СИНТЕЗ 2,2' – ДИ-1,3-ДИАЗАПИРЕНОВ

© М. Х. Магомадова¹, А. В. Аксенов², М. Х. Магомадова¹,

Р. А-В. Турлуев¹, Э. У. Идрисова¹

¹ГГНТУ им. акад. М. Д. Миллионщикова, Грозный, Россия

²СКФУ, Ставрополь, Россия

Разработан новый метод получения 1,3-диазапиренов посредством *пери*-аннелирования перимидинов 1,3-дикарбонильными соединениями. Показано, что такой метод обладает рядом преимуществ по сравнению с описанным ранее методом Пожарского-Боровлева, использующим халконы в качестве электрофильных компонентов и требующим окислительной ароматизации частично гидрированных промежуточных продуктов. Кроме того, показано, что новый метод отлично применим для эффективного двукратного *пери*-аннелирования биперимидинов 1,3-дикарбонильными соединениями с целью получения 2,2' – би-1,3-диазапиренов. Строение 2,2' – ди-1,3-диазапиренов подтверждено с помощью масс-спектрометрии высокого разрешения, ¹H и ¹³C ЯМР спектроскопии. В том числе, для этого использовались и двумерные методы HSQC¹H-¹³C и HMBC¹H-¹³C. Элементный состав соединений определяли при помощи масс-спектрометрии высокого разрешения.

Ключевые слова: Синтез, *пери*-аннелирование, протонирование, электрофильное алкилирование.

Наблюдаемый в последнее десятилетие повышенный интерес к химии органических полисопряжённых структур связан в первую очередь с огромным потенциалом использования этих соединений в электронике и оптоэлектронике [1-3]. В частности, растёт интерес к азотистым аналогам пиренов, которые в силу особенностей строения кристаллической решётки и благодаря необычно низкому окислительно-восстановительному потенциалу представляются весьма перспективными материалами для производства органических полупроводниковых устройств: светодиодов, полевых транзисторов и фотоэлементов [4, 5]. Кроме того, пристальное внимание, уделяемое полиазапиренам, связано с потенциалом их использования в качестве интеркаляторов ДНК [6], возможностью конструирования на их основе так называемых молекулярных устройств, а также их применением в координационной и супрамолекулярной химии [8, 9].

В течение ряда лет в нашей лаборатории изучались способы получения тетрациклических конденсированных гетаренов посред-

ством *пери*-аннелирования карбоциклического или гетероциклического ядра к 1Н-перимидинам. В частности, были получены предварительные результаты по синтезу 1,3-диазапиренов в реакции 1Н-перимидинов с 1,3-дикарбонильными соединениями в полифосфорной (ПФК, РРА) или серной кислоте. В рамках данной работы мы приводим полный отчёт по этой трансформации.

Окислительное *пери*-аннелирование перимидинов **1** халконами **4** в 80% ПФК ранее изучалось Пожарским и Боровлевым, которые показали, что в ходе данной реакции в мягких условиях образовывались соответствующие диазапирены **5** [12]. Теми же авторами сообщалось, что для взаимодействия 1Н-перимидина (**1a**) с ацетилацетоном (**6a**) требуется нагревание до температур выше 100°C. При этом единственным продуктом, выделенным с низким выходом, оказался 4-ацетилперимидин **7**, а об образовании диазапиренов в данных условиях не упоминалось [13] (схема 1).

Хорошо известно, что концентрация P₂O₅ в полифосфорной кислоте в значительной мере влияет на кислотность среды и её ангидридную

Схема 1

активность, что, в свою очередь, не может не отразиться на эффективности катализируемых кислотами конденсаций, включающих стадию дегидратирования. Принимая это во внимание, мы решили сравнить протекание реакции между 1Н-перимидином (**1a**) и ацетилацетоном (**6a**) в среде 80 и 86% ПФК, отвечающих составам соответственно дифосфорной ($\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$) и пентафосфорной ($\text{H}_5\text{P}_5\text{O}_{16}$) кислот.

В отличие от результатов, полученных Пожарским и Боровлевым, мы обнаружили, что в 80% ПФК (метод А) эффективное взаимодействие этих соединений осуществляется уже при 70-75°C, при этом, наряду с кетоном **7** (11%), также образуется 1,3-дизапирен **5a** (71%). Проведение реакции в 86% ПФК при

той же температуре привело к ухудшению выхода дизапирена **5a** (22%), в то время как выход кетона **7** составил 26%. Таким образом, очевидно, что увеличение концентрации P_2O_5 способствует ретроконденсации Кляйзена 1,3-дикетона **6a** с образованием фосфорилированного эквивалента карбоновой кислоты и последующим ацилированием им гетероцикла **1a**. Мы предположили, что снижение концентрации фосфорного ангидрида поможет избежать этих нежелательных процессов. Действительно, было обнаружено, что проведение реакции между соединениями **1a** и **6a** в безводной ортофосфорной кислоте (H_3PO_4) или даже в более дешёвой 70% водной серной кислоте (метод В) позволяет полностью подавить про-

Схема 2

Схема 3

цесс ацилирования и получить диазапирен **5a** в чистом виде с выходом 82%. Оптимизированные условия реакции использовались для получения замещённых 1,3-диазапиренов, причём во всех случаях выходы продуктов реакции по методу В были выше, чем по методу А (схема 2).

Предполагаемый механизм реакции включает изначальное протонирование дикарбонильного соединения **6** с последующим электрофильным алкилированием субстрата **8** по пери-положению ароматического ядра. Повторное протонирование карбонильной группы в образовавшемся интермедиате **10** вызывает внутримолекулярное электрофильное алкилирование с образованием диола **11**. Дегидратация последнего в кислой среде приводит к получению перимидинодиазапирена **12**. Аннелирование второго кольца, протекающее аналогичным образом, и даёт в итоге бидиазапирен **9** (схема 3).

Особо следует отметить, что попытка проведения двукратного пери-аннелирования соединения **8** по методике Пожарского-Боровлева не оказалась столь эффективной, как этого следовало ожидать. При использовании халконов **4a-c** в качестве электрофильных компонентов протекает частичное расщепление связи С

(2) – С (2'), сопровождаемое образованием, наряду с линейными димерами **9**, значительных количеств мономерных 1,3-диазапиренов **5a-c** (схема 4).

Мы предполагаем, что это необычное расщепление димера может протекать по завершении процесса пери-аннелирования, конкурируя со стадией окислительной ароматизации образовавшегося полупродукта **13** в дипирен **9**. Механизм этой трансформации может включать две последовательности протонирования – депротонирования **13** → **14** → **15**. Следующий за этим гетеролитический разрыв связи С (2) – С (2') завершается образованием одного эквивалента мономера **5** и одного эквивалента частично гидрированного аналога **16**. Наконец, в ходе окислительной ароматизации последнего образуется второй эквивалент диазапирена **3**. Ключевой стадией превращения соединения **15**, вероятно, является 1,2-сдвиг. В качестве дегидрирующего реагента для ароматизации может выступать исходный халкон. Хотя прямого подтверждения действия данного механизма в настоящее время у нас нет, он не противоречит ни одному из экспериментальных наблюдений, в частности тому, что обсуждаемый разрыв связи происходит только при использовании халконов, когда в процессе

Схема 4

аннелирования образуются частично гидрированные полупродукты, далее претерпевающие ароматизацию. Напротив, при использовании 1,3-дикарбонильных соединений в качестве электрофилов стадии окислительной ароматизации не требуется, поскольку сразу получается ароматический продукт **9**. Соответственно, разрыва связи C (2) – C (2') при этом не наблюдается (схема 5).

Таким образом, нами разработан новый метод получения 1,3-дизапириенов посредством пери-аннелирования перимидинов 1,3-дикарбонильными соединениями. Показано, что такой метод обладает рядом преимуществ по

сравнению с описанным ранее методом Пожарского-Боровлева, использующим халконы в качестве электрофильных компонентов и требующим окислительной ароматизации частично гидрированных промежуточных продуктов. Кроме того, показано, что новый метод отлично применим для эффективного двукратного пери-аннелирования биперимидинов 1,3-дикарбонильными соединениями с целью получения 2,2' – би-1,3-дизапириенов.

Строение 2,2' – ди-1,3-дизапириенов **9a-e** подтверждено с помощью масс-спектрометрии высокого разрешения, ^1H и ^{13}C ЯМР спектроскопии (таблица 1). В том числе для этого исполь-

Схема 5

Таблица 1 – ЯМР спектры 2,2, – ди – 1,3-диазапиренов 9а-е

В-во	Структура	Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3)/ Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3)
9a		3.05 (12H, s, 4CH ₃); 7.95 (2H, s, H-7,7'); 8.29 (4H, d, J = 9.5, H-4,4',10,10'); 8.85 (4H, d, J = 9.5, H-5,5',9,9').
		19.6 (4C); 123.4 (4C); 125.5 (2C); 126.5 (4C); 132.4 (2C); 135.6 (4C); 137.9 (2C); 145.5 (4C); 153.6 (4C); 156.6 (2C).
9b		3.14 (6H, s, 2CH ₃); 7.54-7.71 (10H, m, H Ph); 8.11 (2H, s, H-7,7'); 8.26 (2H, d, J = 9.4, H-4,4'); 8.41 (2H, d, J = 9.4, H-10,10'); 8.72 (2H, d, J = 9.4, H-5,5'); 8.93 (2H, d, J = 9.4, H-9,9').
		19.2 (2C); 125.2 (2C); 126.1 (2C); 127.2 (2C); 128.3 (2C); 129.0 (2C); 129.1 (2C); 129.2 (4C); 129.5 (2C); 130.4 (4C); 130.7 (2C); 132.2 (2C); 134.2 (2C); 134.3 (2C); 136.1 (2C); 138.6 (2C); 152.2 (2C); 153.3 (2C); 156.5 (2C).
9c		7.54-7.74 (20H, m, H Ph); 8.39 (2H, s, H-7,7'); 8.57 (4H, d, J = 9.4, H-4,4',10,10'); 9.02 (4H, d, J = 9.4, H-5,5',9,9').
		126.3 (2C); 128.2 (4C); 128.7 (4C); 129.2 (4C); 129.3 (8C); 129.7 (8C); 130.8 (4C); 132.5 (2C); 134.7 (4C); 136.4 (2C); 138.7 (4C); 153.3 (4C); 156.9 (2C).
9d		3.92 (12H, s, 4OCH ₃); 7.16 (8H, d, J = 7.8, H-3,5 Ar); 7.65 (8H, d, J = 7.8, H-2,6 Ar); 8.31 (2H, s, H-7,7'); 8.52 (4H, d, J = 9.2, H-5,5',9,9'); 8.93 (4H, d, J = 9.2, H-4,4',10,10').
		55.4 (4C); 126.1 (2C); 126.8 (4C); 127.9 (4C); 128.1 (8C); 129.2 (4C); 129.4 (8C); 130.6 (4C); 131.9 (2C); 134.8 (4C); 137.3 (2C); 138.6 (4C); 154.1 (4C); 156.8 (2C).
9e		7.54-7.74 (10H, m, H Ph); 8.21 (2H, d, J = 7.7, H-7,7'); 8.42 (2H, d, J = 9.4, H-4,4'); 8.47 (2H, d, J = 7.7, H-8,8'); 8.58 (2H, d, J = 9.4, H-10,10'); 8.86 (2H, d, J = 9.4, H-5,5'); 9.08 (2H, d, J = 9.4, H-9,9').
		126.3 (2C); 127.1 (2C); 128.2 (2C); 128.7 (2C); 129.1 (2C); 129.2 (2C); 129.3 (4C); 129.4 (4C); 129.5 (2C); 130.8 (2C); 132.5 (2C); 134.2 (2C); 134.7 (2C); 136.4 (2C); 138.7 (2C); 152.4 (2C); 153.3 (2C); 156.9 (2C).

зовались и двумерные методы HSQCE¹H-¹³C и HMBC¹H-¹³C. Элементный состав соединений определяли при помощи масс-спектрометрии высокого разрешения (таблица 2).

Таблица 2 – Точки плавления, данные масс-спектрометрии высокого разрешения и выход 2,2' – ди-1,3-дизапириенов 9a-e

В-во	Т. пл., °C	m/z [M+H] ⁺ найденно/ вычислено	Брутто формула	Выход (%)
9a	>300 (AcOEt)	463.1918 463.1917	C ₃₂ H ₂₂ N ₄	71
9b	>300 (AcOEt)	587.2226 587.2230	C ₄₂ H ₂₆ N ₄	63
9c	>300 (AcOEt)	711.2545 711.2543	C ₅₂ H ₃₀ N ₄	76
9d	>300 (AcOEt)	853.2782* 853.2785	C ₅₆ H ₃₈ N ₄ O ₄	64
9e	>300 (AcOEt)	559.1918 559.1917	C ₄₀ H ₂₂ N ₄	58

ЛИТЕРАТУРА

1. Anthony J. E. The Larger Acenes: Versatile Organic Semiconductors. // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2008. Vol. 47. P. 452.
2. Balzani V., Credi A., Langford S. J., Raymo F. M., Stoddart J. F., and Venturi M. Constructing Molecular Machinery: A Chemically-Switchable [2] Catenane. // *J. Am. Chem. Soc.* 2000. Vol. 122. P. 3542.
3. Geib S., Martens S. C., Zschieschang U., Lombeck F., Wadepohl H., Klauk H., and Gade L. H. Synthesis of Tetraphenyl-Substituted [12] Cycloparaphenylene: Toward a Rationally Designed Ultrashort Carbon Nanotube // *J. Org. Chem.* 2012. Vol. 77. P. 6107.
4. Martens S. C., Zschieschang U., Wadepohl H., Klauk H., and Gade L. H. Tetrachlorinated Tetraazaperopyrenes (TAPPs): Highly Fluorescent Dyes and Semiconductors for Air-Stable Organic n-Channel Transistors and Complementary Circuits // *Chem.-Eur. J.* 2012. Vol. 18. P. 3498.
5. Piantanida I., Tomić V., and Zinić M. 4,9-Diazapyrenium cations. Synthesis, physico-chemical properties and binding of nucleotides in water // *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2.* 2000. P. 375.
6. Stang P. J., Cao D. H., Saito S., and Arif A. M., Self-Assembly of Cationic, Tetranuclear, Pt (II) and Pd (II) Macrocyclic Squares. X-ray Crystal Structure of [Pt²⁺ (dppp) (4,4' – bipyridyl). cntdot. ₂-OSO₂CF₃]₄. // *J. Am. Chem. Soc.* 1995. Vol. 117. P. 6273.
7. Stang P. J., Olenyuk B., Fan J., and Arif A. M. Combining Ferrocenes and Molecular Squares: Self-Assembly of Heterobimetallic Macrocyclic Squares Incorporating Mixed Transition Metal Systems and a Main Group Element. Single-Crystal X-ray Structure of [Pt (dppf) (H₂O)₂] [OTf]₂. // *Organometallics.* 1996. Vol. 15. P. 904.
8. Thompson B. C. and Fréchet J. M. J. Polymer – Fullerene Composite Solar Cells // *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2008. Vol. 47. P. 58.
9. Wang C., Dong H., Liu W. Hu, Y., and Zhu D. Semiconducting π -Conjugated Systems in Field-Effect Transistors: A Material Odyssey of Organic Electronics // *Chem. Rev.*, 2012. Vol. 112. P. 2208.
10. Аксенов А. В., Магомадова М. Х., Лобач Д. А., Аксенова И. В., Маликова И. В., Рубин М. перу-Аннелирование перимидинов в реакции с 1,3-дикарбонильными соединениями // *ХГС.* 2014. №9. С. 1408.

11. Аксенов А.В., Аксенова И.В., Применение рециклизации 1,3,5-триазинов в органическом синтезе // ХГС. 2009. С. 167 (обзор).
12. Аксенов А.В., Боровлев И.В., Аксенова И.В., Лобач Д.А., Ляховненко А.С. Новые подходы к синтезу 1,3-дизапиринов // ХГС. 2009. №1. С. 79.
13. Боровлев И.В., Аксёнов А.В., Пожарский А.Ф. Синтез производных 1,3-дизапирина // ХГС. 1997. №11. С. 1579.
14. Боровлев И.В., Демидов О.П., Пожарский А.Ф. Синтез 1,3-дизапиринов // ХГС. 2002. №8. С. 1109.

SYNTHESIS OF 2,2' – DI-1,3-DIAZOPERENES

© Marem. Kh. Umarova¹, A. V. Aksenov², Madina. Kh. Magomadova¹,
R. A-V. Turluyev¹, E. U. Idrisova¹

¹GSTOU named after acad. M. D. Millionshchikov, Grozny, Russia

²SKFU, Stavropol, Russia

A novel method of producing 1,3-diazapirenes by peri-annelating perimidines with 1,3-dicarbonyl compounds has been developed. This method is shown to have a number of advantages over the Pozharsky-Borovlev method described above, which uses halcones as electrophilic components and requires oxidative aromatization of partially hydrogenated intermediates. Furthermore, the novel method has been shown to be excellent for the effective double peri-annulation of the 1,3-dicarbonyl compounds to produce 2,2'-bi-1,3-diazapirenes. The structure of 2,2'-di-1,3-diazapirenes was confirmed by high resolution mass spectrometry, ¹H and ¹³C NMR spectroscopy. This included two-dimensional methods of HSQCE1H-¹³C and HMBC1H-¹³C. The elemental composition of the compounds was determined by high resolution mass spectrometry.

Keywords: synthesis, peri-anelation, protonation, electrophilic alkylation.

REFERENCES

1. Anthony, J. E. (2008) The Larger Acenes: Versatile Organic Semiconductors. // Angew. Chem. Int. Ed. Vol. 47. p. 452.
2. Balzani, V., Credi A., Langford, S. J., Raymo, F. M., Stoddart, J. F., and Venturi M. (2000) Constructing Molecular Machinery: A Chemically-Switchable [2] Catenane. // J. Am. Chem. Soc. Vol. 122, p. 3542.
3. Geib, S., Martens, S. C., Zschieschang, U., Lombeck F., Wadepohl H., Klauk H., and Gade L. H. (2012) Synthesis of Tetraphenyl-Substituted [12] Cycloparaphenylene: Toward a Rationally Designed Ultrashort Carbon Nanotube.// J. Org. Chem. Vol. 77, p. 6107.
4. Martens, S. C., Zschieschang, U., Wadepohl, H., Klauk, H., and Gade, L. H. (2012) Tetrachlorinated Tetraazaperopyrenes (TAPPs): Highly Fluorescent Dyes and Semiconductors for Air-Stable Organic n-Channel Transistors and Complementary Circuits.// Chem.-Eur. J. Vol. 18, p. 3498.

5. Piantanida, I., Tomić, V., and Zinić, M. (2000) 4,9-Diazapyrenium cations. Synthesis, physico-chemical properties and binding of nucleotides in water. // J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2. p. 375.
6. Stang, P. J., Cao, D. H., Saito S., and Arif A. M. (1995) Self-Assembly of Cationic, Tetranuclear, Pt (II) and Pd (II) Macrocyclic Squares. X-ray Crystal Structure of $[\text{Pt}^{2+}(\text{dppp})(4,4' - \text{bipyridyl})_2 \cdot 2\text{-OSO}_2\text{CF}_3]_4$. // J. Am. Chem. Soc. Vol. 117. p. 6273.
7. Stang, P. J., Olenyuk, B., Fan J., and Arif, A. M. (1996) Combining Ferrocenes and Molecular Squares: Self-Assembly of Heterobimetallic Macrocyclic Squares Incorporating Mixed Transition Metal Systems and a Main Group Element. Single-Crystal X-ray Structure of $[\text{Pt}(\text{dppf})(\text{H}_2\text{O})_2][\text{OTf}]_2$. // Organometallics. Vol. 15. p. 904.
8. Thompson, B. C. and Fréchet, J. M. (2008) J. Polymer – Fullerene Composite Solar Cells. // Angew. Chem. Int. Ed. Vol. 47. p. 58.
9. Wang, C., Dong H., Liu W. Hu, Y., and Zhu D. (2012) Semiconducting π -Conjugated Systems in Field-Effect Transistors: A Material Odyssey of Organic Electronics. // Chem. Rev. Vol. 112. p. 2208.
10. Aksenov, A. V., Magomadova, M. H., Lobach, D. A., Aksenova, I. V., Malikova, I. V. and Rubin M. (2014) Peri-Annelirovanie erimidines in reaction with 1,3-dicarbonyl compounds. HCG. № 9. p. 1408.
11. Aksenov A. V., Aksenova I. V. (2009) Application of recycling of 1,3,5-triazines in organic synthesis//HCG. p. 167. (review)
12. Aksenov, A. V., Borovlev, I. V., Aksenova, I. V., Lobach, D. A., Lyakhovnenko, A. S. (2009) New approaches to synthesis of 1,3-diazapirenes. HGS. № 1. p. 79.
13. Borovlev, I. V., Aksyonov, A. V., Pozharskiy, A. F. (1997) Synthesis of derivatives of 1,3-diazapirene.//CSG. № 11. p. 1579.
14. Borovlev, I. V., Demidov, O. P., Pozharskiy, A. F. (2002) Synthesis of 1,3-diazapirenes//CSG. № 8. p. 1109.