

УДК 547.689.9

О ВЗАИМОДЕЙСТВИИ ПЕРИЛЕНА С АРИНОВЫМИ ИНТЕРМЕДИАТАМИ

© 2019 г. Д. Е. Павлюк^a, С. Гундала^a, И. С. Ковалев^a, Д. С. Копчук^{a, b}, А. П. Криночкин^{a, b}, А. В. Будеев^a, Г. В. Зырянов^{a, b, *}, П. Венкатапурам^c, В. Л. Русинов^{a, b}, О. Н. Чупахин^{a, b}

^a ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина», 620002, Россия, г. Екатеринбург, ул. Мира 19
*e-mail: gvzyryanov@gmail.com

^b ФГБУН «Институт органического синтеза им. И.Я. Постовского Уральского отделения РАН (ИОС УрО РАН)», 620137 Россия, г. Екатеринбург, ул. С. Ковалевской 22/20

^c Университет Шри Венкатесвара, Индия, Андхра-Прадеш, г. Тирупати

Поступила в редакцию 14 марта 2018 г.
После доработки 28 декабря 2018 г.
Принята к публикации 18 января 2018 г.

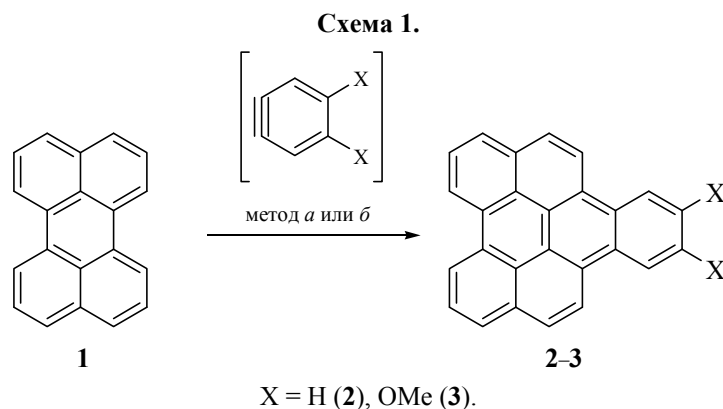
Производные перилена представляют интерес в качестве компонентов устройств молекулярной электроники и нелинейной оптики, в частности в качестве эмиттеров, испускающих в ближнем ИК-диапазоне. В органическом синтезе перилен и его производные наиболее часто выступают в качестве диенов в реакциях Дильса–Альдера с некоторыми диенофилами. Нами была исследована реакция Дильса–Альдера перилена (диена) с 1,2-дегидробензолом и 4,5-диметокси-1,2-дегидробензолом (диенофилами). Данные арины были генерированы двумя способами. Первый способ основан на использовании диазониевых солей антраниловой кислоты, стабилизированных присутствием пара-додецил-замещенной бензолсульфокислоты. Действие KF в качестве основания в присутствии эфира 18-краун-6 в толуоле при нагревании приводит к мягкому генерированию соответствующих ариновых интермедиатов *in situ*. Второй способ заключается в генерировании аринов непосредственно из замещенных антраниловых кислот действием изоамилнитрита в толуоле при нагревании. Продукты реакции были выделены с выходами до 77%. Детальное изучение обоих способов генерирования арина показало, что выход продуктов реакции, нафто[1,2,3,4-*ghi*]перилена и 10,11-диметоксинафто[1,2,3,4-*ghi*]перилена, напрямую зависит от способа генерирования аринового интермедиата. Так, при генерировании арина из стабилизированных диазониевых солей наблюдаются более высокие выходы продуктов реакции. Природа арина также определяет его реакционную способность в реакции с периленом. В частности, было установлено, что в случае применения дифторзамещенного и бензоаннелированного аринов, а именно 4,5-дифтор-1,2-дегидробензола и 2,3-дегидронафталина, генерированных обоими методами, протекания ожидаемой реакции не наблюдалось, и из реакционной массы был выделен исключительно перилен в неизменном виде. Состав и структура полученных нафто[1,2,3,4-*ghi*]периленов были подтверждены с помощью спектроскопии ЯМР ¹H, масс-спектрометрии и элементного анализа. Так, спектры ЯМР ¹H продуктов реакции содержат сигналы протонов остатка перилена, соответствующего аннелированного арина в виде характеристичных мультиплетов в области, соответствующей резонансу ароматических протонов, а также двух метоксигрупп (в случае 4,5-диметокси-1,2-дегидробензола).

Ключевые слова: перилен, 1,2-дегидробензол, арины, циклоприсоединение, нафто[1,2,3,4-*ghi*]перилены.

DOI: 10.1134/S0514749219030273

Производные перилена представляют интерес в качестве компонентов устройств молекулярной электроники и нелинейной оптики, излучающих в ближнем ИК-диапазоне [1, 2]. В органическом

синтезе перилены часто выступают в качестве диенов в реакциях Дильса–Альдера с обратными электронными требованиями с некоторыми диенофилами, например, малеиновым ангидридом



a: $i\text{-C}_5\text{H}_{13}\text{ONO}$, $\text{X}_2\text{C}_6\text{H}_2\text{NH}_2\text{CO}_2\text{H}$, $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{H}$, EtOAc, 25°C, 1 ч, затем KF, 18-краун-6, толуол, кипячение, 1 ч.

b: $i\text{-C}_5\text{H}_{13}\text{ONO}$, $\text{X}_2\text{C}_6\text{H}_2\text{NH}_2\text{CO}_2\text{H}$, толуол–1,4-диоксан, кипячение, 1 ч.

[3], 1,2-дегидробензолом [4, 5] и т.д. В большинстве случаев в качестве аринового интермедиата применяется наиболее доступный 1,2-дегидробензол. Тем не менее, использование как простых аринов (гетаринов), так и их функционализированных или многоядерных производных в реакциях Дильса–Альдера и родственных трансформациях является перспективным способом функционализации поли-(гетеро)ароматических соединений, так как это позволяет формально одностадийно получить разнообразные хемосенсоры [6–9], флуорофоры [10], а также биологически активные соединения [11], которые зачастую недоступны с использованием традиционных методов синтеза [12, 13].

В настоящей публикации нами была изучена реакционная способность перилена в реакциях с 1,2-дегидробензолом и его замещенными и аннелированными производными, генерированными *in situ* разными способами (схема 1).

Среди множества методов для генерирования аринов [12, 13] нами были исследованы два, а именно модифицированный способ генерирования арина с использованием стабилизированных диазониевых солей [14] (*a*), а также традиционно используемый нами метод генерирования аринов на основе антраниловых кислот [15–18] (*b*).

Взаимодействие 1,2-дегидробензола, генерированного из стабилизированной диазониевой соли антраниловой кислоты [14] действием KF в качестве основания в присутствии эфира 18-краун-6 (метод *a*), а также генерированного непосредственно из антраниловой кислоты действием изоамилнитрита (метод *b*) при нагревании, приводит к образованию нафто[1,2,3,4-*ghi*]перилена **2** с выходом 77% и 45% соответственно. При взаимодействии с 4,5-диметокси-1,2-дегидробензолом,

генерированным аналогичным образом, происходит образование ранее неопisanного 10,11-диметокси-нафто[1,2,3,4-*ghi*]перилена **3** с выходом 41% (*a*) и 32% (*b*). Таким образом, генерирование арина по методу *a* выглядит более рациональным с точки зрения выходов конечных продуктов, но менее предпочтительно с точки зрения атомной экономии. В случае применения других аринов, а именно 4,5-дифтор-1,2-дегидробензола [18–20] и 2,3-дегидронафталина [10], генерированных обоими методами, реакции не наблюдалось, и из реакционной массы был выделен исключительно перилена **1** в неизменном виде.

Состав и структура полученных соединений **2** и **3** были подтверждены с помощью спектроскопии ЯМР ^1H , масс-спектрометрии и элементного анализа. Так, спектры ЯМР ^1H продуктов реакции содержат сигналы протонов остатка перилена, сигналы аннелированного арина в виде характеристичных мультиплетов в области, соответствующей резонансу ароматических протонов, а также сигналы двух метоксигрупп (для соединения **3**).

a. К раствору соответствующей антраниловой кислоты (18.2 ммоль) в этилацетате (50 мл) при интенсивном перемешивании добавляли раствор додецилсульфокислоты (6 г, 18.2 ммоль). К образовавшейся суспензии добавляли изоамилнитрит (2.57 мл, 19.1 ммоль) и перемешивали в течение 1 ч. Суспензию фильтровали, остаток соли диазония промывали 20 мл этилацетата и сушили в вакуум-эксикаторе при комнатной температуре в течение 3 ч. Выход 8 г, 92%.

К раствору перилена (0.1 г, 0.41 ммоль) в толуоле (25 мл) добавляли свежепрокаленный фторид калия (0.24 г, 4.2 ммоль) и 18-краун-6

(27 мг, 0.1 ммоль). К полученной смеси при 100°C и при постоянном перемешивании в течение 1 ч прибавляли небольшими порциями свежеприготовленную соль диазония (0.8 г, 1,68 ммоль). После перемешивания в течение 1 часа массу упаривали в вакууме, из маслянистого остатка методом колоночной хроматографии на окиси алюминия (элюент – толуол–дихлорметан, 1:1) выделяли соответствующий нафтоперилен.

б. К суспензии (0.1 г, 0.41 ммоль) перилена в 50 мл безводного толуола добавляли 1.3 мл (1.2 ммоль) изоамилнитрита, смесь перемешивали при кипячении в атмосфере аргона, добавляя по каплям раствор 1.2 ммоль соответствующей антраниловой кислоты в 2 мл безводного 1,4-диоксана в течение 30 мин, после чего смесь перемешивали при кипячении ещё в течение 1 ч. После охлаждения до комнатной температуры смесь промывали 3М водным раствором NaOH (3×7.5 мл), органический слой сушили Na₂SO₄, растворители отгоняют при пониженном давлении. Продукт реакции выделяли колоночной хроматографией (силикагель, элюент – CH₂Cl₂–EtOAc).

Нафто[1,2,3,4-ghi]перилен (2). Выход 103 мг (0.32 ммоль, 77%) (а), 60 мг (0.18 ммоль, 45%) (б), т.пл. 266°C из дихлорметана (лит. 268–270°C [21]). Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃), δ, м.д.: 7.92–8.01 м (4H), 8.21 д (2H, ³J 7.6 Гц), 8.28 м (2H, ³J 9.0 Гц), 8.98 м (2H, ³J 7.6 Гц), 9.08 м (2H, ³J 9.0 Гц), 9.15–9.21 м (2H). Масс-спектр EI-MS, m/z (I_{отн}, %): 326 [M]⁺ (100), C₂₆H₁₄. M_{выч}. 326. Найдено, %: C 95.81; H 4.21. C₂₈H₁₈O₂. Вычислено, %: C 95.68; H 4.32.

10,11-Диметоксинафто[1,2,3,4-ghi]перилен (3). Выход 65 мг (0.17 ммоль, 41%) (а), 51 мг (0.13 ммоль, 32%) (б). Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃), δ, м.д.: 4.21 с (6H, OMe), 7.90 т (1H, ³J 7.7 Гц, 8.0 Гц, H-5), 8.05–8.12 м (4H), 8.18 с (2H, H-9, H-12), 8.64 д (2H, ³J 9.3 Гц), 8.84 д (2H, ³J 7.5 Гц). Масс-спектр ESI-MS, m/z (I_{отн}, %): 387.14 [M + H]⁺ (100), C₂₈H₁₉O₂. M_{выч}. 387.14. Найдено, %: C 86.87; H 4.51. C₂₈H₁₈O₂. Вычислено, %: C 87.02; H 4.69.

Спектры ЯМР ¹H записаны на спектрометре Bruker Avance-400 (400 МГц), внутренний стандарт – SiMe₄. Температуры плавления измеряли на приборе Voetius. Масс-спектры (тип ионизации – электроспрей) записаны на приборе MicrOTOF-Q II фирмы Bruker Daltonics, спектры EI-MS записаны на хроматомасс-спектрометре Shimadzu GCMS-QP2010Ultra. Элементный анализ выполнен на CHN анализаторе Perkin Elmer 2400 II.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена с использованием оборудования Центра коллективного пользования «Спектроскопия и анализ органических соединений» (ЦКП «САОС»).

ФОНДОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (грант № 18-13-00365).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Avlasevich Y., Li C., Mullen K. *J. Mater. Chem.* **2010**, *20*, 3814. doi 10.1039/C000137F
2. Grimsdale A.C., Mullen K., *Angew. Chem., Int. Ed.* **2005**, *44*, 5592. doi 10.1002/anie.200500805
3. Zhou C., Li W., Chen J., Yang M., Li Y., Zhu J., Yu C. *Analyst.* **2014**, *139*, 1057. doi 10.1039/C3AN01724A
4. Avlasevich Yu., Muller S., Erk P., Mullen K., *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 6555. doi 10.1002/chem.200700523
5. Fort E.H., Scott T.L. *Tetrahedron Lett.* **2011**, *52*, 2051. doi 10.1016/j.tetlet.2010.10.033
6. Anzenbacher Jr.P., Mosca L., Palacios M.A., Zyryanov G.V., Koutnik P. *Chem.-Eur. J.* **2012**, *18*, 12712. doi 10.1002/chem.201200469
7. Zyryanov G.V., Palacios M.A., Anzenbacher Jr.P. *Org. Lett.* **2008**, *10*, 3681. doi 10.1021/ol801030u
8. Khasanov A.F., Kopchuk D.S., Kovalev I.S., Taniya O.S., Giri K., Slepukhin P.A., Santra S., Rahman M., Majee A., Charushin V.N., Chupakhin O.N. *New J. Chem.* **2017**, *41*, 2309. doi 10.1039/C6NJ02956F
9. Foreman M.R.S., Hudson M.J., Drew M.G.B., Hill C., Madic C. *Dalton Trans.* **2006**, *6*, 1645. doi 10.1039/B511321K
10. Kopchuk D.S., Chepchugov N.V., Taniya O.S., Khasanov A.F., Giri K., Kovalev I.S., Santra S., Zyryanov G.V., Majee A., Rusinov V.L., Chupakhin O.N. *Tetrahedron Lett.* **2016**, *57*, 5639. doi 10.1016/j.tetlet.2016.11.008
11. Tadross P.M., Stoltz B.M. *Chem. Rev.* **2012**, *112*, 3550. doi 10.1021/cr200478h
12. Ковалев И.С., Копчук Д.С., Зырянов Г.В., Слехухин П.А., Русинов В.Л., Чулахин О.Н. *XTC.* **2012**, *576*. [Kovalev I.S., Kopchuk D.S., Zyryanov G.V., Slepukhin P.A., Rusinov V.L., Chupakhin O.N. *Chem. Heterocycl. Compd.* **2012**, *48*, 536.] doi 10.1007/s10593-012-1028-9
13. Pérez D., Peña D., Guitián E. *Eur. J. Org. Chem.* **2013**, 5981. doi 10.1002/ejoc.201300470

14. Гусельникова О.А., Кутанова К.В., Трусова М.Е., Постников П.С., Филимонов В.Д. *Изв. АН. Сер.хим.* **2014**, 289. [Gusel'nikova O.A., Kutonova K.V., Trusova M.E., Postnikov P.S., and Filimonov V.D. *Russ. Chem. Bull.* **2014**, 63, 289.] doi 10.1007/s11172-014-0427-8
15. Kopchuk D.S., Chepchugov N.V., Gorbunov E.B., Zyryanov G.V., Kovalev I.S., Nosova E.V., Slepukhin P.A., Rusinov V.L., Chupakhin O.N. *J. Iran Chem Soc.* **2017**, 14, 1507. doi 10.1007/s13738-017-1091-3
16. Копчук Д.С., Никонов И.Л., Криночкин А.П., Ковалев И.С., Зырянов Г.В., Русинов В.Л., Чупахин О.Н. *ЖОрХ.* **2017**, 53, 942. [Kopchuk D.S., Nikonov I.L., Krinochkin A.P., Kovalev I.S., Zyryanov G.V., Rusinov V.L., Chupakhin O.N. *Russ. J. Org. Chem.* **2017**, 53, 959.] doi 10.1134/S1070428017060264
17. Kopchuk D.S., Chepchugov N.V., Khasanov A.F., Kovalev I.S., Santra S., Nosova E.V., Zyryanov G.V., Majee A., Rusinov V.L., Chupakhin O.N. *Tetrahedron Lett.* **2016**, 57, 3862. doi 10.1016/j.tetlet.2016.07.052
18. Kopchuk D.S., Nikonov I.L., Zyryanov G.V., Nosova E.V., Kovalev I.S., Slepukhin P.A., Rusinov V.L., Chupakhin O.N. *Mendeleev Commun.* **2015**, 25, 13. doi 10.1016/j.mencom.2015.01.003
19. Nikonov I.L., Kopchuk D.S., Kovalev I.S., Zyryanov G.V., Khasanov A.F., Slepukhin P.A., Rusinov V.L., Chupakhin O.N. *Tetrahedron Lett.* **2013**, 54, 6427. doi 10.1016/j.tetlet.2013.09.042
20. Charushin V.N., Kotovskaya S.K., Romanova S.A., Chupakhin O.N., Tomilov Y.V., Nefedov O.M. *Mendeleev Commun.*, **2005**, 15, 45. doi 10.1070/MC2005v015n02ABEH002072
21. Clar E., Ironside C.T., Zander M., *Tetrahedron.* **1959**, 6, 358. doi 10.1016/0040-4020(59)80017-X

On the Interaction of Perylene with Aryne Intermediates

D. E. Pavlyuk^a, S. Gundala^a, I. S. Kovalev^a, D. S. Kopchuk^{a, b}, A. P. Krinochkin^{a, b},
A. V. Budeev^a, G. V. Zyryanov^{a, b, *}, P. Venkatapuram^c, V. L. Rusinov^{a, b}, and O. N. Chupakhin^{a, b}

^a Ural Federal University named after the First President of Russia B.N. Yeltsin, 620002, Russia, Yekaterinburg, ul. Mira 19
*e-mail: gvzyryanov@gmail.com

^b Postovsky Institute of Organic Synthesis, Ural Division, RAS, 620137, Russia, Yekaterinburg, ul. S. Kovalevskaya 22/20
^c Sri Venkateswara University, India, Andhra Pradesh, Tirupati

Received March 14, 2018
Revised December 28, 2018
Accepted January 18, 2019

Perylene derivatives are of interest as components of molecular electronics and nonlinear optics devices, in particular, as fluorophores emitting in the near-IR range. In organic synthesis, perylene and its derivatives most often act as dienes in Diels – Alder reactions with some dienophiles. We investigated a Diels-Alder reaction of perylene (diene) with 1,2-dehydrobenzene and 4,5-dimethoxy-1,2-dehydrobenzene (dienophiles). These arynes were generated by two methods. The first method is based on the use of diazonium salts of anthranilic acid, stabilized by the presence of para-dodecyl-substituted benzenesulfonic acid. The action of KF as a base in the presence of 18-crown-6 in toluene upon heating leads to a soft generation of the corresponding aryne intermediates *in situ*. The second method is based on the generation of arynes directly from the corresponding substituted anthranilic acids by the action of isoamyl nitrite in toluene upon heating. Reaction products were isolated in up to 77% yields. A detailed study of both methods for the aryne generation has demonstrated that the yield of the reaction products, namely naphtho[1,2,3,4-*ghi*]perylene and 10,11-dimethoxynaphtho[1,2,3,4-*ghi*]perylene, are strongly depend on the aryne generation pathway. So, when the arynes were generated from the stabilized diazonium salts, higher yields of the reaction products are observed. The nature of aryne intermediate is also determines its reactivity in reaction with perylene. In particular, it was found that in the case of the use of difluoro-substituted and benzoannulated arynes, such as 4,5-difluoro-1,2-dehydrobenzene and 2,3-dehydronaphthalene, generated by both methods, the expected reaction was not observed, and exclusively perylene in an unchanged form was isolated from the reaction mixture. The composition and structure of the obtained naphtho-[1,2,3,4-*ghi*]perylene were confirmed using ¹H NMR spectroscopy, mass-spectrometry and elemental analysis. Thus, the ¹H NMR spectra of the reaction products contains signals of the protons of perylene residue, signals of protons of the corresponding annulated aryne residues in a form of characteristic multiplets in the region corresponding to the resonance of aromatic protons, as well as signals of protons of two methoxy groups (in the case of 4,5-dimethoxy-1,2-dehydrobenzene).

Keywords: perylene, 1,2-dehydrobenzene, arynes, cycloaddition, naphtho[1,2,3,4-*ghi*]perylene