

УДК 547-316 + 535.37

СИНТЕЗ И ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА БЕНЗОДИОКСАНОВЫХ β -АМИНОКЕТОНОВ

А.Е. Муралев, С.С. Мочалов, Ю.А. Барбалат, Н.П. Кузьмина

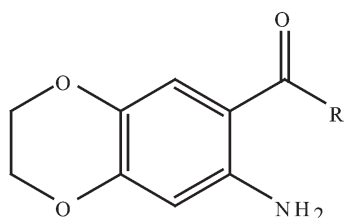
(кафедра неорганической химии; e-mail: kuzmina@inorg.chem.msu.ru)

Синтезирован ряд бензодиоксановых β -аминокетонов с разными заместителями в карбонильной и аминогруппах, а также измерены их спектры фотолюминесценции. Сопоставление спектров люминесценции 6-амино-7-пропионил-1,4-бензодиоксана и *o*-аминофенилэтилкетона показало, что наличие этилендиокси фрагмента в ароматических β -аминокетонах увеличивает интенсивность их люминесценции в синей области спектра. Интенсивность фотолюминесценции синтезированных бензодиоксановых β -аминокетонов зависит от природы заместителя при карбонильном атоме углерода и убывает при их изменении в ряду $C_2H_5 > C_3H_7 > CH(CH_3)_2 > C_6H_5$. Введение заместителя в аминогруппу бензодиоксановых β -аминокетонов уменьшает интенсивность люминесценции.

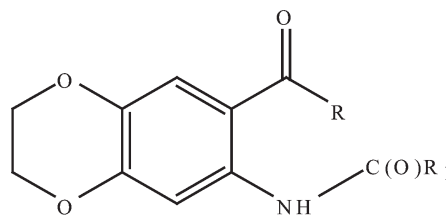
Ключевые слова: бензодиоксановые β -аминокетоны, синтез, фотолюминесценция.

Интерес к органическим молекулам и металл-органическим координационным соединениям, обладающим фотолюминесценцией в синей области спектра, связан с возможностью их использования в качестве светоэмиссионных слоев в электролюминесцентных устройствах (ЭЛУ) (“*Organic Light Emitting Device*”, “*OLED*”) [1, 2]. В последние годы особенно интенсивно ведется поиск соединений, обладающих люминесценцией именно в синей области спектра, поскольку до сих пор не найдены соединения, в полной мере удовлетворяющие требованиям, предъявляемым к электролюминесцентным (ЭЛ) материалам: узкая полоса испускания, высокая яркость свечения и эффективность фотолюминесценции, фото- и термостабильность [3]. Задача поиска новых соединений с требуемыми для ЭЛ-материала свойствами остается акту-

альной. В настоящее время известны две основные группы соединений, пленки которых используются в ЭЛУ как “синие” светоэмиссионные слои, – органические сопряженные полимеры и сопряженные органические молекулы [1]. Общеизвестны два основных направления модифицирования люминесцентных характеристик сопряженных органических молекул («малых» молекул): введение в их состав различных функциональных групп [4] и комплексообразование с *s*-, *p*-, *d*-элементами (Al, Be, Zn) [1, 2]. Комплексообразование с люминесцентно неактивными элементами влияет на положение и ширину линии испускания органических молекул, обладающих флуоресценцией [3, 5], и способствует увеличению их термической устойчивости. В качестве объектов исследования мы выбрали бензодиоксановые β -аминокетоны (I–IV) и



R = C₂H₅ (I), CH(CH₃)₂ (II),
C₃H₇ (III), C₆H₅ (IV)



R = C₃H₇, R₁ = тиенил (V)
R = CH(CH₃)₂, R₁ = тиенил (VI)
R = C₃H₇, R₁ = *n*-толил (VII)

Рис. 1. Бензодиоксановые β -аминокетоны (I–IV) и их N-ацилированные производные (V–VII)

их N-ацилированные производные (V–VII), содержащие различные заместители R и R¹ (рис. 1). Цель нашей работы состояла в изучении влияния природы заместителей R и R¹ на спектральные характеристики сопряженных соединений I–VII, а также влияния комплексообразования с трифторацетатом цинка на примере β-аминокетона I на характер спектров и термическую устойчивость комплекса.

Результаты и их обсуждение

Интерес к бензодиоксановым β-аминокетонам как к соединениям, обладающим люминесценцией в синей области спектра, обусловлен тем, что, согласно литературным данным [2], введение в ароматические фрагменты органических молекул алкоксизаместителей может приводить к смещению полос испускания этих соединений в “синюю” область спектра. Ранее [6] мы приводили описание синтеза 6-амино-7-пропионил-1,4-бензодиоксана (I), но его спектральные характеристики не были изучены. В предлагаемой работе мы впервые измерили спектр фотолюминесценции бензодиоксанового β-аминокетона I и обнаружили, что это соединение обладает достаточно яркой люминесценцией в “синей” области спектра (таблица). Для проверки предположения о влиянии этилендиокси фрагмента на фотолюминесцентные свойства β-ами-

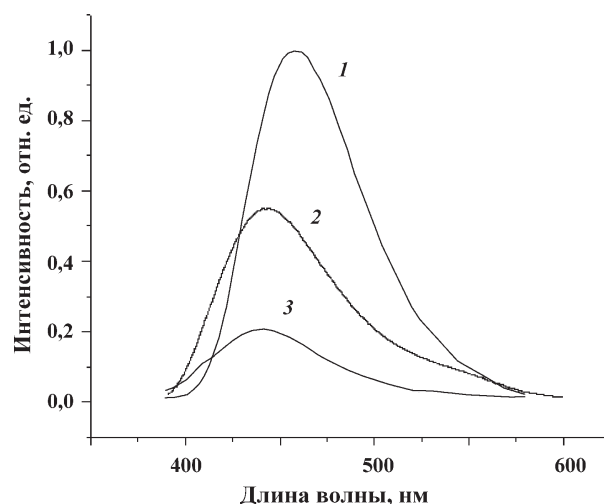


Рис. 2. Фотолюминесцентные спектры веществ: 1 – I, 2 – VII, 3 – VIII

нокетонов был получен спектр фотолюминесценции известного соединения *o*-аминофенилэтилкетона (VIII), отличающегося от I отсутствием этого фрагмента. Было обнаружено, что соединение VIII также обладает способностью к люминесценции, но его полоса испускания смещена на 15 нм в УФ-область спектра по сравнению со спектром вещества I, и ее интенсивность в 5 раз меньше (таблица, рис. 2). Это свидетельствует о целесообразности введения эти-

Спектральные характеристики бензодиоксановых β-аминокетонов (I–IV), их N-ацилированных производных (V–VII) и *o*-аминофенилэтилкетона (VIII); λ_{возб} – длина волны возбуждения, λ_{исп} – длина волны испускания

Вещество	УФ-спектры				Спектры фотолюминесценции		
	λ _{макс1} , нм	A _{макс1}	λ _{макс2} , нм	A _{макс2}	λ _{возб} , нм	λ _{исп} , нм	I, отн. ед.
I	252	1,5	370	0,52	370	456	1
III	252	1,48	370	0,48	370	456	0,91
II	252	1,55	370	0,5	370	456	0,64
IV	–	–	385	0,6	385	470	0,005
V	280	2,56	357	0,72	360	446	0,31
VI	280	2,55	357	0,8	360	446	0,21
VII	273	3	354	0,7	360	443	0,55
VIII	–	–	–	–	370	441	0,21

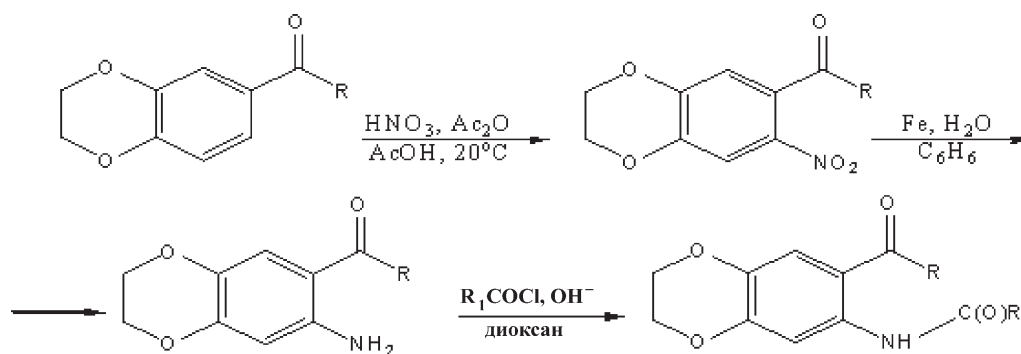


Рис. 3. Схема синтезов бензодиоксановых β -аминокетонов I–IV и их N-ацилированных производных V–VII

лендиокси фрагмента в ароматические β -аминокетоны для получения интенсивной люминесценции в “синей” области спектра.

Для изучения влияния природы заместителей в карбонильной и аминогруппах бензодиоксановых β -аминокетонов на характер спектров их люминесценции нами по схеме [6], приведенной на рис. 3, были синтезированы соединения I–IV, два из которых – с *изо*-пропильным (II) и *н*-пропильным (III) заместителями – не были описаны в литературе. Кроме того, на основе аминокетонов II и III были впервые получены N-ацилированные производные бензодиоксановых β -аминокетонов V–VII, схема синтеза которых показана на рис. 3.

Состав и строение всех синтезированных аминокетонов были подтверждены данными элементного анализа и ЯМР¹H спектроскопии.

В электронных спектрах поглощения соединений I–III проявляются две полосы в УФ-области, при этом характер спектра практически не меняется при переходе от этильного заместителя в карбонильной группе к *изо*-пропильному и *н*-пропильному. При замене алкильных заместителей на фенильный (соединение IV) в спектре исчезает коротковолновая полоса поглощения, а вторая полоса смещается в длинноволновую область. При переходе от аминокетонов I–IV к соединениям V–VII, т.е. при введении ацильной группы в аминогруппу, в спектрах наблюдается сдвиг полос и увеличение оптической плотности растворов (см. таблицу). На рис. 4 в качестве примера показаны спектры поглощения соединений I и VII.

Все полученные соединения обладают люминесценцией в “синей” области спектра, полосы имеют достаточно большую ширину (~75 нм), а их интен-

сивность и положение зависят от природы заместителей R и R¹ (см. таблицу). В ряду соединений I–IV при замене R смещения полосы испускания не происходит, а интенсивность ее убывает (таблица)



Введение заместителя в аминогруппу приводит к смещению полосы испускания в спектрах соединений V–VII в коротковолновую область и сильно уменьшает ее интенсивность по сравнению с соединениями I–IV. При введении серосодержащего заместителя интенсивность уменьшается в большей степени, чем при введении толильного. На рис. 4 показаны УФ-спектры соединений I и VII.

На основании вышеизложенного можно заключить, что наиболее перспективное фотолюминесцентное вещество – аминокетон I, поэтому именно с ним была предпринята попытка изучить влияние комп-

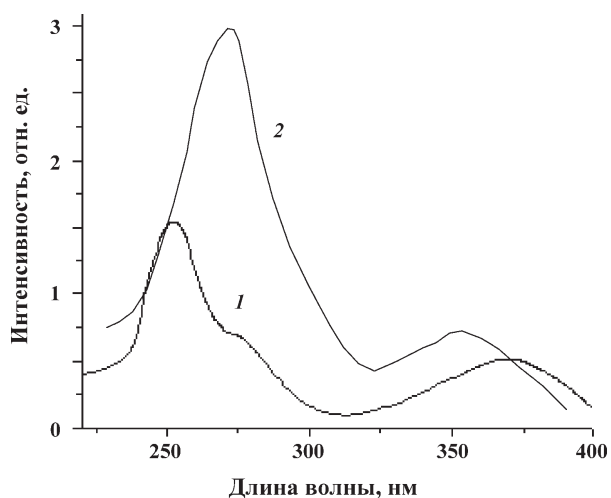


Рис. 4. УФ-спектры соединений I (1) и VII (2)

лексообразования с трифторацетатом цинка на фотолюминесценцию бенздиоксановых β -аминокетонов.

Координационное соединение **IX** мы получили в результате проведенной в хлороформе реакции между $Zn(CF_3COO)_2$ и аминокетоном **I**. Косвенным доказательством того, что осуществилось взаимодействие, можно считать растворение трифторацетата цинка, который в хлороформе заведомо не растворяется. Однако твердый продукт **IX** удается получить только при упаривании раствора досуха (до стеклообразного состояния), что затрудняет его идентификацию. Несмотря на попытки перекристаллизации из разных растворителей, выделить продукт **IX** в кристаллическом состоянии не удалось. Для доказательства факта комплексообразования в растворе был использован метод ПМР. Анализ спектров показал, что в присутствии трифторацетата цинка наблюдаются незначительные сдвиги сигналов протонов бензольного кольца на 0,01 и 0,03 м.д. в сторону слабого поля относительно соответствующих сигналов в спектре вещества **I**, что может быть связано с изменением электроотрицательности одного из заместителей в бензольном кольце. Наиболее вероятно, что координация происходит по аминогруппе, о чем свидетельствует существенное смещение сигналов протонов при аминогруппе субстрата **I**, а это характерно для процесса комплексообразования [7].

Полученный спектр фотолюминесценции цинксодержащего продукта **IX** не отличался от спектра соединения **I** (в пределах погрешности), что указывает на слабое комплексообразование, которое практически не влияет на спектральные характеристики лиганда.

Термогравиметрический анализ в атмосфере азота (рис. 5) показал, что аминокетон **I** обладает достаточно высокой термической устойчивостью (температура начала потери массы $\sim 150^\circ\text{C}$). Комплексообразование практически не повлияло на термическую устойчивость β -аминокетона **I**, но для комплекса **IX** процесс потери массы смещен в область более высокой температуры. Комплексное соединение, полученное при взаимодействии аминокетона **I** с трифторацетатом цинка, представляет собой стеклообразное вещество, способное к образованию тонких аморфных пленок, что необходимо при создании электролюминесцентных устройств.

Экспериментальная часть

Содержание углерода, водорода и азота определяли методом элементного микроанализа на C,H,N-анализаторе кафедры органической химии химического факультета МГУ. Содержание цинка определяли комплексонометрическим титрованием (Трилон Б, pH 5,4; индикатор ксиленоловый оранжевый). Спектры ЯМР¹H были измерены на ЯМР-спектрометре "Varian BXR-400", растворитель $CDCl_3$ или $DMSO-d_6$ (TMS). Спектры поглощения в УФ-области были получены на спектрометре "Shimadzu UV-2201", образцы готовили в виде растворов в хлороформе (концентрация 10^{-4} М). Термический анализ в атмосфере азота выполняли на дериватографе "Q-1500" в интервале температур 20–600 $^\circ\text{C}$, скорость нагрева 10 $^\circ\text{C}/\text{мин}$. Спектры возбуждения и испускания растворов исследуемых соединений в хлороформе (10^{-4} М) записывали на спектрофлуориметре "Shimadzu RF-5301PC". За единицу интенсивности

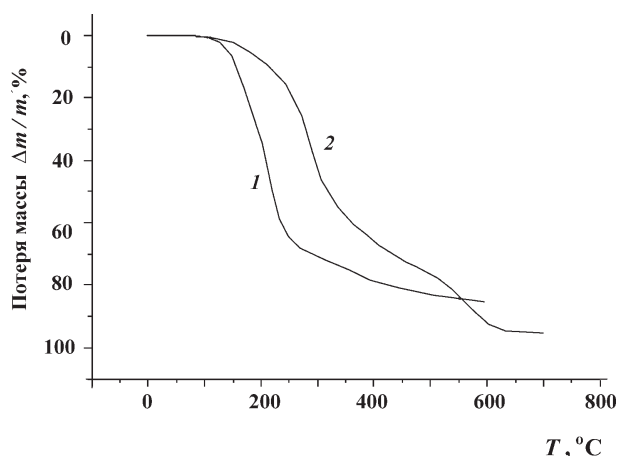


Рис. 5. Термограммы соединений **I** (1) и **IX** (2) в атмосфере азота

люминесценции была принята люминесценция раствора 6-амино-7-пропионил-1,4-бензодиоксана (I) в хлороформе (10^{-4} М) при возбуждении светом с длиной волны $\lambda_{\text{возб}} = 370$ нм.

Синтез бензодиоксановых β -аминокетонов и их N-ацилированных производных

Получение 6-амино-7-ацилбензодиоксанов (I–IV) (общая методика [6]). Суспензию *o*-нитроацилбензодиоксана (3 ммоль) в бензоле (220 мл) нагревали до 75°C и добавляли к ней 50 г порошка восстановленного железа. Реакционную смесь перемешивали при этой температуре в течение 30 мин, затем порционно в течение 3 ч добавляли 21 мл H_2O . Горячий бензольный раствор декантировали, сушили над MgSO_4 , упаривали растворитель и перекристаллизовывали полученный остаток из этилового спирта.

6-Амино-7-пропионил-1,4-бензодиоксан (I). Выход 78%. $T_{\text{пл}} = 91\text{--}92^\circ\text{C}$ [6]. Спектр ЯМР ^1H (δ , м.д.): 1,14 (т., 3H, CH_2CH_3); 2,92 (кв., 2H, CH_2CH_3); 4,24 (с., 4H, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}$); 5,06 (уш.с., 2H, NH_2); 6,23 (с., 1H, H^5); 7,29 (с., 1H, H^8).

6-Амино-7-(α -метилпропионил)-1,4-бензодиоксан (II). Выход 74%. $T_{\text{пл}} = 114\text{--}115^\circ\text{C}$. Спектр ЯМР ^1H (δ , м.д.): 1,05 (д., 6H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$); 3,47, (сп., 1H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$); 4,15 (м, 2H) и 4,25 (м, 2H, $\text{OCH}_2\text{C}-\text{H}_2\text{O}$); 6,23 (с., 1H, H^5); 6,82 (уш.с., 2H, NH_2); 7,25 (с., 1H, H^8). Найдено (%): C (64,91); H (6,72); N (6,11). $\text{C}_{12}\text{H}_{15}\text{NO}_3$. Вычислено (%): C (65,14); H (6,83); N (6,33).

6-Амино-7-бутироил-1,4-бензодиоксан (III). Выход 72%. $T_{\text{пл}} = 65\text{--}66^\circ\text{C}$. Спектр ЯМР ^1H (δ , м.д.): 0,99 (т., 3H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$); 1,71 (м., 2H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$); 2,79 (т., 2H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$); 4,18 (м., 2H) и 4,25 (м., 2H, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}$); 5,88 (уш.с., 2H, NH_2); 6,09 (с., 1H, H^5); 7,22 (с., 1H, H^8). Найдено (%): C (64,78); H (6,69); N (6,12). $\text{C}_{12}\text{H}_{15}\text{NO}_3$. Вычислено (%): C (65,14); H (6,83); N (6,33).

6-Амино-7-бензоил-1,4-бензодиоксан (IV). Выход 86%, $T_{\text{пл}} = 134\text{--}135^\circ\text{C}$ [6]. Спектр ЯМР ^1H ($\text{DMSO}-d_6$, δ , м.д.): 4,11 (м., 2H) и 4,25 (м., 2H, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}$); 6,34 (с., 1H, H^5); 6,69 (с., 1H, H^8); 6,88 (уш.с., 2H, NH_2); 7,47 (м., 4H) и 7,54 (м., 1H, C_6H_5).

Синтез N-ацилированных производных V–VII (общая методика)

К раствору 6-амино-7-ацилбензодиоксанов II или III (1 ммоль) в диоксане (30 мл) постепенно до-

бавляли эквимольные количества хлорангидрида соответствующей карбоновой кислоты и NaOH (3 М водный раствор). После перемешивания в течение 30 мин реакционную смесь выливали в 200 мл воды, отфильтровывали выпавшие кристаллы, промывали их водой и перекристаллизовывали из этилового спирта.

6-Бутироил -7-(2-тиенил)амино-1,4-бензодиоксан (V). Выход 87%. $T_{\text{пл}} = 188\text{--}189^\circ\text{C}$. Спектр ЯМР ^1H (δ , м.д.): 1,01 (т., 3H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$); 1,79 (м., 2H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$); 2,91 (т., 2H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 4,28 (м., 2H) и 4,37 (м., 2H, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}$); 7,12 (т., 1H, H^3); 7,48 (с., 1H, H^5); 7,53 (д., 1H, H^4); 7,82 (д., 1H, H^5); 8,45 (с., 1H, H^8); 12,75 (с., 1H, NH). Найдено (%): C (61,30); H (5,03); N (4,06). $\text{C}_{17}\text{H}_{17}\text{NO}_4\text{S}$. Вычислено (%): C (61,61); H (5,17); N (4,23).

6-(α -Метилпропионил) -7-(2-тиенил)амино-1,4-бензодиоксан (VI). Выход 91%. $T_{\text{пл}} = 152\text{--}153^\circ\text{C}$. Спектр ЯМР ^1H (δ , м.д.): 1,07 (д., 6H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$); 3,35 (сп., 1H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$); 4,15 (м., 2H) и 4,20 (м., 2H, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}$); 7,27 (д., 1H, H^3); 7,62 (с., 1H, H^5); 7,77 (д., 1H, H^4); 7,90 (д., 1H, H^5); 8,15 (с., 1H, H^8); 12,48 (с., 1H, NH). Найдено (%): C (61,28); H (5,01); N (4,02). $\text{C}_{17}\text{H}_{17}\text{NO}_4\text{S}$. Вычислено (%): C (61,61); H (5,17); N (4,23).

6-Бутироил-7-(4-метилбензоиламино)-1,4-бензодиоксан (VII). Выход 92%. $T_{\text{пл}} = 198\text{--}199^\circ\text{C}$. Спектр ЯМР ^1H (δ , м.д.): 1,03 (т., 3H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$); 1,74 (м., 2H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$); 2,97 (т., 2H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$); 4,29 (м., 2H) и 4,39 (м., 2H, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}$); 7,31 (д., 2H, H^3 и H^5); 7,50 (с., 1H, H^8); 7,86 (д., 2H, H^2 и H^6); 8,41 (с., 1H, H^5); 12,60 (с., 1H, NH). Найдено (%): C (70,34); H (6,03); N (3,98). $\text{C}_{20}\text{H}_{21}\text{NO}_4$. Вычислено (%): C (70,78); H (6,24); N (4,13).

Гидратированный трифторацетат цинка синтезирован из карбоната цинка по методике [3]. Безводный $\text{Zn}(\text{CF}_3\text{COO})_2$ получен в виде белых кристаллов после выдерживания гидратированного препарата в вакууме (0,01 мм рт. ст.) при температуре 100°C в течение 2 ч. Найдено (%): Zn (22,4). $\text{ZnC}_4\text{F}_6\text{O}_4$. Вычислено (%): Zn (22,44). Данные ИК-спектроскопии подтвердили отсутствие воды в полученной соли (отсутствие полос поглощения в области $3200\text{--}3600$ cm^{-1}).

Синтез комплекса $\text{Zn}(\text{CF}_3\text{COO})_2$ и 6-амино-7-пропионил-1,4-бензодиоксана (IX)

К раствору I (1 ммоль) в хлороформе (10 мл) добавляли эквимольное количество взвеси трифторацетата цинка в хлороформе (5 мл), перемешивали реак-

ционную смесь в течение 3 ч до образования прозрачного раствора и оставляли ее на воздухе для испарения растворителя. Полученный стеклообразный продукт был охарактеризован методом спектроско-

пии ЯМР ^1H . Спектр ЯМР ^1H (δ , м.д.): 1,16 (т., 3H, CH_3); 2,91 (м., 2H, CH_2CH_3); 4,23 (м., 2H) и 4,30 (м., 2H, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}$); 6,44 (с., 1H, H^5); 6,82, (уш.с., 2H, NH_2); 7,35 (с., 1H, H^8).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Wang S. // *Coord. Chem. Rev.* 2001. **215**. N 1. P. 79.
2. Chen C.H., Shi J. // *Coord. Chem. Rev.* 1998. **171**. N 1. P. 161.
3. Yang W., Schmider H., Wu Q., Zhang Y., Wang S. // *Inorg. Chem.* 2000. **39**. N 11. P. 2397.
4. Perez-Bolivar C., Montes V.A., Anzenbacher P. // *Inorg. Chem.* 2006. **45**. N 24. P. 9610.
5. Evans R.C., Douglas P., Winscom C.J. // *Coord. Chem. Rev.* 2006. **250**. N 15–16. P. 2093.
6. Мочалов С.С., Косынкин Д.В., Юдин И.Д., Атанов В.Н., Шабаров Ю.С., Зефиоров Н.С. // *ХГС*. 1994. № 5. С. 601.
7. Lee-Thorp J.A., Rueede J.E., Thornton D.A. // *J. Mol. Struct.* 1978. **50**. N 1. P. 65.

Поступила в редакцию 07.09.08

SYNTHESIS AND PHOTOLUMINESCENT PROPERTIES OF β -AMINOKETONES, CONTAINING BENZODIOXANE FRAGMENT

A.E. Muralev, S.S. Mochalov, Yu. A. Barbalat, N.P. Kuzmina

(Division of Organic Chemistry)

A number of β -aminoketones, containing benzodioxane fragment and different substituents in carbonyl and amino groups, were synthesized and their photoluminescent spectra were obtained. Shown that the insertion of ethylenedioxy fragment into aromatic β -aminoketone resulted in the increase of photoluminescence efficacy. Photoluminescent characteristics of β -aminoketones (I–IV) depend on the nature of substituents in carbonyl group and decrease in the row $\text{C}_2\text{H}_5 > \text{C}_3\text{H}_7 > \text{CH}(\text{CH}_3)_2 > \text{C}_6\text{H}_5$. The insertion of substituent into aminogroup leads to the decrease of photoluminescence efficacy.

Key words: benzodioxane β -aminoketone, synthesis, photoluminescence.

Сведения об авторах: Муралев Алексей Евгеньевич – аспирант химического факультета МГУ (muralev@mail.ru); Мочалов Сергей Сергеевич – профессор химического факультета МГУ, докт. хим. наук (ssmikh@org.chem.msu.ru); Барбалат Юрий Александрович – доцент химического факультета МГУ, докт. хим. наук (barbalat@analyt.chem.msu.ru); Кузьмина Наталия Петровна – глав. науч. сотр., профессор, докт. хим. наук (kuzmina@inorg.chem.msu.ru).