

02

Синтез и исследование оптических свойств органических красителей на основе замещенных 2-(тиофен-2-ил)амино-4-оксобут-2-еновых кислот

© И.А. Горбунова¹, Д.И. Клименко¹, М.А. Ридер¹, Е.С. Денисламова², Д.А. Шипиловских^{2,3}, С.А. Черевков¹, С.А. Шипиловских^{1,*}

¹Международный научно-образовательный центр физики наноструктур, Университет ИТМО, Санкт-Петербург, Россия

²Пермский национальный исследовательский политехнический университет, Пермь, Россия

³Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого, Санкт-Петербург, Россия

e-mail: i_gorbunova@itmo.ru, shipilovskikh@itmo.ru

Поступила в редакцию 27.04.2024 г.

В окончательной редакции 05.06. 2024 г.

Принята к публикации 05.06.2024 г.

Сообщается о рациональном дизайне органических красителей на основе замещенных 2-(тиофен-2-ил)амино-4-оксобут-2-еновых кислот, синтез которых осуществляется последовательным многостадийным методом из замещенных 2-гидрокси-4-оксобут-2-еновых кислот и этилового эфира 2-амино-4,5,6,7-тетрагидробензо[*b*]тиофен-3-карбоновой кислоты. Возможность настройки химической структуры красителей в процессе синтеза позволяет вводить различные структурные элементы, которые оказывают существенное влияние на оптические свойства целевых материалов. Полученные органические красители обладают эффективной фотолюминесценцией в оранжево-красной области спектра от 596 до 635 nm в порошкообразном виде. При этом растворители переводят их в нелюминесцирующее состояние, а при переходе от неполярных растворителей к полярным происходит красный сдвиг основного максимума поглощения, что говорит о значительном влиянии образующихся водородных связей внутри молекулы при формировании жесткой кристаллической структуры.

Ключевые слова: органические красители, фотолюминесценция, замещенные 2,4-диоксобутановые кислоты, 2-аминотиофены.

DOI: 10.61011/OS.2024.07.58898.6445-24

Введение

В современном мире цифровых технологий оптические устройства и датчики на их основе играют жизненно важную роль в производстве устройств фотоники [1,2]. Органические материалы с люминесцентными свойствами привлекают внимание широкого круга исследователей [3–5] и находят практическое применение в различных областях [6–8], включая разработку дисплеев [9,10], лазеров [11], технологий биологической визуализации [12,13]. Не менее важную роль играют такие органические материалы в разработке красителей и чернил для современных технологий защиты от подделок документов, бумажных купюр, ценных бумаг и др. [14–16]. При этом красители должны отвечать определенным требованиям, включая удобное производство, невысокую себестоимость, низкую токсичность для человека и окружающей среды. В свете этого остается актуальной задача создания новых материалов, отвечающих всем предъявляемым требованиям.

В настоящее время в качестве органических соединений для оптического применения широко изучаются структуры, содержащие несколько связанных

друг с другом тиофеновых колец, такие как тертиофены [17], тиофен-винил-тиофены [18], дитиенотиофены [19] и др. [20–22]. Однако в области оптического применения не уделяется внимание производным 2-аминотиофенов, которые обладают широким биологическим применением [23], откуда следует, что данный класс соединений может рассматриваться как потенциальные биосовместимые оптические материалы.

Ранее нами было показано, что такие структуры как замещенные 2-амино-4-оксобут-2-еновые кислоты, синтез которых проводится на основе замещенных 2-аминотиофенов, обладают способностью к люминесценции [24]. Такие структуры также применимы для создания тонких пленок на их основе [25] и могут использоваться для производства биосовместимых чернил для оптической визуализации [26]. В настоящей работе было продолжено изучение оптических свойств соединений данного класса, а именно исследовано влияние химической структуры органических красителей на их способность к люминесценции в твердом состоянии, а также изучено поведение красителей в органических растворителях разной полярности.

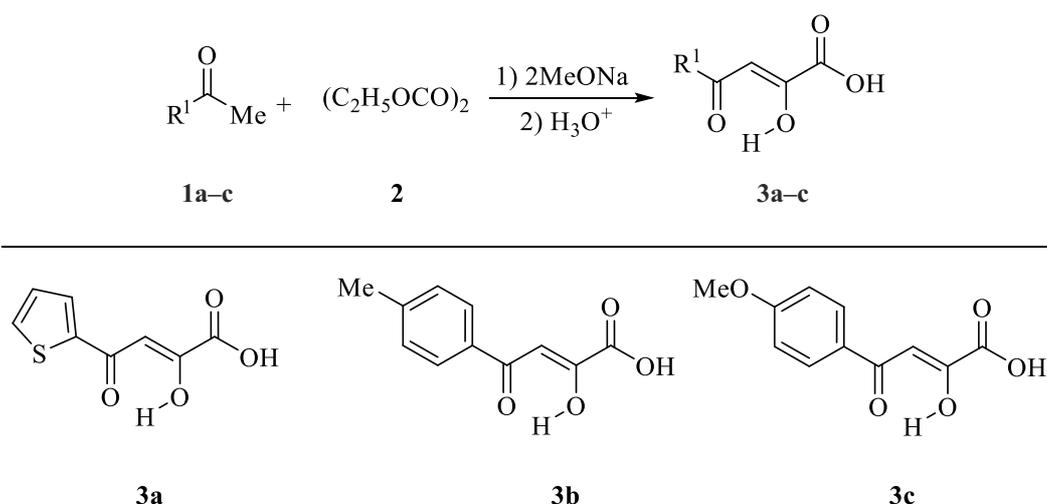


Схема 1. Схема синтеза замещенных 2-гидрокси-4-оксобут-2-еновых кислот **3a–c** и структуры полученных соединений.

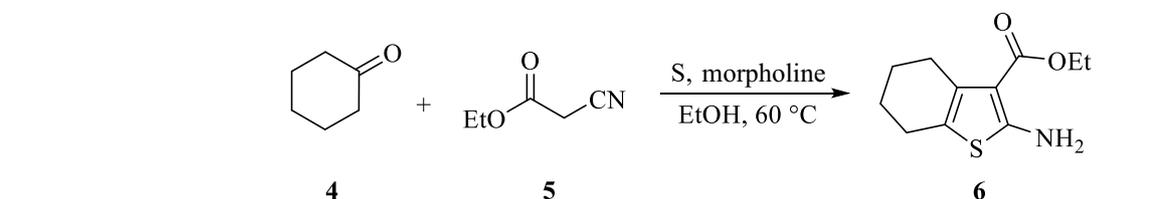


Схема 2. Схема синтеза этилового эфира 2-амино-4,5,6,7-тетрагидробензо[*b*]тиофен-3-карбоновой кислоты **6**.

Материалы и методы исследований

Материалы

В работе были использованы 2-ацетилтиофен (98%), 4'-метилацетофенон (95%), 4'-метоксиацетофенон (99%), диэтилоксалат ($\geq 99\%$), метоксид натрия (95%), циклогексанон ($\leq 99.0\%$), этиловый эфир циануксусной кислоты ($\geq 98\%$), сера (99.98%), метанол ($\geq 99.0\%$), ацетонитрил ($\geq 99.0\%$), этанол (95%), хлороформ-D (99.8 atom% D), диметилсульфоксид (ДМСО, $\geq 99.5\%$), хлороформ (CHCl_3 , $\geq 99.5\%$), ацетон ($\geq 99.5\%$). Все химические реагенты были использованы без дополнительной очистки. Метанол, ацетонитрил и этанол перед использованием в течение двух дней сушили над активированными молекулярными ситами (3 Å).

Оборудование и методы исследования

Температуры плавления определяли на приборе Stuart SMP40 (Великобритания). Инфракрасные (ИК) спектры записаны на приборе ФСМ-1202 (Россия). Спектры ЯМР ^1H и ^{13}C записаны на приборе Avance III (рабочая частота 400 и 100 MHz; Bruker, Германия) в CDCl_3 . Химические сдвиги ЯМР приведены относительно остаточных сигналов CHCl_3 (δ_{H} 7.27 м.д., δ_{C} 77.0 м.д.). Измерения спектров поглощения образцов проводились на спектрофотометре UV Probe 3600 (Shimadzu, Япония).

Спектры фотолюминесценции (ФЛ) были зарегистрированы с помощью конфокального лазерного сканирующего микроскопа LSM-710 (Carl Zeiss, Германия) при возбуждении лазером с длиной волны 405 nm. Квантовый выход органических красителей измеряли с помощью интегрирующей сферы спектрофлуориметр RF-6000 (Shimadzu, Киото, Япония) при возбуждении длиной волны 405 nm.

Синтез органических красителей на основе замещенных 2-(тиофен-2-ил)амино-4-оксобут-2-еновых кислот

В качестве исследуемых органических красителей нами была выбрана серия замещенных 2-(тиофен-2-ил)амино-4-оксобут-2-еновых кислот, синтез которых проводился в 3 стадии.

Стадия 1. *Общая методика синтеза замещенных 2-гидрокси-4-оксобут-2-еновых кислот 3a–c.* К смеси (0.1 M) соответствующих кетонов **1a–c** и (0.1 M) диэтилоксалата **2** медленно добавляли раствор (0.2 M) метилата натрия в 50 ml метанола. Спустя сутки образовавшийся осадок растворяли в нагретой до 60°C воде, а затем подкисляли раствор концентрированной соляной кислотой до достижения pH 3. Образовавшийся осадок отфильтровывали и перекристаллизовывали из ацетонитрила (схема 1).

Стадия 2. *Синтез этилового эфира 2-амино-4,5,6,7-тетрагидробензо[*b*]тиофен-3-карбоновой кислоты 6.*

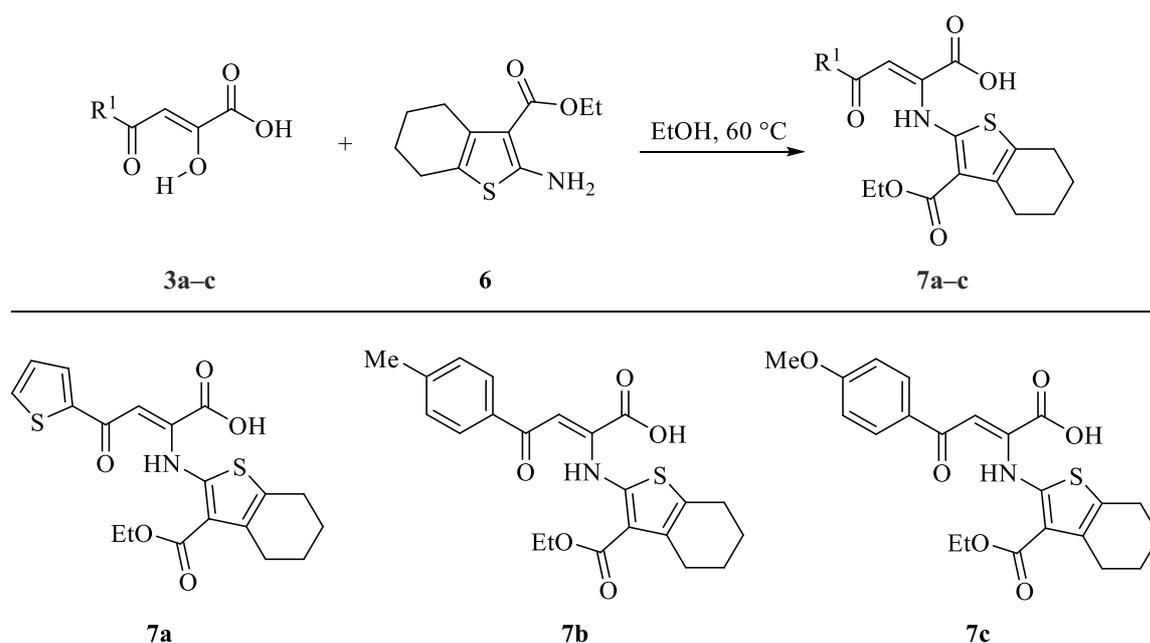


Схема 3. Схема синтеза органических красителей на основе замещенных 2-(тиофен-2-ил)амино-4-оксобут-2-еновых кислот **7а-с** и полученные продукты реакции.

В трехгорлую колбу, снабженную обратным холодильником, термометром, а также капельной воронкой, загрузили эквимолярные количества (0.1 М) циклогексано-на **4**, этилового эфира циануксусной кислоты **5** и мелко растертой серы в 40 ml этанола. При перемешивании к полученному раствору по каплям добавляли 4 ml морфолина, следя за тем, чтобы реакционная смесь не перегревалась. Спустя 30 min после полного растворения серы полученный раствор охлаждали, образовавшийся осадок отфильтровывали и перекристаллизовывали из метанола (схема 2).

Стадия 3. Синтез замещенных 2-амино-4-оксобут-2-еновых кислот **7а-с**. К раствору соответствующих соединений **1а-с** (0.01 М) в 20 ml этанола добавляют раствор (0.01 М) этилового эфира 2-амино-4,5,6,7-тетрагидробензо[*b*]тиофен-3-карбоновой кислоты **6** в 20 ml этанола. Полученный раствор выдерживают при температуре 60 °С в течение 30 min, а затем охлаждают при –18 °С. Образовавшийся осадок отфильтровывали и перекристаллизовывали из этанола (схема 3). Соединения **7а-с** были получены в соответствии с ранее описанным методом [27].

Характеризация исходных соединений **3а-с** и **6**

2-гидрокси-4-оксо-4-(тиофен-2-ил)бут-2-еновая кислота (3a). Выход 30.12 g (76%). Кристаллы желтого цвета. Температура плавления 171–172 °С (170–173 °С [28]). Спектр ЯМР ^1H (400 МГц, CDCl_3), δ , м.д.: 7.89 (м, 2H), 7.57 (м, 2H), 6.37 (с, 1H).

*2-гидрокси-4-оксо-4-(*n*-толил)бут-2-еновая кислота (3b)*. Выход 18.15 g (88%). Кристаллы белого цвета.

Температура плавления 141–143 °С (141–142 °С [29]). Спектр ЯМР ^1H (400 МГц, CDCl_3), δ , м.д.: 7.94 (м, 2H), 7.35 (м, 2H), 7.16 (с, 1H), 2.48 (с, 3H).

2-гидрокси-4-(4-метоксифенил)-4-оксобут-2-еновая кислота (3c). Выход 20.00 g (89%). Кристаллы белого цвета. Температура плавления 160–161 °С (162–164 °С [30]). Спектр ЯМР ^1H (400 МГц, CDCl_3), δ , м.д.: 8.02 (м, 2H), 7.12 (с, 1H), 7.02 (м, 2H), 3.93 (с, 3H).

*Этиловый эфир 2-амино-4,5,6,7-тетрагидробензо[*b*]тиофен-3-карбоновой кислоты (6)*. Выход 19.15 g (85%). Кристаллы желтого цвета. Температура плавления 117–118 °С (117–119 °С [31]). Спектр ЯМР ^1H (400 МГц, CDCl_3), δ , м.д.: 5.93 (с, 2H), 4.28 (кв, $J = 7.1$ Hz, 2H), 2.73 (м, 2H), 2.52 (м, 2H), 1.79 (м, 4H), 1.36 (т, $J = 7.1$ Hz, 3H).

Характеризация целевых органических красителей **7а-с**

*4-оксо-4-(тиофен-2-ил)-2-((3-(этоксикарбонил)-4,5,6,7-тетрагидробензо[*b*]тиофен-2-ил)амино)бут-2-еновая кислота (7a)*. Выход 3.60 g (89%). Кристаллы красного цвета. Температура плавления 157–158 °С (158–160 °С [32]). Инфракрасный спектр, ν , cm^{-1} : 1671 уш. (COOEt), 3410 (NH). ^1H NMR (400 МГц, CDCl_3): δ_{H} 12.08 (с, 1H), 7.90 (м, 1H), 7.76 (м, 1H), 7.22 (м, 1H), 7.08 (с, 1H), 4.42 (кв, $J = 7.1$ Hz, 2H), 2.85 (м, 2H), 2.78 (м, 2H), 1.85 (м, 4H), 1.42 (т, $J = 7.1$ Hz, 3H). ^{13}C NMR (101 МГц, CDCl_3): δ_{C} 182.1, 164.4, 162.2, 145.4, 144.6, 144.3, 135.7, 134.9, 133.3, 129.2, 129.2, 118.3, 97.1, 61.5, 26.6, 25.0, 23.0, 22.6, 14.4.

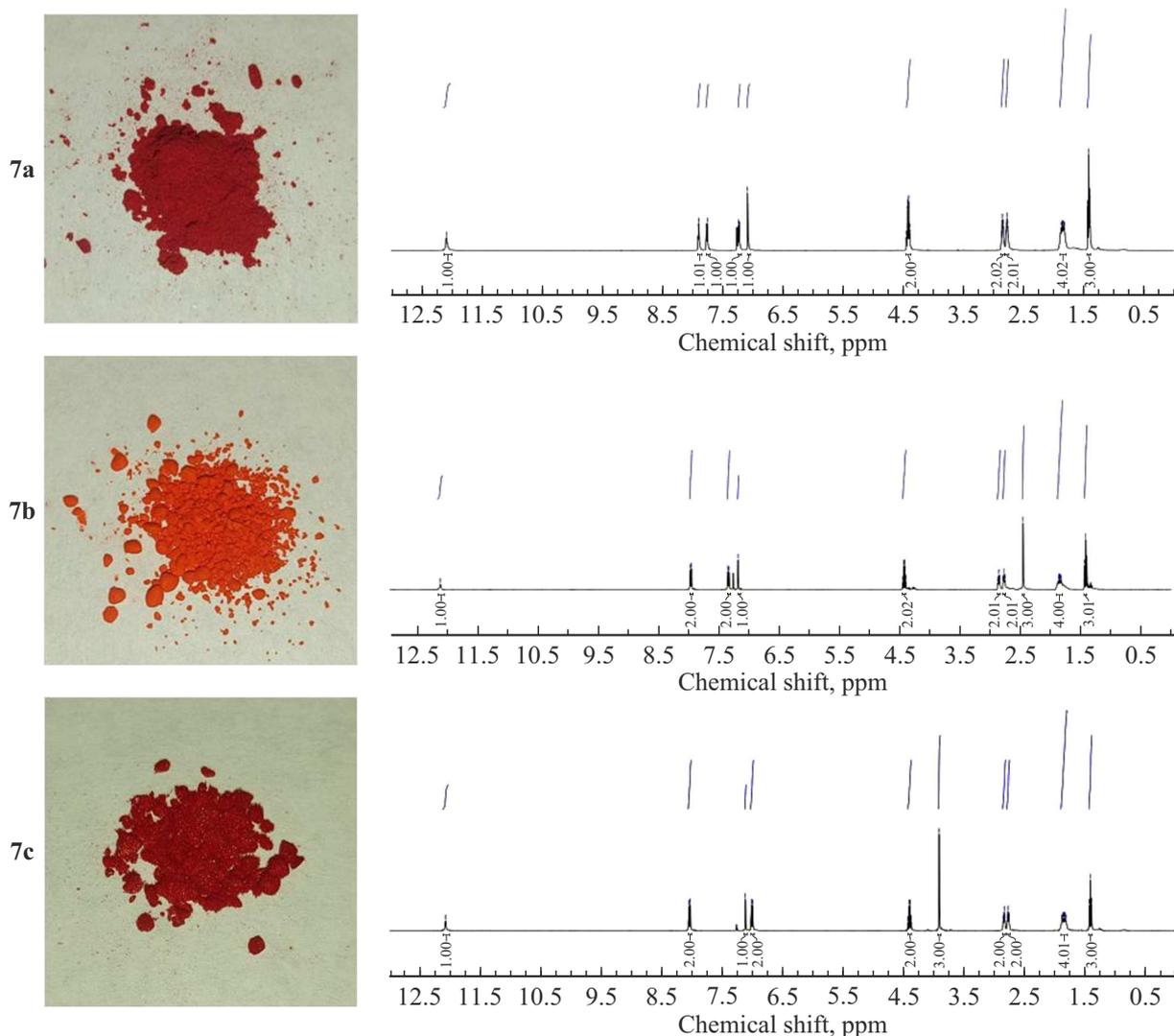


Рис. 1. Фотоизображения порошков и ^1H ЯМР-спектры красителей 7а–с.

4-(4-метилфенил)-4-оксо-2-((3-(этоксикарбонил)-4,5,6,7-тетрагидробензо[*b*]тиофен-2-ил)амино)бут-2-еновая кислота (7b). Выход 3.96 g (96%). Кристаллы оранжевого цвета. Температура плавления 187–189°C (188–189°C [27]). Инфракрасный спектр, ν, cm^{-1} : 1715 (COOEt), 3442 (NH). ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): δ_{H} 12.11 (с, 1H), 7.96 (м, 2H), 7.34 (м, 2H), 7.18 (с, 1H), 4.43 (кв, $J = 7.1$ Hz, 2H), 2.86 (м, 2H), 2.77 (м, 2H), 2.46 (с, 3H), 1.85 (м, 4H), 1.42 (т, $J = 7.1$ Hz, 3H). ^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3): δ_{C} 189.5, 164.4, 162.5, 146.3, 145.1, 144.4, 135.1, 134.9, 129.9, 129.2, 129.0, 118.4, 96.9, 61.5, 26.6, 25.1, 23.0, 22.6, 21.9, 14.4.

4-(4-метоксифенил)-4-оксо-2-((3-(этоксикарбонил)-4,5,6,7-тетрагидробензо[*b*]тиофен-2-ил)амино)бут-2-еновая кислота (7с). Выход 4.03 g (94%). Кристаллы красного цвета. Температура плавления 187–188°C (186–187°C [33]). Инфракрасный спектр, ν, cm^{-1} : 1712 (COOEt), 3412 (NH). ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): δ_{H} 12.07 (с, 1H), 8.04 (м, 2H), 7.11 (с, 1H), 7.00

(м, 2H), 4.40 (кв, $J = 7.1$ Hz, 2H), 3.91 (с, 3H), 2.84 (м, 2H), 2.77 (м, 2H), 1.85 (м, 4H), 1.41 (т, $J = 7.1$ Hz, 3H). ^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3): δ_{C} 188.1, 164.6, 164.4, 162.5, 145.9, 144.6, 134.8, 131.4, 130.0, 128.9, 118.0, 114.5, 96.7, 61.4, 55.8, 26.6, 25.0, 23.0, 22.6, 14.4.

Результаты и обсуждение

В настоящей работе сообщается о многостадийном синтезе замещенных 2-(тиофен-2-ил)амино-4-оксобут-2-еновых кислот 7а–с, которые были использованы в качестве модельных органических красителей. Для этого на первой стадии взаимодействием замещенных метилкетонов 1а–с с диэтилоксалатом 2 в присутствии двух эквивалентов метоксида натрия в метаноле с последующим разложением промежуточной соли были получены исходные замещенные 2-гидрокси-4-оксобут-2-еновые кислоты 3а–с (схема 1).

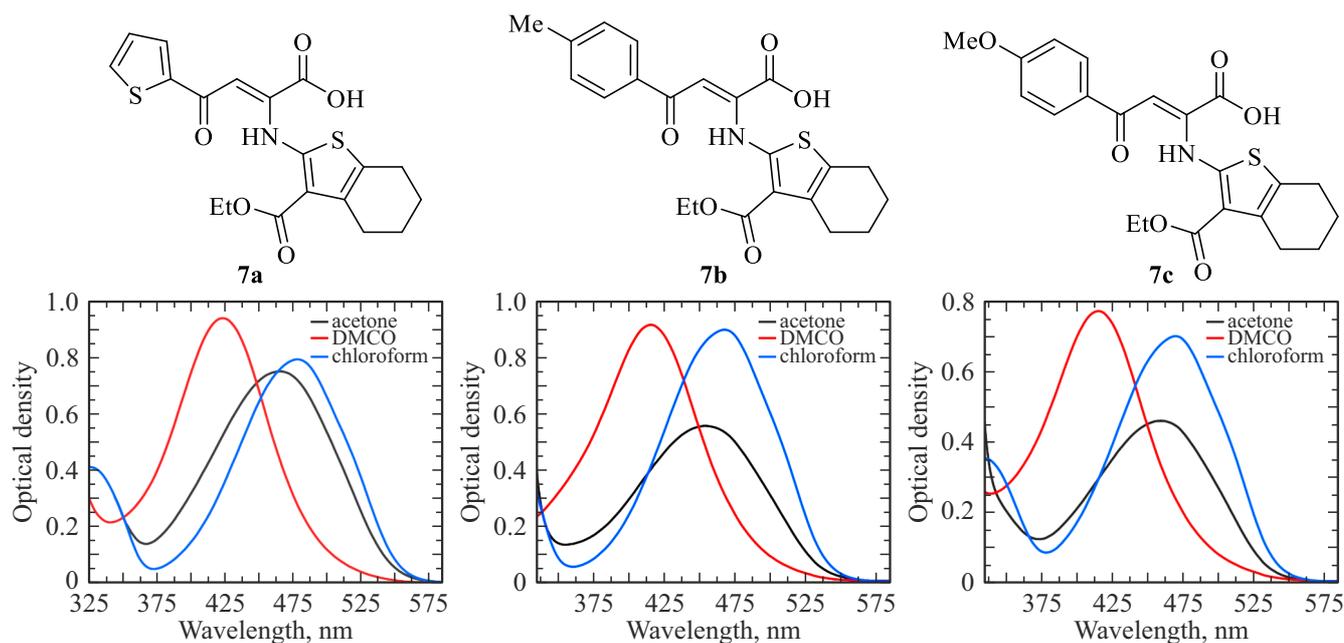


Рис. 2. Спектры поглощения растворов органических красителей **7a–c** в ацетоне, ДМСО и хлороформе.

Далее одnoreакторным методом по реакции Гевальда взаимодействием циклогексана **4** и этилового эфира циануксусной кислоты **5** был синтезирован этиловый эфир 2-амино-4,5,6,7-тетрагидробензо[*b*]тиофен-3-карбоновой кислоты **6** (схема 2).

Последующим взаимодействием замещенных 2-гидрокси-4-оксобут-2-еновых кислот **3a–c** с этиловым эфиром 2-амино-4,5,6,7-тетрагидробензо[*b*]тиофен-3-карбоновой кислоты **6** были получены исследуемые органические красители на основе замещенных 2-(тиофен-2-ил)амино-4-оксобут-2-еновых кислот **7a–c** (схема 3).

Структура полученных соединений была подтверждена методами ИК и ЯМР-спектроскопии. Соединения **7a–c** — красные кристаллические вещества, полученные с химическими выходами 89–96%, хорошо растворимы в ДМСО, хлороформе, при нагревании в толуоле, ацетонитриле, спиртах, однако не растворимы в воде и алканах. По данным спектров ЯМР ¹H в CDCl₃ соединения **7a–c** характеризуются наличием синглета протона NH-группы при 12.07–12.11 м.д., а также синглетом протона СН-группы при 7.08–7.18 м.д. (рис. 1).

Далее были проведены исследования оптических свойств полученных органических красителей **7a–c**. Были измерены спектры поглощения растворов красителей в органических растворителях (ацетон, диметилсульфоксид, хлороформ) (рис. 2), люминесценции в твердом виде (рис. 3) и квантовые выходы полученных красителей. Установлено, что квантовые выходы полученных органических красителей, измеренные для кристаллического вида с помощью интегрирующей сферы спектрофлуориметра при возбуждении длиной волны

405 nm, составляют 14.4% для соединения **7a**, 26.3% для соединения **7b** и 16.1% для соединения **7c**.

При регистрации спектров пропускания концентрация исследуемых органических красителей для каждой серии измерений образцов в различных растворителях была одинаковой и составляла 7 μg/ml для красителя **7a**, 20 μg/ml для красителя **7b**, 17 μg/ml для красителя **7c**. Из рис. 2 видно, что при использовании ацетона максимум полосы поглощения для красителя **7a** расположен на длине волны 464 nm, **7b** — 455 nm, **7c** — 460 nm. Для растворов красителей **7a–c** в хлороформе наблюдался небольшой красный сдвиг полос поглощения относительно полос для растворов в ацетоне. Красный сдвиг составил 15, 13 и 10 nm для красителей **7a**, **7b**, **7c** соответственно. Для растворов красителей **7a–c** в ДМСО происходит смещение полос поглощения в коротковолновую область (на 41 nm для **7a**, на 39 nm для **7b**, на 45 nm для **7c**).

Также стоит отметить, что оптическая плотность в максимуме полосы поглощения для растворов красителей **7a–c** в ацетоне оказалась меньше, чем у растворов в ДМСО и хлороформе. При увеличении полярности растворителя наблюдается синий сдвиг полосы поглощения, что подтверждают полученные спектральные данные. Таким образом, изменение положения и интенсивности полос поглощения наблюдаются вследствие преобразований, вызванных взаимодействием молекул растворителя с веществом. Данный факт свидетельствует об образовании водородных связей внутри молекулы, что согласуется со спектрами ЯМР.

При сравнении спектров ФЛ красителей, полученных со всей анализируемой области красителей **7a–c**, видно, что полосы ФЛ для всех соединений уширены, шири-

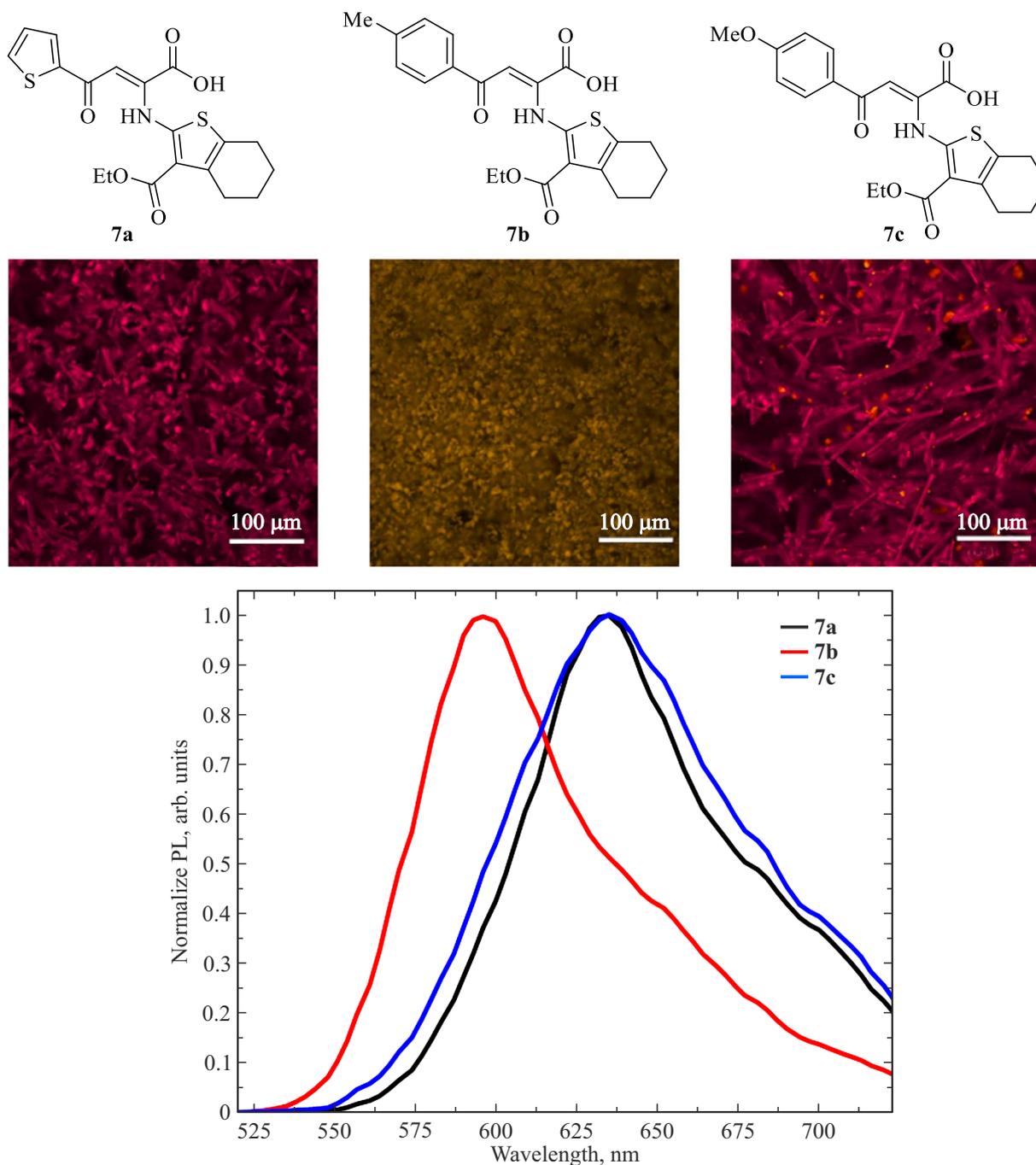


Рис. 3. Люминесцентные изображения красителей **7a–c** и нормированные спектры их ФЛ.

на на половине высоты для красителя **7a** составляет 74 nm, **7b** — 67 nm, **7c** — 89 nm. Полосы ФЛ для красителей **7a** и **7c** имеют практически идентичное положение с максимумом люминесценции около 635 nm, в то время как полоса ФЛ для красителя **7b** сдвинута в коротковолновую область, а максимум люминесценции составляет 596 nm (рис. 3).

По люминесцентному изображению красителя **7c** было установлено наличие двух типов структур — стержней и агрегатов точек, обладающих, очевидно, различ-

ным квантовым выходом. При этом полоса ФЛ точек имеет небольшой синий сдвиг относительно полосы ФЛ стержней, составляющий 26 nm (рис. 4).

Выводы

Таким образом, в настоящей работе был продемонстрирован подход к рациональному дизайну люминесцирующих органических красителей на основе методов тонкого органического синтеза. Реализация такого под-

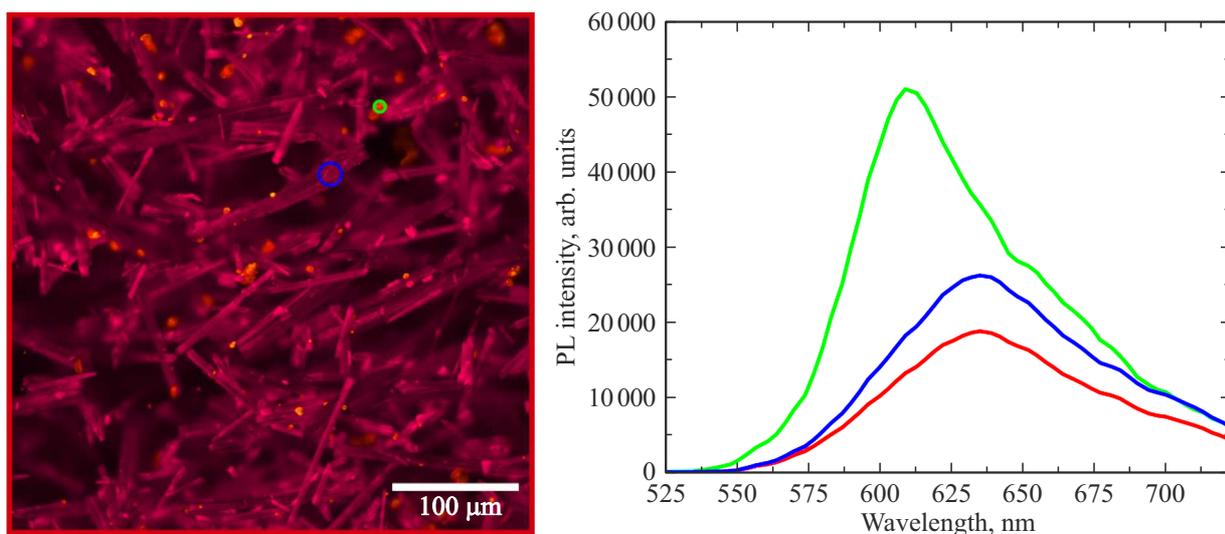


Рис. 4. Люминесцентное изображение красителя **7c** и ненормированные спектры ФЛ, снятые с различных участков образца; спектры ФЛ демонстрируют сигнал, зарегистрированный с выделенных участков люминесцентного изображения, цвета обозначенных участков соответствуют цвету кривой на графике.

хода позволила создать ряд органических красителей на основе замещенных 2-(тиофен-2-ил)амино-4-оксобут-2-еновых кислот путем вариации заместителей в конечной структуре красителей. Применение разработанной методологии позволило достичь значительного увеличения квантового выхода и стабильности красителей, что подтверждает нашу исходную гипотезу. Кроме этого, возможность настройки химической структуры красителей в процессе синтеза позволяет вводить различные структурные элементы, которые оказывают существенное влияние на оптические свойства целевых материалов. В ходе проведенных исследований продемонстрирована взаимосвязь структуры полученных материалов и обнаруженного оптического эффекта.

Так, было показано, что полученные органические красители обладают эффективной ФЛ в оранжево-красной области спектра от 596 до 635 nm в порошкообразном виде. Обнаружено, что люминесценция полученных красителей в твердой фазе значительно более эффективна, чем в растворах ацетона, диметилсульфоксида и хлороформа. В то время как для классических люминесцентных материалов люминесценция становится слабее в десятки или даже сотни раз при переходе от растворов к твердым материалам, что делает невозможным их дальнейшее применение в современных устройствах. Описанные преимущества позволяют предложить использование полученных в исследовании материалов на основе органических красителей с эффективной ФЛ в качестве твердотельных компонентов органической оптоэлектроники.

Финансирование работы

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 22-73-10069).

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Список литературы

- [1] N.L. Kazanskiy, S.N. Khonina, M.A. Butt, A. Kaźmierczak, R. Piramidowicz. *Electronics*, **10** (8), 973 (2021). DOI: 10.3390/electronics10080973
- [2] M.A. Butt, S.N. Khonina, N.L. Kazanskiy. *Opt. Laser Technol.*, **142**, 107265 (2021). DOI: 10.1016/j.optlastec.2021.107265
- [3] K. Jinnai, R. Kabe, Z. Lin, C. Adachi. *Nat. Mater.*, **21**, 338 (2022). DOI: 10.1038/s41563-021-01150-9
- [4] M. Shimizu, T. Hiyama. *Chem. Asian J.*, **5** (7), 1516 (2010). DOI: 10.1002/asia.200900727
- [5] J. Gierschner, J. Shi, B. Milián-Medina, D. Roca-Sanjuán, S. Varghese, S.Y. Park. *Adv. Opt. Mater.*, **9** (13), 2002251 (2021). DOI: 10.1002/adom.202002251
- [6] N.A. Kukhta, M.R. Bryce. *Mater. Horizons*, **8** (1), 33 (2021). DOI: 10.1039/D0MH01316A
- [7] J. Han, S. Guo, H. Lu, S. Liu, Q. Zhao, W. Huang. *Adv. Opt. Mater.*, **6** (17), 1800538 (2018). DOI: 10.1002/adom.201800538
- [8] X. Feng, X. Wang, C. Redshaw, B.Z. Tang. *Chem. Soc. Rev.*, **52** (19), 6715 (2023). DOI: 10.1039/D3CS00251A
- [9] W. Chen, F. Song. *Chin. Chem. Lett.*, **30** (10), 1717 (2019). DOI: 10.1016/j.ccllet.2019.08.032
- [10] Y. Zhang, J. Song, J. Qu, P.C. Qian, W.Y. Wong. *Sci. China Chem.*, **64**, 341 (2021). DOI: 10.1007/s11426-020-9901-4
- [11] Y. Jiang, Y.Y. Liu, X. Liu, H. Lin, K. Gao, W.Y. Lai, W. Huang. *Chem. Soc. Rev.*, **49** (16), 5885 (2020). DOI: 10.1039/D0CS00037J
- [12] W. Cheng, H. Chen, C. Liu, C. Ji, G. Ma, M. Yin. *View*, **1** (4), 20200055 (2020). DOI: 10.1002/VIW.20200055
- [13] Z. Xing, W. Wu, Y. Miao, Y. Tang, Y. Zhou, L. Zheng, Y. Fu, Z. Song, Y. Peng. *Org. Chem. Front.*, **8** (8), 1867 (2021). DOI: 10.1039/D0QO01425G

- [14] P. Kumar, S. Singh, B.K. Gupta. *Nanoscale*, **8** (30), 14297 (2016). DOI: 10.1039/C5NR06965C
- [15] R.S. Bhagya, K. Muthamma, D. Sunil, P. Shetty, S.D. Kulkarni. *Chemical Papers*, **77** (9), 4905 (2023). DOI: 10.1007/s11696-023-02827-y
- [16] R.K. Jain, K. Muthamma, D. Sunil, S.D. Kulkarni, P.J. Anand, N. Dey. *Chemical Papers*, **77** (11), 6557 (2023). DOI: 10.1007/s11696-023-02958-2
- [17] L. Vallan, E. Istif, I.J. Gómez, N. Alegret, D. Mantione. *Polymers*, **13** (12), 1977 (2021). DOI: 10.3390/polym13121977
- [18] Z. Wang, P. Lei, C. Dong, P. Cong, Y. Geng, Y. Chen, Q. Zeng, A. Tang, E. Zhou. *J. Mat. Chem. A*, **11** (27), 14539 (2023). DOI: 10.1039/D3TA01651J
- [19] R. Ali, R. Siddiqui. *RSC Adv.*, **12**, 36073 (2022). DOI: 10.1039/D2RA05768A
- [20] I.E. Palamá, G. Maiorano, G. Barbarella, G. Gigli. *Nano Select*, **4** (8), 463 (2023). DOI: 10.1002/nano.202300007
- [21] A. Mori. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **93** (10), 1200 (2020). DOI: 10.1246/bcsj.20200169
- [22] R.S. Fernandes, N.S. Shetty, P. Mahesha, S.L. Gaonkar. *J. Fluoresc.*, **32**, 19 (2022). DOI: 10.1007/s10895-021-02833-x
- [23] V. Duvauchelle, P. Meffre, Z. Benfodda. *Eur. J. Med. Chem.*, **238**, 114502 (2022). DOI: 10.1016/j.ejmech.2022.114502
- [24] E. Gunina, N. Zhestkij, S. Bachinin, S.P. Fisenko, D.A. Shipilovskikh, V.A. Milichko, S.A. Shipilovskikh. *Photonics Nanostruct.*, **48**, 100990 (2022). DOI: 10.1016/j.photonics.2021.100990
- [25] E. Gunina, M. Timofeeva, Yu.A. Kenzhebayeva, S. Bachinin, I.A. Gorbunova, D.A. Shipilovskikh, V.A. Milichko, S.A. Shipilovskikh. *Photonics Nanostruct.*, **56**, 101168 (2023). DOI: 10.1016/j.photonics.2023.101168
- [26] E.V. Gunina, I. Gorbunova, S. Rzhavskiy, Yu. Kenzhebayeva, S. Bachinin, D. Shipilovskikh, K. Mitusova, A. Rogova, A.N. Kulakova, A.S. Timin, S. Shipilovskikh, V.A. Milichko. *ACS Appl. Opt. Mater.*, **1** (12), 2013 (2023). DOI: 10.1021/acsaom.3c00340
- [27] С.А. ШИПИЛОВСКИХ, Р.Р. Махмудов, Д.Ю. Лупач, П.Т. Павлов, Е.В. Бабушкина, А.Е. Рубцов. *Хим.-фарм. журн.*, **47** (7), 26 (2013). DOI: 10.30906/0023-1134-2013-47-7-26-30 [S.A. Shipilovskikh, R.R. Makhmudov, D.Yu. Lupach, P.T. Pavlov, E.V. Babushkina, A.E. Rubtsov. *Pharm. Chem. J.*, **47** (7), 366 (2013). DOI: 10.1007/s11094-013-0960-z].
- [28] A. Bhatt, K.R. Gurukumar, A. Basu, M.R. Patel, N. Kaushik-Basu, T.T. Talele. *Eur. J. Med. Chem.*, **46** (10), 5138 (2011). DOI: 10.1016/j.ejmech.2011.08.028
- [29] O.A. Sofina, N.M. Igidov, E.N. Koz'minykh, N.N. Trapeznikova, Y.S. Kasatkina, V.O. Koz'minykh. *Russ. J. Org. Chem.*, **37** (7), 1017 (2001). DOI: 10.1023/A:1012438902959
- [30] V. Zikán, M. Semonský, B. Kakáč, J. Holubek, K. Řežábek. *Collect. Czech. Chem. Commun.*, **42** (5), 1562 (1977). DOI: 10.1135/cccc19771562
- [31] D.A. Ibrahim, J. Boucau, D.H. Lajiness, S.K. Veleti, K.R. Trabbic, S.S. Adams, D.R. Ronning, S.J. Sucheck. *Bioconjugate Chem.*, **23** (12), 2403 (2012). DOI: 10.1021/bc3004342
- [32] A. Rogova, I.A. Gorbunova, T.E. Karpov, R.Yu. Sidorov, A.E. Rubtsov, D.A. Shipilovskikh, A.R. Muslimov, M.V. Zyuzin, A.S. Timin, S.A. Shipilovskikh. *Eur. J. Med. Chem.*, **254**, 115325 (2023). DOI: 10.1016/j.ejmech.2023.115325
- [33] Yu. Kenzhebayeva, I. Gorbunova, A. Dolgoplov, M.V. Dmitriev, T.S. Atabaev, E.A. Stepanidenko, A.S. Efimova, A.S. Novikov, S. Shipilovskikh, V.A. Milichko. *Adv. Photonics Res.*, **5** (2), 2300173 (2024). DOI: 10.1002/adpr.202300173