

УДК 547.46.052

СИНТЕЗ И ТВЕРДОФАЗНАЯ ФЛУОРЕСЦЕНЦИЯ ПРОИЗВОДНЫХ ТРИЦИАНОФУРАНА, СОДЕРЖАЩИХ 2-ВИНИЛФЕНОЛЬНЫЙ ФРАГМЕНТ

© 2019 г. М. Ю. Беликов*, С. В. Федосеев, М. Ю. Иевлев, О. В. Ершов

ФГБОУ ВО «Чувашский государственный университет им. И.Н. Ульянова»,
428015, Россия, г. Чебоксары, Московский пр. 15
*e-mail: belikovmil@mail.ru

Поступила в редакцию 22 апреля 2019 г.
После доработки 15 августа 2019 г.
Принята к публикации 16 августа 2019 г.

Взаимодействием 5-замещенных 2-гидроксibenзальдегидов с 2-(4,5,5-триметил-3-цианофуран-2(5*H*)-илиден)малононитрилом (трицианофураном) в этаноле в присутствии ацетата аммония синтезированы (*E*)-2-(4-(2-гидроксистирил)-5,5-диметил-3-цианофуран-2(5*H*)-илиден)малононитрилы. Для данных соединений впервые показана твердофазная флуоресценция с максимумами полос в области 594–640 нм. Наиболее интенсивной эмиссией обладают хромофоры, содержащие алкильные заместители в бензольном кольце.

Ключевые слова: полинитрильный акцептор, твердофазная флуоресценция, донорно-акцепторные хромофоры, трицианофуран, 2-гидроксibenзальдегиды.

DOI: 10.1134/S0514749219100197

Исследование новых групп органических флуорофоров, проявляющих твердофазную флуоресценцию, является актуальной научной проблемой. Это связано с тем, что такие соединения могут быть использованы, например, при исследовании биологических процессов [1–3], в фотонике [4], при создании органических светоизлучающих диодов (OLED) [5, 6], твердотельных лазеров [7, 8], люминесцентных датчиков [9, 10], для фотокатализа [11] и в других областях. Перспективной группой органических твердотельных флуорофоров являются донорно-акцепторные хромофоры, содержащие в структуре полинитрильный акцептор. Примерами соединений данного типа являются описанные в последние несколько лет хромофоры группы трицианофурана [12], илиденпроизводные димера малононитрила [13], гидрокситрицианопирролы [14]. Важным структурным элементом, способствующим проявлению твердотельной эмиссии, является наличие электронодонорного алкоксифрагмента в составе донорно-акцепторной структуры [12–14]. Представленные данные свидетельст-

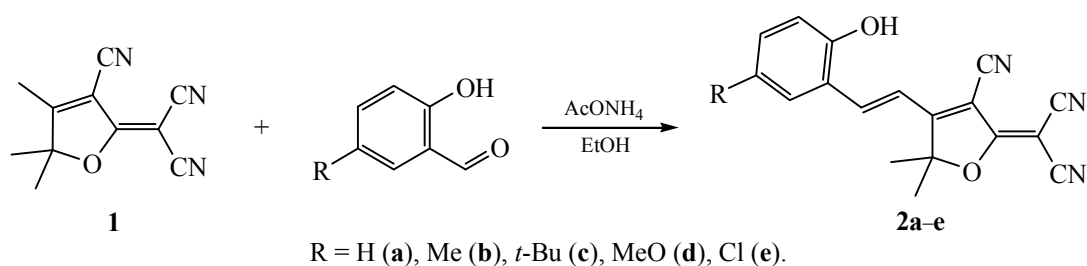
вуют о перспективности использования донорных кислородсодержащих заместителей для поиска новых полицианосодержащих твердотельных люминофоров.

В связи с этим целью данной работы являлся синтез серии производных трицианофурана, имеющих в структуре 2-винилфенольный фрагмент с различными заместителями, и исследование их твердофазной флуоресценции.

Получение исследуемых соединений основано на взаимодействии 2-(4,5,5-триметил-3-цианофуран-2(5*H*)-илиден)малононитрила (трицианофуран, **1**) с разными замещенными 2-гидроксibenзальдегида в этаноле в присутствии ацетата аммония. В результате данного взаимодействия происходит образование (*E*)-2-(4-(2-гидроксистирил)-5,5-диметил-3-цианофуран-2(5*H*)-илиден)малононитрилов **2a–e** с выходом 52–84% (схема 1).

Структура соединений **2** предложена исходя из данных спектроскопии ЯМР ¹H, ¹³C и масс-

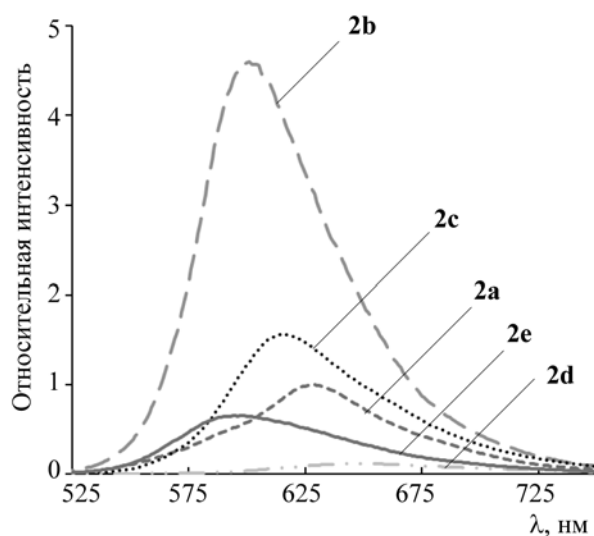
Схема 1.



спектрометрии. Согласно данным ЯМР, в ходе реакции образуются исключительно *E*-изомеры соединений **2**, о чем свидетельствует значение в ЯМР ^1H спектрах константы спин-спинового взаимодействия (КССВ) 16.4–16.5 Гц между протонами формирующейся двойной связи.

Полученные хромофоры **2** представляют собой кристаллические вещества оранжево-красного цвета, проявляющие флуоресценцию в порошкообразном состоянии при комнатной температуре. В зависимости от природы заместителя R полоса испускания варьируется в интервале 594–640 нм, что соответствует красной области видимого спектра (см. рисунок).

Необходимо отметить существенную разницу в интенсивности твердофазной флуоресценции для полученных соединений **2a–e**. Наиболее интенсивным свечением обладают 5-алкилзамещенные хромофоры **2b**, **c**. При этом интенсивность флуоресценции метилзамещенного фурана **2b** более чем в 40 раз выше, чем метоксизамещенного соединения **2d**. Для хромофора **2d** зафиксировано также


 Спектры твердофазной флуоресценции соединений **2a–e**.

наиболее длинноволновое испускание (640 нм), тогда как для хлорпроизводного **2e** наблюдается существенный гипсохромный сдвиг максимума в область 594 нм (см. таблицу).

Таким образом, синтезирована новая группа твердотельных органических хромофоров, ключевым структурным элементом которых является 2-винилфенольный фрагмент и трицианофурановый акцептор. Представленные данные свидетельствуют о перспективности использования взаимодействия замещенных 2-гидроксибензальдегидов с трицианофураном и его аналогами для синтеза флуоресцирующих в твердой фазе хромофоров, так как варьирование заместителей при 2-винилфенольном фрагменте соединений **2** позволяет менять как интенсивность флуоресценции, так и положение максимума испускания.

Общая методика синтеза соединений 2a–e. В атмосфере аргона к суспензии 0.199 г (1 ммоль) соединения **1** в 2–3 мл 96% этанола добавляли 1.05 ммоль соответствующего 2-гидроксибензальдегида и 0.077 г (1 ммоль) ацетата аммония. Полученную смесь перемешивали при 40–50°C в течение 20 мин, что сопровождалось полным растворением исходного фурана **1**. Затем продолжали перемешивание при комнатной температуре в течение 2–3 ч (контроль ТСХ). После завершения

 Данные твердофазной флуоресценции соединений **2a–e**.

Соединение	$\lambda_{\text{фл}}$, нм	Относительная интенсивность, отн. ед. ^a
2a	628	1
2b	601	4.6
2c	614	1.56
2d	640	0.11
2e	594	0.65

^a Интенсивность относительно соединения **2a** при возбуждении светом, λ 365 нм.

реакции смесь охлаждали до 5°C, выделившийся твердый продукт отфильтровывали, промывали холодным этанолом и сушили в вакуум-эксикаторе над CaCl₂ до постоянной массы.

(E)-2-(4-(2-Гидроксистирил)-5,5-диметил-3-цианофуран-2(5H)-илиден)малонитрил (2a). Выход 0.255 г (84%), т.пл. 294–295°C (разл.). Спектральные данные соответствуют приведенным в литературе [15].

(E)-2-(4-(2-Гидрокси-5-метилстирил)-5,5-диметил-3-цианофуран-2(5H)-илиден)малонитрил (2b). Выход 0.177 г (56%), т.пл. 276–277°C (разл.). Спектр ЯМР ¹H, δ, м.д.: 1.77 с (6H, 2CH₃), 2.25 с (3H, C₆H₄CH₃), 6.86 д (1H_{аром}, J 8.5 Гц), 7.19 д (1H_{аром}, J 8.5 Гц), 7.49 д (1H, J 16.4 Гц, CH=), 7.66 с (1H_{аром}), 8.16 д (1H, CH=, J 16.4 Гц), 10.60 с (1H, OH). Спектр ЯМР ¹³C, δ, м.д.: 19.95, 25.26, 53.71, 97.13, 99.08, 111.31, 112.03, 112.89, 114.81, 116.54, 121.02, 128.56, 130.22, 135.09, 145.49, 144.21, 156.55, 176.33, 177.35. Масс-спектр, m/z (I_{отн}, %): 317 (54) [M]⁺. Найдено, %: C 71.79; H 4.85; N, 13.36. C₁₉H₁₅N₃O₂. Вычислено, %: C 71.91; H 4.76; N, 13.24.

(E)-2-(4-(2-Гидрокси-5-(трет-бутил)стирил)-5,5-диметил-3-цианофуран-2(5H)-илиден)малонитрил (2c). Выход 0.186 г (52%), т.пл. 264–265°C (разл.). Спектр ЯМР ¹H, δ, м.д.: 1.28 с (9H, *t*-Bu), 1.81 с (6H, 2CH₃), 6.89 д (1H_{аром}, J 8.7 Гц), 7.41 д.д. (1H_{аром}, J 8.7 Гц), 7.54 д (1H, CH=, J 16.4 Гц), 7.73 с (1H_{аром}), 8.04 д (1H, CH=, J 16.4 Гц), 10.71 с (1H, OH). Спектр ЯМР ¹³C, δ, м.д.: 25.34, 31.08, 53.47, 97.43, 98.24, 111.09, 111.94, 112.78, 115.32, 116.18, 120.53, 128.05, 131.33, 141.94, 145.49, 156.56, 176.66, 177.14. Масс-спектр, m/z (I_{отн}, %): 359 (36) [M]⁺. Найдено, %: C 73.37; H 5.94; N 11.80. C₂₂H₂₁N₃O₂. Вычислено, %: C 73.52; H 5.89; N 11.69.

(E)-2-(4-(2-Гидрокси-5-метоксистирил)-5,5-диметил-3-цианофуран-2(5H)-илиден)малонитрил (2d). Выход 0.23 г (69%), т.пл. 258–259°C (разл.). Спектральные данные соответствуют приведенным в литературе [15].

(E)-2-(4-(2-Гидрокси-5-хлорстирил)-5,5-диметил-3-цианофуран-2(5H)-илиден)малонитрил (2e). Выход 0.267 г (79%), т.пл. 269–270°C (разл.). Спектр ЯМР ¹H, δ, м.д.: 1.76 с (6H, 2CH₃), 6.97 д (1H_{аром}, J 8.8 Гц), 7.38 д.д. (1H_{аром}, J 8.8, 2.6 Гц), 7.49 д (1H, CH=, J 16.5 Гц), 8.00 д (1H_{аром}, J 2.6 Гц), 8.11 д (1H, CH=, J 16.5 Гц), 11.10 с (1H, OH). Спектр

ЯМР ¹³C, δ, м.д.: 25.01, 54.27, 98.27, 99.37, 111.19, 111.90, 112.78, 116.42, 118.29, 122.82, 123.56, 129.40, 133.09, 142.11, 157.09, 175.91, 177.30. Масс-спектр, m/z (I_{отн}, %): 337 (34) [M]⁺. Найдено, %: C 63.87; H 3.69; N 12.30. C₁₈H₁₂ClN₃O₂. Вычислено, %: C 64.01; H 3.58; N 12.44.

Спектры ¹H ЯМР и ¹³C ЯМР регистрировали на спектрометре Bruker DRX-500, рабочая частота 500.13 и 125.76 МГц соответственно, растворитель – ДМСО-*d*₆, внутренний стандарт – тетраметилсилан. Масс-спектры снимали на приборе Shimadzu GCMS-QP2010S (энергия ионизирующих электронов 70 эВ). Элементный анализ выполняли на СНН-анализаторе Perkin Elmer-2400. Спектры твердотельной флуоресценции снимали на флуоресцентном спектрометре Cary Eclipse. Температуру плавления определяли на приборе OptiMelt MPA100. Контроль протекания реакций и чистоты синтезированных веществ осуществляли методом ТСХ на пластинах Sorbfil ПТСХ-АФ-А-УФ (проявление с помощью УФ облучения, парами иода, термическим разложением).

ФОНДОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 18-73-10065).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Shenoi-Perdoor S., Cattoën X., Bretonnière Y., Eucat G., Andraud C., Gennaro B., Kodjikian S., Dubois F., Ibaneza A. *New J. Chem.* **2018**, *42*, 15353. doi 10.1039/C8NJ03297A
- Zheng Z., Caraguel F., Liao Y.-Y., Andraud C., Sanden B.V.D., Bretonnière Y. *RSC Adv.* **2016**, *6*, 94200. doi 10.1039/C6RA17438H
- Ding D., Goh C.C., Feng G., Zhao Z., Liu J., Liu R., Tomczak N., Geng J., Tang B.Z., Ng L.G., Liu B. *Adv. Mater.* **2013**, *25*, 6083. doi 10.1002/adma.201301938
- Giovanella U., Leone G., Ricci G., Virgili T., Lopez I.S., Rajendran S.K., Botta C. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2012**, *14*, 13646. doi 10.1039/C2CP42361H
- Liu Y., Tao X., Wang F., Dang X., Zou D., Ren Y., Jiang M. *J. Phys. Chem. C.* **2008**, *112*, 3975. doi 10.1021/jp7117373

6. Chen C.-T. *Chem. Mater.* **2004**, *16*, 4389. doi 10.1021/cm049679m
7. Zhang D., Martin V., Garcia-Moreno I., Costela A., Perez-Ojeda M.E., Xiao Y. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2011**, *13*, 13026. doi 10.1039/C1CP21038F
8. Samuel I.D.W., Turnbull G.A. *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 1272. doi 10.1021/cr050152i
9. Basabe-Desmots L., Reinhoudt D.N., Crego-Calama M. *Chem. Soc. Rev.* **2007**, *36*, 993. doi 10.1039/B609548H
10. Thomas S.W., Joly G.D., Swager T.M. *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 1339. doi 10.1021/cr0501339
11. Kim H.Y., Bjorklund T.G., Lim S.H., Bardeen C.J. *Langmuir.* **2003**, *19*, 3941. doi 10.1021/la026851x
12. Ipuu M., Liao Y.-Y., Jeanneau E., Baldeck P.L., Bretonnière Y., Andraud C. *J. Mater. Chem. C.* **2016**, *4*, 766. doi 10.1039/C5TC03465E
13. Ершов О.В., Бардасов И.Н., Алексева А.Ю., Иевлев М.Ю., Беликов М.Ю. *ЖОрХ.* **2017**, *53*, 1014. [Ershov O.V., Bardasov I.N., Alekseeva A.Yu., Ievlev M.Yu., Belikov M.Yu. *Russ. J. Org. Chem.* **2017**, *53*, 1025.] doi 10.1134/S1070428017070107
14. Fedoseev S.V., Belikov M.Yu., Ievlev M.Yu., Ershov O.V., Tafenko V.A. *Dyes Pigments.* **2019**, *165*, 451. doi 10.1016/j.dyepig.2019.02.036
15. Belikov M.Yu., Ievlev M.Yu., Fedoseev S.V., Ershov O.V. *New J. Chem.* **2019**, *43*, 8414. doi 10.1039/C9NJ01648A

Synthesis and Solid-State Fluorescence of Tricyanofuran Derivatives Containing 2-Vinylphenol Fragment

M. Yu. Belikov*, S. V. Fedoseev, M. Yu. Ievlev, and O. V. Ershov

I.N. Ul'yanov Chuvash State University, 428015, Russia, Cheboksary, Moskovskii pr. 15

**e-mail: belikovmil@mail.ru*

Received April 22, 2019; revised August 15, 2019; accepted August 16, 2019

(*E*)-2-[3-Cyano-4-(2-hydroxystyryl)-5,5-dimethylfuran-2(5*H*)-ylidene]malononitriles were synthesized by the interaction of 5-substituted 2-hydroxybenzaldehydes with 2-[4,5,5-trimethyl-3-cyanofuran-2(5*H*)-ylidene]malononitrile (tricyanofuran) in ethanol in the presence of ammonium acetate. Solid-state fluorescence was shown for the first time for this group of compounds characterizing with maxima at 594-640 nm. The most intensive emission was observed for chromophores containing an alkyl moiety in the benzene ring.

Keywords: polynitrile acceptor, solid-state fluorescence, donor-acceptor chromophores, tricyanofuran, 2-hydroxybenzaldehydes