. 12. – I. 6. – P. 1631-1635.
190. Kawasaki, M. Direct voltammetric observation of reversible and irreversible oxidations of two-dimensional *J*-aggregates of cyanine dye / M. Kawasaki, T. Sato // *J. Phys. Chem. B* – 2001. – V. 105. – I. 4. – P. 796-803.
191. Yamaguchi, A. Luminescence properties of the mixed *J*-aggregate of oxacyanine dye and thiacyanine dye. formation of a persistence-type aggregate / A. Yamaguchi, N. Kometani, Y. Yonezawa // *J. Phys. Chem. B* – 2005. – V. 109. – I. 4. – P. 1408-1414.
192. Meerschaut, D. Photo-induced electron transfer in and electron injection from trichromophoric molecules forming Langmuir-Blodgett films / D. Meerschaut, M. Novo, M. van der Auweraer, W. Dehaen, F. C. de Schryver // *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* – 1993. – V. 235. – I. 1. – P. 67-74.
193. Berlepsch, H. V. Peptide adsorption to cyanine dye aggregates revealed by cryo-transmission electron microscopy / H. V. Berlepsch, E. Brandenburg, B. Koksche, C. Bottcher // *Langmuir* – 2010. – V. 26. – I. 13. – P. 11452-11460.
194. Lodi, A. A comparative study of two amphiphilic merocyanines: from monomers to aggregates in Langmuir and Langmuir–Blodgett mixed films / A. Lodi, F. Momicchioli, M. Caselli, G. Giancane, G. Ponterini // *RSC Adv.* – 2013. – V. 3. – I. 5. – P. 1468-1475.
195. Niazov, T. Photoswitchable electrocatalysis and catalyzed chemiluminescence using photoisomerizable monolayer-functionalized surfaces and Pt nanoparticles / T. Niazov,

- B. Shyahovsky, I. Willner // *J. Am. Chem. Soc.* – 2007. – V. 129. – I. 20. – P. 6374-6375.
196. Kato, N. Morphology and thermochromic phase transition of merocyanine *J*-aggregate monolayers at the air–water and solid–water interface / N. Kato, K. Saito, T. Serata, H. Aida, Y. Uesu // *J. Chem. Phys.* – 2001. – V. 115. – I. 3. – P. 1473-1484.
197. Redmond, R. W. Merocyanine dyes: effect of structural modifications on photophysical properties and biological activity / R. W. Redmond, M. B. Srichai, J. M. Bilitz, D. D. Schlomer, M. Krieg // *Photochemistry and Photobiology* – 1994. – V. 60. – I. 4. – P. 348-355.
198. Labuszezwska, K. Stilbazolium merocyanine systems in Langmuir and Langmuir–Blodgett molecular layers / K. Labuszezwska, R. Cegielski, M. Niedbalska, T. Martynski // *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* – 2008. – V. 321. – I. 1-3. – P. 39-42.
199. Armarego, W. L. F. Purification of Laboratory Chemicals / W. L. F. Armarego, D. D. Perrin – Butterworth Heinemann, 1996. – Ed. 4 – 529 p.
200. Senthil, K. Effect of additives on the large-size growth of 4-*N,N*-dimethylamino-4-*N*-methyl stilbazolium naphthalene-2-sulfonate (DSNS) single crystal: an efficient stilbazolium derivative NLO crystal with potential terahertz wave properties / K. Senthil, S. Kalainathan, A. R. Kumar // *Cryst. Eng. Comm.* – 2014. – V. 16. – P. 9847–9856.
201. Ilagnovan, A. Synthesis, characterization and antimicrobial activity of 4-amino-1-alkyl pyridinium salts / A. Ilagnovan, P. Venkatesan, M. Sundararaman, R. R. Kumar // *Med. Chem. Res.* – 2012. – V. 21. – P. 694-702.