

СТИРИЛБЕНЗАЗИНЫ И ИХ ФТОРСОДЕРЖАЩИЕ ПРОИЗВОДНЫЕ: СИНТЕЗ И ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА

Т.В. Трашахова, В.Н. Чарушин

ФГАОУ ВПО «Уральский федеральный университет
имени первого Президента России Б.Н. Ельцина», г. Екатеринбург

Введение

Флуоресцентные стироловые красители и металлохелаты представляют собой важнейшие электролюминесцентные органические материалы. Наличие в структуре люминофора π -дефицитных гетероциклических фрагментов (хинолин, хиназолин, хиноксалин и др.) открывает перспективы создания ETL (*electron-transporting layer*) материалов. Кроме того известно, что некоторые 2-стирил- и 2-пиридинилвинил-3-арилхиназолиноны, в том числе их фторсодержащие производные, использовались в качестве интермедиатов в синтезе ингибиторов АМРА-рецептора и других биологически активных производных, однако данные о люминесцентных свойствах таких хиназолинонов отсутствуют.

Фотофизическое поведение и свойства некоторых стирилдiazинов интенсивно изучаются в настоящее время. В литературе имеются данные по люминесцентным свойствам *транс*-стирилпиридазин-3(2H)-онов, 3-(2-арилвинил)-пиридазинов и (арилвинил)пиримидинов. Относительно стирилбензазинов лишь несколько публикаций посвящено фотофизическим свойствам стирилхинаксалинов и лишь одна 3H-хиназалин-4-онов. Хотя аналоги стирилхиналина уже давно зарекомендовали себя в качестве материалов ETL. В связи с тем, что фторированный поли(*n*-фениленвинилен) превосходит по электронной проводимости PPV (полифенилвинилен), исследование фотофизических характеристик фторсодержащих стирилбензазинов представляется актуальным.

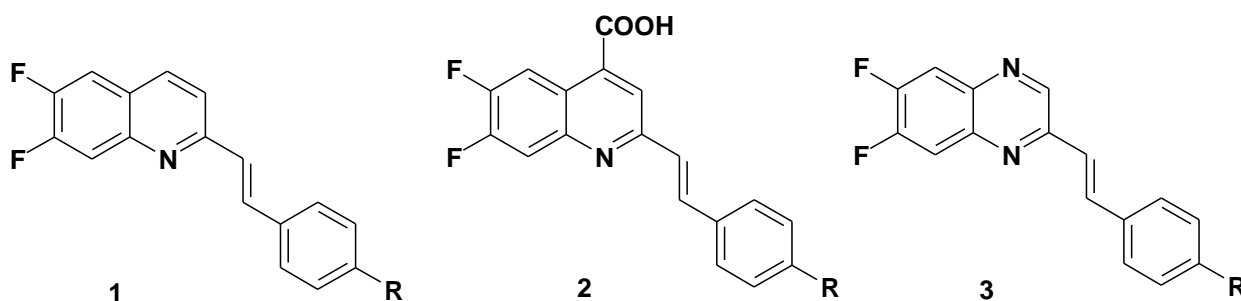
Введение атомов фтора в структуру π -дефицитных бензазинов может повысить растворимость в органических растворителях, что немаловажно для изготовления электронных устройств. В качестве объектов исследования нами

были выбраны стирилпроизводные бензазинов и их фторсодержащие производные хиналин, хиназолин, хиноксалин.

Стирилхиналины и стрилхиноксалины

Известно, что на основе 2-стирилпроизводных хинолин-4-карбоновой кислоты получены полимерные материалы с нелинейно-оптическими свойствами. Также в литературе описаны флуоресцентные свойства пуш-пульных систем на основе 4-трифторметилхинолина. Спектры фотолюминесценции 2-стирилхинолин-4-карбоновых кислот не изучались, данные о синтезах фторированных аналогов в литературе отсутствуют.

С целью получения фторсодержащих аналогов стирилхинолина и хиноксалина нами были разработаны подходы к синтезу фторсодержащих 2-метил-бензазинов. Последующая конденсация полученных интермедиатов с ароматическими альдегидами позволила получить *транс*-2-(арилвинил)-6,7-дифторхинолины **1**, 6,7-дифтор-2-стирилхинолин-4-карбоновые кислоты **2** и *транс*-2-(арилвинил)-6,7-дифторхиноксалины **3**.



R = H (**a**), NO₂ (**б**), OMe (**в**).

Фотофизическое изучение полученных соединений показало, что 2-стирилпроизводные **1-3** характеризуются наличием в электронных спектрах длинноволновой полосы поглощения (ДВП) в области 348-376 нм. При введении в *n*-положение арильного фрагмента сильной электроакцепторной (R=NO₂) или электронодонорной группы (R=OMe) ДВП батохромно смещается на 8-11 нм.

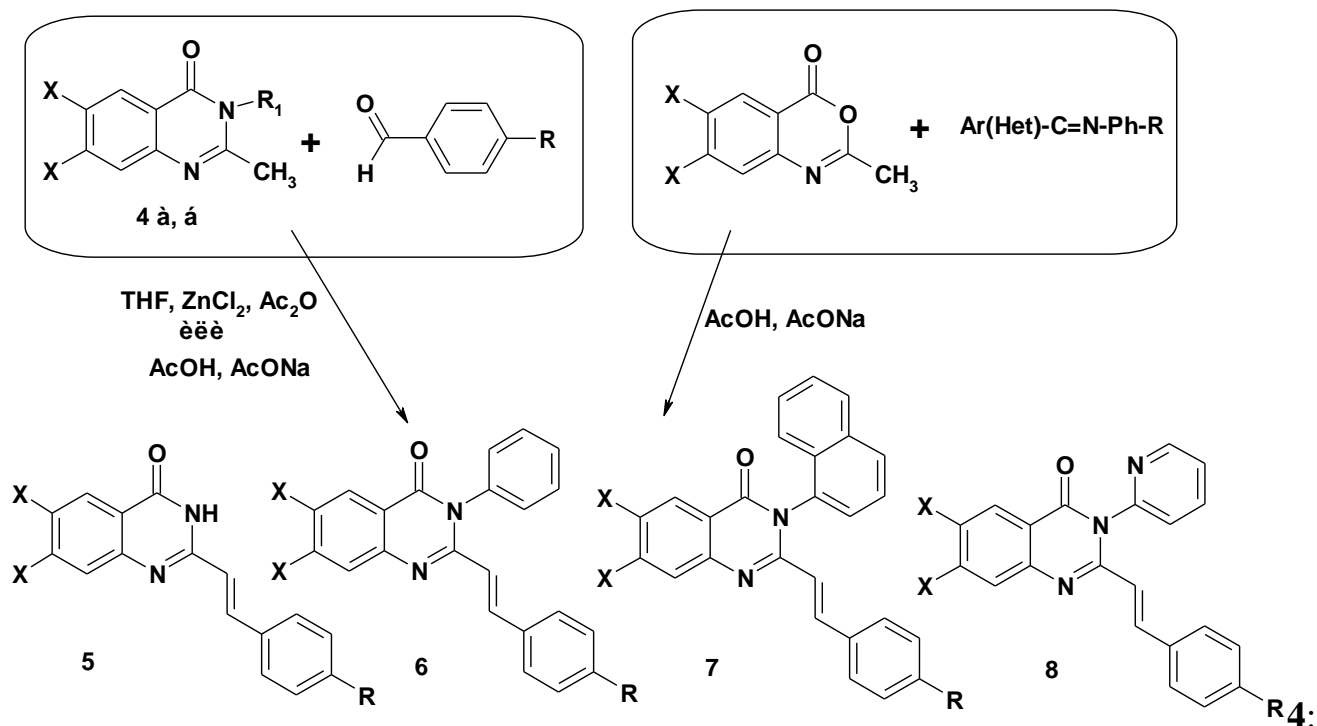
Синтезированные стирилхинолины **1**, **2** и стирилхиноксалины **3** обладают фотолюминесценцией в растворе ацетонитрила с максимумом испускания в области 399-569 нм. Увеличение цепи сопряжения за счет варьирования заместителя R приводит к смещению полосы испускания в более длинноволновую область и переходу от синей к зеленой или желто-оранжевой флуоресценции, причем независимо от электронного характера вводимой группы. Однако для нитрофенилпроизводных (**1б**, **2б**, **3б**) величина сдвига больше, чем для метоксипроизводных (**1в**, **2в**, **3в**). Наибольший Стоксов сдвиг имеет нитропроизводное хиноксалинового ряда **3б** (200 нм). С другой стороны, интенсивность фотолюминесценции метоксипроизводных значительно больше, чем фенил- и нитрофенилпроизводных. Наибольший квантовый выход определен для соединения **3в**.

Стирихиназалины

Для выявления влияния характера заместителя в положении 3 хиназолиноновой структуры на фотолюминесценцию были синтезированы 3Н-, 3-фенил и 3-нафтил, 3-пиридил-стирилпроизводные и изучено влияние заместителей, в том числе атомов фтора, на фотофизические свойства.

Фторсодержащие 2-метилхиназолиноны **4** получены взаимодействием бензоксазинона с соответствующим амином при нагревании в пиридине. Конденсацией 2-метильных производных **4** с ароматическими альдегидами в тетрагидрофуране с хлоридом цинка в присутствии уксусного ангидрида или в уксусной кислоте в присутствии ацетата натрия были синтезированы новые *транс*-2-(арилвинил)-3Н-3-(фенил\нафтил\пиридил)хиназолин-4-оны **5-8** (схема 1). Для ряда стирилпроизводных действенным методом оказалась реакция 2-метилбензоксазина с азометинами.

Схема 1. Синтез *транс*-2-(арилвинил)-3*H*-3-(арил(гетерил)хиназолин-4-онов



$\text{X}=\text{H}$ (а), F (б); 5, 6, 7, 8: $\text{X}=\text{H}$, $\text{R} = \text{H}$ (а), NO_2 (б), OMe (в); $\text{X}=\text{F}$, $\text{R} = \text{H}$ (г), NO_2 (д), OMe (е)

Спектры ЯМР ^1H хиназолинонов **5-8** характеризуются наличием дублетов $\text{CH}=\text{CH}$ фрагмента в области 5.97-6.49 м.д и 7.83-7.96 м.д. с КССВ 15.4-15.6 Гц, что свидетельствует о его *транс*-конфигурации, наряду с сигналами протонов бензоядра хиназолинового фрагмента, фенильного, арильного и пиридиньного остатков. Строение *транс*-2-(арилвинил)-3*H*-3-(фенил\нафтил)хиназолин-4-онов **6б** и **7б** подтверждено данными РСА (рисунок).

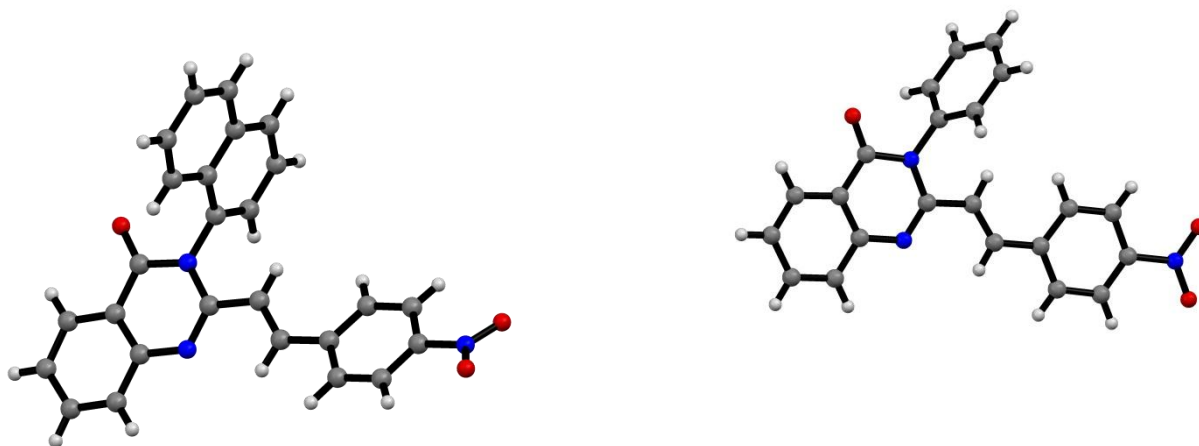


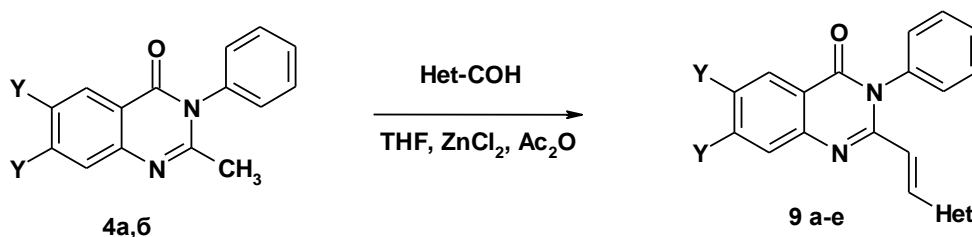
Рисунок. Строение соединений **6б** и **7б**

2-Стирилхиназолин-4-оны **5-8** обладают фотолюминесценцией в растворе ацетонитрила с максимумом в области 402-545 нм. Увеличение цепи сопряжения за счет варьирования заместителей приводит к смещению полосы испускания в более длинноволновую область и переходу от синей к зеленой области флуоресценции. Выявлено, что замена фенильного остатка в положении 3 на пиридилный приводит к красному (батохромному) сдвигу в эмиссионном спектре.

Для настраивания флуоресцентного поведения системы путем варьирования структуры стильбенов и их аналогов большое распространение получила замена СН-фрагментов ароматической системы на атом азота, указанный прием нашел применение в создании как новых оптических материалов, так и люминесцентных меток для исследования биомолекул. Замена фенильного кольца в стильбенах на гетероциклический азиновый (азиноновый) остаток существенным образом влияет на фотофизические свойства гетероаналогов стильбена из-за участия вклада ($n \rightarrow \pi^*$) состояния в электронные и оптические свойства этих органических молекул.

Конденсацией 3-арил-3Н-хиназолин-4-онов **4а,б** с гетероциклическими альдегидами при нагревании в тетрагидрофуране в присутствии $ZnCl_2$ и уксусного ангидрида в течение 6 ч были синтезированы новые *транс*-2-[2-(гетерил)винил]-3Н-3-арилхиназолин-4-оны **9а,б** (схема 2).

Схема 2. Синтез *транс*-2-(гетерил)-3Н-3-фенилхиназолин-4-онов



4: Y = F(**а**), Y = H(**б**).

9: Y = F, Het= пиридил-2-ил, (**а**), фурил-2-ил (**б**); 2-тионил (**в**)

Y = H, Het= пиридил-2-ил, (**г**), фурил-2-ил (**д**); 2-тионил (**е**)

Введение пиридинного фрагмента в соединениях **9a,г** приводит к синему сдвигу в спектре эмиссии по сравнению с фенильными аналогами **6**.

По результатам исследования можно сделать вывод, что имеется возможность настраивания фотофизических свойств путем варьирования структуры стирилбензазинов. Установлено, что наличие атомов фтора в бензоядре в положениях 6 и 7 оказывает влияние как на положение полосы испускания, так и на интенсивность флуоресценции, повышает растворимость стирилпроизводных в органических растворителях и позволяет проводить дальнейшую модификацию. Ряд 2-стирил-бензазинов, а именно соединения, содержащие нитро- и метокси-группы в стирильном фрагменте перспективны для дальнейшего углубленного изучения фотофизических свойств.