

doi: <https://doi.org/10.15407/dopovidi2017.04.063>

УДК 547.678.3: 547.97: 535.34: 544.174.2: 544.182.32

И.В. Курдюкова, А.А. Ищенко, Д.Д. Мысык

Институт органической химии НАН Украины, Киев

E-mail: Iryna_Kurdiukova@ukr.net

Новые анионные полиметины флуоренового ряда

Представлено членом-корреспондентом НАН Украины А.А. Ищенко

Синтезирован винилогический ряд анионных полиметиновых красителей на основе трис(2,2,3,3,4,4,5,5-октафторпентил)-9Н-флуорен-2,4,7-трисульфоната. Показано, что в отличие от аналогичных красителей производных полинитрофлуоренов у них наиболее интенсивным и длинноволновым электронным переходом является полиметиновый. Установлено, что полоса поглощения этого перехода у высших винилогов, в отличие от таковых у классических полиметинов, сохраняется весьма интенсивной и узкой даже в сильно полярных растворителях.

Ключевые слова: трис(2,2,3,3,4,4,5,5-октафторпентил)-9Н-флуорен-2,4,7-трисульфонат, анионные полиметиновые красители, спектры поглощения, спектры флуоресценции, электронные переходы.

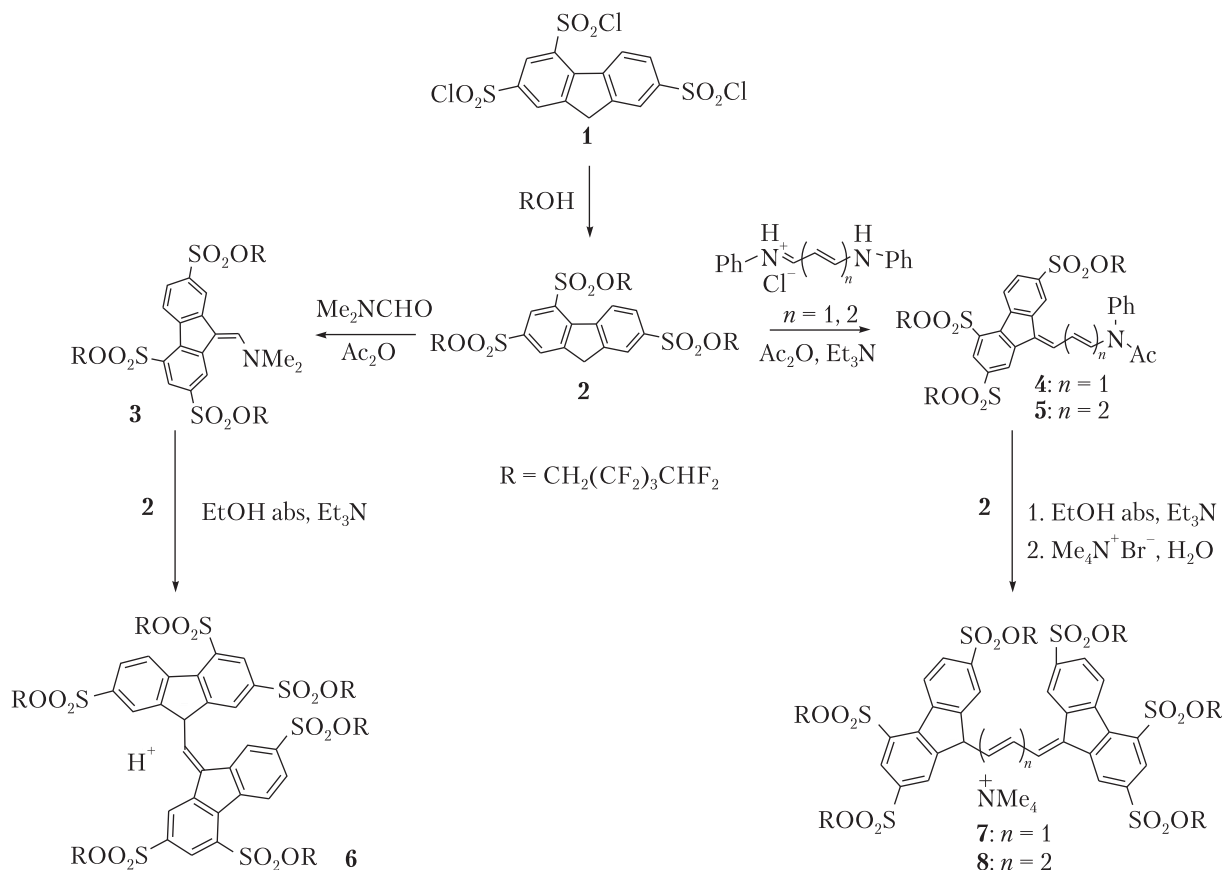
Большинство полиметиновых красителей содержат в качестве концевых групп гетероциклы [1, 2]. Ранее нами показана возможность использования в этой роли ядра флуорена с электроноакцепторными заместителями [3–6]. Первоначально в качестве акцепторных заместителей выбрана нитрогруппа. Однако синтезированные красители обладали рядом недостатков. При введении нитрогруппы в хромофорную систему у молекул красителей образовались дополнительные энергетические уровни и электронные переходы на них, что в свою очередь обусловило появление в спектрах поглощения нескольких полос, которые сильно перекрываются между собой [5]. Это приводит к падению интенсивности и селективности поглощения, а также существенному понижению растворимости полиметинов производных полинитрофлуорена, вследствие чего практическое применение таких красителей ограничено.

Поэтому представляло интерес получить красители на основе флуорена с другими сильными электроноакцепторами. Перспективной для такого исследования является $\text{SO}_2\text{OCH}_2(\text{CF}_2)_3\text{CHF}_2$ группа. Эта группа проявляет акцепторные свойства как по индуктивному ($\sigma_I = 0,67$), так и по мезомерному ($\sigma_R = 0,21$) эффектам [7]. По акцепторной способности она превышает нитрогруппу ($\sigma_I = 0,58$ и $\sigma_R = 0,20$) и уступает лишь наиболее сильным из известных электроноакцепторов – полифторалкилсульфонам, например трифторме-

© И.В. Курдюкова, А.А. Ищенко, Д.Д. Мысык, 2017

ISSN 1025-6415. Допов. Нац. акад. наук Укр. 2017. № 4

63



тилсульфонильной группе (для CF_3SO_2 $\sigma_I = 0,73$ и $\sigma_R = 0,31$) [7]. Это позволяет не только проводить синтез полиметинов в более мягких условиях, но и стабилизировать конечные продукты [5].

Цель настоящего исследования состояла в разработке метода синтеза трис(2,2,3,3,4,4,5,5-октафторпентил)-9*H*-флуорен-2,7-трисульфоната и симметричных анионных красителей на его основе.

Ранее получить трисульфозамещенный флуорен удалось только R.J. Cremlyn с соавт. при сульфохлорировании флуорена избытком хлорсульфоновой кислоты (20 эквивалентов). Выход конечного продукта составлял 45 % [8]. Нами предложен двустадийный метод получения флуорен-2,4,7-трисульфохлорида **1** [8], при котором выход конечного продукта превышает 70 %. Сначала флуорен сульфированием с высоким выходом переводится во флуорен-2,7-дисульфонат калия [9], который затем обрабатывается хлорсульфоновой кислотой. При этом сульфонатные заместители в положениях 2 и 7 превращаются в хлорсульфонильные с одновременным сульфохлорированием положения 4, а выход флуорен-2,4,7-трисульфохлорида приближается к количественному (схема). После перекристаллизации трисульфохлорид имеет температуру плавления 205–206 °С, но не 185 °С, как указано в публикации [8].

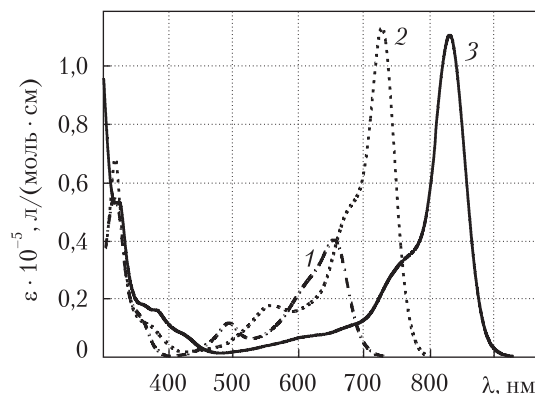
Для синтеза трис(2,2,3,3,4,4,5,5-октафторпентил)-9*H*-флуорен-2,7-трисульфоната **2** соединение **1** вводится в реакцию с октафторпентанолом (см. схему).

Дополнительная полифторалкилсульфоэфирная группа, введенная в положение 4 флуоренового ядра, повысила активность метиленовой группы настолько, что реакции по ней удалось провести в стандартных условиях цианиновой конденсации, в отличие от производных бис(2,2,3,3,4,4,5,5-октафторпентил)-9H-флуорен-2,7-дисульфоната [4]. На первой стадии синтезировали соответствующие гемицианины, которые на второй стадии вводились в реакцию с флуореном **2** (см. схему).

Синтезированные красители устойчивы как в твердом состоянии, так и в растворах. Спектральные характеристики красителей **6–8** в разных растворителях приведены в таблице.

Показательно, что красители **6–8** при столь малой длине полиметиновой цепи довольно глубоко окрашены (см. таблицу). Аналогичный краситель на основе незамещенного флуорена имеет в ДМФА максимум поглощения при 740 нм [10], а пентаметин из флуорена с двумя сульфоэфирными группами в ядре — при 790 нм [4]. Отметим, что при такой же длине полиметиновой цепи анионные красители, построенные на основе широко распространенного акцепторного гетероостатка диэтилтиобарбитуровой кислоты, существенно углубляющего окраску, поглощают свет в более коротковолновой области (на 160 нм), чем краситель **8** [11]. Полосы катионных пентаметиновых красителей, производных классических гетероциклов индоленина, бензотиазола, бензоксазола [12], также сдвинуты гипсохромно по отношению к полосе поглощения соединения **8** на ~150–180 нм.

Красители **6–8** обладают, в отличие от полиметинов на основе тетранитрофлуорена [5], спектрами с одной доминирующей полосой поглощения как в видимом, так и ближнем ИК диапазоне, подобно таковым на основе бис(2,2,3,3,4,4,5,5-октафторпентил)-9H-флуорен-2,7-дисульфоната [4] и классическим цианиновым красителям [12]. Однако в спектрах цианинов **6–8** проявляется дополнительная малоинтенсивная полоса (рисунок). Эта полоса не исчезает и не изменяет соотношения интенсивностей с основной полосой ни после перекристаллизации, ни после хроматографии, что исключает ее примесный характер. Так как данная полоса в ряду красителей **6–8** отстоит от основной на расстояние (4990, 4220,



Спектры поглощения красителей **6** (1), **7** (2) и **8** (3) в CH_2Cl_2

Спектрально-люминесцентные характеристики красителей **6–8**

Краситель	CH_2Cl_2		DMF	
	λ_{max}^a , нм	$\varepsilon \cdot 10^{-5}$, моль ⁻¹ · дм ³ · см ⁻¹	λ_{max}^a , нм	$\varepsilon \cdot 10^{-5}$, моль ⁻¹ · дм ³ · см ⁻¹
6	654	0,403	649	0,388
	493	0,118	489	0,118
7	728	1,132	723	1,073
	557	0,179	556	0,193
8	832	1,105	820	1,008

3930 cm^{-1}), которое существенно превышает величину валентных колебаний углеродных атомов хромофора в возбужденном состоянии (1300 cm^{-1}) [13], то можно предположить, что эти полосы обусловлены разными электронными переходами. Результаты квантово-химических расчетов неэмпирическими методами DFT и TDFFT в базисе CAM-B3LYP/6-31G(d,p) также предсказывали наличие двух основных электронных переходов. С ростом длины полиметиновой цепи основная полоса поглощения батохромно сдвигается. При этом ее форма изменяется, становится более выраженным плечо колебательного перехода. При переходе от монометина к триметину и пентаметину интенсивность основной полосы значительно возрастает, причем при первоначальном удлинении полиметиновой цепи сильнее по сравнению с последующим. Это можно объяснить большим снятием стерических препятствий и уплощением молекулы при переходе от монометинцианина **6** к триметинцианину **7**, чем при переходе от триметинцианина **7** к пентаметинцианину **8**. Действительно, с ростом длины цепи рассчитанный торсионный угол между концевыми ядрами уменьшается от 37,9° у красителя **6** до 18,3 и 13,0° у полиметинов **7** и **8** соответственно. Это хорошо согласуется с результатами квантово-химических расчетов, которые предсказывают значительное увеличение вклада полиметинового электронного перехода в спектр поглощения.

Малоинтенсивная вторая полоса с ростом длины цепи в красителях **6–8** также сдвигается батохромно, но становится более диффузной и ее интенсивность снижается. Это приводит к уменьшению ее перекрывания с длинноволновой полосой и, как следствие, к увеличению селективности поглощения последней.

Первый и второй виниленовые сдвиги для длинноволновой полосы соответственно равны 74, 104 нм в дихлорметане и 74, 97 нм в ДМФА. Значения второго виниленового сдвига лежат в диапазоне, характерном для типичных полиметинов [12]. Обращает на себя внимание значительно заниженное значение первого виниленового сдвига. Поскольку значение второго сдвига нормальное, то аномалия должна быть связана с особенностью строения красителя **6**. У него, как выше отмечалось, наибольшее нарушение планарности хромофора за счет поворота вокруг связи полиметиновой цепи в ряду красителей **6–8**. Мы промоделировали влияние торсионного угла между флуореновыми ядрами в монометинцианине **6** на теоретические спектры поглощения. Оказалось, что увеличение величины торсионного угла от 37° до 45 и 60° приводит к батохромному сдвигу длинноволновой полосы в теоретическом спектре на 7 и 21 нм соответственно. Следовательно, больший торсионный угол у красителя **6** по сравнению с винилогами **7** и **8** является причиной дополнительного углубления его окраски, вследствие чего первый виниленовый сдвиг существенно занижен.

Полиметины **6–8** характеризуются слабой сольватохромией. При переходе от дихлорометана к более полярным ДМФА, ацетонитрилу и этанолу как длинноволновая, так и коротковолновая полоса поглощения незначительно сдвигается гипсохромно, что свидетельствует об отрицательной сольватохромии. Показательно, что форма их полос практически не изменяется при замене дихлорометана апротонными как сильно нуклеофильным ДМФА, так и сильно электрофильным ацетонитрилом. Она также практически не отличается в протонодорном сильно электрофильном этаноле от таковой в ацетонитриле. Последнее обстоятельство свидетельствует о том, что водородная связь не оказывает существенного влияния на спектрально-люминесцентные свойства этих красителей. В дихлорометане, ДМФА, ацетонитриле и этаноле полосы поглощения красителей **6–8** весьма узкие, интенсивные и

имеют универсальный контур, характерный для полиметинов [11]. Особенно следует подчеркнуть, что с ростом длины полиметиновой цепи, в отличие от типичных полиметиновых красителей ближнего ИК диапазона [14], селективность и интенсивность длинноволновой полосы красителей **6–8** сохраняется довольно высокой (см. таблицу, рисунок).

Таким образом, введение трех полифторалкилсульфоэфирных групп в флуореновое ядро анионных полиметиновых красителей позволяет достигнуть глубокой окраски при относительно короткой полиметиновой цепи. При этом сохраняется высокая селективность поглощения у высших винилогов даже в сильно полярных как апротонных, так и протонно-донорных растворителях. Длинноволновая полоса поглощения для полиметиновых красителей с полифторалкилсульфоэфирными группами в флуореновом ядре, в отличие от производных, содержащих нитрогруппы, сохраняет в основном полиметиновый характер.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

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. S. Daehne, U. Resch-Genger, O.S. Wolfbeis (Eds.). Dordrecht; Boston; London: Kluwer, 1998. Vol. 52. P. 385–415.
2. Bricks J.L., Kachkovskii A.D., Slominskii Yu.L., Gerasov A.O., Popov S.V. Molecular design of near infrared polymethine dyes: A review. *Dyes Pigments*. 2015. **121**, Iss. 3. P. 238–255.
3. Курдюкова И.В., Ищенко А.А. Органические красители на основе флуорена и его производных. *Успехи химии*. 2012. **81**, № 3. С. 258–290.
4. Курдюкова И.В., Деревянко Н.А., Ищенко А.А., Мысык Д.Д. Глубокоокрашенные анионные полиметиновые красители на основе бис(2,2,3,3,4,4,5,5-октафторпентил)-9H-флуорен-2,7-дисульфоната. *Изв. АН. Сер. хим.* 2009. № 4. С. 811–820.
5. Курдюкова И.В., Деревянко Н.А., Ищенко А.А., Мысык Д.Д. Синтез и спектральные свойства симметричных анионных полиметиновых красителей на основе флуорена и его производных с электроноакцепторными заместителями. *Изв. АН. Сер. хим.* 2012. № 2. С. 287–296.
6. Kurdiukova I.V., Kulinich A.V., Ishchenko A.A. Near-infrared squarate and croconate dianions derived from tetranitrofluorene. *New J. Chem.* 2012. **36**, Iss. 8. P. 1564–1567.
7. Попов В.И., Скрипкина В.Т., Процык С.П., Скрынникова А.А., Красовицкий Б.М., Ягупольский Л.М. Электронная природа полифторалкоксисульфонильных групп и их влияние на спектральные характеристики азо- и триарилпиразолиновых красителей. *Укр. хим. журн.* 1991. **57**, № 8. С. 843–849.
8. Bassin J.P., Cremlyn R.J., Swinbourne F.J. Chlorosulfonation of Some Polynuclear Heterocyclic Compounds. *Phosphorus Sulfur Silicon Relat. Elem.* 1992. **72**. P. 157–170.
9. Dutto P.C., Mandal D. Studies in indigoid dyes. Part XIX. Thioindigoid dyes derived from fluorine-2:7-disulphonic acid. *J. Indian Chem. Soc.* 1956. **33**, No 10. P. 721–723.
10. Kuhn R., Fischer H., Neugebauer F.A., Fischer H. Über Hochacide Kohlenwasserstoffe. *Liebigs Ann. Chem.* 1962. **654**. P. 64–81.
11. Kulinich A.V., Derevyanko N.A., Ishchenko A.A. Electronic structure and solvatochromism of merocyanines based on *N,N*-diethylthiobarbituric acid. *J. Photochem. Photobiol. A*. 2007. **188**, No 2–3. P. 207–217.
12. Ищенко А.А. Структура и спектрально-люминесцентные свойства полиметиновых красителей. *Успехи химии*. 1991. **60**, № 8. С. 1708–1743.
13. Ищенко А.А. Физико-химические аспекты создания современных светочувствительных материалов на основе полиметиновых красителей. *Теорет. и эксперим. химия*. 1998. **34**, № 4. С. 214–232.
14. Masunov A.E., Anderson D., Freidzon A.Ya., Bagaturyants A.A. Symmetry-Breaking in Cationic Polymethine Dyes: Part 2. Shape of Electronic Absorption Bands Explained by the Thermal Fluctuations of the Solvent Reaction Field. *J. Phys. Chem. A*. 2015. **119**, Iss. 26. P. 6807–6815.

Поступило в редакцию 03.11.2016

REFERENCES

1. Tolmachev, A.I., Slominskii, Yu.L., & Ishchenko, A.A. (1998). New cyanine dyes absorbing in the NIR region. In Daehne, S., Resch-Genger, U., Wolfbeis, O.S. (Eds.), *New Infrared Dyes for High Technology Applications*, NATO ASI Series. 3, High Technology (pp. 385-415), Dordrecht, Boston, London: Kluwer, Vol. 52.
2. Bricks, J. L., Kachkovskii, A. D., Slominskii, Yu. L., Gerasov, A. O. & Popov, S. V. (2015). Molecular design of near infrared polymethine dyes: A review. *Dyes Pigments*, 121. Iss. 3, pp. 238-255.
3. Kurdyukova, I. V., Ishchenko, A. A. (2012). Organic dyes based on fluorene and its derivatives, *Uspekhi khimii*, 81, No. 3, pp. 258-290 (in Russian). doi: <https://doi.org/10.1070/RC2012v081n03ABEH004211>
4. Kurdyukova, I. V., Derevyanko, N. A., Ishchenko, A. A. & Mysyk, D. D. (2009). Deeply colored anionic polymethine dyes derived from bis(2,2,3,3,4,4,5,5-octafluoropentyl) 9H-fluorene-2,7-disulfonate. *Izv. AN. Ser. khim.*, No. 4, pp. 811-820 (in Russian).
5. Kurdyukova, I. V., Derevyanko, N. A., Ishchenko, A. A. & Mysyk, D. D. (2012). Synthesis and spectroscopic properties of the symmetric anionic polymethine dyes based on fluorene and its derivatives with electron-withdrawing substituents. *Izv. AN. Ser. khim.*, No. 2, pp. 287-296 (in Russian).
6. Kurdyukova, I. V., Kulinich, A. V. & Ishchenko, A. A. (2012). Near-infrared squarate and croconate dianions derived from tetranitrofluorene. *New J. Chem.*, 36, Iss. 8, pp. 1564-1567.
7. Popov, V. I., Skripkina, V. T., Protsyk S. P., Skrynnikova, A. A., Krasovitskii, B. M. & Yagupol'skii, L. M. (1991). Electronic nature of polyfluoroalkoxysulfonyl groups and their effect on spectral characteristics of azo- and triarylpyrazoline dyes. *Ukr. khim. zhurn.*, 57, No. 8, pp. 843-849 (in Russian).
8. Bassin, J. P., Cremlyn, R. J. & Swinbourne, F. J. (1992). Chlorosulfonation of Some Polynuclear Heterocyclic Compounds. *Phosphorus Sulfur Silicon Relat. Elem.*, 72, pp. 157-170.
9. Dutto, P. C. & Mandal, D. (1956). Studies in indigoid dyes. Part XIX. Thiondigoid dyes derived from fluorine-2:7-disulphonic acid. *J. Indian Chem. Soc.*, 33, No. 10, pp. 721-723.
10. Kuhn, R., Fischer, H., Neugebauer, F. A. & Fischer, H. (1962). Über Hochacide Kohlenwasserstoffe. *Liebigs Ann. Chem.*, 654, pp. 64-81.
11. Kulinich, A. V., Derevyanko, N. A. & Ishchenko, A. A. (2007). Electronic structure and solvatochromism of merocyanines based on *N,N*-diethylthiobarbituric acid. *J. Photochem. Photobiol. A.*, 188, No. 2-3, pp. 207-217.
12. Ishchenko, A. A. (1991). Structure and spectral-luminescent properties of polymethine dyes. *Russ. Chem. Rev.*, 60, No. 8, pp. 865-884. doi: <https://doi.org/10.1070/RC1991v060n08ABEH001116>
13. Ishchenko, A. A. (1998). Physicochemical aspects of the creation of modern light-sensitive materials based on polymethine dyes. *Teoret. i eksperim. khimii*, 34, No. 4, pp. 214-232 (in Russian).
14. Masunov, A. E., Anderson, D., Freidzon, A. Ya. & Bagaturyants, A. A. (2015). Symmetry-Breaking in Cationic Polymethine Dyes: Pt. 2. Shape of Electronic Absorption Bands Explained by the Thermal Fluctuations of the Solvent Reaction Field. *J. Phys. Chem. A.*, 119, Iss. 26, pp. 6807-6815.

Received 03.11.2016

И.В. Курдюкова, О.О. Ищенко, Д.Д. Мисик

Институт органічної хімії НАН України, Київ

E-mail: Iryna_Kurdiukova@ukr.net

НОВІ АНІОННІ ПОЛІМЕТИНИ ФЛУОРЕНОВОГО РЯДУ

Синтезовано вінілогічний ряд аніонних поліметинових барвників на основі трис(2,2,3,3,4,4,5,5-октафторпентил)-9H-флуорен-2,4,7-трисульфонату. Показано, що на відміну від аналогічних барвників похідних полінітрофлуоренів у них найбільш інтенсивним та довгохвильовим електронним переходом є поліметиновий. Встановлено, що смуга поглинання цього переходу у вищих вінілогів, на відміну від таких у класичних поліметинів, залишається досить інтенсивною та вузькою навіть у сильно полярних розчинниках.

Ключові слова: трис(2,2,3,3,4,4,5,5-октафторпентил)-9H-флуорен-2,4,7-трисульфонат, аніонні поліметинові барвники, спектри поглинання, спектри флуоресценції, електронні переходи.

I.V. Kurdyukova, A.A. Ishchenko, D.D. Mysyk

Institute of Organic Chemistry of the NAS of Ukraine, Kiev

E-mail: Iryna_Kurdiukova@ukr.net

NOVEL ANIONIC POLYMETHINES OF THE FLUORENE SERIES

The vinylogical series of anionic polymethine dyes based on tris(2,2,3,3,4,4,5,5-octafluoropentyl)-9H-fluorene-2,4,7-trisulfonate is synthesized. It is shown that, in contrast to similar derivatives of polynitrofluorene, the most intense and long-wavelength electronic transition is the polymethine transition. It is found that the absorption band of this transition for highest vinylogies, in contrast to those of classic polymethines, is preserved very intense and narrow even in highly polar solvents.

Keywords: *Tris(2,2,3,3,4,4,5,5-octafluoropentyl)-9H-fluorene-2,4,7-trisulfonate, anionic polymethine dyes, absorption spectra, fluorescence spectra, electronic transitions.*