Інститут органічної хімії Національної академії наук України
Інститут органічної хімії Національної академії наук України

Кваліфікаційна наукова
праця на правах рукопису

ПОЛІЩУК ВЛАДИСЛАВ МИХАЙЛОВИЧ

УДК 547.97+535.34+535.37+544.164

ДИСЕРТАЦІЯ

“БАРВНИКИ З ДІОКСАБОРИНОВИМ ЦИКЛОМ В ПОЛІМЕТИНОВОМУ ЛАНЦЮГУ”

102 – Хімія

Природничі науки

Подається на здобуття наукового ступеня доктора філософії

Дисертація містить результати власних досліджень. Використання ідей, результатів і текстів інших авторів мають посилання на відповідне джерело

_____ (В. М. Поліщук)

Науковий керівник

ШАНДУРА МИКОЛА ПЕТРОВИЧ

Кандидат хімічних наук

КИЇВ – 2022

АНОТАЦІЯ

Поліщук В. М. Барвники з діоксабориновим циклом в поліметиновому ланцюгу. – Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня доктора філософії за спеціальністю 102 – Хімія (10 – Природничі науки). – Інститут органічної хімії НАН України, Київ, 2022.

Дисертаційна робота присвячена синтезу та дослідженню спектрально-люмінесцентних властивостей барвників з діоксабориновим циклом в поліметиновому ланцюгу.

Розроблено препаративний метод синтезу 2,2-дифлуоро-4,6-диметил-5-ціано-(*2H*)-1,3,2-діоксаборину, що полягає у взаємодії 3-ціанозаміщеного ацетилацетону з ефіратом трифтористого бору. Ціанозаміщення є ефективним способом підвищення реакційної здатності метильних груп діоксаборину в ціанінових конденсаціях. Це відкрило шлях до простого способу синтезу різноманітних рядів поліметинових барвників в яких діоксаборин є частиною поліметинового ланцюга. Зокрема, взаємодією геміціанінів із ціанозаміщеним діоксаборином отримано барвники структури D–π–A–π–D із різноманітними гетероциклічними кінцевими групами (D) та різною довжиною поліметинового ланцюга. В залежності від природи кінцевої групи та довжини поліметинового ланцюга отримані барвники поглинають в червоній та ближній інфрачервоній області спектру (660 – 830 нм). Було продемонстровано, що зростання електронодонорної сили кінцевих груп сприяє поглибленню забарвлення барвників та зростанню інтенсивності їх поглинання, хоча, при цьому їх фотостійкість значно знижується.

Розроблено метод синтезу поліметинових барвників незвичної структури D–π–A–π–A′ з центральним діоксабориновим фрагментом (A), електронодонорною індоленіновою групою (D) та кінцевими групами різної електроноакцепторності (A′). Синтетичний підхід полягає у реакції моноконденсованого мероціа-

нінового барвника (D–π–A) із етоксиіліденовими або аніліновінільними похідними СН-кислот. Отримані барвники володіють унікальною «гібридною» аніонно-мероціаніновою будовою, оскільки у π-спряженій хромофорній системі поєднується як мероціаніновий (D–π–A) так і аніонний (A–π–A′) фрагменти.

Розроблені синтетичні підходи до вінілогізації аніонно-мероціанінових поліметинових барвників як з аніонної частини (A–π–A′) так і з мероціанінового боку (D–π–A) хромофорної системи. Подовження аніонної частини є двостадійним процесом, який включає нарощування поліметинового ланцюга реакцією мероціаніну із гідрохлоридом діанілу малонового діальдегіду та подальшою реакцією новоутвореного напівбарвника із СН-кислотами. Подовження π-ланцюга з мероціанінового боку полягає у першочерговому синтезі необхідного мероціаніну через конденсацію діоксаборину із довголанцюжковим геміціаніном та подальшою реакцією мероціаніну із етоксиіліденовими похідними СН-кислот.

Встановлені залежності зміни спектрально-люмінесцентних властивостей аніонно-мероціанінових барвників від структури електроноакцепторної кінцевої групи (A′) та довжини поліметинового ланцюга. Виявлено, що величина молярної екстинкції знижується при подовженні поліметинового ланцюга в мероціаніновій частині (D–π–A) барвника. В свою чергу, подовження аніонної частини (A–π–A′) призводить до зростання інтенсивності поглинання аніонно-мероціанінового хромофору. Встановлено, що аніонно-мероціанінові барвники володіють високою електронною симетрією як в основному стані S_0 так і в збудженому S_1. Як наслідок, аніонно-мероціанінові володіють інтенсивною флуоресценцією у видимій та у ближній ІЧ області спектру.

Знайдено підхід до синтезу вкрай малодослідженого типу поліметинових барвників діаніонної природи. Метод синтезу полягає у конденсації діоксаборинового біс-геміціаніну із СН-кислотами, що призводить до отримання ряду барвників будови A′–π–A–π–A′ з кінцевими групами A′ різноманітної структури. Виявлено, що діоксабориновмісні діаніонні барвники є дуже ефективними люмінофорами, квантові виходи флуоресценції яких сягають 0.90. Окрім того, величина яскравості ($\varepsilon \cdot \Phi_f$) для діаніонного барвника із тіобарбітуровими кінцевими

групами сягає значення 255000 $М^{-1}см^{-1}$, що є одним із найбільших значень серед відомих на даний час хромофорних систем.

Досліджена електронна природа діаніонного діоксабориновмісного хромофору фізико-хімічними та квантово-хімічними методами. Встановлено, що діаніонна хромофорна система характеризується високим ступенем делокалізації негативних зарядів у π-спряженій системі. При цьому, збільшення акцепторної сили кінцевих груп зумовлює зростання внеску резонансної структури із негативними зарядами зосередженими на кінцевих групах. Розглянуто вплив природи розчинника на спектрально-люмінесцентні властивості діаніонних барвників. Оцінена фотостійкість отриманих барвників у порівнянні із класичними катіонними та аніонними барвниками.

При дослідженні хімічних властивостей монозаміщених діоксаборинових геміціанінів із вільною метильною групою було виявлено, що при дії сильних основ відбувається їх олігомеризація з утворенням поліметинових барвників поліаніонної природи. Детальне дослідження хімічної поведінки таких геміціанінів дало змогу віднайти оптимальні умови їх моноконденсації з утворенням моноаніонних барвників будови А–π–А. Взаємодією цих моноаніонних барвників із СН-кислотами чи їх аніліновінільними похідними було отримано перші представники трианіонних барвників симетричної будови типу А′–π–А–π–А–π–А′ із кінцевими групами різноманітної будови.

Будова та властивості трианіонних барвників була досліджена фізико-хімічними методами. Встановлено, що по аналогії із симетричними діаніонними барвниками, трианіонні барвники характеризуються високою електронною симетрією у основному S_0 та збудженому S_1 станах. Відповідно, трианіонні барвники володіють унікальними спектрально-люмінесцентними властивостями: молярна екстинкція перевищує 400000 $М^{-1}\cdot см^{-1}$ та квантовий вихід флуоресценції сягає значення 0.73. Більше того, серед отриманих сполук є барвники із практично рекордними значеннями як молярної екстинкції (495000 $М^{-1}\cdot см^{-1}$ у ДМФА для сполуки із індандіоновими кінцевими групами) так і яскравості (313000 $М^{-1}\cdot см^{-1}$ у

ДМФА для барвника із малононітрильними кінцевими групами). Як наслідок, трианіонні барвники зарекомендували себе як найефективніші люмінофори в ближньому інфрачервоному діапазоні, які відомі на даний час.

Здійснено рентгено-структурний аналіз трианіонного барвника із барбітуровими кінцевими групами. Дані РСА вказують на дещо нерівномірний розподіл π-електронної хмари між центральним фрагментом поліметинового ланцюга та бічними фрагментами трианіонного хромофору, що також підтверджується даними ЯМР спектроскопії. Також розглянуто вплив природи розчинника на фотостійкість та спектрально-люмінесцентні властивості трианіонних барвників. Виявлено, що апротонні розчинники мають незначний вплив на спектральні властивості барвників, тоді як електрофільна сольватація протонними розчинниками зумовлює значне гасіння флуоресценції та суттєве зниження молярної екстинкції.

Наукова новизна отриманих результатів. Продемонстровано підвищення реакційної здатності бородифлуоридного комплексу ацетилацетону у ціанінових конденсаціях за рахунок введення ціано групи у *мезо*-положення, що дало змогу отримати низку нетипових барвників з діоксабориновим циклом в поліметиновому ланцюгу. Показано, що введення діоксаборинового циклу у поліметиновий ланцюг є ефективним рішенням як для одержання глибокозабарвлених барвників, так і для підвищення їх інтенсивності флуоресценції незалежно від електронної природи π-спряженої системи.

Розроблені синтетичні підходи дають змогу отримувати високофлуоресцентні діоксабориновмісні поліметинові барвники з кінцевими групами різної електронної природи та різною довжиною поліметинового ланцюга.

Вперше отримано поліметинові барвники із трианіонною хромофорною системою. Як і діанiонні поліметини, трианіонні барвники є високоефективними довгохвильовими люмінофорами із рекордними значеннями молярної екстинкції та яскравості.

Практичне значення одержаних результатів. Розроблено препаративний метод синтезу 2,2-дифлуоро-4,6-диметил-5-ціано-(*2H*)-1,3,2-діоксаборину. На

основі ціанозаміщеного діоксаборину розроблено та відпрацьовано синтетичні підходи до отримання різноманітних типів високолюмінесцентних поліметинових барвників. Синтезовано ряди яскравих поліметинових барвників унікальної електронної природи, які перспективні для використання як у біохімічних дослідженнях, так і у новітніх технологіях перетворення світлової енергії. Загалом, встановлені залежності спектрально-люмінесцентних властивостей діоксабориновмісних поліметинів від їх будови є цінним базисом у вирішенні завдань раціонального дизайну флуоресцентних барвників.

Ключові слова: діоксаборин, поліметинові барвники, мероціаніни, аніонні барвники, поглинання, флуоресценція.

SUMMARY

Polishchuk V. M. Dyes with a dioxaborine cycle in the polymethine chain. – Qualification scientific work on manuscript rights.

Thesis for a scientific degree of Doctor of Philosophy in specialty 102 – Chemistry (10 – Natural sciences). – Institute of Organic Chemistry, National Academy of Sciences of Ukraine, Kyiv, 2022.

The dissertation is devoted to the synthesis and study of the spectral properties of dyes with a dioxaborine cycle in the polymethine chain.

A synthetic method of obtaining 2,2-difluoro-4,6-dimethyl-5-cyano-(*2H*)-1,3,2-dioxaborine was developed, which is based on the interaction of 3-cyano-subsituted acetylacetone with boron trifluoride etherate. Cyanosubstitution is an effective way of increasing the reactivity of methyl groups of the dioxaborine complex in cyanine condensations. This paved the path to a simple synthesis of various series of polymethine dyes constituting dioxaborine cycle as an integral part of the polymethine chain. In particular, dyes of the D–π–A–π–D type with various heterocyclic end-groups (D) and different length of the polymethine chain were obtained through the interaction of hemicyanines with cyano-substituted dioxaborine. Depending on the nature of the end-group and the length of the polymethine chain, the synthesized compounds absorb and emit light in the far-red and near-infrared regions of the spectrum (660-830 nm). It was demonstrated that the increase in the donor strength of the end-groups induce a bathochromic shift of the long-wavelength absorption maximum along with increasing of the absorption intensity. However, an enhancement of the donor strength of end-groups also significantly decreases stability of the dyes.

A synthetic method of obtaining the polymethine dyes of an unusual D–π–A–π–A′ type constituting central dioxaborine fragment (A), a donor indolenine group (D), and terminal groups of different electron acceptors (A′) was developed. The method includes the reaction of monosubstituted merocyanine (D–π–A) with ethoxyylidene or

anilinovinyl derivatives of CH-acids. The obtained dyes possess a unique "hybrid" anionic-merocyanine structure, since both merocyanine (D–π–A) and anionic (A–π–A′) fragments are converged in a single π-conjugated chromophore system.

Synthetic approaches to the lengthening of the π-chain in anionic (A–π–A′) as well as in merocyanine (D–π–A) parts of the chromophore system were developed. The extension of the anionic part is a two-stage process, which includes a reaction of merocyanine with dianyl malondialdehyde hydrochloride and subsequent condensation of the resulting hemicyanine with CH-acids. Lengthening of the π-chain in the merocyanine part is achieved through the condensation of dioxaborine with longer-chained cationic hemicyanine and subsequent reaction of the resulting merocyanine with ethoxyylidene derivatives of CH-acids.

Correlations of an impact of both the structure of an acceptor end-group (A′) and the length of the polymethine chain on the spectral properties of mero-anionic dyes were established. It was found that the molar extinction coefficient decreases with the lengthening of the polymethine chain in the merocyanine part (D–π–A) of the dye. By contrast, lengthening of the anionic part (A–π–A′) leads to an increase of the absorption intensity of the mero-anionic chromophore. It was found that mero-anionic dyes possess high electronic symmetry of the π-conjugated system both in the ground state S_0 and in the first excited state S_1. As a result, mero-anionic dyes fluoresce intensely in the visible and near-IR regions of the spectrum.

An effective approach to the synthesis of an understudied type of polymethine dyes possessing dianionic nature of the chromophore was developed. Synthetic protocol includes the condensation of dioxaborine-containing bis-hemicyanine with CH-acids yielding a number of polymethines of A′–π–A–π–A′ type containing end-groups (A′) of various structure. It was found that the dioxaborine-containing dianionic dyes are very effective fluorophores with the fluorescence quantum yields reaching 0.90. In addition, the brightness ($\varepsilon \cdot \Phi_f$) of the dye constituting thiobarbituric end-groups reaches a value of 255000 $M^{-1} \cdot cm^{-1}$, which is one of the largest values among known chromophoric systems.

An electronic nature of the dianionic dioxaborine-containing chromophore was investigated by physicochemical and quantum chemical methods. It was found that the dianionic π-conjugated chromophore is characterized by a high degree of delocalization of negative charges in the π-conjugated system. At the same time, an enhancing of the acceptor strength of the end-groups leads to an increase in contribution of the resonance structure with negative charges located on the end-groups. The influence of the solvents' nature on the spectral properties of the dianionic dyes was investigated. The photostability of the obtained dyes was evaluated in comparison with classic cationic and anionic polymethines.

During the investigation of the chemical properties of monosubstituted dioxaborine-containing hemicyanines possessing free methyl group it was found, that these compounds undergo oligomerization under strong basic conditions yielding polymethines with polyanionic electronic nature. A detailed study of the chemical behavior of such hemicyanines made it possible to find the optimal conditions for their monocondensation yielding monoanionic dyes of A–π–A type. By the interaction of these monoanionic dyes with CH acids or their anilinovinyl derivatives, the first representatives of symmetric trianionic dyes of the A′–π–A–π–A–π–A′ type with end groups of various structures were obtained.

Structure and spectral properties of trianionic dyes were investigated by physicochemical methods. It was established that, analogously to dianionic dyes, trianionic dioxaborine-containing polymethines are characterized by high electronic symmetry of the π-conjugated system in the ground state S_0 as well as in the first excited state S_1. Accordingly, trianionic dyes possess unique spectral and luminescent properties: the molar extinction coefficients exceed 400000 $M^{-1}\cdot cm^{-1}$ and the fluorescence quantum yields reach the value of 0.73. Moreover, among the obtained compounds there are dyes with extremely high values of both molar extinction coefficients (495000 $M^{-1}\cdot cm^{-1}$ in DMF for a compound with 1,3-indandione end-groups) and brightness (313000 $M^{-1}\cdot cm^{-1}$ in DMF for the dye with malononitrile end-groups). Accordingly, the obtained trianionic dyes are among the most efficient near-infrared fluorophores known to date.

X-ray structural analysis of a trianionic dye with barbituric end-groups was conducted. The X-ray diffraction data indicate a slightly irregular distribution of the π-electronic cloud between central fragment of the polymethine chain and lateral parts of the trianionic chromophore; this observation is also supported by NMR data. The influence of the solvents' nature on the photostability and spectral-luminescent properties of trianionic dyes is also investigated. It was found that aprotic solvents have a negligible effect on the spectral properties of dyes, while electrophilic solvation by protic solvents leads to a significant fluorescence quenching and drop of absorption intensity.

Scientific novelty and originality of the results. It was demonstrated, that the introduction of the cyano group into *meso* position of boron difluoride complex of acetylacetone greatly increases its reactivity in cyanine condensations. As such, a possibility of obtaining series of atypical dyes with a dioxaborine cycle in the polymethine chain was discovered. It is shown that the introduction of the dioxaborine cycle into the polymethine chain is an effective method both for obtaining deeply colored dyes and for increasing their fluorescence intensity, regardless of the electronic nature of the π-conjugated system.

The developed synthetic approaches make it possible to obtain highly fluorescent dioxaborine-containing polymethine dyes with end-groups of different electronic nature and different length of the polymethine chain.

For the first time, polymethine dyes with a trianionic chromophore system were obtained. Like dianionic polymethines, trianionic dyes are highly efficient long-wavelength fluorophores with record high values of both the molar extinction coefficient and the brightness.

The practical significance of the results. A preparative method for the synthesis of 2,2-difluoro-4,6-dimethyl-5-cyano-(*2H*)-1,3,2-dioxaborine was developed. Starting from the cyano-substituted dioxaborine, synthetic approaches to various types of highly fluorescent polymethine dyes have been developed and optimized. A series of bright polymethine dyes of unique electronic nature have been synthesized, which are promising objects for practical application in both biochemical research and modern

technologies of light energy conversion. In general, the established correlations between the spectral properties of dioxaborine-containing polymethines and their structure is a valuable foundation in searching the effective solutions to rational design of highly fluorescent dyes.

Keywords: dioxaborine, polymethine dyes, merocyanines, anionic dyes, absorption, fluorescence.

СПИСОК ПУБЛІКАЦІЙ ЗДОБУВАЧА

Статті в міжнародних журналах

1. **Polishchuk, V.**; Stanko, M.; Kulinich, A.; Shandura, M. D–π–A–π–D Dyes with a 1,3,2-Dioxaborine Cycle in the Polymethine Chain: Efficient Long-Wavelength Fluorophores. *Eur. J. Org. Chem.* **2018**, *2018* (2), 240–246. https://doi.org/10.1002/ejoc.201701466.

   Особистий внесок здобувача: збір літературних даних, проведення експериментальних досліджень, встановлення будови отриманих сполук, написання експериментальної частини статті.

2. **Polishchuk, V.**; Kulinich, A.; Rusanov, E.; Shandura, M. Highly Fluorescent Dianionic Polymethines with a 1,3,2-Dioxaborine Core. *J. Org. Chem.* **2021**, *86* (7), 5227–5233. https://doi.org/10.1021/acs.joc.1c00138.

   Особистий внесок здобувача: збір літературних даних, проведення експериментальних досліджень, встановлення будови отриманих сполук, написання статті.

3. **Polishchuk, V.**; Kulinich, A.; Suikov, S.; Rusanov, E.; Shandura, M. 'Hybrid' Mero-Anionic Polymethines with a 1,3,2-Dioxaborine Core. *New J. Chem.* **2022**, *46* (3), 1273–1285. https://doi.org/10.1039/D1NJ05104K.

   Особистий внесок здобувача: збір літературних даних, проведення експериментальних досліджень, встановлення будови отриманих сполук, написання статті.

4. **Polishchuk, V.**; Filatova, M.; Rusanov, E.; Shandura, M. Trianionic 1,3,2-Dioxaborine-Containing Polymethines: Bright Near-Infrared Fluorophores. *Chem. – Eur. J.* Опубліковано 9 вересня **2022**. https://doi.org/10.1002/chem.202202168.

   Особистий внесок здобувача: збір літературних даних, проведення експериментальних досліджень, встановлення будови отриманих сполук, написання статті.

Тези доповідей на конференціях

5. **Поліщук В.М.**, Шандура М.П. Мероціаніни з діоксабориновим циклом як фрагментом поліметинового ланцюга. VII Українська конференція «Домбровські хімічні читання-2017», Яремче, 12–16 вересня 2017 р., С. 97.
6. **Поліщук В.М.**, Шандура М. П. «Гібридні» аніонно-мероціанінові діоксаборинові барвники. VII Міжнародна конференція студентів, аспірантів та молодих вчених з хімії та хімічної технології, Київ, 11–13 квітня 2018 р., С. 46.
7. **Поліщук В.М.**, Шандура М. П. Діаніонні барвники на основі ціанозаміщеного діоксаборину. XXV Українська конференція з органічної та біоорганічної хімії, Луцьк, 16–20 вересня 2019 р., С. 87.
8. **Поліщук В.М.**, Шандура М. П. Мезо-ціанозаміщені β-кетоєнольні поліметинові барвники. XXI Міжнародна конференція студентів аспірантів та молодих вчених «Сучасні проблеми хімії», Київ, 20–22 травня 2020 р., С. 167.

ЗМІСТ

Анотація 2
Summary 7
Список публікацій здобувача 12
Перелік умовних скорочень та позначень 15
Вступ 17
Розділ 1. Барвники з 1,3,2-діоксабориновим циклом (літературний огляд) 20
1.1. Структура, властивості та загальні методи синтезу 1,3,2-діоксаборинового циклу 20
1.1.1 Будова і властивості 1,3,2-діоксаборину 20
1.1.2. Найпростіші π-спряжені системи на основі 1,3,2-діоксаборину 25
1.2. Діоксабориновий цикл як кінцева група поліметинових барвників 28
1.2.1. Поліметинові барвники структури A–π–D на основі 1,3,2-діоксаборину 29
1.2.2. Аніонні барвники на основі 1,3,2-діоксаборину 36
1.3. Діоксабориновий цикл як складова частина поліметинового ланцюга 40
Розділ 2. Мероціанінові барвники з 5-ціанозаміщеним діоксаборином в поліметиновому ланцюгу 50
Розділ 3. Аніонно-мероціанінові барвники на основі діоксаборину 61
Розділ 4. Діаніонні діоксабориновмісні барвники 74
Розділ 5. Трианіонні поліметинові барвники 82
Розділ 6. Експериментальна частина 93
6.1. Загальна інформація 93
6.4. Експериментальна частина до розділу 2 94
6.4. Експериментальна частина до розділу 3 100
6.5. Експериментальна частина до розділу 4 110
6.6. Експериментальна частина до розділу 5 113
Висновки 121
Перелік посилань 122

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ СКОРОЧЕНЬ ТА ПОЗНАЧЕНЬ

ДХМ	дихлорометан
NMM	*N*-метилморфолін
ДМСО	диметилсульфоксид
ДМФА	*N*,*N*-диметилформамід
DCC	*N*,*N*′-дициклогексилкарбодіімід
DIPEA	*N*,*N*-діізопропілетиламін
Ar	арильний замісник
*n*Bu	*н*-бутил
*t*Bu	*трет*-бутил
*n*Pr	*н*-пропіл
*i*Pr	ізопропіл
Et	етил
Me	метил
Ph	феніл
Cy	циклогексил
м. ч.	мільйонна частка
EWG	електроноакцепторна група
РСА	рентгеноструктурний аналіз
ЯМР	ядерний магнітний резонанс
HIDC	йодид 1,1,3,3,3′,3′-гексаметиліндодикарбоціаніну
HITC	йодид 1,1,3,3,3′,3′-гексаметиліндотрикарбоціаніну
$diBAC_1(5)$	біс(1,3-диметилбарбітурова кислота)пентаметиновий оксонол
A, A′	електроноакцепторна група
D	донор. електронодонорна кінцева група
КССВ	константа спін-спінової взаємодії
FWHM	ширина смуги на половині висоти (full width at half maximum)
S_0	основний стан молекули

S_0^{FC}	нерелаксований (франк-кондонівський) стан після випромінювання кванта світла молекулою, що перебувала у флуоресцентному збудженому стані ($S_1 \rightarrow S_0^{FC}$).
S_1	перший електроно-збуджений стан молекули
S_1^{FC}	нерелаксований (франк-кондонівський) перший збуджений стан молекули ($S_0 \rightarrow S_1^{FC}$)
ВЗМО	вища зайнята молекулярна орбіталь
НВМО	нижня вакантна молекулярна орбіталь
λ^{a}_{max}	максимум смуги поглинання
λ^{f}_{max}	максимум смуги флуоресценції
Φ_f	квантовий вихід флуоресценції
$\Delta\nu_S$	Стоксів зсув
ε	молярний коефіцієнт екстинкції

ВСТУП

Актуальність теми. Поліметинові барвники на основі 2,2-дифлуоро-1,3,2-діоксаборину є інтенсивно забарвленими та флуоресцентними сполуками, що обумовлює їх широке застосування у флуоресцентній біовізуалізації та у матеріалах для нелінійної оптики. Також ці сполуки пропонувалось використовувати як сенсибілізуючі компоненти для фотопровідних та електрофотографічних матеріалів, як лазерні барвники, як активні компоненти сонячних батарей та органічних світлодіодів.

Діоксабориновмісні π-спряжені системи вирізняються високим синтетичним потенціалом та гнучкістю у молекулярному моделюванні, що дозволяє створювати на їх основі ефективні рішення для різноманітних задач перетворення світлової енергії. Зазвичай, діоксаборин є кінцевою групою в мероціанінових чи аніонних барвниках. Різноманітність барвників, у яких діоксабориновий цикл є фрагментом поліметинового ланцюга, обмежена лише бородифлуоридними куркуміноїдами, область поглинання і випромінювання яких є досить вузькою. Саме тому, дизайн поліметинових барвників на основі 2,2-дифлуоро-1,3,2-(*2H*)-діоксаборину, що є складовою частиною π-ланцюга, має важливе значення в плані розробки довгохвильових люмінофорів та об’єктів для нелінійної оптики у зв’язку з бурхливим розвитком молекулярної електроніки та мультифотонних процесів.

Зв’язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Дисертаційна робота виконана у відділі кольору та будови органічних сполук Інституту органічної хімії НАН України в рамках бюджетної науково-дослідницької теми № 0117U003839 «Синтез, будова і фотоніка поліметинових барвників з нетиповими хромофорними системами» (2018–2022 рр.).

Мета і завдання дослідження. Метою дисертаційної роботи є розробка методів синтезу поліметинових барвників, у яких 1,3,2-діоксабориновий цикл є складовою частиною π-ланцюга, а також дослідження їх електронної природи

фізико-хімічними методами. Для досягнення поставленої мети потрібно було вирішити такі задачі:

- Розробити ефективні методи синтезу поліметинових діоксабориновмісних барвників структури D–π–A–π–D з кінцевими групами D різної електронодонорності та різною довжиною π-ланцюга.
- Отримати гібридні структури, які поєднували б у собі особливості хромофорних систем мероціанінового та аніонного типу.
- Дослідити хімічні властивості *мезо*-ціанозаміщеного 1,3,2-діоксаборину на предмет отримання поліметинових барвників поліаніонної природи.
- Дослідити властивості синтезованих поліметинових барвників фізико-хімічними методами.

Об'єкт дослідження – поліметинові барвники з діоксабориновим циклом в π-ланцюгу з різноманітною електронною природою хромофору.

Предмет дослідження – методи синтезу, хімічні та спектрально-люмінесцентні властивості барвників з діоксабориновим циклом в поліметиновому ланцюгу.

Методи дослідження – органічний синтез, спектральні методи (ЯМР спектроскопія, ІЧ спектроскопія, електронна спектроскопія, флуоресцентна спектроскопія), елементний аналіз, рентгеноструктурний аналіз, квантово-хімічні розрахунки.

Особистий внесок здобувача. Пошук та аналітичний огляд наукової літератури за темою дисертації, проведення основного обсягу експериментальної роботи, проведення та аналіз спектральних досліджень та узагальнення отриманих результатів виконано особисто здобувачем. Постановка задачі дисертаційної роботи та обговорення результатів проведені з науковим керівником к.х.н. Шандурою М.П. Квантово-хімічні розрахунки проведено у співробітництві з д.х.н. Кулінічем А.В. Рентгеноструктурні дослідження проведено у співробітництві з к.х.н. Русановим Е. Б.

Апробація матеріалів дисертації. Результати досліджень було представлено на українських та міжнародних конференціях: VII Українській конференції

«Домбровські хімічні читання-2017», Яремче, 12–16 вересня 2017 р.; VII Міжнародній конференції студентів, аспірантів та молодих вчених з хімії та хімічної технології, Київ, 11–13 квітня 2018 р.; XXV Українській конференції з органічної та біоорганічної хімії, Луцьк, 16–20 вересня 2019 р.; XXI Міжнародній конференції студентів, аспірантів та молодих вчених «Сучасні проблеми хімії», Київ, 20–22 травня 2020 р.

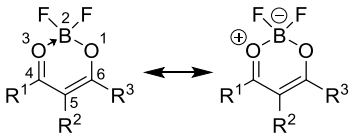
Публікації за темою дисертації. За темою дисертаційного дослідження опубліковано 4 статті у фахових журналах та тези 4-х доповідей на наукових конференціях.

Структура та обсяг дисертації. Дисертація викладена на 140 сторінках і складається зі вступу, 6 розділів, висновків, переліку використаних джерел (145 найменувань), містить 24 рисунка, 39 схем та 26 таблиць. Перший розділ (літературний огляд) присвячено опису структури і властивостей діоксаборинового циклу та різноманітним типам барвників на його основі. У другому розділі описано синтез *мезо*-ціанозаміщеного діоксаборину та мероціанінових барвників на його основі. У третьому розділі розглядаються синтез та властивості аніонно-мероціанінових барвників, отриманих на основі ціанозаміщеного діоксаборину. У четвертому розділі описується синтез діаніонних поліметинових барвників та розглянута їх електронна будова. П’ятий розділ присвячено огляду методів синтезу та спектральних властивостей діоксабориновмісних трианіонних барвників. У шостому розділі розміщено опис експериментальної частини дисертаційної роботи.

РОЗДІЛ 1. БАРВНИКИ З 1,3,2-ДІОКСАБОРИНОВИМ ЦИКЛОМ (ЛІТЕРАТУРНИЙ ОГЛЯД)

1.1. Структура, властивості та загальні методи синтезу 1,3,2-діоксаборинового циклу

Здатність β-дикетонів утворювати координовані комплекси з металоїдами (бор, силіцій, германій та ін.) була продемонстрована на початку XX ст. Зокрема, в 1906 році було задокументовано синтез перших β-дикетонатних комплексів бору – біс(ацетилацетон) боронієвих солей $[(C_5H_7O_2)_2B]AuCl_4$ і $[(C_5H_7O_2)_2B]PtCl_6$ дією трихлориду бору на ацетилацетон [1]. Згодом було показано, що при використанні в даній реакції трифлуориду бору боронієві солі не утворюються, натомість, відбувалось заміщення тільки одного атому фтору на β-дикетонатний ліганд, результатом чого було утворення BF_2-комплексу 1,3-дикетону [2], відомого нині як 2,2-дифлуоро-1,3,2-(*2H*)-діоксаборин.



Слід зазначити, що коренева назва BF_2-комплексу β-дикетонів по рекомендаціям IUPAC (за номенклатурою Ганча-Відмана) буде наступною: 2,2-дифлуоро-1,3,2-оксаоксоніаборінін (для структури з розділеними зарядами при R^1, R^2 та R^3 = H). Однак, для простоти, в літературі надається перевага найменуванню бородифлуоридних комплексів дикетонів як «2,2-дифлуоро-1,3,2-діоксаборин» або просто «1,3,2-діоксаборин», яке вперше було введено Рейнольдсом у 1969 році [3].

1.1.1 Будова і властивості 1,3,2-діоксаборину

Діоксабориновий комплекс являє собою донорно-акцепторну систему, де донором електронів виступає β-дикетонатний ліганд, а акцептором – BF_2 група. Як наслідок, діоксабориновий комплекс має досить високий дипольний момент.

Так, дипольні моменти BF_2-комплексів бензоїлацетону та дибензоїлметану складають 7.6(±0.3) Д та 6.7(±0.3) Д у 1,4-діоксані [4].

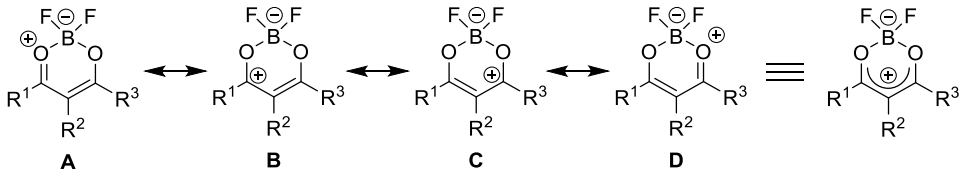


Схема 1.1. Резонансні форми діоксаборину

Незважаючи на досить поширене відображення діоксаборинів у вигляді комплексів з розділенням зарядів (Схема 1.1), атом бору не є негативно зарядженим. По аналогії з неорганічними боратами, (наприклад BF_4^-), негативний заряд зміщений до сусідніх більш електронегативних атомів, що підтверджується аналізом електронного розподілу за Маллікеном та аналізом природної заселеності (англ. natural population analysis; Рисунок 1.1, **A**, **B**) [5, 6]. В свою чергу, високий дипольний момент зумовлений зміщенням π-електронної хмари в бік акцепторної бородифлуоридної групи (Рисунок 1.1, **C**).

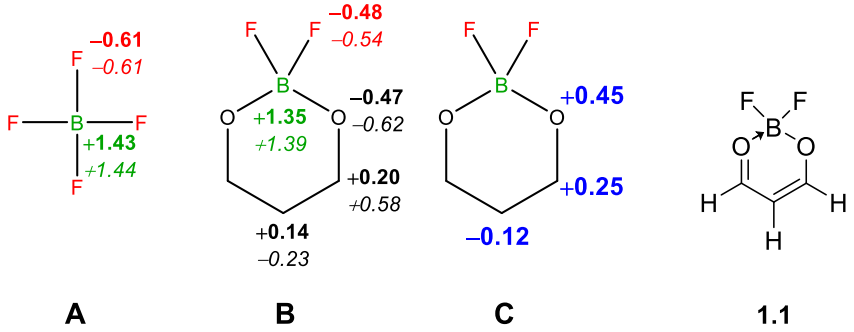
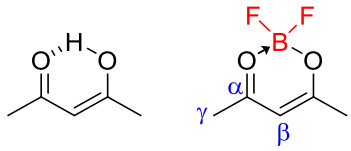


Рисунок 1.1. A, **B** – аналіз заселеності за Маллікеном (жирний шрифт) та аналіз природної заселеності (курсив), розраховані для діоксаборину **1.1** (R^1, R^2, R^3 = H). **C** – заряди π-електронної хмари на атомах OCCCO фрагменту, розраховані методом Парізера-Парра-Попла (**C**)

Циклічна діоксаборинова система характеризується відсутністю ароматичної делокалізації [5]. Так, розраховане для структури **1.1** значення критерію ядерно-незалежного хімічного зсуву NICS (англ. Nucleus-Independent Chemical Shift) [7] складає +2.3 м.ч., що вказує на дуже низький внесок BF_2 групи в циклічну делокалізацію (для того, щоб система була ароматичною, NICS повинен бути

менше (–)3 м. ч.). Також квантово-хімічні розрахунки показали, що в діоксаборинах Bp_{π}–Op_{π} зв'язування в ~4 рази слабше за Op_{π}–$C_{\alpha}p_{\pi}$ та $C_{\alpha}p_{\pi}$–$C_{\beta}p_{\pi}$ зв'язування, шо також є доказом відсутності циклічної π-делокалізації [8]. Загалом, електронна будова ряду простих BF_2-комплексів β-дикетонів була детальніше розглянута в роботах [4, 5, 9–12].

Вплив BF_2 групи на спектральні властивості β-дикетонатного ліганду можна прослідкувати на прикладі ацетилацетону. Так, у порівнянні із ацетилацетоном, акцепторна дія BF_2 фрагменту зумовлює зсув ^{1}H ЯМР сигналів у слабше поле (Таблиця 1.1) [4]. При цьому, оскільки BF_2 місток надає більшої жорсткості β-дикетонатному ліганду, максимум його поглинання зміщується батохромно, а поглинання стає вдвічі інтенсивнішим.



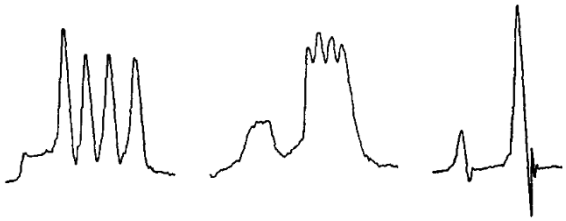
Ацетилацетон **1.2**

Таблиця 1.1. Спектральні характеристики ацетилацетону та його BF_2-комплексу [4] (^{1}H сигнали ЯМР наведені в $CDCl_3$ у м. ч.)

Сполука	δ(Hβ)	δ(Hγ)	λ^a_{max} ($CHCl_3$) [нм]	$\varepsilon\times10^{-3}$ ($CHCl_3$) [$M^{-1}\cdot см^{-1}$]
Ацетил-ацетон	5.52	2.04	272	8.50
1.2	6.05	2.28	283	16.98

Для більшості діоксаборинів притаманний вигляд спектрів ЯМР на ядрах ^{19}F у вигляді двох гострих сигналів у співвідношенні 1:4 (Рисунок 1.2 в), які відображають природну поширеність ізотопів бору ^{10}B (19.9 %) та ^{11}B (80.1%). Подібний вигляд ^{19}F ЯМР спектру, спричинений різними резонансними частотами атому ^{19}F сполученого з ^{10}B або ^{11}B, також спостерігається для $AgBF_4$ у 80 % водному ацетонітрилі [13]. Загалом, такий вигляд сигналів є нетиповим для сполук із B–F зв'язком, оскільки щеплення ^{19}F (I = 1/2) із ^{10}B (I = 3) та ^{11}B (I = 3/2) обумовлює виникнення квартету 1:1:1:1 (^{11}B–^{19}F) та гептету 1:1:1:1:1:1:1 (^{10}B–^{19}F), що для деяких сполук можна чітко простежити в спектрі ^{19}F ЯМР [14]. На

практиці ж, зазвичай, видно тільки квартет від $^{11}B–^{19}F$ щеплення (Рисунок 1.2 а, б; притаманно борадипірометеновим сполукам, BF_4^- та деяким діоксаборинам) [15–17], оскільки через низьку природну поширеність та малу величину магнетогіричного відношення ізотопу бору-10 щеплення $^{10}B–^{19}F$ рідко коли чітко відображається в спектрах ^{19}F ЯМР.

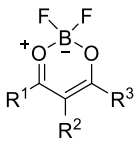


а б в

Рисунок 1.2. Вигляд сигналів ^{19}F ЯМР сполук із B–F зв'язком

Часткові позитивні заряди на атомах вуглецю β-дикетонатного ліганду обумовлюють акцепторну природу діоксаборинового комплексу, сила якої зростає при введенні акцепторних функціональних груп у 4, 5 або 6 положення. Так, згідно з розрахованими значеннями параметру спорідненості до електрону (англ. electron affinity, A_X), незаміщений діоксабориновий цикл **1.1** є акцептором середньої сили (A_X = 0.97 еВ; Таблиця 1.2) [5], кількісно сумірний з нітробензолом (A_X = 1.00 еВ [18]). Введення сильної електроноакцепторної функціональної групи (CN або NO_2) більше ніж в двічі збільшує значення A_X (сполуки **1.5**–**1.9**), а заміщення по обом положенням 4 та 6 робить діоксабориновий цикл сильним акцептором (сполуки **1.8**–**1.11**), який сумірний по величині сприйнятливості до електрону з тетраціаноетиленом (A_X = 3.17 еВ [19]).

Найбільш універсальним методом отримання діоксаборинів є реакція 1,3-дикетонів (в єнольній формі) із комплексами трифлуориду бору (Схема 1.2) [2, 20]. Щодо синтезу здатних до єнолізації 1,3-дикетонів, то найбільш поширеним методом є як класична конденсація по Кляйзену, так і сучасні модифікації із використанням сильних основ та широкого спектру ацилюючих субстратів та алкіл(арил)заміщених кетонів [21, 22].



1.1-1.11

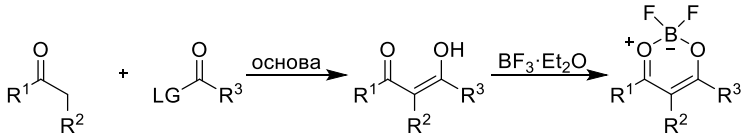
Таблиця 1.2. Розраховані (DFT B3-LYP) вертикальні енергії електронної сприйнятливості A_X (еВ) для ряду заміщених діоксаборинів [5]

Сполука	R^1	R^2	R^3	A_X[a,]
1.1	H	H	H	0.97
1.2	CH_3	H	CH_3	0.63
1.3	CH_3	H	Ph	2.31
1.4	Ph	H	Ph	2.11
1.5	H	CN	H	1.81
1.6	CN	H	H	2.17
1.7	H	NO_2	H	1.8
1.9	NO_2	H	H	2.51
1.8	CF_3	H	CF_3	2.34
1.9	*n*-NO_2Ph	H	*n*-NO_2Ph	2.98
1.10	CN	H	CN	3.37
1.11	NO_2	H	NO_2	3.52

[a] Спорідненість до електрону для нейтральної молекули X характеризує здатність приймати електрон згідно з рівнянням:

$$X + e^- \rightarrow X^- + A_X,$$

де A_X – енергія, яка вивільняється при приєднані електрону.



R^1, R^2: Alk, Ar
R^3: H, Alk, Ar
основа: NR_3, NaOAlk, Li(Na)NR_2, RLi
LG: OAlk, Cl, NMe(OMe), *1H*-бензотриазол-1-іл

Схема 1.2. Синтез діоксаборинів із β-дикетонів

1,3-дикетони також можна синтезувати ацилюванням ароматичних сполук з використанням кислот Льюїса, при цьому, якщо як кислоту Льюїса брати трифлуорид бору, то в процесі реакції одразу ж утворюються відповідні діоксаборини (Схема 1.3) [23–39]. Таким способом зручно синтезувати не тільки арилзаміщені діоксаборини, але і бензанельовані діоксаборини.

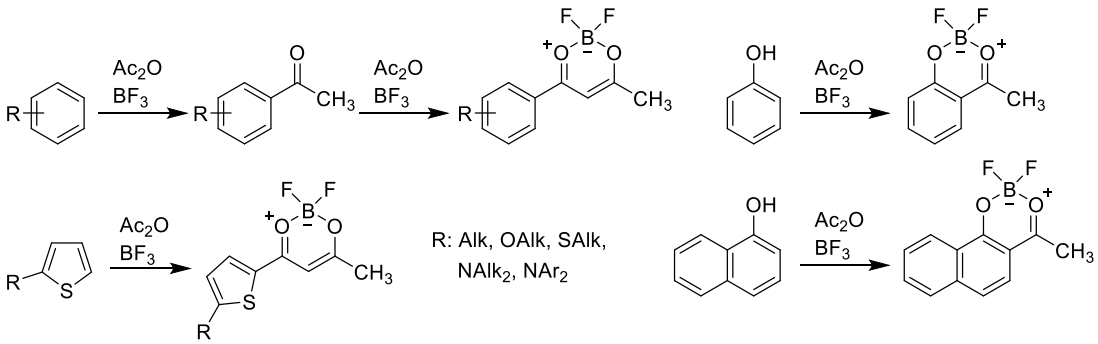


Схема 1.3. Отримання діоксаборинів BF_3-каталізованим ацилюванням ароматичних сполук

Альтернативним методом синтезу діоксаборинів є дія трифлуориду бору на α,β-епокси(арил)кетони з утворенням 4,5-дизаміщених діоксаборинів через розщеплення епоксидного циклу (Схема 1.4) [40–42]. При цьому, електронодонорні замісники R^1 і R^2 пришвидшують перегрупування, тоді як електроноакцепторні замісники мають зворотній ефект.

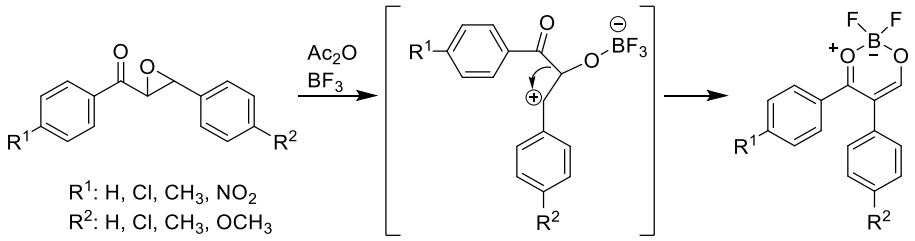
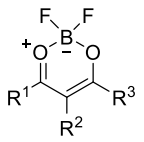


Схема 1.4. Синтез діоксаборинів через перегрупування α,β-епокси(арил)кетонів при дії BF_3

1.1.2. Найпростіші π-спряжені системи на основі 1,3,2-діоксаборину

Спектрально-люмінесцентні властивості діоксаборинових сполук залежать від природи замісника (Таблиця 1.3). Так, заміна метильних груп на *трет*-бутильні зумовлює батохромний зсув максимуму поглинання на 10 нм і незначне зростання коефіцієнту екстинкції, що, вочевидь, зумовлено більшою електронодонорною здатністю *трет*-бутильної групи у порівнянні з метильною (за рахунок гіперкон'югації) [4]. Введення фенільної групи зміщує довгохвильовий максимум поглинання на 47 нм (**1.2 → 1.3**) та 35 нм (**1.3 → 1.4**) за рахунок подовження ефективної довжини π-спряження.



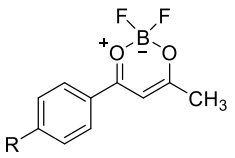
1.2-1.4, 1.12-1.21

Таблиця 1.3. Характеристика смуг поглинання простих діоксаборинів (у $CHCl_3$)

Сполука	R^1	R^2	R^3	λ^a_{max} [нм]	log(ε)
1.2	CH_3	H	CH_3	283	4.23
1.3	CH_3	H	Ph	265, 328, 342	3.69, 4.47, 4.29
1.4	Ph	H	Ph	270, 365, 378	3.69, 4.62, 4.57
1.12	CH_3	H	*t*-Bu	289	4.26
1.13	*t*Bu	H	*t*-Bu	293	4.35
1.14	*n*Pr	H	Ph	265, 330, 346	3.69, 4.51, 4.35
1.15	*i*Pr	H	Ph	265, 333, 346	3.69, 4.50, 4.32
1.16	*t*Bu	H	Ph	265, 332, 346	3.69, 4.49, 4.33
1.17	2-піридил	H	Ph	368, 385	4.54, 4.49
1.18	2-тієніл	H	CF_3	325, 365	4.27, 4.37
1.19	CH_3	CH_3	CH_3	304	4.19
1.20	CH_3	CH_3	Ph	260, 334	3.65, 4.36
1.21	Ph	CH_3	Ph	260, 360	3.65, 4.48

Діоксаборини з арильними замісниками мають декілька смуг поглинання, що зумовлено різною природою електронних переходів. Квантово-хімічні розрахунки показали, що довгохвильова смуга (328–365 нм) сполук **1.3**, **1.4**, **1.14–1.16**, зумовлена π–π* збудженням електронної густини делокалізованої по всій молекулі, тоді як короткохвильова смуга (265–270 нм) пов'язана з перерозподілом електронної густини з ароматичних замісників на хелатний β-дикетонатний фрагмент (смуга переносу заряду) [10, 11].

Введення електронодонорних замісників (метокси- або діалкіламіно-) в бензольне кільце діоксаборину **1.3** зумовлює значний батохромний зсув максимуму поглинання та суттєве зростання інтенсивності флуоресценції (Таблиця 1.4) [43]. Було встановлено, що така зміна у спектральних властивостях діоксаборинів може бути результатом посилення внутрішньомолекулярного переносу заряду за рахунок посилення донорної здатності фенільного замісника (див. $E_{1/2}$ ($V_{Ag/Ag+}$), Таблиця 1.4). Більший квантовий вихід флуоресценції сполук **1.22** та **1.23** у хлороформі, ніж у полярному ацетонітрилі, ймовірно, зумовлений тим, що хлороформ краще стабілізує стан внутрішньомолекулярного переносу заряду.



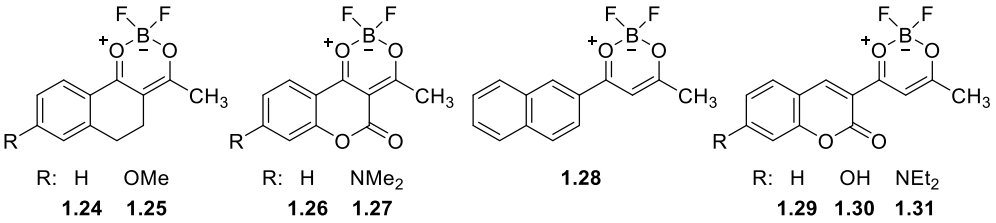
Таблиця 1.4. Спектральні характеристики діоксаборинів **1.3**, **1.22** та **1.23** у $CHCl_3$ та CH_3CN та редокс-потенціали заміщених фенільних кілець [43]

Сполука	Розчинник	λ^a_{max} [нм]	$\varepsilon\times10^{-4}$ [$M^{-1}\cdot см^{-1}$]	λ^f_{max} [нм]	Φ_f	$\Delta\nu_s$ [$см^{-1}$]	$E_{1/2}$ ($V_{Ag/Ag+}$) [Вольт]
1.3	$CHCl_3$	328	2.95	382	$9\cdot10^{-4}$	4310	–
	CH_3CN	328	2.69	–	–	–	2.04
1.22	$CHCl_3$	359	4.57	388	0.37	2080	–
	CH_3CN	356	–	399	0.27	3030	1.40
1.23	$CHCl_3$	422	2.88	463	0.45	2100	–
	CH_3CN	423	–	485	$1\cdot10^{-3}$	3020	0.45

Однією із основних причин низької інтенсивності флуоресценції діоксаборину **1.3** є вільне обертання бензольного циклу навколо зв'язку, який сполучає цикл із діоксаборином. Унеможливлення такого обертання за рахунок фіксації бензольного замісника із діоксаборином містками $–CH_2–CH_2–$ та –C(O)–O– призводить до суттєвого зростання інтенсивності флуоресценції (в ~820 разів при **1.3** → **1.24** та в ~102 рази при **1.3** → **1.26**; Таблиця 1.5) [29, 43]. Введення електронодонорних метокси- та діалкіламіно- груп в бензольний цикл (сполуки **1.25** та **1.27**) зумовлює значне зростання молярної екстинкції, при цьому, як і у випадку сполук **1.22** та **1.23**, інтенсивність флуоресценції зберігається високою.

Бензанелювання фенільної групи зумовлює батохромний зсув максимуму поглинання, збільшення інтенсивності поглинання та значне зростання квантового виходу флуоресценції (**1.3** → **1.28**; Таблиця 1.5) [44]. Заміна нафтилового замісника на кумариновий хоч і поглиблює забарвлення на 37 нм (**1.28** → **1.29**), але при цьому значно послаблюється інтенсивність абсорбції та практично зникає флуоресцентне випромінювання [29]. Як і у випадку діоксаборинів **1.23** та **1.27**, модифікація скелету π-спряженої системи за рахунок введення електронодонорної діалкіламіно групи (**1.29** → **1.31**) зумовлює не тільки значне поглиблення забарвлення, але і суттєве зростання квантового виходу флуоресценції.

Окрім того, діоксаборин **1.31** також характеризується досить високим значенням молярної екстинкції (98500 $M^{-1}\cdot см^{-1}$).



Таблиця 1.5. Спектральні характеристики діоксаборинів **1.24**–**1.31** у ДХМ [29, 43, 44]

Сполука	λ^{a}_{max} [нм]	$\varepsilon\times10^{-4}$ [$M^{-1}\cdot см^{-1}$]	λ^{f}_{max} [нм]	Φ_f	$\Delta\nu_s$ [$см^{-1}$]
1.24	360	2.09	418	0.74	3850
1.25	383	3.63	414	0.69	1960
1.26	343	0.87	423	0.092	5510
1.27	424	5.68	465	0.11	2080
1.28	344	3.43	–	0.63	–
	380[a]	0.99[a]	459	–	4530
1.29	381	2.97	489	0.094	5800
1.30	385	2.70	443	0.23	3400
1.31	498	9.85	532	0.78	1280

[a] Плече

1.2. Діоксабориновий цикл як кінцева група поліметинових барвників

Поліметинові барвники, в яких діоксабориновий цикл є кінцевою групою, можна поділити на два типи: нейтральні сполуки типу A–π–D (мероціаніни) та негативно заряджені (аніонні) типу A–π–A′. Оскільки діоксабориновий цикл є електроноакцепторною групою (A), природа другої кінцевої групи (акцептор A′ або донор D) визначає загальний тип поліметинової хромофорної системи.

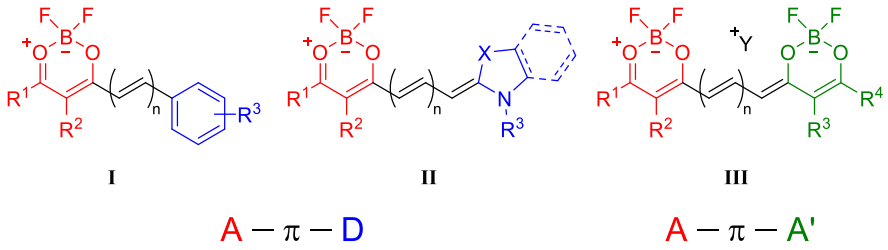


Рисунок 1.4. Загальна будова діоксабориновмісних поліметинів типу A–π–D та A–π–A′

Крім того, поліметинова π-спряжена система може перебувати у двох крайніх станах на енергетичному рівні S_0: полієновий стан, який характеризується низьким ступенем π-спряження, та ідеальний поліметиновий стан (або ціаніновий [45, 46]), який характеризується максимальною делокалізацією π-електронів [47]. На практиці, хромофорна система більшості поліметинових барвників набуває проміжного стану між цими двома крайніми положеннями. Відповідно, по ступеню наближеності поліметинової системи до одного чи іншого стану, барвники можна умовно класифікувати як полієнові або як ціанінові. Згідно з даною класифікацією, як аніонні діоксаборини **III** так і диполярні сполуки типу **II** (мероціаніни) володіють електронною природою близькою до ідеального поліметинового стану, тоді як сполуки **I** по властивостям є ближчими до полієнових структур (Рисунок 1.4).

1.2.1. Поліметинові барвники структури A–π–D на основі 1,3,2-діоксаборину

Кінцевою електронодонорною групою полієнових діоксаборинових барвників типу **I** виступають різноманітні алкокси- або (діалкіл)амінозаміщені ароматичні групи. Розроблено два загальні методи синтезу таких сполук: (1) конденсація метилзаміщених діоксаборинів з бензальдегідами або коричними альдегідами при нагріванні в оцтовому ангідриді (Схема 1.5 а, б) [3, 48–52], або (2) альдольна конденсація *орто*-гідроксиацетофенонів із бензальдегідами з подальшою обробкою ефіратом трифтористого бору (Схема 1.5 в) [53, 54].

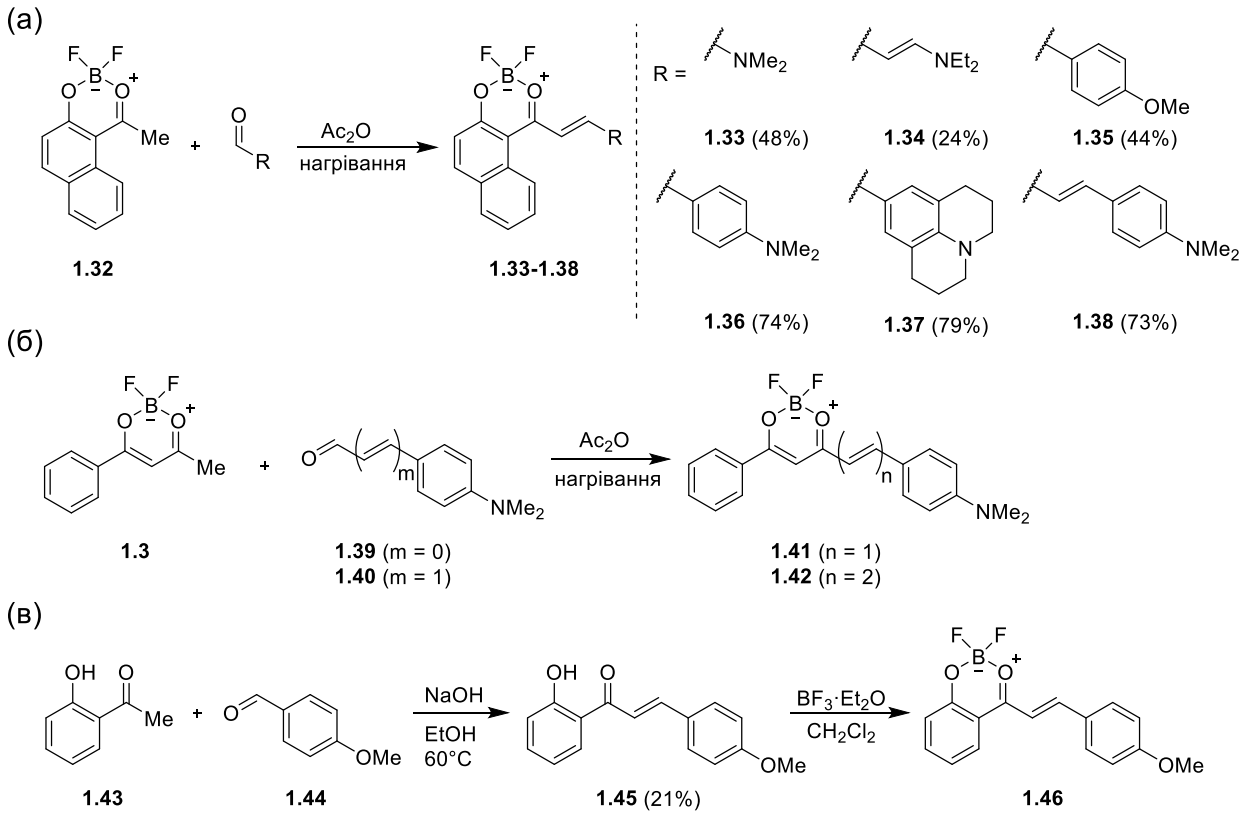


Схема 1.5. Загальні методи синтезу полієнових діоксаборинових барвників

Отримати такі барвники можна і одноколбовим синтезом із β-дикетонатної сполуки та альдегідів (Схема 1.6) [55].

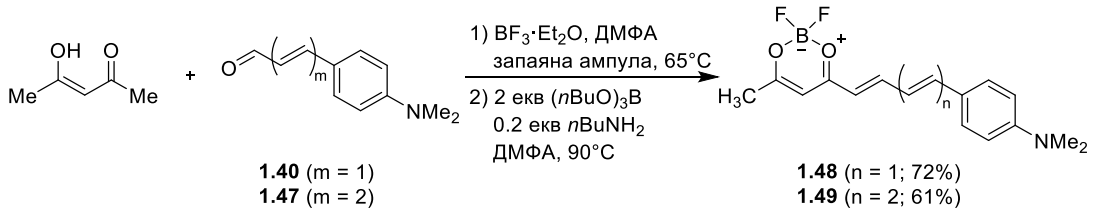


Схема 1.6. Одноколбовий метод синтезу мероціанінів із β-дикетону

Барвники будови A–π–D із арильними замісниками поглинають у видимому діапазоні (400–650 нм) (Таблиці 1.6 та 1.7). Найбільший батохромний зсув довгохвильового максимуму поглинання з подовженням поліметинового ланцюга на одну вініленову групу (вініленовий зсув) спостерігається для сполуки з диметиламіногрупою (**1.33** → **1.34**: $\Delta\lambda^{a}_{max}$ = 84 нм у MeCN), тоді як для барвників із арильними замісниками вініленовий зсув є значно меншим (**1.36** → **1.38**: $\Delta\lambda^{a}_{max}$ = 50 нм у MeCN; **1.41** → **1.42**: $\Delta\lambda^{a}_{max}$ = 42 нм у ДХЕ) [3, 49]. Малий вініленовий

зсув для барвників із арильними замісниками є одним з показників приналежності таких структур до барвників полієнової будови (як відомо, для ціанінових барвників вініленовий зсув складає ~100 нм [45]).

Вагомого батохромного зсуву можна досягти при введенні діалкіламіно групи у ароматичний замісник. Так, при заміні метокси групи на діалкіламіно максимум поглинання зсувається на 100 нм (**1.35** → **1.36**, у MeCN), а інтенсивність поглинання при цьому зростає більш ніж втричі. Такі сполуки також характеризуються інтенсивною флуоресценцією у малополярних середовищах, тоді як збільшення полярності розчинника зумовлює практично повне гасіння флуоресценції (для **1.41** Φ_f = 0.8 у толуолі та Φ_f = 0.002 у ДМСО) [49, 56]. Завдяки сильній флуоресценції, диметин- та тетраметинполієнові барвники на основі діоксаборину зарекомендували себе як ефективні флуоресцентні маркери для біовізуалізації [51, 55, 57–61].

Таблиця 1.6. Спектральні характеристики барвників **1.33–1.38** (MeCN) [3]

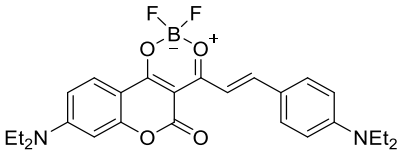
Сполука	λ^a_{max} [нм] ($\varepsilon\times10^{-4}$ [$M^{-1}\cdot см^{-1}$])		
1.33	245 (2.38)	412 (3.12)	428 (2.76)
1.34	240 (1.35)	484 (5.47)	512 (5.78)
1.35	224 (4.36)	374 (1.24)	470 (2.10)
1.36	252 (1.08)	–	570 (7.2)
1.37	–	–	610 (6.3)
1.38	230 (3.0)	–	620 (5.55)

Таблиця 1.7. Спектральні характеристики барвників **1.41** та **1.42** [49]

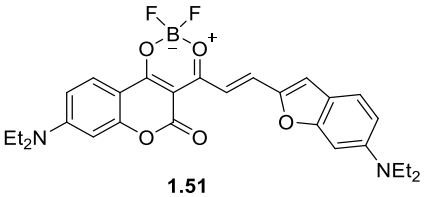
Сполука	Розчинник	λ^a_{max} [нм]	λ^f_{max} [нм]	Φ_f
1.41	Тол.	519	571	0.8
	ДХЕ	536	635	0.025
	ДМСО	553	660	0.002
1.42	Тол.	555	640	0.35
	ДХЕ	578	712	0.071
	ДМСО	580	770	0.003

Вагомий вплив на спектрально-люмінесцентні властивості діоксаборинових барвників також мають структурні модифікації діоксаборинового циклу. Напри-

клад, мероціаніни **1.50** та **1.51**, які синтезовані на основі діоксаборину **1.27**, характеризуються доволі високою інтенсивністю поглинання (ε сягає 120000 $M^{-1}\cdot см^{-1}$) та сильною флуоресценцією (Таблиця 1.8) [51, 56]. Як і сполуки **1.41** та **1.42**, барвники **1.50** та **1.51** також характеризуються значною позитивною сольватохромією та суттєвим згасанням інтенсивності флуоресценції зі зростанням полярності розчинника.



1.50

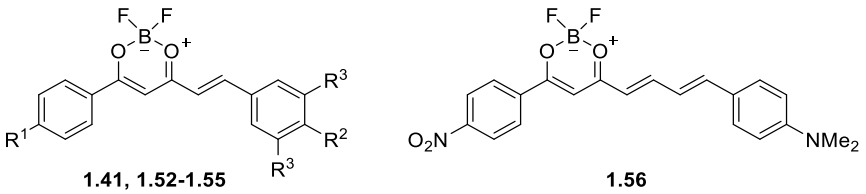


1.51

Таблиця 1.8. Спектрально-люмінесцентні властивості діоксаборинових мероціанінів на основі діетиламінокумарину [51, 56]

Сполука	Розчинник	λ^{a}_{max} [нм]	$\varepsilon\times10^{-4}$ [$M^{-1}\cdot см^{-1}$]	λ^{f}_{max} [нм]	Φ_f
1.50	Циклогексан	542	–	556	0.46
	Толуол	567	–	597	0.93
	EtOH	581	12.0	635	0.044
	ДМСО	607	–	659	0.035
1.51	Циклогексан	602	12.8	622	0.93
	Толуол	627	–	687	0.81
	EtOH	645	12.3	748	0.18
	ДМСО	678	9.3	778	0.03

Регулювання електроноакцепторної сили діоксаборину шляхом введення замісників впливає як на лінійні, так і на нелінійні оптичні властивості. Так, гіперполяризованість першого порядку (β) зростає майже втричі при заміні фенільного замісника на *пара*-нітрофеніл (**1.54** → **1.55**; Таблиця 1.9) [50]. При подовженні поліметинового ланцюга нелінійність посилюється [62, 63], що можна прослідкувати на прикладі барвника **1.56**, для якого значення β більш ніж вдвічі більше у порівнянні з коротшим аналогом **1.55**.



Таблиця 1.9. Електрооптичні коефіцієнти (r_{33}, у пікометрах на вольт) та гіперполяризованість β (у електростатичних одиницях, англ.: esu – electrostatic units) [50]

Сполука	R^1	R^2	R^3	λ^a_{max} ($CHCl_3$) [нм]	r_{33} [пм·B^{-1}]	$\mu\beta\cdot10^{-48}$ [esu]
1.41	H	NMe_2	H	530	1.98	364
1.52	OMe	NEt_2	H	538	1.57	284
1.53	F	NBu_2	H	546	2.97	514
1.54	H	–N–	$–(CH_2)_3–$	570	3.26	512
1.55	NO_2	–N–	$–(CH_2)_3–$	609	11.4	1400
1.56	NO_2	NMe_2	H	614	23.64	3150

Диполярні мероціаніни (сполуки типу **II**, Рисунок 1.4) з сильними електронодонорними групами (такими як *N*-алкіл-3,3-диметиліндоленін, *N*-алкілхінолін, *N*-алкілбензотіазол та ін.) можна синтезувати аналогічно до сполук типу **I**, тобто використовуючи метилзаміщені діоксаборини та ненасичені альдегіди при нагріванні в оцтовому ангідриді [64–67]. Зокрема, завдяки доступності альдегіду Фішера **1.57** (Схема 1.7), даний метод набув широкого поширення у синтезі мероціанінів із індоленіновою кінцевою групою.

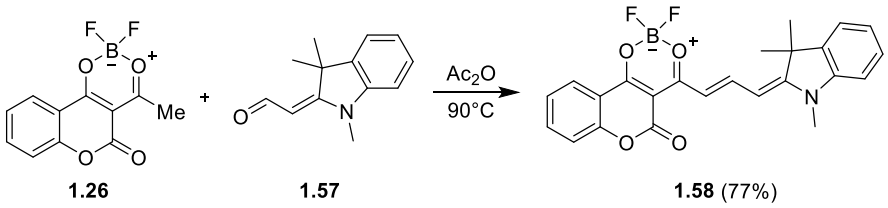


Схема 1.7. Синтез діоксабориновмісного мероціаніну **1.58** з використанням альдегіду Фішера **1.57**

В даній реакції замість альдегідів також можна використовувати геміціаніни, при цьому необхідна присутність основи, тоді як використання оцтового ангідриду є необов'язковим (Схема 1.8) [65].

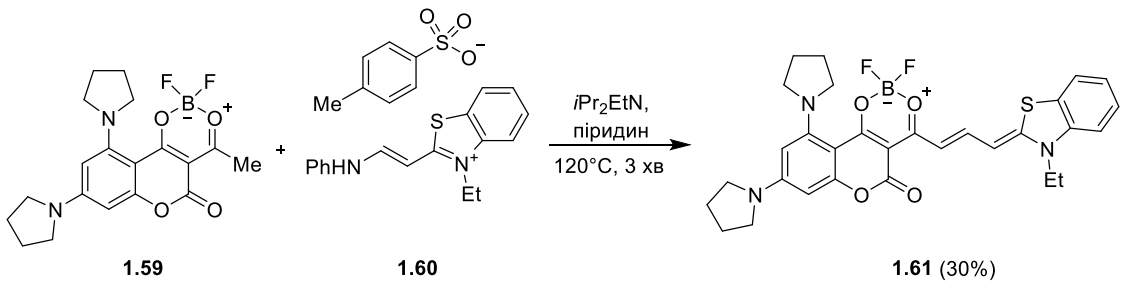


Схема 1.8. Геміціаніновий підхід до синтезу діоксаборинових мероціанінів

Як електрофільну складову також можна використовувати геміціаніни, синтезовані на основі діоксаборину. Так, конденсація метилзаміщених діоксаборинів з диметилформамідом [64, 67], етилізоформанілідом [65], діанілами малонового альдегіду [65, 67–70] або глютакональдегіду [70] призводить до утворення діоксабориновмісних геміціанінів, які при реакції із четвертинними гетероциклічними солями в присутності основи утворюють відповідні мероціаніни (Схема 1.9).

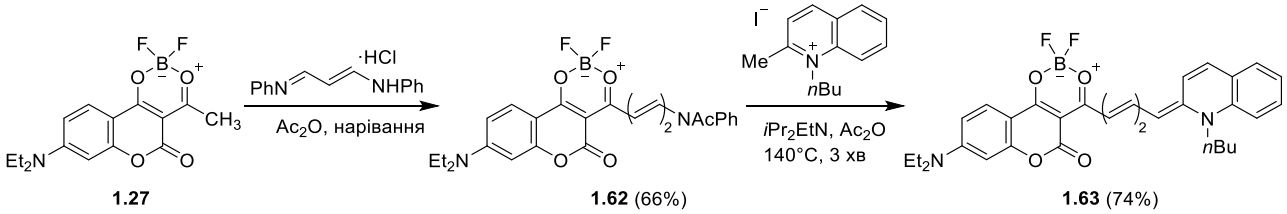
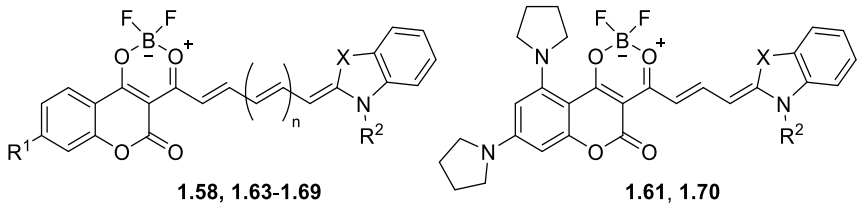


Схема 1.9. Синтез мероціаніну **1.63**

Мероціаніни на основі кумаринодіоксаборину характеризуються глибоким забарвленням (максимум абсорбції може сягати ближнього ІЧ-діапазону; Таблиця 1.10) та значною інтенсивністю поглинання (ε часто перевищує 200000 $M^{-1}см^{-1}$) [68]. Подібно до ціанінових барвників, вініленовий зсув складає майже 100 нм, а молярна екстинкція при цьому може зростати більше ніж на 60000 $M^{-1}\cdot см^{-1}$ (**1.69 → 1.63**; Таблиця 1.10). Послаблення електроноакцепторної здатності діоксаборину за рахунок введення діалкіламінових замісників у бензольний цикл кумарину (**1.58 → 1.64 → 1.70**) збільшує стійкість діоксаборинового комплексу до гідролізу, при цьому інтенсивність флуоресценції залишається високою [66].

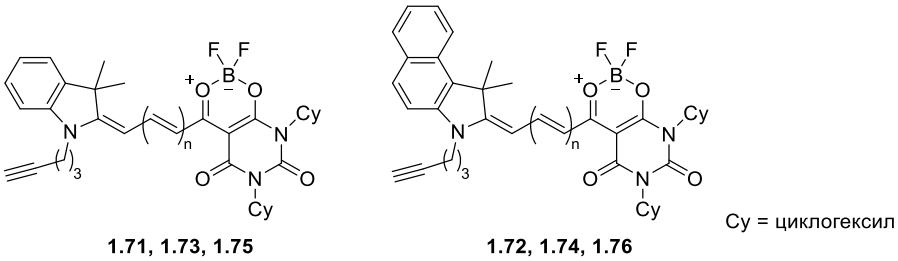


Таблиця 1.10. Спектрально-люмінесцентні властивості мероціанінів **1.58**, **1.61** та **1.63-1.70** у хлороформі [66, 68]

Сполука	X	n	R^1	R^2	λ^a_{max} [нм]	$\varepsilon\times10^{-5}$ [$M^{-1}\cdot см^{-1}$]	λ^f_{max} [nm]	Φ_f	$t_{0.5}$[a] [c]	k[b] [c^{-1}]
1.58	$C(CH_3)_2$	0	H	Me	569	1.49	590	0.03	50	$1.40\cdot10^{-2}$
1.61	S	–	–	Me	601	–	620	0.49	–	–
1.63	CH=CH	1	NEt_2	Bu	721	3.15	729	–	–	–
1.64	$C(CH_3)_2$	0	NEt_2	Me	582	2.31	601	0.74	300	$2.33\cdot10^{-3}$
1.65	$C(CH_3)_2$	1	H	Me	665	2.57	677	0.26	–	–
1.66	$C(CH_3)_2$	1	NEt_2	Me	668	2.33	686	0.52	42	$1.64\cdot10^{-2}$
1.67	S	0	NEt_2	Et	594	–	606	0.40	1050	$6.61\cdot10^{-4}$
1.68	S	1	NEt_2	Et	687	–	702	0.67	–	–
1.69	CH=CH	0	NEt_2	Bu	617	2.48	639	0.02	–	–
1.70	$C(CH_3)_2$	–	–	Me	585	–	608	0.55	7330	$9.46\cdot10^{-5}$

[a] Період напіврозкладу барвника внаслідок гідролізу в лужному середовищі у водно-ацетонітрильній суміші [66].
[b] Константа швидкості гідролізу.

Мероціанінові барвники на основі діоксаборинового комплексу 5-ацетилбарбітурової кислоти (**1.71**–**1.76**) також характеризуються інтенсивним поглинанням (для **1.73** ε сягає 363000 $M^{-1}\cdot см^{-1}$ в ДМСО) та сильною флуоресценцією у видимому та ближньому ІЧ-діапазоні (528–770 нм; Таблиця 1.11) [70]. Серед них, барвник **1.73** є одним із найяскравіших мероціанінів ($\varepsilon\cdot\Phi_f$ сягає 152000 $M^{-1}\cdot см^{-1}$). Завдяки хорошим нелінійним оптичним властивостям, такого типу мероціаніни зарекомендували себе як високоефективні маркери для двофотонзбудженої мікроскопії.



1.71, 1.73, 1.75 **1.72, 1.74, 1.76**

Таблиця 1.11. Спектральні властивості мероціанінів на основі бородифлуоридного комплексу 5-ацетилбарбітурової кислоти [70]

Сполука	n	Розчинник	λ^{a}_{max} [нм]	$\varepsilon\times10^{-5}$ [$M^{-1}\cdot см^{-1}$]	λ^{f}_{max} [нм]	Φ_f	$\varepsilon\cdot\Phi_f\times10^{-5}$
1.71	1	Толуол	528	0.94	550	0.3	0.28
		ДМСО	540	0.77	558	0.37	0.29
1.72	1	Толуол	551	1.24	572	0.68	0.84
		ДМСО	563	1.10	583	0.18	0.20
1.73	2	Толуол	615	2.03	642	0.35	0.71
		ДМСО	644	3.63	665	0.42	1.52
1.74	2	Толуол	634	1.68	661	0.65	1.09
		ДМСО	663	2.41	687	0.26	0.63
1.75	3	Толуол	683	1.09	727	0.21	0.23
		ДМСО	748	2.31	779	0.33	0.76
1.76	3	Толуол	705	0.89	746	0.18	0.16
		ДМСО	770	1.83	794	0.18	0.33

1.2.2. Аніонні барвники на основі 1,3,2-діоксаборину

Більшість аніонних діоксаборинових барвників типу A–π–A′, які описані в літературі, містять як акцепторну групу A′ діоксабориновий цикл, хоча барвники з малононітрильною та барбітуровою групами також відомі [71, 72].

Симетричні діоксаборинові аніонні барвники можна синтезувати одностадійно із метилзаміщеного діоксаборину та триетилортоформіату [64, 73, 74], етоксиакролеїн діетилацеталю [73], діанілів малонового альдегіду [75] або глютакональдегіду [68, 76], солі 1,7-біс(диметиламіно)гепта-1,3,5-трієну [75, 77] в присутності основи та оцтового ангідриду (Схема 1.10). Альтернативним способом отримання таких барвників є двостадійний метод, який включає виділення проміжного діоксабориновмісного геміціаніну та подальшою його конденсацією з відповідним діоксабориновим нуклеофілом [68]. Таким методом можна отримувати і несиметричні аніонні барвники [78].

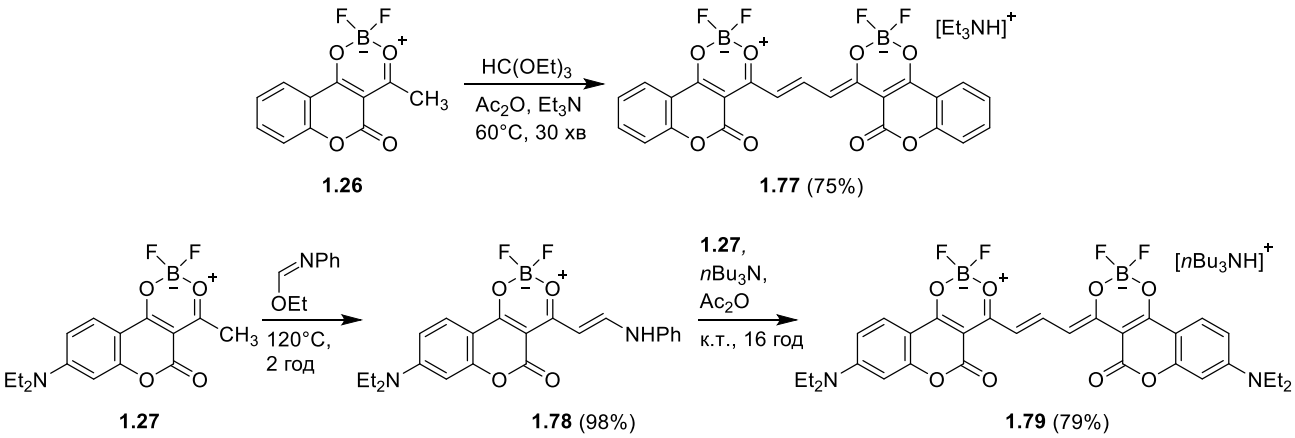


Схема 1.10. Синтез симетричних аніонних барвників

Введення функціональних груп у поліметиновий ланцюг симетричних аніонних барвників можна здійснити при використанні відповідних функціоналізованих імінієвих солей (Схема 1.11) [73, 74, 77, 79, 80].

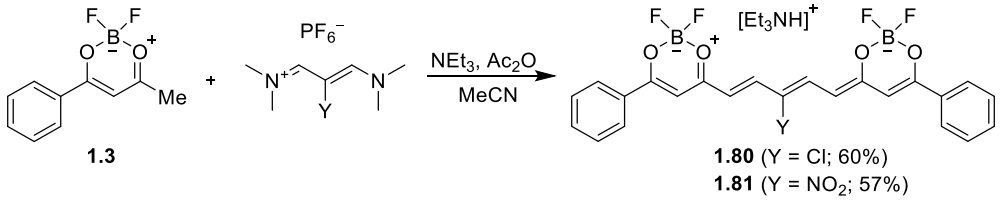
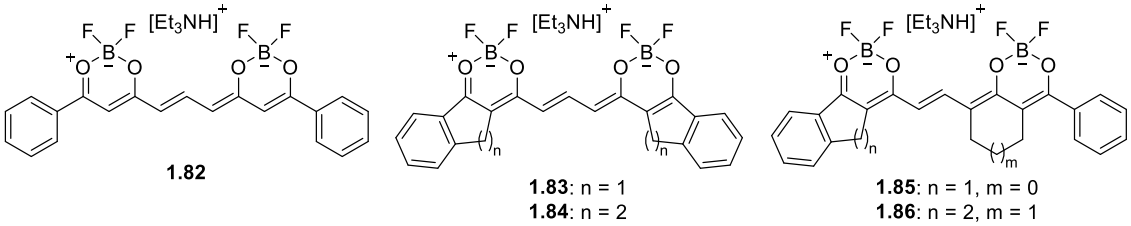


Схема 1.11. Синтез функціоналізованих в поліметиновому ланцюгу аніонних барвників **1.80** та **1.81**

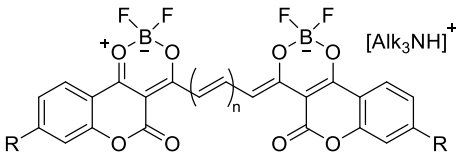
Спектрально-люмінесцентні властивості аніонних діоксаборинових барвників варіюються в широких межах в залежності від замісників. Наприклад, фіксація фенільних груп барвника **1.82** містковими угрупуваннями призводить до батохромного зсуву максимуму поглинання на 13 нм та суттєвого підвищення молярної екстинкції (Таблиця 1.12: **1.82** → **1.83**; $\Delta\varepsilon$ = 42000 $M^{-1}\cdot см^{-1}$) [78]. Очікувано, барвник **1.83** характеризується інтенсивним випромінюванням (Φ_f = 0.50 у ДХМ). Додавання рухливості фенільним групам за рахунок подовження алкільних містків (**1.83** → **1.84**) дещо знижує квантовий вихід флуоресценції, однак при цьому падіння молярної екстинкції є значно суттєвішим.



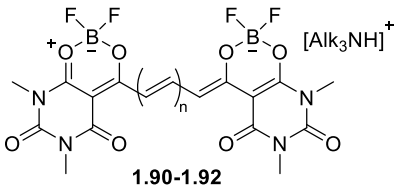
Таблиця 1.12. Спектральні властивості барвників **1.82-1.86** у ДХМ [78]

Сполука	λ^{a}_{max} [нм]	$\varepsilon\times10^{-5}$ [$М^{-1}\cdot см^{-1}$]	λ^{f}_{max} [нм]	$\Delta\nu_s$ [$см^{-1}$]	Φ_f
1.82	600	1.38	–	–	–
1.83	613	1.80	621	210	0.50
1.84	625	1.04	636	277	0.30
1.85	638	1.52	648	249	0.21
1.86	622	1.32	644	549	0.10

Фіксація ж фенільних груп за рахунок –C(O)–O– угрупування призводить до гіпсохромного зсуву максимуму поглинання (**1.82 → 1.77**) на 19 нм, але молярна екстинкція зростає до 211000 $М^{-1}\cdot см^{-1}$ (Таблиця 1.13) [68].



1.77, 1.79, 1.87-1.89



1.90-1.92

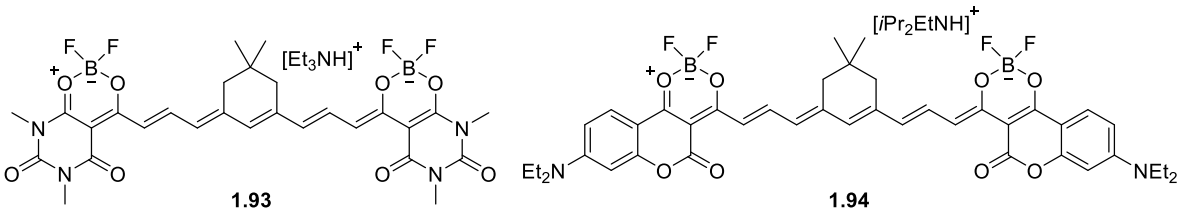
Таблиця 1.13. Спектральні характеристики симетричних аніонних діоксаборинових барвників [66, 68, 74]

Сполука	n	R	Alk	Розчинник	λ^{a}_{max} [нм]	$\varepsilon\times10^{-5}$ [$М^{-1}\cdot см^{-1}$]	λ^{f}_{max} [нм]	$\Delta\nu_s$ [$см^{-1}$]	Φ_f
1.77	1	H	Et	$CHCl_3$	581	2.11	588	205	0.19
				MeCN	572	2.15	581	271	0.04
1.79	1	NEt_2	*n*Bu	$CHCl_3$	625	2.36	635	252	0.85
				MeCN	615	2.52	639	611	0.4
1.87	2	H	Et	$CHCl_3$	678	2.13	687	193	
				MeCN	671	2.29	678	154	0.16
1.88	2	NEt_2	Et	$CHCl_3$	715	3.03	730	287	
				MeCN	712	3.00	732	384	0.76
1.89	3	NEt_2	Et	$CHCl_3$	817	–	–	–	–
				MeCN	810	2.86	–	–	–
1.90	1	–	Et	CH_2Cl_2	530	1.69	546	553	0.31
				MeCN	525	2.10	–	–	–
1.91	2	–	Et	CH_2Cl_2	630	2.03	651	512	0.82
				MeCN	625	2.22	–	–	–
1.92	3	–	Et	CH_2Cl_2	735	1.77	760	448	0.43
				MeCN	725	1.61	–	–	–

Введення діалкіламіногрупи у фенільний замісник аніонних діоксаборинів призводить до значного зростання квантового виходу флуоресценції, який для барвника **1.79** сягає 0.85 у хлороформі. Більше того, пентаметиновий барвник

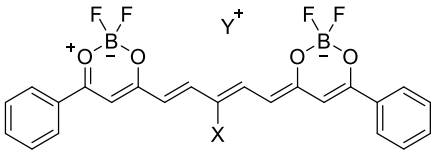
1.88, який поглинає в ближній ІЧ-області, є одним з найефективніших люмінофорів серед відомих поліметинових барвників ($\varepsilon \cdot \Phi_f$ = 228000 $M^{-1} \cdot см^{-1}$). Як і барвники **1.77**, **1.79** та **1.87–1.89,** аніонні поліметини **1.90–1.92** на основі діоксаборинового комплексу 5-ацетилбарбітурової кислоти також характеризуються інтенсивним поглинанням та сильною флуоресценцією [74].

Найбільш глибоко забарвленими серед відомих діоксабориновмісних аніонних барвників є довголанцюжкові сполуки **1.93** (λ^a_{max} = 844 у ХМ) [74] та **1.94** (λ^a_{max} = 928 у ХМ) [79]. Ці барвники також характеризуються хорошими нелінійними оптичними властивостями [75, 77]. Зокрема, барвник **1.94** володіє високим значенням поперечного перетину двофотонного поглинання, яке сягає σ = 17000 GM при 1100 нм у MeCN.



Вініленовий зсув для аніонних діоксаборинових барвників складає близько 100 нм, подібно до симетричних катіонних барвників. Природа розчинника має незначний вплив на інтенсивність абсорбції та позицію максимумів поглинання та флуоресценції, хоча, загалом, спостерігається незначна негативна сольватохромія при переході від полярного ацетонітрилу до малополярних ДХМ або $CHCl_3$ [65, 68, 74]. Аніонні діоксаборинові барвники більш стійкіші до лужного гідролізу, ніж мероціаніни. Стійкість до гідролізу зростає із введенням електронодонорних діалкіламіногруп в ароматичний замісник [66].

Як і в катіонних барвниках, хромофорна система діоксаборинових поліметинових барвників чутлива до введення замісників у поліметиновий ланцюг [80]. Наприклад, заміна протону на нітрогрупу у *мезо*-положенні пентаметинового діоксаборину (**1.95 → 1.81**) призводить до значного гіпсохромного зсуву ($\Delta\lambda^a_{max}$ = 69 нм) та зниження інтенсивності абсорбції майже на 70000 $M^{-1} \cdot см^{-1}$, що узгоджується з правилами Дьюара-Нотта (Таблиця 1.14) [81, 82].

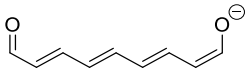


1.80, 1.81, 1.95

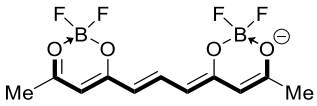
Таблиця 1.14. Абсорбційні характеристики барвників з різноманітними замісниками у π-ланцюгу (у ДМСО) [80]

Сполука	X	Y	λ^{a}_{max} [нм]	$\varepsilon\times10^{-5}$ [$М^{-1}\cdot см^{-1}$]
1.95	H	$[(нC_8H_{17})_4N]^+$	705	1.65
1.80	Cl	$[Et_3NH]^+$	700	1.92
1.81	NO_2	$[Et_3NH]^+$	636	0.93

Електронна природа діоксаборинових аніонних поліметинів була детально розглянута в роботах [71, 72, 74, 78]. Зокрема, квантово-хімічними розрахунками було доведено віднесення діоксаборинових аніонних поліметинів до барвників оксонольного типу. Так, добудова діоксаборинового циклу до гептаметинового оксонолу **(1.96 → 1.97)** призводить до стабілізації рівнів ВЗМО (ΔE = 1.83 еВ) та НВМО (ΔE = 0.85 еВ) оксонольної π-системи [74, 83]. Довгохвильовий максимум поглинання аніонних діоксаборинів відноситься до $S_0 \rightarrow S_1$ електронного переходу, тоді як менш інтенсивний короткохвильовий максимум відноситься до 0→1′ вібронного переходу [71]. Атом бору не приймає участі у вищих електронних переходах, однак суттєво стабілізує аніонну π-систему.



1.96



1.97

1.3. Діоксабориновий цикл як складова частина поліметинового ланцюга

Барвники з діоксабориновим комплексом в поліметиновому ланцюгу є такими, у яких діоксабориновий цикл сполучений з кінцевими групами π-ланцюгом як через положення 4, так і через положення 6. Якщо кінцевими групами є донори електронів, то барвник набуває електронної природи типу D–π–A–π–D [84]. Як відомо, такий тип хімічної структури також притаманний поліметинам

на основі скваратної або кроконатної кислот [85, 86]. Однак, на відміну від мезойонних скваратних поліметинів, діоксаборинові поліметини типу D–π–A–π–D є нейтральними сполуками.

Хімія барвників з діоксабориновим циклом в поліметиновому ланцюгу досить молода, умовною точкою відліку якої можна вважати 2009 рік. Саме тоді американськими вченими було синтезовано перші діоксаборинові барвники типу D–π–A–π–D реакцією куркуміну **1.98** з $BF_3 \cdot Et_2O$ та конденсацією BF_2-комплексу ацетилацетону **1.2** з 4-(диметиламіно)бензальдегідом **1.39** (Схема 1.12) [87].

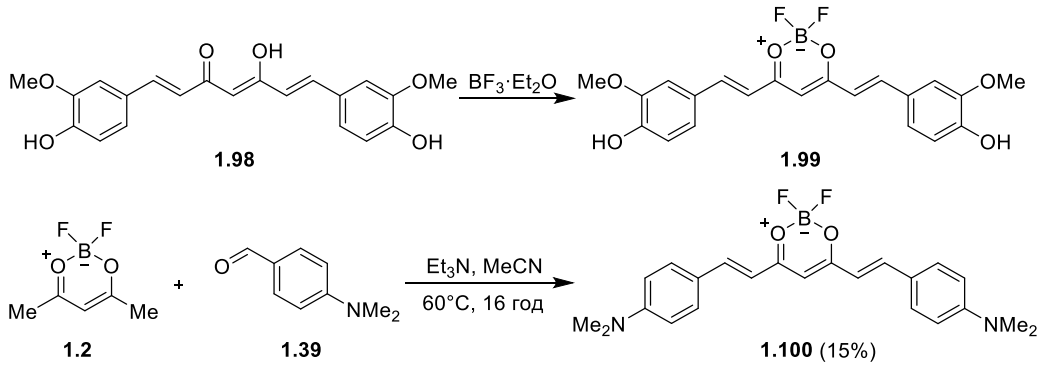


Схема 1.12. Синтез BF_2-комплексу куркуміну **1.99** та його аналога (куркуміноїду) із пара-(диметиламіно)фенільними групами **1.100**

Сполуки **1.99** та **1.100** виявились ефективними контрастними агентами для детекції амілоїд-*β* (A*β*) білкових бляшок, які відіграють ключову роль у прогресуванні хвороби Альцгеймера [88]. Дане відкриття привернуло значну увагу наукової спільноти до куркуміноїдних діоксаборинів і з того часу зумовило інтенсивне дослідження властивостей даних сполук.

На даний час в літературі описуються два загальних методи синтезу поліметинів з діоксабориновим циклом в поліметиновому ланцюгу. Перший з них ґрунтується на конденсації вихідного 4,6-диметилзаміщеного діоксаборину із ароматичними (або коричними [89]) альдегідами в присутності основи (триетиламіну [87], тетрагідроізохіноліну [48], піперидину [90]) або основи (часто *н*-бутиламіну) з добавкою триалкоксиборату [91, 92], присутність якого значно збільшує вихід продуктів реакції (Схема 1.13).

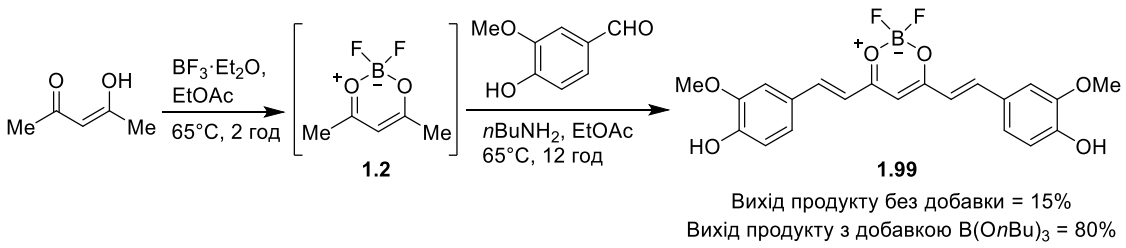


Схема 1.13. Синтез BF_2-комплексу куркуміну **1.99**

Цим шляхом також можна синтезувати несиметричні діоксаборини за рахунок послідової конденсації різних електрофільних субстратів (Схема 1.14) [48, 84, 89, 91].

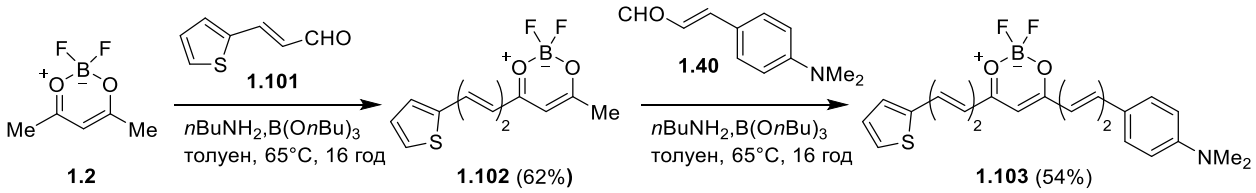


Схема 1.14. Синтез несиметричного BF_2-куркуміноїду **1.103**

Другий метод полягає в першочерговому конструюванні куркуміноїдного β-дикетонатного каркасу і подальшим його комплексуванням із $BF_3{\cdot}Et_2O$ (Схема 1.15) [93–96]. Так, реакція ацетилацетону із борним ангідридом призводить до утворення тетракоординованого боронієвого інтермедіату, який легко вступає в реакцію із ароматичними альдегідами в присутності бутиламіну та триалкоксиборату. Подальша обробка реакційної суміші соляною кислотою призводить до руйнування тетракоординованого борного комплексу з утворенням куркуміноїдного каркасу, результатом обробки якого трифлуоридом бору є відповідний BF_2-комплекс.

Спектрально-люмінесцентні властивості діоксаборинових полієноподібних барвників структури D–π–A–π–D не вирізняються видатними величинами у порівнянні із раніше розглянутими мероціанінами та аніонними барвниками на основі діоксаборину. Так, поглинання охоплює область 400–650 нм, а коефіцієнт молярної екстинкції часто не перевищує 100000 $M^{-1}{\cdot}см^{-1}$.

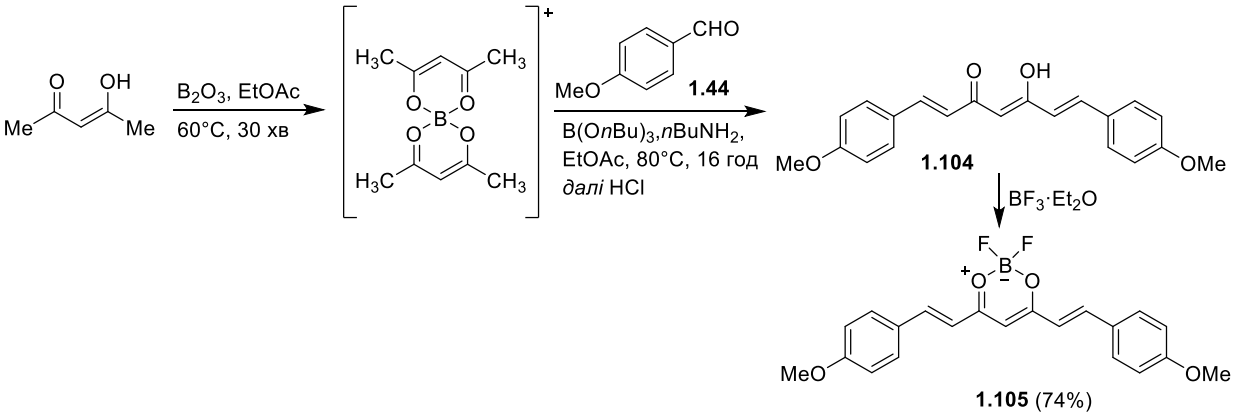
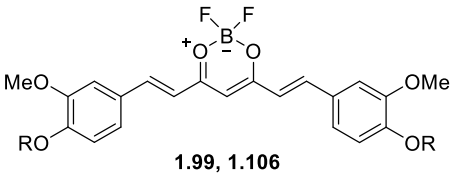


Схема 1.15. Шлях до барвника **1.105** через попереднє конструювання куркуміноїдного β-дикетонатного скелету **1.104**

Бородифлуоридний комплекс куркуміну поглинає при 497 нм у ДХМ і має значення молярної екстинкції 82000 $М^{-1}·см^{-1}$. При цьому, інтенсивність випромінювання є досить значною (Φ_f = 0.62; Таблиця 1.15) [97]. Метилювання гідроксильних груп бензольних кілець куркуміну призводить до значного зростання молярної екстинкції ($\Delta\varepsilon$ = 47000 $М^{-1}·см^{-1}$) при практично незмінному значенню квантового виходу флуоресценції (Φ_f = 0.61 у ДХМ).

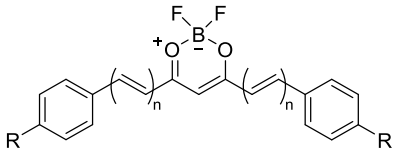


Таблиця 1.15. Спектральні характеристики BF_2-комплексу куркуміну (**1.99**) та його диметильованого аналога (**1.106**) у ДХМ [97]

Сполука	R	λ^a_{max} [нм]	$\varepsilon\times10^{-5}$ [$М^{-1}·см^{-1}$]	λ^f_{max} [нм]	$\Delta\nu_s$ [$см^{-1}$]	Φ_f
1.99	H	497	0.82	557	2170	0.62
1.06	Me	502	1.29	570	2380	0.61

У випадку BF_2-комплексів куркуміноїдів подовження поліметинового ланцюга на одну вініленову групу з обох сторін діоксаборину призводить до відносно незначного батохромного зсуву довгохвильового максимуму поглинання (52 нм для **1.108** → **1.112**; 34 нм для **1.105** → **1.113**; Таблиця 1.16) [90]. Значно більше впливає на забарвлення введення електронодонорних груп в кінцеві ароматичні

групи. Наприклад, заміна протону на диметиламіногрупу в каркасі куркуміну зумовлює батохромний зсув на 150 нм і зростання квантового виходу флуоресценції майже вдвічі (**1.108 → 1.100**). Загалом, електронодонорні замісники в ароматичному ядрі зумовлюють батохромний зсув довгохвильового максимуму поглинання, тоді як акцепторні мають зворотній ефект (наприклад для **1.108 → 1.107** $\Delta\lambda^{a}_{max}$ = –26 нм) [96].

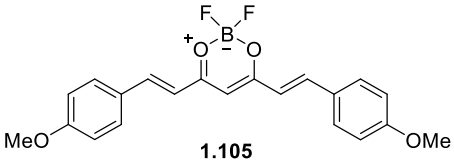


1.100, **1.105**, **1.107-1.114**

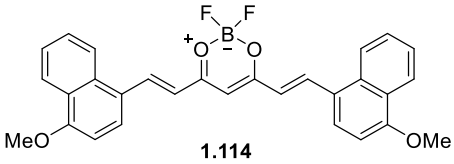
Таблиця 1.16. Спектральні характеристики бородифлуоридних куркуміноїдів з різноманітними замісниками в кінцевих ароматичних групах (у ДХМ) [90, 96]

Сполука	n	R	λ^{a}_{max} [нм]	$\varepsilon\times10^{-5}$ $M^{-1}\cdot см^{-1}$	λ^{f}_{max} [нм]	Φ_f	$\Delta\nu_s$ [$см^{-1}$]
1.107	1	CN	421	0.59	–	0.19	–
1.108	1	H	424, 447[b]	0.45	484	0.24	1710
1.109	1	Me	464	0.56	–	0.15	–
1.110	1	Br	433	0.41	–	0.08	–
1.111	1	SMe	503	0.86	–	0.55	–
1.105	1	OMe	489	0.76	546	0.49	2130
1.100	1	NMe_2	597	0.45	681	0.47	2070
1.112	2	H	476, 499[b]	0.81	556	0.27	2050
1.113	2	OMe	523	0.83	625	0.24	3120

BF_2-комплекси куркуміноїдів характеризуються незначною позитивною сольватохромією (Таблиця 1.17) [93]. Проте, на відміну від раніше розглянутих барвників типу A–π–D та A–π–A′, діоксаборини типу D–π–A–π–D є сольватофлуорохромними – максимум флуоресценції зазнає значного батохромного зсуву при збільшенні полярності розчинника. Відповідно, при цьому також значно зростає Стоксів зсув, який ще більше зростає при підвищенні електронодонорності кінцевих груп (**1.105 → 1.114**; Таблиця 1.17).



1.105



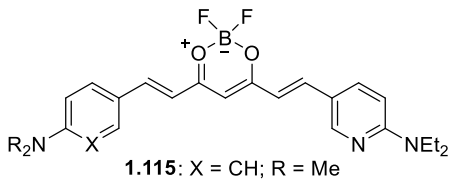
1.114

Таблиця 1.17. Спектральні характеристики барвників **1.105** та **1.114** у розчинниках різної полярності [93].

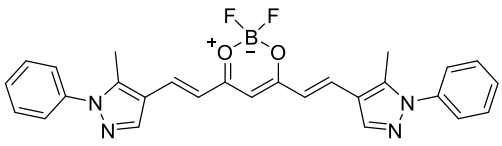
	1.105				**1.114**			
Розчинник	λ^{a}_{max} [нм]	λ^{f}_{max} [нм]	Φ_f	$\Delta\nu_s$ [см$^{-1}$]	λ^{a}_{max} [нм]	λ^{f}_{max} [нм]	Φ_f	$\Delta\nu_s$ [см$^{-1}$]
CCl_4	477	492	0.20	639	523	561	0.23	1295
Et_2O	475	497	0.24	930	516	587	0.29	2344
AcOEt	480	515	0.35	1415	524	590	0.31	2135
CH_2Cl_2	488	538	0.44	1905	536	616	0.39	2423
Ацетон	483	534	0.45	1980	532	622	0.21	2720
MeCN	483	549	0.51	2490	530	651	0.12	3507

Детальне дослідження природи електронних переходів та електронної структури різноманітних BF_2-комплексів куркуміноїдів у розчинниках різної полярності було проведено в роботах [84, 93, 98–101]. Загалом, позитивна флуорохромія може бути пояснена тим, що більш полярний розчинник вимагає більше енергії для переорієнтування сольватної оболонки навколо квадрупольної молекули барвника під час релаксації від франк-кондонівського збудженого стану S_1^{FC} до врівноваженого стану S_1 [93]. А оскільки стан S_1 більш полярний ніж S_0 та має суттєвий характер переносу заряду, то і посилення електронодонорної здатності кінцевих груп також ще більше впливає на енергетичний профіль релаксації $S_1^{FC} \rightarrow S_1$, зумовлюючи зростання величини Стоксового зсуву[84, 93, 99].

BF_2-комплекси куркуміноїдів відомі передусім здатністю зв'язуватись з амілоїд-β (Аβ) білковими бляшками, які грають ключову роль у прогресуванні хвороби Альцгеймера. Зокрема було встановлено, що при зв'язуванні з Аβ, максимум флуоресценції сполуки **1.100** зміщується гіпсохромно на 90 нм (від 805 до 715 нм), при цьому інтенсивність флуоресценції збільшується 70-кратно [87]. Барвник стабільний в сироватці крові та практично не взаємодіє з альбуміном. Загалом було продемонстровано, що **1.100** відповідає більшості вимогам необхідним для того, аби бути ефективним контрастним ІЧ флуоресцентним зондом in vivo та in vitro.



1.115: X = CH; R = Me
1.117: X = N; R = Et



1.116

Тим не менш, значним недоліком барвника **1.100** було те, що сполука взаємодіє тільки з нерозчинними формами А*β*, наявність яких вказує на тривале прогресування дегенеративної хвороби. В терапевтичних цілях значно більш важливим є детектування розчинних А*β*, оскільки це даватиме змогу ідентифікувати ранні стадії прогресування хвороби ще до появи видимих симптомів. З цією метою було синтезовано барвник **1.115**, який зазнає суттєвих змін спектральних властивостей (зокрема, значне посилення флуоресценції) при зв'язуванні з розчинними формами А*β* [48].

Подальші дослідження в цій області призвели до розробки біфункціональної проби **1.116**, яка є ефективним А*β* маркером для двофотонної біовізуалізації [102]. Біфункціональність цього барвника полягає в тому, що **1.116** також інгібує каталізоване металічними іонами крос-сполучення А*β*, що, власне, і призводить до утворення нерозчинних форм А*β*. Сполука **1.117**, яка є симетричним аналогом **1.115**, також здатна виявляти як розчинні, так і нерозчинні А*β* форми. Окрім того, на прикладі **1.117**, було вперше продемонстровано можливість моніторингу терапії хвороби Альцгеймера за допомогою ІЧ-флуоресцентної візуалізації [103]. Такий моніторинг широко використовується в терапії раку та інших захворювань на доклінічній стадії.

BF_2-куркуміноїдний каркас є зручною основою для розробки зондів для біовізуалізації, у яких реакційним центром для специфічного таргетування біомолекул виступають функціоналізовані ароматичні кінцеві групи. Наприклад, сполука **1.118** здатна детектувати мітохондріальний цистеїн за рахунок розщеплення фенілакрилатної кінцевої групи внаслідок реакції з SH-групою цистеїну (Схема 1.16) [104]. Утворена в результаті сполука **1.119** поглинає значно батохромніше ніж **1.118.**

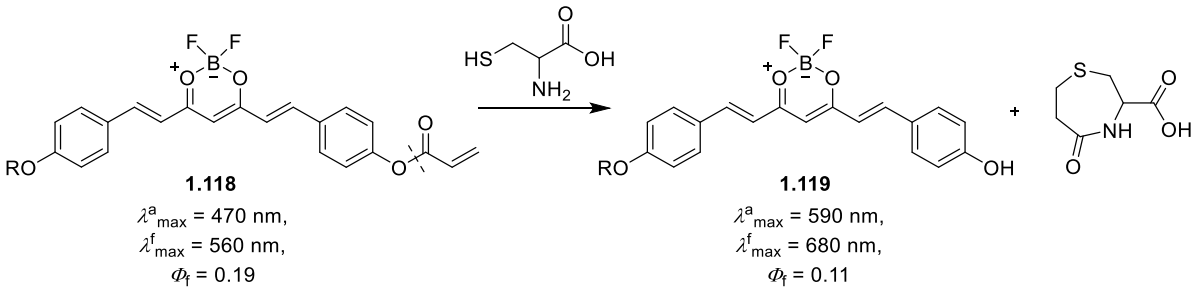


Схема 1.16. Запропонований механізм детекції цистеїну за допомогою барвника **1.118**. Спектральні дані наведені у суміші ДМСО/ФСБ (ФСБ – фосфатно-сольовий буфер; 1:1 по об'єму, 0.01 М/л, pH = 7.4)

Сполука **1.120** здатна детектувати не тільки цистеїн (Cys), але й інші біотіоли, зокрема глутатіон (GSH) та гомоцистеїн (Hcy) [105]. В даному випадку активною структурною одиницею виступає 2,4-(динітробензен)сульфонат, зв'язування якого з SH-групою біотіолів вивільняє незаміщену молекулу BF_2-куркуміну, що призводить до 18-кратного (при зв'язуванні з Cys), 14-кратного (GSH), та 7-кратного (Hcy) зростання інтенсивності флуоресценції при 610 нм (Схема 1.17).

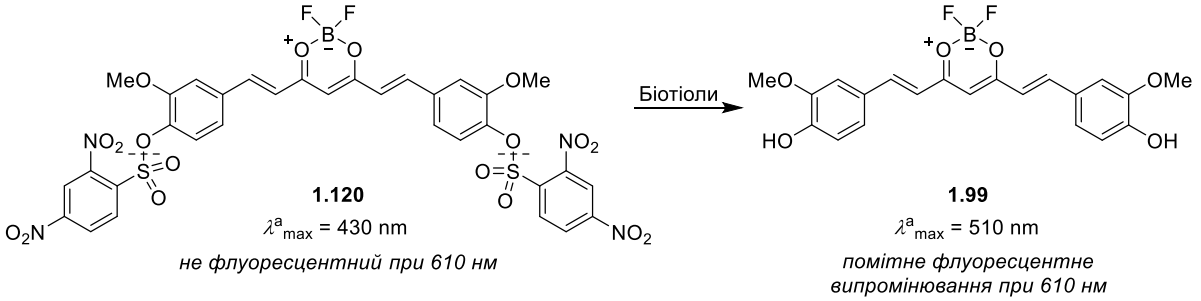


Схема 1.17. Механізм детекції біотіолів з використанням барвника **1.120**. Спектральні дані наведені у EtOH/HEPES розчині (4:1 по об'єму, pH = 7.4)

Флуоресцентний зонд **1.121** проявляє високу селективність до *гамма*-глютаміл транспептитази (GGT) – біомаркеру, надмірне накопичення якого пов'язане з прогресуванням деяких форм раку (Схема 1.18) [106]. При дії GGT на **1.121** відбувається розщеплення глютамілового замісника, що супроводжується появою інтенсивного флуоресцентного випромінювання у ближній ІЧ-області.

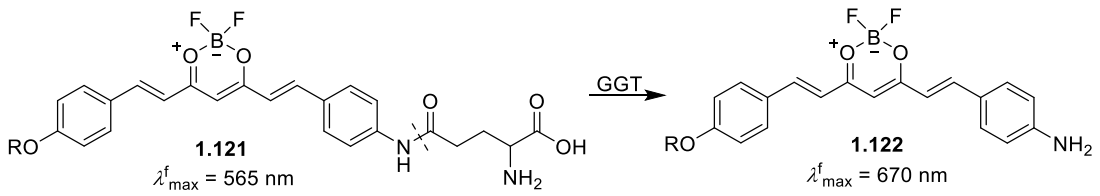
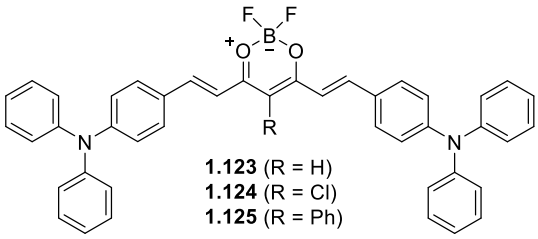


Схема 1.18. Механізм детекції *гамма*-глютаміл транспептитази з використанням барвника **1.121**. Спектральні дані наведені у ДМСО/ФСБ розчині (4:1 по об'єму, pH = 7.4)

Деякі BF_2-куркуміноїди були протестовані на предмет використання у фотовольтаїці. Наприклад, сполуки **1.123-1.125** були використанні у розробці органічних сонячних елементів із об'ємним гетеропереходом (англ. bulk-heterojunction organic solar cells) [107]. Такі сонячні елементи досягали перетворення сонячної енергії на рівні 4.14 %, що хоч і не перевищує найбільш високоефективних сонячних елементів конструйованих на основі малих органічних молекул (ефективність яких на даний час сягає 11 %) [108], але робить BF_2-куркуміноїди привабливим об'єктами для продовження дослідження даних сполук для використання у фотовольтаїці.



BF_2-комплекс куркуміну є ефективним високочутливим сенсором для детекції ціанід-аніону [97, 109]. Зв'язування **1.99** з ціанідами супроводжується батохромним зсувом максимуму поглинання із 507 до 649 нм, та повним гасінням флуоресценції при 600 нм. При цьому з'являється новий флуоресцентний сигнал при 750 нм, однак інтенсивність сигналу є надзвичайно низькою. Було запропоновано сенсорний механізм, який полягає у депротонуванні ціанід-аніоном гідроксильних груп BF_2-куркуміну. Це призводить до утворення діаніонної сполуки, в якій флуоресцентне випромінювання затухає через внутрішньомолекулярний фотоіндукований перенос заряду з аніонних кінцевих груп на діоксаборин.

BF_2-куркумін також проявляє високу селективність до бісульфітного аніону [110]. При зв'язуванні барвника **1.99** із HSO_3^- відбувається знебарвлення розчину куркуміноїду (Схема 1.19). В даному випадку сенсорний механізм, запропонований авторами, полягає у ролі BF_2-комплексу куркуміну як акцептора Міхаеля, в якому при приєднанні нуклеофільного HSO_3^- протяжна хромофорна система переривається, що і спричиняє гіпсохромний зсув максимуму поглинання.

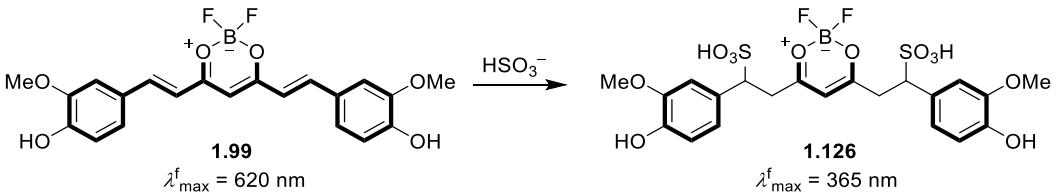


Схема 1.19. Сенсорний механізм детекції бісульфітного аніону BF_2-куркуміном. Спектральні дані наведені у 20 % ДМСО/ФСБ розчині (pH = 7.4)

Підсумовуючи літературний огляд слід зазначити, що на даний час барвники з діоксабориновим циклом в поліметиновому ланцюгу представлені, в основному, куркуміноїдними структурами типу D–π–A–π–D, у яких групами D виступають різноманітні арильні замісники. Барвників такої будови з більш сильнішими електронодонорними кінцевими групами (наприклад, індоленін) на сьогодні відомо лише один приклад (Схема 1.20) [111]. З огляду на унікальні властивості та широкі межі застосування діоксабориновмісних поліметинових барвників (як симетричних A–π–A, диполярних A–π–D, так і квадрупольних D–π–A–π–D), розширення бібліотеки барвників з діоксабориновим циклом в π-ланцюгу на сьогодні є актуальною задачею.

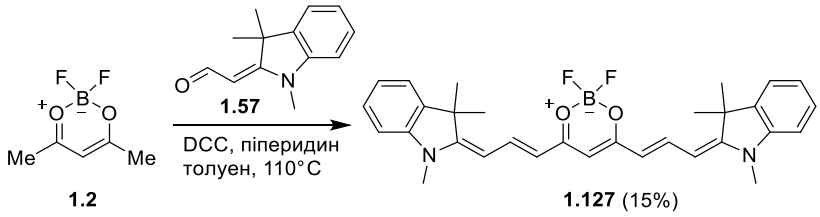


Схема 1.20. Синтез мероціанінового барвника **1.127**

РОЗДІЛ 2. МЕРОЦІАНІНОВІ БАРВНИКИ ІЗ 5-ЦІАНОЗАМІЩЕНИМ ДІОКСАБОРИНОМ В ПОЛІМЕТИНОВОМУ ЛАНЦЮГУ

Як зазначалось у літературному огляді, поширеним методом синтезу діоксаборинових мероціанінів є конденсація СН-кислот із геміціанінами. Ми спробували використати цей метод для синтезу барвника **1.127** (схема 2.1). Однак, замість продукту бісконденсації в результаті даної реакції ми отримали лише продукт моноконденсації – барвник **2.1**. Очевидно, реакційна здатність метильної групи сполуки **2.1** не є достатньо високою (за рахунок дезактивуючої дії електронодонорної кінцевої групи) аби вступати в реакцію з другим еквівалентом геміціаніну.

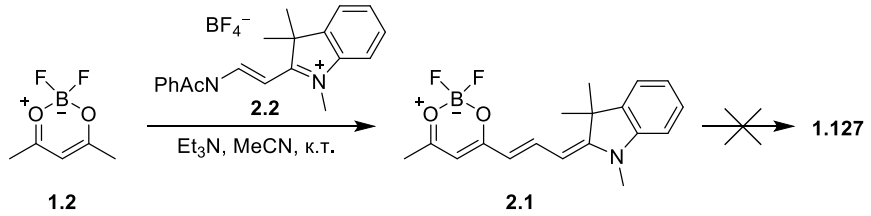


Схема 2.1. Спроба синтезу симетричного мероціаніну **1.127** конденсацією **1.2** із геміціаніном **2.2**

Активність метильних груп діоксаборину **1.2** в ціанінових конденсаціях можна підвищити за рахунок введення електроноакцепторної нітрильної групи у 5-те положення (*мезо*) діоксаборинового циклу. Синтез необхідного 5-ціанозаміщеного діоксаборину **2.7** був здійснений дією ефірату трифтористого бору на 3-ціано-2,4-пентандіон **2.6**, який у свою чергу було отримано розкриттям циклу 4-ацетил-5-метилізооксазолу **2.5** при дії гідроксиду натрію (Схема 2.2). Ізооксазол **2.5** було синтезовано згідно з описаним в літературі методом [112].

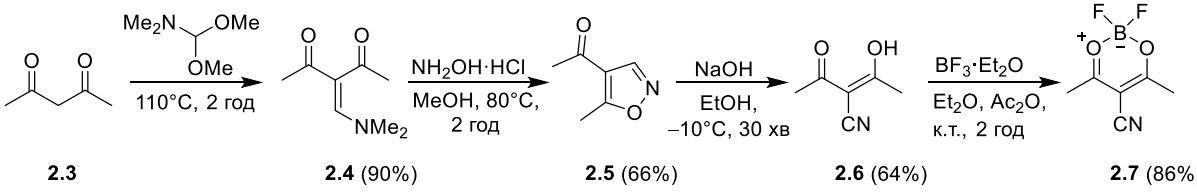


Схема 2.2. Синтез 2,2-дифлуоро-4,6-диметил-5-ціано-1,3,2-діоксаборину **2.7**

Як передбачалось, кислотність метильних груп ціанозаміщеного діоксаборину **2.7** є значно вищою у порівнянні із незаміщеним діоксаборином **1.2**. Про це свідчать дані спектру ^{1}H ЯМР: введення нітрильної групи зумовило зміщення сигналу метильної групи на 0.37 м.ч. у слабше поле – із 2.28 м.ч. (**1.2**) до 2.65 м.ч. (**2.7**; $CDCl_3$). Відповідно, ціанозаміщений діоксаборин проявляє більшу реакційну здатність в ціанінових конденсаціях. Так, реакція діоксаборину **2.7** із альдегідом Фішера з використанням оцтового ангідриду за кімнатної температури проходить селективно з утворенням продукту моноконденсації **2.8** (Схема 2.3) [113]. При реакції ж із геміціаніном **2.2** в присутності триетиламіну також за кімнатної температури конденсація відбувається вже по обом метильним групам діоксаборину **2.7** з утворенням симетричного барвника **2.11**.

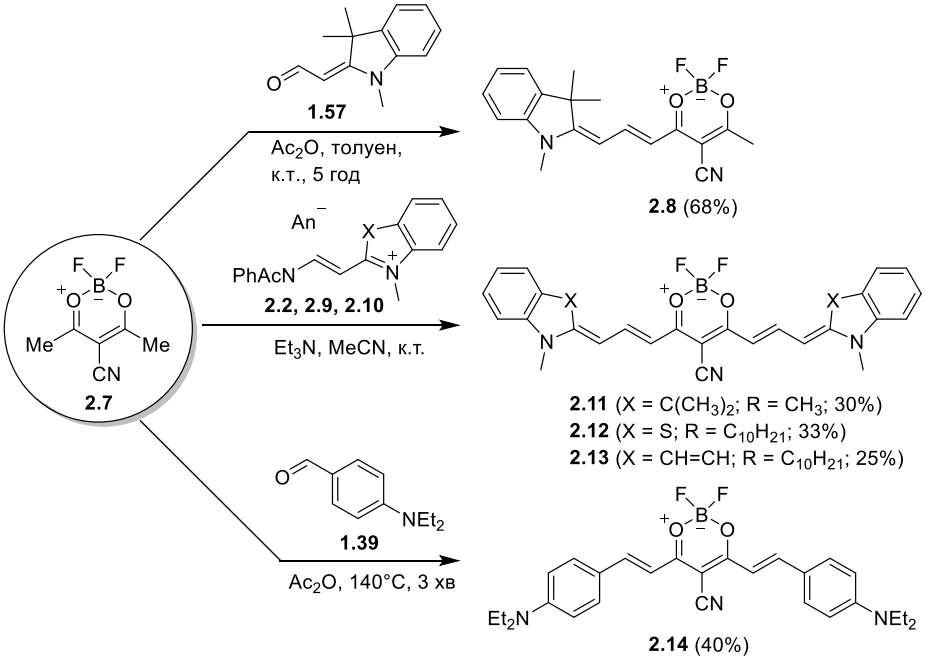


Схема 2.3. Синтез барвників на основі ціанозаміщеного діоксаборину

При проведенні конденсації геміціанінів з бензотіазольним ядром з метильними чи гексильними замісниками при атомі азоту утворювались важкорозчинні сполуки, які було важко охарактеризувати. Тому, було отримано і охарактеризовано барвник **2.12** з децильним замісником в бензотіазольному фрагменті. Синтез барвника **2.13** з хіноліновими залишками був здійснений аналогічно. Також було проведено конденсацію з (*n*-діетиламіно)бензальдегідом з утворенням бісстирилу **2.14**.

Синтез симетричнозаміщених мероціанінів можна здійснювати за альтернативною схемою (схема 2.4). Спочатку діоксаборин **2.7** взаємодіє з етилізоформанілідом при кімнатній температурі з утворенням геміціаніну **2.15**, нагрівання якого з надміром етилізоформаніліду приводить до утворення симетричнозаміщеного діоксаборину **2.16**. Далі бісгеміціанін **2.16** вводився в реакцію з пірилієвою сіллю **2.17** з утворенням відповідного симетричного барвника **2.18**.

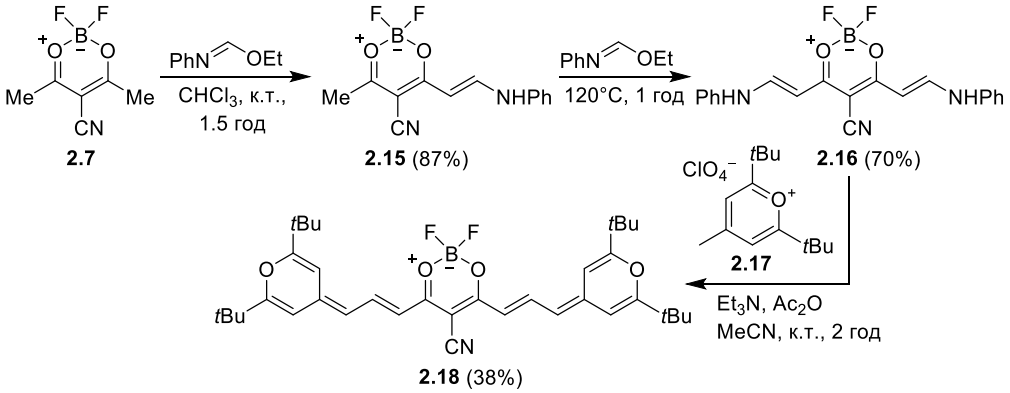


Схема 2.4. Альтернативний шлях синтезу діоксабориновмісних мероціанінів

Підвищена реакційна здатність метильних груп в ціанозаміщеному діоксаборині **2.7** дозволяє також отримувати барвники з різною кількістю вініленових груп по обидва боки діоксаборинового циклу. Так, взаємодією діоксаборину **2.7** з бутадієнільним похідним індоленіну **2.19** одержано симетричний барвник **2.21**, а взаємодією монозаміщеного барвника **2.8** з тим самим бутадієнільним геміціаніном – несиметричний барвник **2.20** з різною кількістю вініленових груп по обидва боки діоксаборинового циклу (Схема 2.5).

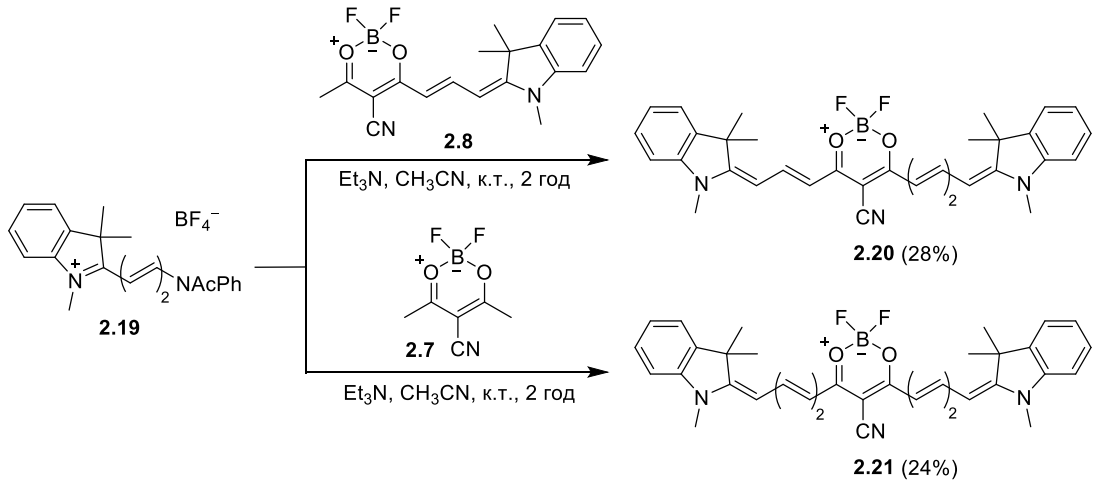


Схема 2.5. Синтез довголанцюжкових діоксабориновмісних мероціанінів

За даними ^{1}H ЯМР спектроскопії синтезованих барвників, константи спін-спінової взаємодії (КССВ, $^3J_{H,H}$) між віцинальними Н-атомами поліметинового ланцюга у всіх випадках перевищують значення 12 Гц. Отже, подібно до типових поліметинів, молекулярний скелет отриманих барвників у розчині існує у *транс*-конформації. Крім того, для більшості з них (за винятком монозаміщеного **2.8** та бісстирилу **2.14**) значення $^3J_{H,H}$ в поліметиновому ланцюгу знаходяться у вузькому інтервалі 12,8–13,7 Гц, незалежно від електронодонорної здатності кінцевих груп. Це вказує на низький ступінь альтернації зв'язків поліметинового ланцюга, що узгоджується з приналежністю даних барвників до ціанінового типу.

Спектрально-люмінесцентні властивості моно- (**2.8**) та бісконденсованих (**2.11**) індольних барвників суттєво відрізняються. Довгохвильова смуга поглинання барвника **2.11** значно зміщена в червону область ($\Delta\lambda^a_{max}$ дорівнює 132 нм (3700 см$^{-1}$) у ДХМ та 144 нм (3920 см$^{-1}$) у ДМФА), а його інтенсивність поглинання більш ніж вдвічі перевищує молярну екстинкцію монозаміщеного барвника **2.8** (Таблиця 2.1, Рис. 2.1 а).

Таблиця 2.1. Спектрально-люмінесцентні характеристики мероціанінів на основі ціанозаміщеного діоксаборину

Барвник	Розчинник	λ^a_{max} [нм]	$\varepsilon\times10^{-5}$ [М$^{-1}$·см$^{-1}$]	FWHM$_a$ [см$^{-1}$]	λ^f_{max} [нм]	Φ_f	$\Delta\nu_s$ [см$^{-1}$]
2.1	CH_2Cl_2	519	1.19	1693	552	0.06	1152
	ДМФА	524	1.17	1817	557	0.04	1131
2.8	CH_2Cl_2	535	1.15	1892	554	0.05	641
	ДМФА	538	0.795	2461	558	0.014	666
2.11	CH_2Cl_2	667	2.75	1093	702	0.72	747
	ДМФА	682	2.90	981	709	0.42	558
2.12	CH_2Cl_2	702	2.89	874	730	0.68	546
	ДМФА	710	3.06	775	734	0.37	461
2.13	CH_2Cl_2	751	2.85	849	–	–	–
	ДМФА	755	2.82	823	–	–	–
2.14	CH_2Cl_2	658	1.70	1715	724	0.37	1385
	ДМФА	678	1.62	1846	750	0.02	1416
2.18	CH_2Cl_2	718	2.61	1052	754	0.25	665
	ДМФА	726	2.60	967	756	0.09	547
2.20	CH_2Cl_2	740	2.42	1305	792	0.45	887
	ДМФА	759	2.39	1242	804	0.12	737
2.21	CH_2Cl_2	808	2.59	1327	880	0.07	1013
	ДМФА	830	2.50	1359	894	<1	863

Зі збільшенням електронодонорної здатності кінцевої групи в ряду **2.14–2.18–2.11–2.12** довгохвильова смуга поглинання стає більш вузькою та інтенсивнішою (Таблиця 2.1, Рисунок 2.1, б), а для барвника на основі бензотіазолу **2.12** молярна екстинкція досягає пікового значення 306000 $М^{-1}см^{-1}$ у ДМФА. Значення Стоксового зсуву зменшуються в тій же послідовності. Це означає, що мероціаніни з більш електронодонорними кінцевими групами є більш електроносиметричними, тобто, іншими словами, вони наближаються до так званого ідеального поліметинового стану.

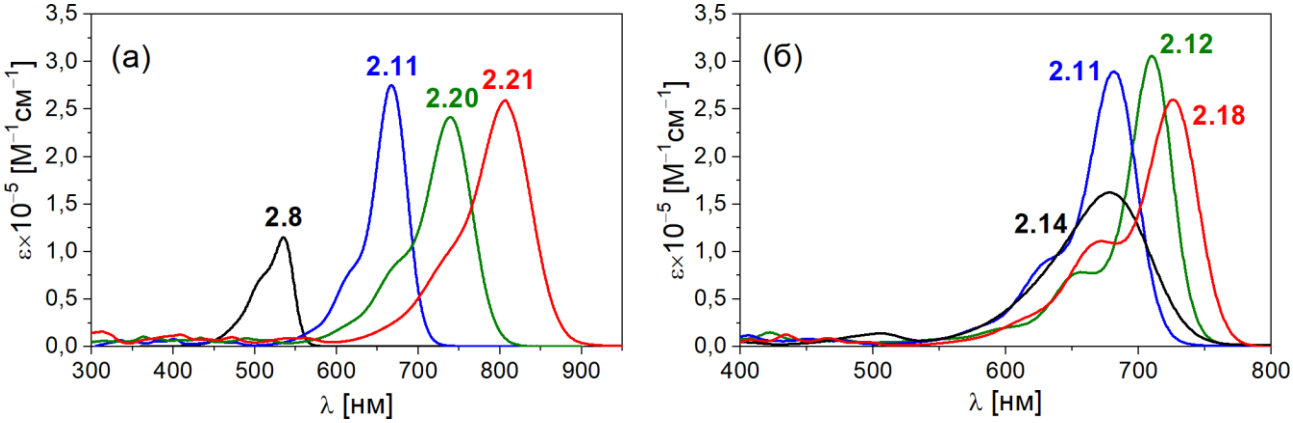
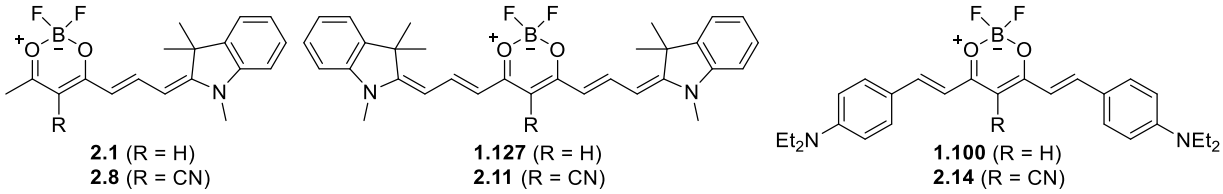


Рисунок 2.1. (а) Спектри поглинання барвників із індоленіновою кінцевою групою у ДМФА (**2.8**, **2.11**, **2.20** та **2.21**). (б) Спектри поглинання барвників **2.11**, **2.12**, **2.14** та **2.18** у ДМФА

Подовження поліметинового ланцюга на одну вініленову групу від барвника **2.11** до **2.20** призводить до батохромного зсуву максимуму поглинання на 77 нм (1490 $см^{-1}$) у ДМФА. Додавання двох вініленових груп, по одній на кожній стороні діоксаборинового кільця (барвник **2.21)**, призводить приблизно до подвоєння батохромного зсуву – 148 нм (2620 $см^{-1}$). Довгохвильові смуги поглинання вінілогів **2.20** і **2.21** менш інтенсивні і ширші, ніж у барвника **2.11** (Таблиця 2.1, Рисунок 2.1 а), що можна пояснити як їх більшою конформаційною лабільністю, так і більш сильною сольватацією довших хромофорів, а також певним ступенем асиметрії у випадку барвника **2.20**.

Усі синтезовані барвники структури D–π–A–π–D демонструють невеликий позитивний сольватохромізм. Батохромний зсув максимумів поглинання складає 8–22 нм (100–450 $см^{-1}$) при переході від ДХМ до ДМФА.

Вплив нітрильної групи на забарвлення барвників можна порівняти на прикладі відповідних незаміщених барвників (**2.1**, **1.127**, **1.100**) та барвників із нітрильною групою (**2.8**, **2.11**, **2.14**). Загалом, введення нітрильної групи призводить до батохромного зсуву довгохвильового максимуму поглинання та зменшення Стоксового зсуву. При цьому, батохромний вплив нітрильної групи є найбільшим у куркуміноїдній хромофорній системі (**1.100→2.14**, $\Delta\lambda^{a}_{max}$ = 60 нм), тоді як у випадку симетричного ціанінового барвника із індоленіновими кінцевими групами зсув є значно меншим (**1.127→2.11**, $\Delta\lambda^{a}_{max}$ = 18 нм). Присутність нітрильної групи у барвнику зі стирильними кінцевими групами зумовлює значне зростання молярної екстинкції (для **1.100→2.14** $\Delta\varepsilon$ = 35000 $M^{-1}\cdot см^{-1}$), тоді як у монозаміщеному індоленіновому барвнику (**2.1** та **2.8**) нітрильна група практично не впливає на інтенсивність абсорбції. Дані по інтенсивності поглинання барвника **1.127** в літературі не наведені.



2.1 (R = H)
2.8 (R = CN)

1.127 (R = H)
2.11 (R = CN)

1.100 (R = H)
2.14 (R = CN)

Таблиця 2.2. Вплив *мезо*-нітрильної групи діоксаборинового циклу на спектральні характеристики барвників (ДХМ)

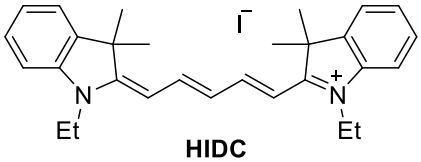
Барвник	λ^{a}_{max} [нм]	$\varepsilon\times10^{-5}$ [$M^{-1}\cdot см^{-1}$]	λ^{f}_{max} [нм]	Φ_f	$\Delta\nu_s$ [$см^{-1}$]
2.1	519	1.19	552	0.06	1150
2.8	535	1.15	554	0.05	640
1.127	649	–	694	–	1000
2.11	667	2.75	702	0.72	750
1.100	598	1.35	675	0.54	1910
2.14	658	1.70	724	0.37	1390

На відміну від монозаміщеного діоксаборину **2.8**, квантовий вихід флуоресценції якого дорівнює лише 0.05 у ДХМ, барвники D–π–A–π–D структури, що містять діоксабориновий цикл у поліметиновому ланцюгу, є ефективними довгохвильовими флуорофорами. Барвники з індоленіновими (**2.11**) та бензотіазольними (**2.12**) кінцевими групами характеризуються найвищими значеннями Φ_f

серед отриманих барвників, які становлять відповідно 0.72 та 0.69. Відповідно, яскравість ($\varepsilon \cdot \Phi_f$) цих барвників наближається до 200000 $М^{-1} \cdot см^{-1}$, що є досить високим значенням як для барвників, які випромінюють в ближній ІЧ області спектру.

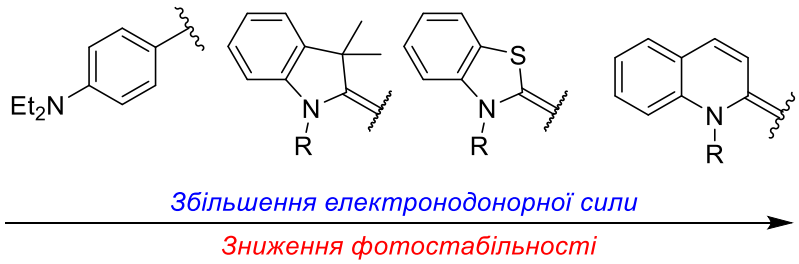
Квантовий вихід флуоресценції значно зменшується при подовженні поліметинового ланцюга в ряду **2.11**–**2.20**–**2.21**. Це може бути зумовлено більшою ймовірністю коливальної дезактивації збудженого стану (S_1) для довших вінілогів та більш сильною взаємодією між розчиненою речовиною та розчинником. Останній фактор, швидше за все, є причиною суттєвого зниження Φ_f усіх досліджуваних барвників при збільшенні полярності розчинника. Інтенсивність флуоресценції ще більше падає при переході від ДМФА до протонного етанолу (наприклад, для барвника **2.11** Φ_f =0.42 у ДМФА та 0.34 в етанолі). Подібна тенденція спостерігається і для деяких інших поліметинів D–π–A–π–D будови, зокрема, для скваратів [114-116].

Синтезовані барвники стійкі при зберіганні в твердому стані. Проте, їх фотостійкість суттєво залежить від природи кінцевої групи. Нами було помічено, що хіноліновий барвник **2.13** в розчинах спектральної концентрації (0,5–$1 \cdot 10^{-5}$ моль·$л^{-1}$) повністю руйнується протягом декількох годин при дії навколишнього світла. Бензотіазольний барвник **2.12** повністю фрагментується протягом декількох днів, розчини інших синтезованих барвників можуть зберігатися тижнями і навіть місяцями при тих самих умовах. Тому, фотостабільність барвників **2.11**, **2.12** та **2.14** була досліджена кількісно та було проведено порівняльний аналіз стабільності із класичним ціаніновим барвником йодидом індодикарбоціаніну (**HIDC**), що поглинає в приблизно тій же області спектру (λ_{max} = 646 нм у MeOH) [117].



HIDC

Методика проведення експерименту полягала в опроміненні розчинів барвників ультрафіолетовим світлом (λ_{ex} = 320 нм) і одночасному вимірюванні інтенсивності флуоресценції у максимумі емісії. В результаті були отримані кінетичні криві залежності інтенсивності флуоресценції від часу, після аналізу яких і був розрахований час напіврозкладу барвників $t_{1/2}$ (час, за який половина кількості розчиненої речовини зазнавала фотодекомпозиції). В результаті вимірювань було виявлено, що барвник **2.12** є найменш фотостабільним ($t_{1/2}$ = 3.2 хв), час напіврозкладу для **2.11** складає 26 хв, а барвник **2.14** демонструє найбільшу фотостабільність ($t_{1/2}$ = 16 год). Час напіврозкладу індодикарбоціаніну **HIDC** складає 11 год, що є значно кращим показником у порівнянні з барвниками **2.11** і **2.12,** та гіршим значенням, ніж у бісстирилу **2.14**. З цих даних випливає залежність – зі збільшенням електронодонорності кінцевої групи фотостабільність барвника знижується.



Симетричний барвник **2.11** можна представити у вигляді двох резонансних структур **А** і **Б** (Рисунок 2.4). У структурі з розділеними зарядами **Б**, дифлуородіоксиборатне угрупування можна розглядати як електронодонорний містковий замісник у катіонному поліметиновому ланцюгу. Для оцінки впливу такого містка на забарвлення, властивості барвника **2.11** були розглянуті у порівняні із катіонним барвником **2.23**, який містить таку ж кількість метинових груп в поліметиновому ланцюгу та неопентиленовий місток. Довгохвильовий максимум поглинання барвника **2.11** зміщений гіпсохромно на 205 нм (λ^{a}_{max}= 667 нм) відносно **2.23** (λ^{a}_{max} = 872 нм [118]), що узгоджується з правилами Дьюара-Нотта, згідно з якими, електронодонорні замісники на атомах вуглецю π-ланцюга непарної нумерації зумовлюють гіпсохромний зсув максимуму поглинання. Згідно з цими ж

правилами, електроноакцепторний замісник у парних положеннях також повинен зумовлювати гіпсохромний зсув. Однак, як було зазначено вище (Таблиця 2.2), нітрильна група впливає батохромно. Тобто, діоксабориновий цикл не можна розглядати лише як містковий замісник в поліметиновому ланцюзі. В свою чергу, при розгляді структури **A**, у скелеті квадрупольної молекули можна виокремити диполярний A–π–D фрагмент, у якому нітрильна група може розглядатися як додатковий акцептор у кінцевій групі A. В даному випадку спектральні зміни при введенні нітрильної групи обумовлені посиленням диполярності A–π–D фрагменту.

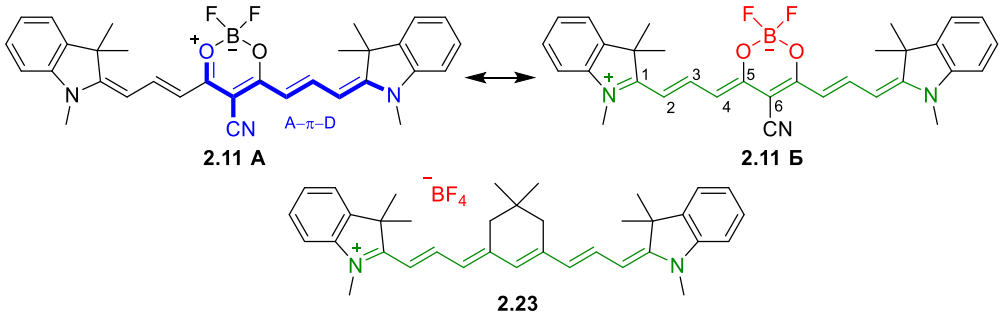


Рисунок 2.4. Резонансні форми барвника **2.11** та структура ціаніну **2.23**

Щоб краще зрозуміти електронну структуру та природу довгохвильових електронних переходів синтезованих барвників, для сполук **2.8**, **2.11** та **2.23** (без урахування протийону) були проведені (TD)DFT квантово-хімічні розрахунки з використанням B3LYP/6-31G(d,p) рівня теорії та моделі поляризаційного континууму для врахування впливу розчинника (як модельний розчинник було обрано ДХМ). У всіх випадках у вихідній геометрії вказувалась *транс* конформація поліметинової системи, що узгоджується із даними спектрів ^{1}H ЯМР.

Оптимізована геометрія сполук **2.11** та **2.23** дещо відхиляється від повністю планарної будови, що зумовлено зміщенням від площини молекули груп BF_2 та $C(CH_3)_2$ центральних шестичленних циклів. Розраховані геометрії характеризуються низьким значенням альтернації зв'язків π-ланцюга (середнє абсолютне значення різниці довжин сусідніх C–C зв'язків у поліметиновому ланцюгу; альтернація вирівняних зв'язків становить 0 Å, тоді як для полієнів може сягати ~0.11 Å). Для симетричних барвників величини альтернацій зв'язків становлять

0.021 Å (**2.11**) та 0.016 Å (**2.23**), а для монозаміщеного барвника **2.8** альтернація становить 0.015 Å. Додатній знак величини альтернації узгоджується з невеликим позитивним сольватохромізмом цих барвників.

Молекулярні орбіталі структур **2.11** та **2.23** є схожими (Рисунок 2.5). В той же час, у диполярному мероціаніні **2.8** електронний перехід ВЗМО→НВМО (π→π*) характеризується внутрішньомолекулярним переносом заряду від електронодонорного індольного замісника до електроноакцепторної діоксаборинової групи, що супроводжується значним зростанням дипольного моменту (від 14.2 Д у S_0 до 18.4 Д у S_1^{FC}).

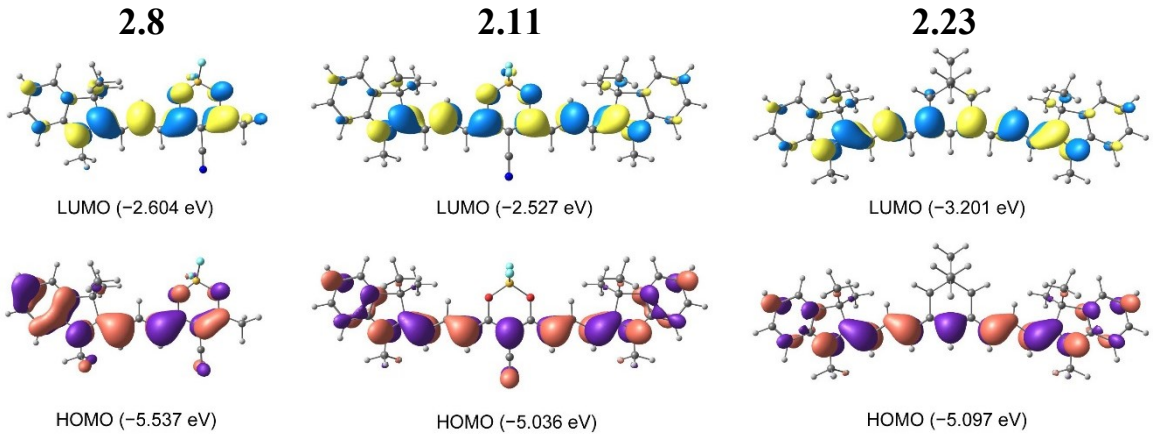


Рисунок 2.5. Вигляд молекулярних орбіталей сполук **2.8**, **2.11** та **2.23**

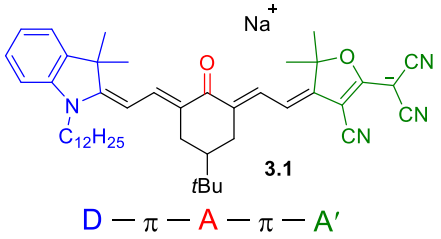
Релаксовані геометрії у стані S_1 симетричних барвників **2.11** та **2.23** подібні до геометрії у основному стані S_0. Значення альтернації у стані S_1 становлять 0.016 Å (**2.11**) та 0.017 Å (**2.23**), які практично не відрізняються від відповідних значень у основному стані. Це вказує на мінімальні вібронні взаємодії як при абсорбції ($S_0 \rightarrow S_1^{FC}$) так і при флуоресценції ($S_1 \rightarrow S_0^{FC}$), що узгоджується із інтенсивною флуоресценцією барвника **2.11**. У випадку барвника **2.8** ситуація є іншою: геометрія хромофору зазнає суттєвіших змін при електронних переходах (альтернація зв'язків барвника **2.8** у збудженому стані S_1 становить 0.054 Å), через що, флуоресцентне випромінювання **2.8** є значно слабшим.

Таким чином, ми показали, що введення ціаногрупи в 1,3,2-діоксаборинoвий цикл значно підвищує активність метильних груп в ціанінових конденсаціях. Це дозволяє одержувати нові поліметинові барвники типу D–π–A–π–D, у яких

діоксабориновий цикл є центральною акцепторною частиною хромофору. Отримані барвники характеризуються інтенсивним поглинанням та флуоресценцією у червоній та ближній ІЧ області спектру.

РОЗДІЛ 3. АНІОННО-МЕРОЦІАНІНОВІ БАРВНИКИ НА ОСНОВІ ДІОКСАБОРИНУ

У роботі [119] було повідомлено про синтез кетоціанінового барвника **3.1**, будову якого можна умовно зобразити у вигляді структури D–π–A–π–A′. Іншими словами, в одній структурі поєднуються як мероціаніновий, так і аніонний фрагменти, а утворена таким чином хромофорна система набуває «гібридного» аніонно-мероціанінового характеру.



Як виявилось, аніонно-мероціанінові барвники можна синтезувати і на основі ціанозаміщеного діоксаборину [120]. Так, при конденсації барвника **2.8** із етоксиіліденовими похідними СН-кислот (таких, як малононітрил, барбітурова та тіобарбітурова кислоти) або діоксабориновмісним геміціаніном **1.78** утворюються відповідні аніонно-мероціанінові барвники **3.5**–**3.8** (Схема 3.1).

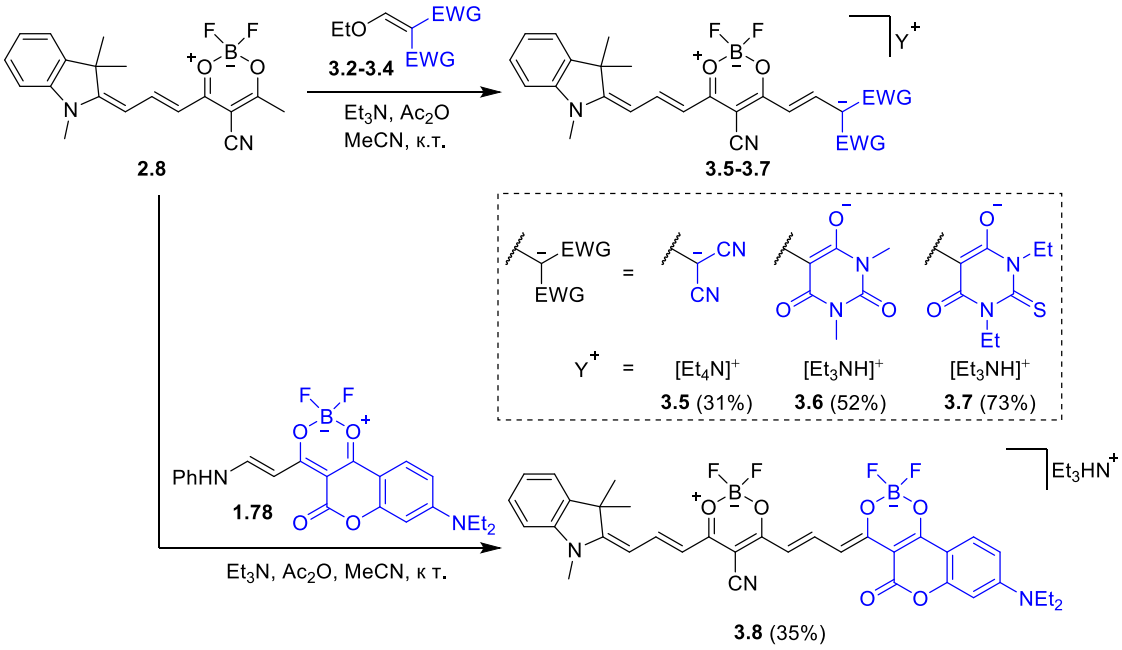


Схема 3.1. Синтез аніонно-мероціанінових барвників **3.5**–**3.8**

Оскільки, як основа в даній реакції використовувався триетиламін, то в результаті реакції утворювались барвники із триетиламонійним протийоном. Однак, у випадку барвника з малононітрильною кінцевою групою, триетиламонійна сіль продукту важко піддавалась очистці, тому цей барвник переводився в тетраетиламонійну сіль обмінною реакцією із тетраетиламоній йодидом.

При спробі отримання вінілогів аніонно-мероціанінових барвників з довшим π-ланцюгом в аніонній частині (A–π–A′) взаємодією барвника **2.8** із довшими геміціанінами (наприклад **3.8**) вінілог **3.9** утворювався в незначній кількості (згідно з електронним спектром реакційної суміші). В реакційній масі, в основному, спостерігався барвник із максимумом поглинання при 620 нм. Цей барвник був виділений і охарактеризований як сполука **3.10** (Схема 3.2). В умовах даної реакції фрагмент барбітурової кислоти виявився кращою відхідною групою, ніж ацетанілідна, що і призводить до утворення сполуки **3.10**.

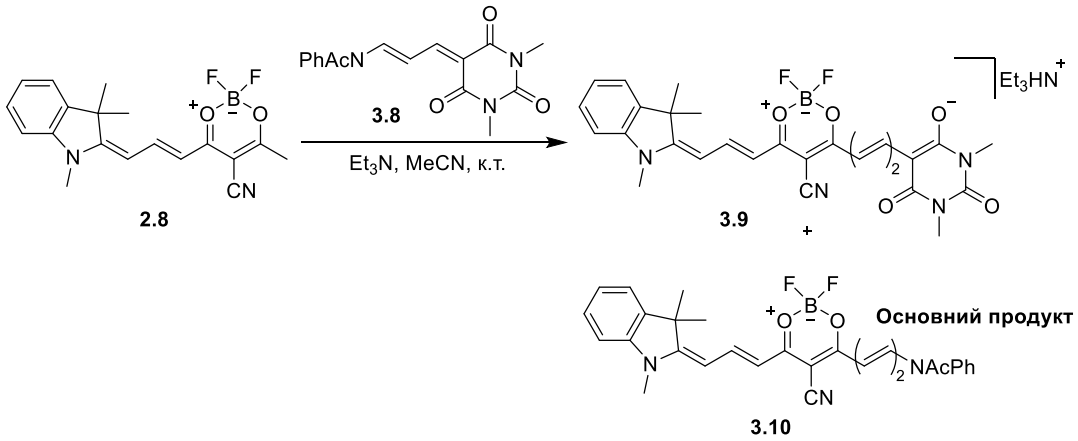


Схема 3.2. Конденсація геміціаніну **3.8** із барвником **2.8**

Барвник **3.10** є прекурсором для синтезу аніонно-мероціанінових вінілогів. Тому, його було синтезовано цілеспрямовано конденсацією сполуки **2.8** із гідрохлоридом діанілу малонового діальдегіду **3.11** (Схема 3.3). Геміціанін **3.10** виявився достатньо активним у реакціях із СН-кислотами, утворюючи відповідні вінілоги аніонно-мероціанінових барвників.

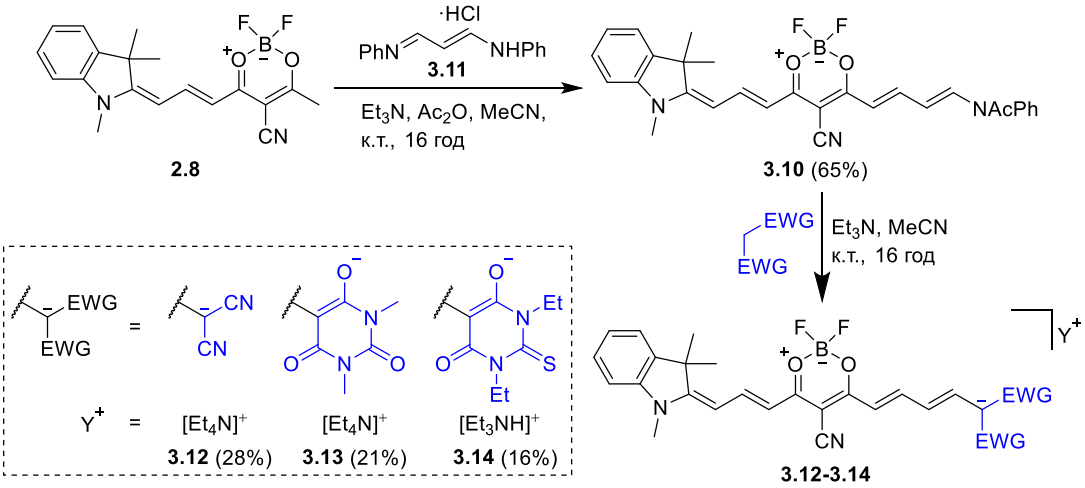


Схема 3.3. Синтез вінілогів аніонно-мероціанінових барвників **3.12-3.14** з подовженим π-ланцюгом у аніонній частині хромофору

Слід зауважити, що в умовах реакції сполуки **3.10** з СН-кислотами (малононітрилом, барбітуровою та тіобарбітуровими кислотами) в реакційній масі як побічні продукти утворювались симетричні аніонні барвники **3.15-3.17** (Рисунок 3.1). Вінілог аніонно-мероціанінового барвника із кумаринодіоксаборином не вдалось отримати, оскільки в умовах конденсації **3.10** із **1.27** бажаний продукт утворювався в незначній кількості, натомість, саме симетричний аніонний барвник (**1.88**) був основним продуктом реакції.

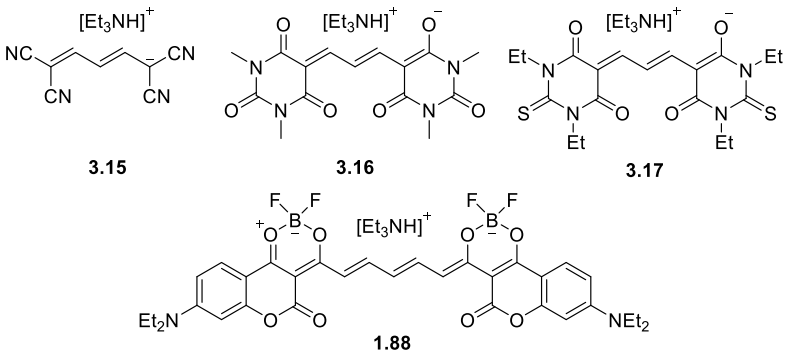


Рисунок 3.1. Структури побічних продуктів реакції при конденсації **3.7** із СН-кислотами

Завдання подовження поліметинового ланцюга з мероціанінового боку теж виявилось нетривіальним. Передусім це пов'язано із ймовірністю утворення продуктів конденсації по обом метильним групам при використанні таких сильних

основ як триетиламін (pK_a = 10.9). При використанні більш слабких основ (наприклад, піридину, pK_a = 5.2) їх основності недостатньо для забезпечення високого ступеня конверсії вихідних реагентів в бажаний продукт. Оптимальною основою виявився *N*-метилморфолін (pK_a = 7.25). При його використанні продукт симетризації спостерігався в залишкових кількостях (Схема 3.4). Необхідні мероціаніни **3.17** та **3.18** були синтезовані із пропільним та бутильним замісниками в індоленіновому ядрі для підвищення розчинної здатності сполук.

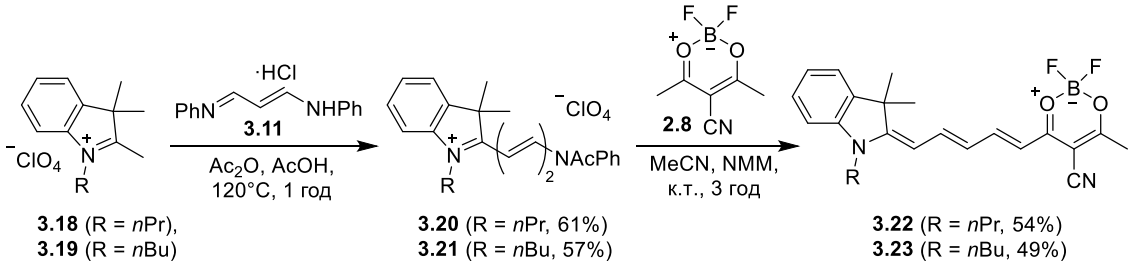


Схема 3.4. Синтез довголанцюжкових мероціанінів **3.17** та **3.18**

Вінілоги **3.22** та **3.23** досить легко вступають в конденсацію з етоксиметиленовими похідними СН-кислот **3.2-3.4** та геміціаніном **1.78** з утворенням відповідних аніонно-мероціанінових барвників із видовженою мероціаніновою частиною π-ланцюга (сполуки **3.24-3.27**; Схема 3.5).

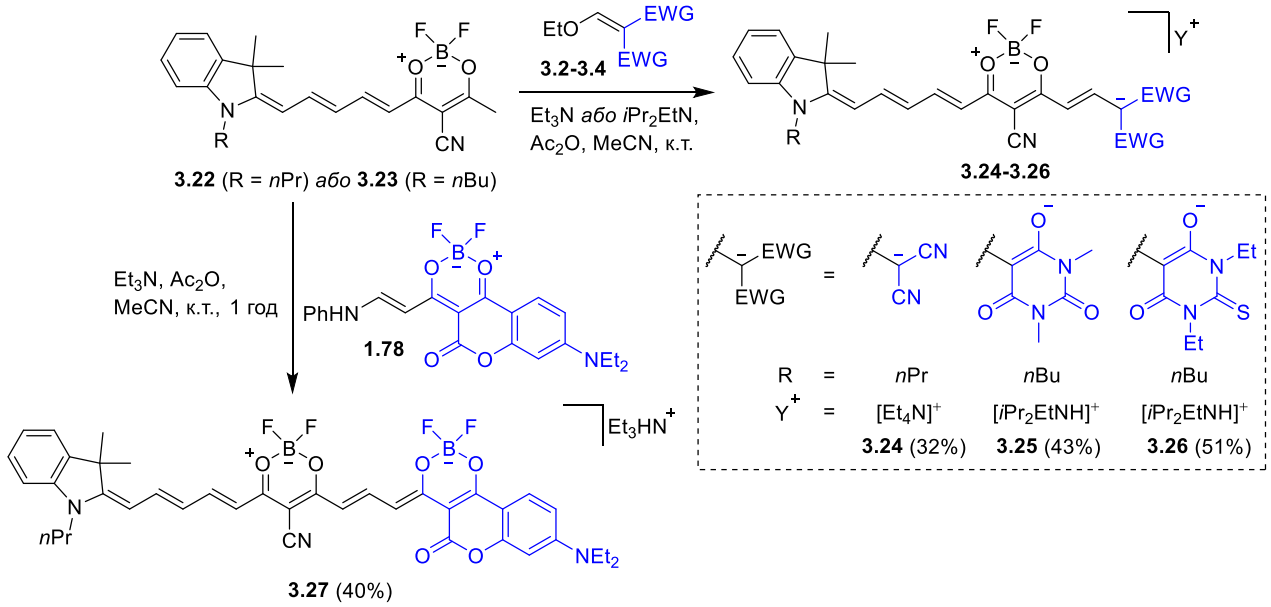


Схема 3.5. Синтез довголанцюжкових аніонно-мероціанінових барвників

Згідно даних ІЧ-спектроскопії, характеристична частота коливань *мезо*-нітрильної групи аніонно-мероціанінових барвників знаходиться в діапазоні 2198–

2211 см$^{-1}$ в залежності від структури барвника. Вузькі сигнали при 2176 см$^{-1}$ та 2187 см$^{-1}$ для барвників **3.12** та **3.24** слід віднести до кінцевої групи малононітрилу; частота цих коливань є сумірною із симетричними малононітрильними поліметинами (наприклад **3.28**: Рисунок 3.2) [121].

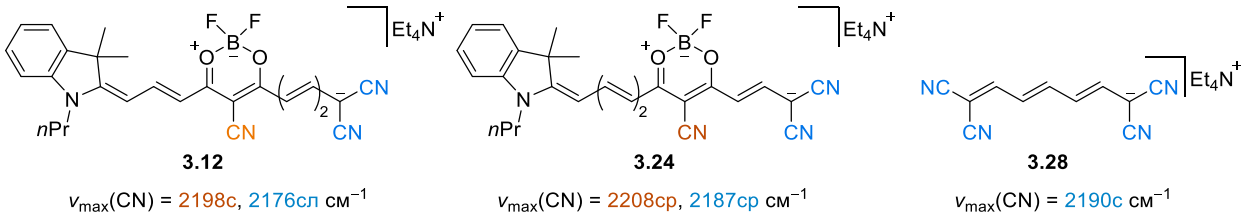


Рисунок 3.2. Частоти коливань нітрильних груп барвників **3.12**, **3.24** та **3.28** згідно з ІЧ-спектрами. Позначення інтенсивності сигналів: с – сильний, ср – середній, сл – слабкий

Константи спін-спінової взаємодії протонів поліметинового ланцюга знаходяться в межах від 12.5 Гц до 14.2 Гц, що вказує на *транс* конфігурацію поліметинового скелету аніонно-мероціанінових барвників у розчині. Сигнали протонів поліметинового ланцюга барвників **3.5**–**3.8** та їх довших вінілогів **3.12**–**3.14** можна безпосередньо інтерпретувати порівнюючи їх хімічні зсуви (δ_H) та КССВ у спектрах ^{1}H ЯМР. Однак, для барвників **3.24**–**3.26**, що містять пентаметиновий ланцюг у мероціаніновій (D–π–A) частині хромофору, розшифрування спектрів ^{1}H ЯМР є складнішим з огляду на дуже близьке розташування сигналів та малу різницю у величинах КССВ. З метою коректного віднесення сигналів H-атомів поліметинового ланцюга, для барвників **3.26** та **3.27** було записано двовимірні кореляційні спектри ^{1}H ЯМР (COSY). Згідно з отриманими даними сигнали δ_H при 7.90 та 7.96 м. ч. відповідають протонам в положеннях 6 та 8 поліметинового ланцюга як для **3.26**, так і для **3.27**, тоді як сигнали δ_H при 5.98, 6.03, та 6.06 м. ч. (для барвника **3.27**) належать протонам в положеннях 5, 10, та 9, відповідно.

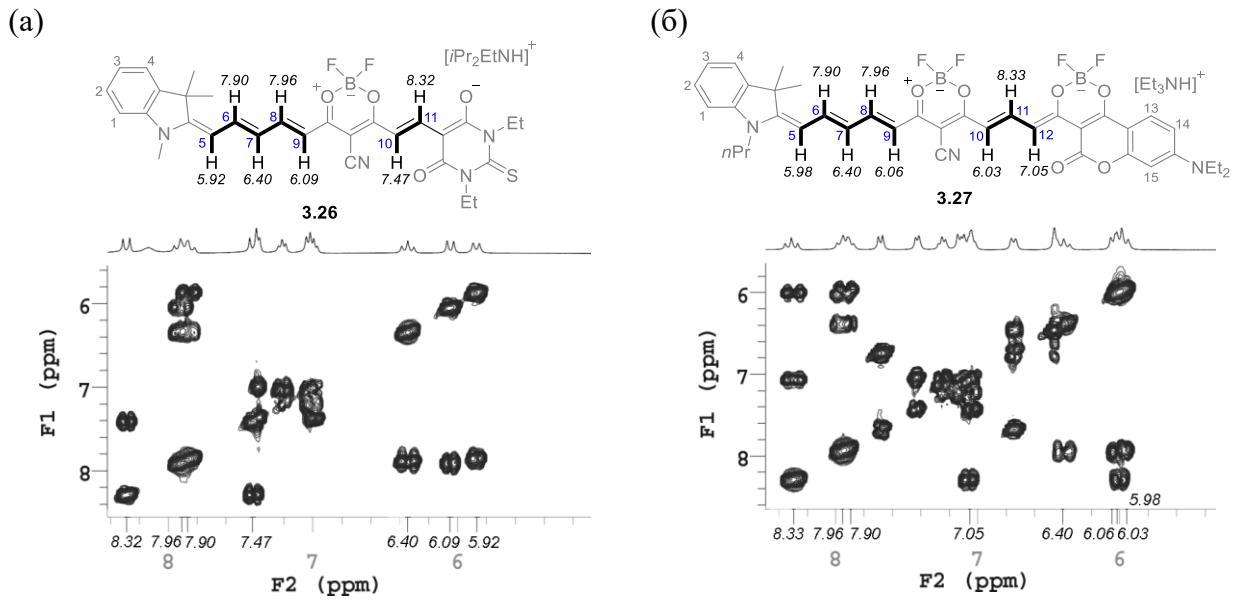


Рисунок 3.3. Розшифрування спектрів 2D COSY для сигналів поліметинового ланцюга барвників **3.26** та **3.27**

При аналізі ^{13}C ЯМР спектрів отриманих аніонно-мероціанінових барвників було виявлено послідовне зміщення у слабке поле сигналу δ_C атому карбону в *мезо* положенні діоксаборину в ряду барвників **3.6→3.7→3.8** та їх довших вінілогів **3.24→3.25→3.26** (Таблиця 3.1). Така тенденція корелює з ростом електроно-акцепторної сили кінцевої групи A' у наступному порядку: малононітрил → барбітурова кислота → тіобарбітурова кислота. Хімічні зсуви сигналів ^{19}F групи $^{11}BF_2$ також узгоджуються з цією кореляцією, згідно з якою максимальні значення сигналів δ_F притаманні барвникам з тіобарбітуровою кінцевою групою.

Таблиця 3.1. Характеристичні сигнали у ^{13}C та ^{19}F ЯМР спектрах барвників **3.6–3.8**, та **3.24–3.26** (у м.ч.; DMSO-d_6)

Барвник	$\delta_C(C_{meso})$	$\delta_F(^{11}BF_2)$	Барвник	$\delta_C(C_{meso})$	$\delta_F(^{11}BF_2)$
3.6	80.4	−143.77	**3.24**	81.9	−143.84
3.7	82.3	−143.76	**3.25**	83.5	−143.82
3.8	82.9	−143.63	**3.26**	83.9	−143.11

Рентгеноструктурний аналіз барвника **3.6a** (із тетра-*н*-бутиламонійним катіоном) показав, що кристалічна решітка містить молекули води, які зв'язують суміжні хромофорні молекули через водневі зв'язки з карбонілами барбітурових

кінцевих груп (Рисунок 3.4). Поліметиновий ланцюг барвника **3.6a** в кристалі знаходиться всюди в *транс*-конфігурації. У центральному діоксабориновому кільці атом бору відхиляється на 0,409 Å від площини, утвореної атомами C і O. Середня довжина C–C зв'язку у «відкритій» частині поліметинового ланцюга – по обидві сторони діоксаборинового ядра – дорівнює 1,393 Å. Альтернація зв'язків у мероціаніновій частині π-ланцюга дорівнює 0.024 Å, тоді як в аніонній частині альтернація становить 0.018 Å. Низькі величини альтернацій зв'язків π-ланцюга свідчать про те, що електронна структура барвника **3.6a** істотно не відхиляється від ідеального поліметинового стану, який характеризується максимальною делокалізацією π-електронів і вирівняністю зв'язків [122].

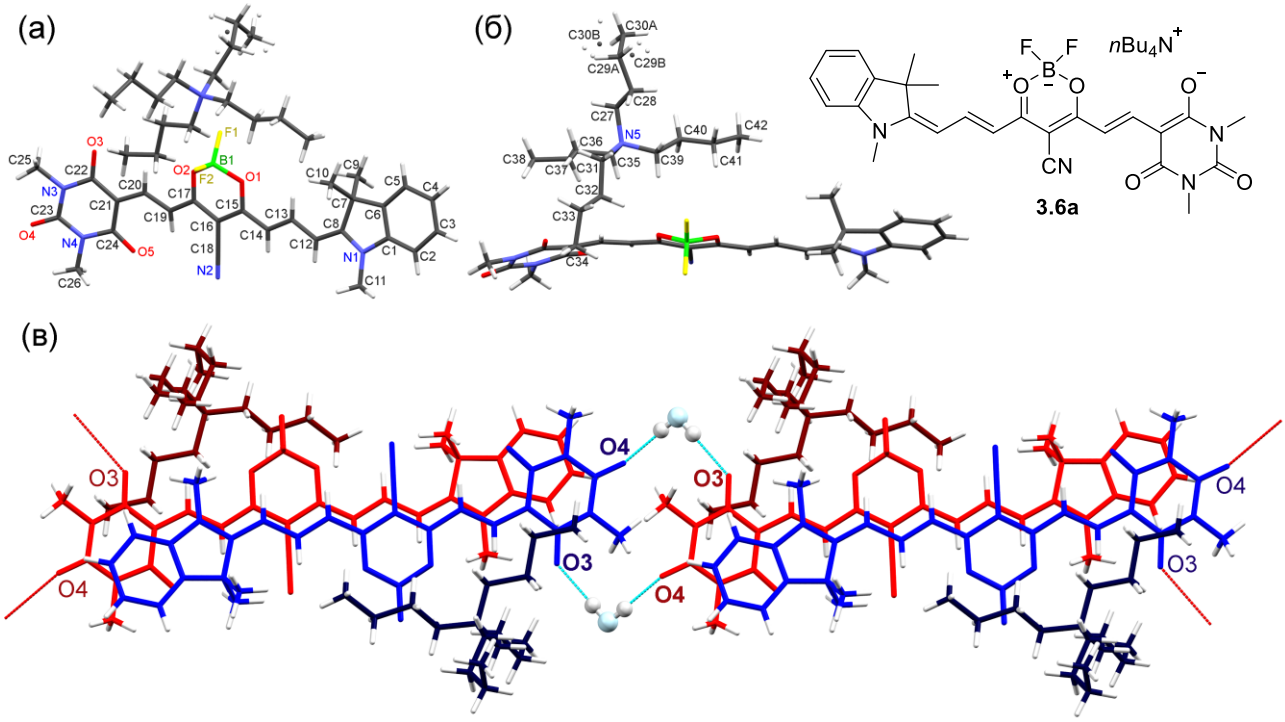


Рисунок 3.4. Кристалічна структура барвника **3.6a**

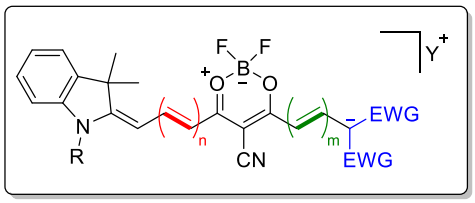
Пакування молекул барвника **3.6a** в кристалі визначається, вочевидь, електростатичними та дисперсійними взаємодіями між хромофорами, а також між хромофором і протийоном. Об'ємні протийони перешкоджають утворенню протяжних π-агрегатів, тому утворюються лише π–π димери (Рисунок 3.4, в). Вони центросиметричні, розташовані таким чином, щоб забезпечувати максимальні електростатичні взаємодії між альтернаційними позитивно і негативно зарядженими атомами поліметинового ланцюга. Антипаралельне розташування сусідніх

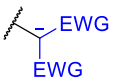
молекул у π-димерах можна пояснити сильною диполь-дипольною взаємодією як у мероціанінах [123].

Максимуми поглинання аніонно-мероціанінових барвників знаходяться в межах від 598 до 777 нм в залежності від довжини поліметинового ланцюга та структури кінцевої групи (Таблиця 3.2). Максимум абсорбції зміщується батохромномо у кожній серії барвників у такому порядку: малононітрил – барбітурат – тіобарбітурат – кумаринодіоксаборин. Такий зсув узгоджується зі збільшенням ефективної довжини π-спряженої системи хромофору за рахунок привнесення кінцевою групою власної π-системи.

Природа розчинника має незначний вплив на положення довгохвильового максимуму поглинання аніонно-мероціанінових барвників. В апротонних розчинниках при переході від ДХМ до ДМФА максимуми їх поглинання зміщуються батохромно приблизно на 50–200 $см^{-1}$, що може бути зумовлено зростанням показника заломлення розчинника [124]. Проте, для всіх барвників при переході від апротонного ДМФА до метанолу спостерігається помітний негативний сольватохромізм у межах 210–600 $см^{-1}$ та розширення їх смуг поглинання. Такий результат може свідчити про більш сильний вплив специфічної електрофільної сольватації на електронну структуру досліджуваних барвників. Загалом слабкий сольватохромізм свідчить про те, що електронна структура основного стану S_0 аніонно-мероціанінових поліметинів характеризується високим ступенем делокалізації π-електронів з незначною зміною молекулярного дипольного моменту при збудженні.

Таблиця 3.2. Спектральні характеристики аніонно-мероціанінових барвників





	n = 1, m = 1	n = 1, m = 2	n = 2, m = 1
малононітрил	**3.5**	**3.12**	**3.24**
барбітурат	**3.6**	**3.13**	**3.25**
тіобарбітурат	**3.7**	**3.14**	**3.26**
кумаринодіоксаборин	**3.8**		**3.27**

Барвник	Розчинник	λ^{a}_{max} [нм]	$\varepsilon\times10^{-5}$ [$M^{-1}см^{-1}$]	$FWHM_a$ [$см^{-1}$]	λ^{f}_{max} [нм]	Φ_f	$\Delta\nu_S$ [$см^{-1}$]	$\varepsilon\cdot\Phi_f\times10^{-5}$ [$M^{-1}см^{-1}$]
3.5	CH_2Cl_2	598	0.86	3520	629	0.20	820	0.17
	MeOH	594	1.52	2120	630	0.41	960	0.62
	ДМФА	605	1.59	2020	634	0.61	760	0.97
3.6	CH_2Cl_2	621	2.18	1080	652	0.84	770	1.83
	MeOH	610	2.23	1220	644	0.57	870	1.26
	ДМФА	623	2.09	1030	651	0.64	690	1.34
3.7	CH_2Cl_2	634	2.33	1070	664	0.83	710	1.92
	MeOH	623	2.39	1180	660	0.69	900	1.65
	ДМФА	638	2.52	950	663	0.80	590	2.02
3.8	CH_2Cl_2	706	2.86	1180	729	0.50	450	1.42
	MeOH	688	2.84	1100	727	0.25	780	0.71
	ДМФА	706	3.37	870	733	0.52	520	1.30
3.12	CH_2Cl_2	687	1.27	2760	722	0.030	710	0.04
	MeOH	676	1.81	2070	712	0.020	750	0.04
	ДМФА	689	1.78	2000	719	0.046	610	0.08
3.13	CH_2Cl_2	704	2.08	1640	739	0.049	670	0.10
	MeOH	682	1.95	1440	729	0.061	950	0.12
	ДМФА	709	2.52	940	737	0.086	540	0.22
3.14	CH_2Cl_2	709	1.98	1420	743	0.12	650	0.24
	MeOH	690	1.85	1560	747	0.10	1110	0.19
	ДМФА	720	2.93	960	751	0.22	570	0.65
3.24	CH_2Cl_2	670	1.19	3310	724	0.19	1110	0.22
	MeOH	658	1.07	3550	728	0.16	1460	0.18
	ДМФА	675	1.20	2950	729	0.37	1100	0.44
3.25	CH_2Cl_2	697	1.59	1750	743	0.32	890	0.51
	MeOH	684	1.61	2110	741	0.20	1130	0.31
	ДМФА	694	1.47	2440	743	0.32	950	0.46
3.26	CH_2Cl_2	710	1.79	2010	757	0.41	870	0.74
	MeOH	701	1.90	1610	743	0.19	810	0.36
	ДМФА	716	2.08	1340	759	0.49	790	1.02
3.27	CH_2Cl_2	776	2.61	1530	813	0.20	590	0.53
	MeOH	753	2.66	1670	813	0.038	980	0.10
	ДМФА	777	3.03	1230	823	0.060	720	0.18

Смуги поглинання аніонно-мероціанінових барвників мають типову форму характерну для ціанінових барвників. Зі зменшенням акцепторної сили кінцевої групи A′ смуги поглинання значно розширюються. Таким чином, для барвників

3.5, **3.12** та **3.24**, які містять малононітрильну кінцеву групу, спостерігається характерна вібронна структура кривих абсорбції (Рисунок 3.5). Подовження поліметинового ланцюга в мероціаніновій частині барвника призводить до більш значного розширення смуги, ніж подовження ланцюга в аніонній половині. Наприклад, значення $FWHM_a$ барвника **3.25** ($\Delta FWHM_a$ = 2440 см$^{-1}$) у ДМФА майже в 2.5 рази більше ніж для барвників **3.6** ($\Delta FWHM_a$ = 1030 см$^{-1}$) та **3.13** ($\Delta FWHM_a$ = 940 см$^{-1}$)

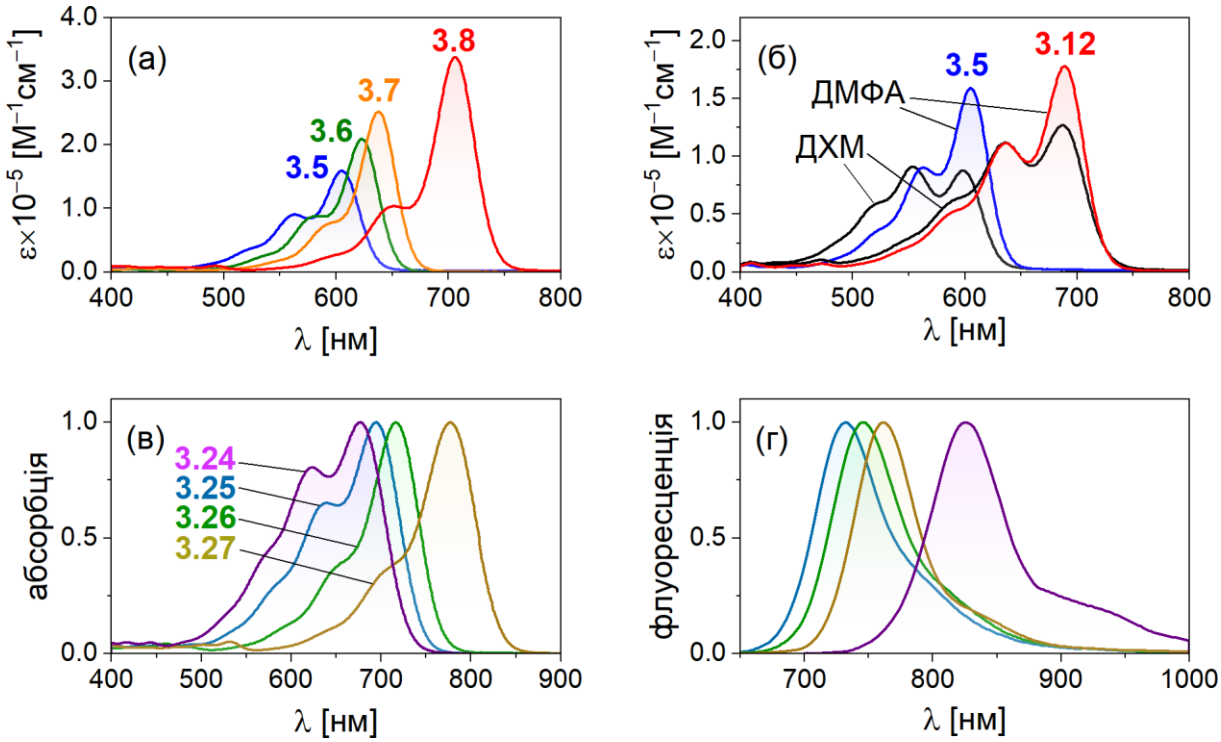


Рисунок 3.5. (а) Спектри поглинання барвників **3.5-3.8** у ДМФА. (б) Спектри поглинання барвників **3.5** та **3.12** у ДХМ та ДМФА. (в) Нормалізована абсорбція та (г) флуоресценція барвників **3.24-3.27** у ДМФА.

Величина молярної екстинкції знижується при подовженні поліметинового ланцюга в мероціаніновій частині (D–π–A), що узгоджується з розширенням смуг поглинання. В свою чергу, подовження аніонної частини (A–π–A′) призводить до зростання інтенсивності поглинання аніонно-мероціанінового хромофору. Залежність величини ε від полярності розчинника змінюється нерегулярно для досліджуваних барвників, хоча, переважно (за винятком сполук **3.6**, **3.25**, **3.12**) значення ε максимальні в ДМФА сягаючи найвищого значення для барвника **3.8** (337000 М$^{-1}$·см$^{-1}$).

Смуги флуоресценції вузькі й асиметричні для всіх отриманих барвників (Рисунок 3.5, г). Стоксові зсуви ($\Delta\nu_S$) менші в апротонних розчинниках, ніж у метанолі і зменшуються зі збільшенням електроноакцепторної здатності кінцевої групи A′. Для барвника **3.24** значення $\Delta\nu_S$ у метанолі (1460 см$^{-1}$) є найбільшим серед синтезованих аніонно-мероціанінових барвників. Це свідчить про те, що **3.24** володіє найменш електроносиметричною структурою у основному стані S_0 серед синтезованих сполук; це також підтверджується тим, що **3.24** володіє найширшою смугою поглинання ($FWHM_a$ = 3550 см$^{-1}$ в метанолі).

Найкоротші барвники **3.5-3.8** характеризуються інтенсивною флуоресценцією, досягаючи найбільших значень квантового виходу флуоресценції 0.84 та 0.82 (у ДХМ) для барвників **3.6** та **3.7** відповідно. Подовжені з мероціанінового боку барвники **3.24-3.27** також є ефективними флуорофорами, які випромінюють в ближній ІЧ-області спектру. Наприклад, барвник **3.26** флуоресціює при 759 нм в ДМФА із Φ_f = 0.49. В свою чергу барвники **3.12-3.14** з видовженою аніонною частиною хромофору флуоресціюють значно гірше, ніж **3.24-3.27**. Зниження інтенсивності флуоресценції вінілогів є наслідком більшої конформаційної рухливості таких барвників і, відповідно, посиленням безвипромінювальних шляхів дезактивації збудженого стану.

Згідно з DFT-B3LYP/PCM розрахунками барвників із малононітрильною (**3.5**, **3.12**, **3.24**) та барбітуровою кінцевими групами (**3.6**, **3.13**, **3.25**), хромофори аніонно-мероціанінових барвників практично повністю планарні у основному стані S_0. Альтернації довжин зв'язків π-ланцюга узгоджуються з даними РСА – в мероціаніновій частині D−π−A альтернація більша (0.022–0.024 Å), ніж в аніонній A−π−A′ (0.006–0.010 Å). Слід зауважити, що альтернація зв'язків аніонно-мероціанінових барвників практично не змінюється з подовженням поліметинового ланцюга, тоді як, зазвичай, для поліметинів зі зростанням кількості метинових груп альтернація зростає [125]. Незважаючи на те, що аніонно-мероціаніновий донорно-акцепторний хромофор володіє в основному стані S_0 доволі великим дипольним моментом (43.50 Д для **3.24**), при електронному переході зміна дипольного моменту є несуттєвою (49.96 Д у S_1^{FC} для **3.24**).

Синтезовані аніонно-мероціанінові барвники стабільні у розчині та у твердому стані. Вони краще розчинні у полярних апротонних розчинниках (наприклад, ДМФА або ДМСО), ніж в ДХМ та спиртах. Розчинність може бути підвищена не тільки за рахунок введення довших алкільних замісників у індоленінову кінцеву групу, але і заміною протийону на більш ліпофільний (наприклад, на тетра-*н*-бутиламоній, як у **3.6а**). Відносні фотостабільності були оцінені шляхом порівняння із класичними катіонними та аніонними поліметинами, такими як індодикарбоціанін (**HIDC**), індотрикарбоціанін (**HITC**), та біс-(1,3-диметилбарбітурат)пентаметиновий оксонол (**diBAC$_1$(5)**) (Рисунок 3.6). В результаті вимірювань було виявлено, що найбільш стабільною серією барвників є **3.5-3.8**, а **3.6** найстабільніший серед аніоно-мероціанінів (Рисунок 3.7). Довголанцюжкові барвники майже вдвічі менш стабільніші за коротші барвники **3.5-3.8**, тоді як різниця в стабільності між серіями **3.12-3.14** та **3.24-3.27** є несуттєвою. Загалом, барвники **3.5-3.8** більш стабільніші за **diBAC$_1$(5)** та сумірні з **HIDC**, тоді як довголанцюжкові серії **3.12-3.14** та **3.24-3.27** сумірні з **HITC**.

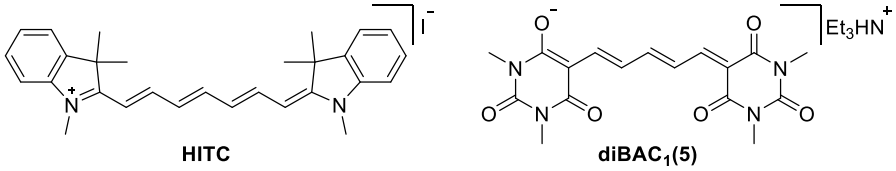


Рисунок 3.6. Структурні формули **HITC** та **diBAC$_1$(5)**.

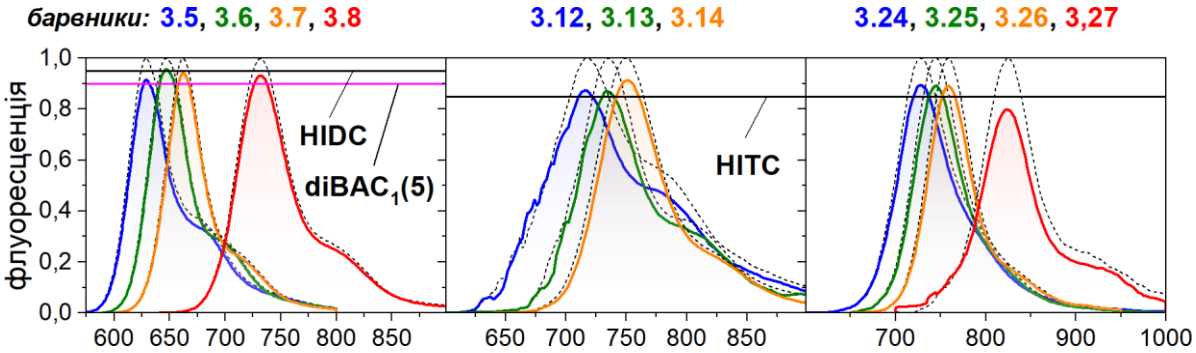


Рисунок 3.7. Нормалізовані криві флуоресценції довгохвильових барвників у MeCN перед (штрихові лінії) та після (кольорові лінії) опромінення УФ світлом (300 нм) протягом 1 год. Зменшення інтенсивності флуоресценції барвників порівняння **HIDC**, **HITC**, та **diBAC$_1$(5)** внаслідок опромінення позначено горизонтальними лініями

Таким чином, розроблені синтетичні підходи дають змогу отримувати барвники незвичного роду – аніонно-мероціанінового типу D–π–A–π–A′. Можна синтезувати барвники з різними кінцевими групами та з різною довжиною поліметинового ланцюга по обидва боки діоксаборинового циклу. Така синтетична гнучкість дає змогу регулювати спектрально-люмінесцентні властивості аніонно-мероціанінового хромофору в широких межах.

РОЗДІЛ 4. ДІАНІОННІ ДІОКСАБОРИНОВМІСНІ БАРВНИКИ

На сьогодні, поліметинові барвники діаніонної природи представлені лише декількома структурами – кетоціаніном **4.1** (Рисунок 4.1) [119] та скваратними (**4.2**, **4.4**) й кроконатними барвниками (**4.3**, **4.5**) [126–128]. Ці сполуки характеризуються досить помірною інтенсивністю поглинання; дані флуоресцентного випромінювання наведені лише для барвника **4.1**.

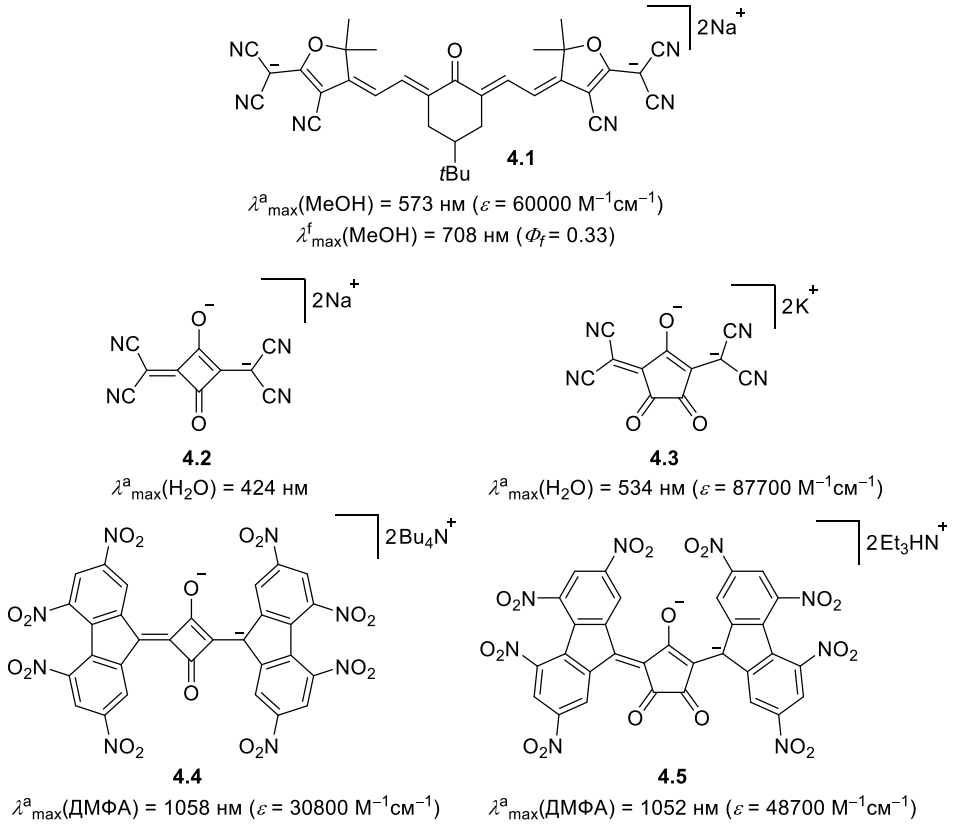


Рисунок 4.1. Приклади структур із діаніонною π-спряженою системою

В розділі 2 було продемонстровано використання діоксаборинового бісгеміціаніну **2.16** у синтезі симетричних мероціанінових барвників типу D–π–A–π–D (Схема 2.4). При подальшому дослідженні хімічних властивостей бісгеміціаніну **2.16** було виявлено, що цей субстрат також досить легко вступає в реакцію з такими CH-кислотами як малононітрил, 1,3-індандіон, барбітурова та тіобарбітурова кислоти з утворенням діоксаборинових діаніонних барвників будови A′–π–A–π–A′ (Схема 4.1) [129]. Реакція відбувається в ацетонітрилі за кімнатної температури в присутності оцтового ангідриду та органічної основи. Цей процес є

двостадійним: спочатку, практично одразу після додавання Ac_2O та Et_3N утворюється продукт моноконденсації, максимум поглинання якого знаходиться приблизно посередині між максимумами кінцевого продукту та бісгеміціаніну **2.16**. Надалі цей продукт реагує з другим еквівалентом нуклеофілу з утворенням симетричного барвника. Друга стадія є значно повільнішою ніж перша, оскільки нуклеофіл атакує більш електронозбагачений інтермедіат.

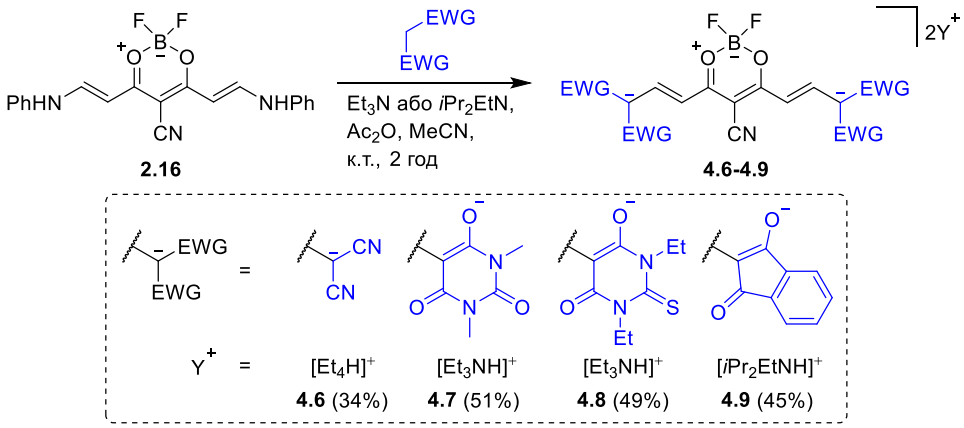


Схема 4.1. Синтез діаніонних барвників **4.6–4.9**

При використанні як нуклеофілів субстратів **1.27** та **4.10**, які володіють власною розгалуженою π-системою, було синтезовано діаніонні барвники **4.11** та **4.12**, спектральні властивості яких охоплюють ближню ІЧ область (Схема 4.2).

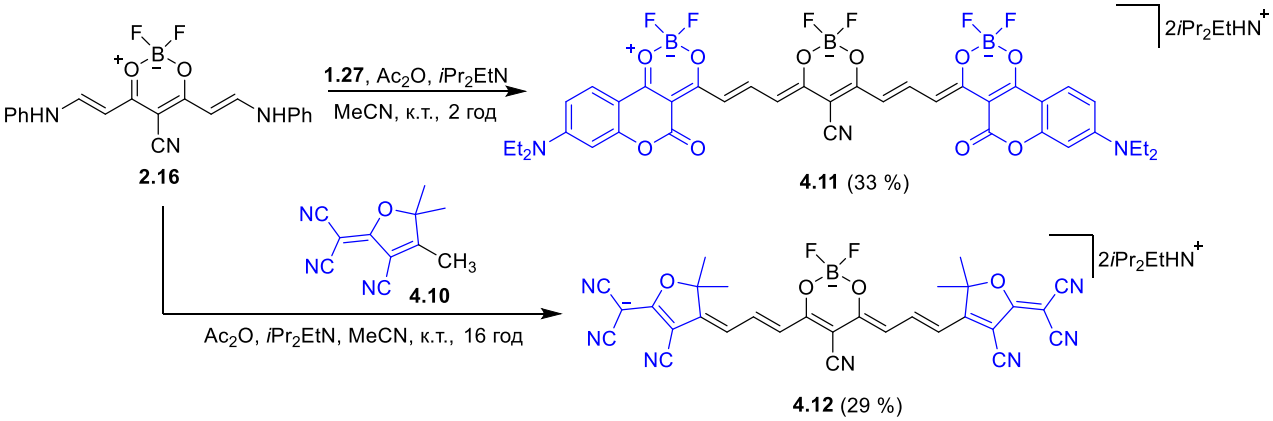


Схема 4.2. Синтез діаніонних барвників **4.11** та **4.12**

За даними ^{1}H ЯМР отриманих діаніонних барвників, константи спін-спінової взаємодії між Н-атомами поліметинового ланцюга знаходяться в межах від 13.0 до 14.3 Гц, підтверджуючи *транс*-конформацію поліметинового ланцюга їх

хромофорів у розчині. Спектр ^{1}H ЯМР сполуки **4.12** характеризується уширенням сигналів H-атомів поліметинового ланцюга та протонів $C(CH_3)_2$ групи триціанофурану. Такий вигляд сигналів, ймовірно, зумовлений відносно повільним взаємоперетворенням між ротамерами барвника (при температурі запису ЯМР спектру – 298 K), утвореними внаслідок обертання триціанофуранових кінцевих груп навколо C–C зв'язків, що сполучають кінцеві групи з π-ланцюгом [130, 131]. Для діаніонних барвників, які містять диметинові фрагменти по обидва боки від діоксаборинового циклу, величина $^{3}J_{HH}$ збільшується у ряду **4.6** < **4.9** < **4.7** < **4.8**, що відповідає збільшенню електроноакцепторності кінцевої групи і, ймовірно, вказує на більший внесок граничної структури, в якій обидва негативні заряди локалізовані на кінцевих групах (Схема 4.3). Також, по аналогії з аніонно-мероціаніновими барвниками, зі зростанням електроноакцепторності кінцевої групи у ряду малононітрил (**4.6**) < 1,3-індандіон (**4.9**) < барбітурова кислота (**4.7**) < тіобарбітурова кислота (**4.8**) сигнал δ_C *мезо*-C атому діоксаборину зміщується у слабше поле (Таблиця 4.1). У спектрах ^{19}F ЯМР також прослідковується залежність хімічного зсуву ^{19}F від електроноакцепторності кінцевої групи. У випадку триметинових барвників **4.11** і **4.12** дані ЯМР свідчать, що триціанофуран є більш сильнішим електроноакцептором, ніж кумаринодіоксаборин.

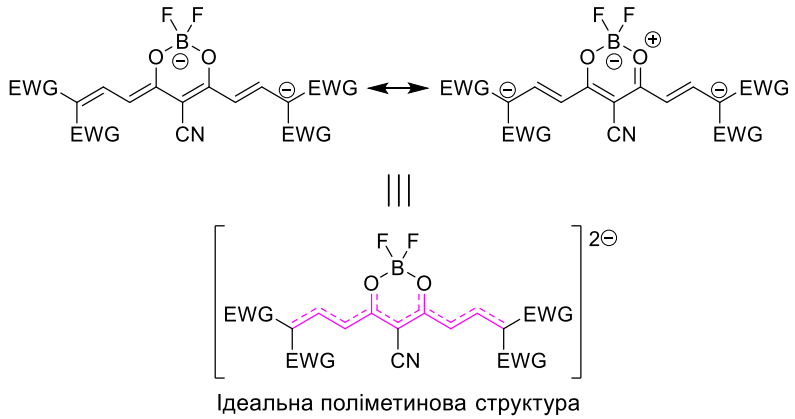


Схема 4.3. Резонансні структури діаніонних поліметинових барвників

Згідно з даними рентгеноструктурного аналізу для барвника **4.6** зберігається *транс*-конфігурація поліметинового ланцюга в кристалі (Рисунок 4.2). Атоми C і O діоксаборинового кільця лежать у площині, а атом бору знаходиться поза площиною на відстані 0.404 Å. Також спостерігається незначне відхилення від

планарності поліметинового хромофору: двогранний кут між площинами кінцевих груп малононітрилу C6N1N2 і C11N3N4 дорівнює 13.0°.

Таблиця 4.1. Хімічні зсуви характеристичних сигналів у спектрах ^{13}C та ^{19}F ЯМР діаніонних барвників

Барвник	δ_C($C_{мезо}$) [м.ч.]	δ_F($^{11}BF_2$) [м.ч.]
4.6	76.3	−144.63
4.7	80.8	−144.26
4.8	81.2	−143.85
4.9	82.9	−143.67
4.11	83.15	−144.02
4.12	83.92	−143.75

У твердому стані діаніон **4.6** стає дещо асиметричним; наприклад, довжина зв'язку C1–C2 і C2–C3 дорівнюють 1,422 і 1,415Å відповідно. Довжини зв'язку в поліметиновому ланцюгу лежать в інтервалі 1,401±0,021Å, при цьому альтернація довжин зв'язків π-ланцюга дорівнює 0,012Å. Така низька величина альтернації свідчить про те, що електронна структура досліджуваних діаніонних барвників близька до ідеального поліметинового стану (Схема 4.3) і, відповідно, про ефективну делокалізацію негативних зарядів між віддаленими кінцевими групами та діоксабориновим ядром.

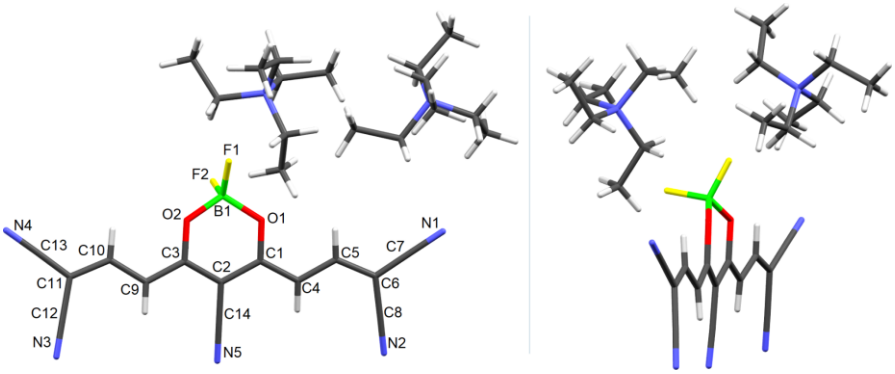


Рисунок 4.2. Структура барвника **4.6** за даними РСА

В залежності від структури кінцевої групи та розчинника, діаніонні барвники поглинають в межах від 530 нм до 767 нм (Таблиця 4.2; Рисунок 4.3). Сольватохромізм діаніонних барвників у ряді апротонних розчинників (ДМФА, MeCN, ДХМ) практично відсутній. Зокрема, для барвників **4.6** та **4.12** батохромні зсуви максимумів поглинання при переході від MeCN до ДМФА становлять

лише 100–110 см$^{-1}$, що може бути пояснено збільшенням показника заломлення розчинника [124]. Однак, аналогічно до аніонно-мероціанінових барвників, різниця оптичних властивостей в апротонних та протонних розчинниках є значно більш вираженою, тому детальне спектральне дослідження діаніонних барвників проводилось у ДМФА та метанолі.

Таблиця 4.2. Спектральні характеристики діаніонних поліметинових барвників.

Барвник	Розчинник	λ^{a}_{max} [нм]	$\varepsilon\times10^{-5}$ [М$^{-1}$см$^{-1}$]	FWHM$_a$ [см$^{-1}$]	λ^{f}_{max} [нм]	Φ_f	$\Delta\nu_S$ [см$^{-1}$]	$\varepsilon\cdot\Phi_f\times10^{-5}$ [М$^{-1}$см$^{-1}$]
4.6	ДМФА	538	2.38	822	553	0.90	504	2.14
	MeOH	530	2.22	1003	551	0.65	719	1.44
4.7	ДМФА	570	2.53	793	586	0.92	479	2.33
	MeOH	553	1.94	1143	580	0.60	842	1.16
4.8	ДМФА	597	2.93	768	614	0.87	464	2.55
	MeOH	581	2.20	1083	610	0.85	818	1.87
4.9	ДМФА	624	3.26	642	640	0.61	401	1.99
	MeOH	606	2.50	957	628	0.01	578	0.025
4.11	ДМФА	728	3.78	814	757	0.37	526	1.40
	MeOH	708	3.02	1172	751	0.13	809	0.39
4.12	ДМФА	767	3.19	903	800	0.18	538	0.57
	MeOH	748	2.81	1124	796	0.069	806	0.19

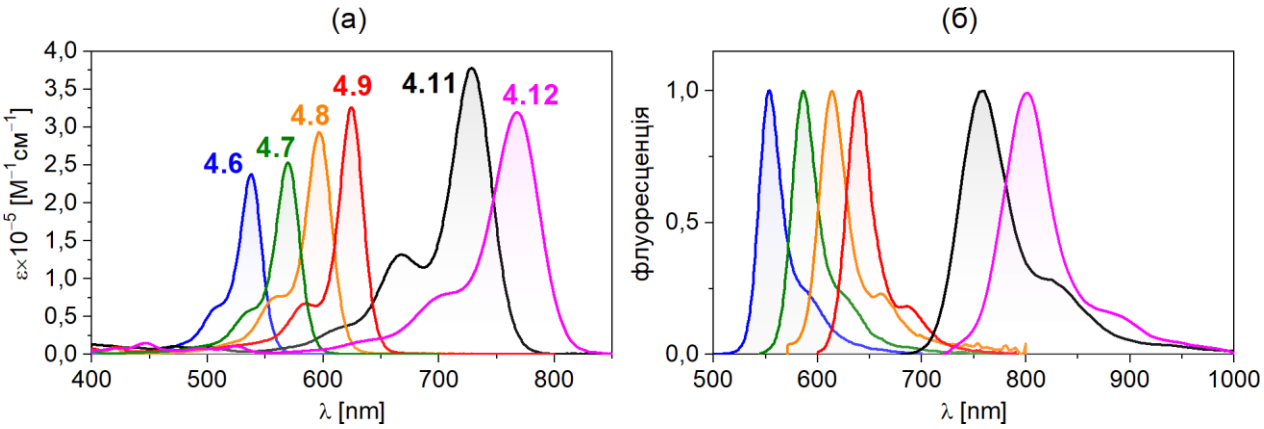


Рисунок 4.3. (а) Абсорбція діаніонних барвників у ДМФА. (б) Нормалізовані криві флуоресценції діаніонних барвників у ДМФА

При переході від ДМФА до метанолу гіпсохромні зсуви максимумів поглинання діаніонних барвників набагато більші ($\Delta\nu_a$ = 280–540 см$^{-1}$), ніж у парі ДМФА–MeCN, що не може бути пояснено лише зниженням величини показника заломлення розчинника. Крім того, смуги поглинання в метанолі стають значно

ширшими та менш інтенсивними. Усі ці зміни свідчать про більш сильний вплив електрофільної сольватації на електронну структуру досліджуваних барвників, що узгоджується з їх діаніонною природою. Зауважимо також, що сольватохромні зсуви в парі ДМФА–метанол більші для барвників **4.7**–**4.9**, які містять карбонільні групи, що схильні до утворення водневого зв'язку.

Смуги флуоресценції отриманих діаніонних барвників також дуже вузькі та асиметричні (Рисунок 4.2, б). Стоксові зсуви ($\Delta\nu_S$) відносно невеликі і становлять 400–540 см$^{-1}$ в ДМФА і 580–840 см$^{-1}$ в метанолі, тоді як сольватофлуорохромні зсуви $\Delta\lambda^f_{max}$ в парі ДМФА–метанол навіть менші за відповідні значення $\Delta\lambda^a_{max}$ і становлять лише 66–300 см$^{-1}$. Ці дані свідчать про те, що у збудженому стані S_1 зберігається висока електронна симетрія електронозбагаченої π-спряженої системи діаніонних поліметинів.

Квантові виходи флуоресценції отриманих барвників надзвичайно високі, які для барвників **4.6–4.8** наближаються до 90 % в ДМФА (Таблиця 4.2). Навіть глибокозабарвлені барвники **4.11** та **4.12**, спектральні смуги яких лежать в ближній ІЧ-області, сильно флуоресціюють в ДМФА. Зважаючи на високі значення молярної екстинкції діаніонних поліметинів, величина яскравості ($\varepsilon\cdot\Phi_f$) для них також є дуже високою, яка сягає 255000 М$^{-1}\cdot$см$^{-1}$ для барвника **4.8** з тіобарбітуровими кінцевими групами. Для всіх барвників характерне зменшення інтенсивності флуоресценції при переході від ДМФА до метанолу, що узгоджується з висновком про сильнішу специфічну сольватацію діаніонного хромофору в протонному розчиннику. Найбільш різке гасіння флуоресценції в метанолі спостерігається для барвника **4.9** з 1.3-індандіоновими кінцевими групами, для якого значення Φ_f зменшується із 0.61 в ДМФА до 0.01 в метанолі. Такий же феномен раніше спостерігався для мероціанінів та аніонних оксонолів на основі 1,3-індандіону, який пояснювався стабілізацією нефлуоресцентних ππ* збуджених станів при електрофільній сольватації карбонільних груп 1,3-індандіону протонними розчинниками [132].

Високі квантові виходи діаніонних діоксаборинових барвників можна пояснити сприятливим поєднанням двох ключових факторів: (1) високосиметрична

електронна структура; (2) наявність центрального діоксаборинового кільця, яке перешкоджає обертанню (ізомеризації) фрагментів діаніонного хромофору, таким чином зменшуючи вплив одного з основних шляхів безвипромінювальної дезактивації збудженого стану.

Згідно з DFT-B3LYP/PCM розрахунками діаніонних барвників **4.6** та **4.7**, оптимізовані геометрії їх хромофорів не є ідеально планарними. Зокрема, для барвника **4.6** розрахований двогранний кут між малононітрильними кінцевими групами в основному стані становить 4.8º, тоді як в кристалі цей кут є більшим і становить 13º.

Альтернація зв'язків у поліметиновому ланцюгу молекул **4.6** та **4.7** в основному стані S_0 становлять 0.016 та 0.014 Å, тоді як у збудженому релаксованому стані S_1 альтернація дорівнює 0.013 та 0.011 Å. В основному стані діанінону **4.6** на кінцевих малононітрильних групах загальний негативний заряд становить −0.637, тоді як у випадку барвника **4.7** із сильнішою електроноакцепторною кінцевою групою, заряд є дещо більшим (−0.664). Загалом, збудження $S_0 \rightarrow S_1^{FC}$ супроводжується дуже слабким переносом заряду від кінцевих груп до центрального діоксаборинового кільця та слабкою зміною альтернації зв'язків. Наведені розрахунки, разом зі спектральними властивостями та РСА аналізом, підтверджують високу електронну симетрію діаніонного діоксабориновмісного хромофору у основному S_0 та збудженому станах S_1.

Діаніонні барвники стабільні в твердому стані та в розчині. Вони найкраще розчинні в ДМСО та ДМФА, менш розчинні в метанолі та ДХМ, і практично нерозчинні в малополярних органічних розчинниках. Всі отримані діаніонні барвники не зазнають видимого гідролізу у водно-органічних сумішах у відсутності сильних кислот або основ. Оскільки, довгохвильові максимуми абсорбції отриманих барвників охоплюють широкий спектральний діапазон, аналогічно до аніонно-мероціанінових барвників, їхня відносна фотостабільність була оцінена порівнянням із **HIDC**, **HITC** та **diBAC$_1$(5)** (Рисунок 3.6). Згідно з отриманими даними (Рисунок 4.3), найбільш фотостабільним є барвник **4.7** із барбітуровими кінцевими групами, тоді як барвник **4.9** з 1,3-індандіоновими групами є найменш

стабільним. Барвники **4.7** та **4.8** сумірні по фотостабільності із **HIDC**, глибокозабарвлені **4.11** та **4.12** – сумірні із **HITC**, та всі діаніонні барвники більш фотостабільні ніж **diBAC$_1$(5)**.

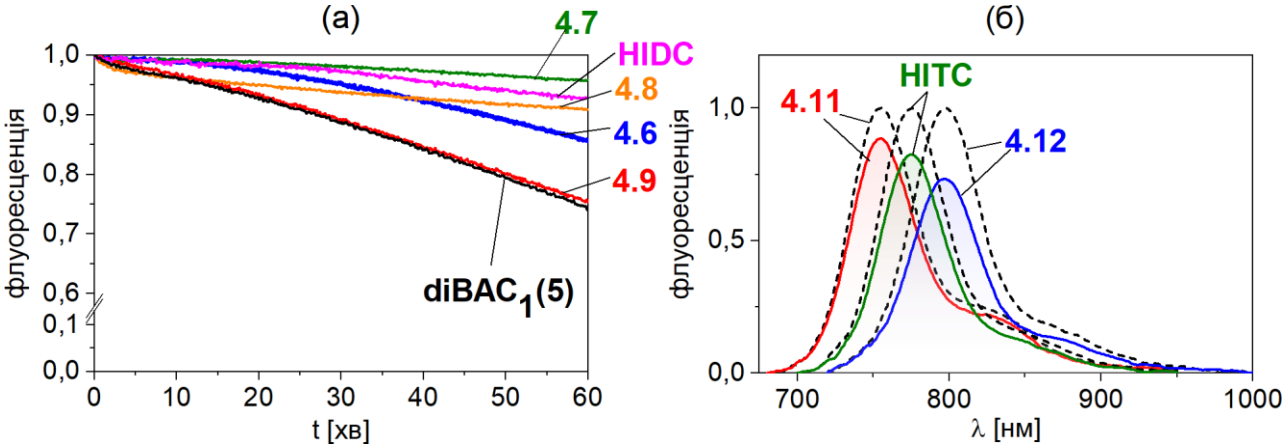
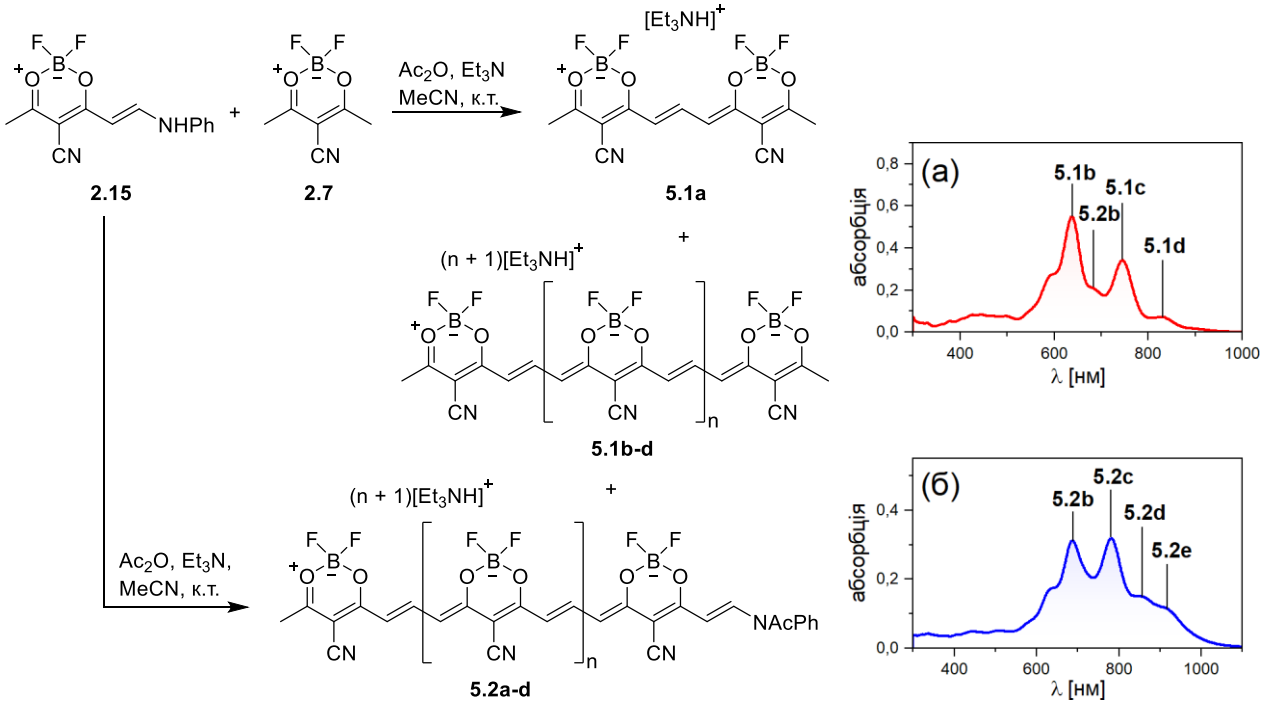


Рисунок 4.3. (а) Кінетичні криві фотодеградації барвників при опроміненні УФ світлом (300 нм) протягом 1 год у MeCN. (б) Криві флуоресценції довгохвильових барвників у MeCN до (штрихові лінії) і після (кольорові лінії) опромінення.

Таким чином, синтезовані вкрай рідкісного роду діаніонні діоксабориновмісні барвники типу A′–π–A–π–A′ характеризуються інтенсивним поглинанням та флуоресценцією, є фотостабільними, стабільними в твердому стані та в розчинах.

РОЗДІЛ 5. ТРИАНІОННІ ПОЛІМЕТИНОВІ БАРВНИКИ

При спробі отримати симетричний діоксабориновий барвник **5.1a** конденсацією геміціаніну **2.15** та діоксаборину **2.7** в присутності триетиламіну було виявлено, що в даних умовах реакція не зупиняється тільки на утворенні сполуки **5.1a**, а продовжується далі з утворенням барвників, поглинання яких простягається до ближнього ІЧ-діапазону (Схема 5.1). Було висловлено припущення, що відбувається утворення олігомерних барвників типу **5.1** та **5.2**. Таке припущення підтверджувалось тим, що і сам геміціанін **2.15** в присутності триетиламіну самоконденсується з утворенням олігомерних поліаніонів **5.2a-d**.



	5.1a	5.1b	5.1c	5.1d	5.2a	5.2b	5.2c	5.2d	5.2e
n =	0	(1)	(2)	(3)	0	(1)	2	(3)	(4)
λ^{a}_{max}(MeCN)[a] =	513	639	747	830	563	687	781	855	916

[a]максимуми поглинання ймовірних олігомерів

Схема 5.1. Утворення олігомерних поліаніонних поліметинів при дії триетиламіну на суміш сполук **2.15** та **2.7**. Електронні спектри реакційних сумішей конденсації **2.15** з **2.7** (а) та олігомеризації **2.15** (б) через 24 години

Оскільки, на сьогодні в літературі немає свідчень про поліметинові барвники поліаніонної природи, спостереження за олігомеризацією сполуки **2.15** спонукало нас до більш детального вивчення такого унікального типу хромофорної системи. Своє дослідження ми вирішили розпочати з трианіонних барвників, першочерговим завданням чого була розробка методів їх синтезу.

При пошуку оптимальних умов конденсації сполук **2.15** та **2.7** було виявлено, що при використанні піридину (pK_a = 5.2) як основи не відбувається самоконденсації геміціаніну **2.15** і при цьому конверсія вихідних речовин в основний продукт **5.3** є досить високою (Схема 5.2) [133]. Слід зауважити, що аніонний барвник **5.3** був виділений у вигляді стабільного комплексу з ацетанілідом, який не руйнувався навіть після перекристалізації. Однак, ацетанілід вимивається при переведенні **5.3** в тетраетиламонійну сіль **5.4** внаслідок обмінної реакції з тетраетиламоній йодидом.

При використанні більш сильної основи – 2,6-лутидину (pK_a = 6.7) вже відбувається самоконденсація геміціаніну **2.15** з утворенням тільки продукту моноконденсації – аніонного барвника **5.5**. В свою чергу, барвник **5.5** при дії основи Хюніга самоконденсується у трианіонний барвник **5.6**, який містить в своїй структурі 4 діоксаборинових фрагменти.

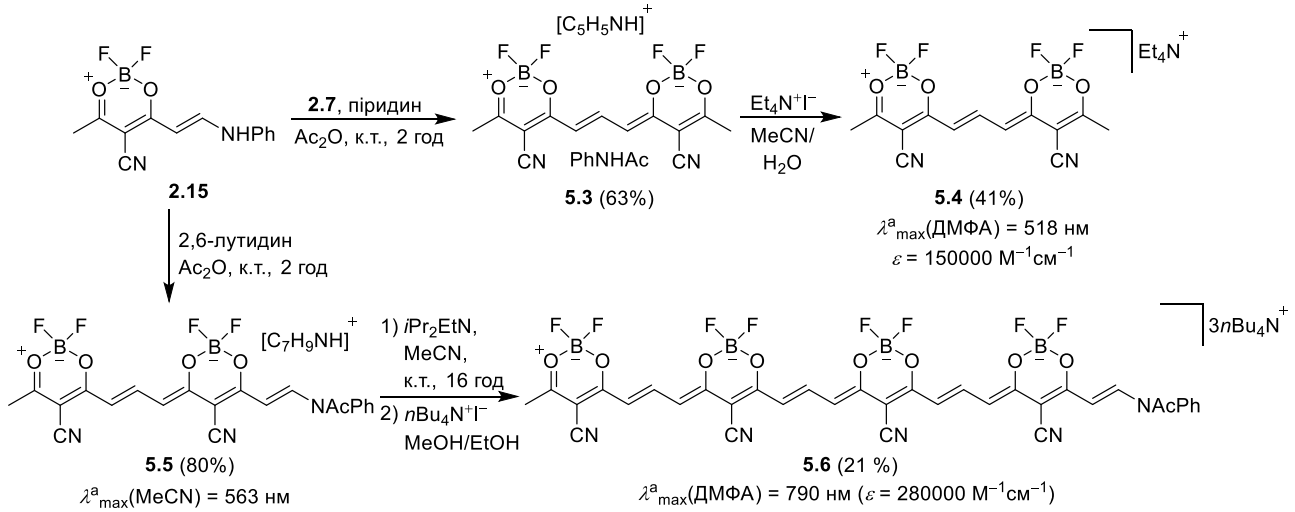


Схема 5.2. Синтез аніонних барвників **5.3-5.5** та трианіонного **5.6**

При нагріванні барвника **5.5** із *N*-ацетил-*N,N′*-дифенілформамідином за відсутності розчинника утворюється бісгеміціанін **5.7** (Схема 5.3). Подальше ацилювання аніліновінільної групи сполуки **5.7** було здійснено з використанням оцтового ангідриду та 2,6-лутидину з утворенням відповідного бісацильованого барвника **5.8**. Аніонні поліметини **5.7** та **5,8**, які є ключовими прекурсорами трианіонних барвників, були виділені із задовільною чистотою для подальшого проведення ціанінових конденсацій. Тим не менш, спектрально чистий барвник **5.9** було отримано реакцією іонного обміну між **5.8** та йодидом тетра-*н*-бутиламонію.

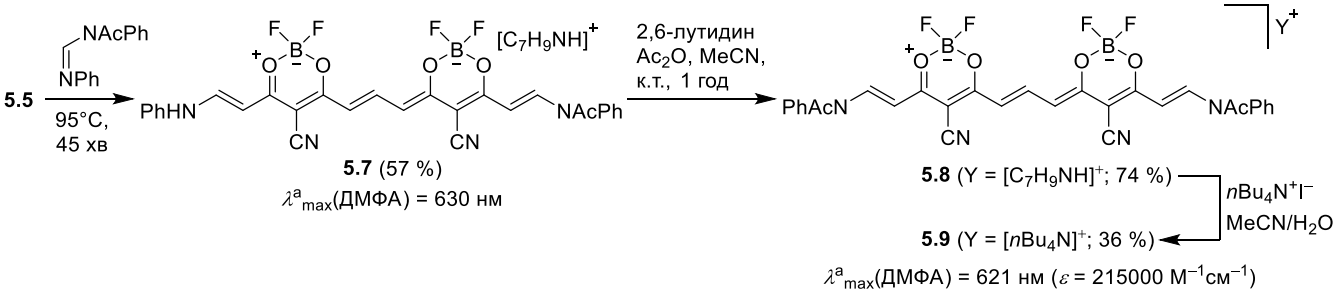


Схема 5.3. Синтез аніонних бісгеміціанінів **5.7**, **5.8** та **5.9**

Симетричні трианіонні барвники були отримані взаємодією геміціанінів **5.7** або **5.8** із СН-кислотами (Схема 5.4). Зокрема, конденсація **5.7** із барбітуровою або тіобарбітуровою кислотами в присутності триетиламіну або основи Хюніга та оцтового ангідриду призводить до утворення трианіонних барвників **5.11** та **5.12**, які містять відповідні (тіо)барбітурові кінцеві групи. Однак, конденсація **5.7** зі слабшими СН-кислотами, такими як малононітрил або 1,3-індандіон, не призводить до утворення відповідних трианіонних барвників, оскільки в реакції превалювали побічні процеси з утворенням неідентифікованих продуктів. В даному випадку використовувався бісацильований геміціанін **5.8**, взаємодією якого із малононітрилом та 1,3-індандіоном були синтезовані відповідні трианіонні барвники **5.10** та **5.13**.

Трианіонні барвники також можна отримати альтернативним шляхом (Схема 5.5). Завдяки достатній активності метильних груп барвник **5.3** легко вступає в реакцію із діоксабориновим геміціаніном **1.78** з утворенням симетричного трианіонного барвника **5.14**.

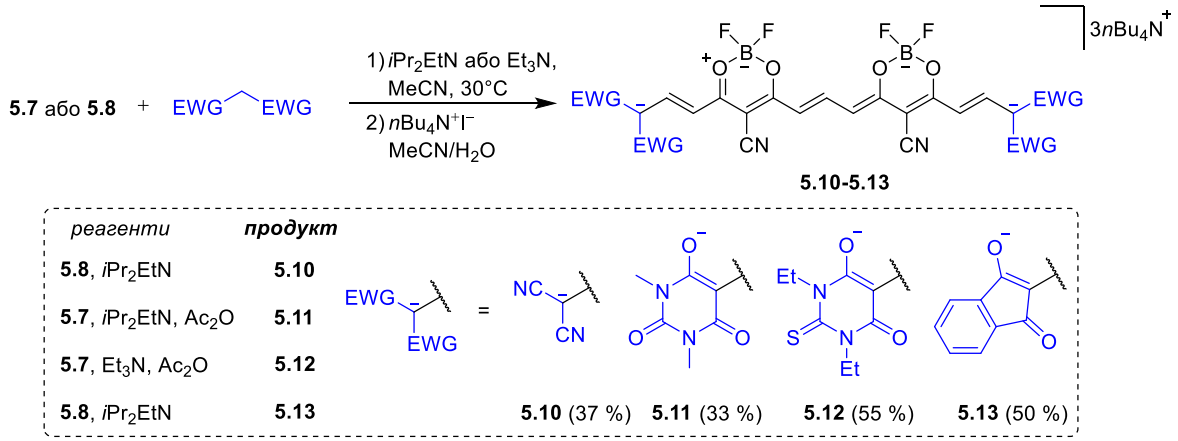


Схема 5.4. Синтез симетричних трианіонних барвників

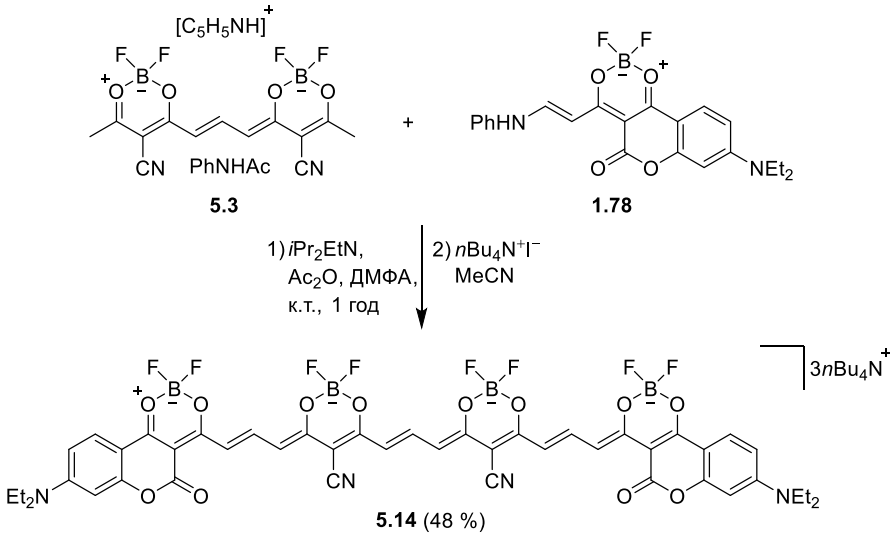


Схема 5.5. Синтез довгохвильового барвника **5.14**

Очищення трианіонних барвників хроматографічними методами не є ефективним внаслідок їх полійонної природи. В даному випадку ефективним рішенням щодо їх очищення і, заодно, підвищення розчинності трианіонних барвників стало переведення триалкіламонійних солей барвників у тетра-*н*-бутиламонійні солі. Найкращим методом є додавання тетра-*н*-бутиламоній йодиду до водно-ацетонітрильного розчину трианіонних барвників, що зумовлювало осадження відповідних тетра-*н*-бутиламонійних солей трианіонних барвників. Слід зазначити, що при цьому відбувалась повна заміна всіх трьох протийонів, оскільки в процесі оптимізації методики обмінної реакції було виявлено, що в деяких розчинниках може відбуватися неповна заміна протийонів (зокрема, в метанолі).

Згідно з ^{1}H ЯМР даними трианіонних барвників, КССВ між сусідніми Н-атомами поліметинового ланцюга перевищують 13 Гц, що вказує на *транс*-конфігурацію хромофору в розчині. При цьому, для барвників **5.10-5.13** КССВ між протонами центрального триметинового сегменту всюди дорівнюють 13.2 Гц, тоді як в бічних диметинових сегментах КССВ зростають від 13.2 до 14.6 Гц у такій послідовності: **5.10** < **5.11** < **5.12** < **5.13**. Така кореляція узгоджується зі збільшенням електроноакцепторної сили кінцевих груп, як це спостерігалось і для діанiонних барвників **4.6-4.9**. Характеристичні сигнали в спектрах ЯМР ^{13}C і ^{19}F також підтверджують цю тенденцією (Таблиця 5.1; Схема 5.6). Така кореляція вказує на вплив електроноакцепторності кінцевих груп на розподіл π-електронної густини – зі зростанням акцепторної сили кінцевої групи внесок резонансної форми **B** (із двома негативними зарядами локалізованих на кінцевих групах) зростає (Схема 5.6).

Таблиця 5.1. Характеристичні ЯМР сигнали трианіонних барвників (ДМСО-d_6, у м.ч.)

Барвник	δ_C(C1)	δ_C(C4)	δ_F($^{11}BF_2$)
5.10	143.0	77.7	–144.73
5.13	143.2	80.5	–144.54
5.11	143.7	80.6	–144.30
5.12	144.6	82.0	–144.26

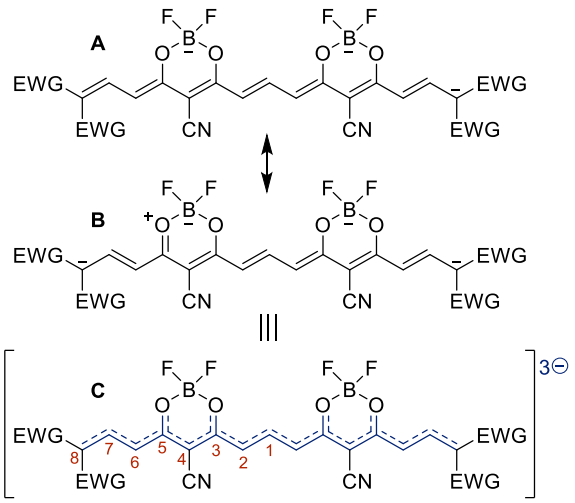


Схема 5.6. Резонансні структури трианіонних барвників

Рентгеноструктурний аналіз кристалу барвника **5.11** підтвердив *транс*-конфігурацію поліметинового ланцюга в кристалі (Рисунок 5.1, а). У порівнянні із РСА аналізом діанiонного барвника **4.6**, молекулярний скелет трианіонного хромофору **5.11** є майже пласким – двогранний кут між барбітуровими кінцевими групами складає всього 5.4°. Для центрального триметинового сегменту

C11C13C14C15C16, що з'єднує два діоксаборинових кільця, альтернація зв'язків π-ланцюга дорівнює 0.017 Å, тоді як для бічних диметинових сегментів C3C7C8C9 і C18C20C21C22 значення величина альтернації сягає 0.058 Å. Це вказує на нерівномірний розподіл π-електронної хмари вздовж трианіонного хромофору (що також підтверджується даними ^{1}H ЯМР).

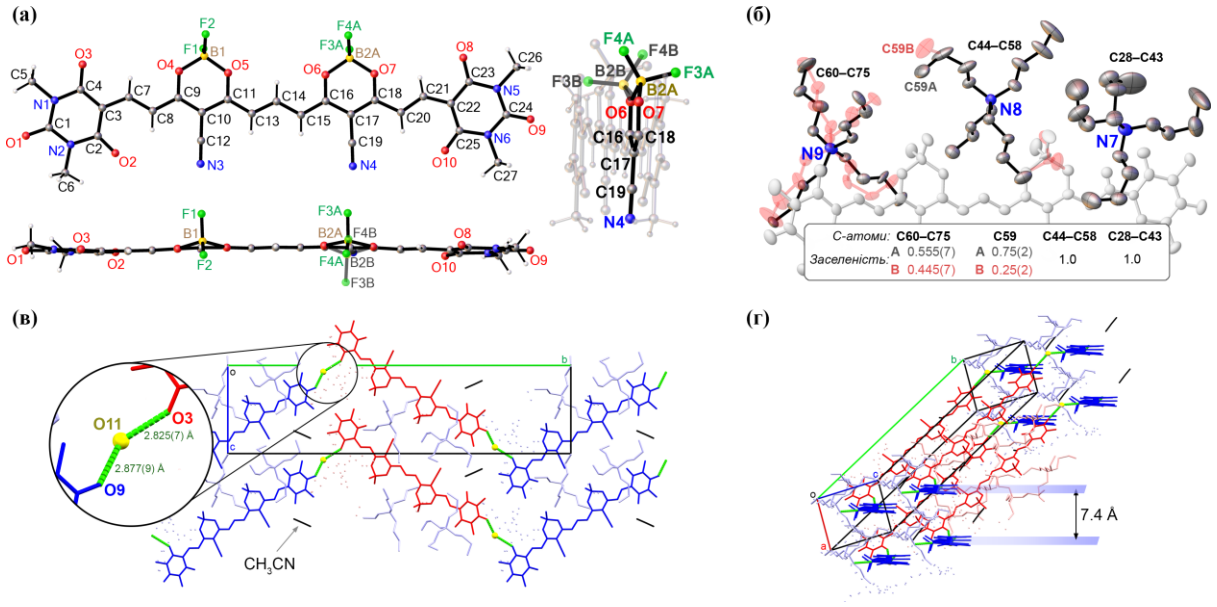


Рисунок 5.1. (а) Вигляд скелету трианіонного барвника **5.11** в кристалі. (б) ORTEP зображення протийонів трианіонного хромофору (еліпсоїди зображені на рівні 50 % ймовірності). (в, г) Пакування молекул барвника в кристалі

Під час кристалізації барвника в гратку кристалу також було захоплено молекули води та ацетонітрилу (Рисунок 5.1, в, г). Ці «гостьові» молекули, ймовірно, стабілізують кристалічний каркас. Зокрема, вода зв'язує сусідні хромофорні молекули через водневий зв'язок із карбонільними групами барбітуратів. Незважаючи на те, що молекула трианіонного хромофору є достатньо пласкою, об'ємні протийони запобігають утворенню π–π агрегатів (Рисунок 5.1, г). Більше того, на противагу кристалам аніонно-мероціанінового барвника **3.7a** та діаніонного **4.6**, у кристалі трианіонного барвника **5.11** не утворилися навіть π–π димери.

В залежності від структури кінцевих груп, довгохвильовий максимум поглинання трианіонних барвників знаходиться в діапазоні 677–815 нм, таким чином охоплюючи дальню червону та ближню ІЧ-область. У ряду барвників **5.10** – **5.11** – **5.12** – **5.13** – **5.14** ефективна довжина π-спряженої системи зростає, що

зумовлює батохромний зсув максимуму поглинання та флуоресценції трианіонного хромофору.

Трианіонні барвники є негативно сольватохромними, тобто максимум поглинання зміщується гіпсохромно зі збільшенням полярності розчинника. Однак, в даному випадку для оцінки полярності розчинника краще використовувати не значення діелектричної сталої, а емпіричний параметр $E_T(30)$ (або нормалізовану величину E_T^N, у якій $E_T^N = 1.0$ для води), оскільки цей показник добре враховує специфічну електрофільну сольватацію розчиненої речовини, аж до водневого зв'язування з молекулами протонного розчинника [134]. Цей тип взаємодії між розчиненою речовиною та розчинником, ймовірно, відіграє ключову роль у випадку досліджуваних сполук через їхню поліаніонну природу. Наприклад, зі збільшенням E_T^N від ДХМ до MeOH довжина хвилі λ^a_{max} зміщується гіпсохромно на 31 нм (Таблиця 5.2). Однак інші спектральні характеристики, такі як молярний коефіцієнт екстинкції і квантовий вихід флуоресценції, не корелюють з параметром E_T^N.

Таблиця 5.2. Спектральні властивості барвника **5.11** у розчинниках різної полярності

Розчинник	λ^a_{max} [нм]	ν^a_{max} [см$^{-1}$]	$\varepsilon\times10^{-5}$ [М$^{-1}\cdot$см$^{-1}$]	FWHM$_a$ [см$^{-1}$]	E_T^N
ДХМ	715	13990	3.59	801	0.309
ДМФА	705	14180	4.21	717	0.386
MeCN	704	14200	4.01	773	0.460
MeOH	684	14620	3.10	918	0.762

Симетричні трианіонні барвники характеризуються надзвичайно високою інтенсивністю поглинання: молярні коефіцієнти екстинкції у ДМФА перевищують 420000 М$^{-1}\cdot$см$^{-1}$ (Таблиця 5.3; Рисунок 5.2). Більше того, молярна екстинкція для барвника **5.13** сягає 495000 М$^{-1}\cdot$см$^{-1}$ у ДМФА, що є одним із найвищих значень серед органічних хромофорів. Наскільки нам відомо, вищі значення моляр-

ної екстинкції серед малих однохромофорних молекул притаманне тільки деяким похідним BODIPY, зокрема, олігомерному **5.15** [135] та сполукам **5.16** і **5.17** [136] (Рисунок 5.3).

Таблиця 5.3. Спектральні властивості трианіонних барвників.

Барвник	Розчинник	λ^{a}_{max} [нм]	$\varepsilon\times10^{-5}$ [$M^{-1}см^{-1}$]	$FWHM_a$ [$см^{-1}$]	λ^{f}_{max} [нм]	Φ_f	$\Delta\nu_s$ [$см^{-1}$]	$\varepsilon\cdot\Phi_f\times10^{-5}$ [$M^{-1}см^{-1}$]
5.6	ДМФА	790	2.80	1771	807	0.013	267	0,038
	MeOH	771	2.36	2091	801	0.006	486	0,013
5.10	ДМФА	687	4.29	682	705	0.73	372	3,13
	MeOH	677	3.62	864	703	0.42	546	1,52
5.11	ДМФА	705	4.21	717	725	0.64	391	2,69
	MeOH	684	3.10	918	712	0.20	575	0,62
5.12	ДМФА	722	4.32	685	741	0.49	355	2,12
	MeOH	700	3.37	899	731	0.19	606	0,64
5.13	ДМФА	751	4.95	637	770	0.50	329	2,48
	MeOH	726	3.53	893	757	0.064	564	0,23
5.14	ДМФА	815	4.31	805	843	0.038	408	0,16
	MeOH	796	3.24	1851	837	0.015	615	0,049

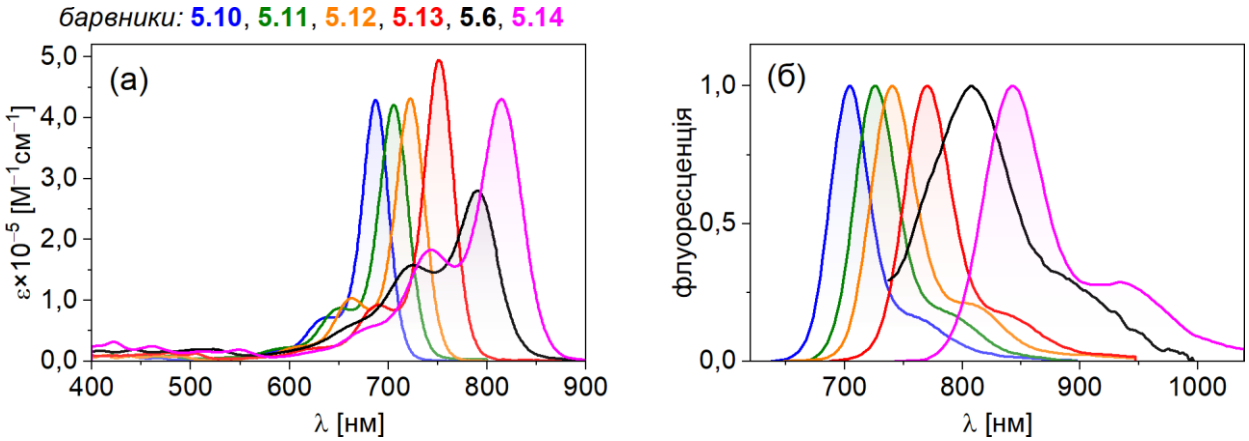
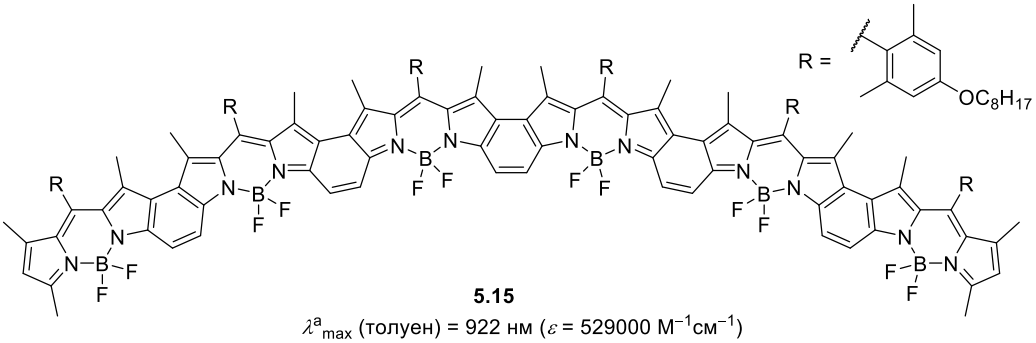


Рисунок 5.2. Криві поглинання (а) та нормалізовані смуги флуоресценції (б) трианіонних барвників у ДМФА

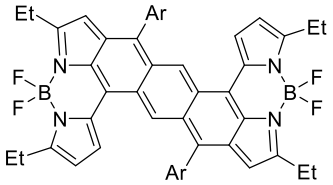
При переході від ДМФА до MeOH смуги поглинання розширюються і молярна екстинкція падає майже на 100000 $M^{-1}\cdot см^{-1}$. Як і у випадку діанiонних барвників, такі зміни свідчать про сильну специфічну електрофільну сольватацію трианіонних хромофорів протонним розчинником. Тим не менш, у MeOH інтенсивність поглинання є досить високою, досягаючи максимального значення для

барвника **5.10** (ε = 362000 $M^{-1}\cdot см^{-1}$). Інтенсивні та вузькі смуги поглинання симетричних трианіонних поліметинів як у ДМФА, так і у MeOH, вказують на високу електронну симетрію їх хромофорів в основному стані S_0 та ефективну делокалізацію негативного заряду в π-спряженій системі.

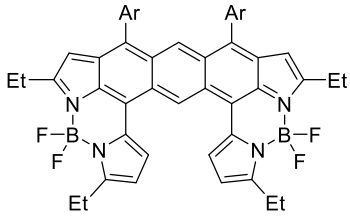


λ^a_{max} (толуен) = 922 нм (ε = 529000 $M^{-1}см^{-1}$)

Ar = 4-(*трет*-бутил)феніл



λ^a_{max} (CH_2Cl_2) = 1088 нм (ε = 665000 $M^{-1}см^{-1}$)



λ^a_{max} (CH_2Cl_2) = 1136 нм (ε = 644000 $M^{-1}см^{-1}$)

Рисунок 5.3. Структури однохромофорних барвників із найвищими значеннями молярної екстинкції

Смуги флуоресценції трианіонних барвників дзеркальні по відношенню до відповідних смуг поглинання (Рисунок 5.2), подібно до ціанінових барвників. Гіпсохромні зсуви їх максимумів ($\Delta\nu_f$) при переході від ДМФА до MeOH є незначними (у межах 175−251 $см^{-1}$). Стоксів зсув також невеликий, хоча, трохи більший у MeOH ($\Delta\nu_s$ = 486−615 $см^{-1}$), ніж у ДМФА ($\Delta\nu_s$ = 267−408 $см^{-1}$). Загалом, аналогічно до діанінних барвників, ці значення свідчать про високу електронну симетрію цих сполук.

Трианіонні барвники є дуже яскравими ІЧ-люмінофорами: квантові виходи флуоресценції близькі до/або перевищують 0.50 у ДМФА, а для барвника **5.9** Φ_f є максимальним (Φ_f = 0.73, λ^f_{max} = 705 нм). Крім того, значення яскравості ($\varepsilon\cdot\Phi_f$) для барвника **5.10** сягає 313000 $M^{-1}cm^{-1}$, що значно перевищує відомі яскраві ІЧ-люмінофори на основі BODIPY (**5.18**; Рисунок 5.3) [137], аза-BODIPY (**5.19**) [138] та дикетопіролопіролу (**5.20**) [139]. Таким чином, барвник **5.10** є одним із

найяскравіших люмінофорів на даний час. В метанолі флуоресценція барвників **5.10-5.13** майже вдвічі слабша, ніж в ДМФА, хоча залишається досить інтенсивною як для поліметинових барвників і дорівнює 0.49 (**5.10**), 0.20 (**5.11**) та 0.19 (**5.12**).

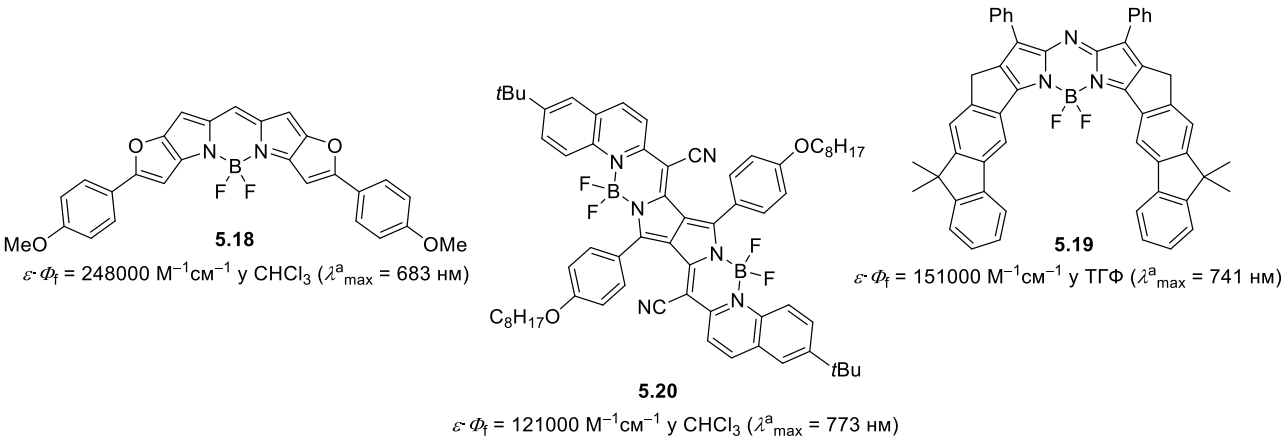


Рисунок 5.3. Приклади найяскравіших ІЧ люмінофорів, відомих на даний час

Трианіонні барвники стабільні у твердому стані, однак стабільність у розчині є різною в залежності від типу розчинника. Наприклад, симетричні барвники **5.10-5.13** стабільні в полярних апротонних розчинниках: незначна деградація в розчинах ДМСО, ДМФА або MeCN (c = 0.5–1.0×10^{-5} моль·л$^{-1}$) була виявлена лише після зберігання в темряві протягом кількох тижнів. Однак, глибокозабарвлений барвник **5.14** розкладається в ДМФА на ~10 % за 24 години, тоді як олігомерний **5.6** практично повністю руйнується в ДМФА протягом 72 год.

Стабільність в метанолі є значно меншою – всі трианіонні барвники розкладаються на ~5–15 % при зберіганні метанольних розчинів в темряві протягом 24 год. При оцінці відносної фотостабільності симетричних високофлуоресцентних барвників **5.10**–**5.13** було виявлено, що найбільш фотостабільним є барвник з тіобарбітуровими кінцевими групами **5.12**, тоді як барвник з індандіоновими групами (**5.13**) є найменш стабільним (Рисунок 5.5).

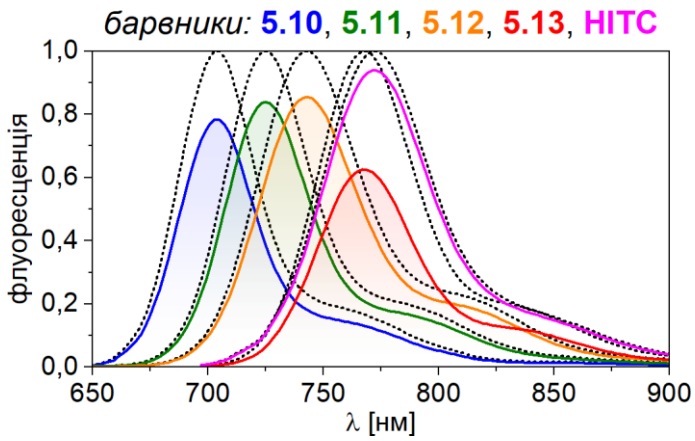


Рисунок 5.5. Нормалізовані криві флуоресценції трианіонних барвників **5.10-5.13** та **HITC** у MeCN до (штрихові лінії) і після (кольорові лінії) опромінення УФ світлом (300 нм) протягом 1 год.

Отже, трианіонні діоксаборинові барвники типу A′–π–A–π -A–π–A′ характеризуються надзвичайно високими значеннями коефіцієнту молярної екстинкції, а також, в залежності від структури кінцевої групи A′, ще й рекордним значенням яскравості.

РОЗДІЛ 6. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА

6.1. Загальна інформація

Розчинники були очищені за стандартними методиками [140]. Спектри ЯМР на ядрах ^{1}H (300, 400 або 500 МГц), ^{19}F (282.2, 376.5 МГц або 470.27 МГц, $CFCl_3$ як внутрішній стандарт) та ^{13}C (75.8 МГц, 100.6 МГц або 125.7 МГц) були записані на приладах Varian VXR-300, Varian VXR-400 або Bruker 170 Avance 500. Залишкові сигнали розчинників ДМСО-d_6 (δ_H = 2.50 м.ч., δ_C = 39.51 м.ч.) або $CDCl_3$ (δ_H = 7.27 м.ч., δ_C = 77.00 м.ч.) були використані як внутрішні стандарти. При розшифруванні ^{1}H ЯМР спектрів використовувались наступні скорочення: с – синглет, т – триплет, кв – квартет, квін – квінтет, скт – секстет, ш – уширений (наприклад, ш.с. – уширений синглет). Фур'є-трансформовані ІЧ-спектри були зареєстровані на спектрометрі Bruker VERTEX 70 FT-IR, оснащеному KBr світлорозділювачем, детектором RT-DLaTGS і алмазним доповнювачем з послабленим повним віддзеркаленням при температурі навколишнього середовища. Під час вимірювань спектрометр безперервно продувався сухим повітрям. При описі інтенсивності сигналів ІЧ спектрів використовувались такі скорочення: с – сильний, ср – середній, сл – слабкий.

Спектри поглинання та флуоресценції були виміряні на спектрофотометрі Shimadzu UV-3100 та спектрофлуориметрі Solar CM-2203 (модифікованого з детектором Hamamatsu-S7031 CCD для вимірювань у ІЧ-області до 1030 нм). Елементний аналіз проведено в лабораторії органічного аналізу Інституту органічної хімії НАН України. Результати аналізу узгоджувались з розрахованими даними у межах ±0,4 %.

При вимірюванні флуоресценції, для мінімізації внутрішніх фільтраційних ефектів оптичні густини розчинів барвників не перевищували 0.1 у максимумі абсорбції. Квантові виходи флуоресценції були розраховані по відношенню до

йодиду індодикарбоціаніну (Φ_f = 0.4, MeOH) [141] або йодиду індотрикарбоціаніну (Φ_f = 0.28, EtOH) [142]. Величини Φ_f були скореговані з урахуванням коефіцієнту заломлення розчинників згідно з формулою:

$$\Phi_f = \Phi_R \times (I/I_R) \times (A_R/A) \times (\eta^2/\eta_R^2)$$

де Φ_R – квантовий вихід флуоресценції стандарту, I та I_R інтенсивності флуоресценції тестованої сполуки та стандарту (площі під смугами флуоресценції), A та A_R оптичні густини двох розчинів при довжині хвилі збудження, η та η_R коефіцієнти заломлення обох розчинників.

Відносні фотостабільності барвників **2.11**, **2.12**, **2.14**, **HIDC**, **HITC**, **di-BAC$_1$(5)**, **3.5–3.8**, **3.12–3.14**, **3.24–3.27**, **4.6–4.9**, **4.11**, **4.12**, **5.10–5.13** були досліджені у контрольованих умовах: ацетонітрильні розчини барвників з оптичними густинами в межах від 0.05 до 0.1 у максимумі абсорбції були розміщені в 1-см кварцовій кюветі у спектрофлуориметрі (Solar CM2203, як джерело збудження використовувалась ксенонова лампа потужністю 250 В). Фотодеструкція досліджуваних зразків реєструвалась в режимі «кінетика» при безперервному опроміненні УФ світлом довжиною хвилі 320 або 300 нм протягом 1 год і одночасною реєстрацією зменшення інтенсивності флуоресценції у часі. Ширина щілини монохроматора збудження була обрана на рівні 6 мм, що відповідає 28.5 нм ширини на половині максимуму збудження. Для контролю, спектри флуоресценції досліджуваних зразків були виміряні до та після проведення експерименту.

Детальні кристалографічні дані наявні в Кембриджській базі структурних даних, номери депонування CCDC–2114228 (**3.6a**), CCDC–2036277 (**4.6**), CCDC–2184886 (**5.11**).

6.4. Експериментальна частина до РОЗДІЛУ 2

Спектрально чистий барвник **2.1** було синтезовано конденсацією BF_2-комплексу ацетилацетону **1.2** та альдегіду Фішера **1.57** – **2,2-дифлуоро-6-метил-4-[3-(1,3,3-триметиліндолін-2-іліден)пропен-1-іл]-(*2H*)-1,3,2-діоксаборин (2.1)**: суміш діоксаборину **1.2** (1.0 екв., 0.148 г, 1.0 ммоль), альдегіду Фішера 1.57 (1.0 екв., 0.2 г, 1.0 ммоль) та оцтового ангідриду (1.2 екв., 0.12 г, 1.2 ммоль) у

толуені (3 мл) перемішували при к. т. протягом 5 год. Реакційну суміш випарили у вакуумі і залишок очищували хроматографією на силікагелі ($CHCl_3$) з отриманням **2.1** (0.17 г, 0.51 ммоль, 51 %) у вигляді червоного порошку. ^{1}H ЯМР (400 МГц, $CDCl_3$): δ = 8.41 (т, *J* = 13.3 Гц, 1H), 7.27–7.33 (м, 2H), 7.11 (т, *J* = 7.4 Гц, 1H), 6.91 (д, *J* = 7.9 Гц, 1H), 5.72 (д, *J* = 13.3 Гц, 1H), 5.69 (д, *J* = 13.3 Гц, 1H), 5.62 (с, 1H), 3.36 (с, 3H), 2.17 (с, 3H), 1.65 (с, 6H) м.ч. Розраховано для $C_{18}H_{20}BF_2NO_2$: C, 65.28; H, 6.09; N, 4.23. Знайдено: C, 65.02; H, 6.14; N, 4.35.

4-ацетил-5-метилізооксазол (2.5): суміш пентан-2,4-діону **2.3** (1.0 екв., 56 г, 0.56 моль) та диметилацеталю *N*,*N*-диметилформаміду (1.18 екв., 79 г, 86 мл, 0.66 моль) нагрівали при 110 ºC протягом 3 год з відгонкою метанолу. Реакційну суміш випарували у вакуумі, залишок розчинили в MeOH (250 мл) і до новоутвореного розчину додавали порціями гідрохлорид гідроксиламіну (1.0 екв., 39 г, 0.56 моль) при охолодженні реакційної суміші в льодяній бані (10 ºC). Після додавання, реакційну суміш кип'ятили протягом 2 год. Далі розчинник випарили у вакуумі, до залишку додали води (250 мл) і продукт екстрагували хлористим метиленом (2 × 200 мл), органічний шар відділили та сушили над $MgSO_4$. Після упарювання дихлорометану, залишок перегнали у вакуумі (78-82 ºC/15 мм) з отриманням **2.5** (40 г, 0.32 моль, 66 %) у вигляді білих кристалів. Т.пл. 28-29 ºC (літ. 29-30 ºC [143]). ^{1}H ЯМР (400 МГц, $CDCl_3$): δ = 2.44 (с, 3H), 2.7 (с, 3H), 8.47 (с, 1H) м.ч. Розраховано для $C_6H_7NO_2$: C, 57.59; H, 5.64; N, 11.19. Знайдено: C, 57.72; H, 5.79; N, 11.34.

3-ціанопентан-2,4-діон (2.6): 4-ацетил-5-метилізооксазол **2.5** (1.0 екв., 7.0 г, 56 ммоль) порціями присипали до розчину NaOH (1.0 екв., 2.25 г, 56 ммоль) в етанолі (25 мл) при охолодженні до –10 ºC льодяною банею із сіллю. Далі забрали охолодження і реакційну суміш перемішували при к.т. протягом 1 год. Реакційну суміш розбавили водою (60 мл), підкислили 30 % водним розчином HCl (6 мл) і екстрагували хлористим метиленом (40 мл). Органічний шар відділили, сушили над $MgSO_4$ та випарили у вакуумі з отриманням **2.6** (4.45 г, 36 ммоль, 64 %) у вигляді білих кристалів. Т.пл. 52-53 ºC (літ. 53-54 ºC [144]). ^{1}H ЯМР (400

МГц, $CDCl_3$): δ = 2.39 (с, 6H), 16.81 (с, 1H) м.ч. Розраховано для $C_6H_7NO_2$: C, 57.59; H, 5.64; N, 11.19. Знайдено: C, 57.60; H, 5.82; N, 11.29.

2,2-дифлуоро-4,6-диметил-5-ціано-(*2H*)-1,3,2-діоксаборин (2.7): Суміш 3-ціанопетан-2,4-діону **2.6** (1.0 екв., 17.7 г, 0.14 моль), ефірату трифтористого бору (1.2 екв., 22 мл, 0.17 моль) та оцтового ангідриду (1.3 екв., 17 мл, 0.184 моль) в діетиловому етері (80 мл) перемішували при к.т. протягом 2 год. В процесі реакції випадав осад, який відфільтрували з отриманням **2.7** (21.2 г, 0.12 моль, 86 %) у вигляді білих кристалів. Т.пл.135-136 ºC. ^{1}H ЯМР (400 МГц, $CDCl_3$): δ = 2.65 (с, 6H) м.ч. ^{13}C ЯМР (101 МГц, $CDCl_3$): δ = 197.2, 112.8, 93.1, 24.4 м. ч. ^{19}F ЯМР (282 МГц, $CDCl_3$): δ = −138.34 ($^{10}BF_2$, 0.2F), −138.40 ($^{11}BF_2$, 0.8F) м.ч. Розраховано для $C_6H_6BF_2NO_2$: C, 41.67; H, 3.50; N, 8.10. Знайдено: C, 41.61; H, 3.44; N, 8.02.

2,2-дифлуоро-6-метил-4-[3-(1,3,3-триметиліндолін-2-іліден)пропен-1-іл]-5-ціано-(*2H*)-1,3,2-діоксаборин (2.8): суміш діоксаборину **2.7** (1.0 екв., 0.7 г, 4.0 ммоль), альдегіду Фішера **1.57** (1.1 екв., 0.88 г, 4.4 ммоль) та оцтового ангідриду (1.5 екв., 0.612 г, 6.0 ммоль) у толуені (7 мл) перемішували при к.т. протягом 5 год. В процесі реакції випадав осад, який відфільтрували та очищували хроматографією на силікагелі ($CHCl_3$) з отриманням **2.8** (0.6 г, 1.69 ммоль, 43 %) у вигляді бордового порошку. ^{1}H ЯМР (400 МГц, ДМСО-d_6): δ = 8.35 (дд, *J* = 14.4, 12.0 Гц, 1H), 7.66 (д, *J* = 7.4 Гц, 1H), 7,53 (д, *J* = 7.9 Гц, 1H), 7.47 (т, *J* = 7.5 Гц, 1H), 7.36 (т, *J* = 7.2 Гц, 1H), 6.67 (д, *J* = 14.4 Гц, 1H), 6.02 (д, *J* = 12.0 Гц, 1H), 3.71 (с, 3H), 2.34 (с, 3H), 1.62 (с, 6H) м.ч. ^{13}C ЯМР (101 МГц, ДМСО-d_6): δ = 183.3, 177.4, 168.6, 149.8, 142.4, 141.5, 128.7, 126.3, 122.5, 116.3, 112.5, 104.0, 103.7, 86.0, 49.8, 32.0, 27.5, 22.7 м.ч. ^{19}F ЯМР (282 МГц, ДМСО-d_6): δ = −142.28 ($^{10}BF_2$, 0.2F), −142.34 ($^{11}BF_2$, 0.8F) м.ч. Розраховано для $C_{19}H_{19}BF_2N_2O_2$: C, 64.07; H, 5.38; N, 7.87. Знайдено: C, 64.27; H, 5.31; N, 7.78.

2,2-дифлуоро-4,6-біс[3-(1,3,3-триметиліндолін-2-іліден)пропен-1-іл]-5-ціано-(*2H*)-1,3,2-діоксаборин (2.11): суміш діоксаборину **2.7** (1.0 екв., 0.17 г, 1.0 ммоль), геміціаніну **2.2** (2.2 екв., 0.89 г, 2.2 ммоль) та *N,N*-діізопропілетиламіну (2.3 екв., 0.29 г, 2.3 ммоль) в ацетонітрилі (5 мл) перемішували при к.т. протягом

2 год. У ході реакції випадав осад, який відфільтрували та очищували хроматографією на силікагелі ($CHCl_3$/MeOH 98:2) з отриманням **2.11** (0.16 г, 0.3 ммоль, 30 %) у вигляді зеленого порошку. ^{1}H ЯМР (300 МГц, ДМСО-d_6): δ = 8.19 (т, *J* = 13.2 Гц, 2H), 7.51 (д, *J* = 7.4 Гц, 2H), 7.35 (т, *J* = 7.7 Гц, 2H), 7,26 (д, *J* = 7.9 Гц, 2H), 7.15 (т, *J* = 7.3 Гц, 2H), 6.21 (д, *J* = 13.6 Гц, 2H), 6.15 (д, *J* = 12.9 Гц, 2H), 3.50 (с, 6H), 1.58 (с, 12H) м.ч. ^{13}C ЯМР (101 МГц, ДМСО-d_6): δ = 172.4, 171.2, 145.3, 143.1, 140.1, 128.3, 123.6, 122.1, 117.0, 110.0, 107.9, 99.0, 82.1, 47.9, 30.5, 27.9 м.ч. ^{19}F NMR (282 MHz, ДМСО-d_6): δ = −143.24 ($^{10}BF_2$, 0.2F), −142.30 ($^{11}BF_2$, 0.8F) м.ч. Розраховано для $C_{32}H_{32}BF_2N_3O_2$: C, 71.25; H, 5.98; N, 7.79. Знайдено: C, 71.21; H, 5.86; N, 7.65.

2,2-дифлуоро-4,6-біс[3-(*N*-*н*-децилбензотіазол-2-іліден)пропен-1-іл]-5-ціано-(*2H*)-1,3,2-діоксаборин (2.12): суміш діоксаборину **2.7** (1.0 екв., 0.1 г, 0.6 ммоль), геміціаніну **2.9** (2.17 екв., 0.69 г, 1.3 ммоль) та *N*,*N*-діізопропілетиламіну (2.17 екв., 0.17 г, 1.3 ммоль) у дихлорометані (7 мл) перемішували при к.т. протягом 2 год. Реакційну суміш розбавили етилацетатом (15 мл), осад відфільтрували та очищували хроматографією на силікагелі ($CHCl_3$/MeOH 98:2) з отриманням **2.12** (0.15 г, 0.19 ммоль, 33 %) у вигляді зеленого порошку. ^{1}H ЯМР (400 МГц, $CDCl_3$): δ = 8.00 (ш.т, *J* = 12-13 Гц, 2H), 7.55 (д, *J* = 7.8 Гц, 2H), 7.37 (т, *J* = 7.8 Гц, 2H), 7.23 (т, *J* = 7.7 Гц, 2H), 7.13 (д, *J* = 8.2 Гц, 2H), 6.12 (д, *J* = 13.0 Гц, 2H), 5.86 (ш.д, *J* = 12.9 Гц, 2H), 3.99 (т, *J* = 7.5, Гц, 4H), 1.80 (квін, *J* = 7.3 Гц, 4H), 1.24–1.49 (м, 28H), 0.89 (т, *J* = 6.9 Гц, 6H) м.ч. ^{19}F ЯМР (282 МГц, $CDCl_3$): δ = −146.67 ($^{10}BF_2$, 0.2F), −146.73 ($^{11}BF_2$, 0.8F) м.ч. Розраховано для $C_{44}H_{56}BF_2N_3O_2S_2$: C, 68.47; H, 7.31; N, 5.44. Знайдено: C, 68.40; H, 7.42; N, 5.51.

2,2-дифлуоро-4,6-біс[3-(*N*-*н*-децил-1,2-дигідрохінолін-2-іліден)пропен-1-іл]-5-ціано-(*2H*)-1,3,2-діоксаборин (2.13): суміш діоксаборину **2.8** (1.0 екв., 0.07 г, 0.4 ммоль), геміціаніну **2.10** (2.3 екв., 0.48 г, 0.92 ммоль) та триетиламіну (5.0 екв., 0.202 г, 2.0 ммоль) в ацетонітрилі (5 мл) перемішували при к.т. протягом 2 год. В процесі реакції випав осад, який відфільтрували та очищували хроматографією на силікагелі ($CHCl_3$/MeOH 96:4) з отриманням **2.13** (0.075 г, 0.1 ммоль, 25 %) у вигляді зеленого порошку. ^{1}H ЯМР (400 МГц, $CDCl_3$): δ = 8.33 (м, 2H),

7.50–7.65 (м, 8H), 7.47–7.31 (м, 4H), 6.2 (д, *J* = 12.6 Гц, 2H), 5.8 (д, *J* = 12.6 Гц, 2H), 4.06 (т, *J* = 7.2 Гц, 4H), 1.83 (м, 4H), 1.57–1.30 (м, 28H), 0.89 (кв, *J* = 7.2 Гц, 6H) м.ч. ^{19}F ЯМР (282 МГц, $CDCl_3$): δ = −147.11 ($^{10}BF_2$, 0.2F), −147.17 ($^{11}BF_2$, 0.8F) м.ч. Розраховано для $C_{48}H_{60}BF_2N_3O_2$: C, 75.88; H, 7.96; N, 5.53. Знайдено: C, 75.99; H, 8.10; N, 5.71.

2,2-дифлуоро-4,6-біс[4-(диетиламіно)стирил]-5-ціано-(*2H*)-1,3,2-діоксаборин (2.14): суміш діоксаборину **2.7** (1.0 екв., 0.1 г, 0.6 ммоль) та 4-(діетиламіно)бензальдегіду **1.39** (2.17 екв., 0.2 г, 1.3 ммоль) у оцтовому ангідриді (5 мл) кип'ятили протягом 3 хв. Реакційну суміш охолодили, осад відфільтрували та очищували хроматографією на силікагелі ($CHCl_3$) з отриманням **2.14** (0.08 г, 0.16 ммоль, 28 %) у вигляді зеленого порошку. ^{1}H ЯМР (300 МГц, ДМСО-d_6): δ = 8.04 (д, *J* = 14.6 Гц, 2H), 7.74 (д, *J* = 8.6 Гц, 4H), 6.82 (д, *J* = 8.6 Гц, 4H), 6.78 (д, *J* = 14.6 Гц, 2H), 3.50 (кв, *J* = 7.0 Гц, 8H), 1.15 (т, *J* = 7.0 Гц, 12H) м. ч. ^{13}C ЯМР (101 МГц, ДМСО-d_6): δ = 176.4, 152.1, 150.2, 133.6, 120.8, 115.1, 112.0, 108.5, 86.2, 44.2, 12.3 м.ч. ^{19}F ЯМР (282 МГц, ДМСО-d_6): δ = −142.04 ($^{10}BF_2$, 0.2F), −142.10 ($^{11}BF_2$, 0.8F) м.ч. Розраховано для $C_{28}H_{32}BF_2N_3O_2$: C, 68.44; H, 6.56; N, 8.55. Знайдено: C, 68.53; H, 6.68; N, 8.50.

2,2-дифлуоро-4-метил-6-[2-(феніламіно)вініл]-5-ціано-(*2H*)-1,3,2-діоксаборин (2.15): суміш діоксаборину **2.7** (1.0 екв., 2.0 г, 11.5 ммоль) та етил *N*-фенілформімідату (1.5 екв., 2.45 г, 17.2 ммоль) у хлороформі (15 мл) перемішували при к.т. протягом 1.5 год. В процесі реакції випадав осад, який відфільтрували та промили хлороформом (8 мл) з отриманням **2.15** (2.84 г, 10.3 ммоль, 87 %) у вигляді жовто-оранжевого порошку. ^{1}H ЯМР (400 MHz, ДМСО-d_6): δ = 12.18 (ш.д, *J* = 13.0 Гц, 1H), 8.79 (ш.т, *J* = 12.0 Гц, 1H), 7.42-7.51 (м, 4H), 7.29 (т, *J* = 7.1 Гц, 1H), 5.96 (д, *J* = 11.3 Гц, 1H), 2.40 (с, 3H) м.ч. Розраховано для $C_{13}H_{11}BF_2N_2O_2$: C, 56.56; H, 4.02; N, 10.15. Знайдено: C, 56.44; H, 4.06; N, 10.24.

2,2-дифлуоро-4,6-біс[2-(феніламіно)вініл]-5-ціано-(*2H*)-1,3,2-діоксаборин (2.16): суміш сполуки **2.15** (1.0 екв., 1.14 г, 4.0 ммоль) та етил *N*-фенілформімідату (5.0 екв., 3.0 г, 20 ммоль) нагрівали при 120 °C протягом 1 год. Реакційну суміш охолодили, суспендували у хлороформі (15 мл) та фільтрували

з отриманням **2.16** (1.08 г, 2.8 ммоль, 70 %) у вигляді оранжевого порошку. ^{1}H ЯМР (300 МГц, ДМСО-d_6): δ = 11,26 (д, *J* = 13.7 Гц, 2H), 8.41 (дд, *J* = 13.7, 11.8 Гц, 2H), 7.39 (т, *J* = 7.5 Гц, 4H), 7.32 (д, *J* = 7.8 Гц, 4H), 7.15 (т, *J* = 7.1 Гц, 2H), 5.93 (д, *J* = 11.8 Гц, 2H) м.ч. Розраховано для $C_{20}H_{16}BF_2N_3O_2$: C, 63.35; H, 4.25; N, 11.08. Знайдено: C, 63.15; H, 4.40; N, 11.18.

2,2-дифлуоро-4,6-біс[3-(2,6-ди(*трет*-бутил)піран-4-іліден)пропен-1-іл]-5-ціано-(*2H*)-1,3,2-діоксаборин (2.18): суміш бісгеміціаніну **2.16** (1.0 екв., 0.15 г, 0.30 ммоль), перхлорату 4-метил-2,6-ди-*трет*-бутилпірилію **2.17** (2.2 екв., 0.26 г, 0.86 ммоль), оцтового ангідриду (2.2 екв., 0.09 г, 0.86 ммоль) та триетиламіну (2.3 екв., 0.26 г, 0.89 ммоль) в ацетонітрилі (3 мл) перемішували при к.т. протягом 2 год. В процесі реакції випадав осад, який відфільтрували з отриманням **2.18** (0.105 г, 0.17 ммоль, 38 %) у вигляді зеленого порошку**.** ^{1}H ЯМР (400 МГц, $CDCl_3$): δ = 8.21 (т, *J* = 13.2 Гц, 2H), 6.60 (с, 2H), 6.29 (д, *J* = 13.3 Гц, 2H), 6.05 (с, 2H), 5.81 (д, *J* = 13.1 Гц, 2H), 1.31 (с, 18H), 1.27 (с, 18H) м.ч. Розраховано для $C_{36}H_{46}BF_2NO_4$: C, 71.40; H, 7.66. Знайдено: C, 71.27; H, 7.61.

2,2-дифлуоро-4-[5-(1,3,3-триметиліндолін-2-іліден)пента-1,3-дієн-1-іл]-6-[3-(1,3,3-триметиліндолін-2-іліден)пропен-1-іл]-5-ціано-(*2H*)-1,3,2-діоксаборин (2.20): суміш мероціаніну **2.8** (1.0 екв., 0.36 г, 1.0 ммоль), геміціаніну **2.19** (1.0 екв., 0.43 г, 1.0 ммоль) та триетиламіну (1.2 екв., 0.12 г, 1.2 ммоль) в ацетонітрилі (3 мл) перемішували при к.т. протягом 2 год. В процесі реакції випадав осад, який фільтрували та очищували препаративною тонкошаровою хроматографією на силікагелі ($CHCl_3$) з отриманням **2.20** (0.16 г, 0.28 ммоль, 28 %) у вигляді бронзового порошку. ^{1}H ЯМР (300 МГц, ДМСО-d_6): δ = 8.20 (т, *J* = 13.4 Гц, 1H), 7.96 (т, *J* = 13.2 Гц, 1H), 7.92 (т, *J* = 13.2 Гц, 1H), 7.53 (д, *J* = 7.3 Гц, 1H), 7.45 (д, *J* = 7.4 Гц, 1H), 7.37 (т, *J* = 7.6 Гц, 1H), 7.25–7.33 (м, 2H), 7.12–7.22 (м, 2H), 7.07 (т, *J* = 7.4 Гц, 1H), 6.40 (т, *J* = 13.7 Гц, 1H), 6.26 (д, *J* = 13.7 Гц, 1H), 6.16 (д, *J* = 12.9 Гц, 1H), 6.08 (д, *J* = 13.6 Гц, 1H), 5.92 (д, *J* = 12.9 Гц, 1H), 3.52 (с, 3 H), 3.41 (с, 3 H), 1.59 (с, 12 H) м.ч. ^{13}C ЯМР (101 MHz, ДМСО-d_6): δ = 172.1, 171.8(3), 171.7(9), 168.1, 150.2, 149.2, 145.6, 143.4, 143.0, 140.2, 140.1, 128.3, 128.0, 123.9, 122.9, 122.7, 122.1, 122.0, 116.9, 110.3, 109.9, 109.2, 107.6, 100.2, 99.6, 83.0, 48.1,

47.4, 30.7, 30.1, 27.9, 27.3 м.ч. ^{19}F ЯМР (282 МГц, ДМСО-d_6): δ = −143.33 ($^{10}BF_2$, 0.2F), −143.39 ($^{11}BF_2$, 0.8F) м.ч. Розраховано для $C_{34}H_{34}BF_2N_3O_2$: C, 72.22; H, 6.06; N, 7.43. Знайдено: C, 72.18; H, 5.95; N, 7.60.

2,2-дифлуоро-4,6-біс[5-(1,3,3-триметиліндолін-2-іліден)пента-1,3-дієн-1-іл]-5-ціано-(*2H*)-1,3,2-діоксаборин (2.21): суміш діоксаборину **2.7** (1.0 екв., 0.1 г, 0.57 ммоль), геміціаніну **2.19** (2.2 екв., 0.54 г, 1.26 ммоль) та *N,N*-діізопропілетиламіну (2.8 екв., 0.2 г, 1.6 ммоль) у ДХМ (4 мл) перемішували при к.т. протягом 2 год. В процесі реакції випадав осад, який відфільтрували та очищували препаративною тонкошаровою хроматографією на силікагелі ($CHCl_3$/MeOH 97:3) з отриманням **2.21** (0.08 г, 0.14 ммоль, 24 %) у вигляді чорного порошку. ^{1}H ЯМР (300 МГц, ДМСО-d_6): δ = 7.95 (т, *J* = 13.0 Гц, 4H), 7.46 (д, *J* = 7.4 Гц, 2H), 7.31 (т, *J* = 7.7 Гц, 2H), 7.19 (д, *J* = 7.9 Гц, 2H), 7.09 (т, *J* = 7.4 Гц, 2H), 6.42 (т, *J* = 12.8 Гц, 2H), 6.06 (д, *J* = 13.4 Гц, 2H), 5.96 (д, *J* = 13.1 Гц, 2H), 3.43 (с, 6H), 1.59 (с, 12H) м.ч. ^{13}C ЯМР (101 МГц, ДМСО-d_6): δ = 175.3, 166.7, 151.6, 147.7, 143.6, 139.9, 128.1, 122.9, 122.6, 121.9, 116.8, 112.8, 108.0, 99.0, 86.3, 47.5, 29.8, 28.2 м.ч. Розраховано для $C_{36}H_{36}BF_2N_3O_2$: C, 73.10; H, 6.13; N, 7.10. Знайдено: C, 73.15; H, 6.04; N, 7.24.

6.4. Експериментальна частина до РОЗДІЛУ 3

Аніонно-мероціаніновий барвник 3.5: суміш мероціаніну **2.8** (1.0 екв., 0.36 г, 1.0 ммоль), 2-(етоксиметилен)малононітрилу **3.2** (2.0 екв., 0.24 ммоль, 2.0 ммоль), оцтового ангідриду (3.0 екв., 0.31 г, 3.0 ммоль) та триетиламіну (3.0 екв., 0.30 г, 3.0 ммоль) в ацетонітрилі (6 мл) перемішували при к.т. протягом 3 год. Розчинник випарили у вакуумі, залишок розчинили в гарячому ізопропанолі (8 мл) і до розчину додали 0.3 М метанольний розчин тетраетиламоній йодиду (5 мл). Суміш охолодили, осад відфільтрували, промили ізопропанолом (5 мл) і водою (8 мл) з отриманням **3.5** (0.18 г, 0.32 ммоль, 32 %) у вигляді темно-жовтого порошку. ^{1}H ЯМР (400 МГц; ДМСО-d_6): δ = 8.04 (т, *J* = 13.4 Гц, 1H), 7.72 (д, *J* = 12.9 Гц, 1H), 7.44 (д, *J* = 7.5 Гц, 1H), 7.29 (т, *J* = 7.6 Гц, 1H), 7.12 (д, *J* = 7.8 Гц, 1H), 7.05 (т, *J* = 7.4 Гц, 1H), 6.12 (д, *J* = 13.4 Гц, 1H), 5.99 (д, *J* = 13.4 Гц, 1H), 5.67

(д, J = 12.9 Гц, 1H), 3.37 (с, 3H), 3.20 (кв, J = 7.3 Гц, 8H), 1.56 (с, 6H), 1.16 (т, J = 7.3 Гц, 12H) м.ч. $^{13}C\{^1H\}$ ЯМР (126 МГц; ДМСО-d_6): δ = 173.3, 170.0, 168.8, 152.1, 143.9, 143.1, 139.9, 128.5, 122.9, 122.4, 118.8, 117.8, 116.9, 109.7, 109.4, 97.5, 97.1, 80.4, 57.1, 51.9, 47.5, 30.3, 28.6, 7.5 м. ч. ^{19}F ЯМР (470 МГц; ДМСО-d_6): δ = −143.71 ($^{10}BF_2$, 0.2F), −143.77 ($^{11}BF_2$, 0.8F) м.ч. ІЧ (таблетка KBr): ν_{max}/см$^{-1}$ 2203с (CN). Розраховано для $C_{31}H_{38}BF_2N_5O_2$: C, 66.31; H, 6.82; N, 12.47. Знайдено: C, 66.49; H, 6.95; N, 12.38.

Аніонно-мероціаніновий барвник 3.6: суміш мероціаніну **2.8** (1.0 екв., 0.36 г, 1.0 ммоль), 5-(етоксиметилен)-1,3-диметилбарбітурової кислоти **3.3** (2.0 екв., 0.42 г, 2.0 ммоль), оцтового ангідриду (3.0 екв., 0.31 г, 3.0 ммоль) та триетиламіну (3.0 екв., 0.30 г, 3.0 ммоль) в ацетонітрилі (6 мл) перемішували при к. т. протягом 16 год. В процесі реакції випав осад, який відфільтрували та промили ацетонітрилом (5 мл) з отриманням **3.6** (0.32 г, 0.51 ммоль, 52 %) у вигляді зеленого порошку. ^1H ЯМР (400 МГц; ДМСО-d_6): δ = 8.84 (ш.с, 1H), 8.37 (д, J = 13.9 Гц, 1H), 8.10 (т, J = 13.7 Гц, 1H), 7.45 (д, J = 7.6 Гц, 1H), 7.37–7.24 (м, 2H), 7.14 (д, J = 8.2 Гц, 1H), 7.08 (т, J = 7.4 Гц, 1H), 6.16 (д, J = 13.2 Гц, 1H), 6.04 (д, J = 13.7 Гц, 1H), 3.40 (с, 3H), 3.17 (с, 3H), 3.15 (с, 3H), 3.09 (кв, J = 7.4 Гц, 6H), 1.58 (с, 6H), 1.17 (т, J = 7.2 Гц, 9H) м.ч. $^{13}C\{^1H\}$ ЯМР (101 МГц; ДМСО-d_6): δ = 174.5, 173.5, 169.6, 163.5, 162.6, 152.3, 147.5, 144.0, 143.8, 140.2, 128.6, 123.2, 122.4, 117.8, 109.7, 109.5, 102.7, 98.1, 98.0, 82.3, 47.8, 46.3, 30.4, 28.6, 28.2, 27.5, 9.1 м.ч. ^{19}F ЯМР (376 МГц; ДМСО-d_6): δ = −143.70 ($^{10}BF_2$, 0.2F), −143.76 ($^{11}BF_2$, 0.8F) м.ч. ІЧ (таблетка KBr): ν_{max}/см$^{-1}$ 2211ср (CN). Розраховано для $C_{32}H_{40}BF_2N_5O_5$: C, 61.64; H, 6.47; N, 11.23. Знайдено: C, 61.75; H, 6.39; N, 11.32.

Аніонно-мероціаніновий барвник 3.6а: 1 М розчин тетра-*н*-бутиламоній йодиду у суміші MeCN/H_2O 1:1 (3 мл) додали до гарячого розчину барвника **3.6** (0.19 г, 0.3 ммоль) у MeCN/H_2O 1:1 (15 мл). При охолодженні до к.т., суміш розтирали допоки не суспендувався осад. Цей осад відфільтрували, промили з MeCN/H_2O 1:1 (16 мл) та діетиловим етером (10 мл) з отриманням **3.6а** (0.19, 0.25 ммоль, 83 %) у вигляді зеленого порошку. ^1H ЯМР (400 МГц; ДМСО-d_6): δ = 8.37 (д, J = 13.7 Гц, 1H), 8.10 (т, J = 13.7 Гц, 1H), 7.46 (д, J = 6.8 Гц, 1H), 7.36–7.24 (м,

2H), 7.15 (д, J = 7.8 Гц, 1H), 7.08 (т, J = 7.6 Гц, 1H), 6.16 (д, J = 13.7 Гц, 1H), 6.04 (д, J = 13.7 Гц, 1H), 3.40 (с, 3H), 3.21–3.10 (м, 14H), 1.64–1.48 (м, 14H), 1.30 (скт, J = 7.2 Гц, 8H), 0.93 (т, J = 7.3 Гц, 12H) м.ч. $^{13}C\{^1H\}$ ЯМР (76 МГц; ДМСО-d_6): δ = 174.5, 173.5, 169.5, 163.5, 162.6, 152.2, 147.6, 143.9, 143.8, 140.1, 128.5, 123.1, 122.4, 117.7, 109.6, 109.5, 102.7, 98.1, 97.9, 82.3, 58.0, 47.7, 30.4, 28.6, 28.1, 27.4, 23.5, 19.7, 13.9 м.ч. ^{19}F ЯМР (376 МГц; ДМСО-d_6): δ = −143.77 ($^{10}BF_2$, 0.2F), −143.83 ($^{11}BF_2$, 0.8F) м.ч. ІЧ (таблетка KBr): ν_{max}/см$^{-1}$ 2207ср (CN). Розраховано для $C_{32}H_{40}BF_2N_5O_5$: C, 66.05; H, 7.92; N, 9.17. Знайдено: C, 66.21; H, 7.78; N, 9.31.

Аніонно-мероціаніновий барвник 3.7: суміш мероціаніну **2.8** (1.0 екв., 0.36 г, 1.0 ммоль), 5-(етоксиметилен)-1,3-діетил-2-тіобарбітурової кислоти **3.4** (2.0 екв., 0.46 г, 2.0 ммоль), оцтового ангідриду (3 екв., 0.31 г, 3.0 ммоль) та триетиламіну (3.0 екв., 0.30 г, 3.0 ммоль) в ацетонітрилі (6 мл) перемішували при к.т. протягом 1 год. Розчинник випарили у вакуумі і залишок розтерли в діетиловому етері. Осад відфільтрували і промили бензолом з отриманням **3.7** (0.49 г, 0.73 ммоль, 73 %) у вигляді синього порошку. ^1H ЯМР (400 МГц; ДМСО-d_6): δ = 8.87 (с, 1H), 8.30 (д, J = 14.2 Гц, 1H), 8.18 (т, J = 13.5 Гц, 1H), 7.54–7.41 (м, 2H), 7.33 (т, J = 7.7 Гц, 1H), 7.21 (д, J = 8.1 Гц, 1H), 7.13 (т, J = 7.4 Гц, 1H), 6.16 (д, J = 13.5 Гц, 2H), 4.42 (кв, J = 7.1 Гц, 4H), 3.47 (с, 3H), 3.09 (кв, J = 8.2 Гц, 6H), 1.59 (с, 6H), 1.17 (т, J = 6.9 Гц, 15H) м.ч. $^{13}C\{^1H\}$ ЯМР (126 МГц; ДМСО-d_6): δ = 177.4, 175.9, 173.6, 171.3, 161.6, 160.3, 146.6, 145.7, 143.6, 140.4, 128.6, 123.8, 122.5, 117.5, 110.2, 108.6, 105.8, 99.0, 98.3, 82.9, 48.3, 46.3, 42.6, 42.2, 30.7, 28.5, 13.0, 9.1 м.ч. ^{19}F ЯМР (376 МГц; ДМСО-d_6): δ = −143.57 ($^{10}BF_2$, 0.2F), −143.63 ($^{11}BF_2$, 0.8F) м.ч. ІЧ (таблетка KBr): ν_{max}/см$^{-1}$ 2211сл (CN). Розраховано для $C_{34}H_{44}BF_2N_5O_4S$: C, 61.17; H, 6.64; N, 10.49. Знайдено: C, 61.14; H, 6.75; N, 10.55.

Аніонно-мероціаніновий барвник 3.8: суміш мероціаніну **2.8** (1.0 екв., 0.36 г, 1.0 ммоль), геміціаніну **1.78** (1.0 екв., 0.43 г., 1.0 ммоль), оцтового ангідриду (3.0 екв., 0.31 г, 3.0 ммоль) і триетиламіну (3.0 екв., 0.30 г, 3.0 ммоль) в ацетонітрилі (6 мл) перемішували при к.т. протягом 16 год. В процесі реакції випав осад, який відфільтрували та промили ацетонітрилом (5 мл) з отриманням **3.8** (0.28 г, 0.35 ммоль, 35 %) у вигляді зеленого порошку. ^1H ЯМР (400 МГц; ДМСО-d_6): δ

= 8.84 (ш. с, 1H), 8.32 (т, *J* = 13.5 Гц, 1H), 8.20 (т, *J* = 13.5 Гц, 1H), 7.70 (д, *J* = 9.3 Гц, 1H), 7.52 (д, *J* = 7.6 Гц, 1H), 7.35 (т, *J* = 7.7 Гц, 1H), 7.26 (д, *J* = 7.0 Гц, 1H), 7.16 (т, *J* = 7.6 Гц, 1H), 7.04 (д, *J* = 13.0 Гц, 1H), 6.77 (д, *J* = 9.2 Гц, 1H), 6.49 (с, 1H), 6.23 (д, *J* = 13.8 Гц, 1H), 6.16 (д, *J* = 13.0 Гц, 1H), 6.04 (д, *J* = 13.8 Гц, 1H), 3.54–3.43 (м, 7H), 3.07 (кв, *J* = 7.3 Гц, 6H), 1.59 (с, 6H), 1.23–1.08 (м, 15H) м.ч. $^{13}C\{^1H\}$ ЯМР (101 МГц; ДМСО-d_6): δ = 173.6, 172.9, 171.9, 168.7, 167.0, 159.9, 156.7, 153.3, 146.5, 146.0, 143.6, 140.6, 128.8, 126.6, 124.2, 122.6, 117.4, 110.6, 110.0, 108.3, 108.0, 105.3, 103.4, 99.7, 96.3, 94.5, 82.9, 48.5, 46.3, 44.8, 31.0, 28.4, 12.8, 9.1 м.ч. ^{19}F ЯМР (376 МГц; ДМСО-d_6): δ = −143.76 ($^{10}BF_2$, 0.2F), −143.82 ($^{11}BF_2$, 0.8F), −144.06 ($^{10}BF_2$, 0.2F), −144.12 ($^{11}BF_2$, 0.8F) м.ч. ІЧ (таблетка KBr): ν_{max}/см$^{-1}$ 2208сл (CN). Розраховано для $C_{41}H_{48}B_2F_4N_4O_6$: C, 62.30; H, 6.12; N, 7.09. Знайдено: C, 62.39; H, 6.23; N, 7.01.

Геміціанін 3.10: суміш мероціаніну **2.8** (1.0 екв., 1.78 г, 5.0 ммоль), гідрохлориду діанілу малонового діальдегіду **3.11** (1.1 екв., 1.42 г, 5.5 ммоль), оцтового ангідриду (1.1 екв., 0.56 г, 5.5 ммоль) та триетиламіну (1.1 екв., 0.56 г, 5.5 ммоль) в ацетонітрилі (20 мл) перемішували при к.т. протягом 16 год. В процесі реакції випадав осад, який відфільтрували та промили ацетонітрилом (10 мл) з отриманням **3.9** (1.69 г, 3.2 ммоль, 64 %) у вигляді темно-зеленого порошку. Отриманий продукт використовувався в подальших реакціях без додаткової очистки. ^1H ЯМР (400 МГц; $CDCl_3$): δ = 8.50 (т, *J* = 13.4 Гц, 1H), 8.17 (д, *J* = 14.2 Гц, 1H), 7.72 (дд, *J* = 11.7, 14.2 Гц, 1H), 7.63–7.51 (м, 3H), 7.41–7.33 (м, 2H), 7.26–7.19 (м, 3H), 7.04 (д, *J* = 7.8 Гц, 1H), 6.30 (д, *J* = 14.2 Гц, 1H), 6.20 (д, *J* = 13.2 Гц, 1H), 5.91 (д, *J* = 13.7 Гц, 1H), 5.26 (дд, *J* = 12.2, 13.7 Гц, 1H), 3.49 (с, 3H), 1.95 (с, 3H), 1.67 (с, 6H) м.ч. ^{19}F ЯМР (376 МГц; $CDCl_3$): δ = −145.90 ($^{10}BF_2$, 0.2F), −145.96 ($^{11}BF_2$, 0.8F) м.ч. ІЧ (таблетка KBr): ν_{max}/см$^{-1}$ 2208ср (CN). λ^a_{max}(MeCN) = 617 нм. Розраховано для $C_{30}H_{28}BF_2N_3O_3$: C, 68.32; H, 5.35; N, 7.97. Знайдено: C, 68.51; H, 5.42; N, 7.91.

Аніонно-мероціаніновий барвник 3.12: суміш геміціаніну **3.10** (1.0 екв., 0.53 г, 1.0 ммоль), малононітрилу (1.1 екв., 0.07 г, 1.1 ммоль) та триетиламіну (10 екв., 1.0 г, 10 ммоль) в ацетонітрилі (10 мл) перемішували при к.т. протягом 1

год. Розчинник випарили у вакуумі, залишок розчинили в метанолі (10 мл) і до розчину додали 0.3 М метанольний розчин тетраетиламоній йодиду (4 мл). Новоутворений осад відфільтрували та очистили препаративною тонкошаровою хроматографією на силікагелі ($CHCl_3$/MeOH 19:1) з отриманням **3.12** (0.15 г, 0.26 ммоль, 26 %) у вигляді зеленого порошку. ^{1}H ЯМР (400 МГц; ДМСО-d_6): δ = 7.97 (т, *J* = 13.3 Гц, 1H), 7.75–7.61 (м, 2H), 7.42 (д, *J* = 7.4 Гц, 1H), 7.27 (т, *J* = 7.7 Гц, 1H), 7.08 (д, *J* = 8.0 Гц, 1H), 7.03 (т, *J* = 7.4 Гц, 1H), 6.22–6.08 (м, 2H), 5.94 (д, *J* = 13.3 Гц, 1H), 5.68 (д, *J* = 12.6 Гц, 1H), 3.20 (кв, *J* = 7.1 Гц, 8H), 1.56 (с, 6H), 1.16 (т, *J* = 7.1 Гц, 12H) м.ч. ^{13}C{^{1}H} ЯМР (126 МГц; ДМСО-d_6): δ = 171.5, 168.1, 167.3, 158.6, 149.5, 143.6, 141.3, 139.4, 128.1, 122.1, 121.9, 118.3, 117.5, 116.2, 114.1, 110.0, 108.7, 101.9, 96.9, 81.4, 59.8, 51.4, 46.8, 29.7, 28.1, 7.0 м.ч. ^{19}F ЯМР (376 МГц; ДМСО-d_6): δ = −144.09 ($^{10}BF_2$, 0.2F), −144.15 ($^{11}BF_2$, 0.8F) м.ч. ІЧ (таблетка KBr): ν_{max}/см$^{-1}$ 2198с (CN), ν_{max}/см$^{-1}$ 2176сл (CN), Розраховано для $C_{33}H_{40}BF_2N_5O_2$: C, 67.46; H, 6.86; N, 11.92. Знайдено: C, 67.61; H, 6.92; N, 11.76.

Аніонно-мероціаніновий барвник 3.13: суміш геміціаніну **3.10** (1.0 екв., 0.53 г, 1.0 ммоль), 1,3-диметилбарбітурової кислоти (1.1 екв., 0.31 г, 1.1 ммоль) та триетиламіну (10 екв., 1.0 г, 10 ммоль) в ацетонітрилі (10 мл) перемішували при к.т. протягом 16 год. Розчинник випарили у вакуумі і залишок розтерли з етанолом (15 мл). Диспергований осад відфільтрували, розчинили у теплому метанолі (8 мл) та додали до новоутвореного розчину 0.3 М метанольний розчин тетраетиламоній йодиду (5 мл). Утворений осад відфільтрували з отриманням **3.13** (0.14 г, 0.21 ммоль, 21 %) у вигляді зеленого порошку. ^{1}H ЯМР (400 МГц; ДМСО-d_6): δ = 8.07 (т, *J* = 13.3 Гц, 1H), 7.80–7.63 (м, 2H), 7.60–7.41 (м, 2H), 7.31 (т, *J* = 7.7 Гц, 1H), 7.16 (д, *J* = 7.9 Гц, 1H), 7.08 (т, *J* = 7.3 Гц, 1H), 6.14 (д, *J* = 13.3 Гц, 1H), 6.07 (д, *J* = 13.3 Гц, 1H), 5.86 (д, *J* = 12.8 Гц, 1H), 3.42 (с, 3H), 3.24–3.12 (м, 12H), 1.57 (с, 6H), 1.22–1.10 (м, 12H) м.ч. ^{19}F ЯМР (376 МГц; ДМСО-d_6): δ = −143.86 ($^{10}BF_2$, 0.2F), −143.93 ($^{11}BF_2$, 0.8F) м.ч. ІЧ (таблетка KBr): ν_{max}/см$^{-1}$ 2208сл (CN). Розраховано для $C_{36}H_{46}BF_2N_5O_5$: C, 63.81; H, 6.84; N, 10.34. Знайдено: C, 63.89; H, 6.93; N, 10.50.

Аніонно-мероціаніновий барвник 3.14: суміш геміціаніну **3.10** (1.0 екв., 0.53 г, 1.0 ммоль), 1,3-диетил-2-тіобарбітурової кислоти (1.5 екв., 0.30 г, 1.5 ммоль) та триетиламіну (10 екв., 1.0 г, 10 ммоль) в ацетонітрилі (10 мл) перемішували при к.т. протягом 16 год. Розчинник випарили у вакуумі, залишок розчинили в ізопропанолі (10 мл) і розчин відстоювали в холодильнику протягом 2 год. Далі, утворений осад фільтрували, промили ізопропанолом (5 мл) і очистили за допомогою препаративної тонкошарової хроматографії на силікагелі ($CHCl_3$/MeOH 19:1) з отриманням **3.14** (0.11 г, 0.16 ммоль, 16 %) у вигляді зеленого порошку. ^{1}H ЯМР (300 МГц; ДМСО-d_6): δ = 8.87 (ш.с, 1H), 8.20 (т, *J* = 13.4 Гц, 1H), 7.74–7.56 (м, 3H), 7.52 (д, *J* = 7.3 Гц, 1H), 7.36 (т, *J* = 8.2 Гц, 1H), 7.27 (д, *J* = 7.9 Гц, 1H), 7.17 (т, *J* = 7.4 Гц, 1H), 6.26 (д, *J* = 13.4 Гц, 1H), 6.15 (д, *J* = 13.4 Гц, 1H), 6.06 (д, *J* = 12.4 Гц, 1H), 4.42 (кв, *J* = 6.9 Гц, 4H), 3.51 (с, 3H), 3.16–3.03 (м, 6H), 1.59 (с, 6H), 1.23–1.10 (м, 15H) м.ч. ^{13}C{^{1}H} ЯМР (76 МГц; ДМСО-d_6): δ = 176.8, 173.1, 172.6, 172.1, 160.5, 153.8, 150.2, 146.1, 143.5, 140.6, 128.7, 124.2, 122.6, 119.8, 117.3, 110.6, 109.4, 108.2, 99.9, 98.5, 83.2, 48.5, 46.2, 42.3, 31.1, 28.4, 13.0, 9.1 м.ч. ^{19}F ЯМР (376 МГц, ДМСО-d_6): δ = −143.51 ($^{10}BF_2$, 0.2F), −143.58 ($^{11}BF_2$, 0.8F) м.ч. ІЧ (таблетка KBr): ν_{max}/см$^{-1}$ 2210сл (CN). Розраховано для $C_{36}H_{46}BF_2N_5O_4S$: C, 62.33; H, 6.68; N, 10.10. Знайдено: C, 62.48; H, 6.76; N, 10.23.

Геміціанін 3.20: суміш перхлорату 1-*н*-пропіл-2,3,3-триметил-(*3H*)-індолію **3.18** (1.0 екв., 1.51 г, 5.0 ммоль), діанілу малонового діальдегіду (1.06 екв., 1.37 г, 5.3 ммоль) і оцтової кислоти (1.5 мл) у оцтовому ангідриді (5 мл) перемішували при 120 °C протягом 1 год. Далі, реакційну суміш охолодили, розбавили водою (30 мл) і розтирали допоки не утворився дрібнодисперсний осад. Цей осад відфільтрували і промили ізопропанолом з отриманням **3.20** (1.44 г, 3.0 ммоль, 61 %) у вигляді коричневого порошку. Отриманий продукт використовувався в подальших реакціях без додаткової очистки. ^{1}H ЯМР (400 МГц; ДМСО-d_6): δ = 8.93 (д, *J* = 13.2 Гц, 1H), 8.55 (дд, *J* = 11.5, 14.9 Гц, 1H), 7.79 (д, *J* = 7.3 Гц, 2H), 7.76 (д, *J* = 7.3 Гц, 2H), 7.69–7.62 (м, 2H), 7.60 (д, *J* = 6.8 Гц, 1H), 7.52 (т, *J* = 7.6 Гц, 2H), 7.46 (д, *J* = 7.3 Гц, 2H), 6.92 (д, *J* = 15.1 Гц, 1H), 5.56 (т, *J* = 12.2 Гц, 1H), 4.27 (т, *J* = 7.1 Гц, 2H), 2.03 (с, 3H), 1.70 (с, 8H), 0.89 (т, *J* = 7.3 Гц, 3H) м.ч.

$^{13}C\{^1H\}$ ЯМР (76 МГц; ДМСО-d_6): δ = 181.1, 170.1, 157.9, 148.5, 143.5, 143.5, 141.3, 138.3, 130.9, 130.1, 129.3, 128.9, 128.6, 123.3, 119.4, 114.7, 113.2, 111.6, 51.7, 47.1, 26.5, 23.6, 21.7, 11.1 м.ч. Розраховано для $C_{25}H_{29}ClN_2O_5$: C, 63.49; H, 6.18; N, 5.92. Знайдено C, 63.54; H, 6.23; N, 5.80.

Геміціанін 3.21 був синтезований аналогічно до **3.20.** Продукт **3.21** (1.39 г, 2.85 ммоль, 57 %) було отримано у вигляді коричневого порошку. ^1H ЯМР (400 МГц; ДМСО-d_6): δ = 8.91 (д, *J* = 13.2 Гц, 1H), 8.54 (дд, *J* = 11.5, 14.9 Гц, 1H), 7.79 (д, *J* = 7.3 Гц, 1H), 7.73 (д, *J* = 7.8 Гц, 1H), 7.68–7.62 (м, 2H), 7.60 (д, *J* = 6.8 Гц, 1H), 7.52 (т, *J* = 7.8 Гц, 2H), 7.46 (д, *J* = 7.3 Гц, 2H), 6.90 (д, *J* = 14.6 Гц, 1H), 5.56 (т, *J* = 12.2 Гц, 1H), 4.29 (т, *J* = 7.3 Гц, 2H), 2.04 (с, 6H), 1.70 (с, 6H), 1.62 (квін, *J* = 7.8 Гц, 2H), 1.32 (скт, *J* = 7.3 Гц, 2H), 0.86 (т, *J* = 7.1 Гц, 3H) м.ч. $^{13}C\{^1H\}$ ЯМР (76 МГц; ДМСО-d_6): δ = 180.9, 170.2, 157.9, 148.5, 143.5, 141.2, 138.3, 130.9, 130.1, 129.3, 128.9, 128.6, 123.3, 119.3, 114.6, 113.2, 111.6, 51.7, 45.8, 30.4, 26.4, 23.7, 19.7, 14.1 м.ч. Розраховано для $C_{26}H_{31}ClN_2O_5$: C, 64.12; H, 6.42; N, 5.75. Знайдено C, 64.30; H, 6.34; N, 5.81.

Мероціанін 3.22: суміш геміціаніну **3.20** (1.0 екв., 1.42 г, 3.0 ммоль), 5-ціано-2,2-дифлуоро-4,6-диметил-1,3,2-діоксаборину **2.8** (1.3 екв., 0.67 г, 3.9 ммоль) і *N*-метилморфоліну (1.5 екв., 0.46 г, 4.5 ммоль) в ацетонітрилі (40 мл) перемішували при к.т. протягом 1 год. Дві додаткові порції діоксаборину **2.8** (0.3 екв., 0.16 г, 0.9 ммоль) та *N*-метилморфоліну (0.4 екв., 0.46 г, 4.5 ммоль) додавали до реакційної суміші з інтервалом в одну годину. Далі розчинник випарили у вакуумі, залишок розтерли з гарячою сумішшю MeOH/MeCN 9:2 (15 мл), теплу суспензію відфільтрували з отриманням **3.22** (0.66 г, 1.6 ммоль, 54 %) у вигляді синього порошку. Отриманий продукт використовувався в подальших реакціях без додаткової очистки. ^1H ЯМР (400 МГц; ДМСО-d_6): δ = 8.32 (т, *J* = 12.9 Гц, 1H), 8.12 (т, *J* = 12.9 Гц, 1H), 7.66 (д, *J* = 6.8 Гц, 1H), 7.55 (д, *J* = 7.8 Гц, 1H), 7.45 (т, *J* = 7.8 Гц, 1H), 7.34 (т, *J* = 7.3 Гц, 1H), 6.58 (т, *J* = 13.2 Гц, 1H), 6.56 (д, *J* = 14.2 Гц, 1H), 5.72 (д, *J* = 12.2 Гц, 1H), 4.17 (т, *J* = 6.8 Гц, 2H), 2.28 (с, 3H), 1.76 (скт, *J* = 6.8 Гц, 1H), 1.66 (с, 6H), 0.95 (т, *J* = 7.3 Гц, 3H) м.ч. ^{19}F ЯМР (470 МГц; ДМСО-d_6): δ = −142.68 ($^{10}BF_2$, 0.2F), −142.74 ($^{11}BF_2$, 0.8F) м.ч. ІЧ (таблетка KBr): ν_{max}/см$^{-1}$ 2219сл

(CN). λ^{a}_{max}(MeCN) = 627 нм. Розраховано для $C_{23}H_{25}BF_2N_2O_2$: C, 67.33; H, 6.14; N, 6.83%. Знайдено C, 67.25; H, 6.01; N, 6.99.

Мероціанін 3.23 був синтезований аналогічно до **3.22** із геміціаніну **3.21** (1.0 екв., 1.46 г, 3.0 ммоль). Продукт **3.21** (0.62 г, 1.46 ммоль, 49 %) було отримано у вигляді синього порошку. ^{1}H ЯМР (400 МГц; ДМСО-d_6): δ = 8.33 (т, *J* = 13.1 Гц, 1H), 8.13 (т, *J* = 13.1 Гц, 1H), 7.66 (д, *J* = 7.5 Гц, 1H), 7.53 (д, *J* = 8.4 Гц, 1H), 7.45 (т, *J* = 7.5 Гц, 1H), 7.34 (т, *J* = 7.5 Гц, 1H), 6.61 (т, *J* = 13.1 Гц, 1H), 6.53 (д, *J* = 14.9 Гц, 1H), 5.73 (д, *J* = 13.1 Гц, 1H), 4.19 (т, *J* = 7.0 Гц, 2H), 2.28 (с, 3H), 1.70 (квін, *J* = 8.4 Гц, 2H), 1.66 (с, 6H), 1.39 (скт, *J* = 7.5 Гц, 2H), 0.92 (т, *J* = 7.5 Гц, 3H) м.ч. ^{19}F ЯМР (470 МГц; ДМСО-d_6): δ = −142.68 ($^{10}BF_2$, 0.2F), −142.74 ($^{11}BF_2$, 0.8F) м.ч. ІЧ (таблетка KBr): ν_{max}/см$^{-1}$ 2218сл (CN). λ^{a}_{max}(MeCN) = 627 нм. Розраховано для $C_{24}H_{27}BF_2N_2O_2$: C, 67.94; H, 6.41; N, 6.60. Знайдено C, 68.07; H, 6.53; N, 6.68.

Аніонно-мероціаніновий барвник 3.24: суміш мероціаніну **3.22** (1.0 екв., 0.42 г, 1.0 ммоль), 2-(етоксиметилен)малононітрилу **3.2** (1.2 екв., 0.15 г, 1.2 ммоль), оцтового ангідриду (3.0 екв., 0.39 г, 3.0 ммоль) та триетиламіну (3.0 екв., 0.39 г, 3.0 ммоль) у ДМФА (2 мл) перемішували при к.т. протягом 1 год. Далі реакційну суміш розбавили водою (15 мл) і розтирали до утворення дрібнодисперсного осаду. Цей осад відфільтрували, промили ізопропанолом (8 мл), хлороформом (8 мл) та перекристалізували з метанолу з отриманням **3.24** (0.19 г, 0.32 ммоль, 32 %) у вигляді темно-синього порошку. ^{1}H ЯМР (400 МГц; ДМСО-d_6): δ = 8.84 (ш. с, 1H), 7.86–7.65 (м, 3H), 7.37 (д, *J* = 7.4 Гц, 1H), 7.22 (т, *J* = 7.6 Гц, 1H), 7.01 (д, *J* = 8.1 Гц, 1H), 6.96 (т, *J* = 7.4 Гц, 1H), 6.31 (т, *J* = 12.8 Гц, 1H), 6.10 (д, *J* = 14.1 Гц, 1H), 5.76 (д, *J* = 12.8 Гц, 1H), 5.68 (д, *J* = 12.8 Гц, 1H), 3.76 (т, *J* = 7.1 Гц, 2H), 3.16–3.04 (м, 6H), 1.71–1.60 (м, 2H), 1.56 (с, 6H), 1.17 (т, *J* = 7.3 Гц, 9H), 0.91 (т, *J* = 7.3 Гц, 3H) м.ч. ^{13}C{^{1}H} ЯМР (76 МГц; ДМСО-d_6): δ = 173.3, 169.5, 164.4, 152.5, 148.1, 145.7, 143.9, 140.0, 128.3, 122.8, 122.3, 121.8, 118.5, 117.4, 116.5, 112.6, 108.7, 98.6, 97.3, 81.9, 58.7, 47.1, 46.4, 43.8, 28.2, 20.1, 11.5, 9.1 м.ч. ^{19}F ЯМР (470 МГц, ДМСО-d_6): δ = −143.78 ($^{10}BF_2$, 0.2F), −143.84 ($^{11}BF_2$, 0.8F) м.ч. ІЧ (таблетка KBr): ν_{max}/см$^{-1}$ 2208ср (CN), 2187ср (CN). Розраховано для $C_{34}H_{42}BF_2N_5O_2$: C, 67.89; H, 7.04; N, 11.64. Знайдено C, 67.97; H, 7.12; N, 11.71.

Аніонно-мероціаніновий барвник 3.25: суміш мероціаніну **3.23** (1.0 екв., 0.42 г, 1.0 ммоль), 5-етоксиметилен-1,3-диметилбарбітурової кислоти **3.3** (1.2 екв., 0.25 г, 1.2 ммоль), оцтового ангідриду (8.0 екв., 0.82 г, 8.0 ммоль) та *N*,*N*-діізопропілетиламіну (3.0 екв., 0.39 г, 3.0 ммоль) перемішували в ацетонітрилі (8 мл) при к.т. протягом 16 год. Розчинник випарили у вакуумі і залишок розтерли із гарячим метанолом (10 мл). Суспензію охолодили, осад відфільтрували і промили теплим метанолом (5 мл) з отриманням **3.25** (0.31 г, 0. 43 ммоль, 43 %) у вигляді зеленого порошку. ^{1}H ЯМР (500 МГц; ДМСО-d_6): δ = 8.40 (д, *J* = 13.8 Гц, 1H), 8.16 (ш. s, 1H), 7.84 (т, *J* = 13.0 Гц, 1H), 7.76 (т, *J* = 13.1 Гц, 1H), 7.37 (д, *J* = 7.5 Гц, 1H), 7.33 (д, *J* = 13.8 Гц, 1H), 7.22 (т, *J* = 7.7 Гц, 1H), 7.05–6.90 (м, 2H), 6.34 (т, *J* = 13.1 Гц, 1H), 6.13 (д, *J* = 14.0 Гц, 1H), 5.80 (д, *J* = 13.1 Гц, 1H), 3.85–3.74 (м, 2H), 3.67–3.55 (м, 2H), 3.21–3.07 (м, 6H), 1.65–1.49 (м, 6H), 1.35 (скт, *J* = 7.6 Гц, 2H), 1.30–1.16 (м, 12H), 0.91 (т, *J* = 7.3 Гц, 3H) м.ч. ^{13}C{^{1}H} ЯМР (126 МГц; ДМСО-d_6): δ = 173.9, 173.4, 165.1, 163.4, 162.6, 152.2, 148.9, 147.9, 146.8, 143.6, 140.2, 128.4, 123.0, 122.4, 122.1, 117.5, 112.0, 108.8, 102.6, 99.0, 99.0, 83.5, 54.1, 47.3, 42.3, 29.0, 28.1, 27.5, 20.1, 18.5, 17.2, 14.2, 12.9 м.ч. ^{19}F ЯМР (376 МГц; ДМСО-d_6): δ = −143.76 ($^{10}BF_2$, 0.2F), −143.82 ($^{11}BF_2$, 0.8F) м.ч. ІЧ (таблетка KBr): ν_{max}/см$^{-1}$ 2209сл (CN). Розраховано для $C_{37}H_{48}BF_2N_5O_5$: C, 64.25; H, 7.00; N, 10.13. Знайдено C, 64.32; H, 7.16; N, 10.25.

Аніонно-мероціаніновий барвник 3.26: суміш мероціаніну **3.23** (1.0 екв., 0.42 г, 1 ммоль), 5-етоксиметилен-1,3-диетил-2-тіобарбітурової кислоти 3.24 (1.2 екв., 0.27 г, 1.2 ммоль), оцтового ангідриду (8.0 екв., 0.82 г, 8.0 ммоль) та *N*,*N*-діізопропілетиламіну (3.0 екв., 0.39 г, 3.0 ммоль) в ацетонітрилі (8 мл) перемішували при к.т. протягом 16 год. Розчинник випарили у вакуумі і залишок розтерли із гарячим метанолом (10 мл). Осад відфільтрували і промили теплим розчином MeOH/MeCN 4:1 (8 мл) з отриманням **3.26** (0.39 г, 0.51 ммоль, 51 %) у вигляді коричневого порошку. ^{1}H ЯМР (400 МГц; ДМСО-d_6): δ = 8.32 (д, *J* = 14.1 Гц, 1H), 8.17 (ш. s, 1H), 8.03–7.80 (м, 2H), 7.51–7.37 (м, 2H), 7.27 (т, *J* = 7.9 Гц, 1H), 7.10 (д, *J* = 7.5 Гц, 1H), 7.04 (т, *J* = 8.1 Гц, 1H), 6.40 (т, *J* = 12.8 Гц, 1H), 6.10 (д, *J* = 13.8 Гц, 1H), 5.92 (д, *J* = 13.3 Гц, 1H), 4.42 (д, *J* = 8.1Гц, 4H), 3.93–3.81 (м, 2H), 3.68–

3.54 (м, 2H), 3.18–3.08 (м, 2H), 1.69–1.49 (м, 6H), 1.38 (скт, *J* = 7.4 Гц, 2H), 1.30–1.21 (м, 12H), 1.17 (т, *J* = 7.1 Гц, 6H), 0.92 (т, *J* = 7.5 Гц, 3H) м.ч. $^{13}C\{^{1}H\}$ ЯМР (76 МГц; ДМСО-d_6): δ = 177.5, 175.5, 173.6, 167.1, 161.4, 160.5, 150.5, 149.0, 147.1, 143.3, 140.5, 128.4, 123.2, 122.8, 122.4, 117.3, 110.8, 109.4. 105.6, 100.0, 98.9, 83.9, 54.1, 47.8, 42.7, 42.3, 29.1, 28.0, 20.0, 18.5, 17.2, 14.2, 12.9, 12.8 м.ч. ^{19}F ЯМР (470 МГц, ДМСО-d_6): δ = −143.04 ($^{10}BF_2$, 0.2F), −143.11 ($^{11}BF_2$, 0.8F) м.ч. ІЧ (таблетка KBr): ν_{max}/см$^{-1}$ 2210сл (CN). Розраховано для $C_{41}H_{56}BF_2N_5O_4S$: C, 64.47; H, 7.39; N, 9.17. Знайдено C, 64.54; H, 7.47; N, 9.03.

Аніонно-мероціаніновий барвник 3.27: суміш мероціаніну **3.22** (1.0 екв., 0.42 г, 1.0 ммоль). 8-(діетиламіно)-2,2-дифлуоро-5-оксо-(*5H*)-4(2-(феніламіно)-вініл)-хромено[4,3-d]-1,3,2-(*2H*)-діоксаборину **1.78** (1.1 екв., 0.47 г, 1.1 ммоль), оцтового ангідриду (3.0 ммоль, 0.31 г, 3.0 ммоль) та триетиламіну (3.0 екв., 0.30 г, 3.0 ммоль) в ацетонітрилі (6 мл) перемішували при к.т. протягом 1 год. В процесі реакції випав осад, який відфільтрували та промили гарячим ацетонітрилом (5 мл) з отриманням **3.27** (0.34 г, 0.40 ммоль, 40 %) у вигляді коричневого порошку. ^{1}H ЯМР (300 МГц; ДМСО-d_6): δ = 8.83 (ш.с, 1H), 8.33 (т, *J* = 13.4 Гц, 1H), 8.07–7.85 (м, 2H), 7.70 (д, *J* = 8.8 Гц, 1H), 7.44 (д, *J* = 7.3 Гц, 1H), 7.27 (т, *J* = 7.3 Гц, 1H), 7.19–6.99 (м, 3H), 6.76 (д, *J* = 9.1 Гц, 1H), 6.48 (с, 1H), 6.41 (т, *J* = 12.6 Гц, 1H), 6.13–5.89 (м, 3H), 3.95–3.80 (м, 2H), 3.53–3.40 (м, 4H), 3.08 (кв, *J* = 6.9 Гц, 6H), 1.69 (скт, *J* = 6.9 Гц, 2H), 1.59 (с, 6H), 1.24–1.06 (м, 15H), 0.93 (т, *J* = 6.9 Гц, 3H) м.ч. $^{13}C\{^{1}H\}$ ЯМР (76 МГц; ДМСО-d_6): δ = 173.0, 172.6, 168.8, 168.1, 167.6, 159.8, 156.7, 153.4, 150.7, 150.0, 146.5, 143.3, 140.7, 128.5, 126.6, 123.5, 123.2, 122.5, 117.2, 110.3, 110.0, 109.9, 107.9, 105.8, 103.4, 100.8, 96.2, 94.6, 83.8, 48.0, 46.2, 44.8, 44.4, 27.9, 20.4, 12.8, 11.5, 9.1 м.ч. ^{19}F ЯМР (470 МГц; ДМСО-d_6): δ = −143.35 ($^{10}BF_2$, 0.2F), −143.41 ($^{11}BF_2$, 0.8F), −143.48 ($^{10}BF_2$, 0.2F), −143.54 ($^{11}BF_2$, 0.8F) м.ч. ІЧ (таблетка KBr): ν_{max}/см$^{-1}$ 2209сл (CN). Розраховано для $C_{46}H_{56}B_2F_4N_4O_6$: C, 64.35; H, 6.57; N, 6.53. Знайдено C, 64.26; H, 6.49; N, 6.62.

6.5. Експериментальна частина до РОЗДІЛУ 4

Діаніонний барвник 4.6: суміш біс-геміціаніну **2.16** (1.0 екв., 0.39 г, 1.0 ммоль), малононітрилу (3.0 екв., 0.2 г, 3.0 ммоль) та триетиламіну (6.0 екв., 0.61 г, 6.0 ммоль) перемішували в ацетонітрилі (5 мл) при к.т. протягом 2 год. Розчинник випарили у вакуумі, залишок розчинили у *i*PrOH (5 мл) і розчин профільтрували від нерозчинних домішок. До фільтрату додали 15 % водний розчин тетраетиламоній йодиду (3 мл) і новоутворений розчин відстоювали при 4 °C протягом 16 год. Осад відфільтрували і промили водою (2 × 4 мл) з отриманням **4.6** (0.20, 0.34 ммоль, 34 %) у вигляді коричневого порошку. ^{1}H NMR (400 МГц, ДМСО-d_6): δ = 7.51 (д, *J* = 13.2 Гц, 2H), 5.57 (д, *J* = 13.2 Гц, 2H), 3.20 (кв, *J* = 7.3 Гц, 16H), 1.07–1.24 (м, 24H) м.ч. ^{13}C{^{1}H} NMR (101 МГц, ДМСО-d_6): *δ* = 171.4, 150.1, 120.2, 118.7, 118.2, 96.8, 76.3, 51.9, 51.4, 7.6 м.ч. ^{19}F NMR (376 МГц, ДМСО-d_6): *δ* = −144.57 ($^{10}BF_2$, 0.2F), −144.63 ($^{11}BF_2$, 0.8F) м.ч. Розраховано для $C_{30}H_{44}BF_2N_7O_2$: C, 61.75; H, 7.60; N, 16.80. Знайдено: C, 61.90; H, 7.51; N, 16.69.

Діаніонний барвник 4.7: суміш бісгеміціаніну **2.16** (1.0 екв., 0.39 г, 1.0 ммоль), 1,3-диметилбарбітурової кислоти (2.0 екв., 0.31 г, 2.0 ммоль), оцтового ангідриду (3.0 екв., 0.31 г, 3.0 ммоль) та триетиламіну (6.0 екв., 0.61 г, 6.0 ммоль) в ацетонітрилі (5 мл) перемішували при к. т. протягом 2 год. Розчинник випарили у вакуумі і залишок розтерли з *i*PrOH (15 мл). Диспергований осад відфільтрували і перекристалізували з метанолу з отриманням **4.7** (0.36 г, 0.51 ммоль, 51 %) у вигляді зеленого порошку. ^{1}H NMR (400 МГц, ДМСО-d_6): δ = 8.92 (ш.с, 2H), 8.28 (д, *J* = 14.1 Гц, 2H), 7.32 (д, *J* = 14.1 Гц, 2H), 3.15 (с, 12H), 3.09 (кв, *J* = 7.3 Гц, 12H), 1.17 (т, *J* = 7.3 Гц, 18H) м.ч. ^{13}C{^{1}H} NMR (126 МГц, ДМСО-d_6): δ = 175.6, 163.6, 162.6, 152.4, 146.2, 118.3, 103.3, 95.8, 81.2, 46.3, 28.1, 27.4, 9.1 м.ч. ^{19}F NMR (376 МГц, ДМСО-d_6): δ = −143.79 (^{10}B, 0.2F), −143.85 (^{11}B, 0.8F) м.ч. Розраховано для $C_{32}H_{48}BF_2N_7O_8$: C, 54.32; H, 6.84; N, 13.86. Знайдено: C, 54.51; H, 6.91; N, 13.79.

Діаніонний барвник 4.8: суміш бісгеміціаніну **2.16** (1.0 екв., 0.39 г, 1.0 ммоль), 1,3-діетил-2-тіобарбітурової кислоти (2.0 екв., 0.4 г, 2.0 ммоль), оцтового ангідриду (3.0 екв., 0.31 г, 3.0 ммоль) та триетиламіну (6 екв., 0.61 г, 6.0 ммоль)

в ацетонітрилі (5 мл) перемішували при к.т. протягом 2 год. Розчинник випарили у вакуумі і залишок розтерли з метанолом (15 мл). Диспергований осад відфільтрували і перекристалізували з метанолу з отриманням **4.8** (0.39 г, 0.49 ммоль, 49 %) у вигляді зеленого порошку. ^{1}H NMR (400 МГц, ДМСО-d_6): δ = 8.83 (ш.с, 2H), 8.29 (д, *J* = 14.3 Гц, 2H), 7.47 (д, *J* = 14.3 Гц, 2H), 4.43 (кв, *J* = 6.8 Гц, 8H), 3.09 (кв, *J* = 7.3 Гц, 12H), 1.17 (т, *J* = 7.2 Гц, 30H) м.ч. ^{13}C{^{1}H} NMR (126 МГц, ДМСО-d_6): δ = 177.3, 176.5, 160.3, 146.5, 117.6, 105.9, 97.9, 82.95, 46.3, 42.6, 42.2, 13.0, 9.1 м.ч. ^{19}F NMR (376 МГц, ДМСО-d_6): *δ* = −143.60 ($^{10}BF_2$, 0.2F), −143.67 ($^{11}BF_2$, 0.8F) м.ч. Розраховано для $C_{36}H_{56}BF_2N_7O_6S_2$: C, 54.33; H, 7.09; N, 12.32. Знайдено: C, 54.42; H, 7.13; N, 12.12.

Діаніонний барвник 4.9: суміш бісгеміціаніну **2.16** (1.0 екв., 0.39 г, 1.0 ммоль), 1,3-індандіону (2.0 екв., 0.29 г, 2.0 ммоль), оцтового ангідриду (3.0 екв., 0.31 г, 3.0 ммоль) та *N,N*-діізопропілетиламіну (6.0 екв., 0.77 г, 6.0 ммоль) в ацетонітрилі (8 мл) перемішували при к. т. протягом 2 год. В процесі реакції випав осад, який відфільтрували і промили ацетонітрилом (6 мл) з отриманням **4.9** (0.33 г, 0,44 ммоль, 45 %) у вигляді синього осаду. ^{1}H NMR (400 МГц, ДМСО-d_6): δ = 8.14 (ш.с, 2H), 7.79 (д, *J* = 13.9 Гц, 2H), 7.46–7.62 (м, 8H), 7.08 (д, *J* = 13.9 Гц, 2H), 3.53–3.66 (м, 4H), 3.05–3.17 (м, 4H), 1.15–1.29 (м, 30H) м.ч. ^{13}C{^{1}H} NMR (126 МГц, ДМСО-d_6): δ = 190.9, 190.8, 174.5, 141.5, 140.2, 138.2, 133.0, 132.7, 120.6, 120.2, 118.4, 111.1, 101.9, 80.8, 54.1, 42.3, 18.5, 17.2, 12.9 м.ч. ^{19}F NMR (376 МГц, ДМСО-d_6): *δ* = −144.20 ($^{10}BF_2$, 0.2F), −144.26 ($^{11}BF_2$, 0.8F) м.ч. Розраховано для $C_{42}H_{52}BF_2N_3O_6$: C, 67.83; H, 7.05; N, 5.65. Знайдено: C, 67.95; H, 7.12; N, 5.73.

Діаніонний барвник 4.11: суміш бісгеміціаніну **2.16** (1.0 екв., 0.39 г, 1.0 ммоль), 8-(діетиламіно)-2,2-дифлуоро-4-метил-5-оксо-(*5H*)-хромено[4,3-*d*]-1,3,2-(*2H*)-діоксаборину **1.27** (2.0 екв., 0.65 г, 2.0 ммоль), оцтового ангідриду (3.0 екв., 0.31 г, 3.0 ммоль) та *N,N*-діізопропілетиламіну (6.0 екв., 0.77 г, 6.0 ммоль) в ацетонітрилі (8 мл) перемішували при к.т. протягом 2 год. Розчинник випарили у вакуумі і залишок суспендували у воді (15 мл). Осад відфільтрували і промили гарячим метанолом (10 мл) з отриманням **4.11** (0.36 г, 0.33 ммоль, 33 %) у вигляді

зеленого порошку. ^{1}H NMR (400 МГц, ДМСО-d_6): δ = 8.32 (т, *J* = 13.4 Гц, 2H), 8.16 (ш.с, 2H), 7.70 (д, *J* = 9.2 Гц, 2H), 7.07 (д, *J* = 13.0 Гц, 2H), 6.77 (дд, *J* = 9.2, 2.3 Гц, 2H), 6.49 (д, *J* = 2.3 Гц, 2H), 6.03 (д, *J* = 13.8 Гц, 2H), 3.54–3.66 (м, 4H), 3.42–3.53 (м, 8H), 3.08–3.18 (м, 4H), 1.19–1.28 (м, 30H), 1.15 (т, *J* = 6.9 Гц, 12H) м.ч. ^{13}C{^{1}H} NMR (76 МГц, ДМСО-d_6): δ = 173.7, 168.7, 167.2, 159.8, 156.7, 153.3, 146.6, 126.5, 117.2, 109.9, 107.9, 105.4, 103.4, 96.2, 94.5, 83.2, 54.1, 44.7, 42.3, 18.5, 17.2, 12.8 м.ч. ^{19}F NMR (376 МГц, ДМСО-d_6): δ = −144.11, −144.06, −144.02, −143.96 м.ч. Розраховано для $C_{54}H_{72}B_3F_6N_5O_{10}$: C, 59.09; H, 6.61; N, 6.38. Знайдено: C, 59.21; H, 6.85; N, 6.10.

Триціанофуран 4.10 (2-диціанометилен-3-ціано-4,5,5-триметил-2,5-дигідрофуран) було синтезовано за модифікованою процедурою: суміш 3-гідрокси-3-метилбутан-2-ону (1.0 екв., 2.04 г, 20 ммоль), малононітрилу (2.0 екв., 2.64 г, 40 ммоль) та карбонату калію (0.015 екв., 0.04 г, 0.3 ммоль) перемішували при 80 °C протягом 20 хв з нагріванням на масляній бані. Затверділу реакційну суміш розтирали з етанолом (15 мл) до повного суспендування осаду, фільтрували, промили з 50 % водним EtOH (10 мл) та чистим EtOH (10 мл) з отриманням **4.10** (2.9 г, 14.6 ммоль, 73 %) у вигляді бежевого порошку. Т.пл. = 198-199 °C (літ. 196-198 °C [145]). ^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ = 2.38 (с, 3H), 1.64 (с, 6H) м.ч. Розраховано для $C_{11}H_9N_3O$: C, 66.32; H, 4.55; N, 21.09. Знайдено: C, 66.50; H, 4.43; N, 21.17.

Діаніонний барвник 4.12: суміш бісгеміціаніну **2.16** (1.0 екв., 0.39 г, 1.0 ммоль), триціанофурану **4.10** (2.0 екв., 0.37 г, 2.0 ммоль), оцтового ангідриду (3.0 екв., 0.31 г, 3.0 ммоль) та *N,N*-діізопропілетиламіну (6.0 екв., 0.77 г, 6.0 ммоль) в ацетонітрилі (8 мл) перемішували при к.т. протягом 16 год. Розчинник випарили у вакуумі і залишок розтерли з гарячим ізопропанолом (10 мл). Суспензію охолодили, осад відфільтрували і очистили за допомогою препаративної тонкошарової хроматографії на силікагелі (ДХМ/ацетон 4:1) з отриманням **4.12** (0.17 г, 0.20 ммоль, 29 %) у вигляді зеленого порошку. ^{1}H NMR (400 МГц, ДМСО-d_6): δ = 8.47 (ш.м, 2H), 8.17 (ш.с,2H), 6.05 (д, *J* = 13.1 Гц, 2H), 5.94 (д, *J* = 13.4 Гц, 2H), 3.55–3.67 (м, 4H), 3.08–3.19 (м, 4H), 1.50 (ш.с,12H), 1.20–1.29 (м, 30H) м.ч.

$^{13}C\{^{1}H\}$ NMR (76 МГц, ДМСО-d_6): δ = 177.1, 172.5, 167.2, 144.1, 117.1, 116.5, 115.5, 109.8, 105.2, 94.5, 83.9, 54.1, 42.3, 27.1, 18.5, 17.2, 12.9 м.ч. ^{19}F NMR (376 МГц, ДМСО-d_6): δ = −143.68 (^{10}B, 0.2F), −143.75 (^{11}B, 0.8F) м.ч. Розраховано для $C_{46}H_{58}BF_2N_9O_4$: C, 65.01; H, 6.88; N, 14.83. Знайдено: C, 64.92; H, 6.81; N, 14.61.

6.6. Експериментальна частина до РОЗДІЛУ 5

***N*-ацетил-*N*,*N′*-дифенілформамідин:** ацетилхлорид (1.07 екв, 2.14 г, 27.3 ммоль) прикапували до розчину *N*,*N′*-дифенілформамідину (1,0 екв, 5.0 г, 25.5 ммоль) та DMAP (1.07 екв., 3.33 г, 27.3 ммоль) у сухому ДХМ (50 мл) при –15 °C з охолодженням на льодяній бані із сіллю. Після прикапування, охолодження забрали та реакційну суміш перемішували 1 год при к.т. Далі реакційну суміш промили водою (30 мл) і 0.5 М водним розчином соляної кислоти (50 мл). Органічний шар відібрали, сушили над Na_2SO_4 та упарили з отриманням у залишку коричневої густої рідини *N*-ацетил-*N*,*N′*-дифенілформамідину (5.56 г, 23.3 ммоль, 91 %). Отриманий продукт використовувався в подальших реакціях без додаткової очистки. ^{1}H ЯМР (400 МГц, $CDCl_3$): δ = 9.06 (с, 1H), 7.57–7.44 (м, 3H), 7.33–7.25 (м, 4H), 7.13 (т, *J* = 7.4 Гц, 1H), 6.99 (д, *J* = 7.9 Гц, 2H), 2.02 (с, 3H) м.ч. Розраховано для $C_{15}H_{14}N_2O$: C, 75.61; H, 5.92; N, 11.76. Знайдено: C, 75.80; H, 5.74; N, 11.93.

Комплекс аніонного барвника із ацетанілідом 5.3: суміш 5-ціано-2,2-дифлуоро-6-метил-4-[2-(феніламіно)-вініл]-1,3,2-діоксаборину **2.16** (1.0 екв., 1.0 г, 3.62 ммоль), 5-ціано-2,2-дифлуоро-4,6-диметил-1,3,2-діоксаборину **2.7** (2.5 екв., 1.57 г, 9.05 ммоль) і піридину (2.5 екв., 0.72 г, 9.05 ммоль) в оцтовому ангідриді (15 мл) перемішували при к.т. протягом 2 год. Далі розчин розбавили водою (100 мл) і отриману суміш перемішували при 15 °C протягом 2 год з охолодженням на водяній бані. Осад відфільтрували, промили з водою (3 × 50 мл) з отриманням **5.3** (1.30 г, 2.28 ммоль, 63 %) у вигляді темно-червоного осаду. Отриманий продукт використовувався в подальших реакціях без додаткової очистки. ^{1}H ЯМР (400 МГц, ДМСО-d_6): δ = 9.91 (с, 1H), 8.92 (д, *J* = 5.7 Гц, 2H), 8.58 (т, *J* = 7.8 Гц,

1H), 8.41 (т, J = 13.2 Гц, 1H), 8.06 (т, J = 6.8 Гц, 2H), 7.56 (д, J = 7.4 Гц, 2H), 7.27 (т, J = 7.4 Гц, 2H), 7.01 (т, J = 7.4 Гц, 1H), 6.11 (д, J = 13.2 Гц, 2H), 2.38 (с, 6H), 2.03 (с, 3H) м.ч. ^{13}C{H} ЯМР (76 МГц, ДМСО-d_6): δ = 186.5, 173.2, 168.6, 151.0, 146.2, 143.0, 139.7, 129.0, 127.4, 123.3, 119.4, 115.9, 104.7, 87.2, 24.4, 23.3 м.ч. ^{19}F ЯМР (470 МГц, ДМСО-d_6): δ = –141.62 ($^{10}BF_2$, 0.2F), –141.68 ($^{11}BF_2$, 0.8F) м.ч. Розраховано для $C_{26}H_{24}B_2F_4N_4O_5$: C, 54.78; H, 4.24; N, 9.83. Знайдено: C, 54.89; H, 4.43; N, 9.89.

Аніонний барвник 5.4: 0.22 г барвника **5.3** розчинили в суміші MeCN/H_2O 1:3 (13 мл) і до розчину додали розчин тетра-*н*-бутиламоній йодиду (0.39 г, 1.54 ммоль у 2 мл суміші MeCN/H_2O 1:3). Новоутворений осад відфільтрували і промили метанолом (2 × 4 мл) з отриманням **5.4** (0.08 г, 0.16 ммоль, 41 %) у вигляді червоного порошку. ^{1}H ЯМР (400 МГц, ДМСО-d_6): δ = 8.41 (т, J = 13.2 Гц, 1H), 6.11 (д, J = 13.2 Гц, 2H), 3.20 (кв, J = 7.3 Гц, 8H), 2.38 (с, 6H), 1.16 (м, J = 7.3 Гц, 12H) м.ч. ^{13}C{H} ЯМР (76 МГц, ДМСО-d_6): δ = 186.6, 173.2, 151.0, 115.9, 104.8, 87.2, 51.8, 23.4, 7.5 м.ч. ^{19}F ЯМР (376 МГц, ДМСО-d_6): δ = –142.08 ($^{10}BF_2$, 0.2F), –142.15 ($^{11}BF_2$, 0.8F) м.ч. Розраховано для $C_{21}H_{29}B_2F_4N_3O_4$: C, 52.00; H, 6.03; N, 8.66. Знайдено: C, 52.13; H, 6.11; N, 8.78.

Аніонний барвник 5.5: розчин 5-ціано-2,2-дифлуоро-6-метил-4-[2-(феніламіно)-вініл]-1,3,2-діоксаборину **2.16** (1.0 екв., 4.0 г, 14.49 ммоль) і 2,6-лутидину (1.0 екв., 1.55 г, 14.49 ммоль) у оцтовому ангідриді (20 мл) перемішували при к.т. протягом 2 год. Далі розчин розбавили водою (100 мл) і отриману суміш перемішували при 15 °C протягом 2 год з охолодженням на водяній бані. Осад відфільтрували, промили з водою (2 × 50 мл) та гарячим бензолом (50 мл) з отриманням **5.5** (3.52 г, 5.79 ммоль, 80 %) у вигляді темно-синього осаду. Отриманий продукт використовувався в подальших реакціях без додаткової очистки. ^{1}H ЯМР (400 МГц, ДМСО-d_6): δ = 8.73 (д, J = 13.5 Гц, 1H), 8.35 (т, J = 7.8 Гц, 1H), 8.31 (т, J = 13.2 Гц, 1H), 7.72 (д, J = 7.8 Гц, 2H), 7.69–7.54 (м, 3H), 7.48 (д, J = 7.3 Гц, 2H), 6.08 (д, J = 13.2 Гц, 1H), 5.97 (д, J = 13.2 Гц, 1H), 5.15 (д, J = 13.5 Гц, 1H), 2.68 (с, 6H), 2.33 (с, 3H), 2.01 (с, 3H) м.ч. ^{13}C{H} ЯМР (76 МГц, ДМСО-d_6): δ = 184.9, 177.0, 174.2, 171.3, 170.2, 153.3, 149.5, 146.1, 144.2, 138.0, 130.9, 130.2, 128.5,

125.1, 116.1, 115.5, 106.5, 103.6, 101.1, 86.8, 85.0, 23.5, 23.1, 19.5 м.ч. ^{19}F ЯМР (376 МГц, ДМСО-d_6): δ = –142.06 ($^{10}BF_2$, 0.2F), –142.13 ($^{11}BF_2$, 0.8F), –142.94 ($^{10}BF_2$, 0.2F), –143.01 ($^{11}BF_2$, 0.8F) м.ч. Розраховано для $C_{29}H_{26}B_2F_4N_4O_5$: C, 57.27; H, 4.31; N, 9.21. Знайдено: C, 57.40; H, 4.47; N, 9.38.

Трианіонний барвник 5.6: суміш сполуки **5.5** (1.0 екв., 0.25 г, 0.41 ммоль) та *N,N*-діізопропілетиламіну (5.0 екв., 0.27 г, 2.06 ммоль) в ацетонітрилі (8 мл) перемішували при к.т. протягом 16 год. Далі розчинник випарили у вакуумі, залишок розтерли із *i*PrOH (10 мл), суспендований осад відфільтрували, розчинили в суміші MeOH/EtOH 4:1 (16 мл), розчин профільтрували від нерозчинних домішок і до фільтрату додали розчин тетра-*н*-бутиламоній йодиду (0.37 г, 1.0 ммоль у 1.7 мл MeOH/EtOH 4:1). Диспергований осад відфільтрували, промили MeOH/EtOH 4:1 (4 мл) та 50 % водним EtOH (2 × 5 мл) з отриманням **5.6** (0.07 г, 0.04 ммоль, 21 %) у вигляді чорного порошку. ^{1}H ЯМР (400 МГц, ДМСО-d_6): δ = 8.51 (д, *J* = 13.2 Гц, 1H), 8.13 (т, *J* = 13.2 Гц, 1H), 7.97 (т, *J* = 13.7 Гц, 1H), 7.96 (т, *J* = 13.2 Гц, 1H), 7.67–7.52 (м, 3H), 7.44 (д, *J* = 7.3 Гц, 2H), 6.12 (д, *J* = 13,7 Гц, 1H), 6.07 (д, *J* = 13.7 Гц, 1H), 5.92 (д, *J* = 13.2 Гц, 1H), 5.88 (д, *J* = 13.2 Гц, 1H), 5.60 (д, *J* = 13.2 Гц, 1H), 5.56 (д, *J* = 13.2 Гц, 1H), 5.12 (д, *J* = 13.2 Гц, 1H), 3.23–3.05 (м, 24H), 2.21 (с, 3H), 1.96 (ш.с, 3H), 1.61–1.50 (м, 24H), 1.30 (скт, *J* = 7.3 Гц, 24H), 0.93 (т, *J* = 7.3 Гц, 36H) м.ч. ^{13}C{H} ЯМР (76 МГц, ДМСО-d_6): δ = 178.4, 173.7, 173.5, 171.7, 171.4, 170.9, 169.6, 164.6, 162.8, 145.1, 142.9, 142.5, 139.8, 138.4, 130.6, 129.7, 128.6, 117.2, 117.0, 117.0, 116.6, 110.0, 109.2, 104.8, 103.9, 102.7, 101.0, 99.3, 85.4, 84.2, 84.2, 83.0, 58.1, 23.4, 23.2, 22.2, 19.4, 13.6 м.ч. ^{19}F ЯМР (376 МГц, ДМСО-d_6): δ = –144.27 ($^{10}BF_2$, 0.2F), –144.34 ($^{11}BF_2$, 0.8F), –144.42 ($^{11}BF_2$, 0.8F), –144.44 ($^{11}BF_2$, 0.8F), –144.95 ($^{10}BF_2$, 0.2F), –145.01 ($^{11}BF_2$, 0.8F) м.ч. Розраховано для $C_{84}H_{130}B_4F_8N_8O_9$: C, 63.40; H, 8.24; N, 7.04. Знайдено: C, 63.51; H, 8.43; N, 7.14.

Аніонний барвник 5.7: суміш сполуки **5.5** (1 екв., 1.5 г, 2.47 ммоль) і *N*-ацетил-*N,N′*-дифенілформамідину (6.0 екв., 3.53 г, 14.82 ммоль) нагрівали при 95 °C протягом 45 хв. Далі реакційну суміш охолодили та розтерли із діетиловим етером (50 мл) до дрібнодисперсного осаду. Цей осад відфільтрували і промили

сумішшю EtOAc/MeOH 9:1 (2 × 30 мл) з отриманням **5.7** (1.0 г, 1.41 ммоль, 57 %) у вигляді синього порошку. Отриманий продукт використовувався в подальших реакціях без додаткової очистки. ^{1}H ЯМР (400 МГц, ДМСО-d_6): δ = 11.32 (ш.д, *J* = 11.7 Гц, 1H), 8.55 (д, *J* = 13.5 Гц, 1H), 8.44 (ш.т, *J* = 11.7 Гц, 1H), 8.34 (т, *J* = 7.9 Гц, 1H), 8.09 (т, *J* = 13.2 Гц, 1H), 7.71 (д, *J* = 7.9 Гц, 2H), 7.67–7.53 (м, 3H), 7.49–7.29 (м, 6H), 7.22–7.13 (м, 1H), 6.08 (д, *J* = 13.2 Гц, 1H), 5.96 (ш.д, *J* = 11.7 Гц, 1H), 5.67 (д, *J* = 13.2 Гц, 1H), 5.15 (д, *J* = 13.5 Гц, 1H), 2.69 (с, 6H), 1.97 (с, 3H) м.ч. ^{13}C{H} ЯМР (76 МГц, ДМСО-d_6): δ = 176.2, 174.7, 172.4, 170.0, 166.4, 153.4, 148.7, 146.1, 145.1, 140.7, 139.5, 138.4, 130.9, 130.3, 130.1, 128.8, 125.1, 117.6, 117.1, 116.6, 108.2, 102.4, 101.6, 94.5, 84.3, 81.9, 23.6, 19.6 м.ч. ^{19}F ЯМР (376 МГц, ДМСО-d_6): δ = –143.70 ($^{10}BF_2$, 0.2F), –143.77 ($^{11}BF_2$, 0.8F), –144.68 ($^{10}BF_2$, 0.2F), –143.74 ($^{11}BF_2$, 0.8F) м.ч. Розраховано для $C_{36}H_{31}B_2F_4N_5O_5$: C, 60.79; H, 4.39; N, 9.85. Знайдено: C, 60.91; H, 4.56; N, 9.74.

Аніонний барвник 5.8: суміш сполуки **5.6** (1.0 екв., 1.0 г, 1.41 ммоль), оцтового ангідриду (8.0 екв., 1.15 г, 11.28 ммоль) і 2.6-лутидину (8.0 екв., 1.21 г, 11.28 ммоль) в ацетонітрилі (8 мл) перемішували при к.т. протягом 1 год. Розчинник випарили у вакуумі і залишок розтерли з ізопропанолом (10 мл). Утворений осад фільтрували і промили ізопропанолом (10 мл) з отриманням **5.8** (0.78 г, 1.04 ммоль, 74 %) у вигляді синього порошку. Отриманий продукт використовувався в подальших реакціях без додаткової очистки. ^{1}H ЯМР (400 МГц, ДМСО-d_6): δ = 8.68 (д, *J* = 13.5 Гц, 2H), 8.33 (т, *J* = 7.9 Гц, 1H), 8.23 (т, *J* = 13.2 Гц, 1H), 7.71 (д, *J* = 7.9 Гц, 2H), 7.67–7.53 (м, 6H), 7.46 (д, *J* = 7.3 Гц, 4H), 5.96 (д, *J* = 13.2 Гц, 2H), 5.13 (д, *J* = 13.5 Гц, 2H), 2.67 (с, 6H), 2.00 (с, 6H) м.ч. ^{13}C{H} ЯМР (76 МГц, ДМСО-d_6): δ = 175.9, 172.5, 170.2, 153.4, 148.5, 145.9, 143.4, 138.0, 130.8, 130.2, 128.6, 124.9, 115.7, 105.5, 101.4, 84.9, 23.5, 19.7 м.ч. ^{19}F ЯМР (470 МГц, ДМСО-d_6): δ = –143.32 ($^{10}BF_2$, 0.2F), –143.38 ($^{11}BF_2$, 0.8F) м.ч. Розраховано для $C_{38}H_{33}B_2F_4N_5O_6$: C, 60.59; H, 4.42; N, 9.30. Знайдено: C, 60.74; H, 4.60; N, 9.48.

Аніонний барвник 5.9: барвник **5.6** (0.25 г) розчинили в гарячій суміші MeCN/H_2O 4:3 (9 мл), профільтрували і до гарячого фільтрату додали розчин тетра-*н*-бутиламоній йодиду (0.49 г, 1.33 ммоль у 2 мл MeCN/H_2O 4:3). В суміші

одразу утворювався маслянистий осад, який після розтирання ставав дрібнодисперсним. Осад відфільтрували, промили сумішшю EtOH/H_2O 1:1 (4 мл), гарячим метанолом (2 × 3 мл) з отриманням **5.9** (0.11 г, 0.12 ммоль, 36 %) у вигляді синього порошку. ^{1}H ЯМР (400 МГц, ДМСО-d_6): δ = 8.68 (д, *J* = 13.7 Гц, 2H), 8.24 (т, *J* = 13.2 Гц, 1H), 7.69–7.54 (м, 6H), 7.46 (д, *J* = 7.3 Гц, 4H), 5.97 (д, *J* = 13.2 Гц, 2H), 5.13 (д, *J* = 13.7 Гц, 2H), 3.22–3.05 (м, 8H), 2.00 (с, 6H), 1.66–1.48 (м, 8H), 1.30 (скт, *J* = 7.1 Гц, 8H), 0.93 (т, *J* = 7.1 Гц, 12H) м.ч. ^{13}C{H} ЯМР (76 МГц, ДМСО-d_6): δ = 176.0, 172.5, 170.2, 148.5, 143.4, 138.1, 130.9, 130.2, 128.6, 115.7, 105.5, 101.4, 84.9, 58.0, 23.6, 23.5, 19.6, 13.9 м.ч. ^{19}F ЯМР (376 МГц, ДМСО-d_6): δ = –143.79 ($^{10}BF_2$, 0.2F), –143.85 ($^{11}BF_2$, 0.8F) м.ч. Розраховано для $C_{47}H_{59}B_2F_4N_5O_6$: C, 60.59; H, 4.42; N, 9.30. Знайдено: C, 63.71; H, 6.75; N, 7.94.

Трианіонний барвник 5.10: суміш барвника **5.8** (1.0 екв., 0.26 г, 0.35 ммоль), малононітрилу (3.2 екв., 0.074 г, 1.12 ммоль) та *N,N*-діізопропілетиламіну (7.0 екв., 0.32 г, 2.45 ммоль) в ацетонітрилі (8 мл) перемішували при 30 ºC протягом 1 год. Розчинник випарили у вакуумі і залишок розтерли в суміші *i*PrOH/гексан 1:1 (10 мл). Суспензія витримувалась в холодильнику протягом 1 год. Далі, суспендований осад відфільтрували (0.21 г, 0.23 ммоль) і розчинили в суміші *i*PrOH/EtOH 3:2 (8 мл), профільтрували від нерозчинних домішок і до фільтрату додали розчин тетра-*н*-бутиламоній йодиду (0.3 г, 0.8 ммоль у 2.5 мл *i*PrOH/EtOH 3:2). При додаванні одразу випадав осад, який відфільтрували, промили *i*PrOH/EtOH 3:2 (3 мл), 50 % водним EtOH (5 мл) та діетиловим етером (5 мл) з отриманням **5.10** (0.16 г, 0.13 ммоль, 37 %) у вигляді темно-зеленого порошку. ^{1}H ЯМР (400 МГц, ДМСО-d_6): δ = 7.96 (т, *J* = 13.2 Гц, 1H), 7.45 (д, *J* = 13.2 Гц, 2H), 5.61 (д, *J* = 13.2 Гц, 2H), 5.59 (д, *J* = 13.2 Гц, 2H), 3.25–3.04 (м, 24H), 1.63–1.51 (м, 24H), 1.31 (скт, *J* = 7.1 Гц, 24H), 0.93 (т, *J* = 7.1 Гц, 36H) м.ч. ^{13}C{H} ЯМР (76 МГц, ДМСО-d_6): δ = 170.7, 149.0, 143.0, 120.5, 118.7, 118.4, 101.5, 97.2, 77.7, 58.1, 50.1, 23.5, 19.6, 13.8 м.ч. ^{19}F ЯМР (376 МГц, ДМСО-d_6): δ = –144.67 ($^{10}BF_2$, 0.2F), –144.73 ($^{11}BF_2$, 0.8F) м.ч. Розраховано для $C_{69}H_{115}B_2F_4N_9O_4$: C, 67.25; H, 9.41; N, 10.23. Знайдено: C, 67.41; H, 9.53; N, 10.27.

Трианіонний барвник 5.11: суміш барвника **5.7** (1.0 екв., 0.20 г, 0.28 ммоль), 1,3-диметилбарбітурової кислоти (3.5 екв., 0.15 г, 0.98 ммоль), оцтового ангідриду (4.0 екв., 0.11 г, 1.12 ммоль) та *N,N*-діізопропілетиламіну (9.0 екв., 0.33 г, 2.52 ммоль) в ацетонітрилі (4 мл) перемішували при 30 ºС протягом 1 год. Далі додали додаткову порцію 1,3-диметилбарбітурової кислоти (1.14 екв., 0.05 г, 0.32 ммоль) та *N,N*-діізопропілетиламіну (3.6 екв., 0.13 г, 1.0 ммоль) і реакційну суміш переміщували при 30 ºС ще протягом 1 год. Розчинник випарили у вакуумі, залишок розтерли з *i*PrOH (10 мл), суспендований осад відфільтрували і сушили на повітрі протягом 16 год. Отриманий осад *N,N*-діізопропілетиламонійної солі цільового продукту (0.24 г, 0.22 ммоль) розчинили в 50 % водному ацетонітрилі (3.5 мл), профільтрували від нерозчинних домішок і до фільтрату додали розчин тетра-*н*-бутиламоній йодиду (0.37 г, 1.0 ммоль у 1.3 мл MeCN/H_2O 1:1). В суміші одразу утворювався маслянистий осад, який після розтирання ставав дрібнодисперсним. Осад відфільтрували, промили 50 % водним EtOH (2 × 8 мл) та діетиловим етером (8 мл) з отриманням **5.11** (0.13 г, 0.09 ммоль, 33 %) у вигляді зеленого порошку. ^{1}H ЯМР (400 МГц, ДМСО-d_6): δ = 8.20 (д, *J* = 14.2 Гц, 2H), 8.04 (т, *J* = 13.2 Гц, 1H), 7.30 (д, *J* = 14.2 Гц, 2H), 5.73 (д, *J* = 13.2 Гц, 2H), 3.20–3.10 (м, 36H), 1.60–1.51 (м, 24H), 1.30 (скт, *J* = 7.3 Гц, 24H), 0.92 (т, *J* = 7.3 Гц, 36H) м.ч. ^{13}C{H} ЯМР (76 МГц, ДМСО-d_6): δ = 174.7, 170.9, 163.2, 162.6, 152.4, 144.7, 143.7, 118.4, 104.0, 102.4, 94.8, 80.6, 58.0, 27.5, 23.5, 19.6, 13.8 м.ч. ^{19}F ЯМР (376 МГц, ДМСО-d_6): δ = –144.24 ($^{10}BF_2$, 0.2F), –144.30 ($^{11}BF_2$, 0.8F) м.ч. Розраховано для $C_{75}H_{127}B_2F_4N_9O_{10}$: C, 63.77; H, 9.06; N, 8.92. Знайдено: C, 63.68; H, 9.15; N, 8.85.

Трианіонний барвник 5.12: суміш барвника **5.7** (1.0 екв., 0.20 г, 0.28 ммоль), 1,3-диетил-3-тіобарбітурової кислоти (3.0 екв., 0.17 г, 0.84 ммоль), оцтового ангідриду (4.0 екв., 0.11 г, 1.12 ммоль) та триетиламіну (8.0 екв., 0.23 г, 2.25 ммоль) в ацетонітрилі (3 мл) перемішували при 30 ºС протягом 2 год. Розчинник випарили у вакуумі, залишок розтерли із *i*PrOH (10 мл), суспендований осад відфільтрували і сушили на повітрі протягом 16 год. Отриманий осад триетиламонійної солі цільового продукту (0.23 г, 0.21 ммоль) розчинили в 50 % водному

ацетонітрилі (4 мл), профільтрували від нерозчинних домішок і до фільтрату додали розчин тетра-*н*-бутиламоній йодиду (0.41 г, 1.1 ммоль у 2.3 мл MeCN/H_2O 1:1). В суміші одразу утворювався маслянистий осад, який після розтирання ставав дрібнодисперсним. Осад відфільтрували, промили з 50 % водним EtOH (2 × 8 мл) та діетиловим етером (8 мл) з отриманням **5.12** (0.23 г, 0.15 ммоль, 55 %) у вигляді зелено-коричневого порошку. ^{1}H ЯМР (400 МГц, ДМСО-d_6): δ = 8.17 (д, *J* = 14.6 Гц, 2H), 8.12 (т, *J* = 13.2 Гц, 1H), 7.44 (д, *J* = 14.6 Гц, 2H), 5.82 (д, *J* = 13.2 Гц, 2H), 4.43 (кв, *J* = 6.8 Гц, 8H), 3.20–3.07 (м, 24H), 1.61–1.49 (м, 24H), 1.30 (скт, *J* = 7.1 Гц, 24H), 1.17 (т, *J* = 6.8 Гц, 12H), 0.92 (т, *J* = 7.1 Гц, 36H) м.ч. ^{13}C{H} ЯМР (76 МГц, ДМСО-d_6): δ = 176.9, 175.2, 171.4, 160.8, 144.6, 144.2, 117.9, 106.9, 103.3, 96.7, 81.9, 58.0, 42.2, 23.5, 19.6, 13.8, 12.9 м.ч. ^{19}F ЯМР (376 МГц, ДМСО-d_6): δ = –144.20 ($^{10}BF_2$, 0.2F), –144.26 ($^{11}BF_2$, 0.8F) м.ч. Розраховано для $C_{79}H_{135}B_2F_4N_9O_8S_2$: C, 63.23; H, 9.07; N, 8.40. Знайдено: C, 63.41; H, 9.04; N, 8.58.

Трианіонний барвник 5.13: суміш барвника **5.8** (1.0 екв., 0.25 г, 0.33 ммоль), 1,3-індандіону (3.0 екв., 0.15 г, 0.99 ммоль) та *N,N*-діізопропілетиламіну (8.0 екв., 0.34 г, 2.64 ммоль) в ацетонітрилі (3 мл) перемішували при 30 ºC протягом 2 год. Розчинник випарили у вакуумі, залишок розтерли із EtOH (10 мл), суспендований осад відфільтрували і сушили на повітрі протягом 16 год. Отриманий осад *N,N*-діізопропілетиламонійної солі цільового продукту (0.22 г, 0.21 ммоль) розчинили в 50 % водному ацетонітрилі (6 мл), профільтрували від нерозчинних домішок і до фільтрату додали розчин тетра-*н*-бутиламоній йодиду (0.41 г, 1.1 ммоль у 2 мл MeCN/H_2O 1:1). В суміші одразу утворювався маслянистий осад, який після розтирання ставав дрібнодисперсним. Осад відфільтрували, промили з 50 % водним EtOH (2 × 10 мл) та діетиловим етером (10 мл) з отриманням **5.13** (0.23 г, 0.17 ммоль, 50 %) у вигляді коричневого порошку. ^{1}H ЯМР (400 МГц, ДМСО-d_6): δ = 8.03 (т, *J* = 13.2 Гц, 1H), 7.72 (д, *J* = 14.0 Гц, 2H), 7.59–7.41 (м, 8H), 7.07 (д, *J* = 14.0 Гц, 2H), 5.74 (д, *J* = 13.2 Гц, 2H), 3.21–3.06 (м, 24H), 1.60–1.49 (м, 24H), 1.29 (скт, *J* = 7.3 Гц, 24H), 0.91 (т, *J* = 7.3 Гц, 36H) м.ч. ^{13}C{H} ЯМР (76 МГц, ДМСО-d_6): δ = 190.6, 173.8, 170.5, 143.2, 141.5, 140.4, 137.2, 132.4, 120.0, 118.5, 110.4, 102.5, 80.4, 58.0, 23.5, 19.6, 13.8 м.ч. ^{19}F

ЯМР (376 МГц, ДМСО-d_6): δ = –144.48 ($^{10}BF_2$, 0.2F), –144.54 ($^{11}BF_2$, 0.8F) м.ч. Розраховано для $C_{81}H_{123}B_2F_4N_5O_8$: C, 69.87; H, 8.90; N, 5.03. Знайдено: C, 69.95; H, 8.78; N, 5.19.

Трианіонний барвник 5.14: суміш барвника **5.3** (1.0 екв., 0.15 г, 0.26 ммоль), геміціаніну **1.78** (2.2 екв., 0.24 г, 0.57 ммоль), оцтового ангідриду (3.0 екв., 0.08 г, 0.78 ммоль) та *N,N*-діізопропілетиламіну (8.0 екв., 0.27 г, 2.08 ммоль) у сухому ДМФА (0.8 мл) перемішували при к. т. протягом 1 год. Далі реакційну суміш розбавили водою (8 мл), осад відфільтрували, промили з водою (2 × 6 мл) та EtOAc (3 × 5 мл) і сушили на повітрі при к. т. протягом 16 год. Отриманий осад *N,N*-діізопропілетиламонійної солі цільового продукту (0.33 г, 0.23 ммоль) розчинили в сухому ацетонітрилі (7 мл), профільтрували від нерозчинних домішок і до фільтрату додали розчин тетра-*н*-бутиламоній йодиду (0.55 г, 1.5 ммоль у 3.5 мл MeCN). В суміші одразу утворювався маслянистий осад, який після розтирання ставав дрібнодисперсним. Осад відфільтрували, промили з ацетонітрилом (2 мл), 50 % водним EtOH (2 × 10 мл) та діетиловим етером (10 мл) з отриманням **5.14** (0.22 г, 0.13 ммоль, 48 %) у вигляді коричневого порошку. ^{1}H ЯМР (400 МГц, ДМСО-d_6): δ = 8.19 (т, *J* = 13.7 Гц, 2H), 8.11 (т, *J* = 13.2 Гц, 1H), 7.68 (д, *J* = 8.9 Гц, 2H), 6.97 (д, *J* = 12.7 Гц, 2H), 6.78 (д, *J* = 8.9 Гц, 2H), 6.48 (с, 2H), 6.03 (д, *J* = 13.7 Гц, 2H), 5.88 (д, *J* = 12.8 Гц, 2H), 3.47 (кв, *J* = 7.1 Гц, 8H), 3.19–3.10 (м, 24H), 1.61–1.50 (м, 24H), 1.30 (скт, *J* = 7.3 Гц, 24H), 1.14 (т, *J* = 7.1 Гц, 12H), 0.92 (т, *J* = 7.3 Гц, 36H) м.ч. ^{13}C{H} ЯМР (76 МГц, ДМСО-d_6): δ = 173.1, 170.9, 167.9, 164.2, 159.9, 156.4, 152.9, 144.5, 144.5, 126.2, 117.6, 109.7, 109.2, 104.3, 104.2, 103.7, 96.2, 94.4, 82.7, 58.0, 44.7, 23.5, 19.6, 13.8, 12.8 м.ч. ^{19}F ЯМР (376 МГц, ДМСО-d_6): δ = –143.93 ($^{10}BF_2$, 0.2F), –143.99 ($^{11}BF_2$, 0.8F) м.ч. Розраховано для $C_{93}H_{143}B_4F_8N_7O_{12}$: C, 63.96; H, 8.25; N, 5.61. Знайдено: C, 64.11; H, 8.40; N, 5.72.

ВИСНОВКИ

В результаті виконання дисертаційного дослідження розроблені методи синтезу барвників із 2,2-дифлуоро-1,3,2-діоксабориновим циклом в поліметиновому ланцюгу та різноманітною електронною природою хромофору. Досліджено хімічні та спектрально-люмінесцентні властивості отриманих поліметинових барвників.

1. Розроблено препаративний метод синтезу 5-ціано-2,2-дифлуоро-1,3,2-діоксаборину. Показано, що ціанозаміщений діоксаборин є цінним субстратом для одержання нетипових барвників в яких діоксабориновий цикл є фрагментом поліметинового ланцюга.
2. На основі ціанозаміщеного діоксаборину (A) розроблено різноманітні підходи до отримання ряду мероціанінових барвників будови D–π–A–π–D з кінцевими гетероциклічними групами (D) різної електронодонорності та різною довжиною поліметинового ланцюга.
3. Розроблено методи синтезу «гібридних» аніонно-мероціанінових діоксабориновмісних барвників будови D–π–A–π–A′ із різноманітними акцепторними групами A′ та різною довжиною π-ланцюга як з мероціанінового (D–π–A), так і з аніонного (A–π–A′) боку барвника. Досліджена природа забарвлення аніонно-мероціанінового хромофору.
4. Синтезовано високофлуоресцентні діаніонні поліметинові барвники будови A′–π–A–π–A′ з центральним діоксабориновим фрагментом (A) та кінцевими групами A′ різної структури. Досліджено вплив розчинника та електроноакцепторності кінцевої групи на спектрально-люмінесцентні властивості діаніонних барвників.
5. Отримано перші представники барвників із трианіонною хромофорною π-спряженою системою типу A′–π–A–π–A–π–A′. Встановлено, що отримані барвники характеризуються рекордними значеннями молярної екстинкції та яскравості у ближній ІЧ-області спектру.

ПЕРЕЛІК ПОСИЛАНЬ

[1] Dilthey, W.; Eduardoff, F.; Schumacher, F. J. Ueber Siliconium-, Boronium-Und Titanoniumsalze. Zum Theil Gemeinschaftlich Mit. *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1906**, *344* (3), 300–313. https://doi.org/10.1002/jlac.19063440305.

[2] Morgan, G. T.; Tunstall, R. B. CCLIII.—Researches on Residual Affinity and Coordination. Part XXI. Boron β- Diketone Difluorides. *J. Chem. Soc., Trans.* **1924**, *125*, 1963–1967. https://doi.org/10.1039/CT9242501963.

[3] Reynolds, G. A.; Van Allan, J. A. The Reactions of 2,2-Difluoro-4-Methylnaphtho[l,2-e]-1,3,2-Dioxaborin and Its [2,1-e]Isomer with N,N-Dimethylformamide. *J. Heterocycl. Chem.* **1969**, *6* (3), 375–377. https://doi.org/10.1002/JHET.5570060316.

[4] Brown, N. M. D.; Bladon, P. Spectroscopy and Structure of (1,3-Diketonato)Boron Difluorides and Related Compounds. *J. Chem. Soc. A* **1969**, 526. https://doi.org/10.1039/j19690000526.

[5] Fabian, J.; Hartmann, H. 1,3,2-Dioxaborines as Potential Components in Advanced Materials-a Theoretical Study on Electron Affinity. *J. Phys. Org. Chem.* **2004**, *17* (5), 359–369. https://doi.org/10.1002/poc.736.

[6] Giron, R. G. P.; Ferguson, G. S. Tetrafluoroborate and Hexafluorophosphate Ions Are Not Interchangeable: A Density Functional Theory Comparison of Hydrogen Bonding. *ChemistrySelect* **2017**, *2* (33), 10895–10901. https://doi.org/10.1002/SLCT.201702176.

[7] Schleyer, P. von R.; Maerker, C.; Dransfeld, A.; Jiao, H.; van Eikema Hommes, N. J. R. Nucleus-Independent Chemical Shifts: A Simple and Efficient Aromaticity Probe. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118* (26), 6317–6318. https://doi.org/10.1021/ja960582d.

[8] В. Е. Карасев, А. Г. Мирочник, Е. В. Федоренко, *Фотофизика и фотохимия β-дикетонатов дифторида бора*; Дальнаука: Владивосток, РФ, 2006.

[9] Borisenko, A. V.; Vovna, V. I.; Gorachakov, V. V.; Korotkikh, O. A. Photoelectron Spectra and Electron Structures of Some Boron β-Diketonates. *J. Struct. Chem.* **1987**, *28* (1), 127–130. https://doi.org/10.1007/BF00749560.

[10] Vovna, V. I.; Kazachek, M. V.; L'vov, I. B. Excited States and Absorption Spectra of β-Diketonate Complexes of Boron Difluoride with Aromatic Substituents. *Opt. Spectrosc.* **2012**, *112* (4), 497–505. https://doi.org/10.1134/S0030400X12030228.

[11] Vovna, V. I.; Tikhonov, S. A.; Lvov, I. B. Photoelectron Spectra and Electronic Structure of Boron Difluoride β-Diketonates with Aromatic Substituents. *Russ. J. Phys. Chem. A* **2013**, *87* (4), 688–693. https://doi.org/10.1134/S0036024413040304.

[12] Tikhonov, S. A.; Vovna, V. I. Boron Chelate Complexes: X-Ray and UV Photoelectron Spectra and Electronic Structure. *Russ. Chem. Bull.* **2018**, *67* (7), 1153–1166. https://doi.org/10.1007/s11172-018-2196-2.

[13] Gillespie, R. J.; Hartman, J. S. Change of Sign of the Boron—Fluorine Spin—Spin Coupling Constant in the Tetrafluoroborate Anion. *J. Chem. Phys.* **1966**, *45* (7), 2712–2713. https://doi.org/10.1063/1.1728005.

[14] Tay, A. C. Y.; Frogley, B. J.; Ware, D. C.; Brothers, P. J. Boron Calixphyrin Complexes: Exploring the Coordination Chemistry of a BODIPY/Porphyrin Hybrid. *Dalton Trans.* **2018**, *47* (10), 3388–3399. https://doi.org/10.1039/C7DT04575A.

[15] A. Foris, On 19F NMR Spectra of BF2 and BF Complexes and Related Compounds, Technical Report, **2016**. https://doi.org/10.13140/RG.2.2.30488.60160.

[16] Kuhlmann, K.; Grant, D. M. Spin-Spin Coupling in the Tetrafluoroborate Ion 1a. *J. Phys. Chem.* **1964**, *68* (11), 3208–3213. https://doi.org/10.1021/j100793a021.

[17] K. Jones and E. F. Mooney, Fluorine-19 Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy. In *Annual Reports on NMR Spectroscopy, Volume 4*; E. F. Mooney Ed.; Academic Press Inc. (London) Ltd., London, 1971; pp. 391–495.

[18] Desfrançois, C.; Périquet, V.; Lyapustina, S. A.; Lippa, T. P.; Robinson, D. W.; Bowen, K. H.; Nonaka, H.; Compton, R. N. Electron Binding to Valence and Multipole States of Molecules: Nitrobenzene, Para- and Meta-Dinitrobenzenes. *J. Chem. Phys.* **1999**, *111* (10), 4569–4576. https://doi.org/10.1063/1.479218.

[19] Chowdhury, S.; Kebarle, P. Electron Affinities of Di- and Tetracyanoethylene and Cyanobenzenes Based on Measurements of Gas-Phase Electron-Transfer Equilibria. *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108* (18), 5453–5459. https://doi.org/10.1021/ja00278a014.

[20] Cram, D. J. Preparation and Reactions of 2-Acyl-3-Hydroxy-1,4-Naphthoquinones. *J. Am. Chem. Soc.* **1949**, *71* (12), 3953–3962. https://doi.org/10.1021/ja01180a021.

[21] Shokova, E. A.; Kim, J. K.; Kovalev, V. V. evich. 1,3-Diketones. Synthesis and Properties. *Russ. J. Org. Chem. 2015 51:6* **2015**, *51* (6), 755–830. https://doi.org/10.1134/S1070428015060019.

[22] Kel'in, A. Recent Advances in the Synthesis of 1,3-Diketones. *Curr. Org. Chem.* **2003**, *7* (16), 1691–1711. https://doi.org/10.2174/1385272033486233.

[23] Young, F. G.; Frostick, F. C.; Sanderson, J. J.; Hauser, C. R. Conversion of Ketone Enol Esters to β-Diketones by Intramolecular Thermal Rearrangement and by Intermolecular Acylations Using Boron Fluoride. *J. Am. Chem. Soc.* **1950**, *72* (8), 3635–3642. https://doi.org/10.1021/ja01164a088.

[24] Meerwein, H.; Vossen, D. Synthesen von Ketonen Und β-Diketonen Mit Hilfe von Borfluorid. *Journal für Praktische Chemie* **1934**, *141* (5–8), 149–166. https://doi.org/10.1002/PRAC.19341410503.

[25] Hauser, C. R.; Frostick, F. C.; Man, E. H. Mechanism of Acetylation of Ketone Enol Acetates with Acetic Anhydride by Boron Trifluoride to Form β-Diketones. *J. Am. Chem. Soc.* **1952**, *74* (13), 3231–3233. https://doi.org/10.1021/ja01133a008.

[26] Youssefyeh, R. D. Acylations of Ketals and Enol Ethers. *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, *85* (23), 3901–3902. https://doi.org/10.1021/ja00906a047.

[27] Durden, J. A.; Crosby, D. G. The Boron Trifluoride Catalyzed Reaction of Acetophenone with Acetic Anhydride. *J. Org. Chem.* **1965**, *30* (5), 1684–1687. https://doi.org/10.1021/jo01016a527.

[28] Schiemenz, G. P.; Schmidt, U. Trimethoxyphenylverbindungen, IX. Borheterocyclen in Der Präparativen Naturstoffchemie: Eine Einfache Synthese Des Aurentiacins. *Liebigs Annalen der Chemie* **1982**, *1982* (8), 1509–1513. https://doi.org/10.1002/JLAC.198219820810.

[29] Czerney, P.; Igney, C.; Haucke, G.; Hartmann, H. Zur Synthese Und Spektralen Charakterisierung von Verbrückten 2, 2-Difluoro-1,3,2-Dioxaborinen. *Zeitschrift für Chemie* **1988**, *28* (1), 23–24. https://doi.org/10.1002/ZFCH.19880280105.

[30] Görlitz, G.; Hartmann, H. On the Formation and Solvolysis of 4-Aryl-2,2-Difluoro-6-Methyl-1,3,2-(2H)-Dioxaborines. *Heteroat. Chem.* **1997**,*8* (2). https://doi.org/10.1002/(SICI)1098-1071(1997)8:2<147::AID-HC7>3.0.CO;2-B.

[31] Görlitz, G.; Hartmann, H.; Nuber, B.; Wolff, J. J. A Simple Route to 4-Aryl and 4-Hetaryl Substituted 6-Methyl-2,2-Difluoro-1,3,2-(2H)-Dioxaborines. *Journal für praktische Chemie* **1999**, *341* (2), 167–172. https://doi.org/10.1002/(SICI)1521-3897(199902)341:2<167::AID-PRAC167>3.0.CO;2-A.

[32] Hauser, C. R.; Eby, C. J. The Conversion of β-Ketonitriles to β-Ketoamides by Boron Fluoride in Aqueous Acetic Acid and by Polyphosphoric Acid 1. *J. Am. Chem. Soc.* **1957**, *79* (3), 725–727. https://doi.org/10.1021/ja01560a061.

[33] Hartmann H.; Hunze A.; Kanitz A.; Rogler W.; Rohde D. Amorphous organic 1,3,2-dioxaborine luminophores method for the production and use thereof. U. S. Patent US20040065867A1, April 8, 2004.

[34] Kamisky D. Process for the preparation of substituted pyrano(3,2-c)(1,2)benzo-thiazine 6,6-dioxides. U. S. Patent US3898218A, August 5, 1975.

[35] Kamisky D.; Klutchko S. Polycyclic gamma-pyrone-3-carboxaldehyde derivatives U. S. Patent US3959480A, May 25, 1976.

[36] Kamisky D. Polycyclic dioxaborin complexes. U. S. Patent US3936488A, February 3, 1976.

[37] Kamisky D. Hydroxymethylene-substituted chromone-3-carboxaldehydes, process for their preparation and intermediates produced thereby. U. S. Patent US3936563A, February 3, 1976.

[38] Kamisky D. Process for the preparation of gamma-pyrone-3-carboxaldehydes. U. S. Patent US3862144A, January 21, 1975.

[39] Kamisky D.; Klutchko S. Polycyclic gamma-pyrone-3-carboxaldehyde derivatives. U. S. Patent US3887585A, June 3, 1975.

[40] House, H. O.; Reif, D. J. The Rearrangement of α,β-Epoxy Ketones. II. Migratory Aptitudes 1. *J. Am. Chem. Soc.* **1955**, *77* (24), 6525–6532. https://doi.org/10.1021/ja01629a035.

[41] House, H. O.; Reif, D. J. The Rearrangement of α,β-Epoxy Ketones. VII. The α-Ethylbenzalacetophenone Oxide System. *J. Am. Chem. Soc.* **1957**, *79* (24), 6491–6495. https://doi.org/10.1021/ja01581a035.

[42] House, H. O.; Ryerson, G. D. The Rearrangement of α,β-Epoxy Ketones. VIII. Effect of Substituents on the Rate of Rearrangement. *J. Am. Chem. Soc.* **1961**, *83* (4), 979–983. https://doi.org/10.1021/ja01465a052.

[43] Görlitz, G.; Hartmann, H.; Kossanyi, J.; Valat, P.; Wintgens, V. Spectroscopic Anomalies in the 4-Aryl-2,2-Difluoro-6-Methyl-1,3,2-Dioxaborine Series. *Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie* **1998**, *102* (10), 1449–1458. https://doi.org/10.1002/bbpc.199800013.

[44] Xu, S.; Evans, R. E.; Liu, T.; Zhang, G.; Demas, J. N.; Trindle, C. O.; Fraser, C. L. Aromatic Difluoroboron β-Diketonate Complexes: Effects of π-Conjugation and Media on Optical Properties. *Inorg. Chem.* **2013**, *52* (7), 3597–3610. https://doi.org/10.1021/ic300077g.

[45] Sturmer, D. M. Synthesis and Properties of Cyanine and Related Dyes. In *Chemistry of Heterocyclic Compounds: Special Topics in Heterocyclic Chemistry, Volume 30*; Weissberger, A; Taylor, E. C., Eds.; John Wiley & Sons: New York, 1977; pp. 441–587.

[46] Mishra, A.; Behera, R. K.; Behera, P. K.; Mishra, B. K.; Behera, G. B. Cyanines during the 1990s: A Review. *Chem. Rev.* **2000**, *100* (6), 1973–2012. https://doi.org/10.1021/cr990402t.

[47] Dähne, S. Color and Constitution: One Hundred Years of Research. *Science* **1978**, *199* (4334), 1163–1167. https://doi.org/10.1126/science.199.4334.1163.

[48] Zhang, X.; Tian, Y.; Li, Z.; Tian, X.; Sun, H.; Liu, H.; Moore, A.; Ran, C. Design and Synthesis of Curcumin Analogues for in Vivo Fluorescence Imaging and Inhibiting Copper-Induced Cross-Linking of Amyloid Beta Species in Alzheimer's Disease. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135* (44), 16397–16409. https://doi.org/10.1021/ja405239v.

[49] Gustav, K.; Bartsch, U.; Günther, W. Spektroskopische Untersuchungen an Organischen Carbonylverbindungen, 10. Mitt.: Vergleichende Absorptions-, Fluoreszenz- Und NMR-Messungen an Ausgewählten β-Diketonen Und Ihren BF2- Und Be-Komplexen. *Monatshefte für Chemie / Chemical Monthly* **1994**, *125* (12), 1321–1325. https://doi.org/10.1007/BF00811081.

[50] Kammler, R.; Bourhill, G.; Jin, Y.; Bräuchle, C.; Görlitz, G.; Hartmann, H. Second-Order Optical Non-Linearity of New 1,3,2(2H)-Dioxaborine Dyes. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **1996**, *92* (6), 945–947. https://doi.org/10.1039/FT9969200945.

[51] Ashoka, A. H.; Ashokkumar, P.; Kovtun, Y. P.; Klymchenko, A. S. Solvatochromic Near-Infrared Probe for Polarity Mapping of Biomembranes and Lipid Droplets in Cells under Stress. *J. Phys. Chem. Lett.* **2019**, *10* (10), 2414–2421. https://doi.org/10.1021/acs.jpclett.9b00668.

[52] Beckmann, S.; Sens, R.; Wagenblast, G.; Hartmann, H.; Goerlitz, G. Hyperpolarisable fluorescent dioxaborin(s) with good polymer compatibility. German Patent DE19532828A1, March 21, 1996.

[53] D'Aléo, A.; Gachet, D.; Heresanu, V.; Giorgi, M.; Fages, F. Efficient NIR-Light Emission from Solid-State Complexes of Boron Difluoride with 2′-Hydroxychalcone Derivatives. *Chem. – Eur. J.* **2012**, *18* (40), 12764–12772. https://doi.org/10.1002/CHEM.201201812.

[54] D'Aléo, A.; Felouat, A.; Fages, F. Boron Difluoride Complexes of 2′-Hydroxychalcones and Curcuminoids as Fluorescent Dyes for Photonic Applications. *Adv. Nat. Sci.: Nanosci. Nanotechnol.* **2014**, *6* (1), 015009. https://doi.org/10.1088/2043-6262/6/1/015009.

[55] Park, K. S.; Kim, M. K.; Seo, Y.; Ha, T.; Yoo, K.; Hyeon, S. J.; Hwang, Y. J.; Lee, J.; Ryu, H.; Choo, H.; Chong, Y. A Difluoroboron β-Diketonate Probe Shows "Turn-on" Near-Infrared Fluorescence Specific for Tau Fibrils. *ACS Chem. Neurosci.* **2017**, *8* (10), 2124–2131. https://doi.org/10.1021/acschemneuro.7b00224.

[56] Karpenko, I. A.; Niko, Y.; Yakubovskyi, V. P.; Gerasov, A. O.; Bonnet, D.; Kovtun, Y. P.; Klymchenko, A. S. Push–Pull Dioxaborine as Fluorescent Molecular Rotor: Far-Red Fluorogenic Probe for Ligand–Receptor Interactions. *J. Mater. Chem. C* **2016**, *4* (14), 3002–3009. https://doi.org/10.1039/C5TC03411F.

[57] Rajeshirke, M.; Tathe, A. B.; Sekar, N. Viscosity Sensitive Fluorescent Coumarin-Carbazole Chalcones and Their BF2 Complexes Containing Carboxylic Acid – Synthesis and Solvatochromism. *J. Mol. Liq.* **2018**, *264*, 358–366. https://doi.org/10.1016/j.molliq.2018.05.074.

[58] Sun, Q.; Wang, W.; Chen, Z.; Yao, Y.; Zhang, W.; Duan, L.; Qian, J. A Fluorescence Turn-on Probe for Human (Bovine) Serum Albumin Based on the Hydrolysis of a Dioxaborine Group Promoted by Proteins. *Chem. Commun.* **2017**, *53* (48), 6432–6435. https://doi.org/10.1039/C7CC03587J.

[59] Zhou, J.; Jangili, P.; Son, S.; Ji, M. S.; Won, M.; Kim, J. S. Fluorescent Diagnostic Probes in Neurodegenerative Diseases. *Adv. Mater.* **2020**, *32* (51), 2001945. https://doi.org/10.1002/ADMA.202001945.

[60] Yang, J.; Zeng, F.; Li, X.; Ran, C.; Xu, Y.; Li, Y. Highly Specific Detection of Aβ Oligomers in Early Alzheimer's Disease by a near-Infrared Fluorescent Probe with a "V-Shaped" Spatial Conformation. *Chem. Commun.* **2020**, *56* (4), 583–586. https://doi.org/10.1039/C9CC08894F.

[61] Zhou, Y.; Chen, Y. Z.; Cao, J. H.; Yang, Q. Z.; Wu, L. Z.; Tung, C. H.; Wu, D. Y. Dicyanoboron Diketonate Dyes: Synthesis, Photophysical Properties and Bioimaging. *Dyes Pigm.* **2015**, *112*, 162–169. https://doi.org/10.1016/J.DYEPIG.2014.07.001.

[62] Halvorson, C.; Wu, R.; Moses, D.; Wudl, F.; Heeger, A. J. Third Harmonic Generation Spectra of Degenerate Ground State Derivatives of Poly (1,6-Heptadiyne). *Chem. Phys. Lett.* **1993**, *212* (1–2), 85–89. https://doi.org/10.1016/0009-2614(93)87112-G.

[63] Polyakov, S.; Yoshino, F.; Liu, M.; Stegeman, G. Nonlinear Refraction and Multiphoton Absorption in Polydiacetylenes from 1200 to 2200 Nm. *Phys. Rev. B* **2004**, *69* (11), 115421. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.69.115421.

[64] Traven, V. F.; Chibisova, T. A.; Manaev, A. V. Polymethine Dyes Derived from Boron Complexes of Acetylhydroxycoumarins. *Dyes Pigm.* **2003**, *58* (1), 41–46. https://doi.org/10.1016/S0143-7208(03)00022-6.

[65] Gerasov, A. O.; Shandura, M. P.; Kovtun, Y. P. Polymethine Dyes Derived from the Boron Difluoride Complex of 3-Acetyl-5,7-Di(Pyrrolidin-1-Yl)-4-Hydroxycoumarin. *Dyes Pigm.* **2008**, *79* (3), 252–258. https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2008.03.005.

[66] Zyabrev, K.; Dekhtyar, M.; Vlasenko, Y.; Chernega, A.; Slominskii, Y.; Tolmachev, A. New 2,2-Difluoro-1,3,2(2H)Oxazaborines and Merocyanines Derived from Them. *Dyes Pigm.* **2012**, *92* (1), 749–757. https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2011.05.025.

[67] Traven, V. F.; Manaev, A. V.; Bochkov, A. Y.; Chibisova, T. A.; Ivanov, I. V. New Reactions, Functional Compounds, and Materials in the Series of Coumarin and Its Analogs. *Russ. Chem. Bull.* **2012**, *61* (7), 1342–1362. https://doi.org/10.1007/s11172-012-0179-2.

[68] Gerasov, A. O.; Shandura, M. P.; Kovtun, Y. P. Series of Polymethine Dyes Derived from 2,2-Difluoro-1,3,2-(2H)-Dioxaborine of 3-Acetyl-7-Diethylamino-4-Hydroxycoumarin. *Dyes Pigm.* **2008**, *77* (3), 598–607. https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2007.08.013.

[69] Gerasov, A.; Shandura, M.; Kovtun, Y.; Losytskyy, M.; Negrutska, V.; Dubey, I. Fluorescent Labeling of Proteins with Amine-Specific 1,3,2-(2H)-Dioxaborine Polymethine Dye. *Anal. Biochem.* **2012**, *420* (2), 115–120. https://doi.org/10.1016/j.ab.2011.09.018.

[70] Collot, M.; Fam, T. K.; Ashokkumar, P.; Faklaris, O.; Galli, T.; Danglot, L.; Klymchenko, A. S. Ultrabright and Fluorogenic Probes for Multicolor Imaging and Tracking of Lipid Droplets in Cells and Tissues. *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140* (16), 5401–5411. https://doi.org/10.1021/jacs.7b12817.

[71] Gerasov, A. O.; Shandura, M. P.; Kovtun, Y. P.; Kachkovsky, A. D. The Nature of Electron Transitions in Anionic Dioxaborines, Derivatives of Aminocoumarin. *J. Phys. Org. Chem.* **2008**, *21* (5), 419–425. https://doi.org/10.1002/poc.1368.

[72] Borysyuk, V. I.; Yashchuk, V. M.; Naumenko, A. P.; Stanova, A. V.; Gerasova, V. G.; Gerasov, A. O.; Kovtun, Y. P.; Shandura, M. P.; Kachkovsky, O. D. Influence of Surplus Negative Charge on Absorption and Fluorescence Excitation Spectra of Asymmetric Polymethine Dyes. *Ukr. J. Phys.* **2015**, *60* (7), 593-600-593–600. https://doi.org/10.15407/ujpe60.07.0593.

[73] Halik, M.; Hartmann, H. Synthesis and Characterization of New Long-Wavelength-Absorbing Oxonol Dyes from the 2,2-Difluoro-1,3,2-Dioxaborine Type. *Chem. – Eur. J.* **1999**, *5* (9), 2511–2517. https://doi.org/10.1002/(SICI)1521-3765(19990903)5:9<2511::AID-CHEM2511>3.0.CO;2-6.

[74] Zyabrev, K.; Doroshenko, A.; Mikitenko, E.; Slominskii, Y.; Tolmachev, A. Design, Synthesis, and Spectral Luminescent Properties of a Novel Polycarbocyanine Series Based on the 2,2-Difluoro-1,3,2-Dioxaborine Nucleus. *Eur. J. Org. Chem.* **2008**, *2008* (9), 1550–1558. https://doi.org/10.1002/EJOC.200701012.

[75] Matichak, J. D.; Hales, J. M.; Ohira, S.; Barlow, S.; Jang, S.-H.; Jen, A. K.-Y.; BrÃ©das, J.-L.; Perry, J. W.; Marder, S. R. Using End Groups to Tune the Linear

and Nonlinear Optical Properties of Bis(Dioxaborine)-Terminated Polymethine Dyes. *ChemPhysChem* **2010**, *11* (1), 130–138. https://doi.org/10.1002/cphc.200900635.

[76] Lin, H. C.; Kim, H.; Barlow, S.; Hales, J. M.; Perry, J. W.; Marder, S. R. Synthesis and Linear and Nonlinear Optical Properties of Metal-Terminated Bis(Dioxaborine) Polymethines. *Chem. Commun.* **2010**, *47* (2), 782–784. https://doi.org/10.1039/C0CC02003F.

[77] Hales, J. M.; Zheng, S.; Barlow, S.; Marder, S. R.; Perry, J. W. Bisdioxaborine Polymethines with Large Third-Order Nonlinearities for All-Optical Signal Processing. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128* (35), 11362–11363. https://doi.org/10.1021/ja063535m.

[78] Zyabrev, K. V.; Il'chenko, A. Y.; Slominskii, Y. L.; Rimanov, N. N.; Tolmachev, A. I. Polymethine Dyes Derived from 2,2-Difluoro-3,1,2-(2H)-Oxaoxoniaboratines with Polymethylene Bridge Groups in the Chromophore. *Dyes Pigm.* **2006**, *71* (3), 199–206. https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2005.07.006.

[79] Padilha, L. A.; Webster, S.; Przhonska, O. V.; Hu, H.; Peceli, D.; Ensley, T. R.; Bondar, M. V.; Gerasov, A. O.; Kovtun, Y. P.; Shandura, M. P.; Kachkovski, A. D.; Hagan, D. J.; Stryland, E. W. Van. Efficient Two-Photon Absorbing Acceptor-π-Acceptor Polymethine Dyes. *J. Phys. Chem. A* **2010**, *114* (23), 6493–6501. https://doi.org/10.1021/jp100963e.

[80] Matichak, J. D.; Hales, J. M.; Barlow, S.; Perry, J. W.; Marder, S. R. Dioxaborine- and Indole-Terminated Polymethines: Effects of Bridge Substitution on Absorption Spectra and Third-Order Polarizabilities. *J. Phys. Chem. A* **2011**, *115* (11), 2160–2168. https://doi.org/10.1021/jp110425r.

[81] Dewar, M. J. S. 478. Colour and Constitution. Part I. Basic Dyes. *J. Chem. Soc.* **1950**, 2329. https://doi.org/10.1039/jr9500002329.

[82] Knott, E. B. 227. The Colour of Organic Compounds. Part I. A General Colour Rule. *J. Chem. Soc.* **1951**, 1024. https://doi.org/10.1039/jr9510001024.

[83] Tyutyulkov, N.; Fabian, J.; Mehlhorn, A.; Dietz, F.; Tadjer, A. in *Polymethine Dyes. Structure and Properties*; Peters, A. T., Ed.; St. Kliment Ohridski University Pres; Sofia, **1991**; pp. 67–68.

[84] Uranga-Barandiaran, O.; Catherin, M.; Zaborova, E.; D'Aléo, A.; Fages, F.; Castet, F.; Casanova, D. Optical Properties of Quadrupolar and Bi-Quadrupolar Dyes: Intra and Inter Chromophoric Interactions. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2018**, *20* (38), 24623–24632. https://doi.org/10.1039/C8CP05048A.

[85] Dirk, C. W.; Herndon, W. C.; Cervantes-Lee, F.; Selnau, H.; Martinez, S.; Kalamegham, P.; Tan, A.; Campos, G.; Velez, M. Squarylium Dyes: Structural Factors Pertaining to the Negative Third-Order Nonlinear Optical Response. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117* (8), 2214–2225.https://doi.org/10.1021/ja00113a011.

[86] Terenziani, F.; Painelli, A.; Katan, C.; Charlot, M.; Blanchard-Desce, M. Charge Instability in Quadrupolar Chromophores: Symmetry Breaking and Solvatochromism. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128* (49), 15742–15755. https://doi.org/10.1021/ja064521j.

[87] Ran, C.; Xu, X.; Raymond, S. B.; Ferrara, B. J.; Neal, K.; Bacskai, B. J.; Medarova, Z.; Moore, A. Design, Synthesis, and Testing of Difluoroboron-Derivatized Curcumins as Near-Infrared Probes for in Vivo Detection of Amyloid-β Deposits. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131* (42), 15257–15261. https://doi.org/10.1021/ja9047043.

[88] Selkoe, D. J. Translating Cell Biology into Therapeutic Advances in Alzheimer's Disease. *Nature* **1999**, *399* (6738), A23–A31. https://doi.org/10.1038/399a023.

[89] Li, Z.; Song, Y.; Lu, Z.; Li, Z.; Li, R.; Li, Y.; Hou, S.; Zhu, Y.-P.; Guo, H. Novel Difluoroboron Complexes of Curcumin Analogues as "Dual-Dual" Sensing Materials for Volatile Acid and Amine Vapors. *Dyes Pigm.* **2020**, *179*, 108406. https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2020.108406.

[90] Bai, G.; Yu, C.; Cheng, C.; Hao, E.; Wei, Y.; Mu, X.; Jiao, L. Syntheses and Photophysical Properties of BF 2 Complexes of Curcumin Analogues. *Org. Biomol. Chem.* **2014**, *12* (10), 1618–1626.

https://doi.org/10.1039/C3OB42201A.

[91] Liu, K.; Chen, J.; Chojnacki, J.; Zhang, S. BF3·OEt2-Promoted Concise Synthesis of Difluoroboron-Derivatized Curcumins from Aldehydes and 2,4-Pentanedione. *Tetrahedron Lett.* **2013**, *54* (16), 2070–2073. https://doi.org/10.1016/j.tetlet.2013.02.015.

[92] Pitter, D. R. G.; Brown, A. S.; Baker, J. D.; Wilson, J. N. One Probe, Two-Channel Imaging of Nuclear and Cytosolic Compartments with Orange and Red Emissive Dyes. *Org. Biomol. Chem.* **2015**, *13* (36), 9477–9484. https://doi.org/10.1039/C5OB01428J.

[93] Felouat, A.; D'Aléo, A.; Fages, F. Synthesis and Photophysical Properties of Difluoroboron Complexes of Curcuminoid Derivatives Bearing Different Terminal Aromatic Units and a Meso-Aryl Ring. *J. Org. Chem.* **2013**, *78* (9), 4446–4455. https://doi.org/10.1021/jo400389h.

[94] Sherin, D. R.; Thomas, S. G.; Rajasekharan, K. N. Mechanochemical Synthesis of 2,2-Difluoro-4, 6-Bis(β-Styryl)-1,3,2-Dioxaborines and Their Use in Cyanide Ion Sensing. *Heterocycl. Commun.* **2015**, *21* (6), 381–385. https://doi.org/10.1515/hc-2015-0096.

[95] Rivoal, M.; Zaborova, E.; Canard, G.; D'Aléo, A.; Fages, F. Synthesis, Electrochemical and Photophysical Studies of the Borondifluoride Complex of a Meta-Linked Biscurcuminoid. *New J. Chem.* **2016**, *40* (2), 1297–1305. https://doi.org/10.1039/C5NJ00925A.

[96] Canard, G.; Ponce-Vargas, M.; Jacquemin, D.; Le Guennic, B.; Felouat, A.; Rivoal, M.; Zaborova, E.; D'Aléo, A.; Fages, F. Influence of the Electron Donor Groups on the Optical and Electrochemical Properties of Borondifluoride Complexes of Curcuminoid Derivatives: A Joint Theoretical and Experimental Study. *RSC Adv.* **2017**, *7* (17), 10132–10142. https://doi.org/10.1039/C6RA25436E.

[97] Chaicham, A.; Kulchat, S.; Tumcharern, G.; Tuntulani, T.; Tomapatanaget, B. Synthesis, Photophysical Properties, and Cyanide Detection in Aqueous Solution of BF2-Curcumin Dyes. *Tetrahedron* **2010**, *66* (32), 6217–6223.

https://doi.org/10.1016/j.tet.2010.05.088.

[98] Margar, S. N.; Rhyman, L.; Ramasami, P.; Sekar, N. Fluorescent Difluoroboron-Curcumin Analogs: An Investigation of the Electronic Structures and Photophysical Properties. *Spectrochim. Acta, Part A* **2016**, *152*, 241–251. https://doi.org/10.1016/j.saa.2015.07.064.

[99] Raikwar, M. M.; Rhyman, L.; Ramasami, P.; Sekar, N. Theoretical Investigation of Difluoroboron Complex of Curcuminoid Derivatives with and without Phenyl Substituent (at Meso Position): Linear and Non-Linear Optical Study. *ChemistrySelect* **2018**, *3* (40), 11339–11349. https://doi.org/10.1002/SLCT.201802231.

[100] Insuasty, D.; Cabrera, L.; Ortiz, A.; Insuasty, B.; Quiroga, J.; Abonia, R. Synthesis, Photophysical Properties and Theoretical Studies of New Bis-Quinolin Curcuminoid BF2-Complexes and Their Decomplexed Derivatives. *Spectrochim. Acta, Part A* **2020**, *230*, 118065. https://doi.org/10.1016/J.SAA.2020.118065.

[101] Choi, K.-R.; Kim, D. H.; Lee, Y. U.; Placide, V.; Huynh, S.; Yao, D.; Canard, G.; Zaborova, E.; Mathevet, F.; Mager, L.; Heinrich, B.; Ribierre, J.-C.; Wu, J. W.; Fages, F.; D'Aléo, A. Effect of the Electron Donating Group on the Excited-State Electronic Nature and Epsilon-near-Zero Properties of Curcuminoid-Borondifluoride Dyes. *RSC Adv.* **2021**, *11* (60), 38247–38257. https://doi.org/10.1039/D1RA08025C.

[102] Zhang, X.; Tian, Y.; Yuan, P.; Li, Y.; Yaseen, M. A.; Grutzendler, J.; Moore, A.; Ran, C. A Bifunctional Curcumin Analogue for Two-Photon Imaging and Inhibiting Crosslinking of Amyloid Beta in Alzheimer's Disease. *Chem. Commun.* **2014**, *50* (78), 11550–11553. https://doi.org/10.1039/C4CC03731F.

[103] Zhang, X.; Tian, Y.; Zhang, C.; Tian, X.; Ross, A. W.; Moir, R. D.; Sun, H.; Tanzi, R. E.; Moore, A.; Ran, C. Near-Infrared Fluorescence Molecular Imaging of Amyloid Beta Species and Monitoring Therapy in Animal Models of Alzheimer's Disease. *PNAS* **2015**, *112* (31), 9734–9739. https://doi.org/10.1073/pnas.1505420112.

[104] Zhang, P.; Guo, Z. Q.; Yan, C. X.; Zhu, W. H. Near-Infrared Mitochondria-Targeted Fluorescent Probe for Cysteine Based on Difluoroboron Curcuminoid Derivatives. *Chin. Chem. Lett.* **2017**, *28* (10), 1952–1956. https://doi.org/10.1016/j.cclet.2017.08.038.

[105] Chen, D.; Yang, J.; Dai, J.; Lou, X.; Zhong, C.; Yu, X.; Xia, F. A Low Background D–A–D Type Fluorescent Probe for Imaging of Biothiols in Living Cells. *J. Mater. Chem. B* **2018**, *6* (32), 5248–5255. https://doi.org/10.1039/C8TB01340C.

[106] Bai, B.; Yan, C.; Zhang, Y.; Guo, Z.; Zhu, W. H. Dual-Channel near-Infrared Fluorescent Probe for Real-Time Tracking of Endogenous γ-Glutamyl Transpeptidase Activity. *Chem. Commun.* **2018**, *54* (87), 12393–12396. https://doi.org/10.1039/C8CC07376G.

[107] Archet, F.; Yao, D.; Chambon, S.; Abbas, M.; D'Aléo, A.; Canard, G.; Ponce-Vargas, M.; Zaborova, E.; Le Guennic, B.; Wantz, G.; Fages, F. Synthesis of Bioinspired Curcuminoid Small Molecules for Solution-Processed Organic Solar Cells with High Open-Circuit Voltage. *ACS Energy Lett.* **2017**, *2* (6), 1303–1307. https://doi.org/10.1021/acsenergylett.7b00157.

[108] Kan, B.; Li, M.; Zhang, Q.; Liu, F.; Wan, X.; Wang, Y.; Ni, W.; Long, G.; Yang, X.; Feng, H.; Zuo, Y.; Zhang, M.; Huang, F.; Cao, Y.; Russell, T. P.; Chen, Y. A Series of Simple Oligomer-like Small Molecules Based on Oligothiophenes for Solution-Processed Solar Cells with High Efficiency. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137* (11), 3886–3893. https://doi.org/10.1021/jacs.5b00305.

[109] Sherin, D. R.; Manojkumar, T. K.; Rajasekharan, K. N. CRANAD-1 as a Cyanide Sensor in Aqueous Media: A Theoretical Study. *RSC Adv.* **2016**, *6* (101), 99385–99390. https://doi.org/10.1039/C6RA19045F.

[110] Zhang, Y.; Tu, L.; Lu, L.; Li, Y.; Song, L.; Qi, Q.; Song, H.; Li, Z.; Huang, W. Screening and Application of Boron Difluoride Complexes of Curcumin as Colorimetric and Ratiometric Fluorescent Probes for Bisulfite. *Anal. Methods* **2020**, *12* (11), 1514–1521. https://doi.org/10.1039/D0AY00173B.

[111] Zhao, X.; Yang, Y.; Yu, Y.; Guo, S.; Wang, W.; Zhu, S. A Cyanine-Derivative Photosensitizer with Enhanced Photostability for Mitochondria-Targeted Photodynamic Therapy. *Chem. Commun.* **2019**, *55* (90), 13542–13545. https://doi.org/10.1039/C9CC06157F.

[112] Menozzi, G.; Schenone, P.; Mosti, L. Reaction of 2-Dimethylaminomethylene-1,3-Diones with Dinucleophiles. II. Synthesis of 5-(Alkyl)(Phenyl)-4-Acylisoxazoles and 6,7-Dihydro-1,2-Benzisoxazol-4(5 H)-Ones. *J. Heterocycl. Chem.* **1983**, *20* (3), 645–648. https://doi.org/10.1002/jhet.5570200327.

[113] Polishchuk, V.; Stanko, M.; Kulinich, A.; Shandura, M. D–π–A–π–D Dyes with a 1,3,2-Dioxaborine Cycle in the Polymethine Chain: Efficient Long-Wavelength Fluorophores. *Eur. J. Org. Chem.* **2018**, *2018* (2), 240–246. https://doi.org/10.1002/ejoc.201701466.

[114] Law, K.-Y. Squaraine Chemistry: Effects of Solvent and Temperature on the Fluorescence Emission of Squaraines. *J. Photochem. Photobiol., A* **1994**, *84* (2), 123–132. https://doi.org/10.1016/1010-6030(94)03849-X.

[115] Gude, C.; Rettig, W. Radiative and Nonradiative Excited State Relaxation Channels in Squaric Acid Derivatives Bearing Differently Sized Donor Substituents: A Comparison of Experiment and Theory. *J. Phys. Chem. A* **2000**, *104* (34), 8050–8057. https://doi.org/10.1021/jp000139w.

[116] Song, B.; Zhang, Q.; Ma, W.-H.; Peng, X.-J.; Fu, X.-M.; Wang, B.-S. The Synthesis and Photostability of Novel Squarylium Indocyanine Dyes. *Dyes Pigm.* **2009**, *82* (3), 396–400. https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2009.03.002.

[117] Waggoner, A.; Biasio, R. D.; Conrad, P.; Bright, G. R.; Ernst, L.; Ryan, K.; Nederlof, M.; Taylor, D. Multiple Spectral Parameter Imaging. In *Fluorescence Microscopy of Living Cells in Culture Part B, Quantitative Fluorescence Microscopy – Imaging and Spectroscopy*; Lansing Taylor, D.; Wang, Y. -L. Eds.; Academic Press Inc.: San Diego, **1989**; pp. 449–478.

[118] Bricks, J. L.; Kachkovskii, A. D.; Slominskii, Y. L.; Gerasov, A. O.; Popov, S. V. Molecular Design of near Infrared Polymethine Dyes: A Review. *Dyes Pigm.* **2015**, *121*, 238–255. https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2015.05.016.

[119] Pascal, S.; Denis-Quanquin, S.; Appaix, F.; Duperray, A.; Grichine, A.; Le Guennic, B.; Jacquemin, D.; Cuny, J.; Chi, S.-H.; Perry, J. W.; van der Sanden, B.; Monnereau, C.; Andraud, C.; Maury, O. Keto-Polymethines: A Versatile Class of Dyes with Outstanding Spectroscopic Properties for in Cellulo and in Vivo Two-Photon Microscopy Imaging. *Chem. Sci.* **2017**, *8* (1), 381–394. https://doi.org/10.1039/C6SC02488B.

[120] Polishchuk, V.; Kulinich, A.; Suikov, S.; Rusanov, E.; Shandura, M. 'Hybrid' Mero-Anionic Polymethines with a 1,3,2-Dioxaborine Core. *New J. Chem.* **2022**, *46* (3), 1273–1285. https://doi.org/10.1039/D1NJ05104K.

[121] Baranov, A. V.; Popov, S. V. Possibility of Giant Resonance RS and Hyper-RS in Structural Analysis of Simple Polymethine Dyes. *J. Appl. Spectrosc.* **1989**, *50* (5), 487–493. https://doi.org/10.1007/BF00664408.

[122] Dähne, S. Der Ideale Polymethinzustand. *Chimia* **1991**, *45* (10), 288–296. https://doi.org/10.2533/chimia.1991.288.

[123] Rigin, S.; Tillotson, J.; Perry, J.; Khrustalev, V. N.; Bogdanov, G.; Timofeeva, T. V. Polymorphism of Merocyanine Dyes Homologues with 1,3-Diethyl-2-Thiobarbituric Acid Acceptor and p-Dimethylaminobenzene Donor and Different Polymethine Chains Connecting Them. *Cryst. Growth Des.* **2020**, *20* (1), 167–177. https://doi.org/10.1021/acs.cgd.9b00961.

[124] Renge, I. Refractive Index Dependence of Solvatochromism. *J. Photochem. Photobiol., A* **2018**, *353*, 433–444. https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2017.11.048.

[125] Kulinich, A. V; Ishchenko, A. A. Merocyanine Dyes: Synthesis, Structure, Properties and Applications. *Russ. Chem. Rev.* **2009**, *78* (2), 141–164. https://doi.org/10.1070/RC2009v078n02ABEH003900.

[126] Fatiadi, A. J. Synthesis of 1,3-(Dicyanomethylene)Croconate Salts. New Bond-Delocalized Dianion, "Croconate Violet." *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100* (8), 2586–2587. https://doi.org/10.1021/ja00476a073.

[127] de Oliveira, V. E.; de Carvalho, G. S.; Yoshida, M. I.; Donnici, C. L.; Speziali, N. L.; Diniz, R.; de Oliveira, L. F. C. Bis(Dicyanomethylene)Squarate

Squaraines in Their 1,2- and 1,3-Forms: Synthesis, Crystal Structure and Spectroscopic Study of Compounds Containing Alkali Metals and Tetrabutylammonium Ions. *J. Mol. Struct.* **2009**, *936* (1–3), 239–249. https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2009.08.002.

[128] Kurdiukova, I. V.; Kulinich, A. V.; Ishchenko, A. A. Near-Infrared Squarate and Croconate Dianions Derived from Tetranitrofluorene. *New J. Chem.* **2012**, *36* (8), 1564. https://doi.org/10.1039/c2nj40303j.

[129] Polishchuk, V.; Kulinich, A.; Rusanov, E.; Shandura, M. Highly Fluorescent Dianionic Polymethines with a 1,3,2-Dioxaborine Core. *J. Org. Chem.* **2021**, *86* (7), 5227–5233. https://doi.org/10.1021/acs.joc.1c00138.

[130] Bouit, P.-A.; Di Piazza, E.; Rigaut, S.; Le Guennic, B.; Aronica, C.; Toupet, L.; Andraud, C.; Maury, O. Stable Near-Infrared Anionic Polymethine Dyes: Structure, Photophysical, and Redox Properties. *Org. Lett.* **2008**, *10* (19), 4159–4162. https://doi.org/10.1021/ol801416n.

[131] Derevyanko, N. A.; Ishchenko, A. A.; Kulinich, A. V. Deeply Coloured and Highly Fluorescent Dipolar Merocyanines Based on Tricyanofuran. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2020**, *22* (5), 2748–2762. https://doi.org/10.1039/C9CP05827C.

[132] Kulinich, A. V.; Mikitenko, E. K.; Ishchenko, A. A. Fluorescent Properties of Merocyanines Based on 1,3-Indandione. *Opt. Spectrosc.* **2015**, *119* (1), 39–48. https://doi.org/10.1134/S0030400X15070164.

[133] Polishchuk, V.; Filatova, M.; Rusanov, E.; Shandura, M. Trianionic 1,3,2-Dioxaborine-Containing Polymethines: Bright Near-Infrared Fluorophores. *Chem. – Eur. J.* Опубліковано 9 вересня **2022**. https://doi.org/10.1002/chem.202202168.

[134] *Solvents and Solvent Effects in Organic Chemistry Fourth Edition*; Reichardt, C.; Welton, T., Eds.; Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA: Weinheim, Germany, 2011.

[135] Patra, A.; Patalag, L. J.; Jones, P. G.; Werz, D. B. Extended Benzene-Fused Oligo-BODIPYs: In Three Steps to a Series of Large, Arc-Shaped, Near-Infrared Dyes. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2021**, *60* (2), 747–752.

https://doi.org/10.1002/anie.202012335.

[136] Ni, Y.; Lee, S.; Son, M.; Aratani, N.; Ishida, M.; Samanta, A.; Yamada, H.; Chang, Y.-T.; Furuta, H.; Kim, D.; Wu, J. A Diradical Approach towards BODIPY-Based Dyes with Intense Near-Infrared Absorption around λ =1100 Nm. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2016**, *55* (8), 2815–2819. https://doi.org/10.1002/anie.201511151.

[137] Umezawa, K.; Nakamura, Y.; Makino, H.; Citterio, D.; Suzuki, K. Bright, Color-Tunable Fluorescent Dyes in the Visible−Near-Infrared Region. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130* (5), 1550–1551. https://doi.org/10.1021/ja077756j.

[138] Rappitsch, T.; M. Borisov, S. Carbazole- and Fluorene-Fused Aza-BODIPYs: NIR Fluorophores with High Brightness and Photostability. *Chem. – Eur. J.* **2021**, *27* (41), 10685–10692. https://doi.org/10.1002/chem.202100965.

[139] Fischer, G. M.; Ehlers, A. P.; Zumbusch, A.; Daltrozzo, E. Near-Infrared Dyes and Fluorophores Based on Diketopyrrolopyrroles. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2007**, *46* (20), 3750–3753. https://doi.org/10.1002/anie.200604763.

[140] Armarego, W. L. F. *Purification of Laboratory Chemicals, Eighth Edition*; Butterworth-Heinemann (Elsevier); Oxford, UK, 2017.

[141] Sims, P. J.; Waggoner, A. S.; Wang, C.-H.; Hoffman, J. F. Mechanism by Which Cyanine Dyes Measure Membrane Potential in Red Blood Cells and Phosphatidylcholine Vesicles. *Biochemistry* **1974**, *13* (16), 3315–3330. https://doi.org/10.1021/bi00713a022.

[142] Duggan, J. X.; DiCesare, J.; Williams, J. F. Investigations on the Use of Laser Dyes As Quantum Counters for Obtaining Corrected Fluorescence Spectra in the Near Infrared. *ASTM Spec. Tech. Publ.* **1983**, 112–126. https://doi.org/10.1520/stp31871s.

[143] Vita-Finzi, P.; Gara-Mella, P.; Grunanger, P. *Annali di Chimica* **1965**, *55*, 1233-1241.

[144] Lock, G. A.; Thompson, D. W. Zirconium Complexes with the Trifunctional 3-Cyanopentane-2,4-Dionate Ligand. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1980**, No. 8, 1265. https://doi.org/10.1039/dt9800001265.

[145] Zhang, T.; Peng Guo, K.; Qiu, L.; Shen, Y. Magnesium Ethoxide as an Effective Catalyst in the Synthesis of Dicayanomethylendihydrofurans. *Synth. Commun.* **2006**, *36* (10), 1367–1372. https://doi.org/10.1080/00397910500522066.