

PR-92

СИНТЕЗ И ФОТОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МОНО- И ДИТИЕНИЛ-ЗАМЕЩЕННЫХ 1,3,7-ТРИАЗАПИРЕНОВ

Мосеев. Т. Д.¹, Лавринченко И. А.¹, Вараксин М. В.^{1,2}, Демидов О. П.³,
Боровлев И. В.³, Чупахин О. Н.^{1,2}, Чарушин В. Н.^{1,2}

¹ Уральский федеральный университет, 620002 Россия, Екатеринбург, Мира, 19

² Институт органического синтеза, 620041 Россия, Екатеринбург, С. Ковалевской, 22

³ Северо-Кавказский федеральный университет, 355009, Россия, Ставрополь

E-mail: m.v.varaksin@urfu.ru

Среди всех известных азапиренов наиболее перспективными являются функционально замещенные молекулы, содержащие различные заместители, наличие которых обуславливает появление ряда полезных свойств (смещение эмиссии в длинноволновую область, внутримолекулярный перенос заряда, высокий квантовый выход). 1,3,7-триазапирен известен в литературе в качестве платформы для построения материалов с различными полезными свойствами (в частности, хемосенсоров и флуорофоров). Кроме этого, наличие нескольких атомов азота в структуре гетероцикла обуславливает широкие возможности для функционализации.

Для синтеза целевых соединений была использована BF_3 -катализируемая реакция C-H/C-Li сочетания между 1,3,7-триазапиреном и 2-тиениллитием, представляющая собой окислительное нуклеофильное замещение водорода ($\text{S}_\text{N}^\text{H}$) в гетероаренах. На первой стадии происходит активация триазапиренового субстрата **1** под действием $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ с образованием соли **1a**, которая в дальнейшем сочетается с 2-тиениллитием **2a**, с образованием неустойчивого σ^H -аддукта **1b**. Интермедиат **1b** под действием окислителя превращается в **3a**, который способен взаимодействовать с еще одной молекулой нуклеофила **2a** с получением дизамещенного производного **3b**.

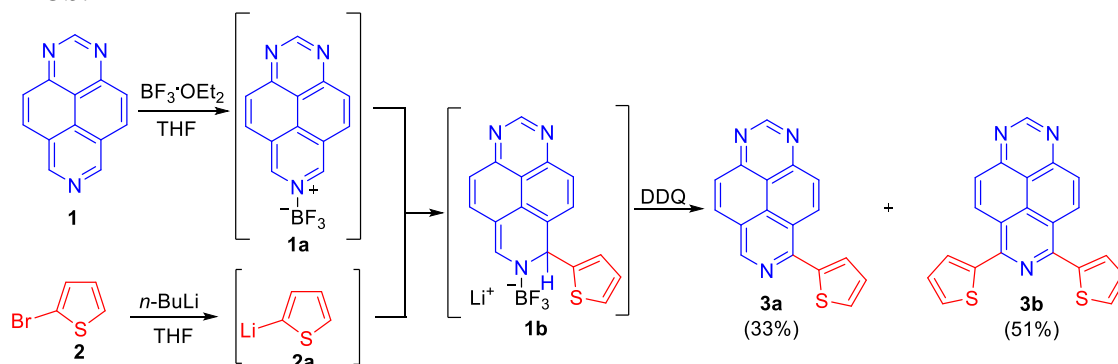


Рисунок 5. Схема синтеза моно- и дитиенил-замещенных 1,3,7-триазапиренов

Для оценки фотофизических характеристик полученных флуорофоров были исследованы спектры пропускания, эмиссии и абсолютные квантовые выходы в различных растворителях. В спектрах эмиссии обоих соединений наблюдается один уширенный пик в области 450–500 нм, который, вероятнее всего, обусловлен эффектом внутримолекулярного переноса заряда.

Таблица 1 – Фотофизические свойства полученных соединений

3	THF				DMSO				MeOH			
	A	E	Q	Y	A	E	Q	Y	A	E	Q	Y
a	3	4	5	3	3	4	6	2.5	3	4	9	9.1
	bs	m			bs	m			bs	m	Y	
b	4	4	3	4	4	4	5	8.6	4	4	6	6.3
	34, 413, 299	72 (br)	5.3	5.3	21, 348, 303	86 (br)	8.6	8.6	21, 349, 298	98 (br)	6.3	6.3

Исследование проводилось при финансовой поддержке Совета по грантам Президента РФ для государственной поддержки молодых кандидатов наук в соответствии с исследовательским проектом № МК-1196.2020.3