

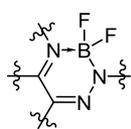
Синтез флуоресцентных борфторидных красителей на основе гидразонов (BODiNY) (микрообзор)

Вячеслав С. Гринёв^{1,2*}, Илья А. Демешко¹, Анна Е. Скляр¹

¹ Саратовский национальный исследовательский государственный университет им. Н. Г. Чернышевского, ул. Астраханская, 83, Саратов 410012, Россия; e-mail: grinevs@sgu.ru

² Институт биохимии и физиологии растений и микроорганизмов, Федеральный исследовательский центр "Саратовский научный центр РАН", пр. Энтузиастов, 13, Саратов 410049, Россия; e-mail: grinev@ibppm.ru

Поступило 6.05.2024
Принято после доработки 24.07.2024



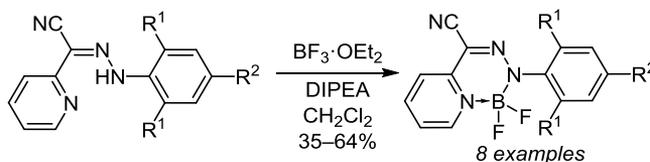
Борфторидные красители на основе гидразонов (BODiNY) обладают рядом особенностей, в частности их эмиссия усиливается при переходе из растворенного в твердое состояние. Актуальность разработки таких красителей связана не только с синтезом более сложных структур, но и с поиском новых субстратов. Настоящий обзор обобщает работы, опубликованные главным образом за последние 7–9 лет, не вошедшие в обзоры 2020,¹ 2021² и 2023³ гг., а также новейшие работы посвященные синтезам красителей BODiNY различной архитектуры, содержащих пиридиновый или азольный фрагмент.

Введение

Флуоресцентные красители, люминесцирующие как в растворе, так и в твердом состоянии, приобрели в последнее время большое значение для разработки эффективных твердотельных осветительных приборов, а также для биоимиджинга. Борфторидные красители на основе гидразонов относительно легко синтезировать и модифицировать, обычно они имеют сравнительно большие Стоксовы сдвиги. Варьируя структуру BODiNY, можно подстраивать максимумы поглощения и эмиссии.^{1–3}

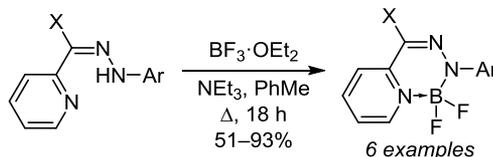
Получение мономерных комплексов BODiNY

Красители BODiNY с длинами волн испускания 488–636 нм и Стоксовыми сдвигами 78–152 нм на основе *N*-арилзамещенных пиколиногидразоноилонитрилов были получены с выходами 35–64%.^{4,5}



R¹ = H, Me
R² = H, CN, NO₂, COOMe, OMe, NH(CO)Me, NMe₂

N-Арилпиколиногидразоноилонитрилы были превращены в соответствующие BF₂-комплексы BODiNY, характеризующиеся максимумами поглощения в диапазоне 427–464 нм в зависимости от природы *N*-гетероцикла, связанного с борфторидным фрагментом. Поглощающие и фотолюминесцентные свойства этих красителей можно регулировать путем изменения *N*-арильных групп. Уникальные свойства красителей предполагается использовать в многофункциональных полимерных конструкциях. Целевые продукты были получены в присутствии избытка BF₃·OEt₂ и NEt₃ с выходами 51–93%.⁶



X = Ph, CN
Ar = Ph, *p*-tolyl, Naphth, 4-MeOC₆H₄, 4-F₃CC₆H₄



Вячеслав Сергеевич Гринёв, к. х. н. (2012 г.), доцент кафедры органической и биоорганической химии Института химии Саратовского национального исследовательского государственного университета им. Н. Г. Чернышевского. Области научных интересов: синтез, свойства и структурные особенности полигетероциклических и природных соединений.



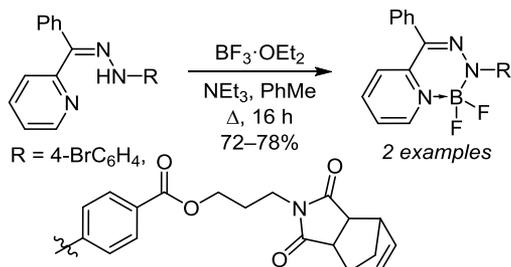
Илья Александрович Демешко, магистрант кафедры органической и биоорганической химии Института химии Саратовского национального исследовательского государственного университета им. Н. Г. Чернышевского. Области научных интересов: синтез, исследование оптических свойств и биоактивности BODiNY на основе гидразонов оксазол-5(4*H*)-онов.



Анна Евгеньевна Скляр, аспирант кафедры органической и биоорганической химии Института химии Саратовского национального исследовательского государственного университета им. Н. Г. Чернышевского. Области научных интересов: синтез, свойства и реакции арилгидразонов оксазол-5(4*H*)-онов.

Получение мономерных комплексов BODiHY (окончание)

В качестве примеров создания светоаккумулятивных материалов для солнечных батарей синтезированы BODiHY на основе 2-[арил(2-арилгидразинилиден)метил]пиридинов посредством кипячения в PhMe в присутствии NEt₃ с выходами 78%⁷ и 72%.^{8,9} Синтезированные комплексы имеют максимумы эмиссии при 526–535, 479 и 529–689 нм соответственно и квантовые выходы от 1 до 18%.



В качестве основы для получения красителей класса BOAHY с максимумами эмиссии 397–575 нм и квантовыми выходами от менее 1 до 33% используются производные ацилгидразонов. Обнаружено, что флуоресценция продуктов может быть вызвана изменением степени их растворимости. Синтез был осуществлен в PhMe в присутствии BF₃·OEt₂ и NEt₃ с выходами 45–80%.¹⁰

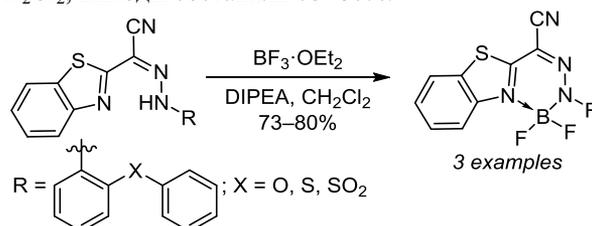


Комплексы BODiHY со Стоксовыми сдвигами 95–198 нм, координационная связь с бором у которых осуществляется через лактамный атом кислорода, были синтезированы из соответствующих фенилгидразонов, содержащих изатинный фрагмент. Эти соединения перспективны для создания OLED-дисплеев, маркеров для живых клеток и флуоресцентных сенсоров. Целевые соединения с выходами 64–92% были получены при добавлении избытка раствора BF₃·OEt₂ в CH₂Cl₂ к субстрату в присутствии NEt₃ в атмосфере азота.¹¹

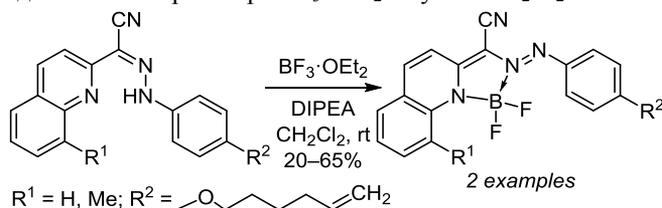
**Получение ди- и тетрамерных комплексов BODiHY**

На основе димерных гидразонов как симметричного, так и несимметричного строения были получены BODiHY с максимумами абсорбции 421–479 нм с выходами 69–83%.¹⁴

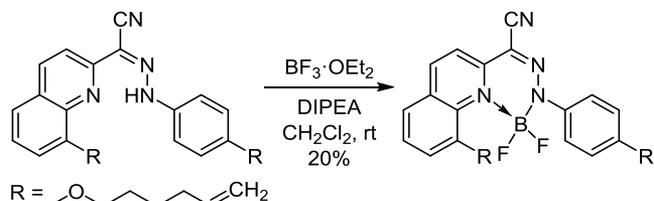
N-Арил-1,3-бензотиазолил-2-карбогидразоноилонитрилы были использованы в качестве лигандов для получения комплексов BODiHY. Примечательно, что переход из кристаллического состояния в аморфное при механическом воздействии является основной причиной механохромизма полученных продуктов. Реакции проводились с BF₃·OEt₂ в присутствии DIPEA в CH₂Cl₂, выходы составили 73–80%.¹²



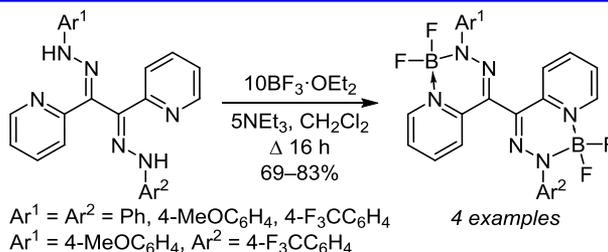
Фотопереключаемые за счет электронных эффектов и пространственной близости атома O, расположенного рядом с группой BF₂, комплексы BODiHY получены на основе *N*-хинолин-2-карбогидразоноилонитрилов растворением их в смеси сухого CH₂Cl₂, содержащего DIPEA, добавлением раствора BF₃·OEt₂ в сухом CH₂Cl₂.¹³



Ди(гекс-5-ен-1-илокси)замещенный *N*-хинолин-2-карбогидразоноилонитрил в аналогичных условиях привел к образованию изомерного по положению координации группы BF₂ комплекса с выходом 20% с примесью (8%) второго изомера, аналогичного по строению описанному выше.¹³



Полученные комплексы использовали для многоцветной модуляции содержащей переключатель сшитой полидиметилсилоксановой пленки с использованием световых и/или тепловых воздействий, что может найти применение в качестве средств защиты различной продукции от подделок.



Получение ди- и тетрамерных комплексов VODiNY (окончание)

Свободное вращение циклов Ar^1 и Ar^2 в димерах VODiNY приводит к безызлучательному затуханию флуоресценции и слабой эмиссии в растворе, а агрегация, благодаря ограничению межмолекулярного движения комплексов, несколько увеличивает эмиссию, что полезно для разработки димеров VODiNY следующего поколения с заданными свойствами для использования в органической электронике.

Синтез красителей класса VOPAM с квантовыми выходами в PhMe до 98% с выходами 31–96% на основе 3,5-замещенных [(1*H*-пиррол-2-ил)метил]-*N*-арил-гидразонамидов (амидразонов) при взаимодействии с $BF_3 \cdot OEt_2$ и NEt_3 проводили либо при комнатной температуре, либо при 0°C в атмосфере азота в PhMe.¹⁵

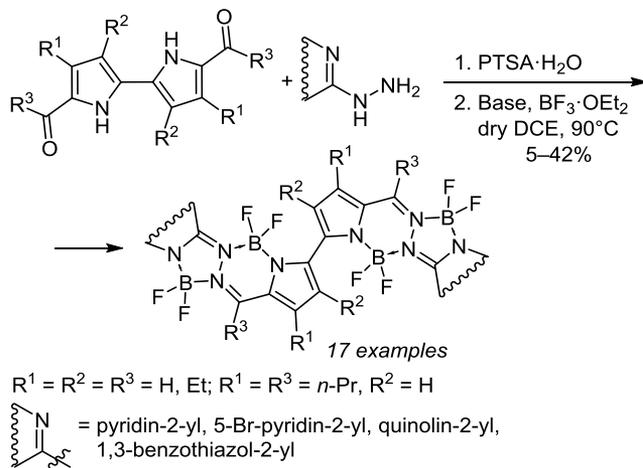


$R = H, Me, Ph, Naphth$
 $Ar^1 = Ph, Naphth, 4-NCC_6H_4, 4-MeOC_6H_4$
 $Ar^2 = Ph, 3,5-(CF_3)_2C_6H_3$

Три ряда бис/тетраakisVODiNY с квантовыми выходами, достигающими 100%, с выходами 5–42% были синтезированы в одnoreакторном режиме на основе замещенных диформил-2,2'-бипирролов и замещенных ароматических гидразинов при взаимодействии с

$BF_3 \cdot OEt_2$ в присутствии оснований. Агрегатное состояние полученных энантиомеров можно регулировать для получения светоизлучающих материалов с круговой поляризацией и множеством цветов.¹⁶ Позже с использованием аналогичных условий были синтезированы алкилированные тетраakisборфторидные красители, квантовые выходы которых достигают 100%, с выходами в пределах 9–19%.¹⁷

Полученные результаты открывают направления разработки новых электролюминесцентных излучателей (ECL) для создания органических твердотельных лазеров с электрической накачкой.

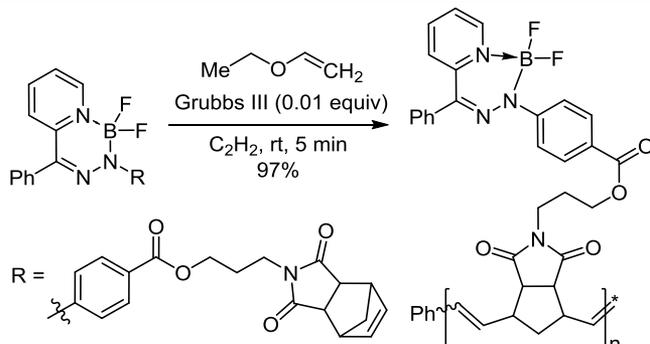


$R^1 = R^2 = R^3 = H, Et; R^1 = R^3 = n-Pr, R^2 = H$

$\text{pyridine} = \text{pyridin-2-yl, 5-Br-pyridin-2-yl, quinolin-2-yl, 1,3-benzothiazol-2-yl}$

Получение полимерных VODiNY

Полимерные комплексы VODiNY могут быть получены из соответствующих мономерных красителей путем сшивки с помощью этоксиэтена в присутствии 0.01 экв. катализатора Граббса III поколения в CH_2Cl_2 при комнатной температуре. Полимер VODiNY, полученный с выходом 97%, демонстрировал более раннее начало эмиссии, вызванное агрегацией, и повышенную чувствительность к вязкости раствора по сравнению с исходным мономером.⁷



Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 24-23-00482).

Список литературы

1. Khat tab, T. A. *Mater. Chem. Phys.* **2020**, *254*, 123456.
2. Bismillah, A. N.; Aprahamian, I. *Chem. Soc. Rev.* **2021**, *50*, 5631.
3. Bismillah, A. N.; Aprahamian, I. *J. Phys. Org. Chem.* **2023**, *36*, e4485.
4. Qian, H.; Cousins, M. E.; Horak, E. H.; Wakefield, A.; Liptak, M. D.; Aprahamian, I. *Nat. Chem.* **2017**, *9*, 83.
5. Zhou, P.; Li, P.; Zhao, Y.; Han, K. *J. Phys. Chem. Lett.* **2019**, *10*(21), 6929.
6. Cappello, D.; Therien, D. A. B.; Staroverov, V. N.; Lagugné-Labarthet, F.; Gilroy, J. B. *Chem.–Eur. J.* **2019**, *25*, 5994.
7. Cappello, D.; Watson, A. E. R.; Gilroy, J. B. *Macromol. Rapid Commun.* **2021**, *42*(8), 2000553.
8. Cappello, D.; Buguis, F. L.; Boyle, P. D.; Gilroy, J. B. *ChemPhotoChem* **2022**, *6*(10), e202200131.
9. Cappello, D.; Buguis, F. L.; Gilroy, J. B. *ACS Omega* **2022**, *7*, 32727.
10. Vandewijngaerden, J. B. F.; Huang, J.; Cresens, C.; Dehaen, W.; Van Meervelt, L.; Rocha, S.; Van Der Auweraer, M.; Fron, E. *Mater. Adv.* **2023**, *4*(19), 4571.
11. Zheng, J.; Li, Y.; Cui, Y.; Jia, J.; Ye, Q.; Han, L.; Gao, J. *Tetrahedron* **2015**, *71*, 3802.
12. Singh, V. D.; Dwivedi, B. K.; Kumar, Y.; Pandey, D. S. *Dyes Pigm.* **2021**, *184*, 108812.
13. Qi, Q.; Huang, S.; Liu, X.; Aprahamian, I. *J. Am. Chem. Soc.* **2024**, *146*, 6471.
14. Cappello, D.; Maar, R. R.; Staroverov, V. N.; Gilroy, J. B. *Chem.–Eur. J.* **2020**, *26*, 5522.
15. Huang, J.; de Jong, F.; Van Raamsdonk, D. M. E.; Vandewijngaerden, J.; Inoue, A.; Escudero, D.; Van Meervelt, L.; Van der Auweraer, M.; Dehaen, W. *Adv. Opt. Mater.* **2024**, *12*, 2301328.
16. Cui, L.; Shinjo, H.; Ichiki, T.; Deyama, K.; Harada, T.; Ishibashi, K.; Ehara, T.; Miyata, K.; Onda, K.; Hisaeda, Y.; Ono, T. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2022**, *61*, e202204358.
17. Cui, L.; Horioka, A.; Ishimatsu, R.; Mamada, M.; Adachi, C.; Tahara, K.; Hoshino, Y.; Ono, T. *Adv. Opt. Mater.* **2024**, 2302803.