

doi: <https://doi.org/10.15407/dopovidi2018.06.098>

УДК 547.814.5:541.651

О.І. Толмачов, М.О. Кудінова, В.В. Курдюков

Інститут органічної хімії НАН України, Київ

E-mail: KonRest@ukr.net

Нові поліметинові барвники на основі солей фууро[3,2-*f*]-, фууро[2,3-*h*]флавілію та 4-метилфууро[4',3']флавілію

Представлено членом-кореспондентом НАН України О.О. Іщенком

*Синтезовані симетричні та несиметричні поліметинові барвники на основі солей 2,9-диметил-1,2-дигідрофууро[3,2-*f*]-, 4,8-диметил-8,9-дигідрофууро[2,3-*h*]- та 4-метилфууро[4',3']флавілію. Показано, що вплив нових гетероциклічних залишків — ізомерних дигідрофуурофлавілієвих систем — на спектри поглинання синтезованих барвників виявляється в більш глибокому забарвленні та більшій інтенсивності поглинання у порівнянні з відповідними 6-, 7- та 4'-метоксизаміщеними та незаміщеними флавілоціанінами.*

Ключові слова: фууро[3,2-*f*]- та фууро[2,3-*h*]флавілієві солі, поліметинові барвники, спектри поглинання.

Пошук нових гетероциклічних систем як гетерозалишків для поліметинових барвників (ПБ) не втрачає своєї актуальності у зв'язку з їх широким застосуванням у різних галузях квантової електроніки, в біохімії [1, 2]. Вплив просторового закріплення хромофору або його окремих частин на спектральні властивості ПБ систематично досліджено в ряді робіт [1–4]. Вплив фіксації в площині ПБ замісників, що знаходяться в його гетерозалишках показано на прикладах ПБ, що містять залишки юлолідину [5] чи бенз[*c, d*]індолу [6].

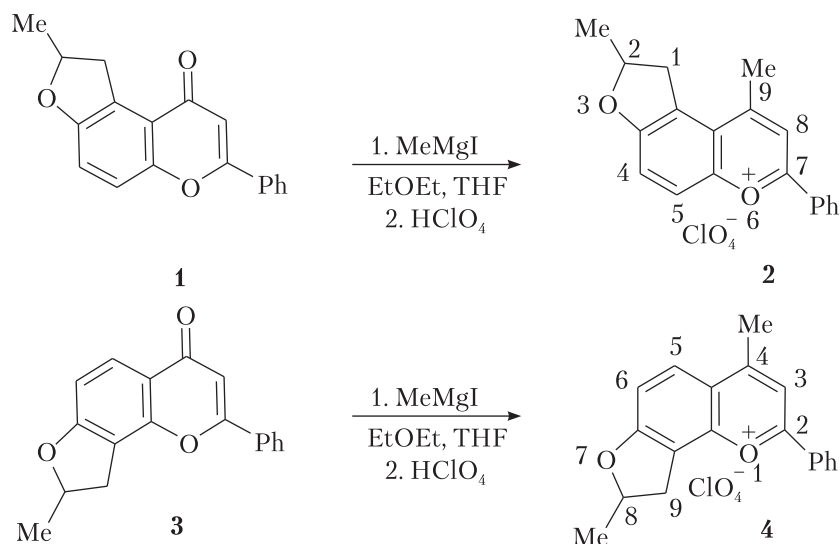
Раніше [7–9] нами були синтезовані флавілоціаніни, що містять електронодонорний замісник (метоксигрупу) в різних положеннях флавілієвого ядра. Показано, що при введенні метоксигрупи найбільш чутливі 6-, 7- та 4'- положення флавілієвого ядра.

Метою дослідження було закріпити електронодонорний замісник у місткове угруповання — дигідрофурановий цикл — у положеннях 6,5-, 7,8- та 4',3'- флавілієвого ядра та простежити вплив нових гетероциклічних залишків — ізомерних дигідрофуурофлавілієвих систем — на спектри поглинання барвників на їх основі.

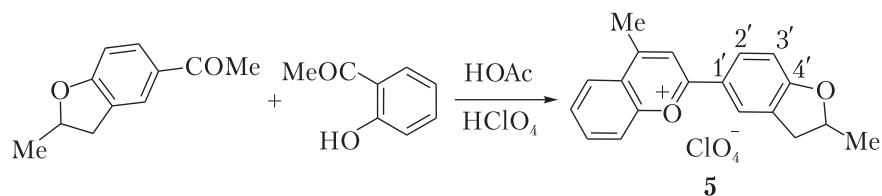
Вихідними сполуками для синтезу фуурозаміщених флавілієвих солей були відповідні 2-метил-1,2-дигідрофууро[3,2-*f*]- та 8-метил-8,9-дигідрофууро[2,3-*h*]- флавони (сполуки **1** та **3**) [10, 11]. Синтезовані фуурофлавони **1** та **3** дією на них метилмагнійброміду в діетиловому

© О.І. Толмачов, М.О. Кудінова, В.В. Курдюков, 2018

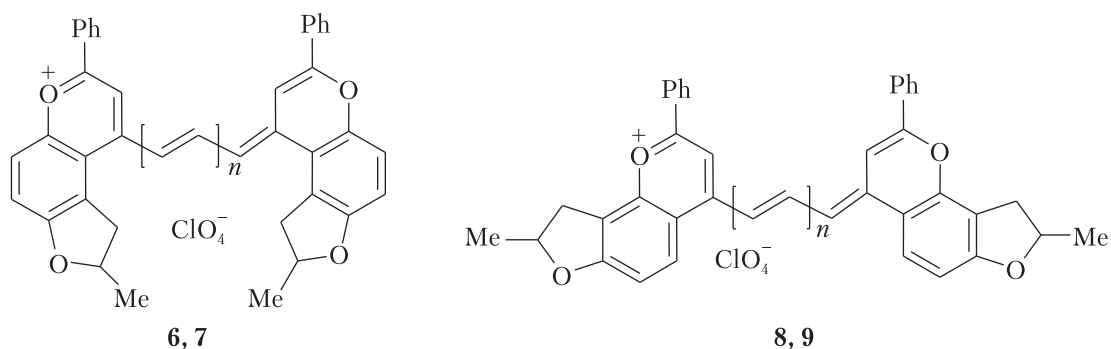
етері та тетрагідрофурані перетворювалися на нові солі — 2,9-диметил-1,2-дигідро-фууро[3,2-*f*]- (**2**) та 4,8-диметил-8,9-дигідрофууро[2,3-*h*]флавілію (**4**):

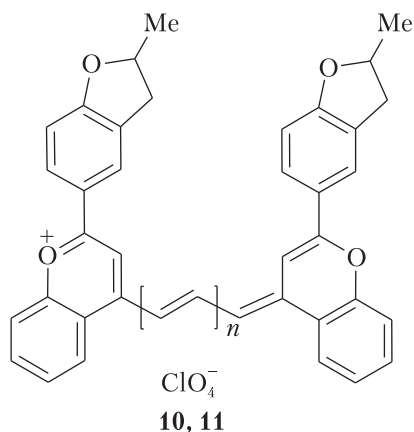


Фууро[4',3']флавілієва сіль (**5**) синтезована за аналогією [12] з використанням 2-метил-2,3-дигідро-5-ацетилбензофурану:



Взаємодією фуурофлавілієвих солей **2**; **4**; **5** у суміші оцтового ангідриду з оцтовою кислотою з ортомурашиним естером синтезовані симетричні карбоціаніни **6**; **8**; **10**, а з хлоридом 3-(феніламіно-2-пропеніл)феніламонію — симетричні дикарбоціаніни **7**; **9**; **11**. Взаємодією тих самих солей з 2-формілметилден-3,3-диметиліндоліном в оцтовому ангідриді синтезовано несиметричні індо-фуурофлавілокарбоціаніни **12**; **14**; **16**, а з йодидом (2-ацетиланіліно-вініл)-3-етил-1,3-бензотіазолію в ацетонітрилі за наявності триетиламіну — несиметричні тіа-фуурофлавілокарбоціаніни **13**; **15**; **17**.





6; 8; 10: $n = 1$; **7; 9; 11:** $n = 2$

З даних для розчинів у дихлорометані видно, що введення дигідрофуранового циклу дає більший ефект, ніж введення метоксигруп у ті ж положення флавілієвого циклу (табл. 1). Так, введення в положення 6,5- та 4',3'-флавілоціанінів — дигідрофуранового циклу викликає батохромний зсув смуг поглинання карбо- та дикарбоціанінів на 38 і 31 нм (барвники **6; 7**) та 35 і 34 нм (**10; 11**) відповідно. Проте введення метоксигруп в положення 5- зсуває смуги гіпсохромно [7]. Ці дані дають можливість розташувати синтезовані флавілоціаніни в ряди за короткохвильовим зсувом смуги поглинання:

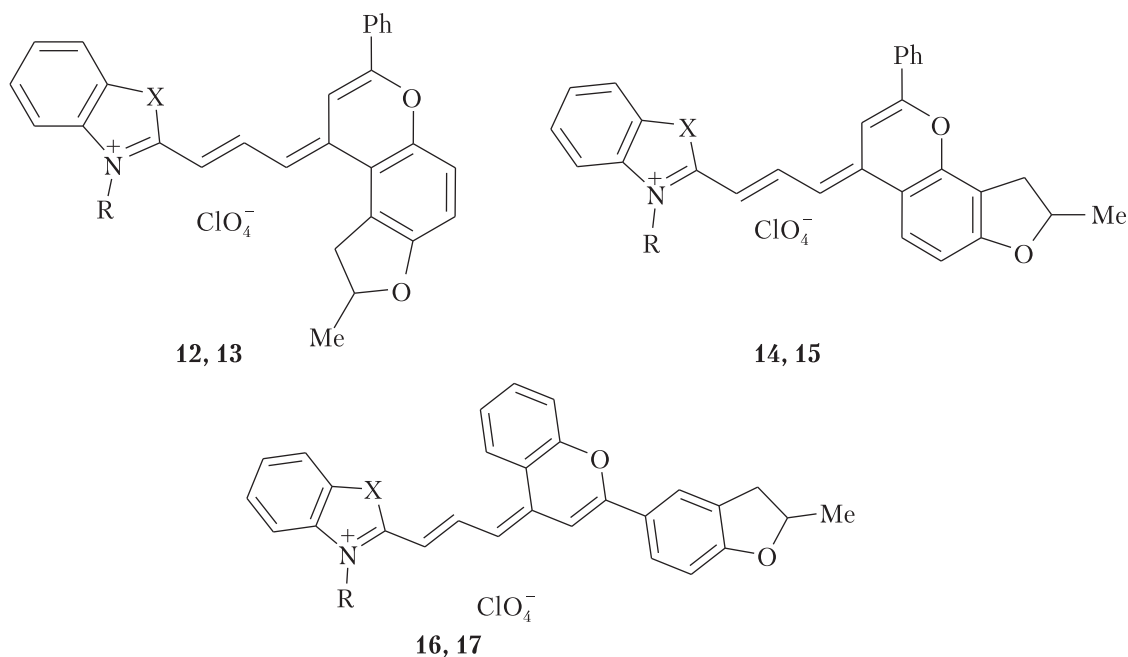
6-фурозаміщені > 6-метоксизаміщені > незаміщені,
 4'-фурозаміщені > 4'-метоксизаміщені > незаміщені.

Введення дигідрофуранового циклу в положення 7,8- у порівнянні з 7-метоксизаміщеними спричиняє батохромний зсув на 10 і 11 нм (**8; 9**), хоча метоксигрупи в цьому положенні зумовлюють гіпсохромний зсув [7]. Тому цей ряд має вигляд
 незаміщені > 7-фурозаміщені > 7-метоксизаміщені.

Таблиця 1. Спектральні характеристики симетричних барвників **6–11** та метоксизаміщених аналогів **6a–11a** в дихлорометані та ацетонітрилі

Барвник	n	$\lambda_{\text{макс.}}$, нм ($\epsilon \cdot 10^{-4}$, $\text{дм}^3 \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$)	
		CH_2Cl_2	CH_3CN
Незаміщений	1	715 (20,47)	704 (19,1)
Незаміщений	2	825 (28,2)	—
6	1	687, 753 (3,81; 23,60)	679, 741 (4,28; 19,64)
6a	1	728 (23,5)	718 (13,50)
7	2	772, 856 (4,77; 25,50)	761, 840 (6,12; 18,90)
7a	2	754, 841 (5,76; 26,32)	751, 826 (6,10; 18,16)
8	1	651, 712 (5,01; 22,14)	643, 701 (5,48; 20,42)
8a	1	702 (26,16)	696 (19,90)
9	2	746, 826 (5,49; 23,18)	737, 814 (7,0; 21,28)
9a	2	742, 819 (5,23; 23,62)	732, 808 (6,22; 18,73)
10	1	460, 750 (2,77; 16,73)	468, 737 (2,86; 15,16)
10a	1	736 (19,95)	724 (15,14)
11	2	770, 859 (5,41; 23,35)	761, 841 (6,71; 17,83)
11a	2	754, 848 (4,07; 16,82)	743, 832 (4,65; 12,65)

Перехід від дихлорометану до більш полярного ацетонітрилу супроводжується зміщенням смуг поглинання в короткохвильову частину спектра та їх розширення. В цьому розчиннику гіпсохромний ефект має той самий порядок, що і в дихлорометані, але менш виражений, тому що в цьому розчиннику сильніше впливає сольватація на флавілоціаніни.



12; 14; 16: X = CMe₂; R = Me; 13; 15; 17: X = S; R = Et

Таблиця 2. Спектральні характеристики несиметричних барвників 12–17 та метоксизаміщених аналогів 12а – 17а в дихлорометані та ацетонітрилі

Барвник	X	R	$\lambda_{\text{макс.}}^*$ нм ($\epsilon \cdot 10^{-4}$, дм ³ ·моль ⁻¹ ·см ⁻¹)		ϵ_1/ϵ_2^* CH ₂ Cl ₂
			CH ₂ Cl ₂	CH ₃ CN	
Незаміщений	CMe ₂	Me	595, 640 (4,9; 4,58)	582, 626 (4,47; 3,32)	1,07
Незаміщений	S	Et	585, 627 (6,46; 5,76)		1,12
12	CMe ₂	Me	610, 653 (6,97; 8,42)	596, 638 (6,23; 5,28)	0,83
12a	CMe ₂	Me	604, 646 (7,25; 8,13)	592, 636 (6,92; 5,89)	0,89
13	S	Et	598, 640 (5,72; 6,10)	575, 608 (5,24; 4,14)	0,94
13a	S	Et	593,637 (6,19; 6,21)	576, 606 (5,46; 4,56)	0,997
14	CMe ₂	Me	601, 641 (7,86; 9,85)	591, 633 (7,76; 7,64)	0,798
14a	CMe ₂	Me	598, 638 (7,60; 9,00)	588, 630 (6,76; 6,46)	0,84
15	S	Et	590, 634 (6,94; 8,33)	576, 618 (6,48; 5,34)	0,83
15a	S	Et	588, 632 (6,78; 7,80)	573, 615 (6,13; 4,88)	0,87
16	CMe ₂	Me	613,657 (7,46; 10,17)	601, 646 (7,07; 7,18)	0,73
16a	CMe ₂	Me	606, 650 (7,1; 8,62)	590, 640 (6,60; 6,17)	0,82
17	S	Et	601, 649 (5,43; 6,38)	583,629 (5,15; 4,10)	0,85
17a	S	Et	596, 642 (6,5; 7,16)	578, 625 (5,78; 4,23)	0,91

* Співвідношення інтенсивностей короткохвильового (ϵ_1) до довгохвильового (ϵ_2) максимуму поглинання.

Для розчинів індо- та тіафлавілоціанінів як у дихлорометані, так і в ацетонітрилі видно, що всі несиметричні барвники мають по два інтенсивних максимума поглинання, причому в ацетонітрилі короткохвильовий максимум більш інтенсивний, ніж довгохвильовий. Введення дигідрофуранового циклу в положення 6,5-; 7,8-; 4', 3'- флавілієвого ядра (барвники **12**; **14**; **16**) приводить до батохромного зсуву максимуму поглинання в порівнянні з 6-, 7-, 4'-метоксизаміщеними та незаміщеними у флавілієвому ядрі барвниками [8, 9].

Електронодонорність фуорофлавілієвих залишків не можна було визначити за девіаціями, тому що вони мають негативні значення. В табл. 2 також наведені співвідношення інтенсивностей короткохвильового до довгохвильового максимумів поглинання (ϵ_1/ϵ_2). За цим співвідношенням можна очікувати тенденцію збільшення електронодонорності в ряду:

незаміщені < 6- (7- або 4'- OCH₃) < 6,5-; (7,8- або 4', 3')-фуорозаміщені.

Будову та чистоту синтезованих барвників було встановлено елементним аналізом, спектрами ¹H ЯМР та методом ТСХ.

Таким чином, розроблено синтез нових флавілієвих солей, що містять у положеннях 6,5-; 7,8- або 4',3'-флавілієвого ядра місткове угруповання — дигідрофурановий цикл. На їх основі синтезовано симетричні та несиметричні фуорофлавілоціаніни. Місткове угруповання робить молекулу ПБ більш планарною, а зв'язки більш вирівняними, тому нові барвники глибше і інтенсивніше забарвлені, ніж відповідні метоксизаміщені аналоги.

ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА

1. Tolmachev A.I., Slominskii Yu.L., Ishchenko A.A. New cyanine dyes absorbing in the NIR region. New-infrared dyes for high technology applications. NATO ASI Series 3: High Technology. Vol. 52. Dordrecht: Springer, 1998. P. 385–415.
2. Татиколов А.С., Ищенко А.А., Кудинова М.А., Панова И.Г. Исследование нековалентного взаимодействия скварилиевых красителей с сывороточными альбуминами. *Химия высоких энергий*. 2010. **44**, № 4. С. 333–339.
3. Ищенко А.А., Кудинова М.А., Сломинский Ю.Л., Толмачев А.И. Пирило-поликарбоцианины с циклическими группировками. *Журн. орг. химии*. 1986. **22**, вып. 1. С. 170–178.
4. Майборода Е.И., Сломинский Ю.Л., Толмачев А.И. Тиакробоцианины с этиленовыми или виниленовыми мостиковыми группировками и заместителями в хромофоре. *Укр. хим. журн.* 2002. **69**, № 6. С. 106–111.
5. Kargapolova I.Ju., Orlova N.A., Erin K.D., Shelkovnikov V.V. Synthesis of unsymmetrical thioflavilium dyes from julolidine derivatives and polyfluorinated triphenyldihydropyrasoles. *Russ. J. Org. Chem.* 2016. **52**, № 1. P. 37–41.
6. Давиденко И.Г., Сломинский Ю.Л., Качковский А.Д., Толмачев А.И. Полиметиновые красители — производные 7,8-дигидробензо[с,д]фуоро-[2,3-*f*]индола. *Укр. хим. журн.* 2008. **74**, № 4. С. 105–113.
7. Гаврилюк И.М., Ищенко А.А., Кудинова М.А., Толмачев А.И. Пирилоцианины. 17. Симметричные флавилоцианины на основе метоксизамещенных солей 4-метилфлавилия. *Химия гетероцикл. соед.* 1983. № 3. С. 304–308.
8. Гаврилюк И.М., Ищенко А.А., Кудинова М.А., Толмачев А.И. Пирилоцианины. 18. Несимметричные флавилоцианины на основе метоксизамещенных солей 4-метилфлавилия. *Химия гетероцикл. соед.* 1983. № 9. С. 1189–1191.
9. Гаврилюк И.М., Ищенко А.А., Кудинова М.А., Толмачев А.И. Несимметричные флавилоцианины. *Докл. АН УССР. Сер. Б.* 1983. № 6. С. 28–30.
10. Krupodanam G.L.D., Srimannarayana G., Subba Rao N.V. Synthesis of 2''-Methylfuro[5'',4'': 7,8]flavones. *Indian J. Chem.* 1977. **15B**. P. 933–935.
11. Dholakia V.N., Trivedi K.N. Studies in the synthesis of coumarino- α -pyrones and furocoumarines. Part XX. Synthesis of furo(3,2-*c*)benzopyran and furo(3,2-*f*)benzopyran derivatives. *J. Indian Chem. Soc.* 1973. **50**. P. 813–815.

12. Reynolds G.A., Van Allan J.A., Daniel D. Preparation of 4-methyl-flavilium derivatives. *J. Heterocycl. Chem.* 1970. 7. P. 1395–1396.

Надійшло до редакції 30.03.2018

REFERENCES

1. Tolmachev, A. I., Slominskii, Yu. L. & Ishchenko, A. A. (1998). New cyanine dyes absorbing in the NIR region. New infrared dyes for high technology applications. NATO ASI Series 3: High Technology, Vol. 52 (pp. 385-415). Dordrecht: Springer.
2. Tatikolov, A. S., Ishchenko, A. A., Kudinova, M. A. & Panova, I. G. (2010). Study of the noncovalent interaction of squarylium dyes with serum albumins. *High Energy Chem.*, 44, No. 4, pp. 304-310.
3. Ishchenko, A. A., Kudinova, M. A., Slominskii, Yu. L. & Tolmachev, A. I. (1986). Pyrylo-polycarbocianines containing cyclic groups. *Zhurn. organ. khimii*, 22, Iss. 1, pp. 170-178 (in Russian).
4. Mayboroda, E. I., Slominskii, Yu. L. & Tolmachev, A. I. (2002). Thiocarbocyanines containing ethylene or vinylene bridging groups and substituents in chromophore. *Ukr. khim. zhurn.*, 69, No. 6, pp. 106-111 (in Russian).
5. Kargapolova, I. Ju., Orlova, N. A., Erin, K. D. & Shelkovnikov, V. V. (2016). Synthesis of unsymmetrical thioflavilium dyes from julolidine derivatives and polifluorinated triphenyldihydropyrasoles. *Russ. J. Org. Chem.*, 52, No. 1, pp. 37-41.
6. Davidenko, I. G., Slominskii, Yu. L., Kachkovsky, A. D. & Tolmachev, A. I. (2008). Polymethine dyes – derivatives 7,8-dihydrobenzo[*c,d*]furo-[2,3-*f*]indole. *Ukr. khim. zhurn.*, 74, No. 4, pp. 105-113 (in Russian).
7. Gavrilyuk, I. M., Ishchenko, A. A., Kudinova, M. A. & Tolmachev, A. I. (1983). Pyrolocyanines. 17. Symmetrical flavylocyanines based on methoxy-substituted 4-methylflavilium salts. *Chem. Heterocycl. Compounds*, No. 3, pp. 243-247.
8. Gavrilyuk, I. M., Ishchenko, A. A., Kudinova, M. A. & Tolmachev, A. I. (1983). Pyrolocyanines. 18. Unsymmetrical flavylocyanines on the basis of methoxysubstituted 4-methylflavilium salts. *Chem. Heterocycl. Compounds*, No. 9, pp. 948-950.
9. Gavrilyuk, I. M., Ishchenko, A. A., Kudinova, M. A. & Tolmachev, A. I. (1983). Unsymmetrical flavylocyanines. *Dokl. AN USSR. Ser. B.*, No. 6, pp. 28-30 (in Russian).
10. Krupodanam, G. L. D., Srimannarayana, G. & Subba, Rao N. V. (1977). Synthesis of 2''-Methylfuro[5'',4'':7,8]flavones. *Indian J. Chem.*, 15B, pp. 933-935.
11. Dholakia, V. N., Trivedi, K. N. (1973). Studies in the synthesis of coumarino- α -pyrones and furocoumarines. Part XX. Synthesis of furo(3,2-*c*)benzo-pyran and furo(3,2-*f*)benzopyran derivatives. *J. Indian Chem. Soc.*, 50, pp. 813-815.
12. Reynolds, G. A., Van Allan, J. A. & Daniel, D. (1970). Preparation of 4-methyl-flavilium derivatives. *J. Heterocycl. Chem.*, 7, pp. 1395-1396.

Received 30.03.2018

А.И. Толмачев, М.А. Кудинова, В.В. Курдюков

Институт органической химии НАН Украины, Киев

E-mail: KonRest@ukr.net

НОВЫЕ ПОЛИМЕТИНОВЫЕ КРАСИТЕЛИ НА ОСНОВЕ СОЛЕЙ ФУРО[3,2-*f*]-, ФУРО[2,3-*h*]ФЛАВИЛИЯ И 4-МЕТИЛФУРО[4',3']ФЛАВИЛИЯ

Синтезированы симметричные и несимметричные полиметиновые красители на основе солей – 2,9-диметил-1,2-дигидрофуоро[3,2-*f*]-, 4,8-диметил-8,9-дигидрофуоро[2,3-*h*]- и 4-метилфуоро[4',3']флавилия. Показано, что влияние новых гетероциклических остатков – изомерных дигидрофуорофлавилиевых систем – на спектры поглощения синтезированных красителей выражается в батохромном сдвиге полосы поглощения и увеличении интенсивности поглощения по сравнению с соответствующими 6-, 7- и 4'-метоксизамещенными и незамещенными флавилоцианинами.

Ключевые слова: фуоро[3,2-*f*]- и фуоро[2,3-*h*]флавилиевые соли, полиметиновые красители, спектры поглощения.

A.I. Tolmachev, M.A. Kudinova, V.V. Kurdyukov

Institute of Organic Chemistry of the NAS of Ukraine, Kiev

E-mail: KonRest@ukr.net

NEW POLYMETINE DYES FROM FURO [3,2-*f*]-, FURO [2,3-*h*] FLAVILIUM
AND 4-METHYL FURO [4', 3'] FLAVILIUM SALTS

Symmetric and non-symmetric polymethine dyes based on 2,9-dimethyl-1,2-dihydrofuro[3,2-*f*]-, 4,8- dimethyl-8,9 dihydrofuro [2,3-*h*]- and 4-methylfuro[4',3']flavilium salts are synthesized. It is shown that the influence of the new heterocyclic residues – isomeric dihydrofuroflavilium systems – on the absorption spectra of synthesized dyes is expressed in the bathochromic shift of the long-wavelength absorption band and an increase of the absorption intensity in comparison with the corresponding 6-, 7- and 4'-methoxy substituted and unsub.

Keywords: *furo*[3,2-*f*]- and *furo*[2,3-*h*]flavilium salts, polymethine dyes, absorption spectra.