

Синтез и люминесцентные свойства BF_2 комплексов на основе N,O-лигандов бензацинового ряда

Т.Н. Мошкина,^{*1} Э.В. Носова,^{1,2} Г.Н. Липунова²¹ Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б.Н. Ельцина, ул. Мира, 19.² Екатеринбург. E-mail: emily74@rambler.ru² Институт органического синтеза им. И.Я. Постовского УрО РАН. Ул. С. Ковалевской, 22.

г. Екатеринбург. E-mail: lipunova@ios.uran.ru

Синтезированы новые BF_2 комплексы взаимодействием производных 2-метил-8-гидроксихинолина и 2-(2-гидроксифенил)-3Н-хиназолин-4-она с эфиром трехфтористого бора. Комплексы охарактеризованы спектрами ЯМР ^1H и ^{19}F , масс-спектрами и элементным анализом, изучены фотофизические свойства.

Введение

Борорганические соединения представляют собой один из важнейших типов флуоресцентных красителей. Наряду с комплексами на основе N,N-лигандов, таких как дипиррометены бора, в настоящее время интенсивно изучаются комплексы на основе N,O-лигандов (Рис. 1). Дифторборатные комплексы (2-хинолин-2-ил)фенола проявляют интенсивную флуоресценцию в области 441-492 нм (в ацетонитриле при комнатной температуре) и в области 454-502 нм (в твердом состоянии)¹. Комплексы 3-(2-оксо-2-арилэтилен)-3,4-дигидро-1Н-хиноксалин-2-онов обладают интенсивной желто-зеленой флуоресценцией в растворе тетрагидрофурана в области 481-521 нм, квантовые выходы составляют 0.63-0.87.²

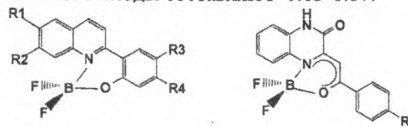


Рис.1. BF_2 комплексы на основе N,O-лигандов, описанные в литературе

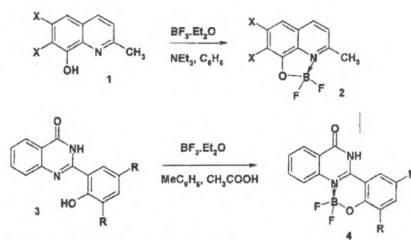
В данной работе синтезированы новые BF_2 комплексы на основе других N,O-лигандов бензацинового ряда.

Результаты и обсуждение

Комплексы 2a,b получены взаимодействием 2-метил-8-гидрокси-

хинолина 1a и его 6,7-дифторпроизводного 1b с трехфтористым бором при нагревании в бензоле в присутствии триэтиламина (Рис. 2).

Для получения комплексов 4a,b оптимальным оказалось кратковременное нагревание 2-(2-гидроксифенил)-3Н-хиназолин-4-она 3a и его производного 3b с трехфтористым бором в смеси толуола и уксусной кислоты (Рис. 2).



1, 2: X = H (a), F (b); 3, 4: R = H (a), t-Bu (b).

Рис.2. Синтез BF_2 комплексов 2, 4 на основе производных 2-метил-8-гидроксихинолина и 2-(2-гидроксифенил)-3Н-хиназолин-4-она 1, 3

Структуры 2a,b, 4a,b подтверждены данными ЯМР ^1H , ^{19}F , масс-спектров и элементного анализа. В спектрах ЯМР ^{19}F комплексов 2, 4 проявляются сигналы BF_2 групп в области 136-156 м.д., сигналы гидроксильных групп в спектрах ЯМР ^1H отсутствуют. В масс-спектрах комплексов хинолина 2a,b пик молекулярного иона имеет интенсивность 100%, в то время как в спектрах комплексов хиназолинонов 4a,b

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант 14-03-00340).

Табл. 1. Фотофизические свойства комплексов 2, 4

Со- ед.	Спектр поглощения $\lambda_{\text{макс}}^a$ (нм)	Спектр фотолуми- несценции и, $\lambda_{\text{макс}}^b$ (нм)	Сток- сов сдвиг $\Delta\lambda$ (нм)	Кван- товый выход , %
2a	243, 303	392	89	0.5
2b	239, 248пл, 307, 318	479	161	2.5
4a	254, 293, 333	421	88	9.3

^a Спектры поглощения и испускания регистрировали в растворе ацетонитрила.

^b Возбуждение в области длинноволнового максимума поглощения

этот пик менее интенсивен (13% и 41% соответственно).

Исследованы спектры поглощения и испускания соединений 2a,b, 4a в растворе ацетонитрила (таблица 1, рис. 3, 4). Наличие атомов фтора в положениях 6 и 7 хинолинового фрагмента оказывает существенное влияние и на область испускания, и на квантовый выход.

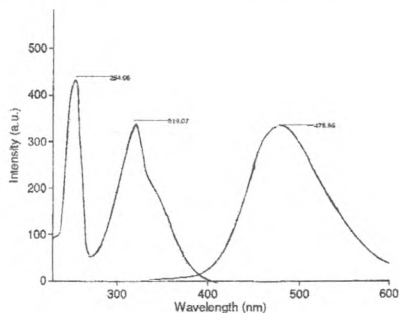


Рис. 3. Спектры поглощения и флуоресценции комплекса 2b в ацетонитриле

Таким образом, синтезированы новые дифторборатные комплексы N,O-обладающие фотолуминесцентными

свойствами в растворах. Возможность настраивания цвета флуоресценции делают эти соединения перспективными для дальнейших исследований.

Экспериментальная часть

Спектры ЯМР ^1H в $\text{DMSO}-d_6$ и CDCl_3 сняты на спектрометре Bruker DRX-400 с рабочей частотой 400.13 МГц. Спектры ЯМР ^{19}F в $\text{DMSO}-d_6$ сняты на спектрометре Bruker Avance 400 с рабочей частотой 376.45 МГц. В спектрах ПМР в качестве внутреннего стандарта использовали ТМС, в спектрах ЯМР ^{19}F - гексафторбензол C_6F_6 в качестве вторичного стандарта ($\delta(^{19}\text{F})$ – 162.9 м.д.). Масс-спектры были зарегистрированы на приборе SHIMADZU GCMS-QP2010 Ultra с электронной ионизацией образца (EI). Спектры УФ и ФЛ получены на спектрофотометре UV-2401PC фирмы Shimadzu (Япония) и спектрофлуориметре Eclipse фирмы Varian (Австралия), для съемки использовали растворы с концентрацией 10^{-4} моль/л. Температуры плавления определяли на приборе Stuart SMP3.

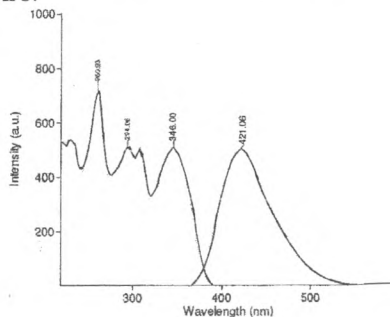


Рис. 4. Спектры поглощения и флуоресценции комплекса 4a в ацетонитриле

2-Метил-5,6-дифтор-8-гидроксихинолин (1b) получен из 2-амино-5,6-дифторфенола.³

Хиназолинон 3a синтезирован по методике⁴. Синтез хиназолинона 3b из 2-аминобензамида и 3,5-ди(трет-бутил)салицилового альдегида описан^{5,6}, однако предложенные авторами^{5,6}

окислители – бис(ацетилацетонат)-оксид меди – требуют длительного нагревания реакционной массы (15-24 ч при 120 °С). Нами было предложено синтезировать **3b** с использованием хлорида меди, окислительная циклизация протекает при кипячении в этаноле в течение 1.5 ч.

BF₃ комплекс 2-метил-8-гидрокси-хинолина (2a). К раствору 0.318 г (2 ммоль) 2-метил-8-гидроксихинолина в 6 мл бензола добавляли 0.52 мл триэтиламина и 0.64 мл эфира трехфтористого бора. Реакционную массу перемешивали при 50 °С в течение 2 часов, затем упарили, остаток промыли гексаном. Выход 82%, т. пл. 66-68 °С. Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃): 2.74 с (3H, CH₃), 7.15 м (1H), 7.30 м (2H), 7.40 м (1H), 8.04 д (1H, H-8, J = 8.4 Гц). Спектр ЯМР ¹⁹F (CDCl₃): δ 155.72 м. Масс-спектр *m/z*, (I_{отн.} %): 207 [M]⁺ (100), 206 (29), 188 (15), 187 (87), 186 (25), 159 (40), 140 (22), 131 (46), 130 (34), 115 (10), 114 (15), 103 (25), 102 (12), 101 (14), 89 (18), 86 (46), 77 (25), 76 (10), 63 (24), 58 (16), 50 (20), 49 (11), 48 (28), 38 (17). Найдено, %: C 57.97; H 3.86; N 6.81. C₁₀H₈BF₂NO. Вычислено, %: C 58.03; H 3.90; N 6.77.

Комплекс **2b** получали аналогично.

BF₃ комплекс 2-метил-6,7-дифтор-8-гидроксихинолина (2b). Выход 74%, т. пл. > 300 °С. Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃): 2.74 с (3H, CH₃), 7.16 (dd, 1H, H⁵, ³J 10.8, ⁴J 7.8 Hz); 7.60 (d, 1H, H³, J 8.4 Hz); 8.42 (d, 1H, H⁴, J 8.4 Hz). Спектр ЯМР ¹⁹F (CDCl₃): δ 126.46 м (1F), 143.74 м (2F), 153.29 м (1F). Масс-спектр *m/z*, (I_{отн.} %): 243 [M]⁺ (100), 242 (30), 224 (19), 223 (80), 222 (24), 150 (12), 121 (13), 120 (12), 119 (13), 109 (11), 104 (13), 101 (12), 99 (12), 85 (14), 80 (12), 74 (15), 73 (10), 50 (15), 49 (13), 48 (91), 47 (12), 38 (12). Найдено, %: C 49.38; H 2.45; N 5.80. C₁₀H₆BF₄NO. Вычислено, %: C 49.43; H 2.49; N 5.76.

2-(2-Гидроксифенил)-3Н-хиназолин-4-он (3a). Спектр ЯМР ¹H (DMSO-d₆): 6.94 м (2H), 7.41 м (1H), 7.51 м (1H), 7.71 м (1H), 7.83 м (1H), 8.17 м (1H), 8.24 м (1H).

2-(2-Гидрокси-3,5-ди(т-бутил)фенил)-3Н-хиназолин-4-он (3b). К раствору 0.7 г (5.1 ммоль) 2-аминобензамида в 12.5 мл этанола добавляли 1.193 г (5.1 ммоль) 3,5-ди(т-

бутил)салицилового альдегида, реакционную массу перемешивали в течение 5 часов, упарили. Остаток промывали гексаном, растворяли в 8 мл этанола, добавляли 0.36 г CuCl₂, кипятили в течение 1.5 часов. После охлаждения хиназолин-3b отфильтровывали и перекристаллизовывали из ДМСО. Выход 1.41 г (79%), т. пл. 288-290 °С. Спектр ЯМР ¹H (DMSO-d₆): 1.33 с (9H, (CH₃)₃), 1.44 с (9H, (CH₃)₃), 7.36 д (1H, H-4', J = 2.1 Гц), 7.48 м (1H, бензо), 7.69 м (1H, бензо), 7.80 м (1H, бензо), 7.97 д (1H, H-2', J = 2.1 Гц), 7.69 м (1H, H-8), 12.6 уш. с (1H, OH), 14.8 уш. с (1H, NH). Найдено, %: C 75.38; H 7.45; N 8.03. C₂₂H₂₆N₂O₂. Вычислено, %: C 75.40; H 7.48; N 7.99.

BF₃ комплекс 2-(2-гидрокси-3,5-ди(т-бутил)фенил)-3Н-хиназолин-4-она (4b). К суспензии 0.138 г (0.34 ммоль) хиназолинона **3b** в 0.51 мл толуола добавляли 0.51 мл ледяной уксусной кислоты, смесь нагревали до 60 °С, затем добавляли 0.22 мл эфира трехфтористого бора, кипятили 5 минут. После охлаждения добавляли 10 мл диэтилового эфира, упаривали до 1/3 объема. Отфильтровывали светло-желтый осадок и промывали гексаном. Выход 87%, т. пл. 268-270 °С. Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃): 1.43 с (9H, (CH₃)₃), 1.54 с (9H, (CH₃)₃), 7.65 м (1H, бензо), 7.72 д (1H, H-4', J = 2.0 Гц), 7.76 д (1H, H-2', J = 2.0 Гц), 7.97 м (1H, бензо), 8.38 м (1H, бензо), 8.59 м (1H, бензо), 11.4 уш. с (1H, NH). Спектр ЯМР ¹⁹F (CDCl₃): δ 136.01 м. Масс-спектр *m/z*, (I_{отн.} %): 398 [M]⁺ (41), 397 (11), 384 (18), 383 (79), 382 (19), 364 (23), 363 (100), 362 (26), 347 (14), 335 (12), 307 (17), 160 (20), 57 (35), 41 (18). Найдено, %: C 66.40; H 6.39; N 6.97. C₂₂H₂₅BF₃N₂O₂. Вычислено, %: C 66.35; H 6.33; N 7.03.

Комплекс **4a** получали аналогично. После завершения реакции содержимое колбы охлаждали, бесцветный осадок отфильтровывали и промывали метанолом (6 мл) и диэтиловым эфиром (4 мл).

BF₃ комплекс 2-(2-гидроксифенил)-3Н-хиназолин-4-она (4a). Выход 76%, т. пл. > 300 °С. Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃): 7.17 м (1H), 7.29 м (1H), 7.34 м (1H), 7.68 м (2H), 7.96 м (1H), 8.39 м (1H), 8.59 м (1H). Спектр ЯМР ¹⁹F (CDCl₃): δ 150.74 м. Масс-спектр

m/z , (Иотн. %): 286 $[M]^+$ (13), 266 (30), 265 (16), 238 (17), 237 (11), 148 (10), 139 (21), 130 (12), 119 (38), 113 (19), 102 (78), 92 (56), 91 (34), 90 (100), 99 (16), 87 (12), 77 (13), 76 (39), 75 (37), 74 (17), 65 (20), 64 (67), 63 (85), 62 (26), 52 (12), 51 (17), 50 (23), 49 (34), 48 (26), 38 (60), 37 (23). Найдено, %: C 58.84; H 3.21; N 9.73. $C_{14}H_9BF_2N_2O$. Вычислено, %: C 58.79; H 3.17; N 9.79.

Библиографический список

1. R. Z. Ma, Q. C. Yao, X. Yang, M. Xia, *J. Fluorine Chem.* **2012**, 137, 93.
2. Y. Liu, K. Zhang, R. Lei, J. Liu, T. Zhou, Z. Y. Yang, *J. Coord. Chem.* **2012**, 65, 2041.
3. E. V. Nosova, T. V. Stupina, G. N. Lipunova, V. N. Charushin, *J. Fluorine Chem.* **2013**, 150, 36.
4. K. M. Khan, S. M. Saad, N. N. Shaikh, S. Hussain, M. I. Fakhri, S. Perveen, M. Taha, M. I. Choudhary, *Bioorg. Med. Chem.* **2014**, 22, 3449.
5. D. Zhan, T. Li, X. Zhang, C. Dai, H. Wei, Y. Zhang, Q. Zeng, *Synthetic Communications.* **2013**, 43, 2493.
6. D. Zhan, T. Li, H. Wei, W. Weng, K. Ghandi, Q. Zeng, *RSC Advances.* **2013**, 3, 9325.