

# Азиниларилэтены: синтез, фотофизические и фотохимические свойства<sup>†</sup>

Г.Н.Липунова, Э.В.Носова, Т.В.Трашахова, В.Н.Чарушин

Учреждение Российской академии наук Институт органического синтеза им. И.Я.Постовского  
Уральского отделения РАН

620219 Екатеринбург, ул. С.Ковалевской/Академическая, 22/20, факс (343)374–1189

Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б.Н.Ельцина

620002 Екатеринбург, ул. Мира, 19, факс (343)374–0458

Рассмотрены методы синтеза стирилазинов и стирилбензазинов, проанализированы их фотофизические и фотохимические свойства. Обзор подготовлен по литературным данным и собственным работам авторов, материал содержит важные сведения о перспективах применения арилгетарилэтенов в качестве компонентов электролюминесцентных материалов.

Библиография — 124 ссылки.

## Оглавление

|                                                        |      |
|--------------------------------------------------------|------|
| I. Введение                                            | 1166 |
| II. Синтез, транс–цис-фотоизомеризация и люминесценция | 1167 |
| III. Реакции циклизации                                | 1180 |

## I. Введение

Среди искусственных фоточувствительных систем заметное место занимают соединения со связью  $C\equiv C$ : производные стильбена (1,2-дифенилэтилена) или бутадиена, стироловые красители и др. Они являются легкодоступными системами с точки зрения их синтеза, обладают способностью к молекулярному фотопереходу с высокой эффективностью и характеризуются мультифотокромыми свойствами, т.е. могут претерпевать различные типы фотохимических превращений в зависимости от структуры.<sup>1,2</sup>

Особое место среди таких систем занимают дигетарилэтены как перспективные объекты для создания материалов для оптической записи информации.<sup>3,4</sup> После открытия проф. Ирие<sup>3</sup> (Япония) в конце 80-х годов прошлого

столетия фотокроемых диарилэтенов, в которых фенильные группы были заменены пятичленными гетероциклическими фрагментами, в частности 2,5-диметилтиофеновыми, дигетарилэтенные фотокромы широко исследуются в качестве различных современных светочувствительных смарт-материалов. Гетероциклические аналоги стильбенов составляют также структурную основу флуоресцентных материалов с ярко выраженными фотофизическими и электрооптическими свойствами.<sup>5–7</sup> Азотсодержащие  $\pi$ -дефицитные гетероциклы, такие как пиридин, пиримидин, хинолин, хиноксалин и др., уже зарекомендовали себя как элементы электроно-транспортных слоев в электролюминесцентных материалах.<sup>8</sup>

Фотохимия 1,2-диарил- и 1,2-дигетарилэтенов хорошо изучена и представлена тремя типами фотохимических реакций: геометрической изомеризацией, димеризацией и внутримолекулярной циклизацией.

Несимметричные гетариларилэтены менее исследованы по сравнению с симметричными производными. В отечественной литературе представлены лишь обзорные работы<sup>1,2</sup>, посвященные краунсодержащим стирилпроизводным с гетероциклическими фрагментами.

В настоящем обзоре обобщены литературные данные, касающиеся методов синтеза стирилпроизводных  $\pi$ -дефицитных гетероциклов, а также их фотоизомеризации и различных видов фотоциклизации. Обсуждена люминесценция азиниларилэтенов, и показаны направления их практического использования.

**Г.Н.Липунова.** Доктор химических наук, профессор, ведущий научный сотрудник ИОС УрО РАН. Телефон: (343)362–3065, e-mail: lipunova@ios.uran.ru

**Э.В.Носова.** Кандидат химических наук, доцент кафедры органической химии УрФУ. Телефон: (343)375–4501, e-mail: emily74@rambler.ru

**Т.В.Трашахова.** Аспирантка той же кафедры. Телефон: (343)375–4501, e-mail: ten786@mail.ru

**В.Н.Чарушин.** Академик, директор ИОС УрО РАН. Телефон: (343)374–5191, e-mail: charushin@ios.uran.ru

Область научных интересов авторов: химия гетероциклических соединений, в том числе фторсодержащих; реакции нуклеофильного ароматического замещения.

Дата поступления 10 июня 2011 г.

<sup>†</sup> Посвящается академику О.М.Нефедову в связи с 80-летием.

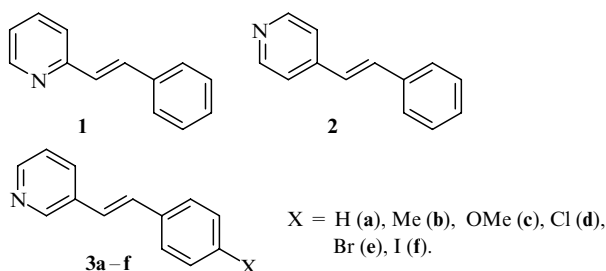
## II. Синтез, *транс*–*цис*-фотоизомеризация и люминесценция

### 1. Стирилпиридины

#### а. Методы синтеза

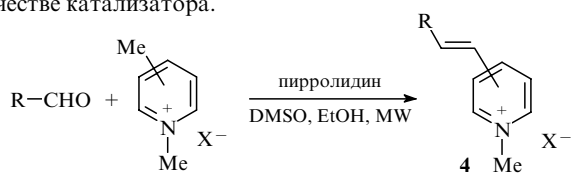
Стирилазины, в том числе стирилпиридины (стильбазолы), обычно получают реакцией Виттига, кросс-сочетанием Хека и другими методами. Для соединений с  $\alpha$ - и  $\gamma$ -расположением стирильного фрагмента относительно циклического атома азота наиболее распространена конденсация метильных производных азотсодержащих гетероциклов с бензальдегидами в основных или кислотных условиях, а также под действием кислот Льюиса.

Разработаны методы синтеза *транс*- и *цис*-изомеров стильбазолов. Так, *транс*-изомеры 2- (**1**) или 4-стирилпиридинов (**2**) синтезированы конденсацией  $\alpha$ - или  $\gamma$ -пиколинов с бензальдегидом в присутствии конденсирующего агента при достаточно длительном кипячении.<sup>9</sup> Метильная группа в  $\beta$ -пиколине нереакционноспособна в отношении альдегидов, и 3-стирилпиридины **3a–f** были получены взаимодействием пиридин-3-карбальдегида с  $\text{ArCH}_2\text{CO}_2\text{Na}$  в присутствии уксусного ангидрида с последующим декарбоксилированием.<sup>10</sup>



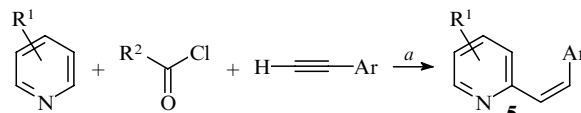
Для использования в качестве модельных флуоресцентных меток были синтезированы изомерные 4-гидроксизамещенные 2-, 3- и 4-стильбазолы.<sup>11</sup> Их получали взаимодействием анионов изомерных пиколинов с 4-метоксибензальдегидом с последующей дегидратацией и снятием защиты.

Рациональный метод поиска соединений с заданной длиной волны и высоким квантовым выходом люминесценции — достаточно трудная задача, для этих целей оказался полезным комбинаторный подход к созданию библиотек флуоресцентных соединений. Так, в работе<sup>12</sup> описана библиотека арилгетарилэнов **4**, представляющих интерес в качестве флуоресцентных меток. Стирилпроизводные **4** синтезированы конденсацией 41 альдегида с 14 пиридиниевыми солями или их бензоаналогами в условиях микроволнового облучения (MW) с использованием пирролидина в качестве катализатора.



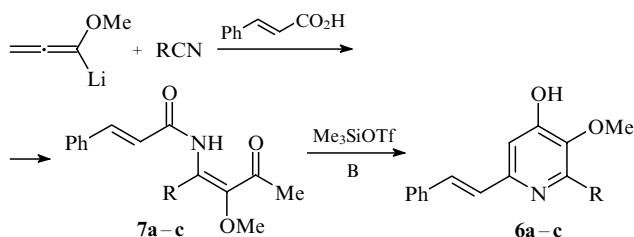
Повышенный интерес к практически полезным свойствам стирилпиридиновых производных стимулировал развитие новых подходов к их синтезу. Так, разработан метод функционализации пиридина алкинами с образованием *Z*-этенлизамещенных пиридинов **5**.<sup>13</sup> Изучено влияние природы основания на выход и соотношение изомеров. Если взаимо-

действие пиридина с алкином и хлорангидридом проводят в присутствии 1,4-дизабицикло[2.2.2]октана (DABCO), то соотношение *E*- и *Z*-изомеров в зависимости от природы заместителей  $\text{R}^1$  и  $\text{Ar}$  колеблется от 0:100 до 1:1 с общим выходом от 30 до 70%; при использовании в качестве основания  $\text{Bu}^t\text{OK}$  соотношение *E*- и *Z*-изомеров — 100:0, но общий выход составляет ~5%.



$\text{R}^1 = \text{H}, \text{Br}, \text{CN}, \text{Ph}, \text{F}; \text{R}^2 = \text{Ph}, \text{OEt}, \text{OPh};$   
 $\text{Ar} = 4\text{-XC}_6\text{H}_4 \text{ (X = H, Br, F, Me, CHO)}, 3\text{-Th (Th — тиенил)};$   
 $a = \text{CuI}, \text{Pr}_4\text{NEt}, \text{DABCO}, \text{MeCN}, 65^\circ\text{C}.$

Недавно описан новый двухступенчатый подход к синтезу алкилизамещенных 4-гидроксипиридинов **6a–c**. Он основан на циклизации  $\beta$ -алкокси- $\beta$ -кетонамидов **7a–c**, полученных трехкомпонентной реакцией литийпроизводного метоксиаллена, нитрилов и  $\alpha,\beta$ -ненасыщенных карбоновых кислот.<sup>14</sup> Циклизацию проводят в присутствии триметилсилилтрифторметилсульфоната ( $\text{Me}_3\text{SiOTf}$ ) и основания (**B**) в запаянных трубках при  $90^\circ\text{C}$  в течение 3 сут, выход 4-гидроксипиридинов **6a–c** составляет 66–80 %. Синтезированные стирилпиридины **6** охарактеризованы спектрами люминесценции.



$\text{R} = \text{Bu}^t \text{ (a)}, \text{Ph (b)}, 2\text{-Th (c)}.$

#### б. Фотофизические свойства и фотоизомеризация

Фотохимическое поведение стильбена исследовано довольно подробно, установлены механизмы *транс*–*цис*-фотоизомеризации и люминесценции *транс*-изомеров.<sup>15–17</sup> Обнаружено, что стильбен изомеризуется в синглетном состоянии, и изучено влияние заместителей на его люминесценцию. Так, введение *N*-фенильного заместителя в *транс*-4-аминостильбен приводит к более планарной геометрии основного состояния и красному смещению в спектрах поглощения и люминесценции.<sup>18</sup> Исследование фотохимического поведения широкого ряда *транс*-4-ариламиностильбенов позволило обосновать концепцию внутримолекулярного переноса заряда в скрученном состоянии (TICT) для ряда соединений и его влияния на люминесценцию.<sup>5</sup>

Азотсодержащие аналоги стильбена — 2-, 3- и 4-стирилпиридины — давно привлекают внимание исследователей в качестве объектов для изучения фотохимического поведения, так как у них существуют определенные энергетические уровни стильбена в дополнение к  $\pi\pi^*$ -состояниям.<sup>19</sup>

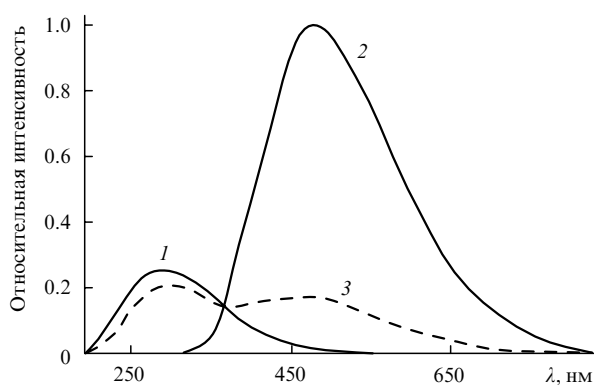
Изучены реакции возбужденных состояний 2-, 3- и 4-стирилпиридинов: прямая и сенсibilизированная изомеризация, а также люминесценция.<sup>19</sup> На основании проведенных исследований показано, что возбужденные состояния стильбазолов не похожи на таковые для других замещенных стильбенов. Соотношение различных процессов дезактивации зависит от положения стирильного заместителя в пиридине. Спектры люминесценции соединений **1–3** подобны спектрам стильбена, но отличаются меньшей интенсивностью сигнала.

3-Стильбазол (**3а**) имеет несколько больший квантовый выход флуоресценции ( $\varphi_f = 0.07$ ) по сравнению со стильбеном ( $\varphi_f = 0.05$ ), а величины  $\varphi_f$  для 2- (**1**) и 4-стильбазолов (**2**) на порядок меньше (0.003 и 0.005 соответственно).

В последующих работах<sup>20–23</sup> большое внимание было уделено исследованию реакционной способности стирилпиридинов в возбужденном состоянии и роли  $\pi\pi^*$ -состояния в фотофизических и фотохимических процессах. Показано, что при возбуждении значение  $pK_a$  для протонированных форм 2-, 3- и 4-стирилпиридинов возрастает на 5–7 единиц.<sup>21</sup> В спектре люминесценции соединения **3а** в водно-этанольной среде при pH 8 появляется полоса, обусловленная наличием протонированной формы. Протонирование пиридинового фрагмента сопровождается большим bathochromным смещением максимума люминесценции — от 360 до 460 нм для 3-стирилпиридинов (рис. 1).<sup>21</sup>

Авторы работы<sup>22</sup> продолжили изучение влияния пиридинового фрагмента, характера заместителей, природы растворителя и степени протонирования на фотоизомеризацию и люминесцентные свойства 2-, 3- и 4-стирилпиридинов и 4'-производных 3-стирилпиридина в *n*-гексане и водно-этанольных растворах в основной и кислотной средах. Квантовый выход эмиссии сохраняется практически неизменным для соединения **2** и возрастает для соединения **1** при переходе от *n*-гексана к воде, квантовый выход изомеризации возрастает для обоих изомеров в полярных растворителях. В целом соединения **1** и **2** в жидких средах характеризуются очень низкой интенсивностью эмиссии. Квантовый выход составляет 0.002–0.003, но в смеси диэтиловый эфир–изопентан–этанол (2:2:1 по объему, ЕРА) при температуре жидкого азота он увеличивается до ~0.6.

Как отмечалось ранее,<sup>19</sup> безызлучательные процессы для соединений **3** менее характерны, поэтому эффективность изомеризации и люминесценции для них значительно выше. Так, квантовый выход для производного **3а** увеличивается до 0.042 при pH 8 и до 0.21 при pH 2. Соединения **3** отличаются и большим временем жизни эмиссии по сравнению со стильбазолами **1** и **2**. Заместители в положении 4' оказывают различное влияние на люминесценцию: атом хлора способствует разгору, а атом иода — тушению. Квантовые выходы *цис*–*транс*-изомеризации для всех изомеров меньше, чем выходы соответствующих переходов *транс*–*цис* и всегда меньше для 3-изомера **3**.

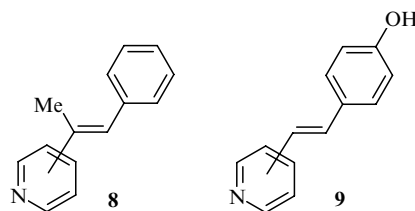


**Рис. 1.** Спектры люминесценции в смеси вода – этанол (90 : 10 по объему) нейтральной формы *транс*-3-стирилпиридина (**3а**) при pH 13.7 (**1**), протонированной формы при pH 2 (**2**) и раствора при pH 8 (**3**), в котором 17% соединения **3а** протонировано, в возбужденном состоянии (длина волны возбуждения ( $\lambda_{exc}$ ) 280 нм).<sup>21</sup>

Выявлена зависимость спектров и квантовых выходов люминесценции стильбазолов **1–3** от длины волны возбуждения.<sup>23</sup> Для соединений **3** обнаружено аномальное поведение, заключающееся в том, что они имеют минимальное значение  $\varphi_f$ , когда  $\lambda_{exc} < 290$  нм.

В более поздней работе<sup>24</sup> представлены данные квантово-химических расчетов электронных спектров стирилпиридинов **1–3** и их сопряженных протонированных форм с использованием модели CNDO/S MO. Расчеты подтвердили предположение о том, что исследуемые стильбазолы обладают низкоэнергетическим  $\pi\pi^*$ -состоянием, и позволили объяснить различия в спектрах их протонированных форм.

Авторами работы<sup>25</sup> изучено влияние метильной группы у этиленового мостика на люминесценцию и фотоизомеризацию стирилпиридинов общей формулы **8**.



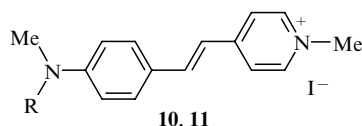
Показано, что для этих стерически затрудненных соединений характерно заметное уменьшение квантового выхода люминесценции. Данные об эффектах, наблюдаемых при варьировании температуры и растворителя, позволили обсуждать внутримолекулярное вращение в возбужденном состоянии планарных и непланарных стирилпиридинов, а также его конкуренцию с другими путями дезактивации. На основе модели, предложенной для стильбенов, рассмотрен механизм фотоизомеризации этих соединений.

Влияние структурного фактора, а именно введение в стильбены гетероароматического фрагмента, на фотофизическое поведение исследовано и в работе<sup>26</sup>. На основании систематического изучения свойств стирилпиридинов и в соответствии с данными квантово-химических расчетов подтверждено сделанное ранее заключение о том, что эффект  $\pi\pi^*$ -состояния определяется положением стирильного фрагмента.  $\pi\pi^*$ -Возбуждение ограничено пиридиновым циклом для 3-изомера, в то время как в 2- и 4-изомерах оно вовлекается в процесс переноса заряда от пиридинового цикла к бензольному кольцу. Низкоэнергетическое  $\pi\pi^*$ -состояние способствует появлению новых безызлучательных путей дезактивации возбужденного состояния, особенно для 2- и 4-изомерных стильбазолов, что и приводит к уменьшению интенсивности люминесценции.

Все три изомера 4-гидроксизамещенных 2-, 3-, 4-стильбазолов **9** имеют похожие спектры люминесценции в нейтральной среде. Положение максимума испускания зависит от полярности растворителя. Красный сдвиг наблюдается в более полярной среде, в основной и кислотной средах, причем в последней наиболее значительное длинноволновое смещение зафиксировано в случае 3-изомера.<sup>11</sup>

Изучено влияние и других заместителей на люминесценцию 3-стильбазола. Так, введение *N*-фенильного или *N*-дифенильного заместителя в положение 4 арильного фрагмента приводит к более планарной геометрии основного состояния (подобно стильбену) и красному смещению в спектрах люминесценции (на 10 или 30 нм).<sup>18</sup>

В качестве сольватохромного красителя широко используется такое производное стирилпиридина, как иодид 4-[2-(4-диметиламинофенил)этил]-1-метилпиридина (**10**).<sup>27</sup>



R = Me (**10**), (CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>SH (**11**).

Наличие на одном конце молекулы **10** электронодонорной, а на другом — электроноакцепторной группы приводит к усилению люминесцентных свойств соединения. Замена метильной группы на длинную алкильную группу делает молекулу амфифильной и способной к образованию пленок Ленгмюра – Блоджетт (ЛБ). Благодаря высокой гиперполяризуемости и интересным оптическим свойствам соединения такого типа стали интенсивно изучаться специалистами в области нелинейной оптики как материалы для молекулярных оптических устройств.<sup>28, 29</sup>

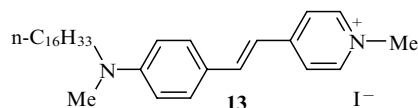
Большое внимание уделено теоретическим исследованиям стириловых красителей.<sup>25, 30</sup> Так, в работе<sup>25</sup> с помощью квантово-химических расчетов изучена возможность внутримолекулярного переноса заряда в ПИСТ-состоянии при фотовозбуждении за счет поворота части молекулы относительно определенных связей. Рассчитаны величины энергетических барьеров вращения, и показано, что высокий барьер вращения относительно центральной двойной связи является причиной низкого квантового выхода фотоизомеризации. Вращение относительно простых связей C–N и C–C приводит к низкому квантовому выходу люминесценции в растворе, который сильно зависит от полярности и вязкости растворителя.

Введение тиольной группы в стирильный фрагмент красителя (соединение **11**) позволило получить многослойную органо-неорганическую гетероструктуру ZnS·7·SiO<sub>2</sub> в форме нанопузырьков.<sup>31</sup> Изучение люминесцентных свойств показало, что инкапсулирование красителя **11** в неорганическую матрицу привело к значительному увеличению интенсивности люминесценции (в 70 раз). Подобные материалы уже находят применение для создания твердофазных лазеров, устройств нелинейной оптики и оптической памяти.

При анализе спектров эмиссии красителей **4** обнаружено, что цвет люминесценции колеблется от голубого до красного, т.е. охватывает почти весь видимый диапазон.<sup>12</sup>

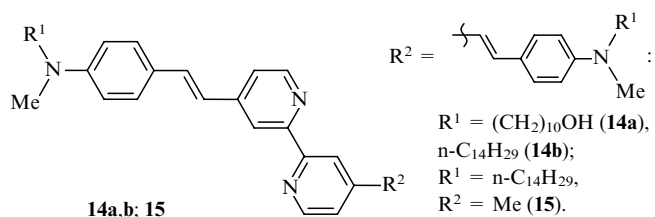
Новые амфифильные стильбазолиевые красители — димер **12** и *E*-изомер соответствующего мономера (**13**) — были синтезированы и исследованы как многофункциональные органические материалы.<sup>32</sup> Соединение **12** показало повышенную генерацию второй гармоники и фототока в многослойных пленках ЛБ, квантовый выход генерации фототока для димера **12** составляет 0.51%, а для мономера — 0.30%.

Изучено влияние длинной алифатической цепочки (C<sub>18</sub> и C<sub>22</sub>) в различных положениях скелета аминопроизводных стириловых красителей — аналогов соединения **13** — на структуру монослоя.<sup>33</sup> Показано, что краситель, в котором алифатический заместитель располагается вдалеке от гидрофильного катионного пиридинового фрагмента, образует более стабильные монослои по сравнению с красителем,



имеющим алифатический заместитель у атома азота пиридина.

Авторы работы<sup>34</sup> исследовали сольватохромизм амфифильных бипиридинов **14**, **15** и нашли, что длина волны испускания в гексане находится в области 426–428 нм, в толуоле — 440–445 нм, в тетрагидрофуране — 475–477 нм, в дихлорметане — 490–495 нм, в ацетонитриле — 515–521 нм, в диметилформамиде — 518–524 нм, в метаноле — 530–535 нм. Квантовые выходы люминесценции соединений **14a,b** и **15** в дихлорметане составляют 0.138, 0.135 и 0.096 соответственно.

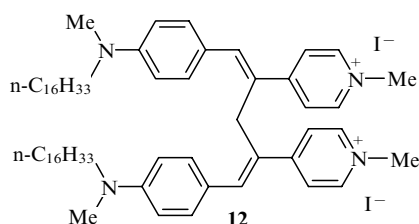


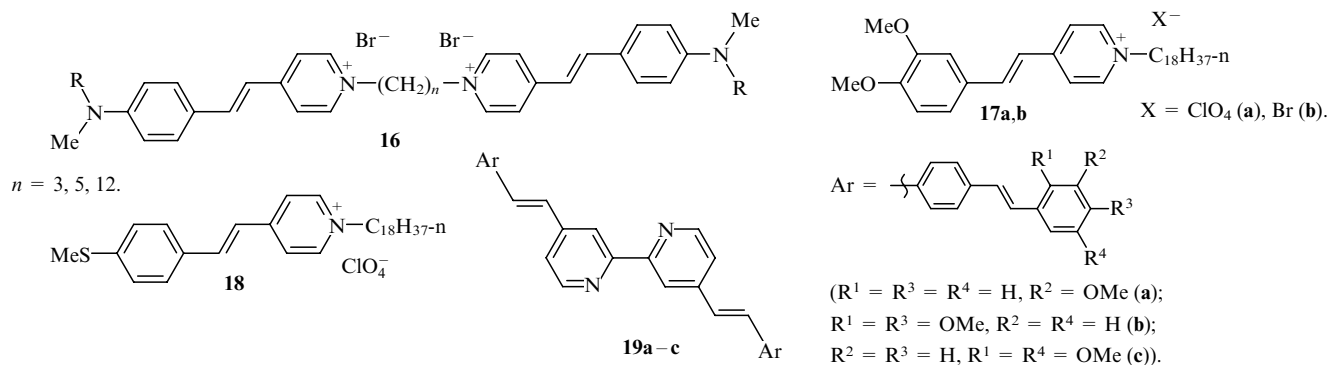
Серия бисстириловых красителей **16**, отличающихся по структуре от соединения **12**, описана в работе<sup>35</sup>. Изучены влияние растворителя на спектры люминесценции этих соединений, а также динамика спектров в хлороформе и пленках ЛБ. Показано, что в хлороформе интенсивность люминесценции значительно больше, чем в других полярных растворителях. Возможно, причина такого различия в том, что в слабополярном растворителе блокируется процесс внутримолекулярного переноса заряда в ПИСТ-состоянии.

Амфифильные стильбазолиевые красители с длинными алкильными цепочками в пленках ЛБ подробно исследованы как объекты для получения наноразмерных устройств с внешним контролем их свойств. Выявлена сильная зависимость фотофизических и фотохимических свойств таких соединений от природы заместителей в *para*-положении стирильного фрагмента. Так, авторами работы<sup>36</sup> синтезированы красители стирилпиридинового ряда с разными анионами (**17a,b**), и изучена их молекулярная организация в монослоях на границе раздела воздух/вода.

Соединения **17a,b** показывают обратимую фотоизомеризацию между интенсивно флуоресцентным *E*-изомером и нефлуоресцентным *Z*-изомером. Такое поведение позволяет использовать их в качестве компонентов устройств для оптического хранения информации путем переключения излучающего и неизлучающего состояний.

Спектроскопия и фотохромные свойства перенесенных на подложку слоев амфифильных красителей **17** изучены с учетом различных условий их переноса с поверхности раздела вода/воздух в жидкой фазе.<sup>37</sup> Показано, что люминесцентные свойства монослоев могут быть обратимо модулированы фотоиндуцированной *E*–*Z*-изомеризацией. Синий сдвиг до 72 нм максимума эмиссии, зависящий от условий переноса пленки, может быть осуществлен под действием синего света; под действием УФ-излучения максимум эмиссии смещается на 26 нм обратно (красный сдвиг). Наличие одновременно фотохромных и люминесцентных свойств делает соединения **17** перспективными объектами для получения пленок ЛБ, свойства которых могут быть эффективно использованы в фотонике, поскольку эти свойства зависят от условий переноса слоев на подложку и от облучения.

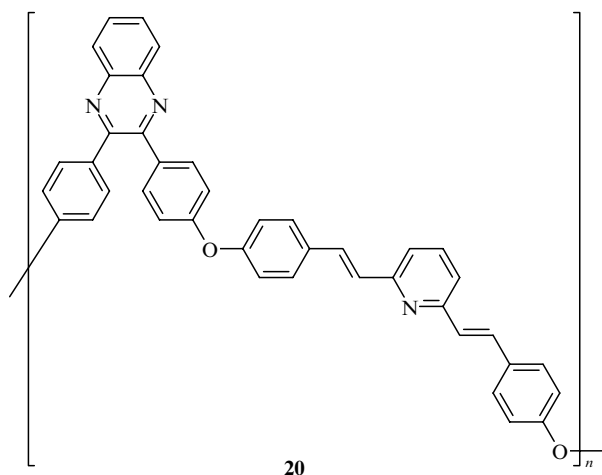




Исследованы свойства нового катионного метилтио-замещенного красителя **18** в сравнении со свойствами диметоксипроизводных **17**.<sup>38</sup> Изучено влияние различных солей в водной субфазе на поведение монослоя на границе раздела воздух/вода.

Растворы 4,4'-замещенных 2,2'-бипиридинов **19a–c** в дихлорметане демонстрируют интенсивную люминесценцию в видимой области, квантовые выходы составляют 0.59, 0.70 и 0.73 соответственно (в качестве стандарта использовали сульфат хинина в 1M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>).<sup>39</sup>

Синтезированы поли(арилэфир)ы **20**, содержащие одновременно люминесцентный (дистирилпиридиновый) и электронотранспортный (хиноксалиновый) фрагменты, разделенные эфирными группами.<sup>40</sup> Полимеры имеют небольшой молекулярный вес и растворимы в полярных органических растворителях. В ТГФ максимум испускания лежит в области 417–454 нм, а квантовые выходы составляют 22–41%. Максимум люминесценции соединений в твердом состоянии располагается в области 427–461 нм. На оптические свойства полимеров **20** в растворах большое влияние оказывают внутримолекулярные взаимодействия, которые проявляются и в твердом состоянии.



Наличие в стирилпиридинах донорного центра (атома азота) и широкие возможности варьирования арильного заместителя позволило использовать такие соединения в качестве лигандов. Полученные на их основе металлокомплексы обладают улучшенными люминесцентными и другими полезными свойствами. Так, на основе *транс*-4-[4'-(*N*-метил-*N*-гидроксиэтил)амино]стирилпиридина (**L**) методом «самосборки» были синтезированы комплексы состава Zn(SCN)<sub>2</sub>L<sub>2</sub>, Co(SCN)<sub>2</sub>L<sub>2</sub>, [Cd(SCN)<sub>2</sub>L<sub>2</sub>·2L]<sub>n</sub> и [CdHg(SCN)<sub>4</sub>L<sub>2</sub>]<sub>n</sub>.<sup>41</sup> В соответствии с данными PCA, комплексы цинка и кобальта моноядерные, а соединения кадмия и смешанный комплекс кадмия-ртути представляют собой

координационные полимеры. В работе<sup>41</sup> исследована люминесценция полученных комплексов в твердом состоянии и выявлено, что при переходе от лиганда к комплексам происходит сдвиг максимума в спектре эмиссии в красную область.

Рутениевые комплексы с фрагментами 4,4'-диэтилен-2,2'-бипиридина и остатками двух- и трехатомных фенолов показали высокую термическую стабильность, небольшую агрегацию в растворах и способность прочно связываться с диоксидом титана.<sup>42</sup> На их основе были получены материалы для электронных устройств с улучшенными свойствами. Следует отметить, что данная работа хорошо отражает современную тенденцию по улучшению характеристик новых материалов и применению в электронных устройствах малых молекул металлокомплексов.

Тербиевые комплексы 4-[2-(2,6-дикарбокси-пиридин-4-ил)этилен]пиридин-2,6-дикарбоновой кислоты и 4-{4-[2-(2,6-дикарбокси-пиридин-4-ил)этилен]стирил}пиридин-2,6-дикарбоновой кислоты являются отличными зелеными эмиттерами и перспективны для применения в органических светодиодах (Organic Light Emitting Diode, OLED) и медицинской диагностике.<sup>43</sup> Люминесцентные свойства трисциклометаллированных комплексов иридия(III) и 4-стирил-2-фенилпиридинов описаны в работе<sup>44</sup>.

Серия новых люминесцентных циклометаллированных комплексов платины(II) синтезирована на основе 4-стирил-2-фенилпиридинов.<sup>45</sup> Все комплексы подвергаются *E–Z*-фотоизомеризации в растворе в дихлорметане под действием солнечного света, что является причиной слабой люминесценции в этих условиях. В ЕРА при 77 К в спектрах эмиссии комплексов удалось наблюдать две группы полос, связанных с присутствием *E*- и *Z*-изомеров, которые сильно отличаются энергией триплетных возбужденных состояний.

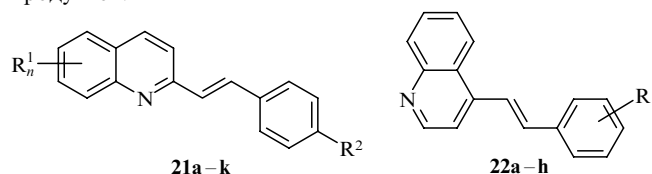
В условиях гидротермальной реакции Cd(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O с 4-[2-(2-пиридил)этилен]бензонитрилом в водном пиридине образуется бис{4-[2-(2-пиридил)этилен]бензоат}аквакадмий(II).<sup>46</sup> Нитрильная группа гидролизует до карбоксильной, и в координации иона кадмия участвуют атомы кислорода этой группы и атом азота пиридина из другой молекулы лиганда. По данным PCA, комплекс представляет собой координационный полимер, содержащий димерный фрагмент из двух атомов кадмия и восьми лигандов, и обладает интенсивной синей люминесценцией.

## 2. Стирилхинолины

### а. Методы синтеза

Традиционные методы получения стирилхинолинов требуют длительного нагревания реагентов. В результате образуется смесь продуктов, выходы целевых стирилхинолинов **21**, **22** после трудоемких процедур разделения и очистки невысоки.

В работе<sup>47</sup> оптимизированы условия синтеза стирилхинолинов, содержащих электронодонорные заместители в стирильном фрагменте. Авторы получили новые производные стирилхинолинов и исследовали их строение методом РСА. При синтезе производных 2-стирилхинолинов конденсацию хинольдина с ароматическими альдегидами в присутствии уксусного ангидрида проводили под действием микроволнового излучения, что позволило значительно сократить время реакции и снизить количество побочных продуктов.<sup>48</sup>



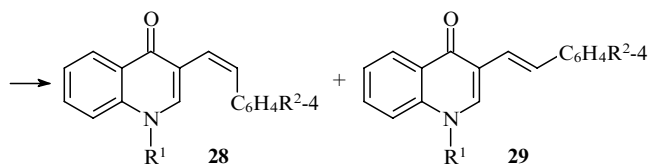
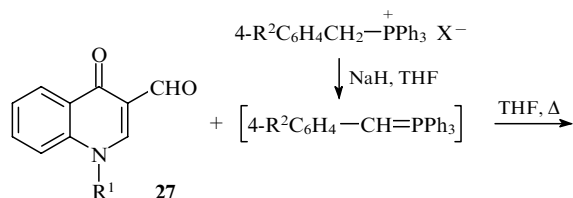
$R_1^1 = \text{H}$ ;  $R^2 = \text{NO}_2$  (a),  $\text{NH}_2$  (b),  $\text{NMe}_2$  (c),  $\text{Me}$  (d),  $\text{OH}$  (f),  $\text{Cl}$  (g);  
 $R_1^1 = 6\text{-Cl}$ ,  $R^2 = \text{NMe}_2$  (h);  $R_1^1 = 6,7\text{-F}_2$ ;  $R^2 = \text{H}$  (i),  $\text{NO}_2$  (j),  $\text{OMe}$  (k).  
 $R = 4\text{-NO}_2$  (a),  $4\text{-NH}_2$  (b),  $\text{H}$  (c),  $4\text{-F}$  (d),  $4\text{-Cl}$  (e),  $4\text{-Me}_2\text{N}$  (f),  $4\text{-OH}$  (g),  $2\text{-OH}$  (h).

В работе<sup>49</sup> других авторов показано, что хотя реакция 4-метилхинолина с ароматическими альдегидами ускоряется под действием микроволнового излучения, процесс лучше проводить в отсутствие растворителя, с использованием каталитических количеств  $\text{ZnCl}_2$ . Предложенным методом синтезированы 4-стирилхинолины **22a,d,f-h** с выходом до 70%, при этом удалось сократить время проведения реакции (до 5–15 мин) и избежать трудоемких процедур выделения продуктов.

*N,N*-Диметиламиностирилхинолины **23** и **24** были получены «аниловым синтезом».<sup>50</sup> 2,4,6-Триметилхинолин (**25**), образующийся в реакции *m*-толуидина с ацетилацетоном, и основание Шиффа **26** (в соотношении 1 экв. на 1 метильную группу соединения **25**) перемешивали при комнатной температуре в течение 1.5 ч. Соединения **23**, **24** выделяли из реакционной смеси с помощью колоночной хроматографии (схема 1).

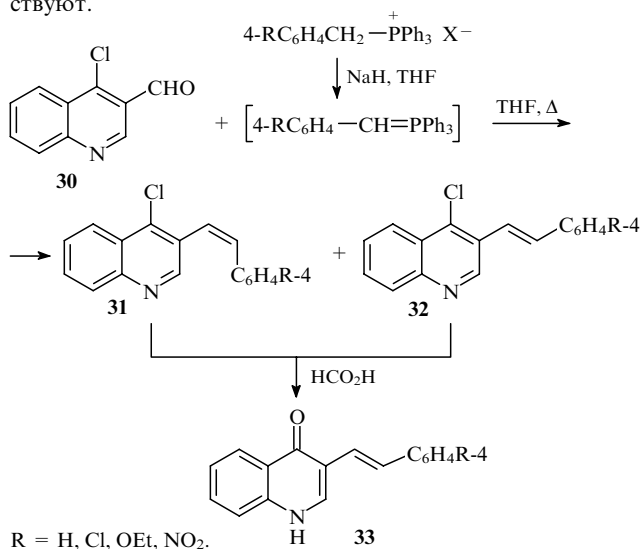
Предложен новый удобный метод синтеза 2-стирилхинолинов с различными заместителями в положении 3, основанный на взаимодействии 2-аминоарилкетона и метилкетона (реакция Фридлендера) и дальнейшей конденсации Кнёвенагеля в присутствии трифторацетата 1-метилимидазолия.<sup>51</sup> Целевые продукты получены с высокими выходами, но, к сожалению, их свойства авторами не обсуждаются.

3-стирил-4-хинолоны синтезированы по реакции Виттига.<sup>52</sup> Взаимодействие 1-замещенного 4-хинолон-3-карбальдегида **27** с бензилидентрифенилфосфоранами приводит к смеси изомеров **28** и **29**, в которой преобладает *Z*-изомер **28**.



$R^1 = \text{Me}$ ,  $\text{Ts}$ ;  $R^2 = \text{H}$ ,  $\text{Cl}$ ,  $\text{OEt}$ ,  $\text{NO}_2$ .

В реакции 4-хлорхинолин-3-карбальдегида (**30**) с бензилидентрифенилфосфоранами образуется смесь стирилпроизводных **31** и **32**, в которой преобладает *Z*-изомер **31**. Оба изомера при гидролизе в 40%-ной муравьиной кислоте дают только (*E*)-3-стирил-4-хинолоны **33**. Соединения **28**, **29**, **33** получены с целью изучения их биологической активности, данные о люминесцентных свойствах в статье<sup>52</sup> отсутствуют.



$R = \text{H}$ ,  $\text{Cl}$ ,  $\text{OEt}$ ,  $\text{NO}_2$ .

Среди большого числа органических оптоэлектронных материалов значительный интерес представляют 1*H*-пирразоло[3,4-*b*]хинолин и его производные, характеризующиеся люминесценцией в синей спектральной области.<sup>53</sup> Синтезирован ряд 6-стирил-1*H*-пирразоло[3,4-*b*]хинолинов **34** и изучены их оптические спектры.<sup>54</sup> 6-Метил-1,3-дифенил-1*H*-пирразоло[3,4-*b*]хинолин (**35**) сначала бромировали бромсукцинимидом (NBS), а затем бромметилпроизводное **36** нагревали с триэтилфосфитом в ксилоле при 140°C в течение 24 ч. Далее эфир **37** вводили в реакцию с соответствующим альдегидом в безводном диметоксиэтаноле в присутствии гидрида натрия.

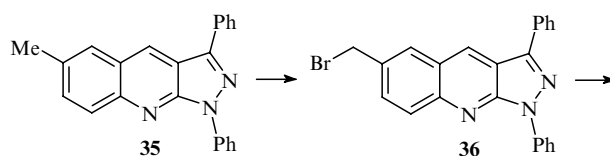
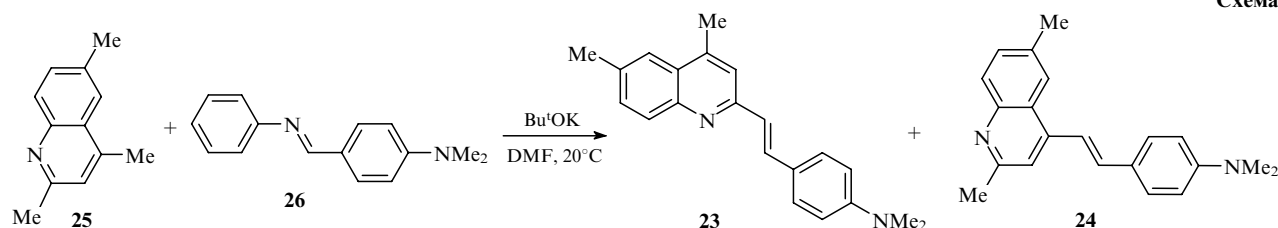
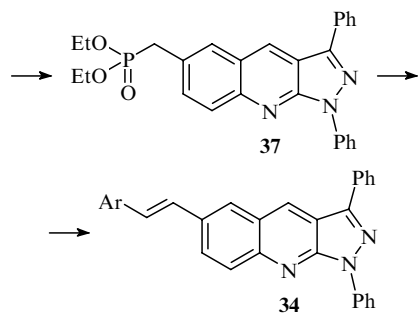


Схема 1

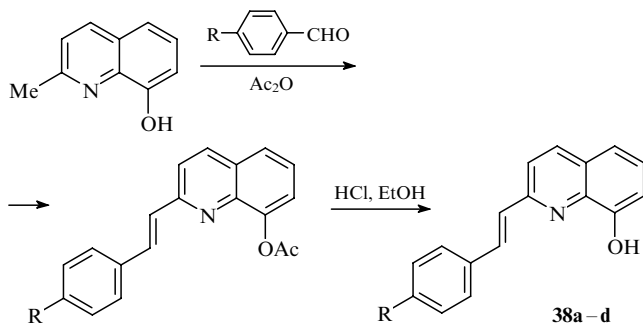




Ar = Ph, 4-MeC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, 2,4-Cl<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>, 4-Py (Py — пиридил).

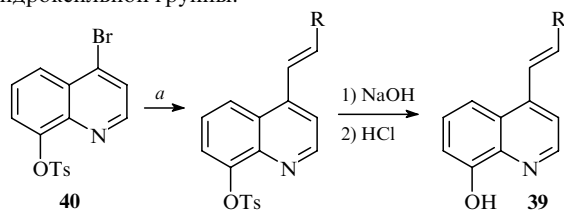
О синтезе ряда 8-гидрокси-2-стирилхинолинов конденсацией 8-гидроксихинальдина с ароматическими альдегидами в уксусном ангидриде сообщается в работе<sup>55</sup>. Для получения 8-гидрокси-4-стирилхинолинов также проводили реакцию 8-гидроксилепидина с ароматическими альдегидами в уксусном ангидриде.<sup>56</sup> Описана<sup>57</sup> конденсация 8-гидрокси-2-метилхинолина с 4-дифениламинобензальдегидом и терефталевым альдегидом в аналогичных условиях.

Синтезированные авторами работы<sup>58</sup> 2-стирилпроизводные 8-гидроксихинолина **38** были использованы в качестве хелатирующих лигандов для получения комплексов с цинком и алюминием.



R = Me (a), Cl (b), OMe (c), CN (d).

4-(2-Арилэтил)-8-гидроксихинолины **39** были синтезированы с высокими выходами по реакции Хека — взаимодействием 4-бром-8-(*n*-толуолсульфонилокси)хинолина (**40**) с производными стирола — и последующим снятием защиты с гидроксильной группы.<sup>59</sup>



a —  $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{R}$ , PdCl<sub>2</sub>, PPh<sub>3</sub> (2 экв.);

R — 4-моно- или 2,4,6-тризамещенная арильная группа.

## 6. Фотофизические свойства и фотонизомеризация

Для стирилхинолинов, как и для стирилпиридинов, кроме реакций фотоизомеризации и фотоциклизации характерны реакции протонирования, благодаря чему такие соединения являются удобными объектами для исследования принципов создания и действия молекулярных устройств.<sup>60</sup> Переключение между *цис*- и *транс*-формами стирилхинолинов может осуществляться с помощью реакции фотоизомеризации, а управление этим процессом — путем протонирования хинолинового атома азота. Комбинируя два входных сигнала —

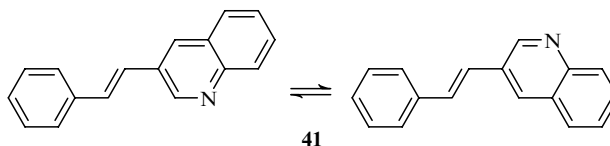
облучение светом и протонирование, — можно на выходе получать разный отклик и таким образом осуществлять логические операции.

Исследована реакция *транс*-*цис*- и *цис*-*транс*-фотоизомеризации двойной связи в производных 2- (**21a–h**) и 4-стирилхинолинов (**22a–h**) в нейтральной и протонированной формах.<sup>61</sup> Показано, что в нитрозамещенных стирилхинолинах **21a**, **22a** протонирование не влияет на квантовые выходы фотоизомеризации. В аминостирилхинолинах **21b**, **22b** при образовании монокатиона реакция фотоизомеризации «отключается» в результате конкурентного процесса внутримолекулярного переноса заряда, а при образовании дикатиона — вновь «включается», причем квантовый выход *транс*-*цис*-фотоизомеризации при этом уменьшается в 2–2.5 раза, а выход *цис*-*транс*-фотоизомеризации остается практически неизменным по сравнению с нейтральным соединением.

Более широкий ряд производных 4-стирилхинолина **22a,c–e** описан в работе<sup>62</sup>. Показано, что все соединения в нейтральных спиртовых растворах под действием света подвергают обратимой *транс*-*цис*-фотоизомеризации с квантовыми выходами, близкими к теоретическому пределу (0.5), который характерен для диабатического механизма фотоизомеризации. При переходе от нейтральных к протонированным формам квантовые выходы фотоизомеризации изменяются незначительно.

В последующей работе<sup>63</sup> эти же авторы более детально исследовали процесс фотоизомеризации стирилхинолинов **22**. Были получены доказательства адиабатического *транс*-*цис*-фотоизомеризации ( $t^* - c^*$ ) соединений **22** в *n*-гексане и отмечено, что такой механизм изомеризации реализуется при наличии нафтильного или хинолинового фрагмента в молекуле. Авторы подтвердили диабатическое протекание *транс*-*цис*-фотоизомеризации стирилхинолинов **22** в этаноле. С целью выявления влияния природы заместителя в арильном фрагменте на спектры поглощения в газовой фазе и растворе теоретическими методами были изучены замещенные 2-стирилхинолины **21c–g** (см.<sup>64</sup>).

Ранее сообщалось<sup>65</sup> о влиянии длины волны возбуждения на флуоресцентные свойства 3-стирилхинолина (**41**) и квантовые выходы его *транс*-*цис*-фотоизомеризации. Эксперименты проводили в различных растворителях и в водных растворах при различных pH с целью получения информации о влиянии полярности растворителя и величины pH на конформационное равновесие:



Значение  $pK_a$  первого возбужденного синглетного состояния для протонированной формы соединения **41** было найдено методом флуориметрического титрования. Авторы исследовали влияние длины волны возбуждения на протонное равновесие в возбужденном состоянии. Показано, что спектр эмиссии раствора *транс*-3-стирилхинолина в циклогексане (концентрация  $10^{-6}$  моль·л<sup>-1</sup>) изменяется в зависимости от длины волны возбуждения. Спектры люминесценции при комнатной температуре и 77 К подтверждают присутствие двух видов излучающих частиц, что объясняется наличием конформационных изомеров, которые образуются в результате вращения относительно простой связи между стирильным и хинолиновым фрагментами молекулы.

Для 2(4)-диметиламиностирилхинолинов<sup>66,67</sup> изучены реакции переноса протона в возбужденном состоянии и влияние протонирования на люминесцентные свойства. Если протонирование протекает только по атому азота хинолина (при невысокой концентрации кислоты), то наблюдается длинноволновое смещение в спектрах как поглощения, так и эмиссии. В сильнокислой среде имеет место двойное протонирование, что приводит к коротковолновому смещению максимумов поглощения и испускания.

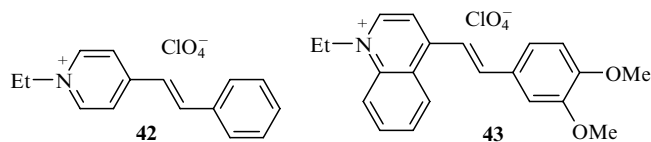
Многие стирилхинолины хорошо зарекомендовали себя как красители с выраженными фото- и электролюминесцентными свойствами. Они находят применение в различных областях, в том числе в медицине и фармакологии. В частности, авторами работы<sup>68</sup> синтезирован *транс*-2-(4-диметиламино)стирил-6-хлорхинолин (**21h**), в спектрах которого максимум эмиссии хорошо коррелирует с полярностью растворителя (рис. 2). В водных растворах в основном состоянии это соединение образует агрегаты Н-типа, в которых молекулы объединены по типу «голова к голове» и максимум поглощения которых характеризуется синим сдвигом, но при возбуждении происходит дезагрегация. Изучение фотофизических свойств стирилхинолина **21h** в водных и смешанных водно-органических растворах позволило рекомендовать его в качестве биосенсора.

Описаны спектры испускания стирилхинолинов **21** с различными заместителями в арильном фрагменте.<sup>69,70</sup> Фотофизические свойства 6,7-дифторпроизводных 2-стирилхинолина **21i–k** и их 4-карбоксильных аналогов представлены в работе<sup>71</sup>. 2-Стирилпроизводные хинолин-4-карбоновой кислоты обладают нелинейно-оптическими свойствами, на их основе получены полимерные материалы с такими свойствами.

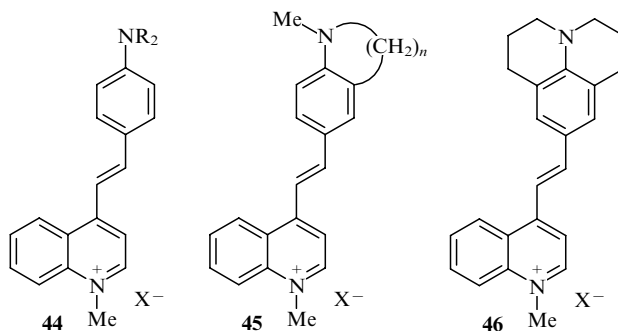
При возбуждении светом с длиной волны 365 нм стирилхинолины **25**, **26** проявляют интенсивную люминесценцию желто-зеленого цвета.<sup>50</sup>

Авторами работы<sup>72</sup> проведено сравнительное исследование фотопревращений стироловых красителей пиридинового и хинолинового рядов (на примере соединений **42**, **43**) в растворах, поликристаллических и полимерных слоях. Оба соединения обладают значительной люминесценцией, интенсивность которой уменьшается под действием облучения. Анализ результатов спектрально-кинетического исследования показал, что красители **42**, **43** испытывают фотоиндуцированные превращения, обусловленные протеканием *транс*–*цис*-изомеризации и реакции [2+2]-фотоциклоприсоединения. В растворах наблюдалась только эффективная *транс*–*цис*-изомеризация, причем *Z*-форма соединения **42** претерпевала термическую релаксацию в *E*-изомер в отличие

от производного (*Z*)-**43**. В поликристаллических пленках и твердых поликарбонатных слоях фотоиндуцированные формы соединений **42**, **43** не испытывали термической релаксации. Следует отметить резкое увеличение интенсивности люминесценции красителя **43** в поликарбонатной пленке по сравнению с раствором.



На серии *N,N*-диалкиламинозамещенных солей 1-метил-4-стирилхинолиния **44–46** проанализировано влияние полярности растворителя на спектральные свойства соединений.<sup>73</sup> Показано, что такие производные характеризуются максимумом в спектре поглощения в области 538–595 (в ТГФ) и 542–597 нм (в ацетонитриле). В спектре люминесценции максимум наблюдается при 688–710 (в ТГФ) и 693–735 нм (в MeCN). Измерены квантовые выходы люминесценции относительно родамина Б в этаноле, которые составляли от 0.003 до 0.013.



NR<sub>2</sub> = NMe<sub>2</sub>, NEt<sub>2</sub>, NPh<sub>2</sub>, пирролидин-1-ил, пиперидин-1-ил; n = 2, 3; X = I, ClO<sub>4</sub>, Bu<sup>n</sup>Ph<sub>3</sub>B.

6-Стирил-1*H*-пиразоло[3,4-*b*]хинолины **34** проявляют интенсивную люминесценцию с максимумом при 475 нм.<sup>54</sup> В указанной работе проведено теоретическое и экспериментальное изучение их спектров поглощения и эмиссии. Показано, что природа растворителя и заместителя в арильном фрагменте не влияет на оптические свойства соединения.

8-Гидроксихинолин и его производные (особенно металлохелаты на их основе) стали объектом пристального внимания исследователей с момента опубликования первых данных по электролюминесценции комплексов алюминия с 8-гидроксихинолином (Alq<sub>3</sub>).<sup>74</sup> Этот комплекс и на сегодняшний день является одним из лучших материалов с электролюминесцентными свойствами, он обладает прекрасной термической устойчивостью, высокой эффективностью зеленой люминесценции и достаточно хорошей подвижностью электронов.

Интенсивно ведутся работы по структурному модифицированию 8-гидроксихинолина и его металлокомплексов. Так, усилия многих исследователей сфокусированы на получении хинолатов алюминия, проявляющих синюю люминесценцию. Успехи в этом плане отмечены в работе<sup>75</sup>, в которой изучено влияние атомов фтора в различных положениях хинолина на характеристики люминесценции во фторсодержащих 8-гидроксихинолиновых комплексах алюминия. Выбор такого заместителя обусловлен специфическими свойствами атома фтора, благодаря которым, например, фторсодержащие органические полупроводники обладают высокой подвижностью электронов, высокой устойчивостью

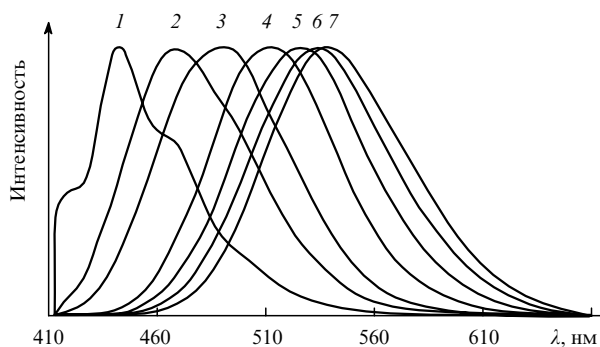
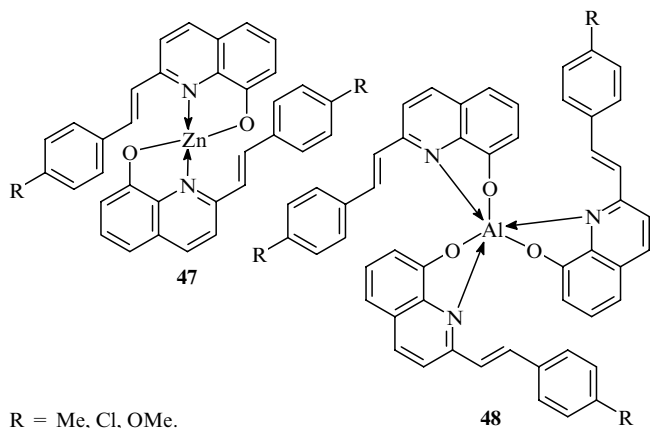


Рис. 2. Спектры испускания соединения **21h** ( $\lambda_{\text{exc}} = 400$  нм) в циклогексане (1), дибутиловом эфире (2), диэтиловом эфире (3), дихлорметане (4), ацетоне (5), ацетонитриле (6) и ДМСО (7).<sup>71</sup>



на воздухе, низкой температурой сублимации и широкой запрещенной зоной. Авторами работы<sup>75</sup> показано, что введение атома фтора в положение 5 хинолина приводит к красному смещению максимума люминесценции ( $\lambda_{\max} = 547$  нм, для нефторированного аналога 515 нм), к очень сильному понижению интенсивности (примерно в 20 раз) и такому же снижению квантового выхода. В то же время 6-фторзамещенный хинолат алюминия характеризуется синим смещением ( $\lambda_{\max} = 495$  нм), значительным увеличением интенсивности свечения и ростом квантового выхода примерно в 2.6 раза. Введение атома фтора в положение 7 практически не влияет на люминесцентные свойства.

Во многих работах хинолиновый лиганд модифицируют путем увеличения цепи сопряжения заместителем, например стирильным, в положении 2 или 4. Так, комплексные соединения **47**, **48** обладают улучшенными свойствами по сравнению с соответствующими комплексами на основе 8-гидроксихинолина. Они растворимы в обычных органических растворителях, более устойчивы термически и более удобны для получения пленок. Растворы этих комплексов в ТГФ проявляют сине-зеленую люминесценцию с максимумом в области 513–576 нм, причем соединения цинка показывают большее красное смещение  $\lambda_{\max}^{\text{fl}}$  (см.<sup>58</sup>).



Из 2-стирилпроизводного 8-гидроксихинолина **38d** и  $\text{Cd}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  в условиях гидротермальной реакции в водном пиридине синтезирован 2-[2-(4-карбоксилатофенил)этинил]-8-хинолинато(пиридин)кадмий(II).<sup>46</sup> Нитрильная группа в этих условиях гидролизуетс до карбоксильной. По данным РСА, комплекс представляет собой координационный полимер, содержащий димерный фрагмент из двух атомов кадмия. В координации каждого атома кадмия участвуют два атома кислорода из 8-гидроксихинолиновых фрагментов, два атома кислорода из карбоксильной группы третьего лиганда и два атома азота: один из хинолинового цикла, другой — из пиридинового. Такой комплекс проявляет интенсивную красную люминесценцию с максимумом при 600 нм.

Использование другого 2-замещенного 8-гидроксихинолинового лиганда — (*E*)-8-гидрокси-2-{2-[3,5-бис(трифторметил)фенил]этинил}хинолина (**L**) — позволило получить на его основе комплекс  $\text{Zn}^{\text{II}}$  состава  $\text{Zn}_3\text{L}_6$  (**49**) и необычной структуры<sup>76</sup> (рис. 3). По данным РСА, этот комплекс

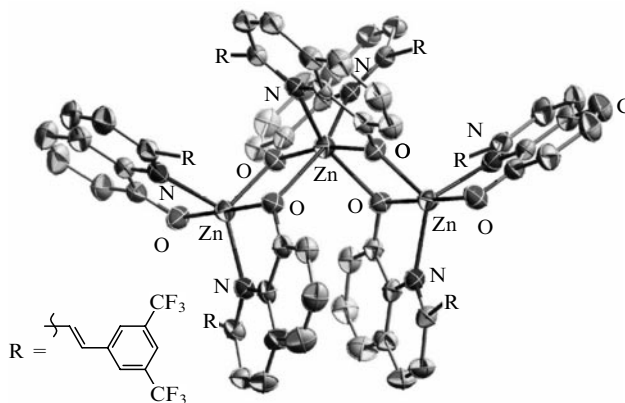
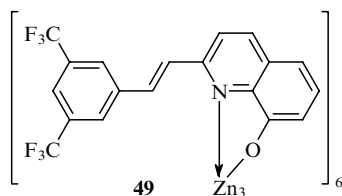
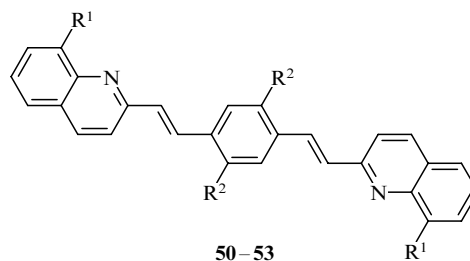


Рис. 3. Структура координационного соединения **49**.<sup>76</sup>

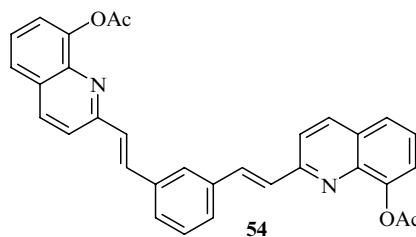
трехъядерный, причем между плоскостями хинолиновых фрагментов имеет место сильное  $\pi$ – $\pi$ -взаимодействие, а в целом молекулярная структура пропеллероподобная. Соединение **49** проявляет желтую люминесценцию с  $\lambda_{\max}$  при 553 нм в ДМСО и 610 нм в твердом состоянии и обладает высокой термической стабильностью.

Полученные на основе стирилхинолинов комплексы алюминия проявляют люминесценцию с максимумом в области 566–597 нм (в хлороформе) и низким квантовым выходом (0.006–0.013). Наиболее высокое значение квантового выхода наблюдается для комплекса с лигандом **39** ( $\text{R} = 2,4,6\text{-(MeO)}_3\text{C}_6\text{H}_2$ ) из-за минимизации процесса фотоизомеризации лиганда.<sup>59</sup>

Интенсивно развиваются исследования по синтезу поли(фениленвиниловых) олигомеров (ПФВ), содержащих 8-замещенный хинолиновый цикл, для создания органических светоизлучающих диодов. В работах<sup>77–79</sup> описаны получение, характеристики, люминесцентные и электролюминесцентные свойства новых бис[2-(8-*R*-хинолин-2-ил)этинил]бензолов **50–54**. По данным РСА, в твердом состоянии в соединениях **50**, **51** проявляются межмолекулярные  $\pi$ – $\pi$ -взаимодействия. Цвет эмиссии производных **50–54** различен — от голубого до желтого — и зависит от характера заместителей в хинолиновых фрагментах и в центральной части сопряженной системы. С использованием соединений **50–53** в качестве эмиттеров и электротранспортных слоев были созданы электролюминесцентные устройства. Наибо-

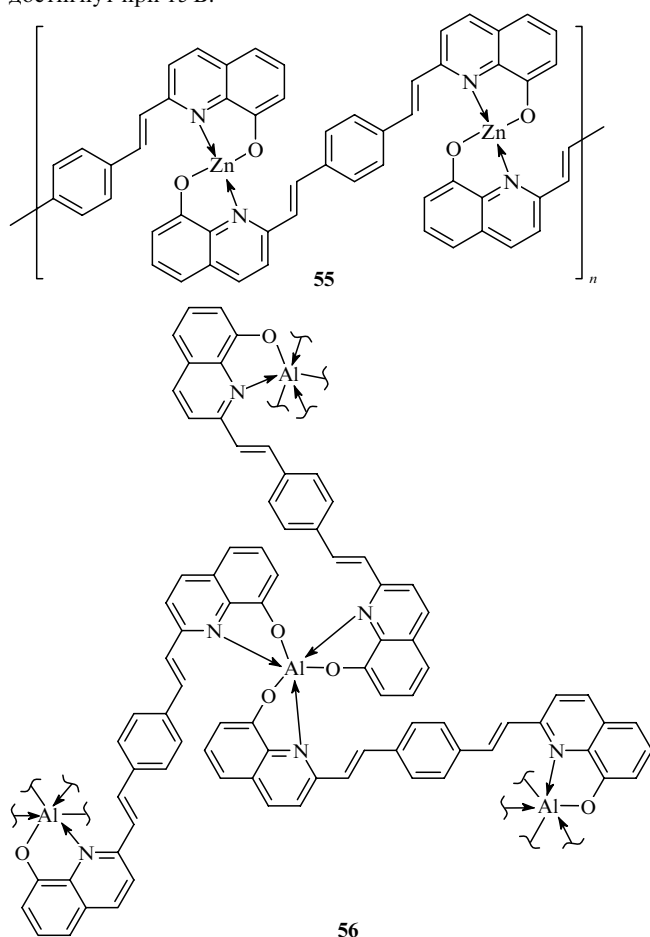


$\text{R}^2 = \text{H}$ ;  $\text{R}^1 = \text{H}$  (**50**),  $\text{OMe}$  (**51**),  $\text{OAc}$  (**52**);  $\text{R}^1 = \text{OAc}$ ,  $\text{R}^2 = \text{OMe}$  (**53**).

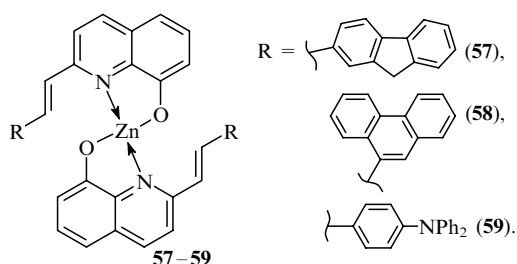


более перспективным по полученным характеристикам оказалось устройство на основе соединения **53**.

Полимерные комплексы цинка (**55**) и алюминия (**56**) с бис[2-(8-гидроксихиолин-2-ил)этинил]бензолом синтезированы в работе<sup>80</sup>. Изучены электролюминесцентные свойства многослойного устройства с использованием комплексов **55**, **56** в качестве люминесцентных материалов. Наилучшие характеристики показало устройство на основе комплекса алюминия: пороговое напряжение при прямом включении составило для него 8 В, максимум люминесценции был достигнут при 15 В.



В последние годы получили развитие исследования по созданию светоизлучающих диодов с белой эмиссией. Один из подходов предусматривает использование эмиттеров, содержащих в своей структуре одновременно фрагменты с высокой дырочной и электронной проводимостью, что позволяет создавать недорогие, но высокоэффективные устройства. Такой подход реализован, например, в работах<sup>81–84</sup>. Авторами синтезированы комплексы цинка на основе 2-стирилзамещенных 8-гидроксихиолинов **57–59**. В качестве заместителя R введены такие группировки, как 9H-флуорен-2-ил, фенантрен-9-ил, 4-дифениламинофенил,



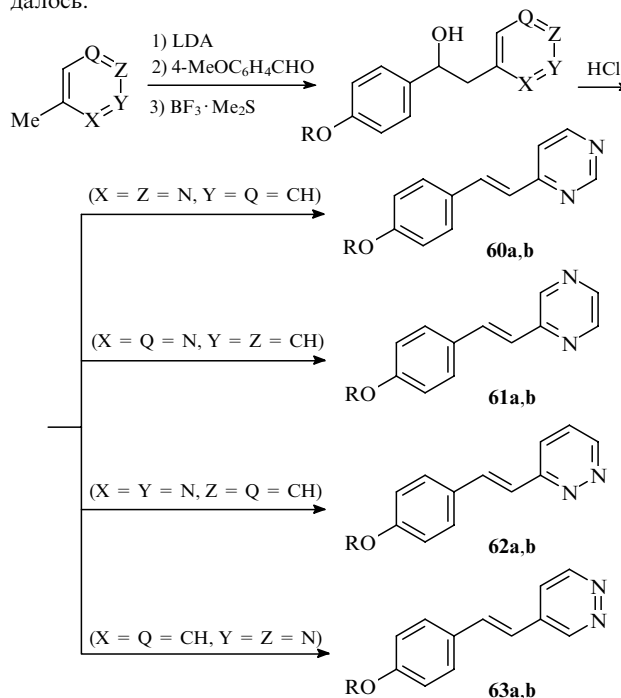
которые обладают хорошей дырочной проводимостью. Комбинация этих заместителей с металлохелатом 8-гидроксихиолина, имеющим высокую электронную проводимость и интенсивную люминесценцию, позволила получить многофункциональные производные гидроксихиолина с высокой термической стабильностью и эффективной желтой эмиссией.

Хинолинаты цинка **57–59** были включены в структуры нескольких тонкопленочных светоэмиссионных диодов.<sup>81–84</sup> Показано, что с их помощью достигнуты достаточно высокая яркость свечения, хорошая дырочная проводимость и люминесценция в заданной спектральной области.

### 3. Стирилдиазины

#### а. Методы синтеза

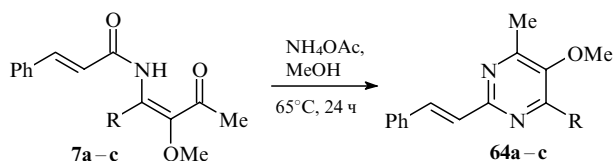
Разработан подход к синтезу четырех изомерных 4-замещенных стирилдиазинов, различающихся расположением атомов азота в диазиновом фрагменте: 2,4-диаза- (**60a,b**), 2,5-диаза- (**61a,b**), 2,3-диаза- (**62a,b**), 3,4-диазаизомеры (**63a,b**). Он заключается в конденсации соответствующих метилдиазинов с 4-метоксибензальдегидом.<sup>85</sup> Ранее эти соединения были получены<sup>86</sup> с очень низкими выходами. По новой схеме все стирилдиазины удалось выделить с высокими, почти количественными выходами, несмотря на различие в кислотности метильной группы исходных метилдиазинов. Анион, генерированный из метилдиамина обработкой диизопропиламидом лития в тетрагидрофуране, активно взаимодействует с 4-метоксибензальдегидом при  $-50^\circ\text{C}$ . Деметилирование метоксигруппы при обработке соответствующих гидроксипроизводных комплексом  $\text{BF}_3 \cdot \text{Me}_2\text{S}$  сопровождается частичной дегидратацией, но для полноты процесса далее осуществляют кислотно-катализируемую дегидратацию. Необходимо отметить, что синтезированные стирилдиазины имеют *транс*-конфигурацию, следов *цис*-изомера не наблюдалось.



R = Me (a), H (b).

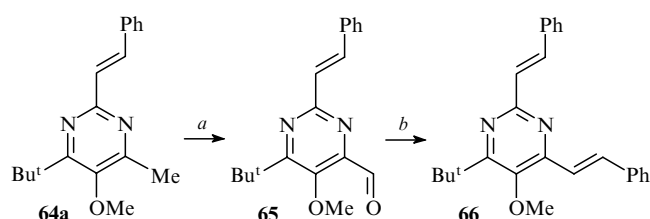
В разделе II.1.a был упомянут новый двухступенчатый подход к синтезу алкилзамещенных 4-гидроксипиридинов, основанный на циклизации β-алкокси-β-кетонамидов

**7a–c**.<sup>14</sup> Авторами этой работы показано, что соединения **7** являются удобными предшественниками и для синтеза стирилпиримидинов: их нагревание с солями аммония в метаноле приводит к алкенилзамещенным пиримидинам **64a–c** с выходом 55–85%.



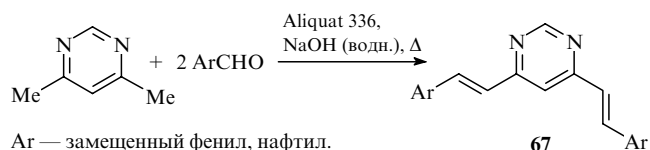
R = Bu<sup>t</sup> (**a**), Ph (**b**), 2-Th (**c**).

Наличие метильной группы в положении 4 пиримидинов **64** позволяет проводить дальнейшую функционализацию. Так, окисление соединения **64a** диоксидом селена дает альдегид **65**, который в условиях реакции Виттига превращается в 2,6-дистирилпроизводное пиримидина **66**.<sup>14</sup>



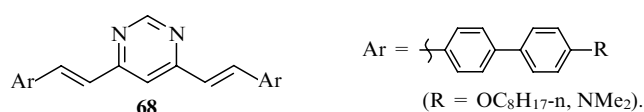
*a* — SeO<sub>2</sub>, диоксан, 90°C; *b* — Ph<sub>3</sub>PnBr, Bu<sup>n</sup>Li, Et<sub>2</sub>O, 0°C.

π-Сопряженные олигомеры типа D-π-A или D-π-A-π-D, где D — электронодонорный фрагмент, а A — электроакцепторный, привлекли внимание как хромофоры для материалов нелинейной оптики благодаря их люминесцентным свойствам. В состав таких молекул часто вводят пиримидиновый цикл. Так, в работе<sup>87</sup> синтезированы и охарактеризованы новые V-образные 4,6-бис(арилэтенил)пиримидины — симметричного, асимметричного и дендримерного строения. Альдольную конденсацию 4,6-диметилпиримидина с соответствующим альдегидом проводят в кипящем водном растворе 5 M NaOH с использованием Aliquat 336 в качестве катализатора. Это позволяет избежать применения органических растворителей и получить высокие выходы целевых продуктов **67**.



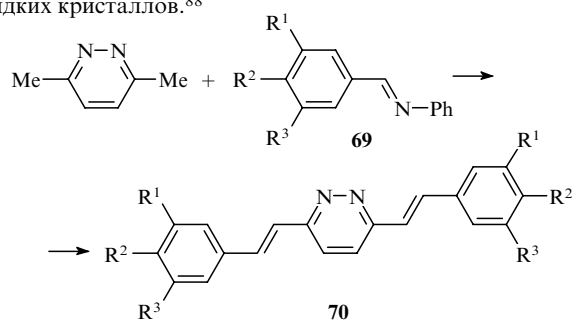
Ar — замещенный фенил, нафтил.

С целью увеличения цепи сопряжения каждого стирильного фрагмента были синтезированы пентациклические V-образные олигомеры **68** по реакции кросс-сочетания Сузуки из бромированных биспроизводных **67** (Ar = 4-BrC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>). По данным спектроскопии ЯМР <sup>1</sup>H, все соединения **67**, **68** выделены в виде *транс*-изомеров.



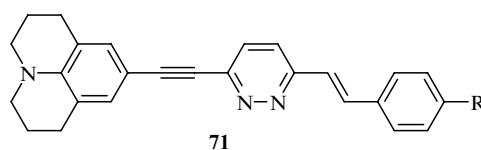
Двойной реакцией Зигриста — взаимодействием 3,6-диметилпиридазина с азометином **69** — получены (*E,E*)-3,6-бис(стирил)пиридазины **70**, содержащие 2, 4 или 6 алкоксигрупп в фенильных заместителях.<sup>88</sup> Производные **70** перспек-

тивны в качестве мезогенных соединений для приготовления жидких кристаллов.<sup>88</sup>



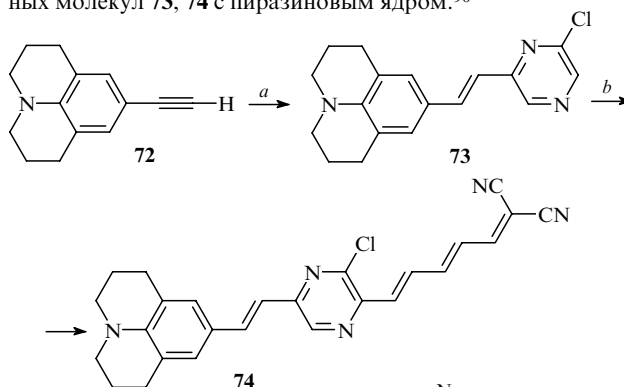
R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> = H, OAlk.

Стирилпиридазины **71** образуются в условиях, аналогичных синтезу соединений **67**.<sup>89</sup>



R = Br, NMe<sub>2</sub>, OC<sub>8</sub>H<sub>17-n</sub>.

9-Этинил-2,3,6,7-тетрагидро-1*H*,5*H*-пиридо[3,2-*i,j*]хинолин (**72**) был использован для получения полисопряженных молекул **73**, **74** с пиазиновым ядром.<sup>90</sup>



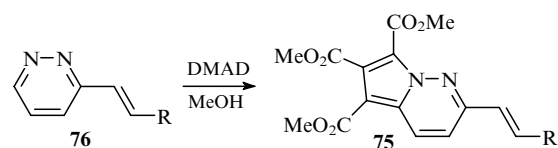
*a* — 1) Cp<sub>2</sub>ZrHCl, THF; 2) ZnCl<sub>2</sub>, THF; 3) 1,2-dichloro-4,5-dicyanobenzene;

*b* — 1) LTMP, THF, –78°C; 2) ZnCl<sub>2</sub>, THF, –78°C;

3) Br–CH=CH–CH=CH–CN, Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>; Cp — цикlopентадиенил,

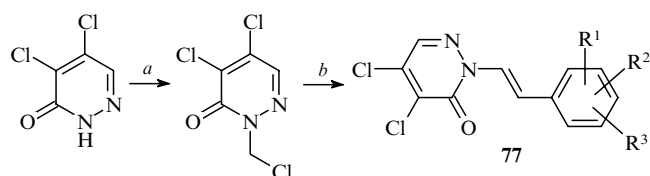
LTMP — 2,2,6,6-тетраметилпиперидил лития.

Синтезирован широкий круг стирильных производных пирролопиридазина **75** — синих органических люминофоров.<sup>91</sup> Соединения **75** образуются в результате реакции 1,3-дипольного циклоприсоединения между стирилпиридазинами **76** и диметилowym эфиром ацетилендикарбоновой кислоты (DMAD) в метаноле при низкой температуре.



R — замещенный фенил, нафтил, дифенил, антрацил.

В работах<sup>92, 93</sup> описан многостадийный синтез широкого ряда 2-стирил-4,5-дихлорпиридазин-3(2*H*)-онов **77** из соответствующего дихлорпиридазинона.

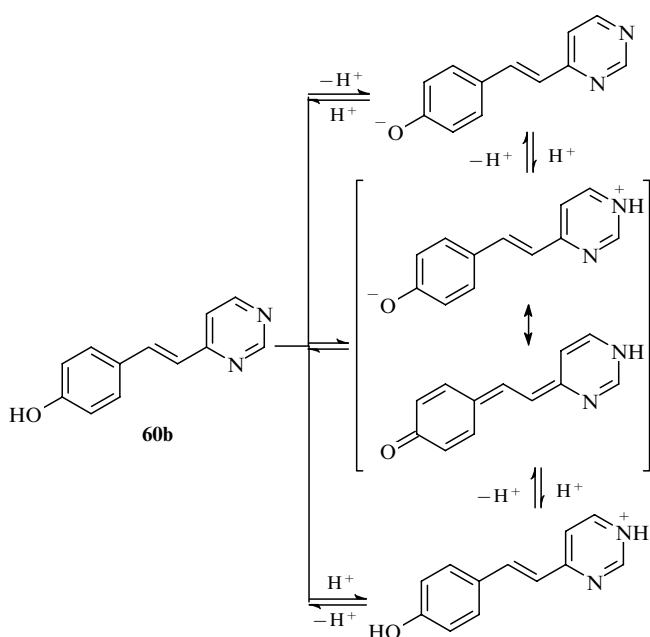


$R^1, R^2, R^3 = H, \text{Hal}, \text{Me}, \text{Ar}, \text{OMe}, \text{NO}_2, \text{CN}, \text{NMe}_2$ ;  $a$  — 1)  $\text{CH}_2\text{O}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $5-10^\circ\text{C}$ ; 2)  $\text{SOCl}_2$ ,  $\text{DMF}$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $20^\circ\text{C}$ ;  $b$  — 1)  $\text{KI}$ ,  $\text{MeCN}$ ,  $\Delta$ ; 2)  $\text{PPh}_3$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $\Delta$ ; 3)  $R^1R^2R^3\text{C}_6\text{H}_2\text{CHO}$ ,  $\text{Bu}^t\text{OK}$ ,  $\text{MeCN}$ ,  $\Delta$ .

## 6. Фотофизические свойства

Стирилдiazины **60–63** были синтезированы с целью исследования влияния дополнительного атома азота в 4-гидроксистирилпиридиновой системе на фотофизические свойства. Спектры поглощения и эмиссии этих соединений зарегистрированы в различных растворителях и при разных значениях pH. В УФ-спектрах стирилдiazинов **60–63** в этаноле при нейтральном pH наблюдается длинноволновая полоса поглощения в области 330–350 нм, которая претерпевает bathochromic смещение до 390–420 нм как в кислотной, так и в щелочной среде. Наиболее заметен сдвиг в случае соединений **60b**, **63b**. Все четыре изомера **60–63** показывают длинноволновую люминесценцию, которая сильно зависит от природы растворителя и чувствительна к величине pH. Так, в ацетонитриле максимум эмиссии наблюдается при 400–435 нм, в кислотной или щелочной среде он смещается до 500–560 нм для соединений **60** и **63** и до 590–640 нм для стирилдiazинов **61** и **62**.<sup>85</sup>

Как отмечают авторы,<sup>85</sup> интерпретация флуоресцентных свойств 4-гидроксистирилдiazинов **60b–63b** осложняется фактом переноса протона в возбужденном состоянии, который может привести к образованию не только аниона или катиона, но и биполярной (хиноидной) формы. Поскольку в возбужденном состоянии кислотность фенола и основность diaзина возрастают, такая форма образуется в условиях, когда перенос протона достаточно быстрый, чтобы осуществиться в течение времени жизни возбужденного состояния. Так как эмиссия биполярной (хиноидной) формы более длинноволновая, чем трех других форм, присутствие этой формы может объяснить длинноволновую эмиссию, кото-



рую и наблюдали для гидроксистирилдiazиновой системы, как и ранее для 4-гидроксистирилпиридинов.<sup>11</sup>

В результате проведенных исследований сделан вывод о возможности использования соединений **60–63** в качестве спектральных меток в биологических системах, наилучшие результаты показали 4-метокси- и 4-гидроксистирил-1,2-diazины **63a,b**.

Стирилдiazины **64, 77** обладают флуоресцентными свойствами, для них характерен довольно большой Stokes сдвиг ( $\sim 110$  нм).<sup>14</sup>

Олигомеры **67, 68** проявляют интенсивную люминесценцию в широком спектральном интервале (407–592 нм в зависимости от природы заместителей) с большим Stokes-сдвигом и в ряде случаев с большим квантовым выходом. Для них обнаружена сильная сольватохромия эмиссии, которая проявляется в красном смещении максимума при увеличении полярности растворителя, а также чувствительность к кислотам. Наличие таких свойств делает их перспективными материалами для колориметрических и люминесцентных pH-сенсоров.<sup>87</sup>

(*E,E*)-3,6-Бис(стирил)пиридазины представляют собой D- $\pi$ -A- $\pi$ -D-системы и характеризуются интенсивным длинноволновым поглощением в области 280 и 420 нм ( $\epsilon_{\text{max}} = (5-0.3) \cdot 10^4$ ). Согласно расчетным данным (CNDO/CI), эти полосы поглощения соответствуют  $\pi\pi^*$ -переходу. Для указанных соединений не характерна  $S_1(\pi\pi^*)/S_0(\pi^2)$ -люминесценция, в то время как соответствующие 1,4-бис(стирил)-бензолы проявляют такую люминесценцию с квантовыми выходами 0.8–0.9.<sup>94</sup>

Пиридазиновый фрагмент входит также в состав молекулярной структуры **71** как электроноакцепторный фрагмент. Соединения проявляют интенсивную люминесценцию с максимумом в области 540–560 нм с большим Stokes-сдвигом. Наличие этильного и этинильного мостиков способствует переносу заряда вдоль таких молекул и делает их хорошими материалами для так называемых двухфотонных красителей. Авторами работы<sup>89</sup> структуры **71** представлены как новые интермедиаты для синтеза органических молекулярных материалов.

Введение в соединение **73** полиеновой цепи с цианогруппами (соединение **74**) приводит к красному сдвигу в спектрах поглощения (438→596 нм) и испускания (582→612 нм) и к уменьшению квантового выхода.<sup>90</sup>

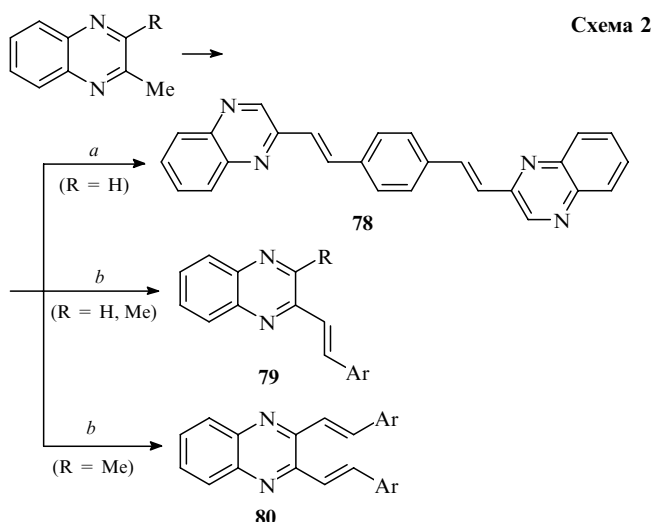
Соединения **77** проявляют интенсивную люминесценцию в широком спектральном диапазоне. Найдено, что сольватохромные сдвиги, положение и форма спектра люминесценции, а также квантовый выход производных **77** зависят от числа, природы и положения заместителей в фенильном кольце. Наблюдается корреляция между энергией максимума люминесценции и константами Гаммета заместителей в *para*-положении.<sup>92, 93</sup>

## 4. Стирилбензодiazины

### а. Методы синтеза

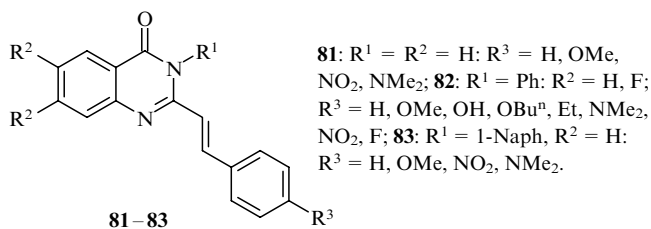
Синтезирован ряд моно- (**78, 79**) и дистирилпроизводных хиноксалина (**80**) — перспективных фото- и электролюминесцентных материалов.<sup>47, 50</sup> В качестве исходных соединений использованы 2-метил- или 2,3-диметилхиноксалины (схема 2).

Соединения **81** получены взаимодействием 2-метилхинолин-4(3*H*)-она и ароматических альдегидов в условиях микроволнового облучения, осуществлена их ароматизация под действием  $\text{POCl}_3$  в присутствии *N,N*-диметиланилина.<sup>95</sup> Однако оптические свойства образующихся в этих условиях



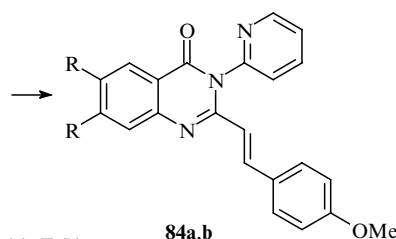
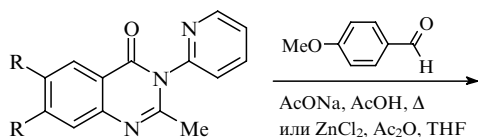
Ar = C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>OMe-4; a — 1,4-(HOC)<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>; b — 4-MeOC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CHO.

2-стирил-4-хлорхиназолинов не были изучены. В работе <sup>96</sup> сообщается о других условиях получения стирилхиназолинов **81**: дважды литированный 2-метилхиноксалин вводят в реакцию с ароматическими альдегидами в тетрагидрофуране при  $-78^{\circ}\text{C}$ , затем соответствующее гидроксипроизводное подвергают дегидратации под действием трифторуксусной кислоты.

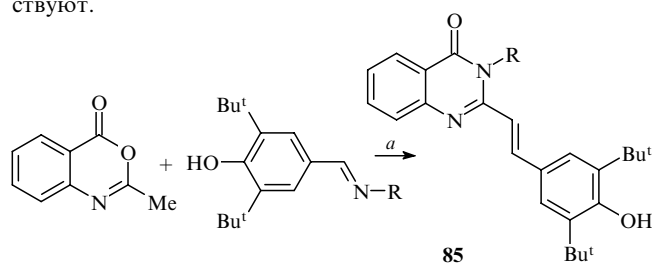


Транс-2-стирилзамещенные 3-фенил- и 3-нафтилхиназолин-4-оны, а также 6,7-дифторпроизводные (**82**, **83**) синтезированы конденсацией соответствующих 2-метилхиназолин-4-онов с ароматическими альдегидами или путем рециклизации 2-метил-3,1-бензоксазин-4-она под действием бензилденфениламинов (см., например, схему 3).<sup>97</sup>

Авторы заменили фенильный фрагмент в положении 3 хиназолинов **82** на 2-пиридинный и получили соединения **84a,b**.<sup>97</sup>



В статье <sup>98</sup> описан синтез новых стирилхиназолинов **85**, содержащих фрагменты пространственно затрудненных фенолов. Следует отметить, что в данной работе расширен круг реагентов для превращения бензоксазинового цикла, использованы не только азометины, но и гидразоны и тиосемикарбазоны. Сведения о наличии люминесцентных свойств у полученных соединений в данной статье отсутствуют.

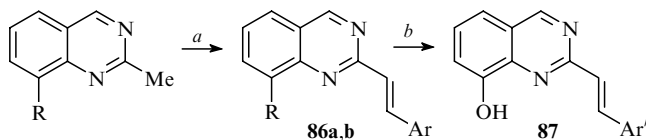


a — AcONa, AcOH, Δ; R = n-C<sub>8</sub>H<sub>17</sub>, 4-MeC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, 2-Py, 2-тиазолил,

PhNHC(S)NH, PhC(O)NH, SCH<sub>2</sub>C(O)NH.

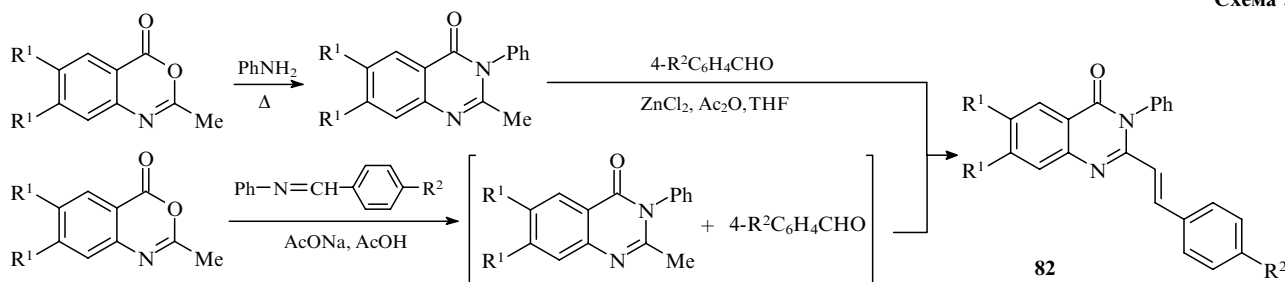
Аналогичная реакция 6-бром-2-метил-3,1-бензоксазин-4-она с основаниями Шиффа, в которой с высокими выходами образуются 3-арил-6-бром-2-стирилхиназолин-4-оны, описана в работе <sup>99</sup>.

Конденсация Перкина 2-метилхиназолина и 2-метил-8-метоксихиназолина с ароматическими альдегидами при кипячении в уксусном ангидриде приводит к образованию исключительно E-формы хиназолинов **86a,b**. Деметилирование соединений **86b** под действием BBr<sub>3</sub> позволяет получить 8-гидроксихиназолины **87**.<sup>100</sup> При нагревании 8-гидрокси-2-метилхиназолина с ароматическими альдегидами в уксусном ангидриде образуются стирильные производные 8-ацетоксихиназолина.<sup>101</sup>



a — ArCHO, Ac<sub>2</sub>O, Δ; b — BBr<sub>3</sub> (R = OMe); R = H (a), OMe (b); Ar = X<sub>n</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5-n</sub> (X<sub>n</sub> = 4-OAc, 3-OAc-4-OMe, 3,4-(OAc)<sub>2</sub>); Ar' = Y<sub>n</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5-n</sub> (Y<sub>n</sub> = 4-OH, 3,4-(OH)<sub>2</sub>).

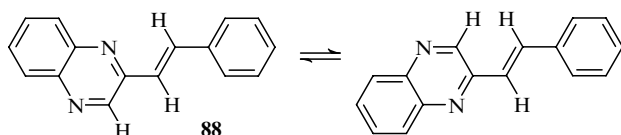
Схема 3



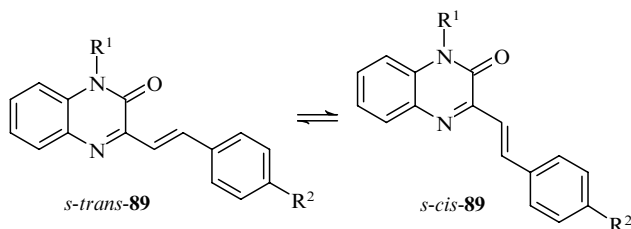
### б. Фотофизические свойства

Соединения **78–80** проявляют интенсивную синюю люминесценцию в растворе в  $\text{CHCl}_3$  или ДМФА при возбуждении светом с длиной волны 365 нм,<sup>50</sup> однако спектральные характеристики этих соединений в статье не приведены. Фотофизические свойства 6,7-дифторированных аналогов соединения **79** ( $R = \text{H}$ ) описаны в работе<sup>71</sup>.

На примере *транс*-2-стирилхиноксалина **88** изучено фотофизическое поведение конформеров.<sup>102</sup>



Показано, что спектры люминесценции и эмиссии изменяются при различных длинах волн возбуждения. Так, изменение длины волны возбуждения от 320 до 390 нм приводит к bathochromному смещению максимума эмиссии (от 428 до 442 нм), но мало влияет на величину квантового выхода люминесценции в этаноле (0.16–0.12). Большое влияние на квантовый выход люминесценции оказывает природа растворителя. Переход от гексана к метанолу сопровождается увеличением квантового выхода от 0.002 до 0.24 (в 100 раз) при  $\lambda_{\text{exc}} = 320$  нм, но только в 50 раз при  $\lambda_{\text{exc}} = 390$  нм. Наблюдается и bathochromное смещение максимума эмиссии на 17 или 26 нм в зависимости от  $\lambda_{\text{exc}}$ . Каждый из конформеров показывает различную зависимость эмиссии от по-



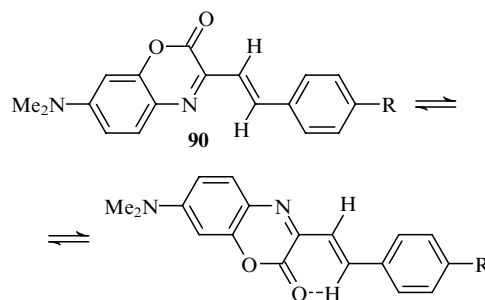
$R^1 = \text{H}, \text{Me}; R^2 = \text{H}, \text{Me}, \text{CF}_3, \text{CHO}, \text{NMe}_2$ .

лярности растворителя, и только один из них проявляет люминесценцию в гексане.

Описаны фотофизические свойства 3-стирилпроизводных хиноксалин-2-она **89**.<sup>103</sup> В ряду этих соединений обнаружена поворотная изомерия относительно связи, соединяющей иминную и винильную группы в *E*-изомерах. Показано, что преобладающим является *цис*-ротамер.

Стирилхиноксалины **89** проявляют люминесценцию в широком спектральном интервале (454–631 нм) в зависимости от характера заместителя  $R^2$  и природы растворителя (хлороформ, ацетонитрил, этанол). Определены относительные квантовые выходы, их значения лежат в пределах 0.04–0.09, и только для соединений с  $R^2 = \text{NMe}_2$  получена большая величина — 0.18–0.20.

Авторы работы<sup>103</sup> сравнивают фотофизические свойства стирилхиноксалин-2-онов **89** и стирилбензоксазин-2-онов **90**.<sup>104</sup> При схожести структур соединения **90** ведут себя не как производные стильбена. В тех же растворителях (хлороформе, ацетонитриле, этаноле) бензоксазины показывают значительное длинноволновое смещение максимумов поглощения и особенно испускания по сравнению с хиноксалинами **89** и необычно высокие для стирилпроизводных квантовые выходы (0.21–0.85). Подобно соединениям **89**, для них также характерна поворотная изомерия, один из изомеров стабилизирован водородной связью и является преобладающим.



$R = \text{H}, \text{CHO}, \text{CH}=\text{CHCO}_2\text{H}, \text{NMe}_2, \text{моноаза-15-краун-5-эфир}$ .

Таблица 1. Данные спектров поглощения и фотолюминесценции хиназолинонов **81–83**.<sup>97</sup>

| Соединение | $R^1$  | $R^2$ | $R^3$            | $\lambda_{\text{полг.}}$ , нм | Спектр флуоресценции,      |                  | Стоксов сдвиг ( $\Delta\lambda$ ), нм |
|------------|--------|-------|------------------|-------------------------------|----------------------------|------------------|---------------------------------------|
|            |        |       |                  |                               | $\lambda_{\text{fl}}$ , нм | см. <sup>a</sup> |                                       |
| <b>81</b>  | H      | H     | H                | 310                           | 411                        | 40               | 101                                   |
|            | H      | H     | $\text{NO}_2$    | 380                           | 542                        | 141              | 162                                   |
| <b>82</b>  | Ph     | H     | H                | 340                           | 450                        | 8                | 110                                   |
|            | Ph     | F     | H                | 380                           | 445                        | 52               | 65                                    |
|            | Ph     | H     | $\text{NO}_2$    | 398                           | 540                        | 139              | 142                                   |
|            | Ph     | F     | $\text{NO}_2$    | 396                           | 521                        | 264              | 125                                   |
|            | Ph     | H     | $\text{NMe}_2$   | 411                           | 521                        | 59               | 110                                   |
|            | Ph     | F     | $\text{NMe}_2$   | 427                           | 524                        | 62               | 97                                    |
|            | Ph     | H     | OMe              | 330                           | 461                        | 220              | 131                                   |
|            | Ph     | F     | OMe              | 384                           | 514                        | 136              | 130                                   |
|            | Ph     | H     | F                | 333                           | 402                        | 40               | 69                                    |
|            | Ph     | F     | F                | 350                           | 445                        | 109              | 85                                    |
|            | Ph     | H     | OH               | 320                           | 458                        | 34               | 138                                   |
|            | Ph     | H     | OBu <sup>n</sup> | 340, 370                      | 470                        | 40               | 100                                   |
|            | Ph     | H     | Et               | 300 <sup>b</sup>              | 420                        | 45               | 120                                   |
|            | Ph     | F     | Et               | 356                           | 460                        | 24               | 104                                   |
| <b>83</b>  | 1-Naph | H     | H                | 365                           | 465                        | 12               | 100                                   |
|            | 1-Naph | H     | OMe              | 307                           | 423                        | 63               | 116                                   |
|            | 1-Naph | H     | $\text{NO}_2$    | 377                           | 534                        | 93               | 157                                   |
|            | 1-Naph | H     | $\text{NMe}_2$   | 425                           | 521                        | 100              | 96                                    |

<sup>a</sup> Интенсивность, отн. ед., <sup>b</sup> плечо.

Авторы работы<sup>104</sup> делают вывод о том, что в соединениях **90** главным хромофором является аминобензоксазиновый цикл, а арилстирильный фрагмент ведет себя как единый заместитель, поэтому в целом поведение их отличается от поведения стильбеновых производных.

Стирилхиназолины менее известны по сравнению с другими бензодиазинами, проявляющими люминесцентные свойства. В работе<sup>105</sup> изучены спектры поглощения и эмиссии ряда 2-стирилхиназолинов **81**, проведены квантово-химические расчеты энергий переходов, геометрии основного и возбужденного состояний и других характеристик. На основании экспериментальных данных и теоретических расчетов сделан вывод о том, что соединения **81** являются перспективными объектами для получения материалов нелинейной оптики.

2-Стирилхиназолин-4-оны **81–83** проявляют фотолюминесценцию в растворе в ацетонитриле с максимумом в области 402–545 нм (табл. 1).<sup>97</sup> Увеличение цепи сопряжения за счет варьирования заместителей приводит к смещению полосы испускания в длинноволновую область и переходу от синей области люминесценции к зеленой. Одинаковое влияние на положение полосы испускания оказывают различные по электронным эффектам нитро- и диметиламиногруппы. С другой стороны, наибольшая интенсивность фотолюминесценции в ряду 3-фенилпроизводных с  $R^2 = H$  наблюдается у соединения **82** ( $R^3 = OMe$ ), в то время как при  $R^2 = F$  — у соединения **82** ( $R^3 = NO_2$ ). Наличие атомов фтора в положениях 6 и 7 бензольного кольца влияет как на положение полосы испускания, так и на интенсивность люминесценции, повышает растворимость стирилпроизводных в органических растворителях и позволяет проводить их дальнейшее модифицирование.

Показано, что при понижении температуры с 293 до 77 К интенсивность люминесценции соединений **82**, **90** существенно возрастает, что связано с замедлением процесса *транс-цис*-изомеризации.<sup>97</sup>

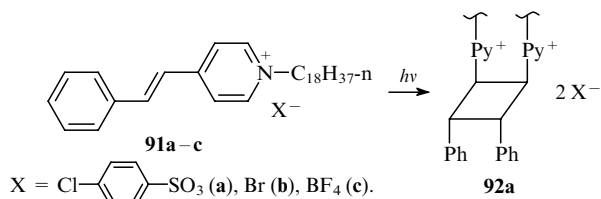
### III. Реакции циклизации

#### 1. [2 + 2]-Фотоциклоприсоединение

Для 1,2-дигетарилэтиленов наряду с фотоизомеризацией характерны и другие обратимые фотохимические (фотоиницируемые) процессы, в частности реакция [2 + 2]-фотоциклоприсоединения (ФЦП) с образованием производных циклобутана.<sup>106</sup> Эффективность того или иного фотохимического процесса в растворах замещенных стильбенов определяется полярностью растворителя и концентрацией субстрата. Так, фотолиз 1-арил-2-фенилэтиленов в бензоле при концентрации  $10^{-4}$ – $10^{-6}$  моль·л<sup>-1</sup> приводит только к изомеризации и циклизации в производные фенантрена.<sup>107</sup> В то же время в воде и метаноле в указанных условиях такие соединения подвергаются в основном димеризации.<sup>108, 109</sup> Более подробно процессы фотодимеризации исследованы на примерах стирилпиридинов. Уже в одной из ранних работ<sup>110</sup> показано, что фотодимеризация гидрохлоридов замещенных стирилпиридинов успешно протекает как в водных растворах, так и при облучении суспензии этих солей в гептане. Однако продукты димеризации охарактеризованы лишь данными элементного анализа и спектрами поглощения.

В более поздней работе<sup>111</sup> изучено влияние среды на фотохимию алкил-4-стильбазолиевых солей **91** в растворах, твердом состоянии и монослоях.

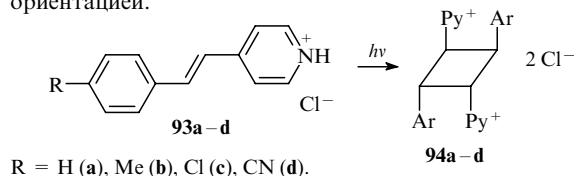
Как следует из результатов исследований, природа противоиона оказывает влияние на поведение солей **91**. Если при облучении в ацетонитриле для всех соединений наблю-



дается только *транс-цис*-изомеризация, то при облучении соли **91a** в твердом состоянии образуется продукт, которому на основании данных спектроскопии ЯМР <sup>1</sup>H приписана структура **92a**. В ансамблях монослоев (в смеси с трипальмитином) стильбазол **91a** также димеризуется. По мнению авторов, образующийся димер имеет структуру, аналогичную соединению **92a**. В случае солей **91b,c** димеризация не происходит.

Изучение фотодимеризации протонированной и *N*-метилированной форм 4-стирилпиридинов в обращенных мицеллах показало, что и в этих условиях преобладающим димером является продукт «голова к голове» *син*-конфигурации (структура типа **92a**).<sup>112</sup> Наиболее изучено и стереоселективное ФЦП стириловых красителей в молекулярно-организованных микросистемах, когда стереоселективность процесса достигается за счет определенной ориентации молекул в полости матрицы (в обычном или жидком кристалле, в мицелле, на поверхности силикагеля, в комплексе «гость-хозяин».<sup>1</sup>

Описано контролируемое ФЦП стирилпиридиниевых катионов **93**, внедренных в сапонитовые клеющие слои.<sup>113</sup> Облучение суспензии солей **93a–d** в воде УФ-светом приводит к образованию преимущественно *син*-циклодимеров «голова к хвосту» (**94a–d**). Селективность процесса позволяет предположить, что пиридиниевые катионы располагаются как молекулярные агрегаты с антипараллельной ориентацией.



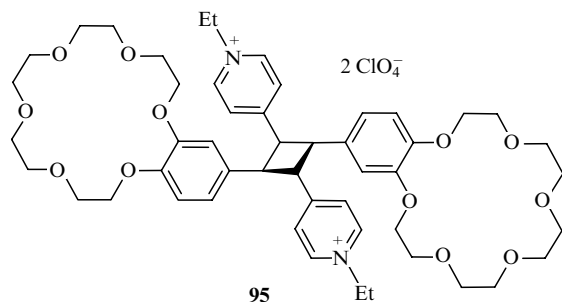
Соли **93**, помимо люминесценции мономера в области 380–450 нм, проявляют сильную эмиссию эксимеров при 490–520 нм. Следует отметить, что интенсивность эмиссии эксимеров не уменьшается даже при 0.1%-ной адсорбции.

В последующей работе<sup>114</sup> эти же авторы изучили фотоциклодимеризацию стильбазолов **93b,d**. Показано, что наряду с гомоциклодимерами образуются гибридные (кросс) структуры, причем соотношение кросс:гомо увеличивается при увеличении адсорбции. Обнаружено тушение эмиссии эксимера **93b** при совместном введении с соединением **93d**.

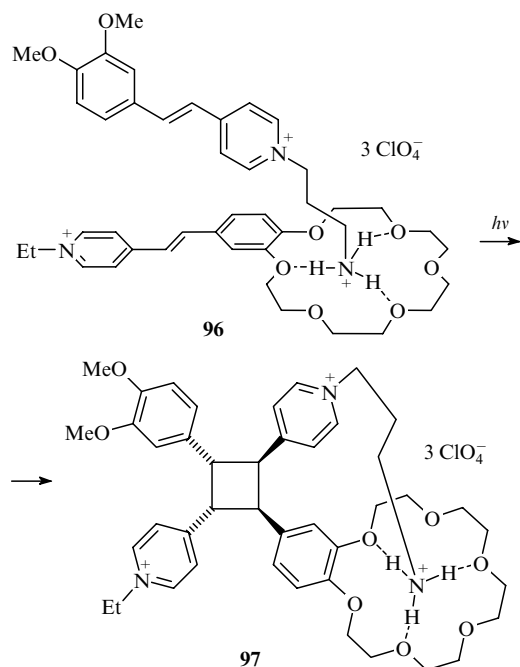
Исследование фотопревращений пиридин- и хинолин-стириловых красителей **42**, **43** в поликристаллических пленках показало, что в этих условиях протекает реакция ФЦП.<sup>72</sup> По данным спектроскопии ЯМР <sup>1</sup>H, единственным продуктом является centrosymmetric *rect*-изомер производного циклобутана.

Выраженную способность к реакциям ФЦП проявляют краунсодержащие стириловые красители. Необходимым условием является присутствие катионов металлов, «собирающих» молекулы красителей в димерные комплексы.<sup>1</sup> Однако синтезированный в работе<sup>115</sup> 18-краун-6-эфирсодержащий стириловый краситель пиридинового ряда вступает в реакцию ФЦП в отсутствие ионов металла и при использовании света видимого диапазона. Облучение пленки краси-

теля привело к образованию единственного *rcct*-изомера тетразамещенного циклобутана **95** (по данным PCA). Обнаружена его изомеризация в *rcct*-изомер.



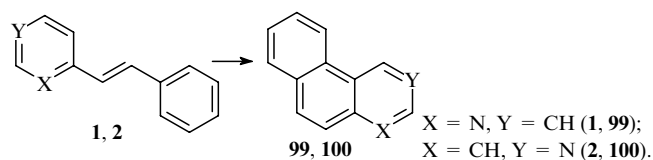
В работе <sup>116</sup> описано образование псевдодимерного комплекса **96** типа «гость–хозяин» с водородными связями в краун-эфирном фрагменте. Этот комплекс претерпевает стереоспецифическое ФЦП в *rcct*-изомер тетразамещенного циклобутана **97** благодаря стэкинг-индуцированной предорганизации двойных связей хромофоров.



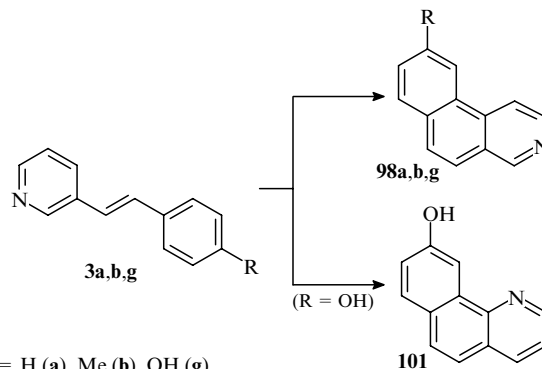
## 2. Внутримолекулярные циклизации с образованием азафенантронов

Изучены реакции фотоциклизации стильбазолов **1–3** в азафенантроны. В одной из ранних работ <sup>117</sup> показано, что 3-стильбазол (**3a**) или его 4'-метилпроизводное (**3b**) в циклогексане быстро и с хорошим выходом (~60%) циклизуется в бенз[*f*]изохинолины **98a, b**. 2-Стильбазол (**1**) циклизуется в бензо[*f*]хинолин **99** медленнее и с меньшим выходом (~30%). Еще труднее осуществляется циклизация 4-стильбазола (**2**) в бенз[*h*]изохинолин **100** (выход ~22%).

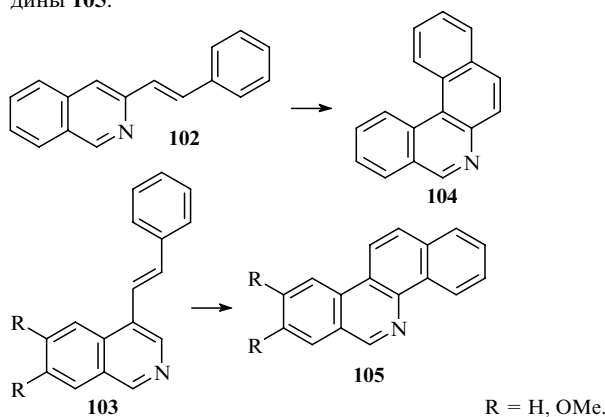
В более поздней работе <sup>11</sup> описана фотоциклизация гидроксистильбазолов и показано, что в случае гидроксизамещенного 3-стильбазола **3g** (R = OH) образуется два



изомера гидроксиазафенантронов — **98g** (R = OH) и **101**. Предложена схема процесса, согласно которой на первой стадии *cis*-стильбазол циклизуется в дигидроазафенантрен, окисляющийся далее в азафенантрен. Соединения **98–101** проявляют более интенсивную люминесценцию по сравнению с исходными *транс*-стильбазолами **1–3**.



4-Стирилхинолин **22b** в циклогексане также претерпевает фотоциклизацию с образованием бензо[*i*]фенантридина.<sup>117</sup> Авторам работы <sup>118</sup> удалось зафиксировать соответствующее дигидропроизводное по поглощению в области 400–450 нм. В этаноле реакция фотоциклизации не протекала. Осуществить фотоциклизацию 2-стирилхинолина **21l** (R<sup>1</sup> = R<sup>2</sup> = H) в бензофенантридин не удалось.<sup>119</sup> Авторами этой работы изучена также фотоциклизация стирилзохинолинов **102, 103**. Облучение разбавленного циклогексанового раствора 3-стирилзохинолина **102** приводит с высоким выходом к бензо[*a*]фенантридину **104**. 4-Стирилзохинолины **103** в этих условиях тоже легко образуют бензо[*c*]фенантридины **105**.

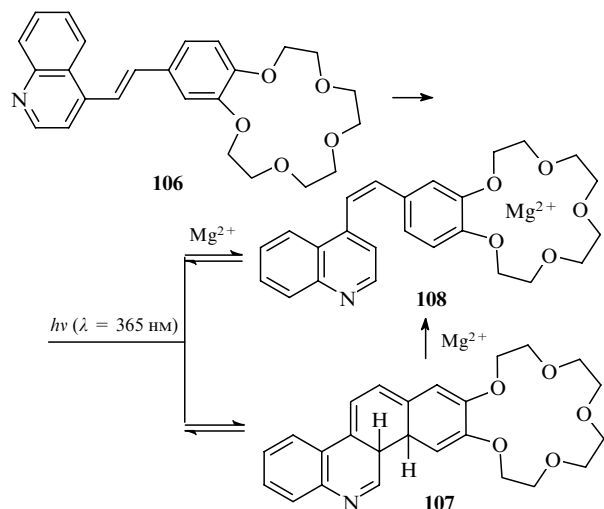


Подробно изучена фотоциклизация ряда замещенных 4-стирилхинолинов **22** и их гидрохлоридов.<sup>62</sup> В отличие от данных работы <sup>118</sup> найдено, что *cis*-изомеры **22** в нейтральных спиртовых растворах циклируются в соответствующие производные бензо[*i*]фенантридина с квантовыми выходами, не превышающими 0.01. Авторами предложена схема, согласно которой стадия циклизации *cis*-изомера в дигидробензо[*i*]фенантридин обратима, а дигидропроизводное необратимо окисляется кислородом воздуха до конечного бензо[*i*]фенантридина. При переходе от нейтральных к протонированным формам реакция фотоциклизации полностью прекращалась. На основе полученных бензо[*i*]фенантридинов синтезированы новые фотохромные соединения дигидроиндолизинового ряда, фотохромизм которых обусловлен фотоиндуцированной электроциклической реакцией.<sup>120</sup>

Описаны катинозависимые фотохимические превращения краунсодержащего 4-стирилхинолина **106**.<sup>121</sup> В растворе



при облучении светом с  $\lambda = 365$  нм это соединение претерпевает *E,Z*-фотоизомеризацию (в присутствии  $Mg^{2+}$ ) и фотоциклизацию с образованием устойчивого продукта **107**.

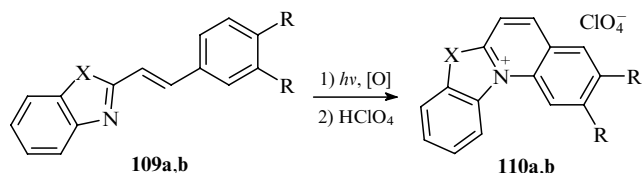


Добавление катиона  $Mg^{2+}$  к раствору соединения **107** приводит к разрушению цикла и образованию *Z*-изомера **108**.

### 3. Внутримолекулярные циклизации с участием гетероатома

В реакциях окислительной внутримолекулярной циклизации, рассмотренных в разделе III.2, атом азота в *орто*-положении к связи  $C=C$  в исходном гетариларилэтене не принимает участия в фотоциклизации.

Авторами работы<sup>122</sup> впервые обнаружена электроциклическая реакция в ряду 2-стирилиндолов **109a** ( $X = CMe_2$ ,  $R = OMe$  или  $R-R$  — фрагмент краун-эфира), которая идет с образованием связи  $C-N$ .



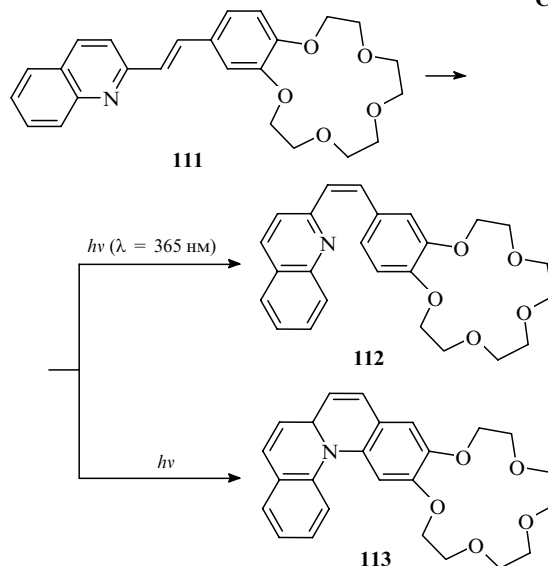
$X = CMe_2$  (**a**),  $S$  (**b**);  $R = OMe$ ,  $R-R = O(CH_2CH_2O)_5$ .

В другой работе<sup>123</sup> реакция осуществлена на примере краунсодержащих 2-стирилбензотиазолов **109b** ( $X = S$ ). Фотолиз стирилпроизводных **109b** в ацетонитриле в присутствии кислорода воздуха приводит к образованию четвертичных азониевых солей **110b**. Структура соединений **110** определена по данным спектров ЯМР  $^1H$ : сигналы ароматических протонов существенно смещены в область слабого поля по сравнению с исходным стирилпроизводным, а сигналы алкеновых протонов отсутствуют. Авторы предполагают, что обнаруженная ими реакция протекает в несколько стадий. Сначала происходит *транс-цис*-фотоизомеризация, затем электроциклическая реакция *цис*-изомера приводит к производному 1,2-дигидроиндоло(бензотиазоло)хинолина, которое окисляется кислородом воздуха с ароматизацией хинолинового цикла.

Изучено комплексообразование краунсодержащих производных **110** с ионами щелочноземельных металлов, определены константы устойчивости. Для Ва-комплекса на основе бензотиазолохинолина **110b** ( $R-R = O(CH_2CH_2O)_5$ ) выполнено исследование методом PCA, подтверждающее структуру лиганда.<sup>124</sup>

Этим же коллективом авторов описана внутримолекулярная электроциклизация с образованием связи  $C-N$  в ряду 2-стирилхинолинов.<sup>121</sup> Установлено, что направлением фотопревращения 2-стирилхинолина **111** можно управлять путем изменения длины волны: облучение светом с  $\lambda = 365$  нм приводит к протеканию *E,Z*-фотоизомеризации с образованием соединения **112**, в то время как при облучении полным светом источника происходит электроциклизация в продукт **113** (схема 4).

Схема 4



Новое фотопревращение краунсодержащих 2-стирилгетероциклов **109** может рассматриваться как препаративный метод получения перспективных гетероароматических катионов, синтез которых трудно осуществить другими способами.

\* \* \*

Из приведенных в настоящем обзоре данных следует, что основным методом синтеза стирилпроизводных азинов и бензацинов является конденсация метилзамещенных гетероциклов с ароматическими альдегидами, в случае же низкой реакционной способности таких гетероциклов применяют другие методы — реакцию Виттига, кросс-сочетание, конденсацию гетероциклического альдегида с  $BnCO_2Na$  и другие приемы. Перспективы использования производных азиниларилэтен в органических электролюминесцентных диодах, в качестве флуоресцентных меток в биологии и др. стимулируют развитие синтетических подходов к этим соединениям. Следует отметить, что азастильбены являются привлекательными объектами и для исследования различных фотохимических реакций.

Обзор подготовлен при финансовой поддержке Госконтракта ГК-02.740.11.0260 и Программы поддержки ведущих научных школ (грант НШ-65261.2010.3), а также Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 11-03-00718).

### Литература

1. С.П.Громов, М.В.Алфимов. *Изв. АН. Сер. хим.*, 641 (1997)
2. С.П.Громов. *Рос. нанотехнол.*, **1**, 29 (2006)
3. M.Irie. *Chem. Rev.*, **100**, 1685 (2000)
4. М.М.Краюшкин. *Химия гетероцикл. соединений*, 19 (2001)
5. J.-S.Yang, K.-L.Liau, C.-M.Wang, C.-Y.Hwang. *J. Am. Chem. Soc.*, **126**, 12325 (2004)
6. J.-S.Yang, C.-Y.Hwang, C.-C.Hsieh, S.-Y.Chiou. *J. Org. Chem.*, **69**, 719 (2004)

7. H.Saito, T.Mori, T.Wada, Y.Inoue. *J. Am. Chem. Soc.*, **126**, 1900 (2004)
8. M.Thelakkat, H.-W.Schmidt. *Polym. Adv. Technol.*, **9**, 429 (1998)
9. M.-C.Chiang, W.H.Hartung. *J. Org. Chem.*, **10**, 21 (1945)
10. F.H.Clark, G.A.Felock, G.B.Silverman, C.M.Watnick. *J. Org. Chem.*, **27**, 533 (1962)
11. S.A.Haroutounian, J.A.Katzenellenbogen. *Photochem. Photobiol.*, **47**, 503 (1988)
12. G.R.Rosania, J.W.Lee, L.Ding, H.-S.Yoon, Y.-T.Chang. *J. Am. Chem. Soc.*, **125**, 1130 (2003)
13. R.E.Beveridge, B.A.Arndtsen. *Synthesis*, 1000 (2010)
14. M.K.Bera, H.-U.Reissig. *Synthesis*, 2129 (2010)
15. G.Orlandi, W.Siebrand. *Chem. Phys. Lett.*, **30**, 352 (1975)
16. D.J.S.Birch, J.B.Birks. *Chem. Phys. Lett.*, **38**, 432 (1976)
17. G.Orlandi, P.Palmieri, G.Poggi. *J. Am. Chem. Soc.*, **101**, 3492 (1979)
18. J.-S.Yang, S.-Y.Chiou, K.-L.Liau. *J. Am. Chem. Soc.*, **124**, 2518 (2002)
19. D.G.Whitten, M.T.McCall. *J. Am. Chem. Soc.*, **91**, 5097 (1969)
20. Y.J.Lee, D.G.Whitten, L.Pedersen. *J. Am. Chem. Soc.*, **93**, 6330 (1971)
21. G.Favaro, U.Mazzucato, F.Masetti. *J. Phys. Chem.*, **77**, 601 (1973)
22. G.Bartocci, P.Bortolus, U.Mazzucato. *J. Phys. Chem.*, **77**, 605 (1973)
23. G.Bartocci, U.Mazzucato. *Chem. Phys. Lett.*, **47**, 541 (1977)
24. A.R.Gregory, W.Siebrand, D.F.Williams. *J. Am. Chem. Soc.*, **101**, 1903 (1979)
25. G.Bartocci, U.Mazzucato, F.Masetti, G.Galiazzo. *J. Phys. Chem.*, **84**, 847 (1980)
26. U.Mazzucato. *Pure Appl. Chem.*, **54**, 1705 (1982)
27. X.Cao, R.W.Tolbert, J.L.McHale, W.D.Edwards. *J. Phys. Chem. A*, **102**, 2739 (1998)
28. A.Ulman. *An Introduction to Ultrathin Organic Films. From Langmuir – Blodgett to Self-Assembly*. Academic Press, Boston, 1991
29. *Organic Molecules for Nonlinear Optics and Photonics*. (Eds J.Messier, F.Kajzar, P.Prasad). Kluwer Academic, Dordrecht; Boston, 1991
30. J.Kim, M.Lee. *J. Phys. Chem. A*, **103**, 3378 (1999)
31. M.Lal, L.Levy, K.S.Kim, G.S.He, X.Wang, Y.H.Min, S.Pakatchi, P.N.Prasad. *Chem. Mater.*, **12**, 2632 (2000)
32. F.-Y.Li, L.-P.Jin, C.-H.Huang, J.Zheng, J.-Q.Guo, X.-S.Zhao, T.-T.Liu. *Chem. Mater.*, **13**, 192 (2001)
33. Y.Niidome, H.Ayukawa, S.Yamada. *J. Photochem. Photobiol., A*, **132**, 75 (2000)
34. T.Chatterjee, M.Sarma, S.K.Das. *Tetrahedron Lett.*, **51**, 6906 (2010)
35. Y.Huang, T.Cheng, F.Li, C.Luo, C.-H.Huang, Z.Cai, X.Zeng, J.Zhou. *J. Phys. Chem. B*, **106**, 10031 (2002)
36. A.A.Turshatov, D.Möbius, M.L.Bossi, S.W.Hell, A.I.Vedernikov, N.A.Lobova, S.P.Gromov, M.V.Alfimov, S.Y.Zaitsev. *Langmuir*, **22**, 1571 (2006)
37. M.L.Bossi, A.A.Turshatov, S.Y.Zaitsev, M.V.Alfimov, D.Möbius, S.W.Hell. *Langmuir*, **23**, 3699 (2007)
38. A.A.Turshatov, S.Y.Zaitsev, S.K.Sazonov, A.I.Vedernikov, S.P.Gromov, M.V.Alfimov, D.Möbius. *Colloids Surf., A*, **329**, 18 (2008)
39. T.Chatterjee, M.Sarma, S.K.Das. *Tetrahedron Lett.*, **51**, 1985 (2010)
40. V.P.Barberis, J.A.Mikroyannidis, I.K.Spiliopoulos. *Synth. Met.*, **157**, 475 (2007)
41. L.Kong, W.-J.Li, X.-L.Li, W.-Q.Geng, F.-Y.Hao, J.-Y.Wu, H.-P.Zhou, J.-X.Yang, Y.-P.Tian, B.-K.Jin. *Polyhedron*, **29**, 1575 (2010)
42. B.-K.An, P.L.Burn, P.Meredith. *Chem. Mater.*, **21**, 3315 (2009)
43. G.-I.Gu, R.-r.Tang, Y.-h.Zheng, X.-m.Shi. *Spectrochim. Acta, Part A*, **71**, 209 (2008)
44. M.Lepeltier, H.Le Bozec, V.Guerchais. *Organometallics*, **24**, 6069 (2005)
45. B.Yin, F.Niemeyer, J.A.G.Williams, J.Jiang, A.Boucekkine, L.Toupet, H.Le Bozec, V.Guerchais. *Inorg. Chem.*, **45**, 8584 (2006)
46. J.Zhang, Y.-R.Xie, Q.Ye, R.-G.Xiong, Z.Xue, X.-Z.You. *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2572 (2003)
47. Е.Н.Гулакова, А.Г.Ситин, Л.Г.Кузьмина, О.А.Федорова. *Журн. орг. химии*, **47**, 253 (2011)
48. F.M.Li, L.Y.Wang, S.X.Wang, Z.X.Zhang. *Chin. J. Org. Chem.*, **24**, 50 (2004)
49. В.М.Ли, Т.Н.Гавришова, М.Ф.Будыка. *Химия гетероцикл. соединений*, 1589 (2009)
50. B.Bachowska, G.Matusiak. *Химия гетероцикл. соединений*, 95 (2009)
51. M.Dabiri, P.Salehi, M.Baghibanzadeh, M.S.Nikchah. *Tetrahedron Lett.*, **49**, 5366 (2008)
52. R.S.G.R.Seixas, A.M.S.Silva, J.A.S.Cavaleiro. *Synlett*, 2257 (2010)
53. E.Koscien, J.Sanetra, E.Gondek, B.Jarosz, I.V.Kityk, J.Ebothe, A.V.Kityk. *Opt. Commun.*, **242**, 401 (2004)
54. I.Fuks-Janczarek, E.Gondek, I.V.Kityk, K.Danel, L.Krzeminska, J.Sanetra, B.Kwiecien. *Spectrochim. Acta, Part A*, **63**, 320 (2006)
55. F.-S.Chang, W.Chen, C.Wang, C.-C.Tzeng, Y.-L.Chen. *Bioorg. Med. Chem.*, **18**, 124 (2010)
56. J.P.Phillips, R.Breese, E.M.Barrall. *J. Chem. Soc.*, **24**, 1104 (1959)
57. H.-P.Zeng, T.-T.Wang, X.-H.Ouyang, Y.-D.Zhou, H.-L.Jing, G.-Z.Yuan, D.-F.Chen, S.-H.Du, H.Li, J.-H.Zhou. *Bioorg. Med. Chem.*, **14**, 5446 (2006)
58. V.P.Barberis, J.A.Mikroyannidis. *Synth. Met.*, **156**, 865 (2006)
59. W.A.E.Omar, O.E.O.Normi. *Tetrahedron*, **65**, 4422 (2009)
60. М.Ф.Будыка, Н.И.Поташова, Т.Н.Гавришова, В.М.Ли. *Химия высоких энергий*, **42** (приложение к № 4), 95 (2008)
61. М.Ф.Будыка, Н.И.Поташова, Н.В.Биктимирова, Т.Н.Гавришова. *Химия высоких энергий*, **42**, 257 (2008)
62. М.Ф.Будыка, Н.И.Поташова, Т.Н.Гавришова, В.М.Ли. *Химия высоких энергий*, **43**, 424 (2009)
63. M.F.Budyka, N.I.Potashova, T.N.Gavriushova, V.M.Lee. *J. Photochem. Photobiol., A*, **203**, 100 (2009)
64. L.-Y.Wang, Q.-W.Chen, G.-H.Zhai, Z.-Y.Wen, Z.-X.Zhang. *Dyes Pigm.*, **72**, 357 (2007)
65. G.Galiazzo, G.Gennari, P.Bortolus. *J. Photochem.*, **23**, 149 (1983)
66. S.-L.Wang, T.-I.Ho. *Chem. Phys. Lett.*, **268**, 434 (1997)
67. S.-L.Wang, G.-Y.Gao, T.-I.Ho, L.-Y.Yang. *Chem. Phys. Lett.*, **415**, 217 (2005)
68. S.-L.Wang, J.-M.Lin. *Chem. Phys. Lett.*, **444**, 71 (2007)
69. S.-L.Wang, T.-I.Ho. *J. Photochem. Photobiol., A*, **135**, 119 (2000)
70. Л.И.Субботина. Дис. канд. хим. наук. ИВС РАН, С.-Петербург, 2007
71. Э.В.Носова, Т.В.Трашахова, В.С.Устюгов, Н.Н.Мочульская, М.С.Валова, Г.Н.Липунова, В.Н.Чарушин. *Изв. АН. Сер. хим.*, 920 (2011)
72. Ю.А.Пьянков, В.А.Барачевский, А.И.Ведерников, С.П.Громов. В кн. *Материалы XVIII Менделеевского съезда*. Москва, 2007. С. 475
73. B.Jedrzejewska, M.Pietrzak, J.Paczkowski. *J. Fluoresc.*, **20**, 73 (2010)
74. C.W.Tang, S.A.Van Slyke. *Appl. Phys. Lett.*, **51**, 913 (1987)
75. Y.-W.Shi, M.-M.Shi, J.-C.Huang, H.-Z.Chen, M.Wang, X.-D.Liu, Y.-G.Ma, H.Xu, B.Yang. *Chem. Commun.*, 1941 (2006)
76. Y.-P.Huo, S.-Z.Zhu, S.Hu. *Tetrahedron*, **66**, 8635 (2010)
77. F.Liang, Z.Xie, L.Wang, X.Jing, F.Wang. *Tetrahedron Lett.*, **43**, 3427 (2002)
78. F.Liang, J.Chen, Y.Cheng, L.Wang, D.Ma, X.Jing, F.Wang. *J. Mater. Chem.*, **13**, 1392 (2003)
79. S.-H.Kim, J.-Z.Cui, J.-Y.Park, E.-M.Han, S.-M.Park. *Dyes Pigm.*, **59**, 245 (2003)
80. S.-H.Kim, J.-Z.Cui, J.-Y.Park, J.-H.Ryu, E.-M.Han, S.-M.Park, S.-H.Jin, K.Koh, Y.-S.Gal. *Dyes Pigm.*, **55**, 91 (2002)
81. X.Ouyang, G.Wang, H.Zeng, W.Zhang, J.Li. *J. Organomet. Chem.*, **694**, 3511 (2009)
82. H.-P.Zeng, G.-R.Wang, G.-S.Zeng, J.Li. *Dyes Pigm.*, **83**, 155 (2009)
83. T.-T.Wang, G.-C.Zeng, H.-P.Zeng, P.-Y.Liu, R.-X.Wang, Z.-J.Zhang, Y.-L.Xiong. *Tetrahedron*, **65**, 6325 (2009)
84. X.-H.Ouyang, H.-P.Zeng, G.-Y.Ding, W.-L.Jiang, J.Li. *Synth. Met.*, **159**, 2063 (2009)

85. S.A.Haroutounian, J.A.Katzenellenboger. *Tetrahedron*, **51**, 1585 (1995)
86. H.-H.Perkampus, T.Bluhm. *Tetrahedron*, **28**, 2099 (1972)
87. S.Achelle, I.Nouira, B.Pfaffinger, Y.Ramondenc, N.Ple, J.Rodriguez-Lopez. *J. Org. Chem.*, **74**, 3711 (2009)
88. T.Lifka, G.Zerban, P.Seus, A.Oehlhof, H.Meier. *Tetrahedron*, **64**, 6551 (2008)
89. C.Hadad, C.Fiol-Petit, A.-S.Cornes, G.Dupas, Y.Ramondenc, N.Ple. *Heterocycles*, **81**, 1445 (2010)
90. N.Hebbar, C.Fiol-Petit, Y.Ramondenc, G.Ple, N.Ple. *Tetrahedron*, **67**, 2287 (2011)
91. K.M.K.Swamy, M.S.Park, S.J.Han, S.K.Kim, J.H.Kim, C.Lee, H.Bang, Y.Kim, S.-J.Kim, J.Yoon. *Tetrahedron*, **61**, 10227 (2005)
92. H.-S.Jim, M.-R.Kim, G.-H.Sung, H.-A.Chung, J.-K.Lee, S.-G.Lee, Y.-J.Yoon. *J. Heterocycl. Chem.*, **45**, 215 (2008)
93. B.R.Kim, S.-D.Cho, H.-G.Lee, H.-S.Jim, M.-J.Kim, J.Hwang, S.-E.Park, J.-J.Kim, K.-J.Jung, Y.-J.Yoon. *J. Heterocycl. Chem.*, **46**, 691 (2009)
94. H.Meier, T.Lifka, P.Seus, A.Oehlhof, S.Hillmann. *Tetrahedron*, **64**, 10754 (2008)
95. A.Mrozek-Wilczkiewicz, D.S.Kalinowski, R.Musiol, J.Finster, A.Szurko, K.Serafin, M.Knas, S.K.Kamalapuram, Z.Kovacevic, J.Jampilek, A.Ratuszna, J.Rzeszowska-Wolny, D.R.Richardson, J.Polanski. *Bioorg. Med. Chem.*, **18**, 2664 (2010)
96. I.Philipova, G.Dobrikov, K.Krumova, J.Kaneti. *J. Heterocycl. Chem.*, **43**, 1057 (2006)
97. Т.В.Трашахова, Э.В.Носова, М.С.Валова, П.А.Слепухин, Г.Н.Липунова, В.Н.Чарушин. *Журн. орг. химии*, **47**, 748 (2011)
98. В.И.Келарев, М.А.Силин, В.Н.Кошелев, О.А.Борисова. *Химия гетероцикл. соединений*, 729 (2004)
99. H.F.Derbala. *Monatsh. Chem.*, **127**, 103 (1996)
100. J.Y.Lee, J.H.Park, S.J.Lee, H.Park, Y.S.Lee. *Arch. Pharm.*, **335**, 277 (2002)
101. J.H.Park, H.Y.Min, S.S.Kim, J.Y.Lee, S.K.Lee, Y.S.Lee. *Arch. Pharm.*, **337**, 20 (2004)
102. S.C.Shim, K.T.Lee, P.-H.Bong. *J. Photochem. Photobiol., A*, **40**, 381 (1987)
103. L.Cazaux, M.Faher, C.Picard, P.Tisnes. *Can. J. Chem.*, **71**, 2007 (1993)
104. S.Fery-Forgues, M.T.LeBris, J.C.Mialocq, J.Pouget, W.Rettig, B.Valeur. *J. Phys. Chem.*, **96**, 701 (1992)
105. S.M.Bakalova, A.G.Santos, I.Timcheva, J.Kaneti, I.L.Filipova, G.M.Dobrikov, V.D.Dimitrov. *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)*, **710**, 229 (2004)
106. *Photochromism: Molecules and Systems*. (Eds H.Durr, H.Bouds-Laurent). Elsevier, Amsterdam, 1990
107. F.D.Lewis, D.E.Johnson. *J. Photochem.*, **7**, 421 (1977)
108. M.S.Syamala, V.Ramamurthy. *J. Org. Chem.*, **51**, 3712 (1986)
109. Y.Ito, T.Kajita, K.Kunimoto, T.Matsuura. *J. Org. Chem.*, **54**, 587 (1989)
110. J.L.R.Williams, J.M.Carson, G.A.Reynolds, R.E.Adel. *J. Org. Chem.*, **28**, 1317 (1963)
111. F.H.Quina, D.G.Whitten. *J. Am. Chem. Soc.*, **97**, 1602 (1975)
112. K.Takagi, B.R.Suddaby, S.L.Vadas, C.A.Backer, D.G.Whitten. *J. Am. Chem. Soc.*, **108**, 7865 (1986)
113. H.Usami, K.Takagi, Y.Sawaki. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 1723 (1990)
114. H.Usami, K.Takagi, Y.Sawaki. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 77 (1992)
115. А.И.Ведерников, С.П.Громов, Н.А.Лобода, Л.Г.Кузьмина, Ю.А.Стреленко, Дж.А.К.Ховард, М.В.Алфимов. *Изв. АН. Сер. хим.*, 1896 (2005)
116. A.I.Vedernikov, S.K.Sazonov, P.S.Loginov, N.A.Lobova, M.V.Alfimov, S.P.Gromov. *Mendeleev Commun.*, **17**, 29 (2007)
117. C.E.Loader, M.V.Sargent, C.J.Timmons. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 127 (1965)
118. G.Galiazzi, P.Bortolus, G.Gennari. *Gazz. Chim. Ital.*, **120**, 581 (1990)
119. C.E.Loader, C.J.Timmons. *J. Chem. Soc. C*, 330 (1968)
120. S.A.M.Ahmed. *J. Phys. Org. Chem.*, **20**, 574 (2007)
121. Е.Н.Гулакова, О.А.Федорова, Ю.В.Федоров. В кн. *Тезисы докладов XXIV международной Чугаевской конференции по координационной химии*. С.-Петербург, 2009. С. 255
122. О.А.Федорова, Ю.В.Федоров, Е.Н.Андрюхина, С.П.Громов, М.В.Алфимов, R.Lapouyade. *Org. Lett.*, **5**, 4533 (2003)
123. Е.Н.Андрюхина, О.А.Федорова, Ю.В.Федоров, М.А.Панфилов, Х.Имело, М.В.Алфимов, С.П.Громов. *Изв. АН. Сер. хим.*, 1290 (2005)
124. О.А.Федорова, Е.Н.Гулакова, И.Е.Лобазова, Ю.В.Федоров, Н.Э.Шепель, Л.Г.Кузьмина. *Журн. физ. химии*, **83**, 1178 (2009)

## AZINYLARYLETHENES: SYNTHESIS AND PHOTOPHYSICAL AND PHOTOCHEMICAL PROPERTIES

G.N.Lipunova, E.V.Nosova, T.V.Trashakhova, V.N.Charushin

*I.Ya.Postovsky Institute of Organic Synthesis, Ural Branch of the Russian Academy of Sciences*

*22/20, Ul. S.Kovalevskoi/Akademicheskaya, 620219 Ekaterinburg,*

*Russian Federation, Fax +7(343)374–1189*

*Ural Federal University named after First President of Russia B.N.Yeltsin*

*19, Ul. Mira, 620002 Ekaterinburg, Russian Federation, Fax +7(343)374–0458*

Methods for the synthesis of styrylazines and styrylbenzazines are considered, their photophysical and photochemical properties are analyzed. The review covers both published data and own works of the authors. Important data on the prospects of application of arylhetarylethenes as components of electroluminescence materials are discussed.

Bibliography — 124 references.

*Received 10th June 2011*

Свидетельство о регистрации № 0110235 от 08.02.93 в Министерстве печати и информации Российской Федерации.

Учредители: Российская академия наук, Институт органической химии им. Н.Д.Зелинского РАН

Номер набран и сверстан с использованием системы **Advent 3B2 Total Publishing System** на оборудовании, поставленном фирмой «Turpion Ltd».

Подписано к печати с оригинал-макета 02.11.11. Формат 60 × 90 1/8. Печать офсетная.

Усл. п. л. 16.0. Уч.-изд. л. 16.5. Тираж 330 экз. Заказ 4026.

Отпечатано в полном соответствии с качеством предоставленных диапозитивов в ППП «Типография «Наука»

121099 Москва, Шубинский пер., 6.