

# Синтез цианиновых красителей с терминальными аммонийными группами и самосборка на их основе супрамолекулярных комплексов с бис(18-краун-6)стильбеном



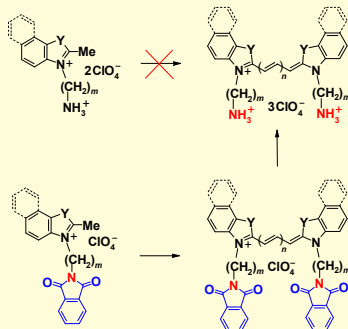
М.В. Фомина<sup>1</sup>, А.С. Никифоров<sup>1</sup>, А.И. Ведерников<sup>1</sup>, Н.А. Курчавов<sup>1</sup>,  
Л. Г. Кузьмина<sup>2</sup>, С.П. Громов<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Центр фотохимии РАН

<sup>2</sup>Институт общей и неорганической химии РАН

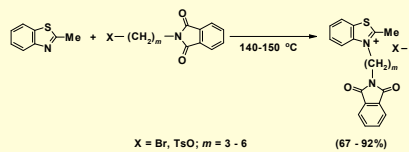
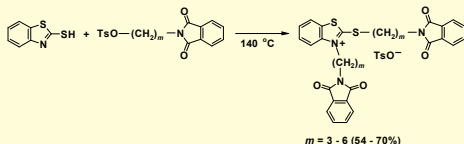
**Введение** Цианиновые красители хорошо известны в связи с их широким применением в фотографических материалах, однако интерес к этому классу соединений не ослабевает. Чувствительность поглощения и флуоресценции цианиновых красителей к окружению обуславливает перспективность их применения в качестве флуоресцентных меток и зондов не только при изучении эндогенных биомолекул, но также и при исследовании кинетики и термодинамики образования супрамолекулярных комплексов и ансамблей. В этой связи представляют интерес цианиновые красители с терминальными аммонийными группами в *N*-заместителях гетероциклических остатков. Методы синтеза цианиновых красителей основаны на реакциях конденсации четвертичных солей гетероциклических оснований, содержащих во 2-ом или 4-ом положении активную метильную группу, с *S*-электрофильными реагентами. Реакции конденсации проводят в присутствии оснований. Цианиновые красители, содержащие терминальные аммонийные группы в *N*-заместителях, не удается получить прямой реакцией конденсации четвертичных гетероциклических солей, содержащих аммоноалкильные группы, из-за протекающих побочных реакций. Введение фталимидной защитной группы позволяет избежать нежелательных процессов.

## 1 Подход к синтезу симметричных цианиновых красителей

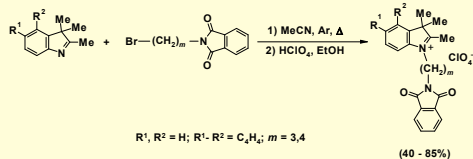


## 2 Синтез исходных солей гетероциклических оснований

Соли бензотиазолия были получены сплавлением гетероциклических оснований с фталимидоалкильными производными.



Соли индоленина были получены реакцией гетероциклических оснований с фталимидоалкильными производными; реакцию проводили в MeCN в инертной атмосфере.



- S.P. Gromov, M.V. Fomina, A.S. Nikiforov, A.I. Vedernikov, L.G. Kuz'mina, J. A. K. Howard. *Tetrahedron*, 2013, 69, 5898.
- M.V. Fomina, A.S. Nikiforov, A.I. Vedernikov, A.N. Kurchavov, S.P. Gromov. *Mendeleev Commun.*, 2014, 24, 295.

Лаборатория синтеза и супрамолекулярной химии фотоактивных соединений:



## 3 Синтез монометиновых цианиновых красителей

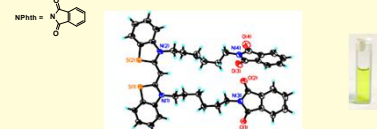
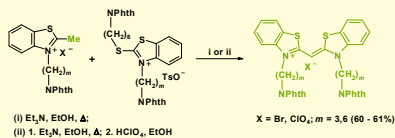
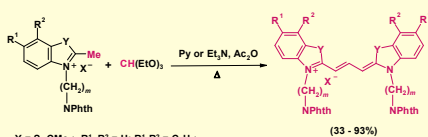


Рис. 1. Молекулярная структура монометинового красителя

## 4 Синтез триметиновых цианиновых красителей



Y = S, CMe<sub>2</sub>; R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> = H; R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> = C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>;  
X = Br, ClO<sub>4</sub>; m = 3

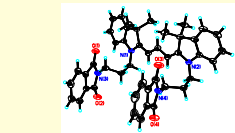
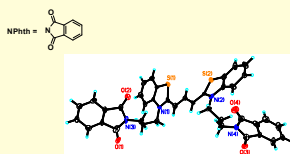
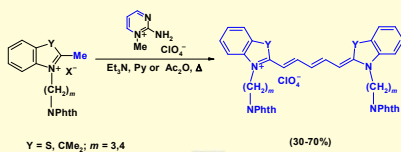


Рис. 2. Молекулярная структура триметиновых красителей

## 5 Синтез пентаметиновых цианиновых красителей

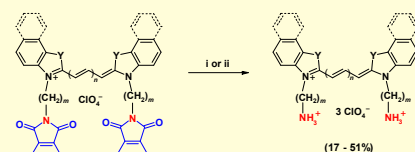


Y = S, CMe<sub>2</sub>; m = 3,4



## 6 Снятие защитной фталимидной группы

Цианиновые красители, содержащие аммоноалкильные заместители при гетероциклических атомах азота, были получены после удаления защитных групп под действием гидразина моногидрата или метиламина.



(i) 1. MeNH<sub>2</sub>, EtOH; 2. HClO<sub>4</sub>, EtOH  
(ii) 1. N<sub>2</sub>H<sub>4</sub> · H<sub>2</sub>O, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/MeOH; 2. HClO<sub>4</sub>, EtOH

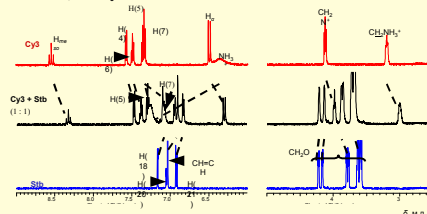
n = 0 - 2, m = 3 - 6;  
Y = S, CMe<sub>2</sub>

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда и Российской академии наук

## 7 Супрамолекулярные комплексы цианиновых красителей с бис(18-краун-6)стильбеном

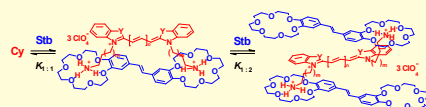


ЯМР <sup>1</sup>H (MeCN-d<sub>3</sub>, C = 1 × 10<sup>-3</sup> M



## 8 ЯМР <sup>1</sup>H - титрование

Стехиометрия и константы устойчивости комплексов полученных красителей с бис(18-краун-6)стильбеном были получены с помощью ЯМР <sup>1</sup>H-титрования в MeCN-d<sub>3</sub>.



Константы устойчивости комплексов цианиновых красителей с бис(18-краун-6)стильбеном

Dye	L <sup>b</sup>	logK <sub>1:1</sub>	logK <sub>1:2</sub>
	17	8.1	1.7
	13	6.1	2.6
	15	6.4	2.1
	17	7.8	< 0.5

<sup>b</sup> L = 5 + 2(n + m) число атомов в цепи (выделено жирным), соединяющей две группы NH<sub>3</sub><sup>+</sup> в молекуле красителя.

## Заключение

- Был разработан синтез новых симметричных моно-, три-, и пентаметиновых цианиновых красителей с двумя *N*-аммоноалкильными заместителями.
- Полученные цианиновые красители с терминальными аммонийными группами в *N*-заместителях гетероциклических остатков могут быть использованы в качестве компонентов супрамолекулярных систем. Продемонстрирована возможность их построения на основе цианиновых красителей с двумя аммоноалкильными *N*-заместителями и бис(18-краун-6)стильбеном. Установлено образование компонентами высокоустойчивых бимолекулярных и малоустойчивых тримолекулярных комплексов. Найденные закономерности образования донорно-акцепторных комплексов цианиновых красителей с бис(18-краун-6)стильбеном могут быть использованы при конструировании на их основе фотоактивных супрамолекулярных систем.