

НОВЫЕ БИФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ ЛЮМИНОФОРЫ. СИНТЕЗ (*n*-N,N-ДИМЕТИЛАМИНОФЕНИЛ)ЦИАНОПЕРИЛЕНОВ

© И.И.Барабанов

Институт химической кинетики и горения
Сибирского отделения Российской академии наук
630090, Новосибирск, ул. Институтская, 3; e-mail: barabanov@kinetics.nsc.ru

Поступила 27 XII 2007

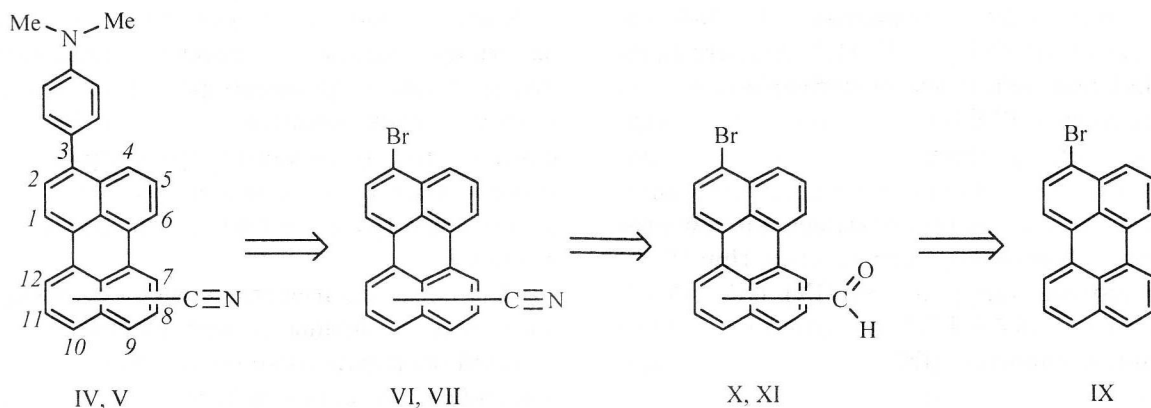
Осуществлен синтез люминофоров периленового ряда, содержащих одновременно остаток *N,N*-диметиланилина и цианогруппу в периленовом ядре.

Известно, что *N,N*-диметиланилин (I) эффективно тушит флуоресценцию перилена (II) и ряда его производных по механизму переноса электрона [1, 2]. В то же время внутримолекулярный перенос электрона в системах, содержащих остаток ариламина (I) и ядро арена (II) до недавнего времени никем не изучался. Это стало возможно после того, как нам впервые удалось синтезировать замещенные перилены, содержащие в молекуле *para*-*N,N*-диметиламинофенильную группу, связанную непосредственно или через углеводородный мостик с ядром соединения (II) [3]. В работе [3] описаны спектрально-люминесцентные свойства полученных соединений и приведены данные, подтверждающие возможность внутримолекулярного переноса электрона в таких системах.

Недавно в работах [1, 2] было обнаружено аномально быстрое [по сравнению с периленом (II) и рядом его производных] тушение флуоресценции 3-цианоперилена (III) в *N,N*-диметиланилине (I), используемом в качестве растворителя. Для более детального понимания этого явления необходимо изучить влияние цианозаместителя на внутримолекулярный перенос электрона. В связи с этим нами предпринята попытка синтеза молекулы, содержащей *para*-*N,N*-диметиламинофенильный заместитель непосредственно в ядре 3-цианоперилена (III).

Наиболее доступными с синтетической точки зрения соединениями такого строения являются 3-(*n*-*N,N*-диметиламинофенил)-10-цианоперилен (IV) или его изомер – 3-(*n*-*N,N*-диметиламинофенил)-9-цианоперилен (V) (схема 1).

Схема 1



Предполагалось, что арилцианоперилены (IV) или (V) могут быть получены кросс-сочетанием 3-бром-10-циано- (VI) или 3-бром-9-цианоперилена (VII) с *n*-*N,N*-диметиламинофенилмагнием бромидом

(VIII) [4] в присутствии катализатора $\text{Ni}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$ (реакция Кумады [5]). Применимость этой реакции для введения *n*-*N,N*-диметиламинофенильной группы в периленовое ядро продемонстрирована нами

ранее [3]. Описано также получение этим способом аренов с сохранением цианогруппы в ароматическом кольце [6].

Сведения о синтезе бром(циано)периленов (VI) и (VII) в литературе отсутствуют. Мы полагали, что бром(циано)перилены (VI) и (VII) могут быть получены из доступного 3-бромперилена (IX) [7] формилированием по Вильсмайеру–Хааку с последующим превращением альдегидной группы в цианогруппу (схема 1). Хотя формилирование бромперилена (IX) ранее не было изучено, его возможность и направление можно прогнозировать на основании химических свойств незамещенного перилена (II). Действительно, перилен (II) легко вступает в реакции электрофильного замещения [8], включая формилирование [9], и дает продукты моно- и полизамещения преимущественно в *периположения*. При получении дизамещенных периленов второй заместитель направляется преимущественно в *периположения* незамещенного нафталинового фрагмента молекулы, причем как правило образуются два *периположения* изомерных соединения в сравнимых количествах [10]. Попытки препаративного разделения изомерных смесей 3,10- и 3,9-дизамещенных периленов различного строения обычно оказываются безуспешными [11, 12]. Можно было ожидать, что продуктом формилирования 3-бромперилена (IX) также будет трудноразделимая смесь 3-бром-10-формил- (X) и 3-бром-9-формилперилена (XI). Планировалось в этом случае провести кросс-сочетание *n*-N,N-диметиламинофенилмагний бромида (VIII) со смесью изомеров (VI) и (VII) (схема 1).

Ключевой 3-бромперилен (IX) получали селективным бромированием перилена (II) N-бромсукцинимидом в ДМФА [7, 13]. Найдено, что галогенарен (IX) под действием N-метилформанилида (XII) в присутствии POCl_3 в хлорбензоле превращается в хроматографически индивидуальный продукт. Скорость образования этого продукта становится приемлемой лишь при повышенной температуре и избытке формилирующего агента. При 100°C и мольном соотношении реагентов (IX), (XII), POCl_3 и растворителя 1:6.4:6.4:7.5 практически полное исчезновение соединения (IX) в реакционной среде достигалось через 7 ч. Реакция сопровождалась значительным осмолением.

В спектре ЯМР ^1H продукта формилирования присутствуют характерные сигналы протона альдегидной группы при ~ 10.3 м.д. и находящегося в *периположении* к этому заместителю протона периленового ядра при ~ 9.2 м.д. При этом сигнал протона альдегидной группы проявлялся как два

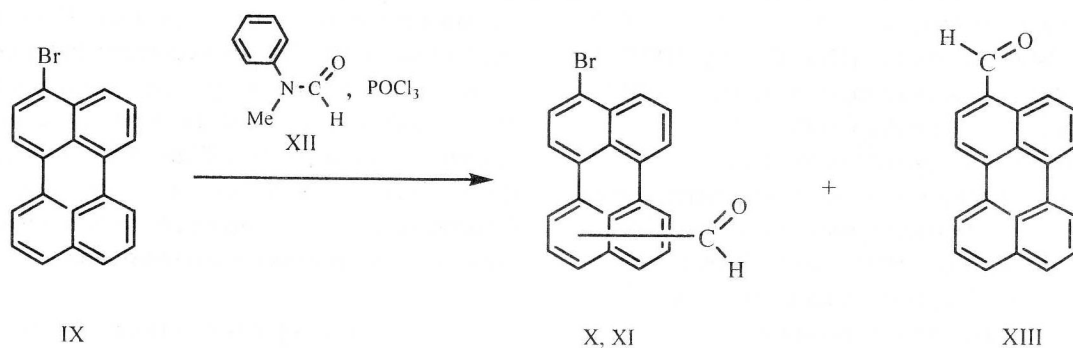
близко расположенных синглета, а сигнал *перипериположения* ароматического протона – как два наложенных друг на друга с небольшой разницей химических сдвигов дублета. Отношение интенсивностей двух типов сигналов составляет $\sim 3:1$. Это указывает на образование в процессе формилирования перилена (IX) смеси периленкарбоксальдегидов. Аналогичный аномально сильный химический сдвиг в слабое поле сигнала *перипериположения* ароматического протона (~ 9.2 м.д.) по сравнению с другими периленовыми протонами (7.45–8.40 м.д.) наблюдается также в перилен-3-карбоксальдегиде (XIII) [14] и в 1-формилнафталине [15]. Показательно, что в спектре ЯМР ^1H 2-формилнафталина сигналы всех ароматических протонов обнаруживаются в области 7.52–8.30 м.д. [15]. Таким образом, данные ЯМР указывают на то, что формилирование бромперилена (IX) протекает *перипериположенно* в незамещенный нафталиновый фрагмент, при этом образуются два периленкарбоксальдегида [возможно, (X и XI)].

Однако элементный анализ продукта реакции показал заниженное содержание брома, а в масс-спектре высокого разрешения наряду с сигналами двух возможных Br-изотопных молекулярных ионов целевого бром(формил)перилена (M 358 и 360), имеется интенсивный сигнал M 280, соответствующий молекулярной массе перилен-3-карбоксальдегида (XIII). По-видимому, формилирование 3-бромперилена (IX) сопровождается частичным дебромированием и образованием смеси бромпериленкарбоксальдегида [(X) и/или (XI)] и периленкарбоксальдегида (XIII) в мольном соотношении $\sim 3:1$ (схема 2).

К сожалению, нам не удалось препаративно разделить предполагаемую смесь на отдельные компоненты, а также проанализировать ее методом хромато-масс-спектрометрии. Поэтому было решено осуществить дальнейшую трансформацию альдегидной группы предполагаемой смеси соединений в нитрильную группу и изучить продукты этого превращения.

Из множества известных способов превращения альдегидной группы в нитрильную был выбран простой препаративно-одностадийный путь, заключающийся во взаимодействии соответствующего альдегида с $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ в этаноле в присутствии конц. HCl при повышенной температуре [16]. Этот способ разработан для получения алифатических нитрилов [16]. Реакцию с $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ проводили в смеси этанола, диоксана и конц. HCl (объемное соотношение 5:5:1). При начальной концентрации периленкарбоксальдегидов и $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ соответ-

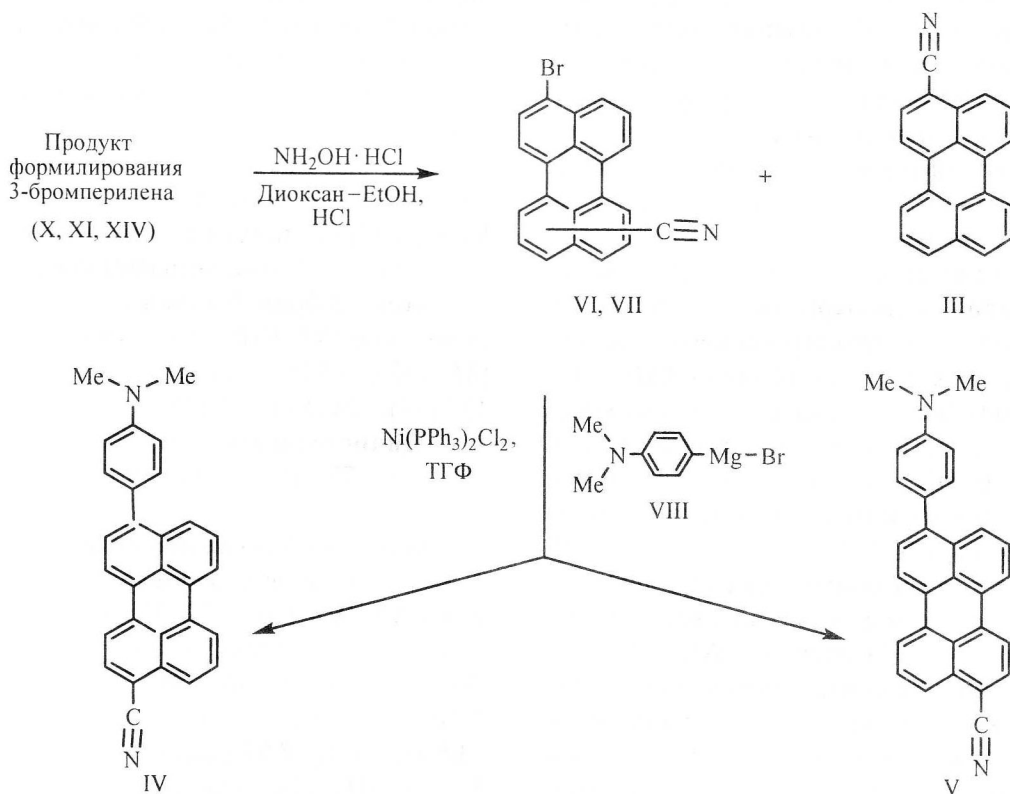
Схема 2



ственно ~ 21.6 и ~ 300 ммоль/л полная конверсия альдегидов в хроматографически индивидуальный продукт достигалась нагреванием реакционной массы на бане с температурой $\sim 110^\circ\text{C}$ в течение ~ 16 ч. Конечный продукт, как и его предшественник – смесь альдегидов, не разделялся в процессе хроматографической очистки на разных адсорбентах. Тем не менее хромато-масс-спектрометрический анализ

полученного вещества показал наличие в нем двух основных компонентов с различной молекулярной массой, которые хорошо разделялись в ходе анализа и проявлялись на хромато-спектрограмме в виде двух узких сигналов (отношение площадей $\sim 3:1$). Компонентом, которому соответствовал наибольший по площади сигнал, оказался цианозамещенный 3-бромперилена, другим – 3-цианоперилена (III) (схема 3).

Схема 3



В масс-спектре бром(циано)перилена имеется характерный дублетный сигнал бромзамещенных изотопных молекулярных ионов с массами M 355 и 357, в то время как в спектре цианоперилена (III) проявляется синглетный сигнал молекулярного иона с массой M 277 [17]. Проведенный анализ не позво-

лил установить изомерный состав цианопроизводного бромперилена [(VI) и/или (VII)].

Таким образом, действительно, в условиях реакции Вильсмайера–Хаака 3-бромперилена (IX) дает ожидаемое *пери*-формильное производное 3-бромперилена, однако процесс осложнен образованием

перилен-3-карбоксальдегида (XIII). Суммарный выход периленкарбоксальдегидов составляет ~67% на исходный 3-бромперилен (IX). Спектр ЯМР ^1H продукта реакции, к сожалению, не позволяет оценить изомерный состав бромцианопериленов.

В связи с невозможностью получения в очищенном виде *перил*-цианопроизводного 3-бромперилена с заведомо известным изомерным составом в реакцию кросс-сочетания вводили смесь бромциано- и 3-цианопериленов. Предполагалось, что синтезированные в результате этого *перил*-(*n*-N,N-диметиламинофенил)цианопроизводные перилена могут быть легко выделены из смеси продуктов реакции хроматографированием и, в частности, отделены от примеси цианоперилена (III).

Действительно, в условиях получения 3-(*n*-N,N-диметиламинофенил)перилена [3] – под действием избытка *n*-N,N-диметиламинофенилмагний бромида (VIII) в присутствии $\text{Ni}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$ в ТГФ при $\sim 65^\circ\text{C}$ – из смеси цианопроизводных 3-бромперилена и перилена (продолжительность реакции 35 мин) удалось получить ожидаемое аминоарилцианопроизводное перилена (схема 3). Реакция сопровождалась образованием значительного количества побочных продуктов. Выход целевого продукта после хроматографической очистки на силикагеле в бензоле и перекристаллизации из смеси толуола и гексана составил ~15%. Полученное вещество не разделялось ни с помощью ТСХ, ни препаративно колоночным хроматографированием. Химический состав (аминоарил)цианоперилена подтвержден результатами масс-спектрометрического анализа высокого разрешения, а также данными ЯМР ^1H и ИК спектроскопии. В его масс-спектре обнаруживается интенсивный сигнал молекулярного иона с массой M 396. В ИК спектре (аминоарил)цианоперилена присутствует интенсивная полоса поглощения цианогруппы при 2230 см^{-1} , в спектре ЯМР ^1H имеются характерный синглет протонов диметиламиногруппы при 3.06 м.д. и сигналы всех 14 ароматических протонов. По спектру ЯМР ^1H было трудно достоверно оценить изомерный состав продукта. Однако наличие в спектре уширенных дублетных сигналов отдельных протонов периленового ядра, вероятно, указывает на то, что синтезированное соединение является смесью двух трудноразделимых изомеров – 3-(*n*-N,N-диметиламинофенил)-10-цианоперилена (IV) и 3-(*n*-N,N-диметиламинофенил)-9-цианоперилена (V) в мольном соотношении ~1:1.

Таким образом, нами впервые осуществлен синтез труднодоступных производных перилена, содер-

жащих *n*-N,N-диметиламинофенильный заместитель и цианогруппу в периленовом ядре. Впервые изучено формилирование 3-бромперилена по Вильсмайеру–Хааку и продемонстрирована потенциальная ценность этой реакции для синтеза ранее неизвестных производных перилена. В настоящее время в группе проф. Э.Воте ведутся исследования динамики флуоресценции полученного (*n*-N,N-диметиламинофенил)цианопроизводного перилена.

Экспериментальная часть

Спектры ЯМР ^1H синтезированных соединений зарегистрированы на приборе Bruker DPX-200 в CDCl_3 при комнатной температуре. Масс-спектрометрический анализ высокого разрешения и хромато-масс-спектрометрические данные получены на спектрометрах Finnigan MAT-8200 и HP 6890N/5973 соответственно. Регистрация ИК спектров проведена на приборе Bruker Vector 22 в CHCl_3 . Ход реакций и чистоту продуктов контролировали при помощи ТСХ мониторинга на пластинках Silufol UV-254 в УФ свете; элюенты – бензол или смесь бензола и гексана.

3-Бромперилен (IX) [7] формилировали по методике [9]. Смесь 3-(*n*-N,N-диметиламинофенил)-10-циано- и 3-(*n*-N,N-диметиламинофенил)-9-цианопериленов (IV), (V) синтезировали при помощи реакции Кумады [5] по методике, описанной нами ранее для получения 3-(*n*-N,N-диметиламинофенил)перилена [3].

Смесь 3-бром-10-циано- и 3-бром-9-цианопериленов (VI, VII). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн.}}$, %): 357 $[M]^+$ (95), 355 $[M]^+$ (100), 275 (75), 248 (11), 178 (26), 137 (34), 124 (81), 111 (11).

3-Цианоперилен (III) [9]. Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн.}}$, %): 277 $[M]^+$ (100), 248 (5), 138 (21), 124 (22), 112 (6).

Смесь 3-(*n*-N,N-диметиламинофенил)-10-циано- и 3-(*n*-N,N-диметиламинофенил)-9-цианопериленов (IV), (V). Т.пл. $253\text{--}255^\circ\text{C}$ (из смеси толуола и гексана). ИК спектр, ν , см^{-1} : 2230 ($\text{C}\equiv\text{N}$). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 3.06 с (6H, NMe_2), 6.87 д (2H, $\text{H}_{\text{Ph}}^{\text{a}}$), 7.36–7.54 м (4H), 7.61–7.73 м (1H), 7.86 д (1H), 7.98 уш.д (1H), 8.07 уш.д (1H), 8.17 уш.д (1H), 8.22–8.37 м (3H). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн.}}$, %): 396.1 $[M]^+$ (100), 380.1 (16.60), 351.1 (44.46), 197.6 (17.42), 175.5 (29.49), 162.0 (21.53), 148.0 (6.64), 91.1 (7.19). Найдено M 396.16188. $\text{C}_{29}\text{H}_{20}\text{N}_2$. Вычислено M 396.16264.

Автор статьи выражает глубокую благодарность проф. Э.Воте (Швейцария, Женевский уни-

верситет, кафедра физической химии) за постановку задачи работы и проф. Н.П.Грицан (ИХКГ СО РАН) за участие в обсуждении полученных результатов.

Список литературы

1. Morandeira A., Fürstenberg A., Gummy J.-C., Vauthey E. *J. Phys. Chem. A* **2003**, *107*, 5375.
2. Morandeira A., Fürstenberg A., Vauthey E. *J. Phys. Chem. A* **2004**, *108*, 8190.
3. Barabanov I.I., Korolev V.V., Gritsan N.P., Vauthey E. *Mendeleev Commun.* **2006**, 226.
4. Owen T.C. *J. Chem. Soc.* **1961**, 465.
5. Kumada M. *Pure Appl. Chem.* **1980**, *52*, 669.
6. Завгородний В.С., Ключинский С.А., Fauvarque J.-F., Lalleve G., Bispo I. *ЖОрХ* **2003**, *39*, 242.
7. Lapouyade R., Pereyre J., Garrigues P. *C.R. Acad. Sci. Paris. II* **1986**, *303*, 903.
8. Клар Э. Полициклические углеводороды. М.: Химия, **1971**, 2, 61.
9. Buu-Hoi N.P., Long C.T. *Rec. trav. chim.* **1956**, *75*, 1221.
10. Zinke A., Linner F., Wolfbauer O. *Ber.* **1925**, *58*, 32.
11. Schlichting P., Rohr U., Müllen K. *J. Mat. Chem.* **1998**, *8*, 2651.
12. Schlichting P., Duchscherer B., Seisenberger G., Basche T., Bräuchle C., Müllen K. *Chem. Eur. J.* **1999**, *5*, 2388.
13. Mitchell R.H., Lai Y.-H., Williams R.V. *J. Org. Chem.* **1979**, *44*, 4733.
14. Dale T.J., Rebek J. Jr. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 4500.
15. Lee K., Maleczka R.E. Jr. *Org. Lett.* **2006**, *8*, 1887.
16. Findlay J.A., Tang C.S. *Canad. J. Chem.* **1967**, *45*, 1014.
17. Kitagawa F., Kitamura N. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2002**, *4*, 4495.