

ПОЛУЧЕНИЕ ТРИАЗТРИФЕНИЛЕНОВЫХ КАТИОНОВ – ПЕРСПЕКТИВНЫХ ХЕМОСЕНСОРОВ ДЛЯ НИТРОСОЕДИНЕНИЙ

Ключевые слова: 2-арил[1,2,4]триазино[1,6-*f*]фенантридин-13-ий-4-олат, пикрат, 2-*R*-5,6,7,8,9,10,11,12-октагидро[1,2,4]триазино[1,6-*f*]фенантридин-13-ий-4-олат, ароматизация, флуоресценция.

Трифенилен и его поли(гетеро)ароматические производные представляют значительный интерес в качестве потенциальных химических сенсоров для полинитроароматических соединений благодаря своим фотолюминесцентным свойствам и способности образовывать устойчивые нефлуоресцентные π -комплексы с электрон-дефицитными субстратами [1, 2]. При таком взаимодействии эффективность тушения фотолюминесценции зависит от скорости переноса электрона от полиароматического соединения (донора) к нитросоединению (акцептору). Согласно данным литературы, эффективность такого электронного взаимодействия может быть усилена посредством введения фрагментов кислот Льюиса, например металлов или азиниевых катионов, в состав поли(гетеро)ароматического сенсора [3]. В составе полинитро-соединений имеются фрагменты оснований Льюиса (атомы кислорода нитрогрупп), и, таким образом, взаимодействие по Льюису с катионами и другими кислотами Льюиса будет ускорять электронную коммуникацию "донор–акцептор" и интенсифицировать процесс тушения фотолюминесценции [4].

Наиболее часто используемым методом получения азатрифениленов является синтез Скраупа [5, 6], требующий применения жёстких условий. В современных методах синтеза широко применяются реакции циклоприсоединения труднодоступных алкенов или арилацетиленов с ароматическими субстратами, катализируемые солями переходных металлов [7, 8]. С другой стороны, широко известен метод синтеза алифатических прекурсоров трифенилена посредством циклотримеризации циклогексана [9] и описанный нами ранее метод получения 2-*R*-5,6,7,8,9,10,11,12-октагидро[1,2,4]триазино[1,6-*f*]фенантридин-13-ий-4-олатов посредством взаимодействия 3-*R*-1,2,4-триазин-5(4*H*)-онов с циклогексаном в условиях кислотного катализа [10]. Полученные таким образом производные 1,2,4-триазина **1a,b** представляют интерес в качестве прекурсоров триазатрифениленов.

Для ароматизации соединений **1a,b** в соответствующие трифенилены нами применялись несколько методов. Наиболее эффективным оказалось кипячение соединений **1a,b** в растворе *o*-ксилола в присутствии 2,3-дихлор-5,6-дицианобензохинона (6 экв.) в течение 24 ч. Продукты реакции получены с выходами до 60%. Структура полученных соединений подтверждена данными спектроскопии ЯМР ^1H и ^{13}C , масс-спектрометрии и элементного анализа. По данным спектров ЯМР ^1H однозначно можно отметить появление ароматической структуры азатрифениленового типа, что выражается наличием мультиплетов, соответствующих резонансу протонов фениленовых фрагментов и ароматических заместителей в области 7.87–10.64 м. д.

В отличие от алифатических прекурсоров полученные продукты обладают ярко выраженной фотолюминесценцией (λ_{max} 429–430 нм). Флуоресцентное титрование растворов соединений **2a,b** растворами 2,4-динитротолуола и 2,4,6-тринитрофенола (пикриновой кислоты) в дихлорметане выявило интенсивное тушение флуоресценции при значении констант тушения Штерна–

ЯМР ^{13}C , δ , м. д.: 121.3; 121.5; 122.9; 123.4; 126.5; 128.4; 128.5; 129.8; 130.4; 130.7; 131.2; 131.3; 131.6; 133.3; 134.8; 135.2; 146.3; 162.6; 166.0. УФ спектр (CH_2Cl_2 , λ_{max} , нм): 260, 384, 405. Спектр флуоресценции (CH_2Cl_2 , при $\lambda_{\text{возб}}$ 405 нм, λ_{max} , нм): 429. Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 324.11 $[\text{M}+\text{H}]^+$ (100). Найдено, %: С 77.78; Н 3.89; N 12.85. $\text{C}_{21}\text{H}_{13}\text{N}_3\text{O}$. Вычислено, %: С 78.00; Н 4.05; N 12.99.

2-(*n*-Толлил)[1,2,4]триазино[1,6-*f*]фенантридин-13-ий-4-олат (2b). Выход 78 мг (58%). Бесцветные кристаллы. Т. пл. >250 °С. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 2.47 (3H, с, CH_3); 7.38 (2H, м, H Tol); 7.88–8.07 (4H, м, H Ar); 8.49 (2H, м, H Tol); 8.69 (1H, м, H Ar); 8.74 (1H, м, H Ar); 9.51 (1H, м, H-12); 10.64 (1H, д, $^3J = 8.8$, H-5). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 338.13 $[\text{M}+\text{H}]^+$ (100). Найдено, %: С 78.13; Н 4.32; N 12.23. $\text{C}_{22}\text{H}_{15}\text{N}_3\text{O}$. Вычислено, %: С 78.32; Н 4.48; N 12.45.

Пикрат 4-гидрокси-2-фенил[1,2,4]триазино[1,6-*f*]фенантридин-13-ия (3a). 39 мг (0.12 ммоль) соединения **2a** и 27 мг (0.12 ммоль) 2,4,6-тринитрофенола в растворе хлороформа (5 мл) нагревают при кипячении в течение 5 мин, полученную смесь оставляют на 72 ч при комнатной температуре. Выпавший светло-жёлтый осадок отфильтровывают и сушат на воздухе. Выход 12 мг (18%). Жёлтые кристаллы. Т. пл. >250 °С. Найдено, %: С 58.71; Н 3.12. $\text{C}_{27}\text{H}_{16}\text{N}_6\text{O}_8$. Вычислено, %: С 58.70; Н 2.92.

Работа выполнена при поддержке Минобрнауки РФ (госконтракты 14.740.11.1020 и 14.А18.21.0817), РФФИ (грант 12-03-31726) и Совета по грантам Президента РФ (грант МК-1511.2013.3).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. K. Li, G. Huang, Zh. Xu, P. J. Carroll, *J. Solid State Chem.*, **179**, 3688 (2006).
2. F. H. Herbststein, M. Kaftory, *Acta Crystallogr.*, **B31**, 60 (1975).
3. W. Shu, C. Guan, W. Guo, C. Wang, Y. Shen, *J. Mater. Chem.*, **22**, 3075 (2012).
4. J. C. Sanchez, A. G. DiPasquale, A. A. Mrse, W. C. Trogler, *Anal. Bioanal. Chem.*, **395**, 387 (2009).
5. F. Hershmann, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, **41**, 1998 (1908).
6. W. Marckwald, *Justus Liebigs Ann. Chem.*, **274**, 331 (1893).
7. L. M. Rossiter, M. L. Slater, R. E. Giessert, S. A. Sakwa, R. J. Herr, *J. Org. Chem.*, **74**, 9554 (2009).
8. A. McIver, D. D. Young, A. Deiters, *Chem. Commun.*, **39**, 4750 (2008).
9. X. Jing, F. Xu, Q. Zhu, X. Ren, C. Yan, L. Wang, J. Wang, *Synth. Commun.*, **35**, 3167 (2005).
10. I. N. Egorov, I. S. Kovalev, V. L. Rusinov, O. N. Chupakhin, *Z. Naturforsch.*, **65b**, 1359 (2010).

Д. С. Копчук^{1,2}, И. Н. Егоров¹, Т. А. Цейтлер¹, А. Ф. Хасанов¹,
И. С. Ковалев¹, Г. В. Зырянов^{1,2*}, В. Л. Русинов^{1,2}, О. Н. Чупахин^{1,2}

¹Уральский федеральный университет,
им. первого Президента России Б. Н. Ельцина,
ул. Мира, 19, Екатеринбург 620002, Россия
e-mail: gvzyryanov@gmail.com

Поступило 23.10.2012

²Институт органического синтеза
им. И. Я. Постовского УрО РАН,
ул. Софьи Ковалевской, 22 / ул. Академическая, 20,
Екатеринбург 620219, Россия
e-mail: chupakhin@ios.uran.ru

ХГС. – 2013. – №. 3. – С. 538