

**Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского
Российской академии наук**

**Научный доклад об основных результатах подготовленной научно-
квалификационной работы (диссертации) по теме**

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

**04.06.01 – «Химические науки»
02.00.03 – «Органическая химия»**

Квалификация «Исследователь. Преподаватель-исследователь»

Исполнитель: Борисова Ирина
Александровна



(подпись)

Научный руководитель:

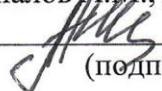
Зубарев А.А., к.х.н., н.с.



(подпись)

Заведующий лабораторией:

Шестопалов А.М., д.х.н., профессор



(подпись)

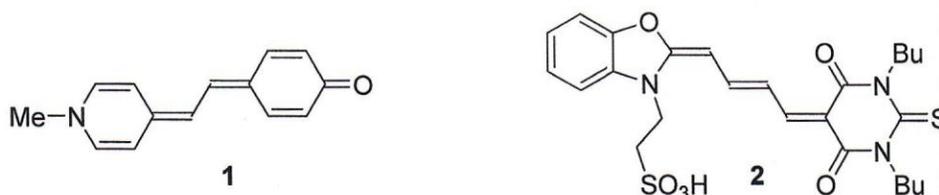
Москва 2018 г.

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

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, 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 полиметиновые. В данной работе речь пойдет о полиметиновых – мероцианиновых – красителях. Мероцианины представляют собой нейтральные несимметричные полиметиновые красители, состоящие из двух фрагментов – донора – атома азота и акцептора – углерода или гетероатома, отличного от азота, соединенных полиметиновой цепью. 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 нелинейной оптики, для преобразования солнечной и водородной энергий, лазерных технологий и нанотехнологий. 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. Некоторые мероцианиновые красители настолько хорошо известны, что имеют конкретные названия; например, мероцианин Брукера **1** и MC-540 **2**. Первый - демонстрирует восхитительный сольватохромизм, а последний используется в ряде медицинских применений (схема 1).

Схема 1



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.

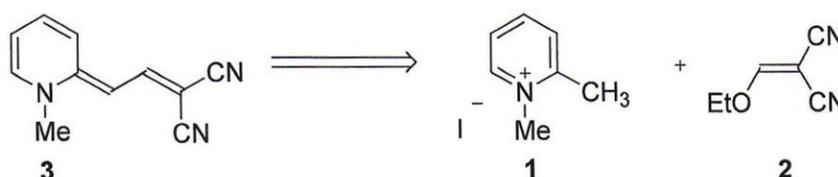
Дальнейшее развитие химии полиметиновых красителей, направленное на изучение их физико-химических и спектральных свойств, способствует созданию новых синтетических методов и установлению корреляций между структурой и физико-химическими характеристиками продуктов высокой химической ценности.

Поэтому целью данной работы явилось создание ряда мероцианиновых красителей на основе производных СН-кислот и *N*-замещенных азиниевых солей, изучение и систематизация их физико-химических свойств, а также изучение влияния различных заместителей на характеристики полученных соединений.

Первые представители мероцианиновых красители на основе *N*-метилпиколиния и производных циануксусной кислоты получали в среде метанола и метилата калия. При проверке данного метода синтез нами было показано, что выходы в данной реакции не превышают 25%.

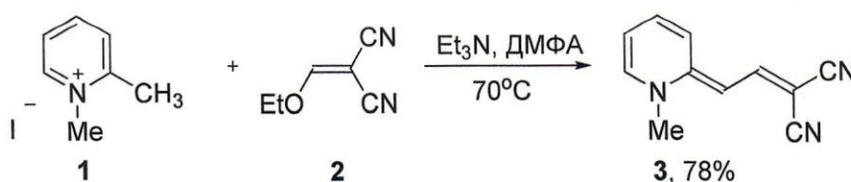
В связи с этим, нами была проведена оптимизация процесса получения мероцианинов на красителе **3** (ретросинтетическая схема 1).

Схема 1



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

Схема 2

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

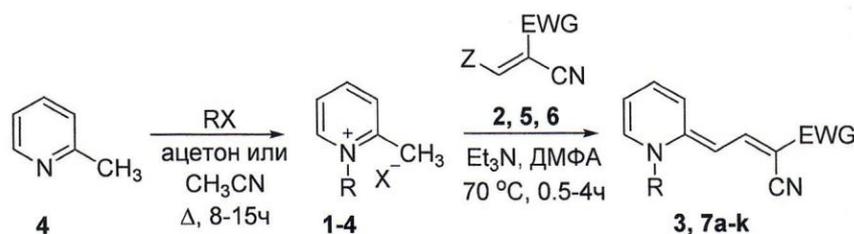
Реагенты	Соотношение	Условия	Выход 3 , %
1:МДН:ТЭОФ:Et ₃ N	1:1:0.6:0.3	ДМФА, 70 °С, 1 ч.	7
1:МДН:ТЭОФ:Et ₃ N	1:1:1:0.3	ДМФА, 70 °С, 5 ч.	8
1:МДН:ТЭОФ:Et ₃ N	1:1:1:0.3	ДМФА, 100 °С, 5 ч.	25
1:МДН:ТЭОФ	1:1:6	Δ, 1 ч.	34
1:МДН:ТЭОФ:Et ₃ N	1:1:1:1	ДМФА, 100 °С, 12 ч.	38
1:МДН:ТЭОФ	1:1:1	Py, 100 °С, 3 ч.	-
1:МДН:ТЭОФ:Et ₃ N	1:1:1:1	ДМСО, Δ, 10 мин., 14 д.	-

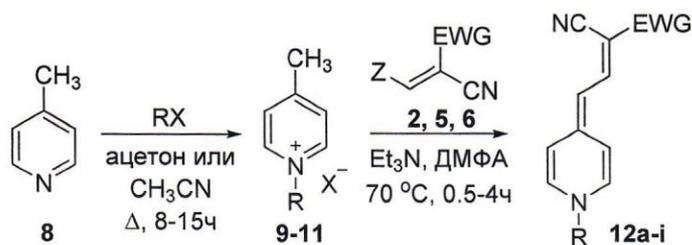
1:МДН:ТЭОФ:АсОН	1:1:1:1.7	EtOH, Δ, 6 ч.	-
1:2:Et ₃ N	1:1:1	EtOH, Δ, 1 ч.	31
1:МДН:ТЭОФ:Et ₃ N	1:1:1:1	EtOH, t _{комн.} , 3 д.	5
1:МДН:ТЭОФ:DBU	1:1:1:1	CH ₃ OH, Δ, 3 ч.	-
1:2:Et ₃ N	1:1:1	CH ₃ OH, Δ, 5 ч.	35
1:2:Et ₃ N	1:1:1	CH ₃ CN, Δ, 5 ч.	39
1:2:Et ₃ N	1:1:1	DMFA, 70 °C, 3 ч	42
1:2:Et ₃ N	1:2:1.5	DMFA, 70 °C, 30 мин.	78

В ходе оптимизации, нами было обнаружено, что лучшим методом синтеза мероцианиновых систем, содержащих дигидропиридиновый фрагмент, является двухкомпонентная конденсация соли **1** и этоксиметилиденмалононитрила **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; выходы целевых соединений достигают 80%. Дополнительную очистку полученных красителей проводили колоночной хроматографией.

Используя разработанный метод, были получены соединения **7a-l** и **12a-i** (Таблица 2.1.2). Соединения **7a-b** и **12a-b** были описаны ранее. Соединения **7c-l** и **12c-i** были получены впервые. Мероцианиновые красители **7a-l** и **12a-i**, содержащие в своей структуре 1,2- и 1,4-дигидропиридиновые фрагменты были получены из соответствующих солей α- или γ-пиколина **1-4**, **9-11** с различными заместителями при атоме азота (схема 3). Синтез красителей **7** и **12** проводили в присутствии избытка триэтиламина, а в качестве растворителя использовали диметилформамид. В качестве донорной части использовались – соли пиколиний, в качестве акцептора-фрагменты производных циануксусной кислоты (малононитрил, этилцианоацетат, циантиоацетамид)

Схема 3





В качестве СН-кислотной компоненты использовали соединения **2**, **5**, **6**. Этоксиметилидензамещенные соединения **2** и **5** получали конденсацией соответствующих производных циануксусной кислоты и триэтилортоформиата (ТЭОФ). Соединение **6** не было получено конденсацией с ТЭОФ, в реакционной смеси были обнаружены продукты осмоления. Однако конденсацией 2-цианотиоацетамида, триэтилортоформиата и анилина был получено желаемое соединение **6**, что в данном случае оказалось более предпочтительным.

Несмотря на кажущуюся простоту проведения реакции получения мероцианиновых красителей нами были обнаружены некоторые трудности в воспроизведении описанных методик. Поэтому основной задачей на первоначальном этапе работы стала разработка удобного метода синтеза мероцианиновых красителей с высокими выходами целевых красителей.

Таблица 2.1.2. Полученные соединения **3**, **7a-k** и **12a-i**.

Соединение	R	EWG	Выход, %
3	CH ₃	CN	78
7a	CH ₃	CO ₂ Et	72
7b	CH ₃	CSNH ₂	55
7c	C ₄ H ₉	CN	82
7d	C ₄ H ₉	CO ₂ Et	75
7e	C ₄ H ₉	CSNH ₂	67
7f	C ₈ H ₁₇	CN	86
7g	C ₈ H ₁₇	CO ₂ Et	84
7h	C ₈ H ₁₇	CSNH ₂	88
7i	CH ₂ CO ₂ <i>t</i> -Bu	CN	65
7j	CH ₂ CO ₂ <i>t</i> -Bu	CO ₂ Et	63
7k	CH ₂ CO ₂ <i>t</i> -Bu	CSNH ₂	63
12a	CH ₃	CN	68
12b	CH ₃	CO ₂ Et	68
12c	CH ₃	CSNH ₂	50
12d	C ₄ H ₉	CN	67
12e	C ₄ H ₉	CO ₂ Et	68
12f	C ₄ H ₉	CSNH ₂	62
12g	C ₈ H ₁₇	CN	67
12h	C ₈ H ₁₇	CO ₂ Et	71
12i	C ₈ H ₁₇	CSNH ₂	85

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-, Масс-спектроскопия) и систематически исследованы спектральные и химические особенности.

Для полученных мероцианиновых красителей **3**, **7a-k** и **12a-i** были зарегистрированы УФ-спектры поглощения. 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 I (**7a**, **7d**, **7g**, **7j**), II (**7b**, **7e**, **7h**, **7k**), III (**7c**, **7f**, **7i**, **7l**), IV IV (**12a**, **12d**, **12g**), V (**12b**, **12e**, **12h**) и VI (**12c**, **12f**, **12i**) (растворитель CH_2Cl_2 , $C_M=10^{-5}$ моль·л⁻¹).

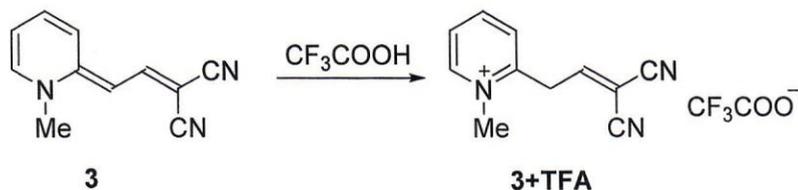
№	λ_{max} , нм	$\epsilon_{\text{max}} \cdot 10^4$ л/(моль·см)	№	λ_{max} , нм	$\epsilon_{\text{max}} \cdot 10^4$ л/(моль·см)	№	λ_{max} , нм	$\epsilon_{\text{max}} \cdot 10^4$ л/(моль·см)
3	453	3,99	7g	451	5,12	12c	531	1,50
7a	457	5,02	7h	469	5,42	12d	486	8,06
7b	502	6,61	7i	461	3,27	12e	486	7,61
7c	455	4,12	7j	462	3,93	12f	531	5,74
7d	460	4,54	7k	509	4,56	12g	486	6,80
7e	496	7,14	12a	466	8,78	12h	486	6,40
7f	455	4,13	12b	486	7,71	12i	527	6,32

Из литературы известно, что многие представители мероцианиновых красителей обладают выраженной сольватохромией. Нами была исследована сольватохромия полученных соединений на примере неизвестного ранее красителя **12f** и был обнаружен незначительных эффект сольватохромии.

При изучении спектральных характеристик полученных мероцианинов нами было обнаружено, что в ПМР-спектрах в среде раствора (ДМСО-*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». 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 распределением заряда. Это, в частности, отражается в ПМР-спектрах - сигнал протона одной из СН-групп смещен в сильнополюную область. С целью экспериментального подтверждения нами было исследовано протонирование красителя **3** в присутствии трифторуксусной кислоты. Так, при растворении в трифторуксусной кислоте соединения **3** происходит обесцвечивание раствора, что, вероятно, свидетельствует о нарушении π, π -сопряжения боковой цепи (схема 5).

Схема 5



В подтверждении данного факта приведены спектральные характеристики лейкоформы **3**.

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.

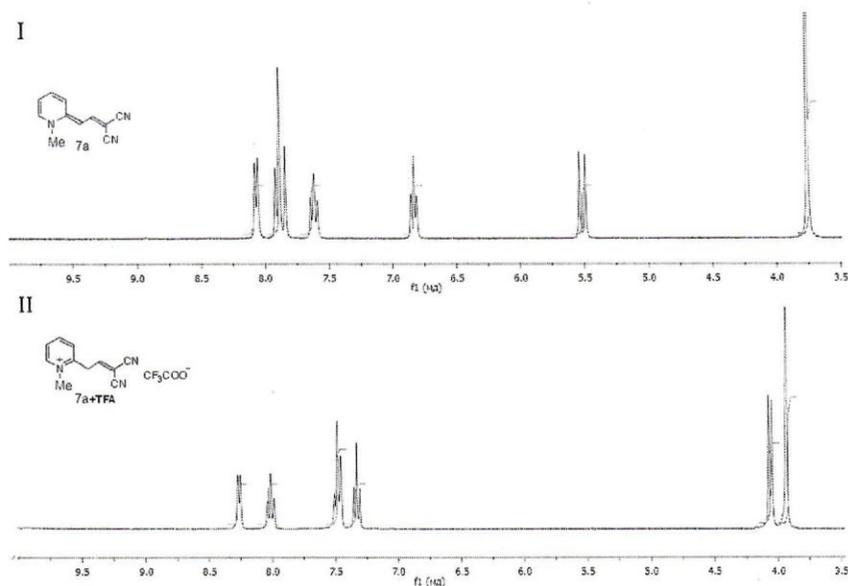


Рис. 2.1.5. ^1H ЯМР Спектры не протонированной **I** и протонированной **II** форм соединения **3**.

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).

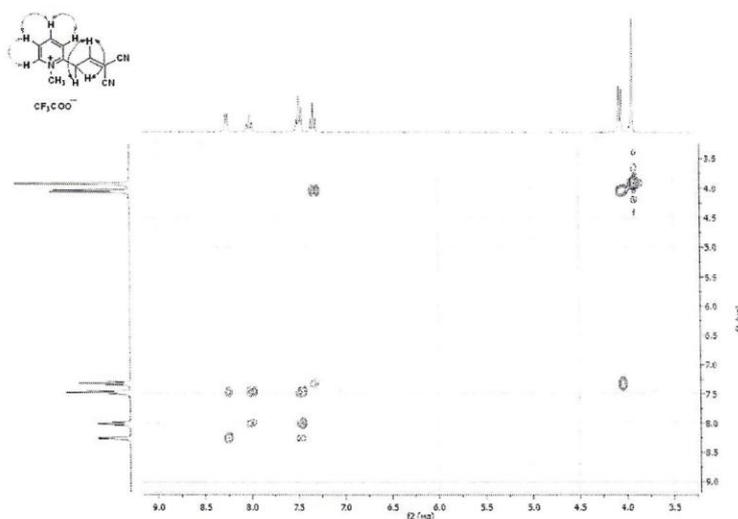


Рис. 2.2.6. 2D-COSY эксперимент, зарегистрированный для протонированного красителя **3** в трифторуксусной кислоте.

Соль мероцианина **3** оказалась неустойчивым соединением и при попытке выделить, 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.

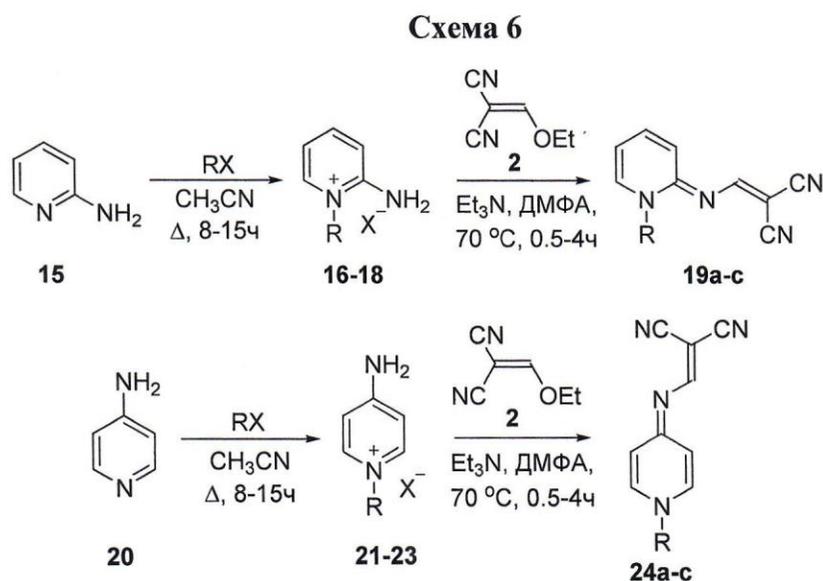
В ИК-спектрах соединений, содержащих в качестве акцептора нитрильные группы, полосы поглощения цианогрупп смещены в область $2190\text{--}2170\text{ см}^{-1}$ по сравнению с цианогруппами бензилиденмалонитрила, полосы поглощения которых находятся в области 2220 см^{-1} . При этом обе цианогруппы неэквивалентны, 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, из чего можно сделать вывод, что именно они вносят основной вклад в делокализацию отрицательного заряда в молекуле красителя.

Известно, что модификация донорной или акцепторной части мероцианинов путём

введения гетероатомов в структуру красителей позволяет изменить их спектральные характеристики. 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.

1-*N*-Алкилзамещенные 2- и 4-аминопиридиновые соли **16-18** и **21-23** были получены реакцией кватернизации (схема 6).



Дальнейшей конденсацией синтезированных солей с этоксиметилиденмалононитрилом **2** был получен ряд соответствующих азамероцианиновых красителей **19a-c** и **24a-c** с высокими выходами (Таблица 2.2.1).

Таблица 2.2.1. Полученные соединения **19a-c** и **24a-c**.

Соединение	R	Выход, %
19a	CH ₃	75
19b	C ₄ H ₉	69
19c	C ₈ H ₁₇	63
24a	CH ₃	78
24b	C ₄ H ₉	70
24c	C ₈ H ₁₇	67

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

В УФ-спектрах поглощения красителей **19a-c** и **24a-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 С-аналогов).

Таблица 2.2.2. Значения максимумов поглощения и коэффициентов экстинкции для соединений **19a-c** и **24a-c** (растворитель CH₂Cl₂, C_M=10⁻⁵ моль•л⁻¹).

Рис. 2.2.3. ^1H ЯМР Спектры протонированной¹ (I) и непротонированной² (II) форм соединения **24a**.

В УФ-спектрах протонированного красителя **24a** 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). Данное явление можно подтвердить и тем, что при протонировании С-аналогов мероцианиновых красителей по атому углерода в γ -положении полиеновой цепи в спектре поглощения длинноволновой максимум исчезает, что свидетельствует о разрыве сопряжения.

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 С-аналогах мероцианиновых красителей, происходит перераспределение электронной плотности между донорной и акцепторной группами вдоль сопряженных связей полиеновой цепи.

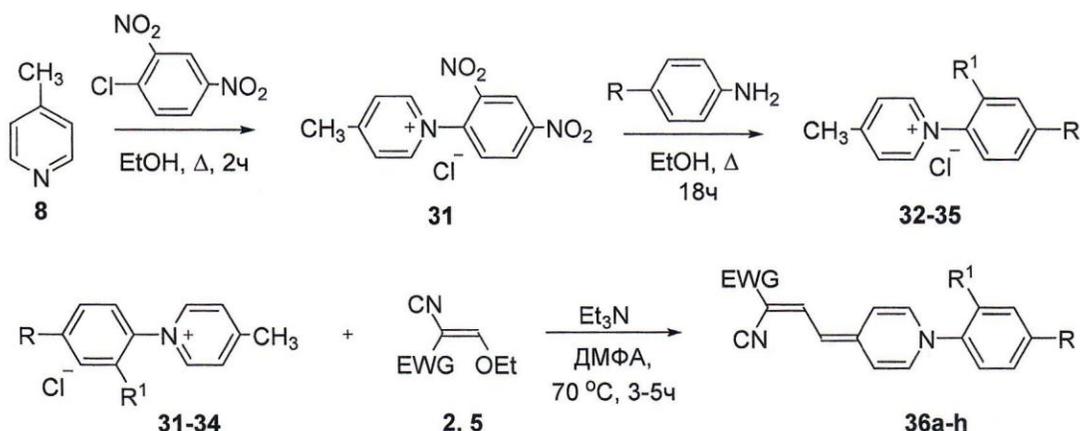
Помимо исследования влияния на спектральные характеристики акцепторов и гетероатомов в полиеновой цепи, существенный интерес представляет изучение влияния акцепторных заместителей при атоме азота дигидропиридиновой. К настоящему времени лишь в одной работе представлен синтез мероцианиновых систем, содержащих арильные заместители на атоме азота дигидропиридинового фрагмента. Поэтому, с целью демонстрации применимости разработанного нами ранее удобного метода, был синтезирован ряд мероцианиновых красителей, содержащих на атоме азота дигидропиридинового фрагмента арильные заместители.

Мероцианиновые красители **36a-g** были получены двухкомпонентной конденсацией этоксиметилиденпроизводных СН-кислот **2** и **5** с γ -пиколиниевыми солями **31-34** в присутствии основания (схема 8) рециклизацией пиридиниевых солей по механизму ANRORC (частный случай перегруппировки Димрота).

¹ 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).

² 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).

Схема 8



Соль **31** была получена по известной методике, описанной в литературе, путем арилирования 2,4-динитрохлорбензолом γ -пиколина и **8**. Из полученного соединения **31** были синтезированы соли **32-35**. 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).

Наилучшие выходы мероцианинов наблюдаются в случае наличия в фениле 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.

Таблица 2.3.1. Полученные соединения **36a-h**.

Соединение	R	R ¹	EWG	Выход, %
36a	H	H	CN	50
36b	H	H	CO ₂ Et	62
36c	CH ₃	H	CN	59
36d	CH ₃	H	CO ₂ Et	62
36e	OCH ₃	H	CN	42
36f	OCH ₃	H	CO ₂ Et	44
36g	NO ₂	NO ₂	CN	22
36h	NO ₂	NO ₂	CO ₂ Et	38

При регистрации УФ-спектров полученных мероцианинов, было обнаружено, что максимум поглощения для исследуемых соединений **36a-h** лежит в области 500 нм. При введении арильного заместителя в дигидропиридиновый фрагмент максимум поглощения сдвигается в длинноволновую область по сравнению с алкильными аналогами на 150 нм (Таблица 2.3.2).

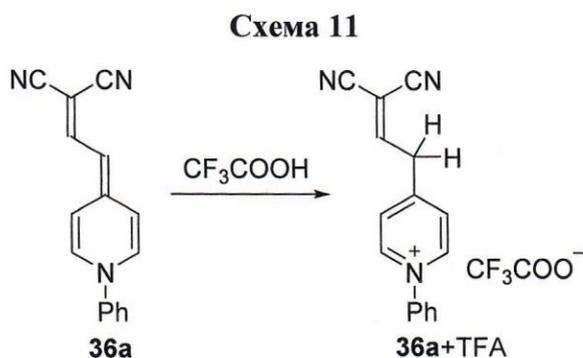
Таблица 2.3.2. Значения максимумов поглощения и коэффициентов экстинкции для соединений **36a-h** (растворитель CH_2Cl_2 , $C_M=10^{-5}$ моль·л⁻¹).

№	λ_{max} , нм	$\epsilon_{\text{max}} \cdot 10^4$ л/(моль·см)
36a	504	2,67
36b	508	2,97
36c	505	1,62
36d	507	3,29
36e	503	2,98
36f	508	2,85
36g	500 (472)	2,35 (2,32)
36h	499 (468)	1,75 (1,87)

Обнаружено, что максимум поглощения синтезированных красителей **36a-h** в сравнении с их *N*-алкильными аналогами смещается в длинноволновую область, на 50 нм в случае акцептора, содержащего две CN-группы, и на 20 нм в случае акцептора, содержащего сложноэфирную группу. Одновременно, 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 **36a-h** лежит в области 500 нм. Однако, для красителей с 2,4-динитроарильным заместителем **36g-h** спектральная картина существенно меняется. В целом максимумы находятся в той же области, но наблюдается существенное уширение полос. Это свидетельствует о существенном изменении электронной структуры этих красителей. С увеличением донорной силы заместителей в ароматическом ядре исследуемых мероцианиновых красителей **36a-h** происходит незначительное смещение максимума поглощения в длинноволновую область спектра. Следует отметить, что в случае 2,4-динитрофенильного заместителя наблюдается существенное уширение полос поглощения, которые перекрывают большую часть видимого спектра.

Для изучения УФ-спектров поглощения сольватохромии модельным был выбран краситель **36a**. С увеличением полярности растворителя, по сравнению с среднеполярным хлористым метиленом, максимум поглощения смещается в коротковолновую область спектра, то есть происходит гипсохромный сдвиг. С понижением полярности растворителя (при использовании бензола в качестве растворителя) - происходит уширение максимума поглощения и его смещение в длинноволновую область спектра.

Протонирование мероцианина **36a** трифторуксусной кислотой, как и в случае мероцианинов на основе *N*-алкилзамещенных пиколиниевых солей, протекает по γ -положению полиеновой цепи (схема 11).



Такое направление протекания процесса протонирования подтверждается наличием в ПМР-спектре протонированной формы красителя **36a** дублета в области 4.5 м.д. и смещением сигналов, относящихся к протонам гетероциклического ядра в слабополюную область спектра (Рис. 2.3.3).

В УФ-спектрах протонированного красителя **36a** максимум поглощения исчезает. Это свидетельствует о том, что происходит разрыв сопряжения между гетероциклическим фрагментом и боковой цепью.

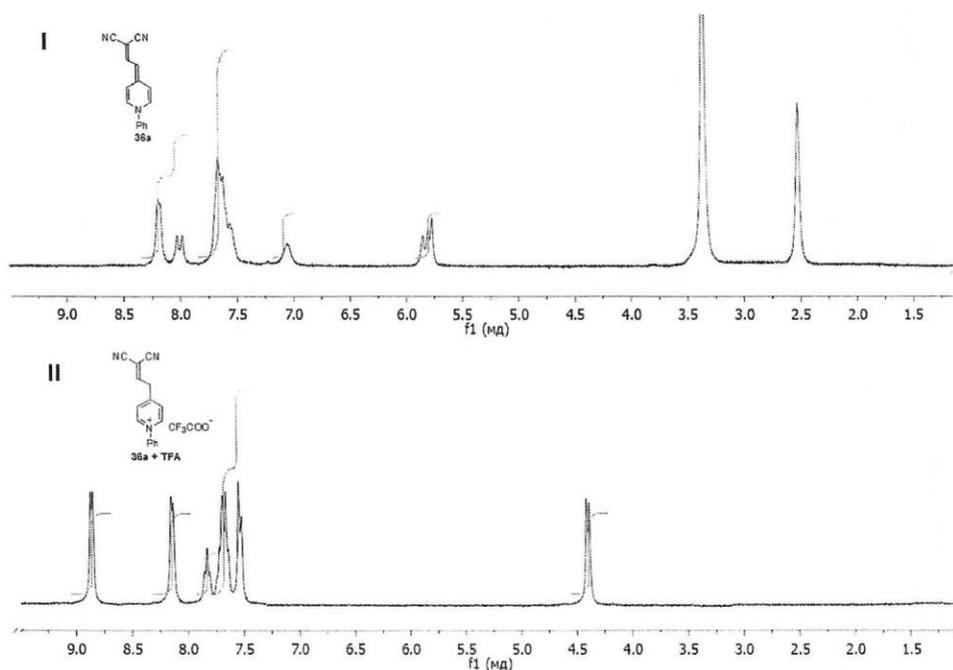


Рис. 2.3.3. ^1H ЯМР Спектры непротонированной³ (I) и протонированной⁴ (II) форм соединения **36a**.

В ИК-спектрах красителей **36a**, **36с**, **36е**, **36г**, содержащих в качестве акцептора нитрильные группы, полосы поглощения цианогрупп смещены в область 2200-2190 см^{-1} по сравнению с цианогруппами бензилиденмалонитрила [173], полосы поглощения

³ 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).

⁴ 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 **36a**, **36c**, **36e**, **65g** полосы поглощения CN-группы смещена в ближнюю ИК-область. Стоит отметить, что при наличии в арильном ядре мероцианинового красителя **36g** акцепторного заместителя в спектре не происходит расщепления полосы поглощения, отвечающей CN-группе.

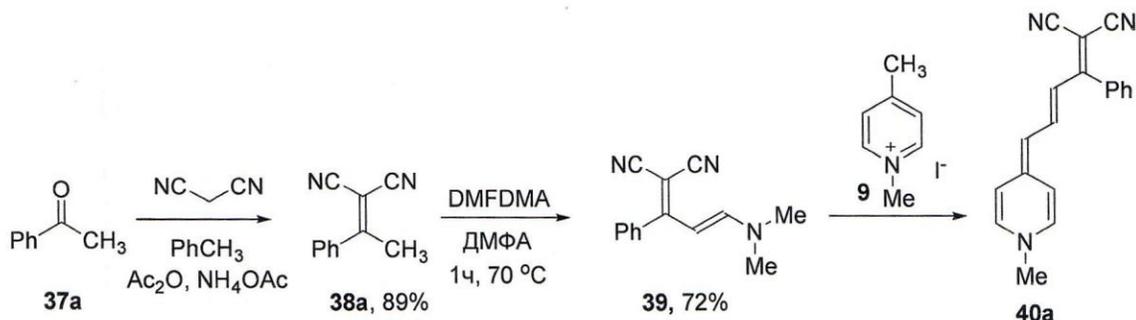
Для красителей **36b**, **36d**, **36f**, **36h**, содержащих в качестве акцептора фрагмент этилового эфира циануксусной кислоты, полоса поглощения цианогруппы так же находится в области 2190 см^{-1} , а сложноэфирной – 1660 см^{-1} . Сигналы $\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ -группы существенно смещены по сравнению с эталонным соединением, из чего можно сделать вывод, что именно она вносит основной вклад в делокализацию отрицательного заряда в молекуле красителя.

Большой интерес представляют соединения с более длинной полиеновой цепью из-за возможного улучшения фотохимических свойств полученных красителей. В химической литературе встречается множество мероцианиновых систем с увеличенной длиной полиеновой цепи.

Однако стоит отметить, что в литературе неизвестно о мероцианиновых красителях с открытой увеличенной длиной полиеновой цепи, содержащих дигидропиридиновый фрагмент в качестве донорной компоненты. За основную стратегии синтеза мероцианинов с увеличенной длинной полиеновой цепи был выбран разработанный нами метод получения красителей на основе пиколиниевых солей **1-4** и **9-11** и этоксиметилиденмалонитрила **2**. При этом в качестве акцептора, содержащего полиметиновый фрагмент, необходимо было использовать винилог этоксиметилиденмалонитрила. Основываясь на литературных данных, нами было обнаружено, что наиболее близким его аналогом является 2-(3-(диметиламино)-1-фенилаллилиден)малонитрил **39**.

Поэтому первоначальная стратегия синтеза включала три стадии. На первой стадии, по известной методике - конденсацией Кневенагеля - ацетофенона **37a** и малонитрила с высоким выходом был получен фенилиденмалонитрил **38a**. Дальнейшей обработкой полученного соединения **38a** диметилацеталем *N,N*-диметилформамида был получен винилог этоксиметилиденмалонитрила **39** [183], который вступал в конденсацию с пиколиниевой солью **9** (схема 12). Однако выход целевого красителя **40a** оказался неудовлетворительным. В связи с этим была проведена оптимизация данного процесса.

Схема 12



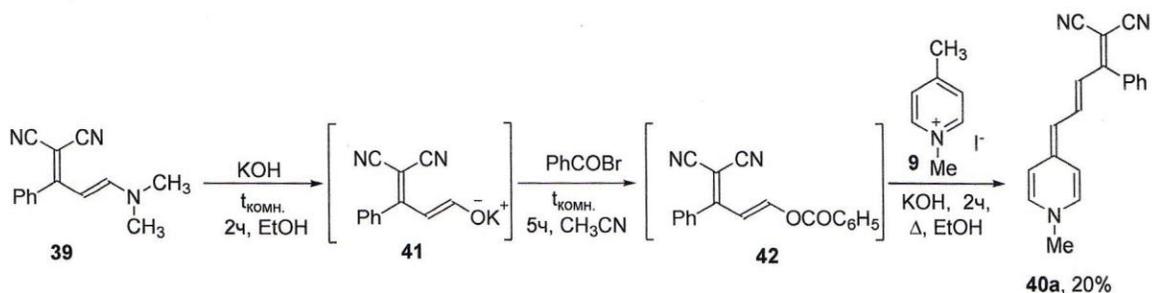
Для оптимизации варьировались время, реагенты, растворители и температура проведения реакции (Таблица 2.4.1). Максимальный выход целевого продукта составил 10 %.

Таблица 2.4.1. Оптимизация метода получения соединения **40a**.

Реагенты	Соотношение	Условия	Выход 69a , %
9:39:Et₃N	1:1:1	DMFA, 70 °C, 1ч.	< 5
9:39:Et₃N	1:1:1	DMFA, 70 °C, 5ч.	< 5
9:39:Et₃N	2:1:2	DMFA, 100 °C, 24ч.	7
9:39	2:1	EtOH, Δ, 6ч.	-
9:39:KOH	2:1:1	EtOH, Δ, 12ч.	10
9:39	2:1	CH ₃ CN, Py, 80 °C, 3ч.	< 5
9:39:<i>t</i>-BuOK	1:1:1	DMCO, 70 °C, 3ч.	< 5
9:39:Et₃N	1:1:1,7	CHCl ₃ , <i>t</i> _{комн.} , 120ч.	-
9:39:Et₃N	1:1:1	DMFA, <i>t</i> _{комн.} , 24ч.	5
9:39:NH₄OAc	1:2:3	DMFA, 70 °C, 1ч.	-

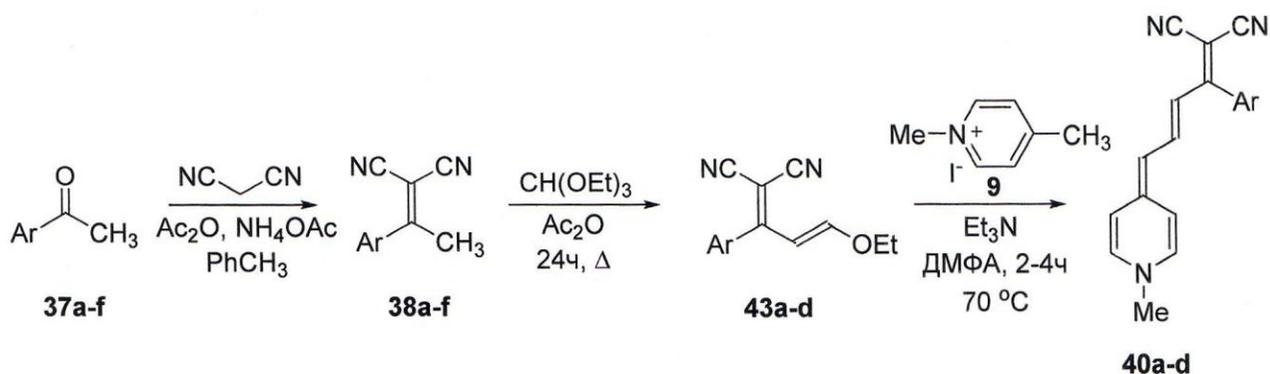
Для увеличения выхода целевого красителя был выбран другой подход, состоящий в модификации диметиламиномалононитрила **39** (схема 13). Полученное соединение **39** было превращено в алкоголят **41**, которое в последующем вводилось в реакцию ацилирования и из полученного продукта **42** был получен целевой мероцианиновый краситель **40a** с 20 % выходом. Таким образом, представленный подход позволил увеличить выход красителя **40a** в два раза, по сравнению с использованием предыдущего метода.

Схема 13



Дальнейшего увеличения выхода красителя **40a** удалось достичь путем введения в реакцию более близкого, неопisanного ранее, аналога этокисметилиденмалононитрила – соединения **43**, содержащего вместо диметиламино- группу EtO-. Поскольку 2-(3-этокси-1-фенилаллилиден)малононитрил **43a** ранее не был описан, нами был разработан метод его синтеза на основе взаимодействия фенилиденмалононитрила **38a** с триэтилортоформиатом. По данной методике нами впервые были получены соединения **43a-d**, содержащие в *para*-положении фенильного фрагмента акцепторные заместители. Последующей конденсацией с пиколиниевой солью **9** был получен мероцианин **40a** с выходом 53% (схема 14).

Схема 14



Используя выбранную стратегию, были получены мероцианиновые красители с увеличенной длиной полиеновой цепи **40a-d** (Таблица 2.4.2).

Таблица 2.4.2. Полученные соединения **40a-d**.

Соединение	R	Выход, %
40a	C ₆ H ₅	53
40b	<i>p</i> -FC ₆ H ₄	48
40c	<i>p</i> -BrC ₆ H ₄	52
40d	<i>p</i> -NO ₂ C ₆ H ₄	46

Соединения **38a-f** были получены с выходами близким к количественным (89-99%). Полученные продукты конденсации по Кневенагелю **38a-f** вступали в реакцию с триэтилортоформиатом с образованием соединений **43a-d**. Соединения **43a-d** не были выделены в чистом виде и вводились в конденсацию с солью **9**, которая привела к получению мероцианиновых красителей **40a-d** с увеличенной длиной полиеновой цепи с выходами 46-53%.

Ограничением избранного пути синтеза является невозможность получения фенилаллилиденмалононитрилов **43e-f** с донорными заместителями (CH₃-, CH₃O-группы) в ароматическом кольце. Возможно, это связано с электронными эффектами оказываемыми заместителями. Полученные соединения **43a-d** являются лабильными и

при попытке выделить их в чистом виде при пропускании реакционной смеси через слой сорбента (SiO_2 или Al_2O_3) 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 с увеличенной длиной полиеновой цепи были зарегистрированы УФ-спектры. 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 на порядок по сравнению с простейшими гомологами мероцианиновых красителей (Таблица 2.4.3).

Таблица 2.4.2. Значения максимумов поглощения и коэффициентов экстинкции для соединений **40a-d** (растворитель CH_2Cl_2 , $C_M=10^{-5}$ моль·л⁻¹).

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

Для мероцианинового красителя **40c** были зарегистрированы УФ-спектры в растворителях различной полярности. В неполярном бензоле происходит незначительное смещение максимума поглощения (609 нм) по сравнению с среднеполярным метиленом (605 нм). Здесь мы наблюдаем гипсохромный сдвиг. С увеличением полярности растворителя наблюдается обратная картина, происходит смещение и уширение максимума поглощения в меньшую сторону до 590 нм (в случае ацетона) и 581 нм (в случае ДМСО), и здесь наблюдается батохромный сдвиг.

При изучении протолитических свойств 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. 2.4.3).

Схема 15

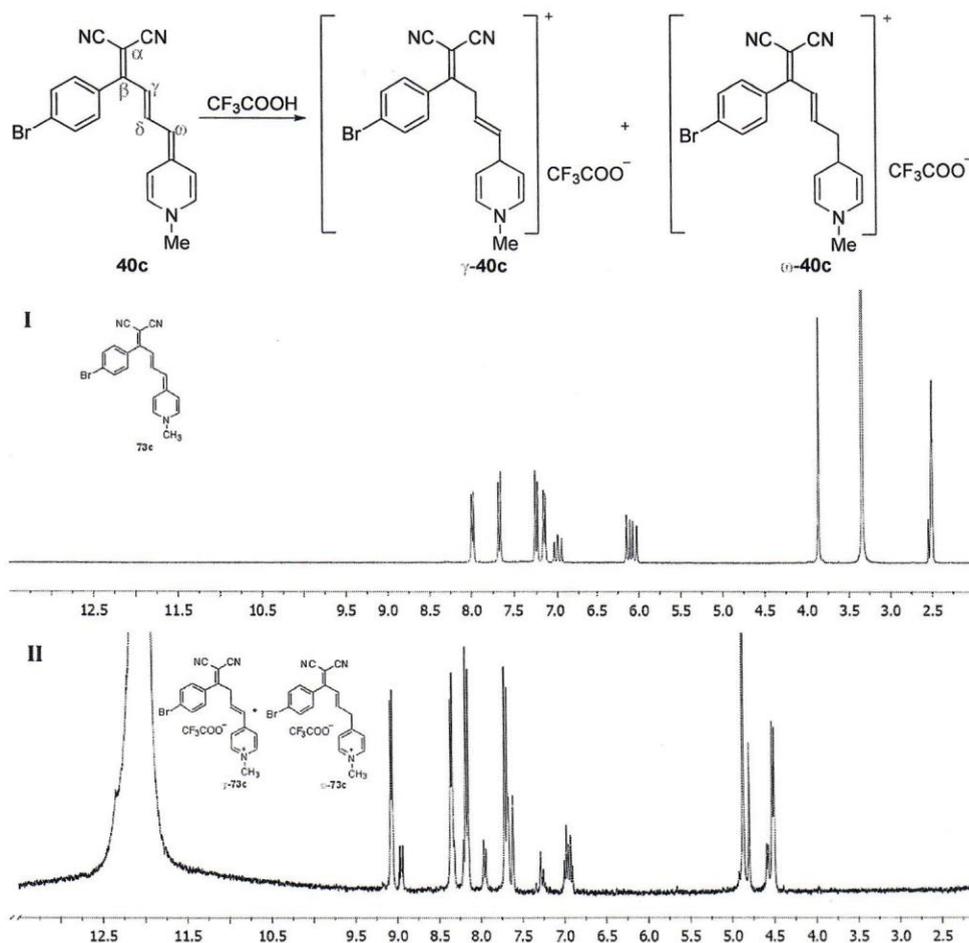


Рис. 2.4.3. ^1H ЯМР Спектры непротонированной⁵ (I) и протонированной⁶ (II) форм соединения **40c**.

По-видимому, протонирование протекает по атомам углерода γ - и ω -положениям полиеновой цепи (схема 15).

В УФ-спектрах поглощения протонированного мероцианина **40c** максимум поглощения исчезает. Это является следствием разрыва цепи сопряжения между гетероциклическим фрагментом и полиеновой системой.

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

⁵ 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).

⁶ 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).

В связи с этим, был выполнен квантово-химический расчет полуэмпирическим методом РМ6 с помощью пакета программ Gaussian. Были оценены полные энергии и термодинамические параметры в газовой фазе и хлористом метиле мероцианинового красителя **40c** и его протонированных форм. Эффект растворителя учитывали с помощью континуальной модели РСМ.

Помимо расчетов зарядовой плотности были проведены расчеты теоретических ПМР-спектров протонированных изомеров красителя **40c**. Полученные данные полностью согласуются с экспериментальной картиной.

В ИК-спектрах полученных красителей, так же как и для их простейших гомологов, наблюдается смещение полосы поглощения цианогрупп в область 2190-2180 см^{-1} по сравнению с цианогруппами бензилиденмалононитрила, полосы, поглощения которых находятся в области 2220 см^{-1} .

Таким образом, по результатам проделанной работы можно сделать следующие выводы:

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

2. Показано, что на спектральные характеристики полученных красителей оказывают влияние заместители, находящиеся при атоме азота гетероциклического фрагмента. Существенное влияние оказывает увеличение длины полиеновой цепи, смещая максимум поглощения в длинноволновую область.

3. Показано, что протонирование мероцианиновых красителей на основе *N*-алкил- и *N*-арилзамещенных пиколиниевых солей и производных циануксусной кислоты, содержащих короткую полиеновую цепь, протекает по атому углерода в γ -положении полиеновой цепи и прерывает цепь π, π -сопряжения. Обнаружено, что на спектральные характеристики не оказывает влияние алкильные заместители при атоме азота 1,2- и 1,4-дигидропиридинового фрагмента. Однако на спектральные характеристики влияет природа заместителя в арильном фрагменте, находящегося при атоме азота 1,4-дигидропиридинового цикла, смещая максимум поглощения в длинноволновую область.

4. Протонирование *N*-аналогов мероцианиновых красителей по атому азота в γ -положении полиеновой цепи не прерывает π, π -сопряжения между гетероциклическим кольцом и боковой цепью. Введение гетероатома в полиеновую цепь мероцианинового красителя смещает максимум поглощения в коротковолновую область.

5. Протонирование полученных красителей на основе *N*-алкилзамещенных 4-пиколиниевых солей и этоксиметилиденмалононитрила протекает по двум атомам углерода полиеновой цепи – γ - и ω -положениям с соотношением протонированных форм 1:4.5. Показано, что при увеличении длины полиеновой цепи на одну группу $-\text{CH}=\text{CH}-$ существенно изменяет спектральные характеристики. Максимум поглощения смещается в длинноволновую область (600 нм и выше), коэффициент экстинкции возрастает на порядок.

6. Показано, что природа заместителя также оказывает влияние на спектральные характеристики мероцианиновых красителей с увеличенной длиной полиеновой цепи на основе *N*-арилзамещенных 4-пиколиниевых солей и этоксиметилиденмалононитрила. Максимум поглощения полученных мероцианинов находится в области 620 нм.

Основные результаты ВКР изложены в следующих работах:

1. Borisova I. A. Synthesis and physicochemical properties of merocyanine dyes based on dihydropyridine and fragments of cyanoacetic acid derivatives / **Borisova I. A.**, Zubarev A. A., Rodinovskaya L. A., Shestopalov A. M. // *Arkivoc.* – 2017. – V. 3. – P. 73-86.
2. Борисова И. А. Синтез и свойства аза-аналогов мероцианиновых красителей на основе *N*-замещенных 2- и 4-аминопиридиновых солей / **Борисова И. А.**, Зубарев А. А., Родиновская Л. А., Шестопапов А. М. // *Изв. АН Сер. Хим.* – 2018. - Т. 3. - С. 168-171.
3. Борисова И. А. Синтез и свойства мероцианиновых красителей на основе *N*-арилзамещенных пиридиновых солей и производных циануксусной кислоты / **Борисова И. А.**, Зубарев А. А., Родиновская Л. А., Шестопапов А. М. // *Изв. АН Сер. Хим.* – 2018. - Т. 10 (в печати).
4. Кандалина И. А. Синтез мероцианиновых красителей на основе *N*-алкилпиколиновых солей и производных циануксусной кислоты / **Кандалина И. А.**, Зубарев А. А., Родиновская Л. А., Шестопапов А. М. // *Тезисы Международного конгресса по химии гетероциклических соединений, посвященный 100-летию со дня рождения А. Н. Коста "КОСТ-2015"*, Москва - 2015.
5. Борисова И. А. Азамероцианиновые красители на основе 1-*N*-алкил-2- и 4-аминопиридиновых солей / **Борисова И. А.**, Зубарев А. А., Родиновская Л. А., Шестопапов А. М. // *VII Молодежная конференция ИОХ РАН*, Москва - 2017.
6. Борисова И. А. Синтез мероцианиновых красителей на основе 1-*N*-алкил-2- и 4-аминопиридиновых солей и этоксиметилиденмалонитрила / **Борисова И. А.**, Руденко А. Ю., Зубарев А. А. // *XXV Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов-2018»*, Москва - 2018.
7. Борисова И. А. Синтез и свойства мероцианиновых красителей на основе производных циануксусной кислоты и *N*-арилазининовых солей / **Борисова И. А.**, Руденко А. Ю., Зубарев А. А., Родиновская Л. А., Шестопапов А. М. // *V Всероссийская конференция с международным участием по органической химии*, Владикавказ - 2018.

Список использованной 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. Мeroцианиновые 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. Kulinich, A. V. Synthesis and spectral properties of malononitrile-based merocyanine dyes / A. V. Kulinich, N. A. Derevyanko, A. A. Ishchenko // *Russ. Chem. Bull. Int. Ed.* – 2005. – V. 54. – I. 12. – P. 2820-2830.
9. Kulinich, A. V. Synthesis, structure, and solvatochromism of merocyanine dyes based on barbituric acid / A. V. Kulinich, N. A. Derevyanko, A. A. Ishchenko // *Russ. J. Gen. Chem.* – 2006. – V. 76. – I. 9. – P. 1441-1457.
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. Kachkovsky, 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 aminal 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 aminal 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. Krasnaya, Zh. A. Reactions of β -dimethylaminoacrolein aminal and 3-dimethylamino-1,1,3-trimethoxypropane with 3-(dicyanomethylidene)indan-1-one and 1,3-bis(dicyanomethylidene)indane / Zh. A. Krasnaya, E. O. Tret'yakova, S. G. Zlotin // *Russ. Chem. Bull. Int. Ed.* – 2007. – V. 56. – I. 11. – P. 2258–2262.
27. Krasnaya, Zh. A. Protonation and alkylation of cross-conjugated ω,ω' -bis(dimethylamino) ketones (ketocyanines) containing the piperidine ring and the synthesis of the corresponding thiapentacyanone dyes / Zh. A. Krasnaya, E. O. Tret'yakova, V. V. Kachala, S. G. Zlotin // *Russ. Chem. Bull. Int. Ed.* – 2010. – V. 59. – I. 4. – P. 812–819.
28. Krasnaya, Zh. A. Synthesis and properties of cross-conjugated ω,ω' -bis-dimethylamino ketones and dinitriles with *N*-acetyl- and *N*-benzylpiperidine cycles / Zh. A. Krasnaya, E. O. Tret'yakova, V. V. Kachala, S. G. Zlotin // *Russ. Chem. Bull. Int. Ed.* – 2011. – V. 60. – I. 10. – P. 2014–2020.
29. Krasnaya, Zh. A. Synthesis, spectral properties, and conformations of nonlinear cross-conjugated polyenes containing pyrane or dihydropyridine fragment / Zh. A. Krasnaya, E. O. Dorofeeva, V. V. Kachala, A. S. Tatikolov, S. G. Zlotin // *Russ. Chem. Bull. Int. Ed.* – 2013. – V. 62. – I. 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. Dworczak, 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 spiropyranes 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.