

И. В. Курдюкова¹, А. А. Ищенко^{1*},
Н. А. Деревянко¹, Д. Д. Мысык²

СИНТЕЗ И СПЕКТРАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА МЕРОЦИАНИНОВЫХ КРАСИТЕЛЕЙ НА ОСНОВЕ ТЕТРАНИТРОФЛУОРЕНА И ГЕТЕРОЦИКЛОВ РАЗЛИЧНОЙ ЭЛЕКТРОНОДОНОРНОСТИ

Синтезированы ди-, тетра- и гексаметинмероцианины на основе 2,4,5,7-тетранитрофлуорена и гетероциклических фрагментов различной электронодонорности. Исследованы их спектры поглощения в растворителях различной полярности. Проведён квантово-химический анализ электронного строения и типов электронных переходов синтезированных мероцианинов методами DFT и TDDFT с базисом B3LYP/6-31G(d,p). Показано, что по мере увеличения электронодонорности гетероциклического фрагмента и полярности растворителя электронное строение мероцианинов может изменяться от структуры нейтрального полиена к полиметину и биполярному полиену, что существенно отражается на положении, интенсивности и форме полос поглощения, винилевых сдвигах, девиациях, а также на знаке сольватохромии.

Ключевые слова: мероцианины, 2,4,5,7-тетранитрофлуорен, квантово-химические расчёты, сольватохромия, электронное строение, электронные спектры.

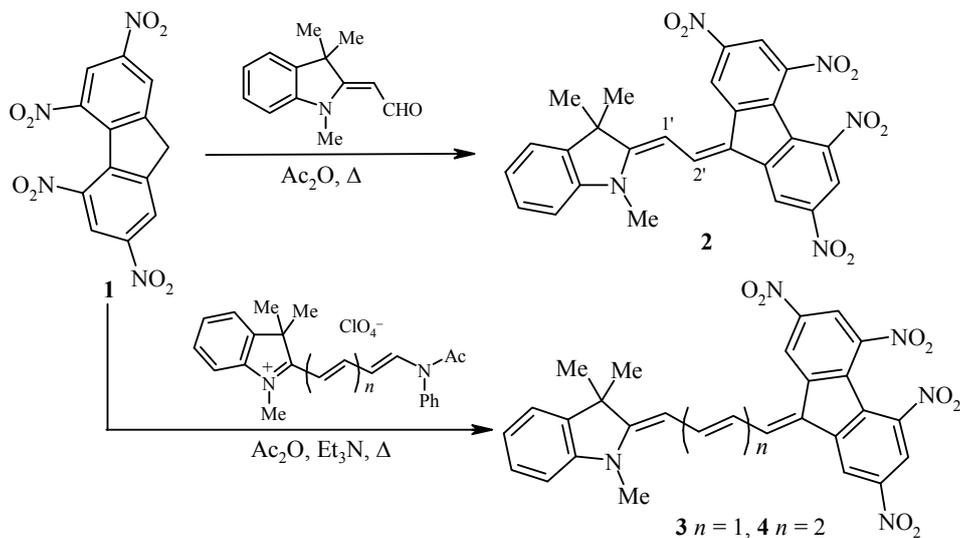
В последнее время все больший интерес проявляется к донорно-акцепторным системам, содержащим либо сильный электронодонор, либо сильный электроноакцептор. Такие соединения, благодаря внутримолекулярному переносу заряда, весьма перспективны для создания органических полупроводниковых материалов, а также сенсibilизаторов фототермопластических голографических [1–6], фотовольтаических [7] и электролюминесцентных [8] сред. Много работ в этой области посвящено донорно-акцепторным системам на основе тетранитрофлуорена [9–11]. Однако чаще он используется как компонент смесевых комплексов с полимерами или другими донорными соединениями. Поэтому представляет интерес получить внутримолекулярные донорно-акцепторные системы на его основе. Ранее синтезированы отдельные представители таких соединений [2, 4], но целенаправленного и систематического исследования не проводилось.

Особое место среди донорно-акцепторных систем с внутримолекулярным переносом заряда занимают мероцианиновые красители. Они, благодаря широкому набору практически важных свойств: ярко выраженной сольватохромии, способности существенно изменять дипольный момент при электронном возбуждении и сенсibilизировать различные физико-химические процессы, находят все более широкое применение в оптоэлектронике, нелинейной оптике, средствах записи и обработки информации, медицине и биологии [12, 13].

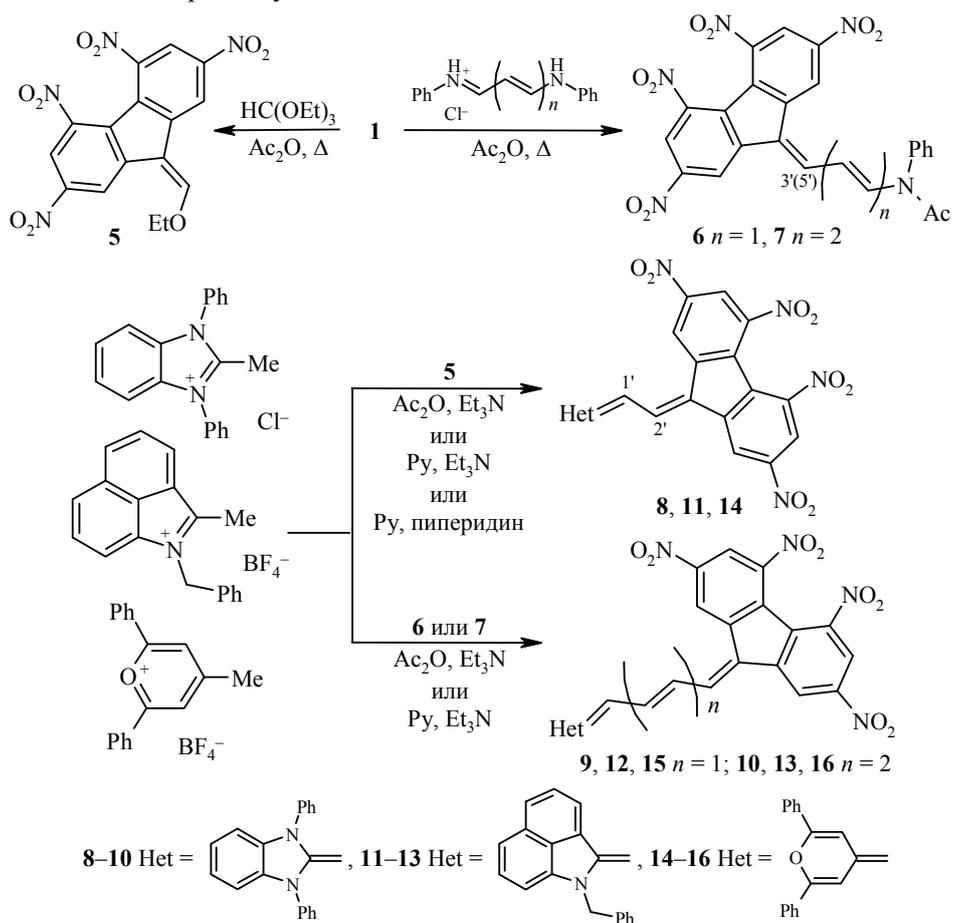
В настоящей работе мы задались целью синтезировать и исследовать ряды мероцианинов на основе 2,4,5,7-тетранитрофлуорена, содержащих гетероциклические фрагменты различной электронодонорности.

С введением во флуореновое ядро сильных электроноакцепторных заместителей – нитрогрупп – цианиновая конденсация по метиленовой группе, в отличие от незамещённого флуорена [14], протекает значительно легче. Мероцианины 2–4 синтезированы взаимодействием 2,4,5,7-тетранитрофлуо-

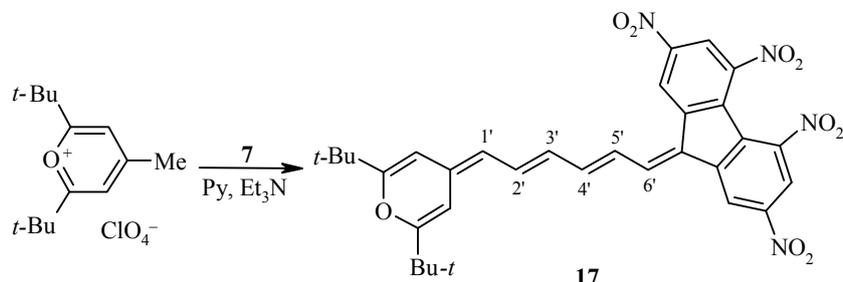
рена (**1**) [15] с альдегидом и гемицианинами на основе 1,3,3-триметил-3*H*-индола в стандартных условиях цианиновой конденсации.



Синтез красителей **8–16** с другими гетероциклическими фрагментами проводился при взаимодействии гемицианинов на основе тетранитрофлуоренов **5** [16], **6** и **7** с соответствующими четвертичными солями гетероциклов в стандартных условиях цианиновой конденсации.



Следует отметить, что соединение **16** оказалось плохо растворимым в растворителях, используемых для спектроскопии ЯМР ^1H , что затрудняло получение качественного спектра, поэтому для подтверждения структуры соединения **16** по аналогичной методике был синтезирован также ди-*tert*-бутильный аналог **17**, более растворимый, чем мероцианин **16**.



Спектральные характеристики – максимумы поглощения (λ_{max}), экстинкции (ϵ) и девиации (D) – мероцианинов **2–4** и **8–17** приведены в табл. 1.

Соединения **2–4**, **8–17**, в отличие от классических мероцианинов [17], обладают многополосными спектрами поглощения, как и симметричные анионные полиметины с концевыми ядрами тетранитрофлуорена [16]. Форма полос спектров поглощения мероцианинов с гетероциклическими фрагментами средней (соединения **2–4**) и сильной (соединения **8–10**) электронодонорности значительно отличается от таковой для мероцианинов **11–17**, содержащих слабоэлектронодонорные гетероциклические фрагменты (рис. 1, табл. 1).

В рядах мероцианинов **2–4** и **8–17** с увеличением электронодонорности гетероциклов от пирана и бензо[*cd*]индола к индолу и бензимидазолу в спектрах наблюдаются сужение и рост интенсивности коротковолновой полосы и обратный эффект для длинноволновой (рис. 1).

Результаты квантово-химических расчётов указывают на то, что теоретические спектры поглощения мероцианинов **2–4** и **8–17**, хотя и являются многополосными, определяются π - π^* электронными переходами (табл. 2). Большое количество рассчитанных полос поглощения, как и в случае симметричных полиметиновых красителей на основе тетранитрофлуорена [16], обусловлено наличием дополнительных уровней, локализованных на нитрогруппах. Основные полосы теоретических спектров поглощения имеют различную природу.

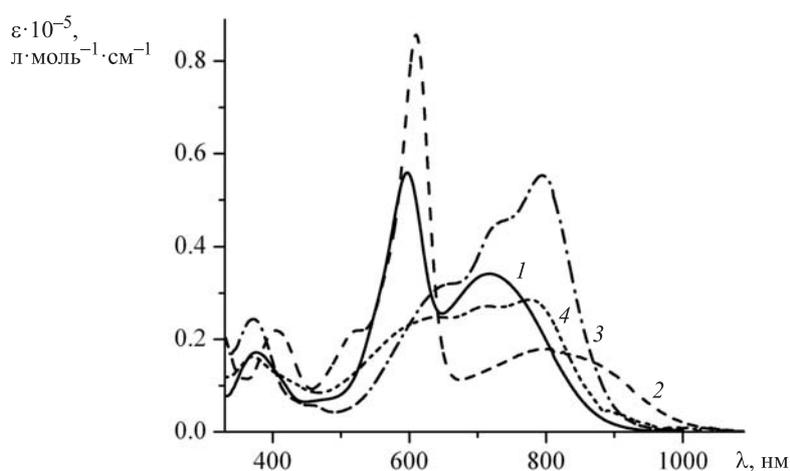


Рис. 1. Электронные спектры поглощения мероцианинов **3** (1), **9** (2), **12** (3) и **15** (4) в CH_2Cl_2

Спектральные свойства мероцианинов 2–4 и 8–17

Соединение	Растворитель							
	Толуол		CH ₂ Cl ₂			ДМФА		
	λ_{\max} , нм	$\varepsilon \cdot 10^{-4}$, л·моль ⁻¹ ·см ⁻¹	λ_{\max} , нм	$\varepsilon \cdot 10^{-4}$, л·моль ⁻¹ ·см ⁻¹	<i>D</i> , нм	λ_{\max} , нм	$\varepsilon \cdot 10^{-4}$, л·моль ⁻¹ ·см ⁻¹	<i>D</i> , нм
2	640	1.99	655	1.71	30.0	673	1.56	19.5
	612	1.99	515*	5.49		524*	4.85	
	502*	5.23	381	2.24		390	2.25	
	381	2.06						
3	696	4.31	718	3.42	32.0	731	2.76	9.0
	566*	4.43	597*	5.59		613*	6.50	
	369	1.86	376	1.72		392	1.77	
4	773	5.90	805	6.33	44.5	810	5.20	6.5
	627*	3.87	675*	4.99		706*	6.13	
	372	1.57	377	1.66		397	1.71	
8			298	2.36	11.0	299	2.39	11.5
	724	1.31	747	1.16		747	0.85	
	673	1.24	522*	4.82		517*	3.21	
	521*	6.05	455	2.75		450	3.06	
	394	2.13	401	2.66		413	2.96	
9	302	1.89	283	3.32	5.5	294	2.47	9.0
	790	2.31	809	1.79		826	1.09	
	729	2.53	610*	8.57		602*	4.82	
	603*	6.42	405	2.19		521	3.31	
	391	1.44	289	3.07		417	2.41	
10			298	2.77	13.5	298	2.77	29.0
	873	5.83	856	2.65		884	1.16	
	828	6.17	692*	9.12		668*	4.41	
	690*	6.43	408	2.41		417	2.37	
	391	1.82	294	2.77		326	2.53	
11	696	3.87	708	3.70	66.5	720	4.54	–
	642	2.62	588	2.66		601	3.21	
	575*	2.05	365	2.02		369	2.83	
	533	1.26	292	2.80		292	4.20	
	360	1.77						
12	772	5.21	795	5.53	89.0	800	4.98	–
	712	4.67	732	4.52	85.0	739	4.61	
	621*	2.53	656	3.19		670	3.28	
	369	1.95	372	2.44		377	2.11	
			294	3.13		296	2.75	
13	773	–**	865	–**	142.0	802	4.15	–
	655*		809			696*	3.33	
	382		696*			383	2.00	
			376			289	3.33	
			284					
14	684	3.91	687	3.97	47.0	689	3.84	–
	637	3.38	566*	3.67		577*	3.58	
	559*	3.19	363	3.14		366	3.04	
	529	2.72						
	381	2.84						
15	761	3.89	777	–**	69.0	778	4.71	–
	699	4.04	712			720	4.41	
	631*	3.07	637*			658*	3.91	
	362	1.99	370			371	2.33	
16	748	3.66	868	3.19	108.5	871	2.95	–
	697*	3.36	796	4.81		796	3.99	
	352	2.50	693*	4.25		690*	3.86	
			364	2.31		373	2.19	
17	779	4.92	827	6.14		824	5.30	–
	717*	6.03	765*	5.69		748*	5.28	
	369	1.75	374	1.85		376	1.69	

* Полосы полиметиновой природы.

** Не определялся в связи с низкой растворимостью в данных растворителях.

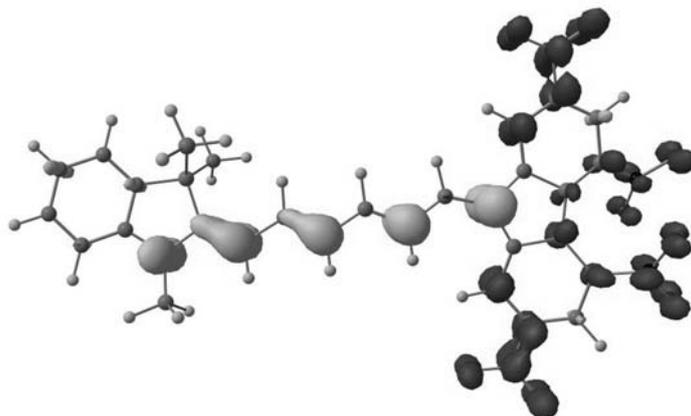


Рис. 2. Изменение электронной плотности в мероцианине **4** при переходе $S_0 \rightarrow S_1$
 (■ – увеличение, ■ – уменьшение электронной плотности)

Длинноволновая полоса в теоретическом спектре соединения **4** обусловлена переносом электронной плотности вдоль длинной оси молекулы мероцианина от донорного гетероциклического фрагмента к акцепторному флуореновому (рис. 2). Её можно рассматривать как полосу переноса заряда.

Коротковолновая полоса сопровождается переносом электронной плотности между соседними атомами полиметиновой цепи и её частичным возрастанием на нитрогруппах флуоренового ядра (рис. 3). Это соответствует полиметиновой природе полосы поглощения.

В расчётных спектрах всех мероцианинов имеется наиболее коротковолновая полоса, обусловленная взаимодействием орбиталей, которые локализованы на флуореновом ядре и нитрогруппах. За неё отвечает один из высших электронных переходов, например у мероцианина **4** – $S_0 \rightarrow S_7$. Она практически совпадает с экспериментальной коротковолновой полосой в спектре поглощения, которая находится в области 370–400 нм.

С ростом длины полиметиновой цепи или переходе от одного гетерофрагмента к другому положение, интенсивность и форма наиболее коротковолновой полосы практически не изменяются. Сольватохромные сдвиги малы и не превышают 5 нм. Такая же полоса имела в спектрах симметричных анионных красителей на основе тетранитрофлуорена. Все эти факты дают основание считать, что данная полоса обусловлена собственным поглощением ядра тетранитрофлуорена.

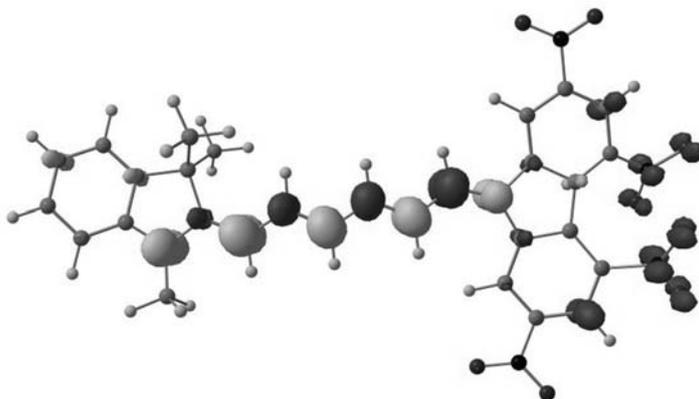


Рис. 3. Изменение электронной плотности в мероцианине **4** при переходе $S_0 \rightarrow S_2$

Вывод о природе переходов согласуется также со значительно бóльшим ростом рассчитанных дипольных моментов мероцианинов при переходе в состоянии S_1 по сравнению с состоянием S_2 . Это означает, что электронное строение мероцианина в основном и возбуждённом состояниях в случае перехода с переносом заряда отличается существенно сильнее, чем при полиметиновом переходе. Согласно принципу Франка–Кондона интенсивность поглощения света в первом случае должна быть меньше по сравнению с последним. На это же указывают и рассчитанные квантово-химически значения силы осциллятора $f_{\text{теор}}$ (табл. 2). Действительно, экспериментальные длинноволновые полосы поглощения, менее интенсивны, чем аналогичные коротковолновые полосы (табл. 1).

Рост теоретических дипольных моментов при возбуждении предполагает положительную сольватохромию для перехода $S_0 \rightarrow S_2$ у всех исследуемых мероцианинов (табл. 2). Действительно, любое увеличение полярности растворителя

Т а б л и ц а 2

Результаты квантово-химических расчётов максимумов поглощения ($\lambda_{\text{max, теор}}$), силы осциллятора ($f_{\text{теор}}$) и дипольных моментов в основном (μ), первом (μ^*) и высших возбуждённых (μ^{**}) состояниях мероцианинов 2–4 и 8–16

Соединение	$\lambda_{\text{max, теор, нм}}$	$f_{\text{теор}}$	μ , Д	μ^* , Д	$\mu^{**\text{б}}$, Д	Соединение	$\lambda_{\text{max, теор, нм}}$	$f_{\text{теор}}$	μ , Д	μ^* , Д	$\mu^{**\text{б}}$, Д
2	635	0.13	15.18	33.54	33.91	11	672	0.19	14.63	35.09	20.07
	455 ^a	0.28 ^a					517 ^a	0.73 ^a			
	401	0.70					446	0.10			
	367	0.25					378	0.15			
3	676	0.20	18.27	42.00	36.47	12	707	0.30	17.18	43.19	23.81
	489 ^a	0.85 ^a					551 ^a	1.19 ^a			
	434	0.63					383	0.13			
4	373	0.25				360	0.12				
	722	0.28	20.97	50.46	39.55	13	755	0.41	19.42	51.75	30.57
	529 ^a	1.46 ^a					590 ^a	1.62 ^a			
	471	0.15					488	0.14			
460	0.41				387		0.12				
8	378	0.22				375	0.17				
	701	0.12	17.89	32.68	17.01 ^b	14	642	0.21	17.67	34.32	19.74
	486	0.12					482 ^a	0.97 ^a			
	415 ^a	0.90 ^a					429	0.27			
376	0.29				375		0.10				
9						370	0.16				
	742	0.17	22.22	42.51	28.51 ^b	15	331	0.12	20.38	43.12	23.19
	514	0.55					695	0.29			
	457 ^a	1.05 ^a					525 ^a	1.53 ^a			
	377	0.27					460	0.13			
					454		0.14				
10						382	0.15				
	788	0.25	25.96	51.97	40.41	16	370	0.16			
	552 ^a	1.32 ^a					355	0.10			
	491	0.72					743	0.40	22.77	51.61	28.71
	380	0.25					567 ^a	2.02 ^a			
					483		0.18				
					385	0.14					
					372	0.14					
					357	0.11					

^a Полосы полиметиновой природы.

^б Дипольные моменты во втором возбуждённом состоянии (S_2).

^в Дипольные моменты в четвёртом возбуждённом состоянии (S_4).

в ряду мероцианинов **2–4** и **11–17**, содержащих средне- и слабоэлектронодонорные фрагменты, и при переходе от толуола к дихлорметану у мероцианинов **8–10** вызывает батохромные сдвиги коротковолновых полос поглощения. Положительный знак сольватохромии указывает на то, что у этих красителей из трёх возможных идеальных граничных структур: нейтральный полиен – идеальный полиметин – биполярный полиен, в основном состоянии доминирует первая структура.

По мере увеличения электронодонорности гетероцикла в ряду от пирана и бензо[*cd*]индола к индолу и бензимидазолу нарастает смещение электронной плотности с гетероцикла в полиметиновую цепь, что приводит к усилению альтернации положительных и отрицательных зарядов на её атомах и выравниванию порядков связей в ней. Иными словами электронное строение мероцианинов приближается к структуре идеального полиметина [13]. Такой вывод подтверждается не только отмеченным выше ростом интенсивности и сужением коротковолновых полос, но и увеличением их виниленовых сдвигов с ростом электронодонорной способности гетероциклических фрагментов. В спектре мероцианина **9** виниленовые сдвиги достигают 88 нм, что сопоставимо со значениями таковых для традиционных мероцианинов, например производных малонитрила (90 нм) и симметричных красителей (~100 нм). Ещё одним подтверждением увеличения вклада полиметиновой структуры в ряду от пирана и бензо[*cd*]индола к индолу и бензимидазолу служит изменение девиации, вычисленное для коротковолновых полос. С ростом электронодонорности гетероциклического фрагмента они падают от 108.5 нм в спектре соединения **16** до 13.5 нм в спектре мероцианина **10**.

Виниленовые сдвиги, девиации, интенсивность и форма полос, в первую очередь ширина, определяют тенденции в изменении полиен-полиметиновых электронных релаксаций в донорно-акцепторных системах, поскольку отображают степень альтернации порядков связей в хромофоре. Чем она сильнее, тем меньше виниленовые сдвиги и интенсивность, больше девиации и шире полосы [18].

Повышение полярности растворителя вызывает аналогичные росту электронодонорности гетероциклов тенденции в спектрах поглощения мероцианинов **2–4**, как это видно по перераспределению интенсивностей коротко- и длинноволновой полос на примере красителя **3** (рис. 4). Это связано с тем, что

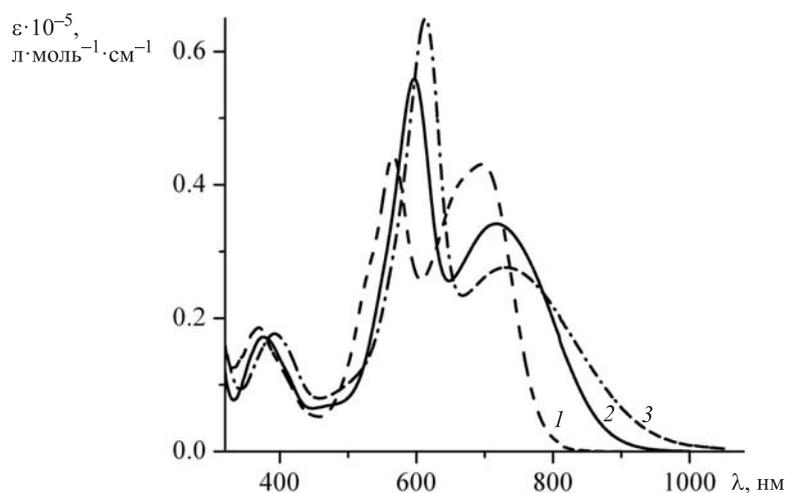


Рис. 4. Электронные спектры поглощения соединения **3** в толуоле (1), CH_2Cl_2 (2) и ДМФА (3)

полярный растворитель стабилизирует разделение зарядов в хромофоре. Особенно показателен эффект среды у мероцианинов **8–10**, содержащих наиболее электронодонорный гетерофрагмент 1,3-дифенилбензимидазола. Слабое увеличение полярности при замене толуола дихлорметаном сопровождается батохромным сдвигом полосы поглощения (положительная сольватохромия), а дальнейший рост полярности – переход к ДМФА – приводит к гипсохромному сдвигу (отрицательная сольватохромия). Следовательно мероцианины **8–10** обладают обратимой сольватохромией. Такой эффект свидетельствует о том, что в определённом растворителе, в данном случае дихлорметане, красители **8–10** максимально приближаются к структуре идеального полиметина. Это подтверждается наибольшими значениями экстинкции (табл. 1). Увеличение полярности среды отклоняет эту структуру в сторону биполярного полиена, а её уменьшение – в сторону нейтрального полиена, следствием чего является обратимая сольватохромия.

Отметим, что длинноволновая полоса у всех исследуемых мероцианинов при любом повышении полярности растворителя испытывает только батохромные сдвиги. Это является ещё одним подтверждением того, что эта полоса обусловлена переносом заряда, так как его перенос у нейтральных соединений всегда обуславливает бóльшую биполярность возбуждённого состояния по сравнению с основным, вследствие чего энергия первого понижается сильнее, чем последнего при сольватации полярными растворителями.

Уменьшение виниленовых сдвигов и рост девиаций коротковолновой полосы при удлинении полиметиновой цепи свидетельствует об увеличении вклада структуры нейтрального полиена в рядах мероцианинов **2–4** и **11–16** (рис. 5, табл. 1). С этим выводом также согласуется перераспределение интенсивностей коротко- и длинноволновой полос с увеличением значения *n*.

Наоборот, у мероцианинов **8–10** удлинение полиметиновой цепи сопровождается увеличением вклада полиметиновой структуры в толуоле и дихлорметане (рис. 6, табл. 1). В ДМФА аналогичная картина, по-видимому, наблюдается при переходе от диметинмероцианина **8** к тетраметинмероцианину **9**. А дальнейшее удлинение цепи, судя по падению экстинкции и уширению коротковолновой полосы красителя **10**, обусловлено ростом вклада структуры биполярного полиена.

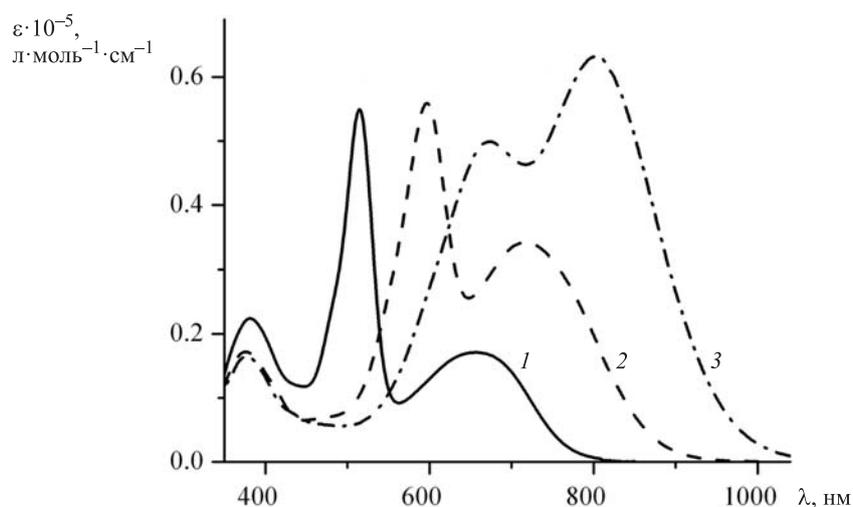


Рис. 5. Электронные спектры поглощения мероцианинов **2** (1), **3** (2) и **4** (3) в CH_2Cl_2

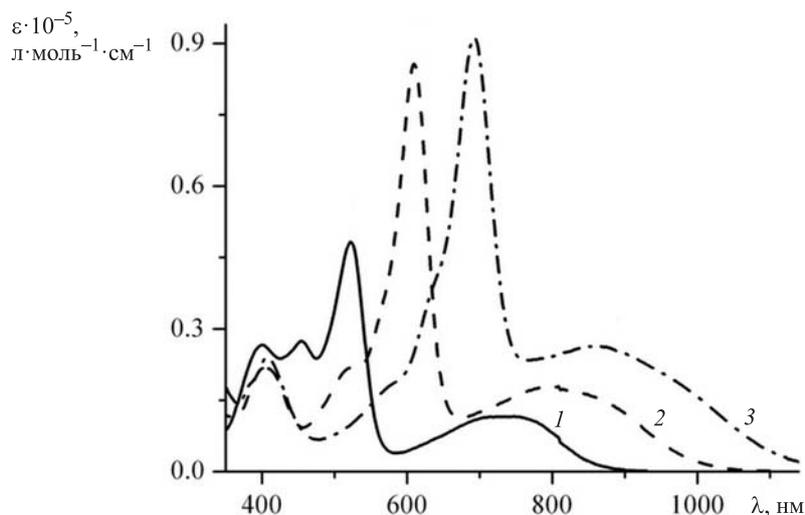


Рис. 6. Электронные спектры поглощения соединений **8** (1), **9** (2) и **10** (3) в CH_2Cl_2

Таким образом, изменением электронодонорности гетероциклического фрагмента и полярности растворителя можно целенаправленно управлять электронным строением мероцианинов на основе 2,4,5,7-тетранитрофлуорена в диапазоне граничных идеальных структур: нейтральный полиен – полиметин – биполярный полиен. Соответствующим образом изменяется положение, интенсивность и форма полос в спектрах поглощения, а также знак сольватохромии.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры поглощения зарегистрированы на спектрофотометре Shimadzu UV-3100 в 1 см кюветах при концентрациях растворённого вещества 10^{-5} моль/л. Спектры ЯМР ^1H записаны на спектрометрах Varian VXR-300 (300 МГц, соединения **6**, **7**, **11–17**) и Jeol Eclipse-400 (400 МГц, соединения **2–4**, **8–10**), внутренний стандарт ТМС. Элементный анализ выполнен на приборе Carlo Erba Strumentazione Elemental Analyzer 1106. Температуры плавления определены в открытом капилляре и не исправлены. Чистоту красителей контролировали методом ТСХ (Silufol UV-254, элюент MeCN). Растворители очищены известными методами [19]. Дихлорметан стабилизирован добавлением 1% абс. EtOH.

Квантово-химические расчёты выполнены с использованием программного пакета PC Gamess/Firefly неэмпирическим методом DFT в базисе B3LYP/6-31G(d,p) с предварительной оптимизацией геометрии основного состояния в том же базисе. Расчёт электронных переходов выполнен методом TDDFT. При описании расчётных спектров во внимание принимались электронные переходы с силой осциллятора большей 5% от интенсивности перехода с наибольшей силой осциллятора.

(2E)-1,3,3-Триметил-2-[2-(2,4,5,7-тетранитро-9H-флуорен-9-илиден)этилиден]-индолин (2). Раствор 20 мг (0.1 ммоль) (2E)-(1,3,3-триметил-1,3-дигидро-2H-индол-2-илиден)ацетальдегида и 35 мг (0.1 ммоль) 2,4,5,7-тетранитрофлуорена (**1**) в 2 мл As_2O кипятят в течение 3–4 мин. Осадок отфильтровывают, промывают As_2O , затем ацетоном (3×10 мл). Выход 52 мг (99%), тёмно-зелёный порошок, т. пл. >270 °C (AcOH). R_f 0.40. Спектр ЯМР ^1H (DMCO- d_6), δ , м. д. (J , Гц): 1.86 (6H, с, $\text{C}(\text{CH}_3)_2$); 3.83 (3H, с, NCH_3); 6.91 (1H, д, $J = 14.4$, H-1'); 7.28 (1H, т, $J = 6.8$, H Ar); 7.42 (1H, д, $J = 6.8$, H Ar); 7.43 (1H, с, H Ar); 7.45 (1H, т, $J = 7.2$, H Ar); 7.62 (1H, д, $J = 7.6$, H Ar); 8.57 (1H, д, $J = 1.6$, H Ar); 8.74 (1H, д, $J = 14.4$, H-2'); 9.34 (2H, д, $J = 1.6$, H Ar). Найдено, %: C 58.73; H 3.36; N 13.01. $\text{C}_{26}\text{H}_{19}\text{N}_5\text{O}_8$. Вычислено, %: C 58.98; H 3.62; N 13.23.

(2E)-1,3,3-Триметил-2-[(2E)-4-(2,4,5,7-тетранитро-9H-флуорен-9-илиден)бута-2-енилиден]индолин (3). Смесь 45 мг (0.1 ммоль) перхлората 2-[(1E,3E)-4-[ацетил(фенил)амино]бута-1,3-диенил]-1,3,3-триметил-3H-индолия и 35 мг (0.1 ммоль) 2,4,5,7-тетранитрофлуорена (1) растворяют при кипячении в течение 3–4 мин в 2 мл As_2O , затем добавляют 1 мл Et_3N . Сразу же образуется осадок. После остывания реакционной смеси его отфильтровывают, промывают As_2O , затем ацетоном (3×10 мл). Выход 55 мг (99%), тёмно-зелёный с бронзовым блеском порошок, т. пл. >270 °C ($AcOH$). R_f 0.43. Спектр ЯМР 1H ($DMCO-d_6$), δ , м. д. (J , Гц): 1.76 (6H, с, $C(CH_3)_2$); 3.64 (3H, с, NCH_3); 6.52 (1H, д, $J = 13.6$, H-1'); 7.22 (1H, т, $J = 7.6$, H Ar); 7.31 (1H, д, $J = 7.6$, H Ar); 7.39 (1H, т, $J = 14.4$, H-3'); 7.39 (1H, т, $J = 7.6$, H Ar); 7.56 (1H, д, $J = 7.6$, H Ar); 8.31 (1H, т, $J = 12.8$, H-2'); 8.53 (2H, с, H Ar); 8.70 (1H, д, $J = 13.2$, H-4'); 9.32 (2H, с, H Ar). Найдено, %: C 60.40; H 3.68; N 12.89. $C_{28}H_{21}N_5O_8$. Вычислено, %: C 60.54; H 3.81; N 12.61.

(2E)-1,3,3-Триметил-2-[(2E,4E)-6-(2,4,5,7-тетранитро-9H-флуорен-9-илиден)-гекса-2,4-диенилиден]индолин (4). Смесь 47 мг (0.1 ммоль) перхлората 2-[(1E,3E,5E)-6-[ацетил(фенил)амино]гекса-1,3,5-триенил]-1,3,3-триметил-3H-индолия и 35 мг (0.1 ммоль) 2,4,5,7-тетранитрофлуорена (1) растворяют при кипячении в 2 мл As_2O , добавляют 1 мл Et_3N и затем кипятят ещё в течение 2–3 мин. Осадок отфильтровывают, промывают As_2O , затем ацетоном (4×10 мл). Выход 44 мг (75%), тёмно-зелёный порошок, т. пл. >270 °C ($AcOH$). R_f 0.48. Спектр ЯМР 1H ($DMCO-d_6$), δ , м. д. (J , Гц): 1.67 (6H, с, $C(CH_3)_2$); 3.53 (3H, с, NCH_3); 6.17 (1H, д, $J = 13.2$, H-1'); 6.78 (1H, т, $J = 12.4$, H-2'); 7.14 (1H, т, $J = 7.2$, H Ar); 7.19 (1H, д, $J = 7.6$, H Ar); 7.34 (1H, т, $J = 7.2$, H Ar); 7.39 (1H, т, $J = 12.8$, H-4'); 7.46 (1H, д, $J = 7.2$, H Ar); 7.70–7.89 (2H, м, H-3',5'); 8.41 (1H, д, $J = 14.0$, H-6'); 8.55 (2H, с, H Ar); 9.27 (2H, с, H Ar). Найдено, %: C 61.75; H 3.73; N 11.90. $C_{30}H_{23}N_5O_8$. Вычислено, %: C 61.96; H 3.99; N 12.04.

N-Фенил-N-[(1E)-3-(2,4,5,7-тетранитро-9H-флуорен-9-илиден)проп-1-енил]-ацетамид (6). Раствор 173 мг (0.5 ммоль) 2,4,5,7-тетранитрофлуорена (1) и 130 мг (0.5 ммоль) хлорида N-[3-анилинопроп-2-енилиден]анилина в 3 мл As_2O кипятят в течение 2–3 мин. Продукт выпадает сразу. Осадок отфильтровывают, промывают As_2O и $EtOH$. Выход 255 мг (99%), коричневый порошок, т. пл. 265–266 °C ($AcOH$). Спектр ЯМР 1H (ацетон- d_6), δ , м. д. (J , Гц): 2.06 (3H, с, $COCH_3$); 6.20 (1H, т, $J = 12.6$, H-2'); 7.58 (2H, д, $J = 8.1$, H Ar); 7.73 (3H, т, $J = 7.5$, H Ar); 8.37 (1H, д, $J = 1.8$, H Ar); 8.59 (1H, д, $J = 1.8$, H Ar); 8.61 (1H, д, $J = 12.3$, H-1); 8.62 (1H, д, $J = 1.8$, H Ar); 8.72 (1H, д, $J = 13.2$, H-3); 9.14 (1H, д, $J = 1.8$, H Ar). Найдено, %: C 55.45; H 2.81; N 13.39. $C_{24}H_{15}N_5O_9$. Вычислено, %: C 55.71; H 2.92; N 13.54.

N-Фенил-N-[(1E,3E)-5-(2,4,5,7-тетранитро-9H-флуорен-9-илиден)пента-1,3-диенил]ацетамид (7). Раствор 173 мг (0.5 ммоль) 2,4,5,7-тетранитрофлуорена (1) и 143 мг (0.5 ммоль) хлорида N-[5-анилинопента-2,4-диенилиден]анилина в 3 мл As_2O кипятят в течение 2–3 мин. Продукт выпадает сразу. Осадок отфильтровывают, промывают As_2O и $EtOH$. Выход 260 мг (96%), чёрный блестящий порошок, т. пл. 270–271 °C ($AcOH$). Спектр ЯМР 1H (ацетон- d_6), δ , м. д. (J , Гц): 2.14 (3H, с, CH_3); 5.63 (1H, т, $J = 12.6$, H-2); 7.40 (2H, д, $J = 7.2$, H Ar); 7.49–7.68 (5H, м, H-3,4, H Ar); 8.15 (1H, д, $J = 13.8$, H-1); 8.72 (1H, д, $J = 10.5$, H-5); 8.64 (1H, с, H Ar); 8.67 (1H, с, H Ar); 9.09 (1H, с, H Ar); 9.15 (1H, с, H Ar). Найдено, %: C 57.28; H 3.19; N 13.00. $C_{26}H_{17}N_5O_9$. Вычислено, %: C 57.46; H 3.15; N 12.89.

1,3-Дифенил-2-[2-(2,4,5,7-тетранитро-9H-флуорен-9-илиден)этилиден]-2,3-дигидро-1H-бензимидазол (8). Раствор 32 мг (0.1 ммоль) хлорида 2-метил-1,3-дифенил-3H-бензимидазол-1-ия и 40 мг (0.1 ммоль) 9-(этоксиметил)-2,4,5,7-тетранитро-9H-флуорена (5) в 3 мл пиридина с 1 мл Et_3N кипятят в течение 2–3 мин. Осадок отфильтровывают, промывают холодным пиридином и ацетоном. Выход 42 мг (66%), серый с голубым блеском порошок, т. пл. >270 °C (Py). R_f 0.42. Спектр ЯМР 1H ($DMCO-d_6$), δ , м. д. (J , Гц): 6.22 (1H, д, $J = 14.6$, H-1'); 7.11 (1H, д, $J = 15.2$, H-2'); 7.11 (2H, д, д, $J = 6.4$, $J = 2.6$, H Ar); 7.51 (2H, д, д, $J = 6.4$, $J = 2.6$, H Ar); 7.71–7.82 (10H, м, H Ar); 8.28 (2H, д, $J = 2.0$, H Ar); 8.81 (2H, д, $J = 2.0$, H Ar). Найдено, %: C 63.43; H 3.08; N 12.97. $C_{34}H_{20}N_6O_8$. Вычислено, %: C 63.75; H 3.15; N 13.12.

1,3-Дифенил-2-[(2E)-4-(2,4,5,7-тетранитро-9H-флуорен-9-илиден)бут-2-енилиден]-2,3-дигидро-1H-бензимидазол (9). Раствор 32 мг (0.1 ммоль) хлорида 2-метил-1,3-дифенил-3H-бензимидазол-1-ия и 52 мг (0.1 ммоль) соединения **6** в 3 мл пиридина с 1 мл Et₃N кипятят в течение 3–4 мин. Выпавший осадок отфильтровывают, промывают пиридином и ацетоном. Выход 36 мг (54%), серо-зелёный порошок, т. пл. > 270 °С (Py). R_f 0.45. Спектр ЯМР ¹H (DMCO-d₆), δ, м. д. (J, Гц): 6.17 (1H, д, J = 15.2, H-1'); 6.75 (1H, д, д, J = 15.2, J = 11.6, H-2'); 6.99 (1H, д, д, J = 14.8, J = 11.6, H-3'); 7.29 (2H, д, д, J = 6.4, J = 2.6, H Ar); 7.34 (1H, д, J = 14.8, H-4'); 7.54 (2H, д, д, J = 6.4, J = 2.6, H Ar); 7.83–7.95 (10H, м, H Ar); 8.27 (2H, д, J = 2.0, H Ar); 8.99 (2H, д, J = 2.0, H Ar). Найдено, %: C 64.53; H 3.09; N 12.42. C₃₆H₂₂N₆O₈. Вычислено, %: C 64.87; H 3.33; N 12.61.

1,3-Дифенил-2-[(2E,4E)-6-(2,4,5,7-тетранитро-9H-флуорен-9-илиден)гекса-2,4-диенилиден]-2,3-дигидро-1H-бензимидазол (10). Раствор 32 мг (0.1 ммоль) хлорида 2-метил-1,3-дифенил-3H-бензимидазол-1-ия и 55 мг (0.1 ммоль) соединения **7** в 3 мл пиридина кипятят в течение 3–4 мин. Образовавшийся осадок отфильтровывают и промывают ацетоном. Выход 30 мг (43%), тёмно-зелёный порошок, т. пл. >270 °С (Py). R_f 0.51. Спектр ЯМР ¹H (DMCO-d₆), δ, м. д. (J, Гц): 6.05 (1H, д, J = 14.4, H-1'); 6.44 (1H, т, J = 11.2, H-3'); 6.51 (1H, т, J = 11.6, H-2'); 6.68 (1H, т, J = 13.2, H-4'); 6.92 (1H, д, д, J = 15.2, J = 11.2, H-5'); 7.32 (2H, д, д, J = 6.4, J = 3.2, H Ar); 7.60 (2H, д, д, J = 6.0, J = 3.2, H Ar); 7.82–7.91 (10H, м, H Ar); 7.93 (1H, д, J = 15.2, H-6'); 8.26 (2H, д, J = 2.0, H Ar); 9.18 (2H, д, J = 2.0, H Ar). Найдено, %: C 65.61; H 3.24; N 11.98. C₃₈H₂₄N₆O₈. Вычислено, %: C 65.90; H 3.49; N 12.13.

(2E)-1-Бензил-2-[2-(2,4,5,7-тетранитро-9H-флуорен-9-илиден)этилиден]-1,2-дигидробензо[сd]индол (11). Смесь 35 мг (0.1 ммоль) тетрафторбората 1-бензил-2-метилбензо[сd]индолия и 40 мг (0.1 ммоль) 9-(этоксиметилен)-2,4,5,7-тетранитро-9H-флуорена (**5**) в 2 мл Ac₂O кипятят до полного растворения исходных веществ (2–3 мин). Затем добавляют 1 мл Et₃N. Выпавший осадок отфильтровывают, промывают Ac₂O, затем горячим EtOH и ацетоном. Чистое вещество хорошо растворяется в полярных апротонных растворителях. Выход 50 мг (80%), тёмно-зелёный порошок, т. пл. >270 °С (AcOH). R_f 0.25. Спектр ЯМР ¹H (пиридин-d₅), δ, м. д. (J, Гц): 5.73 (2H, с, NCH₂Ph); 7.25–7.32 (3H, м, H Ar); 7.34 (1H, д, J = 13.6, H-1'); 7.37–7.48 (2H, м, H Ar); 7.49–7.56 (1H, м, H Ar); 7.64–7.75 (2H, м, H Ar); 7.78–7.85 (1H, м, H Ar); 8.15 (1H, д, J = 8.0, H Ar); 8.84 (1H, с, H Ar); 8.91 (1H, с, H Ar); 8.95 (1H, д, J = 8.0, H Ar); 9.15 (1H, с, H Ar); 9.23 (1H, д, J = 14.0, H-2'); 9.54 (1H, с, H Ar). Найдено, %: C 64.33; H 3.01; N 11.14. C₃₃H₁₉N₅O₈. Вычислено, %: C 64.60; H 3.12; N 11.41.

(2E)-1-Бензил-2-[(2E)-4-(2,4,5,7-тетранитро-9H-флуорен-9-илиден)бут-2-енилиден]-1,2-дигидробензо[сd]индол (12). Смесь 35 мг (0.1 ммоль) тетрафторбората 1-бензил-2-метилбензо[сd]индолия и 52 мг (0.1 ммоль) соединения **6** в 2 мл Ac₂O кипятят до полного растворения исходных веществ (3–4 мин). Затем добавляют 1 мл Et₃N. Образовавшийся осадок отфильтровывают, промывают EtOH и высушивают. Затем помещают осадок в колбу и кипятят в 10 мл CHCl₃. Осадок отфильтровывают и высушивают. Выход 43 мг (67%), зелёный с бронзовым блеском порошок, т. пл. > 270 °С (AcOH). R_f 0.27. Спектр ЯМР ¹H (пиридин-d₅), δ, м. д. (J, Гц): 5.34 (2H, с, NCH₂Ph); 6.96 (1H, д, J = 13.5, H-1'); 7.02 (1H, д, J = 6.9, H Ar); 7.27–7.41 (6H, м, H-2', H Ar); 7.41–7.67 (3H, м, H Ar); 7.87 (1H, т, J = 12.6, H-3'); 7.97 (1H, д, J = 7.2, H Ar); 8.28 (1H, д, J = 7.2, H Ar); 8.64 (1H, т, J = 13.5, H-4'); 8.81 (1H, с, H Ar); 8.86 (1H, с, H Ar); 9.28 (1H, с, H Ar); 9.33 (1H, с, H Ar). Найдено, %: C 65.58; H 3.14; N 10.77. C₃₅H₂₁N₅O₈. Вычислено, %: C 65.73; H 3.31; N 10.95.

(2E)-1-Бензил-2-[(2E,4E)-6-(2,4,5,7-тетранитро-9H-флуорен-9-илиден)гекса-2,4-диенилиден]-1,2-дигидробензо[сd]индол (13). Смесь 52 мг (0.15 ммоль) тетрафторбората 1-бензил-2-метилбензо[сd]индолия и 81 мг (0.15 ммоль) соединения **7** в 3 мл пиридина кипятят в течение 2–3 мин, затем добавляют 1 мл Et₃N и продолжают нагревать, пока не начинает образовываться осадок (2–3 мин). Осадок отфильтровывают, промывают ацетоном (3 × 5 мл). Выход 50 мг (75%), чёрный с зелёным блеском порошок, т. пл. >270 °С (Py). R_f 0.31. Спектр ЯМР ¹H (DMCO-d₆),

δ , м. д. (J , Гц): 5.35 (2H, с, NCH₂Ph); 6.54 (1H, д, J = 12.0, H-1'); 6.99 (1H, т, J = 12.3, H-3'); 7.03 (1H, д, J = 6.4, H Ar); 7.22–7.55 (6H, м, H-2', H Ar); 7.62 (1H, т, J = 12.0, H-4'); 7.72–7.89 (2H, м, H Ar); 7.93–8.05 (3H, м, H-5', H Ar); 8.28 (1H, д, J = 6.4, H Ar); 8.49 (1H, д, J = 12.0, H-6'); 8.65 (2H, с, H Ar); 9.30 (2H, с, H Ar). Найдено, %: С 66.43; Н 3.28; N 10.19. C₃₇H₂₃N₅O₈. Вычислено, %: С 66.77; Н 3.48; N 10.52.

2,6-Дифенил-4-[2-(2,4,5,7-тетранитро-9H-флуорен-9-илиден)этилиден]-4H-пиран (14). Раствор 33 мг (0.1 ммоль) тетрафторбората 4-метил-2,6-дифенилпирилия и 42 мг (0.1 ммоль) 9-(этоксиметилен)-2,4,5,7-тетранитро-9H-флуорена (**5**) в 3 мл пиридина с 0.5 мл пиперидина кипятят в течение 2–3 мин. При остывании из реакционной смеси выпадает осадок, который отфильтровывают, промывают EtOH и горячим ацетоном. Выход 30 мг (50%), зелёный с бронзовым блеском порошок, т. пл. >270 °С (Py). R_f 0.39. Спектр ЯМР ¹H (D₂SO₄), δ , м. д. (J , Гц): 4.11 (1H, с, H-1'); 6.86–7.11 (6H, м, H Ar); 7.38–7.59 (4H, м, H Ar); 7.62 (2H, с, H Ar); 8.21 (1H, с, H Ar); 8.29 (1H, с, H Ar); 8.44 (1H, д, J = 12.9, H-2'); 9.92 (2H, с, H Ar). Найдено, %: С 63.53; Н 2.88; N 9.01. C₃₂H₁₈N₄O₉. Вычислено, %: С 63.79; Н 3.01; N 9.30.

2,6-Дифенил-4-[(2E)-4-(2,4,5,7-тетранитро-9H-флуорен-9-илиден)бут-2-енилиден]-4H-пиран (15). Смесь 33 мг (0.1 ммоль) тетрафторбората 4-метил-2,6-дифенилпирилия и 52 мг (0.1 ммоль) соединения **6** в 2–3 мл пиридина с 1 мл Et₃N кипятят в течение 3–4 мин. Образовавшийся осадок отфильтровывают, промывают ацетоном (3 × 5 мл). Выход 40 мг (63%), чёрный с зелёным блеском порошок, т. пл. >270 °С (Py). R_f 0.44. Спектр ЯМР ¹H (DMCO-d₆), δ , м. д. (J , Гц): 6.58 (1H, д, J = 12.8, H-1'); 7.53 (1H, т, J = 13.2, H-2'); 7.55–7.71 (6H, м, H Ar); 7.95–8.14 (6H, м, H Ar); 8.32 (1H, т, J = 12.2, H-3'); 8.51 (1H, д, J = 12.8, H-4'); 8.62 (2H, с, H Ar); 9.27 (2H, с, H Ar). Найдено, %: С 64.73; Н 3.04; N 8.77. C₃₄H₂₀N₄O₉. Вычислено, %: С 64.97; Н 3.21; N 8.91.

2,6-Дифенил-4-[(2E,4E)-6-(2,4,5,7-тетранитро-9H-флуорен-9-илиден)гекса-2,4-диенилиден]-4H-пиран (16). Раствор 34 мг (0.1 ммоль) тетрафторбората 4-метил-2,6-дифенилпирилия и 54 мг (0.1 ммоль) соединения **7** в 3 мл пиридина кипятят в течение 3 мин, затем добавляют 1 мл Et₃N. Образовавшийся осадок отфильтровывают, промывают пиридином и ацетоном. Выход 12 мг (18%), чёрный с зелёным блеском порошок, т. пл. >270 °С (Py). R_f 0.41. Найдено, %: С 65.83; Н 3.12; N 8.41. C₃₆H₂₂N₄O₉. Вычислено, %: С 66.06; Н 3.39; N 8.56.

2,6-Ди-трет-бутил-4-[(2E,4E)-6-(2,4,5,7-тетранитро-9H-флуорен-9-илиден)гекса-2,4-диенилиден]-4H-пиран (17). Раствор 31 мг (0.1 ммоль) перхлората 4-метил-2,6-ди-трет-бутилпирилия и 54 мг (0.1 ммоль) соединения **7** в 3 мл пиридина кипятят в течение 3 мин, затем добавляют 1 мл Et₃N. Образовавшийся осадок отфильтровывают, промывают пиридином и ацетоном. Выход 50 мг (81%), чёрный с бронзовым блеском порошок, т. пл. >270 °С (Py). R_f 0.56. Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃), δ , м. д. (J , Гц): 1.25 (9H, с, C(CH₃)₃); 1.31 (9H, с, C(CH₃)₃); 5.82 (1H, д, J = 12.6, H-1'); 5.98 (1H, д, J = 1.5, H Ar); 6.39 (1H, д, J = 1.5, H Ar); 6.59 (1H, т, J = 12.3, H-2'); 7.28–7.35 (2H, м, H-3',4'); 7.89 (1H, т, J = 12.6, H-5'); 8.72 (1H, д, J = 1.5, H Ar); Найдено, %: С 62.17; Н 4.48; N 8.99. C₃₂H₃₀N₄O₉. Вычислено, %: С 62.54; Н 4.92; N 9.12.

Работа выполнена с использованием вычислительных ресурсов объединённого вычислительного кластера НТК "Институт монокристаллов" и Института сцинтилляционных материалов НАН Украины в составе Украинского национального грида.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. I. F. Perepichka, D. F. Perepichka, M. R. Bryce, L. M. Goldenberg, L. G. Kuz'mina, A. F. Popov, A. Chesney, A. J. Moore, J. A. K. Howard, N. I. Sokolov, *Chem. Commun.*, 819 (1998).
2. D. D. Mysyk, I. F. Perepichka, D. F. Perepichka, M. R. Bryce, A. F. Popov, L. M. Goldenberg, A. J. Moore, *J. Org. Chem.*, **64**, 6937 (1999).

3. D. F. Perepichka, I. F. Perepichka, M. R. Bryce, N. I. Sokolov, A. J. Moore, *J. Mater. Chem.*, **11**, 1772 (2001).
4. P. J. Skabara, I. M. Serebryakov, I. F. Perepichka, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2.*, 505 (1999).
5. P. J. Skabara, I. M. Serebryakov, I. F. Perepichka, N. S. Sariciftci, H. Neugebauer, A. Cravino, *Macromolecules*, **34**, 2232 (2001).
6. Ю. П. Гетьманчук, И. И. Давиденко, Н. А. Давиденко, Е. В. Мокринская, Д. Д. Мысык, Р. Д. Мысык, *Теорет. эксперим. химия*, **40**, 7 (2004). [*Theor. Exp. Chem.*, **40**, 7 (2004).]
7. Н. А. Давиденко, Н. А. Деревянко, А. А. Ищенко, Н. Г. Кувшинский, А. В. Кулинич, О. Я. Нейланд, М. В. Плотнище, *Изв. АН, Сер. хим.*, 1611 (2004). [*Russ. Chem. Bull.*, **53**, 1674 (2004).]
8. И. В. Курдюкова, А. А. Ищенко, *Успехи химии*, **81**, 258 (2012). [*Russ. Chem. Rev.*, **81**, 258 (2012).]
9. D. F. Perepichka, I. F. Perepichka, A. F. Popov, M. R. Bryce, A. S. Batsanov, A. Chesney, J. A. K. Howard, N. I. Sokolov, *J. Organomet. Chem.*, **637–639**, 445 (2001).
10. D. F. Perepichka, M. R. Bryce, I. F. Perepichka, S. B. Lyubchik, C. A. Christensen, N. Godbert, A. S. Batsanov, E. Levillain, E. J. L. McInnes, J. P. Zhao, *J. Am. Chem. Soc.*, **124**, 14227 (2002).
11. D. F. Perepichka, M. R. Bryce, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **44**, 5370 (2005).
12. A. Mishra, R. K. Behera, P. K. Behera, B. K. Mishra, G. B. Behera, *Chem. Rev.*, **100**, 1973 (2000).
13. А. В. Кулинич, А. А. Ищенко, *Успехи химии*, **78**, 151 (2009). [*Russ. Chem. Rev.*, **78**, 141 (2009).]
14. И. В. Курдюкова, Н. А. Деревянко, А. А. Ищенко, Д. Д. Мысык, *Журн. общ. химии*, **82**, 617 (2012). [*Russ. J. Gen. Chem.*, **82**, 703 (2012).]
15. П. И. Демьянов, Г. В. Федорова, В. С. Петросян, О. А. Реутов, *Изв. АН СССР, Сер. хим.*, 2403 (1984). [*Russ. Chem. Bull.*, **33**, 2196 (1984).]
16. И. В. Курдюкова, Н. А. Деревянко, А. А. Ищенко, Д. Д. Мысык, *Изв. АН, Сер. хим.*, 287 (2012). [*Russ. Chem. Bull.*, **61**, 287 (2012).]
17. A. V. Kulinich, N. A. Derevyanko, A. A. Ishchenko, *J. Photochem. Photobiol., A*, **188**, 207 (2007).
18. А. А. Ищенко, *Строение и спектрально-люминесцентные свойства полиметиновых красителей*, Наукова думка, Киев, 1994, с. 73.
19. А. Гордон, Р. Форд, *Спутник химика*, Мир, Москва, 1976.

¹ *Институт органической химии НАН Украины,*
ул. Мурманская, 5, Киев 02094, Украина
e-mail: alexish@i.com.ua

Поступило 27.07.2012

² *Донецкий национальный технический университет,*
ул. Артема, 58, Донецк 83000, Украина
e-mail: mysyk@yandex.ru