РАЗДЕЛ V. ХИМИЯ

Башков Н.Е.

Разработка эффективного способа синтеза конденсированных азагетероциклов – полупродуктов для органических светодиодов

Ярославский государственный университет им. П.Г. Демидова
(Россия, Ярославль)

doi: 10.18411/lj-11-2020-37

idsp: lj-11-2020-37

Аннотация

В статье описывается способ синтеза, основанный на восстановительной внутримолекулярной циклизации солей N-(2-нитроарил)пиридиния, в результате которого были получены конденсированные гетероциклические структуры, содержащие активные флуорофоры.

Ключевые слова: восстановительная внутримолекулярная циклизация, пиридин, галогеннитроарены, соли N-(2-нитроарил)пиридиния, пиридо[1,2-a]бензимидазол.

Abstract

The article describes a synthesis method based on reductive intramolecular cyclization of N-(2-nitroaryl)pyridinium salts, as a result of which were obtained condensed heterocyclic structures containing active fluorophores.

Keywords: reductive intramolecular cyclization, pyridine, halogenated nitroarenes, N-(2-nitroaryl)pyridinium salts, pyrido[1,2-a] benzimidazole.

В настоящее время актуальной проблемой является поиск и синтез новых веществ в целях создания современных материалов для телекоммуникационных устройств и микроэлектроники. Применение органических светоиспускающих диодов вместо классических неорганических полупроводников позволяет создавать новые высокоэффективные системы освещения. Это достигается благодаря возможности их использования в гибких подложках, легкости изменения цвета [1, 2]. Однако, известные органические светоиспускающие диоды имеют ряд недостатков, таких как недостаточная окислительная и термическая стабильность, малое время работы устройств на их основе.

Одним из перспективных классов соединений в данной области являются конденсированные производные бензимидазола - пиридо[1,2-a]бензимидазолы. Это обусловлено тем, что они обладают повышенной стабильностью к окислению на воздухе, высоким квантовым выходом, способностью образования тонких прочных пленок, необходимых при создании эмиссионного слоя [3]. Наличие данных свойств способно устранить недостатки существующих светоиспускающих диодов.

Рис. 1. Известные производные пиридо[1,2-a]бензимидазола, обладающие флуоресцентными свойствами

В литературе описано большое количество методик синтеза данных соединений, но имеющиеся недостатки, такие как применение дорогих реагентов, высокие температуры процессов, низкая селективность и малый выход конечных продуктов, не позволяют использовать известные методологии для создания промышленных технологий их производства [4, 5].

Наиболее перспективным способом получения замещенных пиридо[1,2-а]бензимидазолов является восстановительная циклизация солей N-(2-нитроарил)пиридиния [6-8]. Применение данной каскадной реакции позволяет сократить число стадий синтеза, что снижает себестоимость процесса.

Использование бифункциональных субстратов дает возможность на основе одного исходного соединения получать несколько продуктов реакции. Поэтому в данной работе для получения пиридо[1,2-а]бензимидазолов был использован 2,4-динитро-1,5-дихлорбензол (**1**).

Первой стадией стало получение N-(2-нитроарилзамещённых) пиридиниевых солей. В результате синтеза, проводимого при температуре 20 °С в течение 2 ч, в соотношении (**1**):(**2**) = 1:3, была получена смесь продуктов 1-(5-хлор-2,4-динитрофенил)пиридиния (**3**) и дихлорид 1,1'-(4,6-динитро-1,3-фенилен)бис(пиридиния) (**4**) серо-розового цвета (Схема 1). Разделение данной смеси проводили путем перекристаллизации в изопропиловом спирте, в котором соединение (**4**) растворялось хуже (**3**). Индивидуальные вещества были идентифицированы методом ЯМР ¹H-спектроскопии и масс-спектрометрии.

Схема 1

В целях повышения селективности реакцию проводили при соотношении реагентов (**1**):(**2**)=1:5, увеличивая время процесса. В итоге, при перемешивании в течение 12 ч, была получена соль (**4**), содержащая небольшую примесь соединения (**3**), от которого избавлялись путём кристаллизации в спирте. Таким образом, варьируя условия кватернизации при взаимодействии 1,5-дихлор-2,4-динитробензола с пиридином, возможно образование двух различных продуктов (**3-4**), что расширяет синтетический потенциал данной реакции.

На второй стадии в результате восстановительной внутримолекулярной циклизации соединения (**3**) был получен 8-хлор-7-нитропиридо[1,2-а]бензимидазол (**5**) с выходом 57% (Схема 2). Реакцию проводили с двуххлористым оловом 2-водным в смеси растворителей i-PrOH:4% HCl, взятых в соотношении 1:1 при 30 °С в течение 15 минут.

Идентификацию структуры осуществили с помощью ЯМР ¹H-спектроскопии (рис. 2), ЯМР ¹³C-спектроскопии и масс-спектрометрии высокого и единичного разрешения.

Схема 2

Рис. 2. ^1H -ЯМР-спектр 8-хлор-7-нитропиридо[1,2-а]бензимидазола

Наличие в ЯМР ^1H -спектре соединения (**5**) четырех сигналов протонов пиридинового кольца в области 7.15 м.д., 7.69 м.д., 7.77 м.д., 9.18 м.д. свидетельствует об образовании связи $\text{C}=\text{N}$ в ходе восстановительной внутримолекулярной циклизации, а наличие сигналов протонов конденсированного бензольного кольца H^6 и H^9 при 8.56 м.д. и 8.84 м.д. - об успешном протекании процесса без задействования нитрогруппы в положении 7.

При использовании соединения (**4**) синтез проводился с 7.7 кратным избытком восстанавливающего реагента в аналогичных условиях. В результате был выделен чистый продукт 4а,5b,10,12-тетрааза[2,1-б]инденофлуорен (**6**) с выходом 81% (Схема 3).

Схема 3

Идентификацию структуры осуществили с помощью ЯМР ^1H -спектроскопии (рис. 3).

Рис. 3. ^1H -ЯМР спектр 4а,5b,10,12-тетраазаиндено[2,1-б]флуорена

В ЯМР ^1H -спектре соединения (**6**) присутствуют 6 сигналов от 10 протонов, при этом сигналы протонов пиридиновых колец ($\text{H}^{1,11}$, $\text{H}^{2,10}$, $\text{H}^{3,9}$, $\text{H}^{4,8}$) имеют удвоенную интенсивность, что обуславливается симметрией молекулы.

Преимущество нового способа синтеза, перед ранее известными, состоит в снижении стоимости синтеза, сокращении времени и температуры проведения процесса, повышении чистоты и выхода продукта. Это стало возможным благодаря использованию в качестве исходных реагентов более доступных соединений – пиридина и 1,5-дихлор-2,4-динитробензола.

1. Ho S., Liu Y., Chen F. So. Review of recent progress in multilayer solution-processed organic light-emitting diodes // J. Photon. Energy. – 2015. – V.5. – P. 1-18.
2. Murawski C., Leo K., Gather M.C. Efficiency Roll-Off in Organic Light-Emitting Diodes // Adv. Mater. – 2013. – V.25, is. 47. – P. 6801-6827.
3. Gong W., Gao P., Li G., Mehdi H., Ning G., Yu J. Construction of fluorescence-tunable pyrido-fused benzimidazoles via direct intramolecular C–H amination under transition-metal-free conditions // RSC Adv. – 2014. – V.4, is. 93. – P. 51268–51271.
4. Barolo S.M., Wang Y., Rossi R.A., Cuny G.D. Synthesis of pyrido[1,2-*a*]benzimidazoles by photo-stimulated C–N bond formation via SRN1 reactions // Tetrahedron. – 2013. – V.69, is. 26. – pp. 5487-5494.
5. He Y., Huang J., Liang D., Liu L., Zhu Q. C–H cycloamination of N-aryl-2-aminopyridines and N-arylamidines catalyzed by an in situ generated hypervalent iodine(III) reagent // Chem. Commun. – 2013. – V.49, is. 66. – pp. 7352-7354.
6. Бегунов Р.С., Соколов А.А., Филимонов С.И. Синтез хиноидных производных бензаннелированных гетероциклов с узловым атомом азота // Журнал органической химии. – 2020. – Т. 56, №8. – с. 1222-1232.
7. Бегунов Р.С., Соколов А.А., Громова Д.А. Удобный способ синтеза полициклических конденсированных производных бензимидазола с узловым атомом азота // Журнал органической химии. – 2018. – Т. 54, №5. – с. 743-746.
8. Бегунов Р.С., Соколов А.А. Реакция восстановительной внутримолекулярной гетероциклизации хлоридов N-(2-нитроарил)пиридиния солями металлов переменной валентности // Журнал органической химии. – 2014. – Т. 50, №8. – с. 1234-1236.

Вотина А.С., Беляева А.Д.

Эффективный синтез 1,2,3,4-тетрагидропиридо[1,2-*a*]бензимидазолов

Ярославский государственный университет им П.Г. Демидова
(Россия, Ярославль)

doi: 10.18411/lj-11-2020-38

idsp: ljjournal-11-2020-38

Аннотация

Предложен эффективный способ формирования гетероциклического ядра биологически активных соединений широкого спектра действия в ходе реакции восстановительной гетероциклизации *орто*-нитро-*трет*-анилинов. Сделано предположение о структуре интермедиата данного процесса. Установлены наиболее подходящие условия проведения реакции, позволяющие получать химически чистые 1,2,3,4-тетрагидропиридо[1,2-*a*]бензимидазолы с высоким выходом.

Ключевые слова: внутримолекулярная восстановительная гетероциклизация, каскадный синтез, гетероциклизации *орто*-нитро-*трет*-анилины, 1,2,3,4-тетрагидропиридо[1,2-*a*]бензимидазолы

Abstract

An effective method for the formation of a heterocyclic nucleus of biologically active compounds of a wide spectrum of activity in the course of the reaction of reductive heterocyclization of *ortho*-nitro-*tert*-anilines has been proposed. An assumption was made about the structure of the intermediate of this process. The most suitable reaction conditions