

## Синтез краунсодержащих и модельных гетарилфенилацетиленов и ацетиленильных красителей

Александрова Н.А.,\*<sup>а</sup> Ведерников А.И.,<sup>а</sup> Лобова Н.А.,<sup>а</sup> Кузьмина Л.Г.,<sup>б</sup> Громов С.П.<sup>а</sup>

<sup>а</sup> Центр фотохимии РАН, Российская Федерация, 119421 Москва, ул. Новаторов, 7А-1. Факс: (495) 936 1255. E-mail: 11aha11@rambler.ru

<sup>б</sup> Институт общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова РАН, Российская Федерация, 119991 Москва, Ленинский просп., 31. Факс: (495) 954 1279.

Новые 15(18)-краун-5(6)-содержащие и модельные метоксизамещенные 1-гетарил-2-фенилацетилены рядов 4-пиридина и 2-бензотиазола синтезированы путем присоединения брома по этиленовому фрагменту стирилгетероциклов с последующим дегидробромированием под действием трет-бутилата калия. Кватернизацией пиридилфенилацетиленов получены новые ацетиленильные красители. Строение пяти полученных соединений установлено методом РСА.

### Введение

Нейтральные гетарилфенилацетилены, их аддукты с кислотами Льюиса и четвертичные соли – ацетиленильные красители – обладают комплексом полезных на практике свойств. Эти соединения сравнительно эффективно флуоресцируют<sup>1</sup>, проявляют перспективные нелинейно-оптические свойства<sup>2</sup>, способны к эффективной электролюминесценции, могут служить в качестве колориметрических и люминесцентных сенсоров на катионы металлов<sup>3</sup>, были использованы в качестве лигандов в люминесцирующих комплексах редкоземельных металлов. Структурные фрагменты гетарилфенилацетиленов использованы при создании молекулярных проводов и большой серии наноразмерных макроциклических соединений<sup>5</sup>.

Введение в молекулу гетарилфенилацетилена макрогетероциклического фрагмента так, чтобы по крайней мере один его гетероатом находился в сопряжении с хромофорным фрагментом, представляет значительный интерес с точки зрения создания нового типа оптических молекулярных сенсоров на катионы металлов. Можно предположить, что, в отличие от родственных краунсодержащих гетарилфенилэтиленов<sup>6</sup>, эти соединения будут обладать более перспективными катионзависимыми оптическими характеристиками вследствие жесткой структуры хромогена и отсутствия большинства побочных каналов релаксации возбужденного состояния, свойственных гетарилфенилэтиленам (*транс-цис*-изомеризация, электроциклическая реакция, [2+2]-фотоциклоприсоединение). Однако, к настоящему времени известно очень мало краунсодержащих гетарилфенилацетиленов<sup>7</sup>. Не в последнюю очередь это связано с труднодоступностью исходных соединений для их синтеза.

Ранее гетарилфенилацетилены синтезировали либо бромированием 1-гетарил-2-фенилэтиленов по двойной связи C=C в CCl<sub>4</sub> с последующим дегидробромированием под действием КОН в этаноле, либо конденсацией дифенил-1-галоген-1-

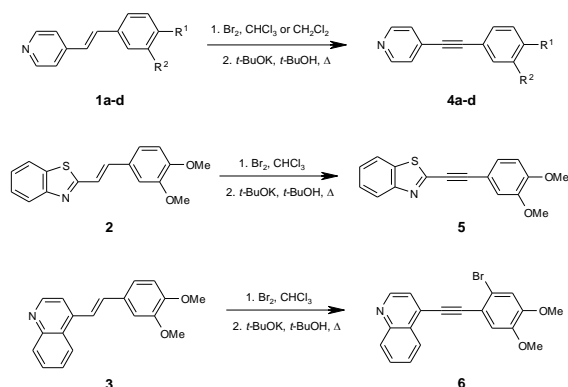
гетарилметанфосфонатов с бензальдегидами в присутствии сильного основания (реакция Виттига в модификации Хорнера-Эммонса). В последнее время наибольшее распространение получил метод синтеза гетарилфенилацетиленов, использующий кросс-сочетание (реакция Соногашира и ее модификации)<sup>2</sup>.

Получение краунсодержащих гетарилфенилацетиленов с использованием реакций Виттига или Соногашира требует достаточно сложного и трудоемкого предварительного синтеза исходных соединений (фосфонатных солей, фенилацетиленов, галоген- или этинилпроизводных гетероциклов), причем влияние макроциклического фрагмента на протекание каждой стадии многостадийного синтеза малопредсказуемо. Мы предположили, что наилучшими исходными соединениями для синтеза краунсодержащих гетарилфенилацетиленов могут стать сравнительно легкодоступные краунсодержащие гетарилфенилэтилены, синтез которых хорошо нами разработан<sup>8</sup>. В настоящей работе мы представляем исследование последовательных реакций бромирования–дегидробромирования краунсодержащих и модельных метоксипроизводных гетарилфенилэтиленов **1-3** рядов 4-пиридина, 2-бензотиазола и 4-хинолина с целью оптимизации условий получения гетарифенилацетиленов.

### Результаты и обсуждение

Сначала мы попытались получить ацетиленильные соединения **4b**, **5** по аналогии с синтезом ди(4-пиридил)ацетилена, который легко образуется при нагревании 1,2-ди(4-пиридил)этилена с раствором брома в конц. HBr с последующим дегидробромированием под действием *t*-BuONa в *трет*-бутаноле. Однако, согласно данным спектроскопии ЯМР <sup>1</sup>H, в результате были получены трудно разделяемые смеси целевых соединений **4**, **5** и их бромпроизводных по положению 6' бензольного цикла. Очевидно, в данных условиях одновременно протекает реакция бромирования электроноизбыточного диметоксизамещенного бензольного фрагмента в соединениях **1b**, **2** или в продуктах их бромирования по связи C=C.

Побочной реакцией бромирования по бензольному фрагменту удалось избежать при проведении первой стадии в более мягких условиях – в растворе  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  или  $\text{CHCl}_3$  при комнатной температуре (схема 1).



1, 4:  $\text{R}^1 = \text{OMe}$ ,  $\text{R}^2 = \text{H}$  (a),  $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{OMe}$  (b),  
 $\text{R}^1 + \text{R}^2 = \text{OCH}_2(\text{CH}_2\text{OCH}_2)_n\text{CH}_2\text{O}$ ,  $n = 3$  (c), 4 (d)

Схема 1. Синтез гетарилфенилацетиленов 4-6

Образующиеся 1,2-дибромэтанты без выделения обрабатывали раствором *t*-BuOK в кипящем *трет*-бутаноле и получали целевые ацетилены 4a-d, 5 с выходами 35-59%. 4-стирилхинолин 3 в этих условиях дал смесь продуктов, из которых бромпроизводное хинолилфенилацетилена 6 было выделено кристаллизацией.

Кватернизацией пиридилфенилацетиленов 4a,c были синтезированы новые ацетиленильные красители 7a-d с выходами 48-100% (схема 2). Длинноволновое поглощение красителей 7a-d ( $\lambda_{\text{max}} = 362\text{-}379$  нм) батохромно смещено относительно исходных пиридилфенилацетиленов 4a,c ( $\lambda_{\text{max}} = 310$  и 315 нм, соответственно), что обусловлено большей выгодностью внутримолекулярного переноса заряда с донорного бензольного фрагмента на акцепторный пиридиновый остаток, несущий положительный заряд, по сравнению с нейтральным пиридиновым остатком.

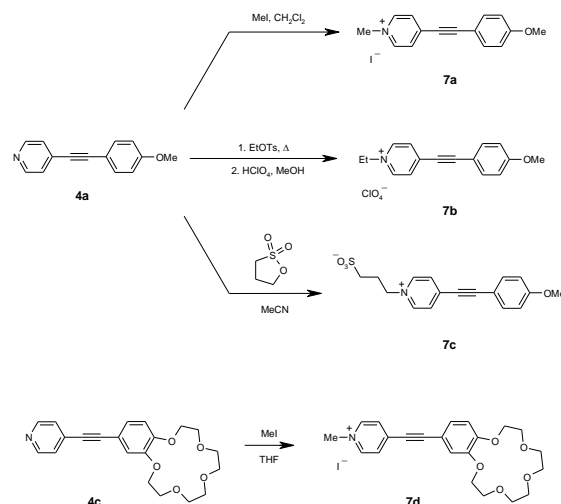


Схема 2. Синтез ацетиленильных красителей 7(a-d)

Предварительные исследования методом спектрофотометрического титрования комплексообразующей способности красителя 7d в MeCN показали, что он образует устойчивые комплексы с ионами  $\text{Na}^+$  и  $\text{Ca}^{2+}$  ( $\lg K = 3.35 \pm 0.003$  и  $4.14 \pm 0.017$  [ $\text{M}^{-1}$ ]). Образование комплексов приводит к гипсохромному сдвигу длинноволновой полосы поглощения на 16 нм и 32 нм, соответственно.

## Библиографический список

- Ohkita M., Adachi C., Kawano M., Suzuki T. // *Heterocycles*. **2004**. V. 63. P. 1537.
- Barsu C., Cheaib R., Chambert S., Queneau Y., Maury O., Cottet D., Wege H., Douady J., Bretonniere Y., Andraud C. // *Organic & Biomolecular Chemistry*. **2010**, V. 8. P. 142.
- Huang J.-H., Wen W.-H., Sun Y.-Y., Chou P.-T., Fang J.-M. // *The Journal of Organic Chemistry*. **2005**. V. 70. P. 5827.
- D'Aleo A., Picot A., Baldeck P.L., Andraud C., Maury O., *Inorganic Chemistry*. // **2008**. V. 47. P. 10269.
- Grave C., Schlüter A. D., *The European Journal of Organic Chemistry*. **2002**. V. 31. P. 3075.
- Громов С.П. // *Известия Академии Наук. Серия химическая*. **2008**. С. 1299
- Benniston A.C., Clegg W., Harrington R.W., Li P., *Acta Crystallographica Section E: Structure Reports*. **2004**, V. 60. P. 2452.
- Кузьмина Л.Г., Ведерников А.И., Лобова Н.А., Сазонов С.К., Басок С.С., Ховард Дж.А.К., Громов С.П. // *Известия Академии Наук. Серия химическая* **2009**. С. 1161.