

В. В. ЛИСТВАН

кандидат хімічних наук, доцент,

доцент кафедри хімії

Житомирський державний університет імені Івана Франка

ORCID: 0000-0002-8366-2813

ДІАРИЛЕТИЛЕНИ ЯК ОРГАНІЧНІ ЛЮМІНОФОРИ: ПРОСТИЙ СИНТЕЗ ЗА РЕАКЦІЄЮ ВІТТИГА

Органічні люмінофори широко застосовуються у різних галузях техніки, у промисловості, медицині, наукових дослідженнях тощо. Тому пошук нових сполук з відповідними властивостями, як і розробка чи вдосконалення методів синтезу уже відомих класів речовин з люмінесцентними властивостями залишаються актуальними.

Важливу групу органічних люмінофорів становлять, зокрема, діарилетилені. Їх синтез, однак, часто пов'язаний із застосуванням складних багатостадійних методів, а також дорогих реагентів, що негативно позначається на економічній доцільності їх використання. Тому важливим завданням є пошук простих і доступних методів отримання сполук даного класу.

До порівняно простих методів отримання 1,2-діарилзаміщених похідних етену з утворенням подвійного зв'язку C=C належить, зокрема, реакція Віттіга – взаємодія між алкіліденфосфоранами (фосфорілідами) та альдегідами. Недоліком даного методу однак є нестабільність багатьох алкіліденфосфоранів, деякі з яких взагалі не можуть бути виділені в індивідуальному стані.

Метою даної роботи є розробка максимально простого методу синтезу діарилетиленів за реакцією Віттіга на основі фосфонієвих солей, що не передбачає виділення в індивідуальному стані проміжних продуктів – ілідів фосфору.

У роботі досліджена взаємодія між фосфонієвими солями бензильного типу та ароматичними альдегідами в однофазній та двофазній системі із застосуванням триетиламіну чи водного NaOH в ролі основи. Метод виключає необхідність виділення та очищення проміжного продукту – фосфоріліду, що дуже спрощує процедуру синтезу.

Застосування розробленого методу дозволило отримати низку нових 1,2-діарилетиленів, зокрема таких, що містять фрагмент бензофенону, а також сполук, що містять конденсовані ароматичні системи, зокрема нафталену і антрацену.

Розчини усіх отриманих речовин демонструють виражену синю флюоресценцію при опроміненні УФ-світлом, що підтверджує перспективність їх подальшого вивчення у даному напрямку.

Ключові слова: люмінофор, діарилетилені, фосфонієві солі, іліди фосфору, реакція Віттіга.

V. V. LYSTVAN

Ph.D. in Chemistry, Associate Professor,

Associate Professor at the Department of Chemistry

Zhytomyr Ivan Franko State University

ORCID: 0000-0002-8366-2813

DIARYL ETHYLENES AS ORGANIC LUMINOPHORES: SIMPLY SYNTHESIS VIA WITTIG REACTION

Organic luminophores are widely applied in various fields of technology, industry, medicine, scientific research, etc. Therefore, the search for new compounds with appropriate properties, as well as the development or improvement of methods for synthesising already known classes of substances with luminescent properties remains relevant. Diarylethylenes are one of the important groups of organic luminophores. However, their synthesis often requires the application of complex, multi-stage methods and expensive reagents, which negatively affects the economic feasibility of their application. Therefore, developing simple and affordable methods for obtaining this class of compounds is an important task for chemists and technologists.

Among the relatively simple methods for obtaining 1,2-diaryl-substituted ethene derivatives with the formation of a C=C double bond, the Wittig reaction – an interaction between alkylidenephosphoranes (phosphorus ylides) and aldehydes – can be specifically mentioned. The disadvantage of this method, however, is the instability of many alkylidenephosphoranes, some of which cannot be isolated in the pure state at all.

The aim of this work is to develop the simplest possible method for the synthesis of diarylethylenes by the Wittig reaction based on phosphonium salts, which does not involve the isolation of intermediate products – phosphorus ylides in the pure state. An interaction between benzylic phosphonium salts and aromatic aldehydes in a single-phase or two-phase system using triethylamine or aqueous NaOH as a base has been investigated. The method eliminates the necessity for isolating and purifying the intermediate product – phosphorylide – which significantly simplifies the synthesis procedure.

The application of the developed method allowed the synthesis of a number of new 1,2-diarylethylenes, particularly those containing a benzophenone fragment, as well as compounds containing condensed aromatic systems such as naphthalene and anthracene. Solutions of all obtained substances demonstrate strong blue fluorescence when irradiated with UV light, confirming the potential for their further investigation in this direction.

Key words: luminophore, diarylethylenes, phosphonium salts, phosphorus ylides, Wittig reaction.

Постановка проблеми

Органічні люмінофори посіли вагоме місце серед сучасних технологій. Вони використовуються не лише у різних галузях техніки (електроніка, дефектоскопія, виробництво полімерних матеріалів), але і в хімічному аналізі, медицині, біологічних дослідженнях тощо. Тому актуальним залишається пошук нових сполук з відповідними властивостями, як і розробка чи вдосконалення методів синтезу уже відомих класів люмінофорів.

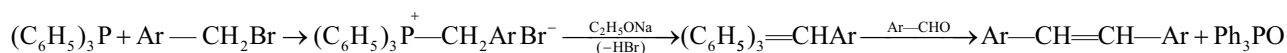
Відомо, що люмінесцентні чи флуоресцентні властивості притаманні, зокрема, речовинам, для будови яких характерна наявність достатньо протяжної чи розгалуженої системи π -зв'язків, зокрема, ароматичних карбо- або гетероциклів, сполучених ненасиченим аліфатичним фрагментом, з яким вони перебувають у спряженні. До сполук такого типу належать, зокрема, діарилетилені і діарилацетилені. Речовини цих класів давно відомі своїми люмінесцентними та іншими практично цінними оптичними властивостями [1, 2], останніми роками їх також почали активно застосовувати у ролі молекулярних фотоперемикачів [3]. Їх синтез, однак, часто пов'язаний із застосуванням складних багатостадійних методів, що негативно позначається на економічній доцільності їх використання. Таким чином, пошук простих і доступних методів отримання діарилетиленів залишається актуальним завданням.

Аналіз останніх досліджень і публікацій

На сьогодні відомо досить багато методів, що можуть бути використані для синтезу діарилетиленів з різними ароматичними системами, у тому числі поліциклічними, гетероциклічними тощо [4]. Наприклад, для отримання стильбену можна застосувати відновлення бензоїну амальгамою цинку. Реакцією арилдибромоетанів, наприклад, з біфенілом у присутності титан хлориду можна отримувати галогеновмісні діарилетилені. Заміщені похідні бензилброміду під дією літій диізопропіламіду утворюють відповідні заміщені транс-стильбени [5]. Складні дигетароїлетени – похідні перфлуороциклопентену були отримані дією на відповідні галогенопохідні бутиллітію у тетрагідрофурані [6]. X. Shen зі співавторами [7] запропонували метод одноколбового синтезу 1,2-діарилетиленів взаємодією бензилгалогенідів і тозилгідразиду з ароматичними альдегідами на паладієвому каталізаторі.

У всіх перелічених публікаціях звертає на себе увагу необхідність застосування досить складних методик, що передбачають використання або дорогих каталізаторів (паладій), або металоорганічних реагентів, що у свою чергу вимагають специфічних умов (інертна атмосфера, ідеально сухі розчинники тощо.)

До порівняно простих методів отримання 1,2-діарилзаміщених похідних етену з утворенням подвійного зв'язку $C=C$ належить, зокрема, реакція Віттіга – взаємодія між алкіліденфосфоранами (фосфорілідами) та альдегідами [8]. Метод передбачає попереднє отримання ілідів фосфору дією сильних основ (алкоголяти, фенільні та алкільні похідні літію) на відповідні фосфонієві солі, що утворюються, в свою чергу, взаємодією галогенметиларенів з трифенілфосфіном. Отримані іліди взаємодіють з ароматичними альдегідами, утворюючи 1,2-діарильні похідні етену. Загальна схема перетворень при цьому така:



Наведений метод порівняно простий, однак його недоліком, окрім застосування сильних основ, є нестабільність багатьох алкіліденфосфоранів, деякі з яких взагалі не можуть бути виділені в індивідуальному стані.

Формулювання мети дослідження

Метою даної роботи є розробка максимально простого методу синтезу діарилетиленів за реакцією Віттіга на основі фосфонієвих солей, що не передбачає виділення в індивідуальному стані проміжних продуктів – алкіліденфосфоранів.

Викладення основного матеріалу дослідження

Нами була досліджена взаємодія між фосфонієвими солями бензильного типу та ароматичними альдегідами в однофазній та двофазній системі. При цьому в ролі основ для зв'язування гідрогенгалогенідів при перетворенні фосфонієвої солі в алкіліденфосфоран використовувались триетиламін (однофазна) чи водний розчин NaOH (двофазна система). Продукт взаємодії фосфонієвої солі з основою – ілід фосфору – в момент утворення відразу вступає в реакцію Віттіга з наявним у реакційній суміші альдегідом, утворюючи діарильну заміщену похідну етену. При цьому відпадає необхідність у виділенні та очищенні проміжного продукту – фосфоріліду, що дуже спрощує процедуру синтезу. Метод дозволив отримувати, зокрема, нові похідні конденсованих ароматичних вуглеводнів – нафталену і антрацену, наявність складної системи спряжених π -зв'язків у яких значно підвищує імовірність флуоресцентних властивостей отриманих сполук.

Необхідні для синтезу фосфонієві солі ми отримували на основі бензильних галогенопохідних, які, в свою чергу, утворювались або хлорометилюванням ароматичних вуглеводнів за Фріделем-Крафтсом, або шляхом бромування метиларенів дією бромосукциніміду. Взаємодія отриманих галогенопохідних з трифенілфосфіном при нагріванні у ксилені чи толуені призводила до утворення відповідних фосфонієвих солей:



Отримані фосфонієві солі використовували для синтезу діарилетиленів за реакцією Віттіга з ароматичними альдегідами у присутності основи:

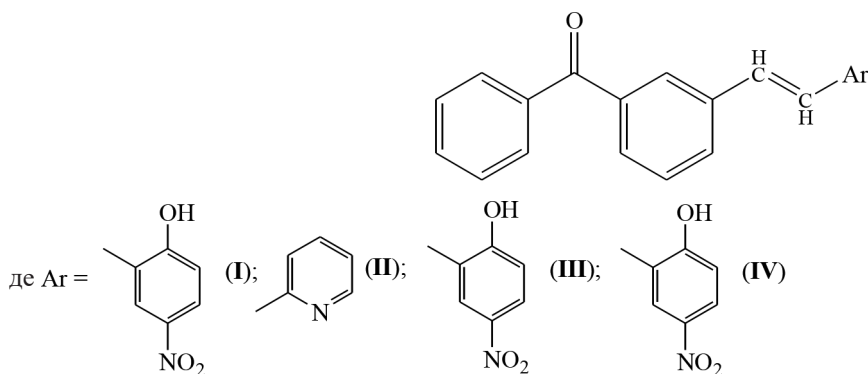


Загальна методика проведення синтезу така:

0.002–0.003 моль фосфонієвої солі і стільки ж ароматичного альдегіду розчиняли у 15 мл метилехлориду чи 1-пропанолу. У деяких випадках для повного розчинення фосфонієвої солі розчин нагрівали. Після цього до реакційної суміші додавали 0.5–0.7 мл триетиламіну або 5 мл 5Н розчину NaOH. Реакційну суміш залишали на добу, у випадку застосування водного розчину лугу (двофазна система) – на магнітній мішалці.

Після випадання утворених діарилетиленів в осад їх відфільтровували і очищували перекристалізацією з 1-пропанолу. Будову отриманих продуктів контролювали з допомогою ПМР-спектроскопії.

Серед синтезованих нових діарил- (і гетаройл-) етиленів слід назвати зокрема такі, що містять фрагмент бензофенону (I–IV), отримані на основі (4-бензоїлбензил)трифенілфосфоній броміду:



Реакція легко відбувається і в однофазній, і в двофазній системі, однак застосування триетиламіну в ролі основи дає дещо кращий вихід. Нижче наведено спектри ПМР діарилетиленів (I) та (II).

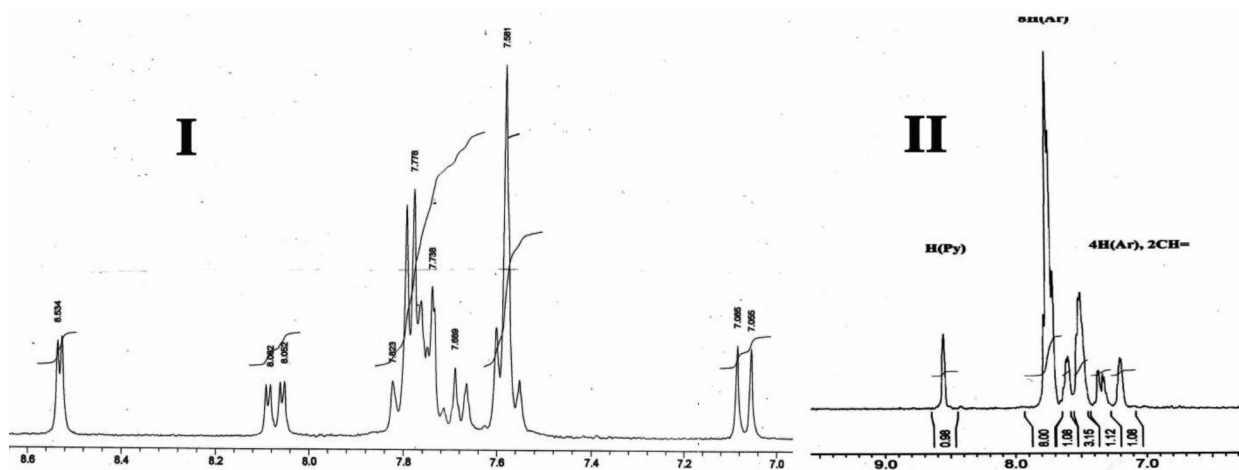
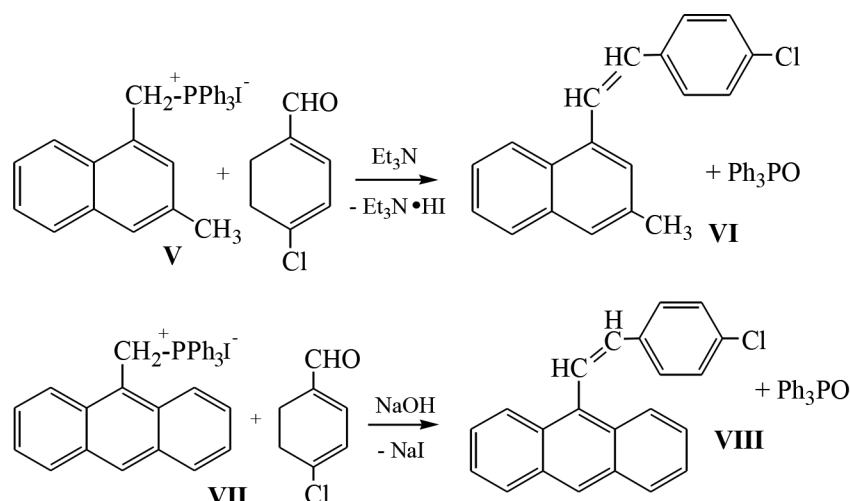


Рис. 1. Спектри ПМР синтезованих діарилетиленів I (зліва) та II (справа)

Цікавим також є застосування фосфонієвих солей – похідних нафталену (V) і антрацену (VII), що, взаємодіючи з ароматичними альдегідами, дозволяють отримати відповідні ненасичені похідні (VI) і (VIII). Наявність конденсованих поліциклічних систем у молекулах даних сполук дає підстави очікувати підсилення їх люмінесцентних властивостей.



Розчини усіх отриманих речовин демонструють виражену синю флюоресценцію при опроміненні УФ-світлом, що підтверджує перспективність їх подальшого вивчення у даному напрямку.

Висновки

В результаті проведеної роботи опрацьовано простий і доступний метод одержання потенційних люмінофорів – діарилетиленів із застосуванням реакції Віттіга. Доведено можливість використання як вихідних реагентів фосфонієвих солей і ароматичних альдегідів без виділення проміжних продуктів – алкіліденфосфоранів, що значно знижує працемісткість процесу і робить можливим отримання бажаних продуктів у випадках, коли відповідні іліди фосфору нестійкі і взагалі не можуть бути виділені в індивідуальному стані. З'ясовано, що реакцію можна проводити і в однофазній, і в двофазній системі з використанням простих і доступних основ – триетиламіну чи їдкою лугу. Отримано низку нових 1,2-діарилзаміщених похідних етену, зокрема, з конденсованими циклами.

Список використаної літератури

1. Zhang J., Tian H. The Endeavor of Diarylethenes: New Structures, High Performance, and Bright Future. *Advanced Optical Materials*. 2018. Vol.6. I.6. 1701278. DOI: <https://doi.org/10.1002/adom.201701278>
2. Li Z., Xia J., Liang J., Yuan J., Jin G., Yin J., Yu G.-A., Liu S.H. Synthesis of diarylethene derivatives containing various heterocycles and tuning of light-emitting properties in a turn-on fluorescent diarylethene system. *Dyes and Pigments*. 2011. Vol. 90. I. 3. P. 290–296. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2011.01.00>
3. Irie M., Fukaminato T., Matsuda K., Kobatake S. Photochromism of Diarylethene Molecules and Crystals: Memories, Switches, and Actuators. *Chemical Reviews*. 2014. Vol.114. I.24. 12174–12277. doi: <https://doi.org/10.1021/cr500249p>
4. Becker K.B., Synthesis of Stilbenes. *Synthesis*. 1983. Vol. 1983. P. 341–368. DOI: <https://doi.org/10.1055/s-1983-30334>
5. Mali R.S., Jagtap P.G. Efficient Synthesis of E-Stilbenes. *Synthetic Communications*. 1991. Vol. 21. I. 7. P. 841–848. DOI: <https://doi.org/10.1080/00397919108019767>
6. Zheng C., Fan C., Pu S., Chen B. A novel Br-substituted diarylethene: Synthesis, crystal structure, and solvent dependent acidichromism. *Journal of Molecular Structure*. 2016. Vol. 1123. P. 355–359. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2016.06.040>
7. Shen X., Liu P., Liu Y., Dai B. Synthesis of 1,2-Diarylethylenes by Pd-Catalyzed One-Pot Reaction of Benzyl Halides, Tosylhydrazide, and Aryl Aldehydes. *Letters in Organic Chemistry*. 2018. V. 15. I. 8. P. 709–715. DOI: <https://doi.org/10.2174/1570178615666171222163927>
8. Listvan V.M. Phosphonium salts and ylides in diarylethylenes and diarylacetylenes synthesis. *Functional Materials*. 2006. V. 3. No. 4. P. 496–501.

References

1. Zhang J., Tian H. (2018) The Endeavor of Diarylethenes: New Structures, High Performance, and Bright Future. *Advanced Optical Materials*. Vol. 6. I. 6. 1701278. DOI: <https://doi.org/10.1002/adom.201701278>
2. Li Z., Xia J., Liang J., Yuan J., Jin G., Yin J., Yu G.-A., Liu S.H. (2011) Synthesis of diarylethene derivatives containing various heterocycles and tuning of light-emitting properties in a turn-on fluorescent diarylethene system. *Dyes and Pigments*. Vol. 90. I. 3. P. 290–296. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2011.01.008>
3. Irie M., Fukaminato T., Matsuda K., Kobatake S. (2014) Photochromism of Diarylethene Molecules and Crystals: Memories, Switches, and Actuators. *Chemical Reviews*. Vol. 114. I. 24. 12174–12277. DOI: <https://doi.org/10.1021/cr500249p>

4. Becker K.B. (1983) Synthesis of Stilbenes. *Synthesis*. Vol. 1983. P. 341–368. DOI: <https://doi.org/10.1055/s-1983-30334>
5. Mali R.S., Jagtap P.G. (1991) Efficient Synthesis of E-Stilbenes. *Synthetic Communications*. Vol. 21. I. 7. P. 841–848. DOI: <https://doi.org/10.1080/00397919108019767>
6. Zheng C., Fan C., Pu S., Chen B. (2016) A novel Br-substituted diarylethene: Synthesis, crystal structure, and solvent dependent acidichromism. *Journal of Molecular Structure*. Vol.1123. P.355-359. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2016.06.040>
7. Shen X., Liu P., Liu Y., Dai B. (2018) Synthesis of 1,2-Diarylethylenes by Pd-Catalyzed One-Pot Reaction of Benzyl Halides, Tosylhydrazide, and Aryl Aldehydes. *Letters in Organic Chemistry*. V. 15. I. 8. P. 709–715. DOI: <https://doi.org/10.2174/1570178615666171222163927>
8. Listvan V.M. (2006) Phosphonium salts and ylides in diarylethylenes and diarylacetylenes synthesis. *Functional Materials*. V. 3. No. 4. P. 496–501.