

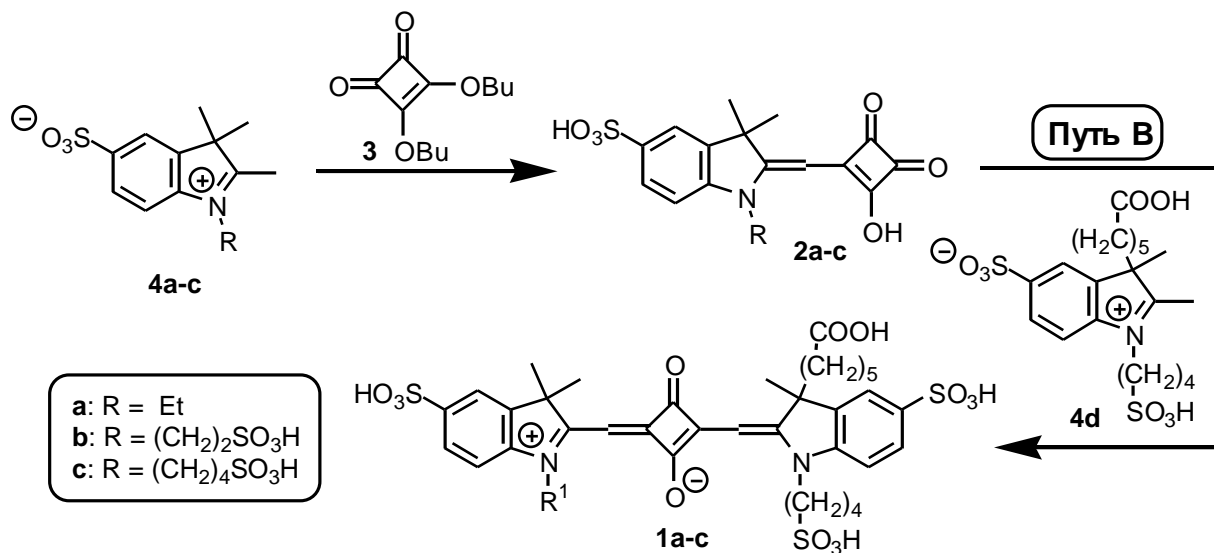
Д.С. РЫТИК, Е.Н. ОБУХОВА, А.Л. ТАТАРЕЦ, канд. хим. наук,
И.В. ЛЫСОВА, канд. хим. наук

Синтез и спектральные свойства водорастворимых сквараиновых красителей несимметричного строения

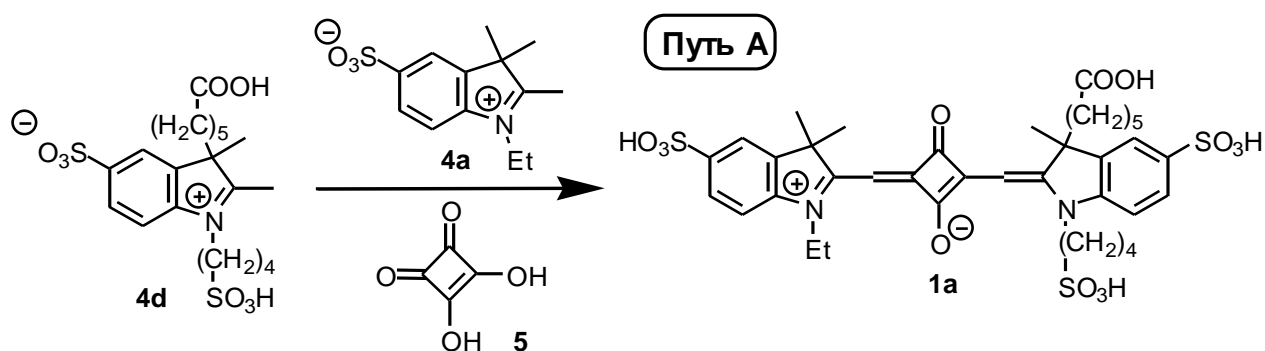
Сквараиновые красители, являющиеся эффективными люминофорами для красной и ближней ИК области спектра, представляют большой практический интерес как флуоресцентные маркеры для медико-биологических исследований [1], красители для устройств записи, хранения информации [2] и фотоэлектрических устройств преобразования световой энергии [3], электрокопировальные материалы [4], сенсibilизаторы фотографических процессов [5] и для других целей.

С целью получения новых флуоресцентных метчиков для медико-биологических исследований и клинической диагностики нами изучены пути синтеза несимметричных сквараиновых красителей **1a–c** и изучены их спектрально-люминесцентные свойства в водных растворах и при связывании с сывороточным альбумином крови быка (BSA) и иммуноглобулином G (IgG).

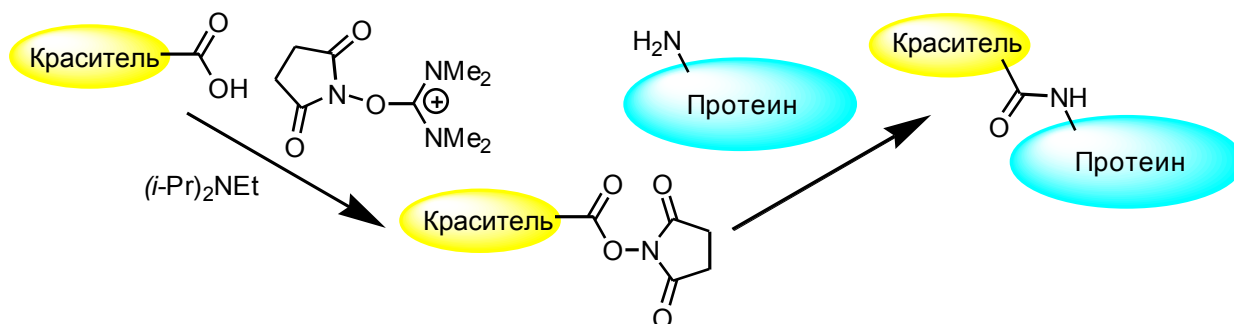
Интермедиаты красителей, моносквараины **2a–c**, были получены конденсацией избытка дибутилскварата (**3**) с кватернизованным индоленином **4a–c** при кипячении в метаноле в присутствии трет-бутилата калия или в пиридине.



На примере сквараина **1a** изучены два пути синтеза несимметричных сквараинов: перекрестным синтезом из соответствующих индоленинов **4a**, **4d** и квадратной кислоты (**5**) (путь А) или направленным синтезом, исходя из моносквараина **2a** (путь В). При этом более целесообразным оказался путь В, который обеспечил более высокую чистоту и синтетический выход сквараина **1a**. Поэтому сквараины **1b** и **1c** были получены направленным синтезом – кипячением соответствующих моносквараинов **2b**, **2c** и индоленина **4d** в смеси н-бутанола с толуолом или в пиридине.



Все полученные красители содержат одну карбоксигруппу, которая была превращена в реакционноспособный *N*-гидроксисукцинимидный эфир для последующего ковалентного связывания с протеинами (BSA и IgG).



Красители **1a–c** обладают высокой растворимостью в воде. Их максимумы спектров поглощения в водных растворах лежат в области 634–636 нм, а флуоресценции – 640–646 нм. Квантовые выходы флуоресценции при этом составляют всего 6–7%. При ковалентном связывании с белками спектры поглощения и флуоресценции сквараиновых красителей сдвигаются в длинноволновую область на 4–14 нм, а квантовые выходы возрастают до ~50%.

Такие свойства полученных сквараиновых красителей показывают большой потенциал для их использования в качестве флуоресцентных метчиков биомолекул.

Работа выполнена в ГНУ "НТК "Институт монокристаллов" НАН Украины".

Список литературы:

1. Patsenker L.D., Tatarets A.L., Terpetschnig E.A. Long-Wavelength Probes and Labels Based on Cyanines and Squaraines. In Springer Series on Fluorescence, V. 8: "Advanced Fluorescence Reporters in Chemistry and Biology I". Vol. Ed. A. Demchenko, Ser. Ed. O.S.Wolfbeis. Springer Verlag – 2010. – 390 p. – P. 65–104.
2. Emmelius M., Pawlowski G., Vollmann H.W. Materialien für die optische Datenspeicherung / Angew. Chem. – 1989. – V. 101, No. 11. – P. 1475–1502.
3. Qin Ch., Wong W.-Y., Han L. Squaraine Dyes for Dye-Sensitized Solar Cells: Recent Advances and Future Challenges / Chem.-Asian J. – 2013. – V. 8. – P. 1706–1719.
4. Law K.-Y. Organic Photoconductive Materials: Recent Trends and Developments / Chem. Rev. – 1993. – V. 93. – P. 449–486.
5. Fabian J., Nakazumi H., Matsuoka M. Near-Infrared Absorbing Dyes / Chem. Rev. – 1992. – V. 92, No. 6. – P. 1197–1226.