

**MATERIAL SCIENCE AND APPLIED  
CHEMISTRY**  
ISSN 1407-7353 ————— 2009-7353  
**MATERIĀLZINĀTNE UN LIETIŠĶĀ  
ĶĪMIJA**

**THE SYNTHESIS OF NEUTRAL- AND ZWITTERIONIC-GROUND STATE  
COMPONENTS CONTAINING BINARY CHROMOPHORE DMABI-IPB-1**

**NEITRĀLA UN BETAĪNA TIPĀ PAMATSTĀVOKĻU KOMPONENTES SATUROŠĀ  
BINĀRA HROMOFORA DMABI-IPB-1 SINTĒZE**

**Kristine Piterane**, bachelor student

Riga Technical University, Faculty of Material Science and Applied Chemistry

Address: Azenes street 14/24, LV-1048, Riga, Latvia

Phone: +371 7089247

E-mail: [KPiterane@gmail.com](mailto:KPiterane@gmail.com)

**Juris Gulbis**, researcher, Dr.chem.

Riga Technical University, Faculty of Material Science and Applied Chemistry

Address: Azenes street 14/24, LV-1048, Riga, Latvia

Phone: +371 7089247

E-mail: [gulbis@ktf.rtu.lv](mailto:gulbis@ktf.rtu.lv)

**Valdis Kampars**, professor, Dr.habil.chem.

Riga Technical University, Faculty of Material Science and Applied Chemistry

Address: Azenes street 14/24, LV-1048, Riga, Latvia

Phone: +371 7089224; Fax: +371 7615765

E-mail: [kampars@ktf.rtu.lv](mailto:kampars@ktf.rtu.lv)

*Atslēgas vārdi: indan-1,3-diona atvasinājumi, piridīnija betaīni*

## Ievads

Jau kopš pagājušā gadsimta vidus RTU Organiskās ķīmijas katedrā tiek sintezēti un pētīti dažādi indan-1,3-diona fragmentu saturoši hromofori, kam piemīt nelineārās optiskās (NLO) īpašības un kas ir perspektīvi NLO efektu pētīšanai un varētu būt izmantojami fotonikas un optoelektronikas ierīču atsevišķu mezglu izgatavošanai. Kā vieni no sistemātiski visvairāk pētītajiem indan-1,3-diona atvasinājumiem ir 2-(4'-*N,N*-dimetilaminobenziliden)indan-1,3-dions (DMABI), *N*-(indan-1,3-dion-2-il)piridīnija betaīns (IPB) un to atvasinājumi, kuru izmantošanas iespējas joprojām rada lielu interesi [1, 2].

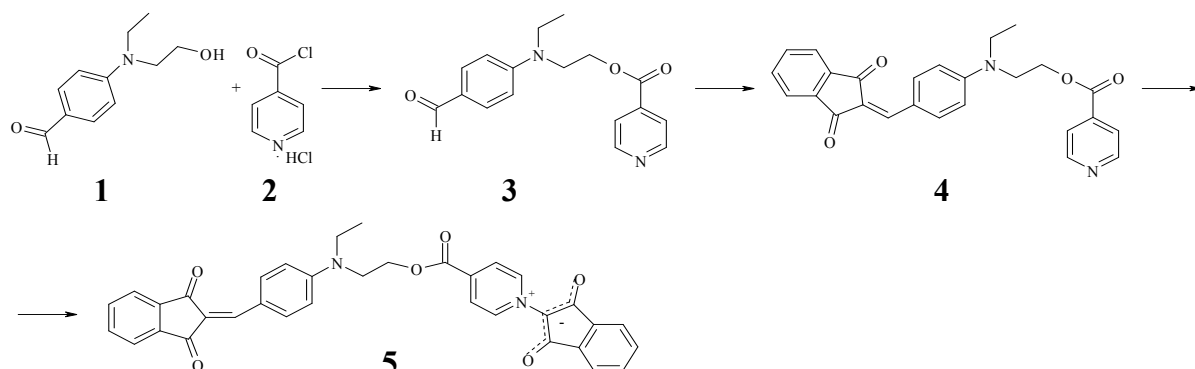
Viens no iespējamiem priekšnosacījumiem, lai iegūtu vielas, kam piemīt NLO īpašības, ir tāds, ka molekulā jābūt gan spēcīgai elektronakceptorai, gan spēcīgai elektrondonorai grupai, kas savā starpā saistītas ar  $\pi$ -elektronu sistēmas tiltiņu. Abās iepriekšminētajās molekulās tas tiek ievērots, jo DMABI gadījumā kā elektronakceptorā daļa darbojas indan-1,3-diona fragments, bet elektrondonorā daļa ir *p*-(dimetilamino)fenilgrupa, savukārt, IPB gadījumā elektronakceptorā daļa ir piridīnija katjons, bet donorā daļa ir indan-1,3-diona anjons.

DMABI ir klasisks neitrāla pamatstāvokļa hromofors, bet IPB klasisks betaīna pamatstāvokļa iekšmolekulāras lādiņa pārnese tipa hromofors. Pēc savas dabas tie ir atšķirīgi un to elektronu pārejas un molekulārās hiperpolarizējamības ir pretēji vērstas [3]. Neitrāla pamatstāvokļa iekšmolekulāras lādiņa pārnese tipa hromofora gadījumā molekulārās hiperpolarizējamības  $\beta$  tenzora elementam dipola momenta virzienā ir pozitīva vērtība, kamēr betaīna tipa hromoforiem tā ir negatīva. Šādu hromoforu apvienošana vienā binārā hromoforā rada lielu interesi, jo varētu būt efektīvs ceļš augstu elektrooptisku koeficientu nodrošināšanai šo hromoforu saturošiem materiāliem [4].

## Rezultāti

Apkopojot informāciju par DMABI un IPB īpašībām un turpinot pētījumus par šo vielu atvasinājumu sintēzi, izvirzījām mērķi radīt savienojumus, kas vienā molekulā saturētu kovalenti saistītus abus augstākminētos pretējās dabas hromoforus. Mainot tos saistošā vienkāršo kovalento saišu veidotā tiltiņa garumu un veidu, kā arī hromoforu savstarpējo orientāciju, varētu būtiski izmainīt to dipolmomentu un molekulāro hiperpolarizējamību orientāciju, kas ļautu būtiski ietekmēt uz šo bināro hromoforu bāzes veidoto materiālu elektrooptiskās īpašības. Līdz šim šāda veida savienojumi uz indan-1,3-diona bāzes nav sintezēti un pētīti.

Izvērtējot iespējamās variāntus, izvēlējamies mērķa produkta sintēzi sākt ar izonikotīnskābes 2-[*N*-etil-*N*-(4-formilfenil)amino]etilestera (**3**) iegūšanu no 4-[*N*-etil-*N*-(2-hidroksietil)amino]benzaldehīda (**1**) un izonikotīnskābes hloranhidrīda hidrogēnhlorīda (**2**). Tālākajā estera **3** reakcijā ar indan-1,3-dionu varētu tikt iegūts izonikotīnskābes 2-{*N*-etil-*N*-[4-(indan-1,3-dion-2-ilidēnmetil)fenil]amino}etilesteris (**4**). Tas, reaģējot ar 2,2-dicianometilēnindan-1,3-diona oksīdu, pirmo reizi ļautu iegūt 1-(indan-1',3'-dion-2'-il)-4-(2-{*N*-etil-*N*-[4-(indan-1,3-dion-2-ilidēnmetil)fenil]amino}etoksikarbonil)piridīnija betaīnu (**5**):



Darbu sākām ar benzaldehīda **1** sintēzi no *N*-etil-*N*-(2-hidroksietil)anilīna pēc analogijas ar literatūrā [5] aprakstīto metodi attiecīgā aldehīda sintēzei no *N,N*-bis(2-hidroksietil)anilīna veicot trīs stadiju reakciju: acilējot hidroksilgrupas ar etiķskābes anhidrīdu, formilējot iegūto savienojumu pēc Frīdela–Kraftsa metodes dimetilformamīdā (DMFA) fosfora (V) oksihlorīda ( $\text{POCl}_3$ ) klātbūtnē un noņemot aizsarggrupas. Iegūtais savienojums **1** tika hromatogrāfiski attīrīts tālākām sintēzēm.

Aldehīda **1** reakcijā ar izonikotīnskābes hloranhidrīdu **2** metilēnhlorīdā ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) trietilamīna ( $\text{NEt}_3$ ) klātbūtnē pazeminātā temperatūrā ieguvām izonikotīnskābes esterī **3**. Diemžēl veikto eksperimentu rezultātā zemo estera **3** iznākumu neizdevās uzlabot ne izmantojot izejvielas **2** pārākumu, ne pagarinot reakcijas laiku. Tāpat tika novērots, ka, veicot reakciju ar lielākiem vielu daudzumiem, radušos blakus produktu skaits pieaug. Šķīdinot iegūto produktu maisījumu verdošā petrolēterī (PE) un dekantējot, esterī izdevās attīrīt no visiem piemaisījumiem, izņemot no izejvielas **1**, kas reaģē ar indan-1,3-dionu un samazina produkta **4** iznākumu.

Vairākas stundas karsējot viršanas temperatūrā metanolā (MeOH) indan-1,3-dionu un izonikotīnskābes esterī **3**, tika realizēta atvasinājuma **4** iegūšana. Produkts **4** veidojas kā gaiši oranža kristāliska viela ar 68 % iznākumu. No reakcijas vides izdodas izgulsnēt arī aldehīda **1** kondensācijas produktu ar indan-1,3-dionu kā tumši rozā kristālisku vielu.

Mērķprodukts - betaīns **5** tika iegūts esterim **4** reaģējot ar 2,2-dicianometilēnindan-1,3-diona oksīdu siltā ( $50^\circ\text{C}$ ) acetonitrilā ( $\text{CH}_3\text{CN}$ ). Produkts **5** rodas kā oranždzeltēna kristāliska viela ar 50 % iznākumu un 99,8 % tīrību. Vielas struktūra apstiprināta ar  $^1\text{H}$  KMR un masspektrometrijas datiem.

## Eksperimentālā daļa

Reakcijas norises un sintezēto savienojumu individualitātes kontrole veikta ar hromatogrāfijas palīdzību uz „Silufol UV 254” plāksnītēm. Hromatogrammas detektētas ar ultrahemiskopu „Spotlight” pie 254 nm.

$^1\text{H}$  KMR spektri reģistrēti Latvijas Organiskās sintēzes institūtā ar spektrometru „Mercury-200 MHz” (Varian, ASV)  $\text{CDCl}_3$  šķīdumā, par iekšējo standartu izmantojot heksametildisiloksānu ( $\delta = 0,05$ ) (vad. pētniece M. Petrova). Reģistrētie spektri apstrādāti ar datorprogrammu „Mestrec”.

Kušanas temperatūru intervāli noteikti ar „Schmelzpunkt-Bestimmer Vollautomat APA II” (Schorpp Gerätetechnik, Vācija).

Vielu tīrību noteikta RTU Ķīmijas katedrā ar „Water Alliance 2695 HPLC”, lietojot XTerra® MS C18 5  $\mu\text{m}$  2.1×100 mm kolonnu un „Water EMD 1000 MS” detektoru, masspektri iegūti ar ESI+, spriegums 30 V (asist. L. Laipniece).

**4-[*N*-Etil-*N*-(2-hidroksietil)amino]benzaldehīds (**1**).** *N*-Etil-*N*-(2-hidroksietil)anilīnu (81 ml; 0,50 mol) un etiķskābes anhidrīdu (94 ml; 1,00 mol) ievieto apaļkolbā un silda eļļas vannā ( $95^\circ\text{C}$  vannā) 2 stundas. Šķīdinātāju ietvaicē un atlikumu destilē vakuumā, savācot frakciju pie  $T_{2\text{mmHg}} = 109\text{--}116^\circ\text{C}$ . Iegūst 99 g (95 %) etiķskābes 2-(*N*-etil-*N*-fenilamino)etilesteri. Iegūto esterī (50 g; 0,24 mol) šķīdina DMFA (50 ml), ielej kolbā, kas ir aprīkota ar mehānisko maisītāju, un atdzesē līdz  $0^\circ\text{C}$ . Pēc lēnas  $\text{POCl}_3$  (25 ml; 0,26 mol) pievienošanas, reakcijas

maisījumam ļauj sasilt līdz istabas temperatūrai, tālāk silda eļļas vannā (85°C vannā) 6 stundas. Iegūto viskozo masu izlej ledus ūdenī (400 ml) un, dzesējot ledus vannā, neitralizē ar NaOH. Šķīdumu ekstrahē ar  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (3×200 ml), organisko fāzi skalo ar ūdeni un žāvē virs  $\text{MgSO}_4$ . Iegūst vielu maisījumu ar kopējo masu 62 g.

Pagatavo kālija karbonāta (40 g; 0,29 mol) šķīdumu ūdenī (70 ml), ko pakāpeniski pilina klāt iegūtā vielu maisījuma (62 g) šķīdumam MeOH (200 ml). Pēc pievienošanas maisa istabas temperatūrā vēl 24 stundas, neitralizē ar etiķskābi un šķīdinātāju ietvaicē. Atlikumu izlej ledus ūdenī (300 ml), ekstrahē ar  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (3×150 ml) un organisko fāzi žāvē virs  $\text{MgSO}_4$ . Rodas vielu maisījums ar kopējo masu 46 g, ko attīra uz kolonnas (stacionārā fāze silikagels („ACROS ORGANICS”; 0,060 - 0,200 mm); eluents PE : acetons = 3:2;  $R_f$  = 0,6). Aldehīdu **1** iegūst kā zaļu kristālisku vielu, ko uzglabā noslēgtā traukā pazeminātā temperatūrā.

**Izonikotīnskābes 2-[N-etil-N-(4-formilfenil)amino]etilesteris (3).** Apaļkolbā ievieto aldehīdu **1** (1 g; 5,2 mmol),  $\text{NEt}_3$  (0,74 ml; 5,2 mmol) un  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (30 ml), atdzesē līdz 5°C. Atsevišķi pagatavo savienojuma **2** (0,8 g; 5,2 mmol),  $\text{NEt}_3$  (0,74 ml; 5,2 mmol) un  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (30 ml) šķīdumu, ko pa porcijām pievieno atdzesētajam maisījumam; turpina maisīt istabas temperatūrā 24 stundas. Šķīdinātāju ietvaicē. Iegūto produktu **3** izmanto tālākām sintēzēm.  $^1\text{H}$  KMR  $\delta$ : 1,24 (3H, t,  $J$  = 7,1 Hz,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ); 3,54 (2H, kv,  $J$  = 7,1 Hz,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ); 3,79 (2H, t,  $J$  = 6,2 Hz,  $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{O}$ ); 4,54 (2H, t,  $J$  = 6,2 Hz,  $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{O}$ ); 6,79 (2H, d,  $J$  = 9,0 Hz, 2,6-H Ph); 7,73 (2H, d,  $J$  = 9,0 Hz, 3,5-H Ph); 7,78 (2H, dd,  $J$  = 4,4 Hz,  $J$  = 1,6 Hz, 3,5-H Py); 8,76 (2H, dd,  $J$  = 4,4 Hz,  $J$  = 1,6 Hz, 2,6-H Py); 9,73 (1H, s, CHO).

**Izonikotīnskābes 2-{N-etil-N-[4-(indan-1,3-dion-2-ilidēnmetil)fenil]amino}etilesteris (4).** Esteri **3** (1,0 g; 3,4 mmol) un indan-1,3-dionu (0,5 g; 3,6 mmol) šķīdina absolūtā MeOH (20 ml) un silda 2 stundas pie 60°C. Izveidojušās nogulsnes filtrē, filtrātu atdzesē līdz 4°C un iegūst vēl papildus produktu. Apvienojot nogulsnes, esterī **4** iegūst kā spilgti oranžu kristālisku vielu ar masu 1,0 g (68 %),  $T_{\text{kus}} = 155^\circ\text{C}$ .  $^1\text{H}$  KMR  $\delta$ : 1,29 (3H, t,  $J$  = 7,1 Hz,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ); 3,60 (2H, kv,  $J$  = 7,1 Hz,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ); 3,86 (2H, t,  $J$  = 6,1 Hz,  $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{O}$ ); 4,58 (2H, t,  $J$  = 6,1 Hz,  $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{O}$ ); 6,85 (2H, d,  $J$  = 9,2 Hz, 2,6-H Ph); 7,70-7,83 (5H, m, =CH-, 5,6-H indan., 3,5-H Py); 7,90-7,97 (2H, m, 4,7-H indan.); 8,54 (2H, d,  $J$  = 9,2 Hz, 3,5-H Ph); 8,78 (2H, dd,  $J$  = 4,4 Hz,  $J$  = 1,6 Hz, 2,6-H Py).

**1-(Indan-1',3'-dion-2'-il)-4-(2-{N-etil-N-[4-(indan-1,3-dion-2-ilidēnmetil)fenil]amino}etoksi-karbonil)piridīnija betaīns (5).** Atsevišķi pagatavo estera **4** (0,26 g; 0,6 mmol) šķīdumu  $\text{CH}_3\text{CN}$  (40 ml) un 2,2-dicianometilēnindan-1,3-diona oksīda (0,13 g; 0,6 mmol) šķīdumu  $\text{CH}_3\text{CN}$  (3 ml), abus uzkarsē līdz viršanas temperatūrai un samaisa kopā. Iegūto reakcijas maisījumu silda 6 stundas. Izveidojušās nogulsnes filtrē, filtrātam pievieno 2,2-dicianometilēnindan-1,3-diona oksīdu (0,03 g; 0,13 mmol) un turpina sildīt 6 stundas, tad maisa istabas temperatūrā vēl 18 stundas. Radušās nogulsnes filtrē, filtrātu ietvaicē un atdzesē līdz 4°C. Apvienojot nogulsnes, betaīnu **5** iegūst kā oranždzeltenu kristālisku vielu ar masu 0,17 g (50 %),  $T_{\text{kus}} = 240\text{-}242^\circ\text{C}$ .  $^1\text{H}$  KMR  $\delta$ : 1,30 (3H, t,  $J$  = 7,1 Hz,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ); 3,59 (2H, kv,  $J$  = 7,1 Hz,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ); 3,88 (2H, t,  $J$  = 6,0 Hz,  $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{O}$ ); 4,64 (2H, t,  $J$  = 6,0 Hz,  $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{O}$ ); 6,83 (2H, d,  $J$  = 9,2 Hz, 2,6-H Ph); 7,44-7,56 (4H, m, 3,5-H Py, 5',6'-H indan.); 7,63-7,69 (2H, m, 4',7'-H indan.); 7,75 (1H, s, =CH-); 7,81-7,93 (2H, m, 5,6-H indan.); 7,99-8,08 (2H, m, 4,7-H indan.); 8,48 (2H, d,  $J$  = 9,2 Hz, 3,5-H Ph); 10,40 (2H, d,  $J$  = 7,4 Hz, 2,6-H Py).

## Literatūra

1. M.Rutkis, A.Vembris, V.Zauls, A.Tokmakovs, E.Fonavs, A.Jurgis, V.Kampars. Novel second-order non-linear optical polymer materials containing indandione derivatives as a chromophore. *Proceedings of SPIE, Organic Optoelectronics and Photonics II*, **2006**, 6192, 61922Q.

2. O.Neilands, I.Muzikante. The search for highly polar betainic type molecules for electro-optical applications. In *Proceedings of the NATO Advanced Workshop, Organic Nanophotonics, NATO Science Series II*; Kluwer Acad. Publishers: Netherlands, 2003, 100, pp. 447-462.
3. O.Neilands. From deep colored 2-arylindan-1,3-diones – organic semiconductors to photoconductors, non-linear optical materials and synthetic metals. *Latvian Journal of Physics and Techn. Sci.*, **1998**, 4, 28-38.
4. Y.Liao, S.Bhattacharjee, K.A.Firestone, B.E.Eichinger, R.Paranji, C.A.Anderson, B.H.Robinson, P.J.Reid, L.R.Dalton. Antiparallel-aligned neutral-ground-state and zwitterionic chromophores as a nonlinear optical material. *J. Am. Soc.*, **2006**, 128, 6847-6853.
5. T.Le Boudier, P.Massiot, H.Le Bozec. Synthesis and coordination studies of new mono- and di-hydroxy functionalized 4,4'-dialkenyl-2,2'-bipyridines. *Tetrahedron Lett.*, **1998**, 39, 6869-6872.

**Pīterāne K., Gulbis J., Kampars V. Neitrāla un betaīna tipa pamatstāvokļu komponentes saturoša bināra hromofora DMABI-IPB-1 sintēze.**

Turpinot darbu pie dažādu indan-1,3-diona fragmentu saturošu hromoforu iegūšanas, pirmoreiz ar 50 % iznākumu un 99,8 % tīrību iegūts 1-(indan-1',3'-dion-2'-il)-4-(2-{N-etil-N-[4-(indan-1,3-dion-2-ilidēnmetil)fenil]amino}etoksikarbonil)piridīnija betaīns (5), kas vienā molekulā satur gan N-(indan-1,3-dion-2-il)piridīnija betaīna (IPB), gan 2-(4-N,N-dimetilaminobenzilidēn)indan-1,3-diona (DMABI) fragmentu, kuri savstarpēji saistīti ar konjugāciju izslēdzošu tiltiņu. Betaīna 5 iegūšana realizēta trīs stadijās – sākot ar 4-[N-etil-N-(2-hidroksietil)amino]benzalhēda (1) un izonikotīnskābes hloranhidrīda hidrogēnhlorīda (2) reakciju trietilamīna klātbūtnē, iegūtā produkta 3 kondensāciju ar indan-1,3-dionu un izonikotīnskābes 2-{N-etil-N-[4-(indan-1,3-dion-2-ilidēnmetil)fenil]amino}etilestera (4) reakciju ar 2,2-dicianometilēnindan-1,3-diona oksīdu. Savukārt, izejviela 1 tika iegūta trīs stadiju reakcijā no N-etil-N-(2-hidroksietil)anilīna. Betaīna 5 struktūra ir pierādīta un apstiprināta ar <sup>1</sup>H KMR un masspektrometrijas datiem.

**Piterane K., Gulbis J., Kampars V. The synthesis of neutral- and zwitterionic-ground state components containing binary chromophore DMABI-IPB-1.**

Continuing the investigation of synthesis of the different kind of indan-1,3-dione chromophores for the first time we have synthesized 1-(indan-1',3'-dion-2'-yl)-4-(2-{N-ethyl-N-[4-(indan-1,3-dion-2-ylidenmethyl)phenyl]amino}ethoxycarbonyl)pyridinium betaine (5), bearing N-(indan-1,3-dion-2-yl)pyridinium betaine (IPB) and 2-(4-N,N-dimethylaminobenzylidene)indan-1,3-dione (DMABI) units connecting by ester bond with yield of 50 % and purity of 99,8 %. Betaine 5 was prepared in three stages – starting with reaction of 4-[N-ethyl-N-(2-hydroxyethyl)amino]benzaldehyde (1) with hydrogenchloride of isonicotinic acid chloranhydride (2) in presence of triethylamine in methylene chloride, further condensation of product 3 with indan-1,3-dione and following reaction to obtained isonicotinic acid 2-{N-ethyl-N-[4-(indan-1,3-dion-2-ylidenemethyl)phenyl]amino}ethyl ester (4) with 2,2-dicyanomethylenindan-1,3-dione oxide. Synthesis of the starting aldehyde 1 also was realized in three steps from N-ethyl-N-(2-hydroxyethyl)aniline. Structure of betaine 5 was proved and confirmed with <sup>1</sup>H NMR and massspectroscopy data.

**Питеране К., Гулбис Ю., Кампарс В. Синтез бинарного хромофора DMABI-IPB-1 содержащего компоненты нейтрального и бетаинового типа.**

В продолжении работы по получению различных хромофоров, содержащих фрагмент индан-1,3-диона, впервые с 50 % выходам и степенью чистоты 99,8 % получен бетаин 1-(индан-1',3'-дион-2'-ил)-4-(2-{N-этил-N-[4-(индан-1,3-дион-2-илиденметил)фенил]амино}этоксикарбонил)пиридиния (5), одновременно содержащий в молекуле и фрагмент бетаина N-(индан-1,3-дион-2-ил)пиридиния (IPB), и фрагмент 2-(4-N,N-диметиламинобензилиден)индан-1,3-диона (DMABI), которые между собой соединены сложноэфирной связью. Бетаин 5 получен в результате трехстадийного синтеза, на первом этапе которого происходит взаимодействие 4-[N-(2-гидроксиэтил)-N-этиламино]бенальдегида (1) и кислоты 2 в присутствии триэтиламина; далее полученный продукт 3 конденсируя с индан-1,3-дионом; затем следует реакция сложного эфира 4 с оксидом 2,2-дицианометилениндан-1,3-диона. В свою очередь исходное вещество 1 получено из N-этил-N-(2-гидроксиэтил)анилина в результате трехстадийного синтеза. Структура бетаина 5 доказана и подтверждена <sup>1</sup>H ЯМР спектрами и результатами масс-спектропии.