

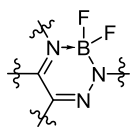
# Синтез флуоресцентных борфторидных красителей на основе гидразонов (BODiNY) (микрообзор)

Вячеслав С. Гринёв<sup>1,2\*</sup>, Илья А. Демешко<sup>1</sup>, Анна Е. Скляр<sup>1</sup>

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

<sup>2</sup> 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



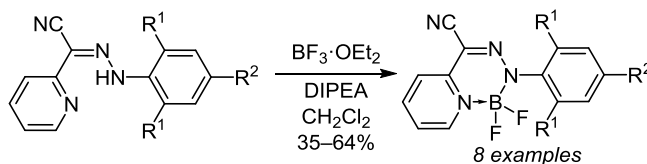
Борфторидные красители на основе гидразонов (BODiNY) обладают рядом особенностей, в частности их эмиссия усиливается при переходе из растворенного в твердое состояние. Актуальность разработки таких красителей связана не только с синтезом более сложных структур, но и с поиском новых субстратов. Настоящий обзор обобщает работы, опубликованные главным образом за последние 7–9 лет, не вошедшие в обзоры 2020,<sup>1</sup> 2021<sup>2</sup> и 2023<sup>3</sup> 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.<sup>1–3</sup>

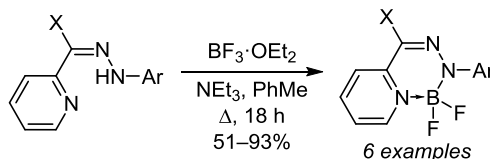
## Получение мономерных комплексов BODiNY

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%.<sup>4,5</sup>



R<sup>1</sup> = H, Me  
R<sup>2</sup> = H, CN, NO<sub>2</sub>, COOMe, OMe, NH(CO)Me, NMe<sub>2</sub>

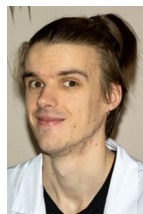
*N*-Арилпиколиногидразоноилонитрилы были превращены в соответствующие BF<sub>2</sub>-комплексы BODiNY, характеризующиеся максимумами поглощения в диапазоне 427–464 нм в зависимости от природы *N*-гетероцикла, связанного с борфторидным фрагментом. Поглощающие и фотолюминесцентные свойства этих красителей можно регулировать путем изменения *N*-арильных групп. Уникальные свойства красителей предполагается использовать в многофункциональных полимерных конструкциях. Целевые продукты были получены в присутствии избытка BF<sub>3</sub>·OEt<sub>2</sub> и NEt<sub>3</sub> с выходами 51–93%.<sup>6</sup>



X = Ph, CN  
Ar = Ph, *p*-tolyl, Naphth, 4-MeOC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, 4-F<sub>3</sub>CC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>



**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.



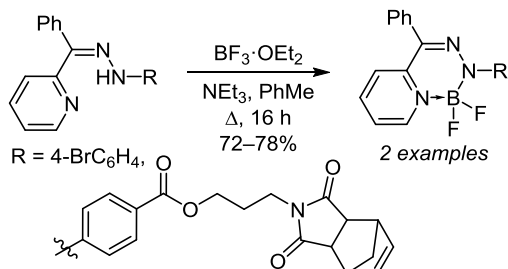
**Илья Александрович Демешко**, магистрант кафедры органической и биоорганической химии Института химии Саратовского национального исследовательского государственного университета им. Н. Г. Чернышевского. Области научных интересов: синтез, исследование оптических свойств и биоактивности BODiNY на основе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



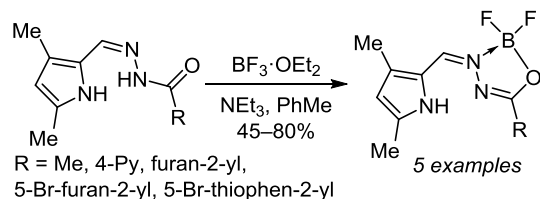
**Анна Евгеньевна Скляр**, аспирант кафедры органической и биоорганической химии Института химии Саратовского национального исследовательского государственного университета им. Н. Г. Чернышевского. Области научных интересов: синтез, свойства и реакции арилгидразонов оксазол-5(4*H*)-онов.

**Получение мономерных комплексов BODiHY (окончание)**

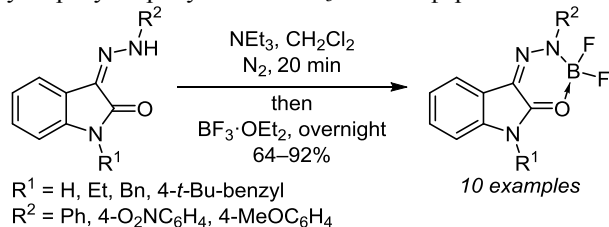
В качестве примеров создания светоаккумулятивных материалов для солнечных батарей синтезированы BODiHY на основе 2-[арил(2-арилгидразинилиден)метил]пиридинов посредством кипячения в PhMe в присутствии NEt<sub>3</sub> с выходами 78%<sup>7</sup> и 72%.<sup>8,9</sup> Синтезированные комплексы имеют максимумы 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 BF<sub>3</sub>·OEt<sub>2</sub> и NEt<sub>3</sub> с выходами 45–80%.<sup>10</sup>

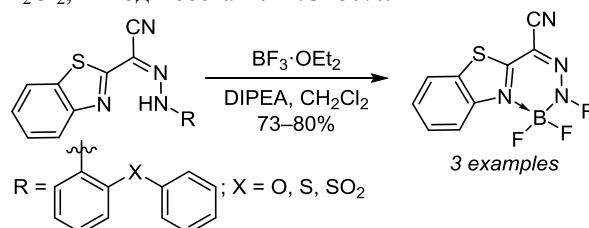


Комплексы BODiHY со Стоксовыми сдвигами 95–198 нм, координационная связь с бором у которых осуществляется через лактамный атом кислорода, были синтезированы из соответствующих фенилгидразонов, содержащих изатининовый фрагмент. Эти соединения перспективны для создания OLED-дисплеев, маркеров для живых клеток и флуоресцентных сенсоров. Целевые соединения с выходами 64–92% были получены при добавлении избытка раствора BF<sub>3</sub>·OEt<sub>2</sub> в CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> к субстрату в присутствии NEt<sub>3</sub> в атмосфере азота.<sup>11</sup>

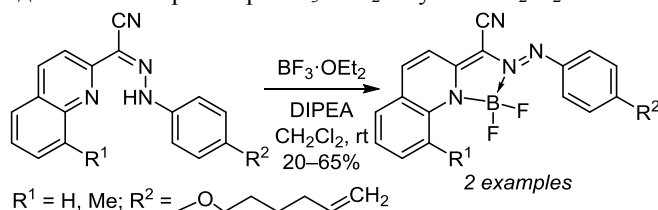
**Получение ди- и тетрамерных комплексов BODiHY**

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

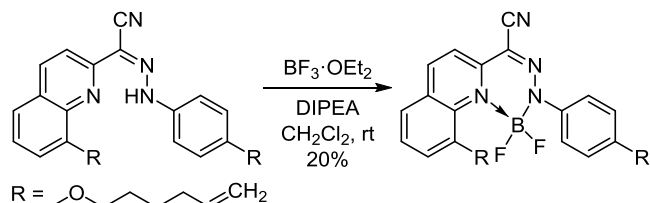
*N*-Арил-1,3-бензотиазолил-2-карбогидразоноилонитрилы были использованы в качестве лигандов для получения комплексов BODiHY. Примечательно, что переход из кристаллического состояния в аморфное при механическом воздействии является основной причиной механохромизма полученных продуктов. Реакции проводились с BF<sub>3</sub>·OEt<sub>2</sub> в присутствии DIPEA в CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, выходы составили 73–80%.<sup>12</sup>



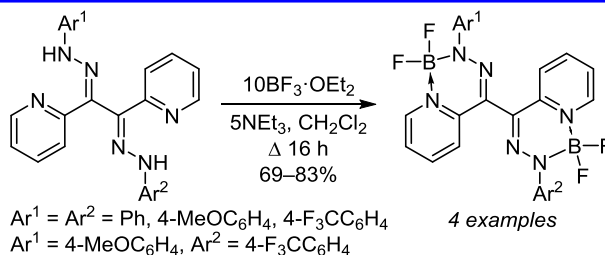
Фотопереключаемые за счет электронных эффектов и пространственной близости атома O, расположенного рядом с группой BF<sub>2</sub>, комплексы BODiHY получены на основе *N*-хинолин-2-карбогидразоноилонитрилов растворением их в смеси сухого CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, содержащего DIPEA, добавлением раствора BF<sub>3</sub>·OEt<sub>2</sub> в сухом CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>.<sup>13</sup>



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



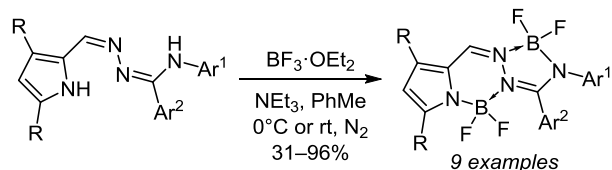
Полученные комплексы использовали для многоцветной модуляции содержащей переключатель сшитой полидиметилсилоксановой пленки с использованием световых и/или тепловых воздействий, что может найти применение в качестве средств защиты различной продукции от подделок.



**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.<sup>15</sup>

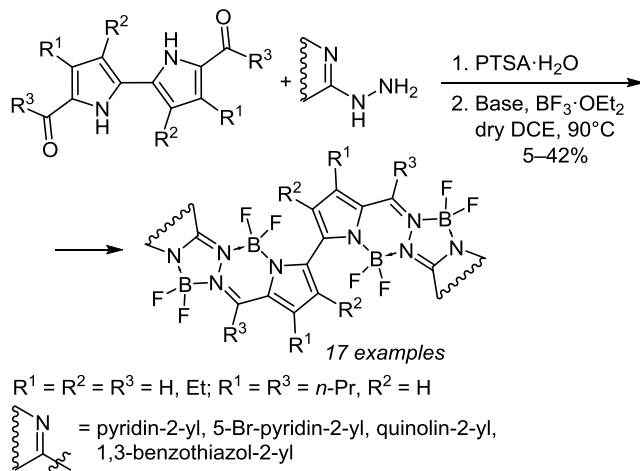


$R = H, Me, Ph, Naphth$   
 $Ar^1 = Ph, Naphth, 4-NCC_6H_4, 4-MeOC_6H_4$   
 $Ar^2 = Ph, 3,5-(CF_3)_2C_6H_3$

Три ряда бис/тетраakisVODiNY с квантовыми выходами, достигающими 100%, с выходами 5–42% были синтезированы в однореакторном 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.<sup>16</sup> Позже с использованием аналогичных условий были синтезированы алкилированные тетраakisборфторидные красители, квантовые выходы которых достигают 100%, с выходами в пределах 9–19%.<sup>17</sup>

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

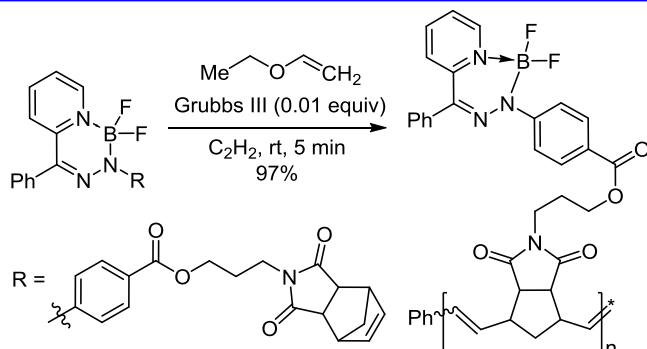


$R^1 = R^2 = R^3 = H, Et; R^1 = R^3 = n-Pr, R^2 = H$

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

**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.<sup>7</sup>



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.