

КРИНОЧКИН Алексей Петрович

**ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ ЛАНТАНИДНЫЕ КОМПЛЕКСЫ ЛИГАНДОВ 2,2'-
БИПИРИДИНОВОГО РЯДА С ВАРИАБЕЛЬНЫМИ ХРОМОФОРНЫМИ СИСТЕМАМИ**

02.00.03 – Органическая химия

Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Екатеринбург – 2019

Работа выполнена на кафедре органической и биомолекулярной химии Химико-технологического института Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина»

Научный руководитель:

доктор химических наук

Зырянов Григорий Васильевич

Официальные оппоненты:

Масливец Андрей Николаевич,

доктор химических наук, профессор, Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Пермский государственный национальный исследовательский университет», заведующий кафедрой органической химии;

Критченков Илья Сергеевич,

кандидат химических наук, Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Санкт-Петербургский государственный университет», научный сотрудник кафедры общей и неорганической химии Института химии

Ведущая организация:

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Северо-Кавказский федеральный университет», г. Ставрополь

Защита состоится «20» мая 2019 года в 16:00 часов на заседании диссертационного совета Д 212.285.08 на базе ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина» по адресу: 620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, 19, ауд. И-420 (зал Ученого совета).

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина», <http://lib.urfu.ru/mod/data/view.php?d=51&rid=288979>

Автореферат разослан «___» _____ 2019 года

Ученый секретарь
диссертационного совета

Поспелова Татьяна Александровна

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность и степень разработанности темы исследования. Люминесцентные комплексы катионов лантанидов перспективны ввиду своего использования в различных областях, например, в качестве фосфоресцентных меток для иммуноанализа, для создания органических светодиодов (OLED), в качестве хемосенсоров для обнаружения органических и неорганических аналитов и т.д. Для получения на их основе пригодных для практического использования материалов необходимо придать комплексам ряд ключевых свойств, таких как: приемлемые значения максимума поглощения/испускания, стабильность, электропроводимость, способность возгоняться в вакууме, высокая растворимость в воде или неполярных растворителях, способность к связыванию с биологическими молекулами и т.д. Все это достигается посредством направленного дизайна структуры лиганда за счет введения в его состав целевых функциональных групп ((гетеро)ароматические заместители, хелатирующие фрагменты (например, карбоксильные группы, остатки полиаминоуксусных кислот и др.), группы для биоконъюгации, для повышения растворимости и т.д.). Достаточно часто комплексы подобного назначения получают на основе соединений олигопиридинового ряда, в частности, 2,2'-бипиридинов, 2,2':6',2''-терпиридинов, а также их аза- и бензоаннелированных аналогов, и, согласно литературным данным, такие хелаты обладают перспективными фотофизическими свойствами.

Объектами исследования в рамках данной работы являются водорастворимые комплексы на основе 2,2'-бипиридинов, имеющих в альфа-положении фрагменты полиаминокарбоновых кислот, а также растворимые в органических растворителях комплексы на основе 2,2'-бипиридин-6-карбоновых кислот. К настоящему времени в литературе имеется крайне ограниченное количество работ, посвященных развитию обоих направлений, следовательно, на основе имеющихся ограниченных данных невозможно провести исчерпывающий анализ «структура-свойство». Таким образом, развитие этого направления с точки зрения дополнения имеющихся закономерностей является актуальной задачей.

Кроме этого, необходимо отметить в ряде случаев ограниченность описанных синтетических подходов к замещенным 2,2'-бипиридинам, имеющим необходимые функциональные группы в альфа-положении (в частности, карбоксильную или бромметильную группу) для последующего связывания с другими хелатирующими группировками, которые необходимы для дальнейшего построения на их основе лантанидных комплексов. Следовательно, развитие синтетической органической химии в этом аспекте также является актуальным.

Целью работы является направленный синтетический дизайн новых (гет)арилзамещенных 2,2'-бипиридиновых лигандов, их водорастворимых и растворимых в неполярных органических растворителях лантанидных комплексов и систематическое изучение влияния структуры (гет)арилзамещенного 2,2'-бипиридина на люминесцентные свойства полученных хелатов.

Задачи исследования. Для реализации поставленной цели необходимо решение следующих задач:

- Анализ литературных данных по синтезу целевых 2,2'-бипиридиновых хромофоров/лигандов для выбора оптимальных синтетических стратегий
- Направленный синтетический дизайн новых хромофоров 2,2'-бипиридиновых рядов в качестве лигандов для катионов лантанидов
- Разработка эффективных методов синтеза лантанидных комплексов на основе синтезированных 2,2'-бипиридиновых производных
- Изучение фотофизических свойств полученных комплексов
- Анализ полученных данных с точки зрения выявления основных закономерностей «структура-свойство»

Научная новизна и теоретическая значимость. Синтезированы растворимые в органических растворителях, а также водорастворимые тербиевые комплексы на основе 2,2'-бипиридиновых лигандов с квантовым выходом тербиевой люминесценции до 56.1%.

Проведено систематическое изучение влияния зависимости «структура – фотофизические свойства» в ряду лантанидных комплексов с различными хромофорами на основе (гет)арилзамещенных 2,2'-бипиридинов; выявлены основные закономерности влияния как положения дополнительного (гетеро)ароматического заместителя, так и его природы на свойства.

Предложены удобные методы синтеза лигандов на основе 2,2'-бипиридинов, функционализированных в α -положении 2,2'-бипиридинового цикла фрагментом диэтилентриаминотетрауксусной кислоты (ДТТА). В качестве заместителей в бипиридиновом цикле использованы фрагменты бифенила (в т.ч. замещенного) в положении 4 или 5'; (гетеро)ароматического заместителя в положении 4 или 5, а также в положениях 5' и 6'. Кроме этого, разработаны удобные методы синтеза 2,2'-бипиридин-6-карбоновых кислот, имеющих в положении 5 остаток бифенил-4-ила; 3- или 4-алкоксифенил в положении 4 или два ароматических заместителя в положениях 5 и 5'. Применяемые синтетические подходы позволяют осуществить широкие возможности варьирования природы ароматического заместителя(ей), что является инструментом настройки фотофизических и некоторых других (в частности, растворимости) свойств получаемых комплексов.

Показана общая применимость метода синтеза 5-метил-1,2,4-триазинов посредством щелочного гидролиза 1,2,4-триазинов, имеющих в положении С5 остатки различных ацетофенонов, предложен предполагаемый механизм данной реакции.

Разработан прямой метод введения метильной группы в положение С5 3-(2-пиридил)-1,2,4-триазинов в результате нуклеофильного замещения водорода, а также *inco*-замещения цианогруппы с использованием метиллития.

Показана возможность гетероциклизации 1,2,4-триазинов, имеющих в положении С3 остаток 2-пиридила и метильную группу в положении С5, с использованием гидразона изонитрозопропиофенона.

Практическая ценность работы. Изучены основные закономерности влияния структуры хромофора на основе (гет)арилзамещенного 2,2'-бипиридина на фотофизические свойства лантанидных комплексов.

Полученные люминесцентные лантанидные комплексы, растворимые в воде, показали квантовый выход фосфоресценции до 56.1%, время жизни люминесценции до 1.27 мс; в случае растворимых в неполярных органических растворителях – значения соответственно 27.3% и 2.39 мс, что в ряде случаев является максимальным значением для всех комплексов данного вида.

Впервые получены нейтральные лантанидные комплексы на основе 4-арил-2,2'-бипиридин-6-карбоновых кислот с высокой растворимостью в неполярных органических растворителях, что достигнуто за счет введения в состав ароматического заместителя алкоксифенильного фрагмента. Также следует отметить интересные фотофизические характеристики данных хелатов.

Получены новые предшественники меток для фосфоресцентного иммуноанализа, имеющие 4-арил-2,2'-бипиридиновый хромофор, содержащие в составе ароматического заместителя аминогруппу, являющуюся прекурсором изотиоцианатного линкера для связывания с аминогруппами биологических молекул.

Отдельно следует отметить, что новые лиганды для катионов лантанидов, удобные методы синтеза которых предложены в рамках данной работы, являются подходящими и для получения комплексов с катионами других лантанидов иного назначения (реагенты для МРТ, ИК-эмиттеры и т.д.), что открывает существенные возможности дальнейшего использования полученных в рамках работы результатов.

Личный вклад автора состоял в сборе, систематизации и анализе литературных данных, посвящённых как синтезу 2,2'-бипиридиновых структур, так и фотофизическим свойствам лантанидных комплексов на их основе, а также в планировании и проведении экспериментальных синтетических исследований, обработке и обсуждении полученных результатов, подготовке на их основе публикаций и представлении полученных результатов на конференциях.

Методология и методы диссертационного исследования. В ходе выполнения настоящей работы проводился анализ литературных источников по теме исследования и целенаправленный органический синтез с использованием современных синтетических техник. Основными методами синтеза целевых соединений, нашедшими применение в данной работе, были циклизация по Крёнке и подход через 1,2,4-триазины.

Степень достоверности полученных результатов обеспечена применением современных методов исследования и воспроизводимостью результатов экспериментов. Анализ состава, структуры и чистоты, а также фотофизических свойств полученных соединений осуществлялись на

современных сертифицированных приборах в Уральском федеральном университете им. первого Президента России Б.Н. Ельцина и Институте органического синтеза им. И.Я. Постовского УрО РАН. Структуры полученных соединений были подтверждены комплексом физико-химических и спектральных (ЯМР-спектроскопия, масс-спектроскопия, УФ-спектроскопия, РСА и др.) методов анализа; при этом использовано оборудование Центра коллективного пользования «САОС».

Положения, выносимые на защиту:

- Универсальные методы синтеза 2,2'-бипиридиновых лигандов/хромофоров, несущих в своем составе необходимые функциональные группы и заместители для эффективного хелатирования и сенсибилизации катионов лантанидов.
- Результаты фотофизических исследований лантанидных комплексов полученных соединений.
- Анализ взаимосвязи «структура-свойство» полученных комплексов для отбора наиболее перспективных из них с точки зрения возможного практического применения.

Публикации. Основное содержание диссертации изложено в 3 статьях, опубликованных в рецензируемых научных журналах, рекомендованных ВАК РФ, в том числе входящих в международные базы Scopus и Web of Science, а также в 4 тезисах материалов конференций международного и российского уровней.

Апробация результатов. Основные результаты были представлены на конференциях: I и II Международных конференциях «Современные синтетические методологии для создания лекарственных препаратов и функциональных материалов» (Екатеринбург, 2017-2018), V Всероссийской с международным участием конференции по органической химии (Владикавказ, 2018). Работа выполнена в рамках грантов РФ (15-13-10033, 16-43-02020 и 18-13-00365), а также гранта Президента РФ МК-644.2017.3.

Объем и структура работы. Диссертация выполнена на 167 страницах, состоит из введения, трех глав: литературный обзор (глава 1), обсуждение результатов (глава 2), экспериментальная часть (глава 3) и выводов. Диссертация содержит 91 схему, 14 таблиц, 19 рисунков. Библиографический список цитируемой литературы содержит 143 наименования.

Благодарность. Автор выражает глубокую и искреннюю благодарность своему научному руководителю д.х.н. профессору Зырянову Г.В., а также к.х.н. Копчуку Д.С. за научное руководство и неоценимую помощь в проведении исследований, д.х.н. Д.Н. Кожевникову за ценные советы при выполнении работы, к.х.н. Ковалеву И.С. за помощь в проведении исследований, доценту, к.х.н. Ельцову О.С. и всему коллективу лаборатории ЯМР ХТИ УрФУ за проведение анализа продуктов и интермедиатов с использованием спектроскопии ЯМР, к.х.н. Слепухину П.А. за проведение рентгеноструктурного анализа, Киму Г.А. за проведение фотофизических измерений, а также заведующему кафедрой органической и биомолекулярной химии чл.-корр. РАН Русинову В.Л., профессору кафедры органической и биомолекулярной химии академику РАН Чупахину О.Н., директору ИОС УрО РАН, академику РАН Чарушину В.Н. и всему коллективу кафедры органической и биомолекулярной химии ХТИ УрФУ за помощь и поддержку при выполнении данных исследований.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Результаты диссертационных исследований изложены в рамках трех глав: литературного обзора, обсуждения результатов и экспериментальной части. В первой главе представлены данные литературного анализа основных синтетических подходов к 2,2'-бипиридин-6-карбоновым кислотам, а также лигандов 2,2'-бипиридинового типа, имеющих в альфа-положении остатки полиаминокарбоновых кислот. Во второй главе представлены собственные результаты по синтезу различных лигандов 2,2'-бипиридинового ряда, а также исследований фотофизических свойств их лантанидных комплексов.

1 Водорастворимые люминесцентные комплексы на основе арилсодержащих 2,2'-бипиридинов

1.1 Лантанидные комплексы на основе 5-арил-2,2'-бипиридинов

Ранее (*Tetrahedron*, 2011, 67, 597) была показана возможность получения лигандов для катионов лантанидов на основе 5-арил-2,2'-бипиридинов. В частности, были исследованы возможности построения 5-арил-2,2'-бипиридинов, несущих в положении 6' остаток циклической

или ациклической полиаминоуксусной кислоты. Комплексы на их основе продемонстрировали квантовые выходы европиевой люминесценции до 10%, что делает их перспективными в практическом отношении. С целью расширения рядов лигандов, установления взаимосвязи «структура-свойства» путем подробного изучения фотофизических свойств, в частности возможностей сенсбилизации люминесценции катионов европия и тербия, в рамках данной работы были синтезированы новые лиганды.

Ключевым интермедиатом для синтеза таких лигандов, как было указано ранее, являются 5-арил-6'-бромметилбипиридины **1**. Их синтез исходя из соответствующих гидразонов изонитрозоацетофенонов **2** может быть осуществлён двумя различными путями: через получение соответствующих сложных эфиров **3** с последующим восстановлением и нуклеофильным замещением гидроксигруппы на атом брома; или в результате синтеза соответствующих 6'-метилбипиридинов **4** с последующим свободнорадикальным бромированием (схема 1).

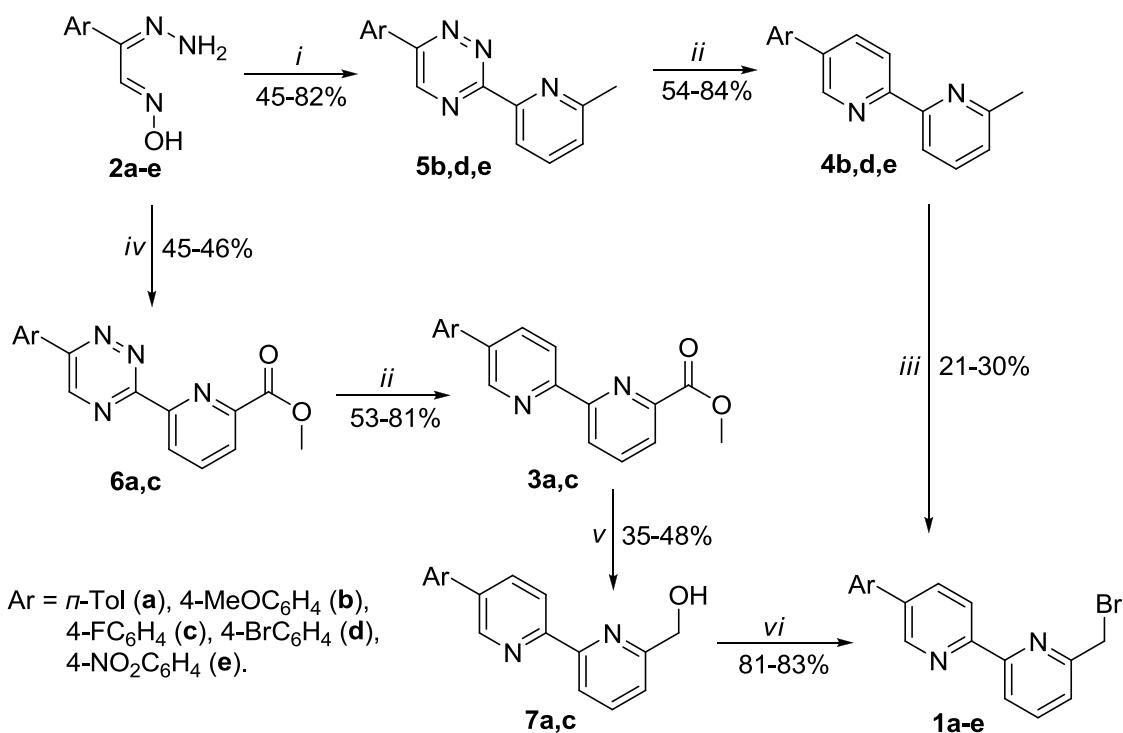


Схема 1. Получение 6'-функционализированных бипиридинов. Реагенты и условия: *i*) 6-метилпиридин-2-карбальдегид / EtOH, 20 °С, 10 ч, затем AcOH, кипячение, 5 мин; *ii*) 2,5-норборнадиен / *o*-ксилол, кипячение, 18 ч; *iii*) NBS, перекись бензоила / CCl₄, 77 °С, 7 ч; *iv*) 6-метоксикарбонилпиридин-2-карбальдегид / AcOH, 20 °С, 10 ч, затем кипячение, 5 мин; *v*) NaBH₄ / EtOH, 20–78 °С, 4 ч; *vi*) PBr₃ / CH₂Cl₂, 40 °С, 2 ч.

Кроме того, с целью получения 2,2'-бипиридиновых лигандов с расширенной системой сопряжения было проведено кросс-сочетание по методу Сузуки путем взаимодействия 4-бромфенилзамещенного 6'-метил-2,2'-бипиридина **4d** с фенилборной кислотой, а затем в результате бромирования метильной группы полученного продукта **8** был синтезирован 6'-бромметилзамещенный бипиридин **9** (схема 2).

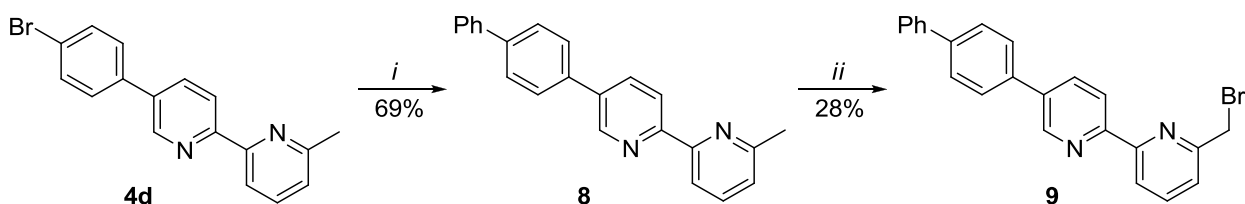


Схема 2. Расширение системы сопряжения. Реагенты и условия: *i*) PhB(OH)₂, PPh₃, PdCl₂(tpp)₂, K₂CO₃ / толуол+EtOH+H₂O, 90 °С, 10 ч; *ii*) NBS, перекись бензоила / CCl₄, 77 °С, 7 ч.

6'-Бромметил-2,2'-бипиридины **1a-e** и **9** были далее использованы для алкилирования вторичной аминогруппы эфира ДТТА **10**, полученного по описанному методу, что привело к образованию соответствующих эфиров **11** с выходами до 71% (схема 3).

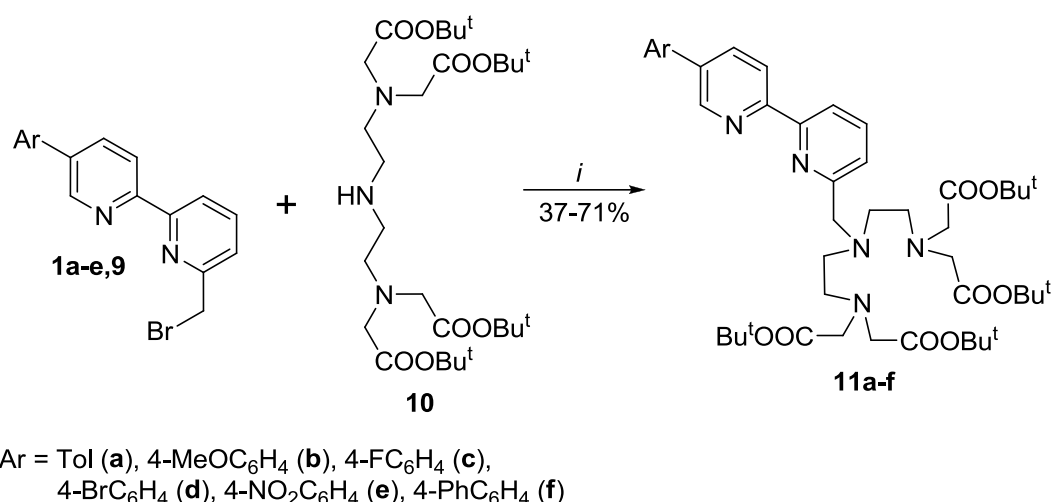


Схема 3. Синтез эфиров **11**. Реагенты и условия: *i*) $\text{K}_2\text{CO}_3 / \text{CH}_3\text{CN}$, 82 °С, 10 ч.

В случае эфира **11e** дополнительно было выполнено восстановление нитрогруппы в положении С4 ароматического заместителя, позволившее получить аминофенил-замещенный эфир **12** (схема 4).

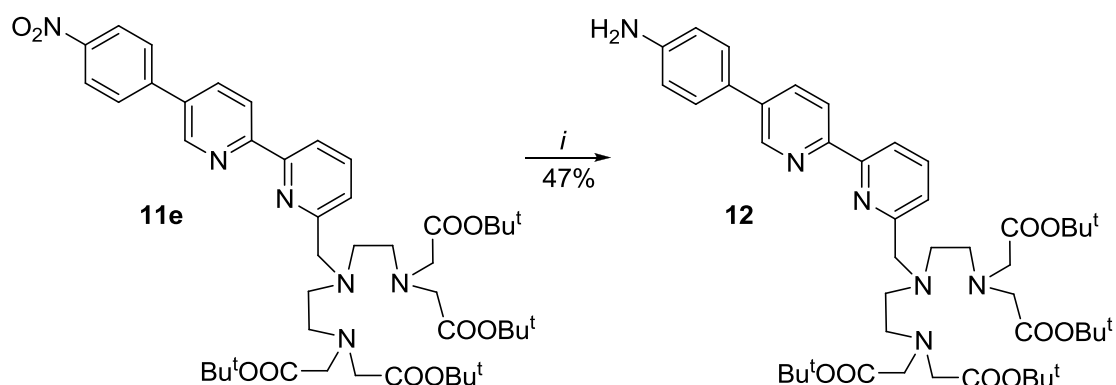


Схема 4. Восстановление нитрогруппы. Реагенты и условия: *i*) $\text{H}_2, \text{Pd/C}$ / метанол, 20 °С, 6 ч.

Дальнейший гидролиз эфиров **11** и **12** действием 11Н соляной кислоты позволил получить целевые лиганды **13** в виде гидрохлоридов (схема 5), количество молекул воды и HCl в их составе было определено данными элементного анализа. Лантанидные комплексы **Eu•13** и **Tb•13** были синтезированы исходя из натриевых солей лигандов **13**, которые в свою очередь получали *in situ* из гидрохлоридов путем добавления рассчитанного количества NaOH . Все комплексы образовывались в соотношении металл-лиганд 1:1, они были выделены в свободном виде, и их строение было подтверждено данными элементного анализа и масс-спектрометрии.

Полученные комплексы **Eu•13a-g** показали типичную люминесценцию, характерную для описанных в литературе комплексов с основными пиками в областях 591, 615 и 695 нм. Их спектры поглощения и испускания представлены на рис. 1.

Исследование фотофизических свойств европиевых комплексов **Eu•13a-g** (табл. 1) позволило выделить некоторые закономерности. Так, квантовые выходы европиевой люминесценции для большинства комплексов находятся в диапазоне $\approx 8\text{-}17\%$. Самый высокий результат (17.4%) наблюдался при введении в *para*-положение ароматического фрагмента атома фтора. Расширение системы сопряжения бипиридинового лиганда не оказало существенного влияния на квантовый выход фосфоресценции (8.2% для комплекса **Eu•13f**), однако растворимость комплекса **Eu•13f**, а

также хелата **Eu•13d**, имеющего остаток 4-бромфенила, в водных растворах была значительно ниже, что снижает возможности практического использования этих соединений.

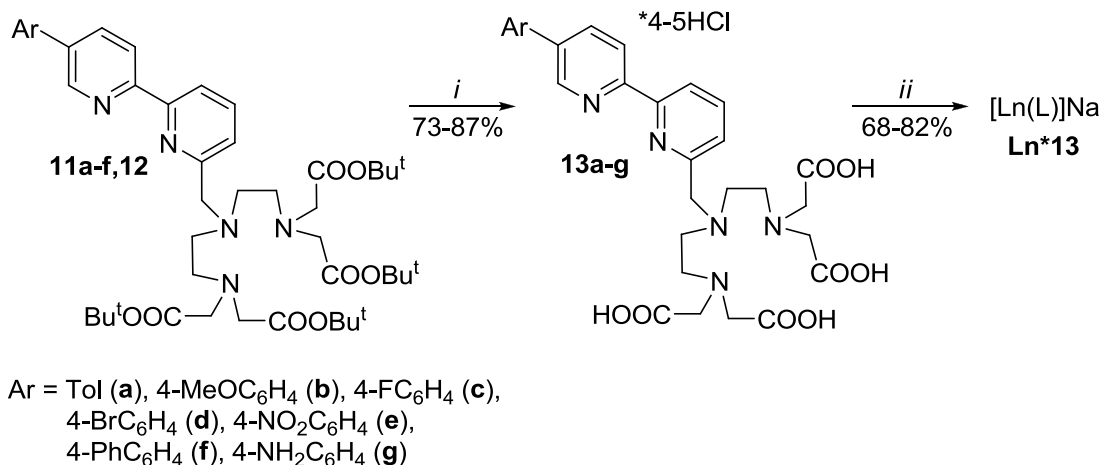


Схема 5. Синтез лантанидных комплексов **Ln•13**. Реагенты и условия: *i*) HCl (5Н), к.т., 10 ч, затем HCl (11Н), к.т., 2 ч, затем MeCN, к.т., 10 ч; *ii*) NaOH, вода, 20 °С, затем LnCl₃•6H₂O, 20 °С.

Таблица 1. Фотофизические характеристики лантанидных комплексов

Ar	Комплекс	Поглощение, λ_{\max} , нм (ϵ , $10^{-3} \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) ^a	Φ^b , %	$\tau^c_{\text{H}_2\text{O}}$, мс	$\tau^d_{\text{D}_2\text{O}}$, мс	q^e
Ph	*	278 (6.57), 327 (12.02)	10.0	0.80	1.30	0.27
4-Tol	Eu•13a	281, 331 (11.5)	14.8	1.10	1.90	0.16
4-MeOC ₆ H ₄	Eu•13b	261, 339 (11.9)	10.7	0.95	1.53	0.18
4-MeOC ₆ H ₄	*	341 (9.5)	1.1	0.27	0.30	0.15
4-MeOC ₆ H ₄	Tb•13b	261, 339 (11.9)	-	-	-	-
4-FC ₆ H ₄	Eu•13c	279, 327 (11.22)	17.4	1.10	1.90	0.16
4-BrC ₆ H ₄	Eu•13d	281, 328 (12.29)	7.9	1.07	1.94	0.19
4-BrC ₆ H ₄	Tb•13d	281, 328 (12.29)	-	-	-	-
4-NO ₂ C ₆ H ₄	Eu•13e	332 (11.86)	11.2	1.07	1.89	0.18
4-PhC ₆ H ₄	Eu•13f	268, 335 (12.06)	8.2	0.85	1.56	0.35
3-NH ₂ C ₆ H ₄	*	244 (6.38), 325 (10.08)	0.6	0.6	0.7	-0.01
4-NH ₂ C ₆ H ₄	Eu•13g	271, 350 (12.08)	0.6	0.88	1.63	0.34

*по литературным данным; ^aмаксимум поглощения в H₂O при комнатной температуре; ^bквантовые выходы люминесценции катионов лантанидов были измерены в водном растворе с использованием в качестве стандарта раствора [Ru(bpy)₃]Cl₂; ^cвремя жизни люминесценции в H₂O; ^dвремя жизни люминесценции в D₂O; ^eчисло молекул воды в координационной сфере было рассчитано в соответствии со следующими формулами:

$$q_{\text{Eu}} = 1.2 \cdot (1/\tau_{\text{H}_2\text{O}} - 1/\tau_{\text{D}_2\text{O}} - 0.25)$$

$$q_{\text{Tb}} = 4.2 \cdot (1/\tau_{\text{H}_2\text{O}} - 1/\tau_{\text{D}_2\text{O}} - 0.06)$$

Отдельного обсуждения заслуживает комплекс **Eu•13g**, содержащий аминогруппу, поскольку он является предшественником фосфоресцентной метки. В этом аспекте необходимо отметить, что при переносе аминогруппы из *meta*- (описанный ранее комплекс) в *para*-положение ароматического заместителя наблюдается bathochromный сдвиг максимума поглощения от 325 нм до 350 нм (что важно при использовании соединения в качестве метки), а также возрастание времени жизни люминесценции от 0.6 до 0.88 мс, что оказывает положительное влияние при использовании разрешения во времени.

В отличие от европиевых комплексов **Eu•13a-g** все синтезированные тербиевые комплексы **Tb•13a-g** не проявляли характеристичной люминесценции. При этом даже введение атома брома в структуру лиганда **13d** (с целью создания т.н. «внутримолекулярного эффекта тяжёлого атома») не привело к появлению тербиевой люминесценции в случае комплекса **Tb•13d**.

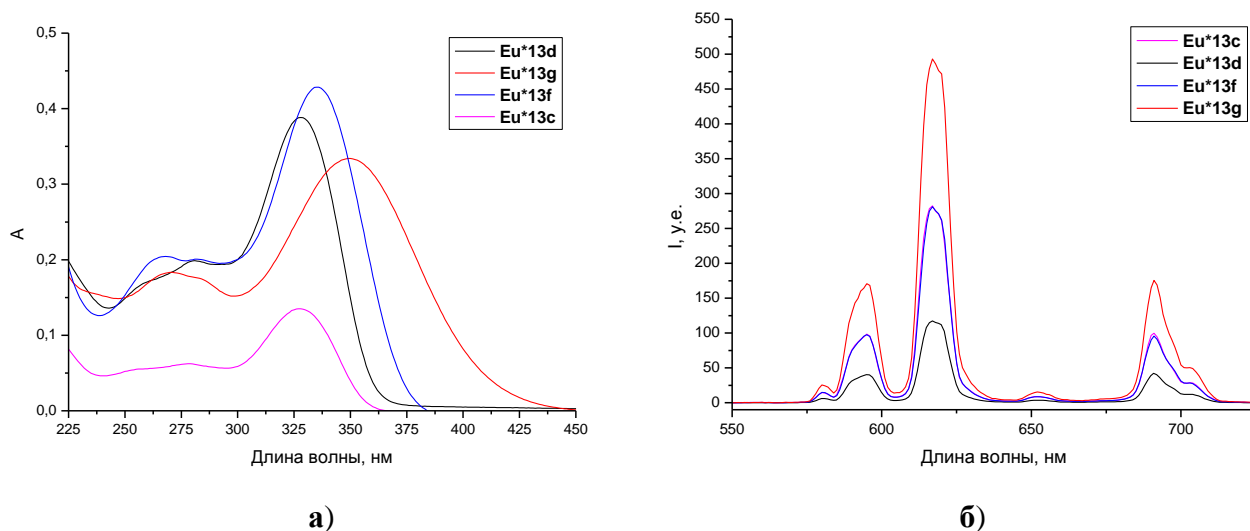


Рисунок 1. Спектры поглощения (а) и фосфоресценции (б) европиевых комплексов **Eu*13c,d,f,g** в H_2O при комнатной температуре.

1.2 Лантанидные комплексы на основе 4-арил-2,2'-бипиридинов

Литературные примеры люминесцентных лантанидных комплексов на основе 4-арил-2,2'-бипиридинов ограничены к настоящему времени нейтральными комплексами бипиридин-6-карбоновых кислот состава 3:1 (*Eur. J. Inorg. Chem.*, **2007**, 3465; *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2013**, 5064). Однако, эти хелаты показали достаточно перспективные фотофизические характеристики (квантовый выход до 85%, время жизни до 2.2 мс), поэтому представляется целесообразным получение водорастворимых комплексов на основе данного хромофора и изучение их свойств.

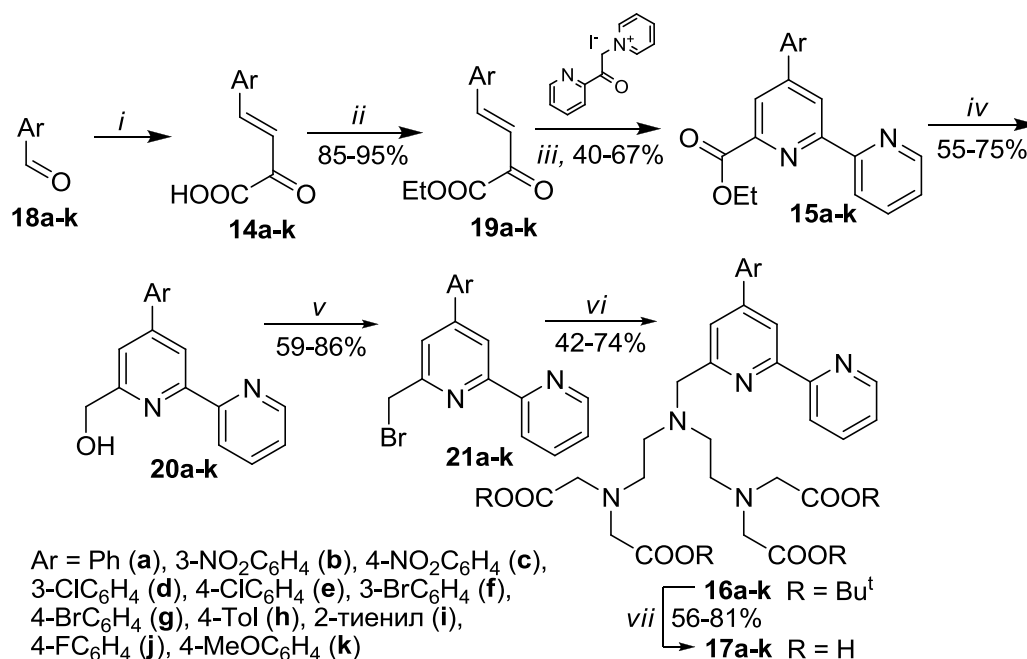


Схема 6. Синтез лигандов **17**. Реагенты и условия: *i*) Пировиноградная кислота, KOH / EtOH, 35-40 °C, 3-6 ч; *ii*) H_2SO_4 (20%) / EtOH, к.т., 10 ч; *iii*) NH_4OAc / EtOH, кипячение, 8 ч; *iv*) NaBH_4 / EtOH, кипячение, 4 ч; *v*) PBr_3 / $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$, 50 °C, 2 ч; *vi*) эфир ДТТА **10**, K_2CO_3 / MeCN, кипячение, 8 ч; *vii*) HCl (5N), к.т., 10 ч, затем HCl (11 N), к.т., 2 ч, затем MeCN, к.т., 10 ч.

Для синтеза 4-арил-2,2'-бипиридиновых структур был использован метод Крэнке. В рамках данной работы методика была модифицирована, в частности проводилась этерификация кето-кислот **14** с последующей гетероциклизацией, приводящая непосредственно к сложному эфиру **15**. Согласно

ранее предложенным подходам, в циклизации используется собственно кислота **14**, в результате чего образуется 2,2'-бипиридин-6-карбоновая кислота в виде соли, и ее этерификация обычно протекает с невысокими выходами. Дальнейшая трансформация сложноэфирной группы в бромметильную протекает аналогично рассмотренному выше в разделе 1.1 подходу. Последующая реакция алкилирования приводит к эфиру **16**, кислотный гидролиз которого позволяет получить целевые лиганды **17** (схема 6).

Подобно лигандам **13** (раздел 1.1), система сопряжения таких хромофоров также может быть расширена посредством реакций кросс-сочетания по методу Сузуки. В качестве субстратов при этом были выбраны *meta*- и *para*-бромфенилмещённые альфа-гидроксиметилпиридины **20f** и **20g**. Выбор был обусловлен более высокой толерантностью спиртовой группы к щелочным условиям по сравнению со сложноэфирной и бромметильной. В остальном лиганды **22** в виде гидрохлоридов (схема 7) были получены по синтетической схеме, аналогичной описанным выше.

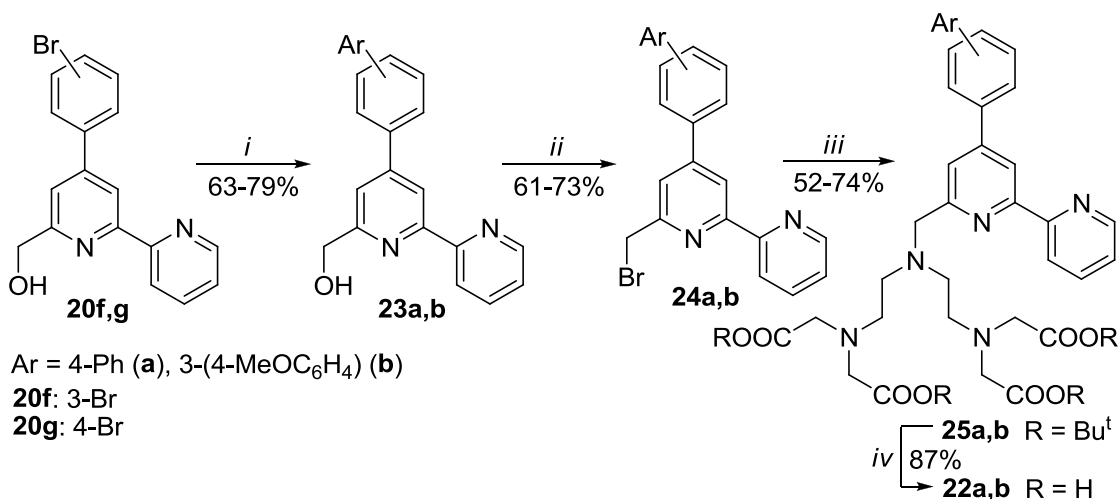


Схема 7. Расширение системы сопряжения в ряду 4-арил-2,2'-бипиридинов. Реагенты и условия: *i*) ArV(OH)₂, PPh₃, PdCl₂(tpp)₂, K₂CO₃ / толуол+EtOH+H₂O, 90 °C, 10 ч; *ii*) PBr₃ / C₂H₄Cl₂, 50 °C, 2 ч; *iii*) эфир DTTA **10**, K₂CO₃ / MeCN, кипячение, 8 ч; *iv*) HCl (5N), к.т., 10 ч, затем HCl (11 N), к.т., 2 ч, затем MeCN, к.т., 10 ч.

Как и в случае эфира **11e**, для 3- и 4-нитрофенилзамещенных эфиров **16b,c** возможно осуществить восстановление нитрогруппы в ароматическом заместителе с образованием соответствующих анилин-замещенных лигандов **26** в условиях, описанных выше (раздел 1.1). Соединения **26** также являются важными прекурсорами соединений, используемых для получения фотолюминесцентных меток для иммуноанализа (схема 8).

Лантанидные комплексы лигандов Ln•**17**, Ln•**22** и Ln•**26** были синтезированы путем взаимодействия водных растворов натриевых солей соответствующих лигандов, полученных *in situ* из гидрохлоридов, с солями лантанидов состава LnCl₃•6H₂O.

Фотофизические данные полученных комплексов приведены в табл. 2. Структура спектров флуоресценции не отличаются от ранее представленных, поэтому спектры не приведены. Квантовые выходы европиевой люминесценции для большинства комплексов находятся в диапазоне 8-11% и практически не зависят от природы ароматического заместителя. Иная ситуация имеет место при наличии в *meta*-положении ароматического заместителя атома хлора (комплекс **Eu•17d**), когда квантовый выход люминесценции достигает 25.2%, а также метоксигруппы в *para*-положении (комплекс **Eu•17k**, квантовый выход 23%, причём в этом случае наблюдается лучшая растворимость в воде). Введение нитрогруппы в состав ароматического заместителя бипиридина приводит к резкому снижению квантовых выходов люминесценции комплексов **Eu•17b** и **Eu•17c** до 1.4% независимо от ее местоположения (в отличие от описанного выше комплекса **Eu•13e** на основе 5-(4-нитрофенил)-2,2'-бипиридина).

Таблица 2. Фотофизические характеристики лантанидных комплексов

Ar	Комплекс	Поглощение, λ_{\max} , нм (ϵ , $10^{-3} \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) ^a	Φ^b , %	$\tau_{\text{H}_2\text{O}}^c$, мс	$\tau_{\text{D}_2\text{O}}^d$, мс	q^e
Ph	Eu•17a	254, 269, 311 (8.5)	10.8	1.08	1.89	0.12
Ph	Tb•17a	254, 269, 311 (8.8)	0.38	-	-	-
3-NO ₂ C ₆ H ₄	Eu•17b	251, 307 (8.8)	1.4	1.06	1.88	0.19
3-NO ₂ C ₆ H ₄	Tb•17b	253, 312 (8.9)	0.18	-	-	-
4-NO ₂ C ₆ H ₄	Eu•17c	289 (9.0)	1.4	1.03	1.86	0.22
4-NO ₂ C ₆ H ₄	Tb•17c	285 (9.2)	0.59	-	-	-
3-ClC ₆ H ₄	Eu•17d	254, 265, 314 (9.4)	25.2	1.03	1.71	0.17
3-ClC ₆ H ₄	Tb•17d	254, 265, 313 (9.3)	56.1	1.10	1.23	0.17
4-ClC ₆ H ₄	Eu•17e	257, 274 (9.8)	10.3	0.98	1.81	0.26
4-ClC ₆ H ₄	Tb•17e	257, 274 (9.9)	36.0	1.13	1.25	0.08
3-BrC ₆ H ₄	Eu•17f	254, 269, 310 (8.5)	12.8	1.08	1.84	0.17
3-BrC ₆ H ₄	Tb•17f	254, 269, 310 (8.4)	39.1	1.09	1.22	0.17
4-BrC ₆ H ₄	Eu•17g	259, 275 (9.2)	8.2	1.05	1.93	0.22
4-BrC ₆ H ₄	Tb•17g	258, 275 (9.3)	26.0	1.03	1.18	0.25
4-Tol	Eu•17h	257, 275, 292 (9.5)	11.4	1.06	1.91	0.20
4-Tol	Tb•17h	257, 275, 292 (9.6)	0.25	-	-	-
2-Тиенил	Eu•17i	257, 284, 317 (9.4)	8.8	1.08	1.83	0.16
2-Тиенил	Tb•17i	257, 284, 317 (9.2)	0.20	-	-	-
4-FC ₆ H ₄	Eu•17j	253, 272, 311 (9.1)	10.7	1.09	1.84	0.16
4-FC ₆ H ₄	Tb•17j	253, 272, 311 (9.0)	0.20	-	-	-
4-MeOC ₆ H ₄	Eu•17k	278, 311 (9.2)	23.0	0.98	1.02	-0.25
4-MeOC ₆ H ₄	Tb•17k	278, 311 (9.3)	7.0	0.35	0.37	0.26
3-NH ₂ C ₆ H ₄	Eu•26b	245, 310 (9.1)	-	-	-	-
3-NH ₂ C ₆ H ₄	Tb•26b	244, 311 (8.8)	0.4	-	-	-
4-NH ₂ C ₆ H ₄	Eu•26c	245, 314 (8.7)	1.2	1.06	1.06	-0.29
4-NH ₂ C ₆ H ₄	Tb•26c	244, 311 (8.6)	0.1	-	-	-
4-PhC ₆ H ₄	Eu•22a	281, 313 (10.5)	18.4	1.08	1.89	0.18
4-PhC ₆ H ₄	Tb•22a	281, 312 (10.4)	-	-	-	-
3-(4-MeOC ₆ H ₄) C ₆ H ₄	Eu•22b	267, 311 (10.6)	3.6	1.10	1.88	0.15
3-(4-MeOC ₆ H ₄) C ₆ H ₄	Tb•22b	266, 312 (10.7)	18.6	0.62	0.67	0.25

^aмаксимум поглощения в H₂O при комнатной температуре; ^bквантовые выходы люминесценции катионов лантанидов были измерены в водном растворе с использованием в качестве стандарта раствора [Ru(bpy)₃]Cl₂; ^cвремя жизни люминесценции в H₂O; ^dвремя жизни люминесценции в D₂O; ^eчисло молекул воды в координационной сфере было рассчитано в соответствии со следующими формулами:

$$q_{\text{Eu}} = 1.2 \cdot (1/\tau_{\text{H}_2\text{O}} - 1/\tau_{\text{D}_2\text{O}} - 0.25)$$

$$q_{\text{Tb}} = 4.2 \cdot (1/\tau_{\text{H}_2\text{O}} - 1/\tau_{\text{D}_2\text{O}} - 0.06)$$

Что касается самариевой и диспрозиевой люминесценции, то для синтезированных в ходе работы комплексов **Sm•17i**, **Dy•17i**, **Sm•17k** и **Dy•17k** таковой зафиксированно не было.

1.3 Лантанидные комплексы на основе 5-арил-2,2'-бипиридинов, имеющих остаток ДТТА в положении С6

На следующем этапе работы были изучены возможности сенсбилизации люминесценции катионов лантанидов с использованием 2,2'-бипиридинов, имеющих в положении С6 остаток ДТТА, а в положении С5 – ароматический заместитель. Такое строение лиганда обуславливает стерические затруднения ароматического фрагмента ввиду наличия в соседнем положении объемного заместителя, что, вероятно, будет приводить к отсутствию его копланарного расположения по отношению к 2,2'-бипиридину, в результате чего могут иметь место неожиданные эффекты по влиянию структуры лиганда на свойства его лантанидных комплексов.

Ключевыми интермедиатами для получения необходимых лигандов в этом случае являются соответствующие 5-арил-6-бромметил-2,2'-бипиридины. Аналогично рассмотренным выше в разделе 1.1 подходам к 5-арил-6'-бромметил-2,2'-бипиридинам **1** их синтез может быть выполнен за счет модификации сложноэфирной группы в соответствующем положении или в результате свободнорадикального бромирования метильной группы. Для синтеза необходимых предшественников в этом случае была использована «1,2,4-триазиновая» методология.

Так, промежуточными соединениями при реализации данного синтеза являются соответствующие 5-метил-1,2,4-триазины **28**. Наиболее удобным методом для получения данных прекурсоров является взаимодействие пиридин-2-карбальдегида с гидразоном изонитрозопропиофенона **29**. Данный метод позволяет сразу, на стадии циклизации, получить 1,2,4-триазин **28a**, функционализированный метильной группой по положению С5 1,2,4-триазинового цикла (схема 9).

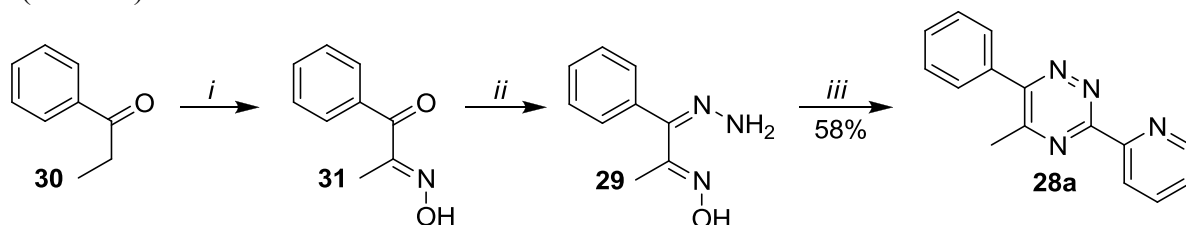


Схема 9. Синтез 5-метил-1,2,4-триазина **28a**. Реагенты и условия: *i*) 1. $\text{C}_2\text{H}_5\text{ONa}$, $i\text{-PrONO}$ / $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, 5°C , 10 ч; 2. CH_3COOH / H_2O , 5°C , 1 ч; *ii*) $\text{N}_2\text{H}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ / $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, к.т., 1 ч; *iii*) 1. пиридил-2-карбальдегид / EtOH , 20°C , 10 ч; 2. AcOH , 118°C , 5 мин.

Альтернативным методом является введение метильной группы в структуру готового 1,2,4-триазина. Одним из вариантов реализации данной синтетической стратегии является *in situ*-замещение легкоходящей группы, например цианогруппы, метил-анионом, в данной работе в качестве субстрата был выбран 6-(4-фторфенил)-замещённый 5-циано-1,2,4-триазин **32**, а в качестве источника метильной группы – метиллитий. Взаимодействие протекает в инертной атмосфере при -78°C в безводном толуоле, приводя к продукту **28b** с выходом 69% (схема 10).

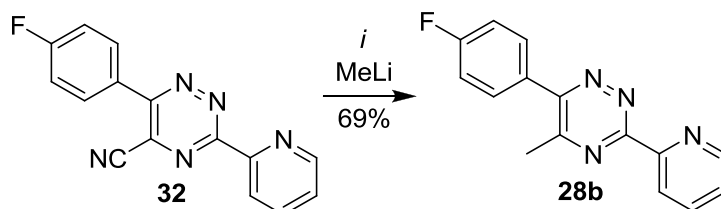


Схема 10. Замещение цианогруппы на метильную группу. Реагенты и условия: *i*) толуол, -78°C → к.т., 10 ч, затем MeOH .

Практически равноценной альтернативой данному методу является непосредственная реакция 6-(4-метоксифенил)-5-*H*-1,2,4-триазина **33** с метиллитием посредством реализации стратегии $\text{S}_\text{N}^\text{H}$. В этом случае на первой стадии с выходом 65% образуется σ -аддукт **34**, дальнейшая ароматизация которого может быть реализована действием MnO_2 в условиях нагревания в дихлорэтаноле в течение 10 ч; выход продукта **28c** составляет 50% (схема 11).

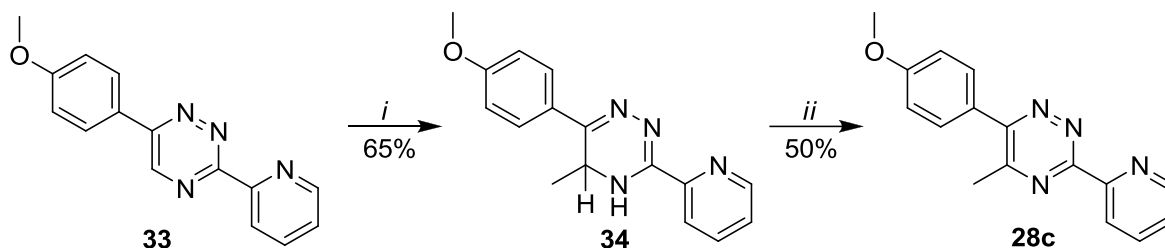


Схема 11. Введение метильной группы по методу S_N^H . Реагенты и условия: *i*) MeLi / ТГФ, -78 °С \rightarrow к.т., 10 ч, затем MeOH; *ii*) MnO_2 / дихлорэтан, 60 °С, 10 ч.

Однако, наиболее мягким и универсальным методом получения 5-метил-1,2,4-триазинов **28** является гидролиз их 5-фенацилзамещённых прекурсоров с использованием разработанной на кафедре органической химии УГТУ-УПИ (ныне УрФУ) синтетической процедуры для 1,2,4-триазина, имеющего в положении C5 остаток трифторацетона (*Вестник УГТУ-УПИ, сер. хим., 2003, 3, 82*). В рамках настоящей работы была показана возможность успешного применения данного метода для различных 5-фенацилзамещённых 1,2,4-триазинов **35** вне зависимости от природы заместителей в составе как фенацильного фрагмента, так и 1,2,4-триазинового цикла (схема 12, табл. 3). Целевые 5-метил-1,2,4-триазины **28c-g** получены с выходами до 84%.

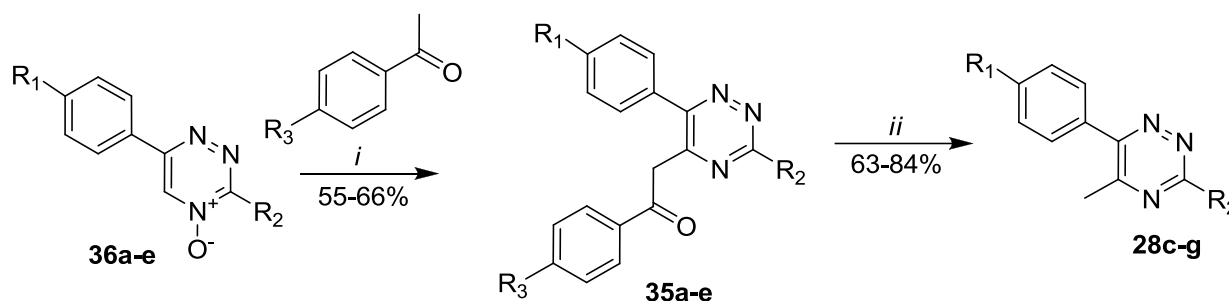


Схема 12. Получение 5-метил-1,2,4-триазинов **28** на основе 5-фенацилзамещённых 1,2,4-триазинов **35**. Реагенты и условия: *i*) NaNH / ТГФ, -20 °С, 3 ч; *ii*) NaOH / H_2O , 90 °С, 1 ч.

Таблица 3. Расшифровка заместителей к схеме 12

35, 36	R ₁	R ₂	R ₃
a	Cl	H	Cl
b	OMe	Me	Cl
c	Me	4-Tol	H
d	Cl	2-тиенил	Cl
e	OMe	2-пиридил	H

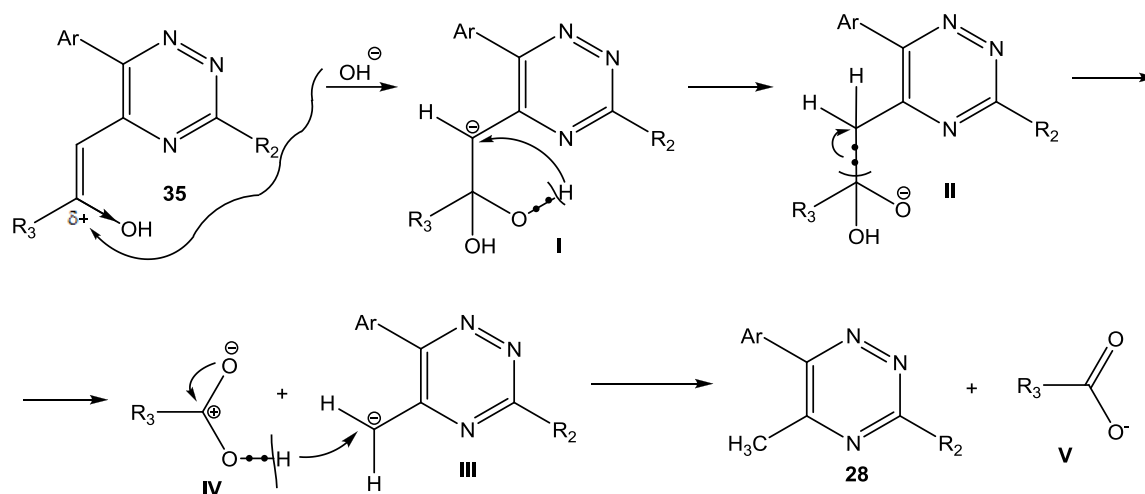
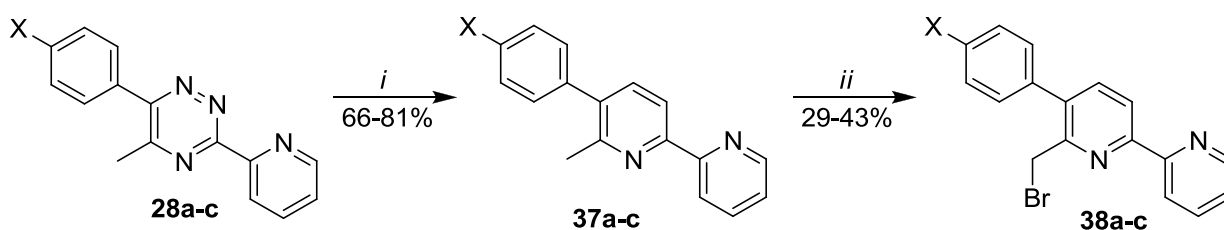


Схема 13. Предполагаемый механизм щелочного гидролиза.

На схеме 13 представлен предполагаемый механизм данного превращения. Очевидно, что вследствие электроакцепторного характера гидроксигруппы на соседнем атоме углерода соединений **35** формируется частично положительный заряд, за счет которого имеет место нуклеофильная атака гидроксид-аниона, в результате чего образуется промежуточная структура **I**. Последующие перенос протона от гидроксигруппы на атом углерода будущей метильной группы и разрыв C-C-связи соединения **II** приводит к образованию аниона **III** (стабилизированного за счет сильноакцепторного характера триазинового цикла) и соответствующей карбоновой кислоты, протон от которой переносится на анион **III**, в результате чего кислота остается в виде аниона **V**, устойчивого в щелочной среде, а в положении C5 триазина заканчивается формирование метильной группы с образованием продукта **28**.

5-Метил-1,2,4-триазины **28** являются удобными субстратами для дальнейшей трансформации в соответствующие пиридины **37** в результате реакции аза-Дильса-Альдера с 2,5-норборнадиеном. Последующее свободнорадикальное бромирование позволяет с выходами до 43% получить необходимые α -бромметилзамещенные 2,2'-бипиридины **38** (схема 14).



X = H (a), F (b), OMe (c)

Схема 14. Получение 6-бромметил-2,2'-бипиридинов. Реагенты и условия: *i*) 2,5-норборнадиен / *o*-ксилол, кипячение, 18 ч; *ii*) NBS, перекись бензоила / CCl₄, 77 °C, 7 ч.

В рамках настоящей работы также был предложен альтернативный метод получения 5-арил-6-бромметил-2,2'-бипиридинов посредством модификации сложноэфирной группы в соответствующем положении. В качестве исходного соединения выступала 5-*n*-толил-2,2'-бипиридин-6-карбоновая кислота **39**, полученная по описанному методу (*Polyhedron*, **2015**, *102*, 556), её этерификация и последующее восстановление сложного эфира приводило к 6-гидроксиметилбипиридину **40**. Дальнейшее нуклеофильное замещение гидроксигруппы на атом брома действием PBr₃ привело к необходимому соединению **38d** (схема 15). Настоящий метод синтеза представляет интерес тем, что позволяет синтезировать лиганды, имеющие в своей структуре дополнительные заместители, способные подвергаться конкурентному бромированию в условиях реакции с *N*-бромсукцинимидом, например, метильную группу.

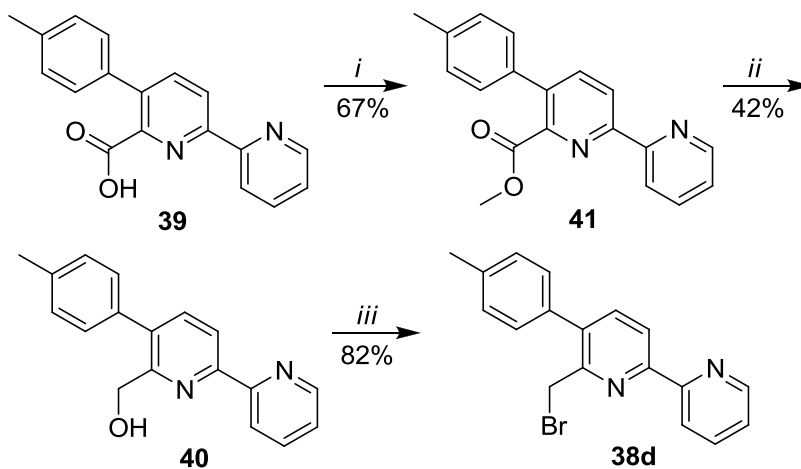


Схема 15. Альтернативный способ введения бромметильной группы. Реагенты и условия: *i*) SOCl₂, 76 °C, 7 ч, затем MeOH; *ii*) NaBH₄ / EtOH, 20–78 °C, 4 ч; *iii*) PBr₃ / CH₂Cl₂, 50 °C, 2 ч.

Дальнейшее алкилирование эфира ДТТА полученными α -бромметил-2,2'-бипиридинами **38** с выходами до 55% дает соответствующие эфиры **42**, кислотный гидролиз которых приводит к целевым стерически затрудненным лигандам **43** в виде гидрохлоридов (схема 16). Лантанидные комплексы лигандов **Ln•43** были синтезированы аналогично рассмотренным выше в рамках данной работы.

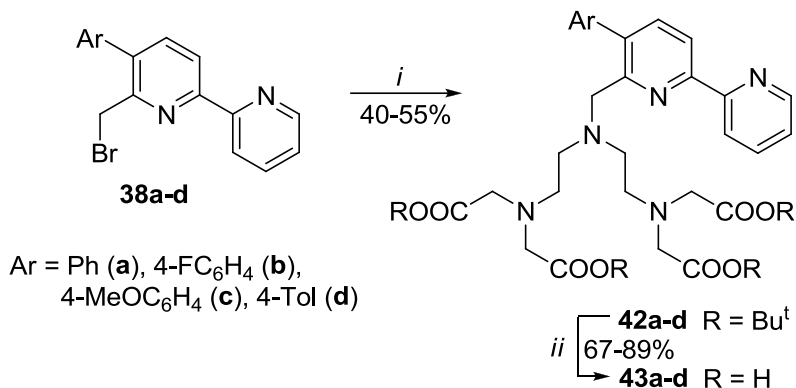


Схема 16. Синтез стерически затруднённых лигандов. Реагенты и условия: *i*) эфир ДТТА **10**, K_2CO_3 / MeCN, кипячение, 8 ч; *ii*) HCl (5N), к.т., 10 ч, затем HCl (11 N), к.т., 2 ч, затем MeCN, к.т., 10 ч.

Фотофизические свойства полученных лантанидных комплексов приведены в табл. 4. Структура и местоположение их максимумов испускания в спектрах фосфоресценции не отличаются от представленных выше и поэтому не приведены.

Квантовые выходы европиевой люминесценции находятся в диапазоне 7.5-13%, что соответствует значениям, полученным выше для лигандов на основе 5'-арил-2,2'-бипиридинов (раздел 1.1). Т.е. 5 и 5' положения 2,2'-бипиридина эквивалентны с точки зрения влияния введённых арильных заместителей на фотофизические свойства соответствующих комплексов с катионом европия. Комплексы **Tb•43** продемонстрировали квантовые выходы тербиевой люминесценции в диапазоне 0.26-0.43%, что несколько выше, чем для 5'-арил-2,2'-бипиридиновых хромофоров, однако неприемлемо для практического использования. При этом введение электронодонорных заместителей, например *n*-метоксифенила (комплекс **Tb•43c**) приводит к полному исчезновению тербиевой люминесценции в отличие, например, от 4-арил-2,2'-бипиридиновых лигандов, когда для комплекса **Tb•17k** значение квантового выхода люминесценции достигало 7%.

Наличие самариевой и диспрозиевой люминесценции для синтезированных комплексов **Sm•43a** и **Dy•43a** инструментальными методами зафиксировано не было.

Таблица 4. Фотофизические характеристики лантанидных комплексов

Ar	Комплекс	Поглощение, λ_{max} , нм (ϵ , $10^{-3} \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) ^a	Φ^b , %	$\tau^c_{\text{H}_2\text{O}}$, мс	$\tau^d_{\text{D}_2\text{O}}$, мс	q^e
Ph	Eu•43a	254, 316 (9.7)	12.8	1.09	1.88	0.17
Ph	Tb•43a	254, 317 (9.8)	0.43	-	-	-
4-FC ₆ H ₄	Eu•43b	253, 317 (10.3)	12.4	1.09	1.96	0.19
4-FC ₆ H ₄	Tb•43b	252, 317 (10.2)	0.26	-	-	-
4-MeOC ₆ H ₄	Eu•43c	259, 283, 316 (9.9)	7.5	1.08	1.93	0.19
4-MeOC ₆ H ₄	Tb•43c	259, 280, 317 (10.0)	-	-	-	-
4-Tol	Eu•43d	250, 308 (10.1)	7.6	0.99	1.86	0.26

^aмаксимум поглощения в H₂O при комнатной температуре; ^bквантовые выходы люминесценции катионов лантанидов были измерены в водном растворе с использованием в качестве стандарта раствора [Ru(bpy)₃]Cl₂; ^cвремя жизни люминесценции в H₂O; ^dвремя жизни люминесценции в D₂O; ^eчисло молекул воды в координационной сфере было рассчитано в соответствии со следующими формулами:

$$q_{\text{Eu}} = 1.2 \cdot (1/\tau_{\text{H}_2\text{O}} - 1/\tau_{\text{D}_2\text{O}} - 0.25)$$

$$q_{\text{Tb}} = 4.2 \cdot (1/\tau_{\text{H}_2\text{O}} - 1/\tau_{\text{D}_2\text{O}} - 0.06)$$

1.4 6-Арил- и 5,6-диарил-2,2'-бипиридины как хромофоры для водорастворимых люминесцентных лантанидных комплексов

Другим типом стерически затруднённых лигандов, изученным в рамках данной работы, являются бипиридины, имеющие фенильный заместитель в 6' положении. Ключевыми прекурсорами для синтеза таких соединений являются 3-(6-метилпиридин-2-ил)-5-фенил-1,2,4-триазины **44**, которые легко образуются путем конденсации амидразона **45** с соответствующими 1,2-дикетонами **46**, а именно бензила **46a** и фенилглиоксаля **46b**, с выходами до 71%. Дальнейшая реакция аза-Дильса-Альдера с 2,5-норборнадиеном в *o*-ксилоле при кипячении с выходами до 76% приводит к бипиридинам **47**, имеющим в положении С6 метильную группу, последующее свободнорадикальное бромирование которой с выходами до 52% приводит к необходимым бромметил-2,2'-бипиридинам **48**. Реакция алкилирования эфира ДТТА под действием **48** с выходами до 50% приводит к эфирам **49**, кислотный гидролиз которых с выходом до 65% приводит к целевым лигандам **50** в виде соответствующих гидрохлоридов (схема 17). Их лантанидные комплексы были синтезированы аналогично рассмотренным выше в рамках данной работы.

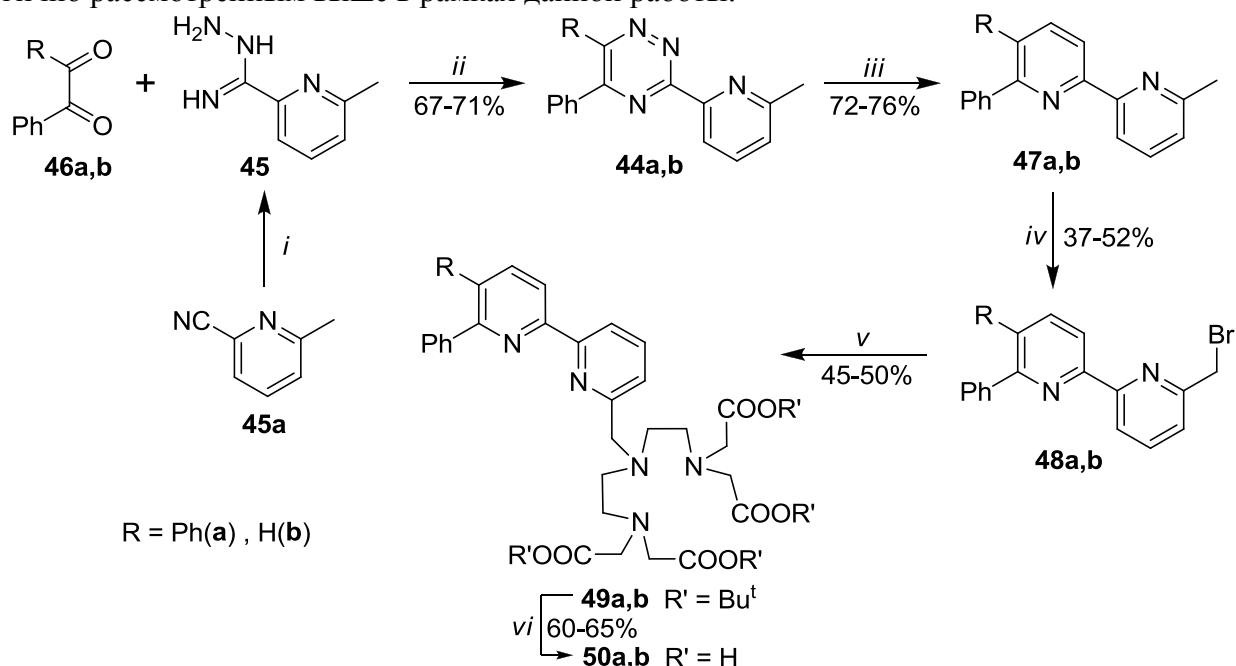


Схема 17. Синтез стерически затруднённых лигандов. Реагенты и условия: *i*) $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ / EtOH, к.т., 12 ч; *ii*) EtOH, 78 °С, 10 ч; *iii*) 2,5-норборнадиен / *o*-ксилол, 143 °С, 18 ч; *iv*) NBS, перекись бензоила / CCl_4 , 77 °С, 7 ч; *v*) эфир ДТТА **10**, K_2CO_3 / MeCN, кипячение, 8 ч; *vi*) HCl (5Н), к.т., 10 ч, затем HCl (11 Н), к.т., 2 ч, затем MeCN, к.т., 10 ч.

Фотофизические данные полученных комплексов $\text{Ln} \cdot \mathbf{50}$ приведены в табл. 5. Т.к. структура и местоположение основных пиков в спектрах фосфоресценции не отличаются от ранее представленных, спектры не приведены. На основании данных табл. 5 расчеты в соответствии с формулой показали наличие одной молекулы воды в координационной сфере хелатированного катиона тербия в случае комплекса $\text{Tb} \cdot \mathbf{50b}$. Данного явления не наблюдалось ни у одного из описанных выше лигандов. Это обстоятельство свидетельствует о том, что структура лиганда имеет стерические затруднения, обусловленные наличием фенильного заместителя в альфа-положении, не позволяющие хелатирующему фрагменту полностью заполнить координационную сферу лантанида. Можно предположить, что данный ароматический заместитель выводится из общей системы сопряжения, что должно приводить к повышению энергии возбуждённого состояния лиганда T1 (это подтверждает и гипсохромное смещение максимума поглощения комплекса $\text{Tb} \cdot \mathbf{50b}$ по сравнению, например, с $\text{Tb} \cdot \mathbf{17a}$, раздел 1.2). Для таких структур прежде всего можно ожидать интенсивную люминесценцию катиона тербия. Высокое значение квантового выхода фосфоресценции комплекса $\text{Tb} \cdot \mathbf{50b}$ (27.1%) подтверждает эту гипотезу.

Интересно, что несмотря на наличие молекулы воды в первой координационной сфере катиона тербия, квантовый выход комплекса $\text{Tb} \cdot \mathbf{50b}$ остается достаточно высоким. Это связано с

тем, что степень тушения молекулами воды обратно пропорциональна энергетической щели между излучающим уровнем и основным состоянием, а т.к. эти значения для Eu^{3+} и Tb^{3+} равны 12300 см^{-1} и 14200 см^{-1} соответственно, то излучающее состояние европия соответствует третьему колебательному обертому ОН-осциллятора ($\nu_{\text{OH}} \approx 3300 - 3500 \text{ см}^{-1}$), а для тербия – четвёртой гармонике, поэтому эффективность тушения люминесценции катиона тербия координированными молекулами воды намного ниже. Комплекс **Eu•50b** подтверждает данное правило: значение квантового выхода его люминесценции не превышало 0.6%.

За счёт введения дополнительного фенильного заместителя лиганд **50b** обладает расширенной системой сопряжения. В соответствии с теоретическими представлениями это должно уменьшить интенсивность люминесценции катиона тербия и увеличить таковую в случае европия. Результаты подтверждают теорию: квантовый выход хелата **Tb•50a** падает до 0.05%, примерно как и у рассмотренных ранее комплексов на основе 5'-арил-2,2'-бипиридинов, в то время как для комплекса **Eu•50a** значение квантового выхода люминесценции вырастает более чем в 5 раз (до 3.2%), хотя и не достигает значений, наблюдаемых ранее для 5'-арил-2,2'-бипиридинов. Причиной наблюдаемого явления является тушение люминесценции катиона европия имеющейся в его координационной сфере молекулой воды (табл. 5).

Благодаря отсутствию в структуре соединения **50b** заместителей, ухудшающих растворимость в воде, тербиевый комплекс **Tb•50b** в большей степени пригоден для использования в водных растворах, чем рассмотренные выше, что в совокупности с высоким квантовым выходом люминесценции делает его наиболее перспективным с точки зрения возможного практического применения среди всех синтезированных в данной работе.

Как и для ранее рассмотренных типов лигандов, для комплексов **Sm•50a**, **Sm•50b** и **Dy•50b** отмечено полное отсутствие люминесценции катиона лантанида.

Таблица 5. Фотофизические характеристики лантанидных комплексов

R	Комплекс	Поглощение, λ_{max} , нм (ϵ , $10^{-3} \text{ M}^{-1} \text{ см}^{-1}$) ^a	Φ^b , %	$\tau^c_{\text{H}_2\text{O}}$, мс	$\tau^d_{\text{D}_2\text{O}}$, мс	q^e
Ph	Eu•50a	304 (10.5)	3.2	0.81	2.33	0.67
Ph	Tb•50a	306 (10.7)	0.05	-	-	-
H	Eu•50b	302 (9.7)	0.6	1.1	2.415	0.29
H	Tb•50b	197, 230, 302 (9.8)	27.1	1.27	2.18	1.13

^aмаксимум поглощения в H_2O при комнатной температуре; ^bквантовые выходы люминесценции катионов лантанидов были измерены в водном растворе с использованием в качестве стандарта раствора $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]\text{Cl}_2$; ^cвремя жизни люминесценции в H_2O ; ^dвремя жизни люминесценции в D_2O ; ^eчисло молекул воды в координационной сфере было рассчитано в соответствии со следующими формулами:

$$q_{\text{Eu}} = 1.2 \cdot (1/\tau_{\text{H}_2\text{O}} - 1/\tau_{\text{D}_2\text{O}} - 0.25)$$

$$q_{\text{Tb}} = 4.2 \cdot (1/\tau_{\text{H}_2\text{O}} - 1/\tau_{\text{D}_2\text{O}} - 0.06)$$

2. Лиганды для получения нейтральных комплексов лантанидов, растворимых в неполярных органических растворителях

Основной областью использования нейтральных лантанидных комплексов является получение электролюминесцентных материалов. Применение хелатов с этой целью обуславливает необходимость наличия у них некоторых специфических свойств. Так, для использования в OLED-материалах эти комплексы должны быть устойчивыми, способными возгоняться в вакууме или быть растворимыми в неполярных растворителях. Для достижения таких свойств необходимо, чтобы хелатирующий лиганд занял всю координационную сферу лантанида (координационное число 9) с образованием нейтрального комплекса во избежание тушения люминесценции катиона лантанида за счет колебаний связей О-Н молекул воды, имеющихся в первой координационной сфере.

Среди известных люминесцентных лантанидных комплексов для создания OLED наиболее часто применяются хелаты на основе β -дикетонных благодаря их коммерческой доступности и перспективным свойствам. Однако, в ряде случаев была зафиксирована их невысокая стабильность при УФ-облучении. Комплексы производных 2,2'-бипиридин-6-карбоновых кислот или их азааналогов, которые образуют комплексы состава 3:1, также представляют интерес с этой точки зрения. В частности, ранее (Копчук Д.С. Дис. ... канд. хим. наук, **2010**) была показана возможность

достижения высокой растворимости таких комплексов за счет аннелирования циклопентенового фрагмента к одному из пиридиновых колец. Однако, исследования в области арилзамещенных 2,2'-бипиридинов ограничены кислотами, имеющими заместитель в положениях C4 (авторами было рассмотрено всего 2 лиганда), C5 или C5', следовательно, желательны дальнейшие исследования в данной области по выявлению основных закономерностей влияния природы заместителей на свойства комплексов такого типа.

2.1 Нейтральные лантанидные комплексы на основе 5'-арил-2,2'-бипиридин-6-карбоновых кислот

5'-Арил-2,2'-бипиридины ранее показали себя как хорошие хромофоры для сенсibilизации люминесценции катиона европия при получении нейтральных комплексов состава 3:1 (*Polyhedron*, **2016**, *118*, 30), показав значения квантовых выходов до 28% и времени жизни люминесценции до 1.5 мс. При этом была показана возможность настройки люминесцентных свойств лантанидных комплексов на основе 5-арил-2,2'-бипиридинов в результате варьирования природы ароматического заместителя.

Для 4-арил-2,2'-бипиридин-6-карбоновых кислот было продемонстрировано, что расширение системы сопряжения является эффективным способом повышения квантовых выходов люминесценции европиевых комплексов на их основе (*Eur. J. Inorg. Chem.*, **2013**, 5064). В рамках данной работы аналогичная модификация была выполнена и в ряду 5-арил-2,2'-бипиридин-6'-карбоновых кислот. Кроме этого, были также получены новые представители этого ряда, имеющие 4-хлор- и 4-нитрофенильные заместители. Введение атома хлора перспективно для повышения растворимости комплекса в неполярных органических растворителях по сравнению с описанным ранее бромсодержащим аналогом, который показал квантовый выход 28%.

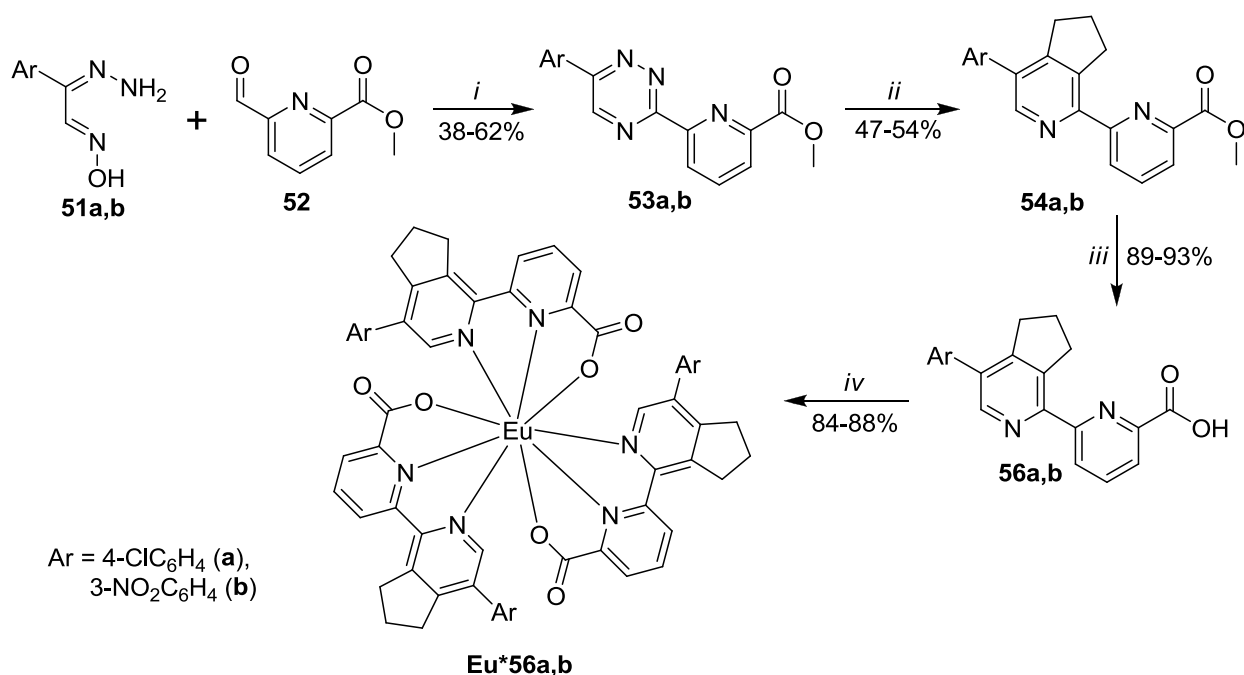


Схема 18. Синтез нейтральных европиевых комплексов кислот **56**. Реагенты и условия: *i*) АсОН, 20 °С, 10 ч, затем 118 °С, 5 мин; *ii*) 1-морфолиноциклопентен / *o*-ксилол, 143 °С, 3 ч; *iii*) NaOH / этанол, 78 °С, 1 ч, затем HCl, 20 °С; *iv*) KOH / метанол, 65 °С, 5 мин, затем EuCl₃·6H₂O, 20 °С..

Для синтеза промежуточных 1,2,4-триазинов использовалась модифицированная процедура, предполагающая одностадийную конденсацию гидразонов изонитрозоацетофенонов **51** и альдегида **52** в среде уксусной кислоты с последующей гетероциклизацией, что позволило получить продукты **53** с выходами до 62% (схема 18). Реакция аза-Дильса-Альдера с 1-морфолиноциклопентеном с выходом до 54% приводит к бипиридинам **54**. Для расширения системы сопряжения лигандов было использовано кросс-сочетание по методу Сузуки бромфенилзамещенного бипиридина **54c** (*Polyhedron*, **2016**, *118*, 30) с арилборными кислотами, что приводило к бипиридинам **55** с выходами

до 45% (схема 19). Гидролиз полученных эфиров **54** и **55** с выходами до 93% позволил получить карбоновые кислоты **56** и **57**. Соответствующие комплексы лигандов **Eu•56** и **Eu•57** в стехиометрии 3:1 были синтезированы путем взаимодействия растворов калиевых солей лигандов **56** или **57** с солями лантанидов состава $\text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (схема 18).

Все полученные комплексы показали типичную для европиевых хелатов фотолюминесценцию, представленную узкими полосами испускания катиона европия (591, 615 и 695 нм). Полученные фотофизические данные собраны в табл. 6, спектры поглощения и испускания комплексов **Eu•56** и **Eu•57** приведены на рис. 3.

К сожалению, расширение системы сопряжения лиганда ухудшило степень сенсбилизации хелатированного катиона европия комплексов **Eu•57**, их квантовые выходы люминесценции находятся в диапазоне 0.11-1.1%.

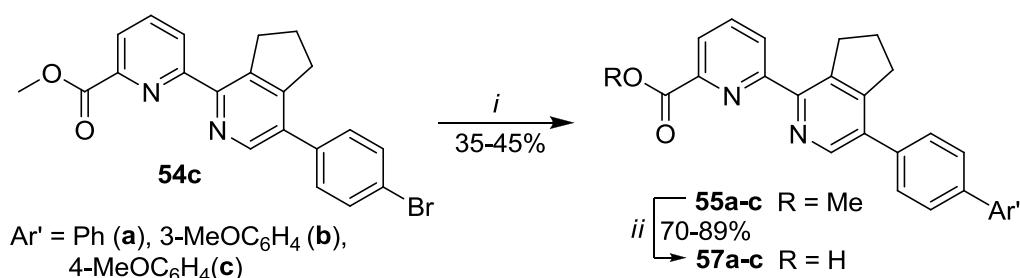


Схема 19. Синтез лигандов с расширенной системой сопряжения. Реагенты и условия: *i*) $\text{ArV}(\text{OH})_2$, PPh_3 , $\text{PdCl}_2(\text{tpp})_2$, K_2CO_3 / толуол+EtOH+H₂O, 90 °С, 10 ч; *ii*) KOH / метанол, 65 °С, 5 мин, затем $\text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 20 °С.

Комплексы **Eu•56**, напротив, обладают достаточно перспективными фотофизическими характеристиками. В частности, комплекс **Eu•56a** *para*-хлорфенилзамещенного бипиридинового лиганда демонстрирует достаточно высокое значение квантового выхода люминесценции (18.6%), хотя и несколько меньшее по сравнению с ранее описанным комплексом на основе *para*-бромфенилзамещенного лиганда (28%), при этом обладая более высокой растворимостью в неполярных органических растворителях. Подобно ранее описанному водорастворимому комплексу **Eu•13e** нитрофенилзамещенного лиганда, хелат **Eu•56b**, имеющий сходный хромофор, демонстрирует близкие значения квантового выхода люминесценции (13.4% против 11.2%), что подтверждает общность фотофизических свойств лигандов данного типа, но отличает его свойства от таковых для комплексов нитросодержащих лигандов 4-арил-2,2'-бипиридинового ряда (**Eu•17b** и **Eu•17c**), показавших низкие значения квантовых выходов (1.4%).

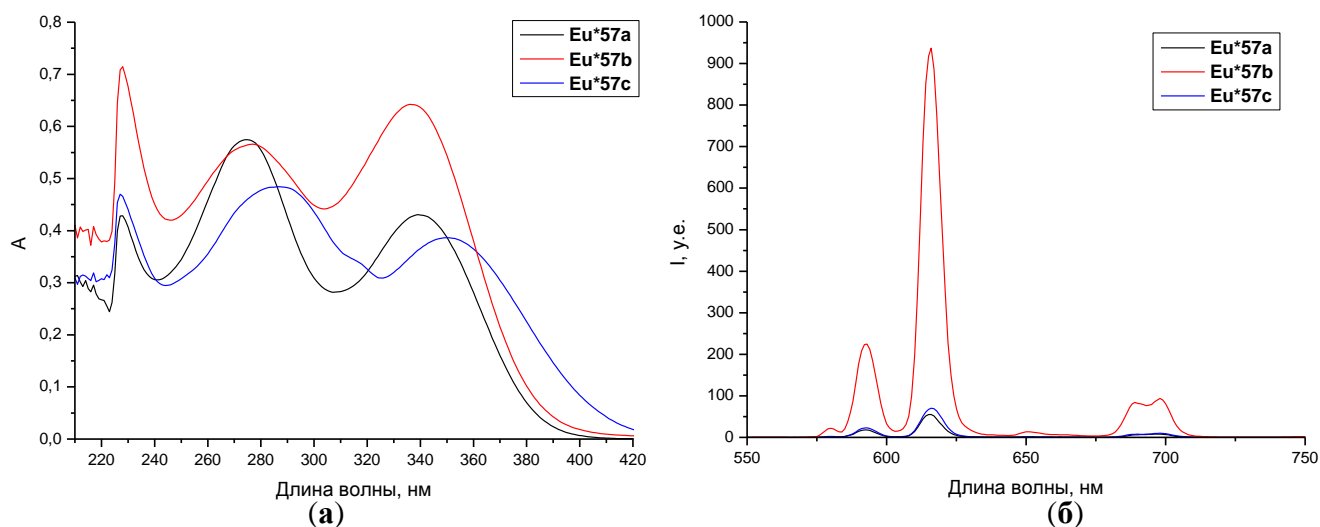


Рисунок 3. Спектры поглощения (а) и фосфоресценции (б) европиевых комплексов **Eu•57** в дихлорметане при комнатной температуре.

Структура комплекса **Eu•56b** была дополнительно подтверждена методом РСА. Согласно полученным данным, нейтральный комплекс кристаллизуется в centrosymmetricной пространственной группе в виде сольвата с двумя молекулами ДМФА и двумя молекулами воды. В формировании координационного полиэдра участвуют карбоксильные группы и дипиридилные фрагменты анионных лигандов. При этом два аниона лиганда замыкают по два пятичленных хелатных цикла. Эти лиганды располагаются практически ортогонально. Третий анион вследствие стерических затруднений замыкает только один пятичленный хелатный цикл с участием карбоксильной группы и располагается в плоскости, диагональной по отношению к другим двум лигандам. Вследствие этого координационный полиэдр характеризуется довольно значительным разбросом валентных углов и длин связей металл-гетероатом (рис. 5).

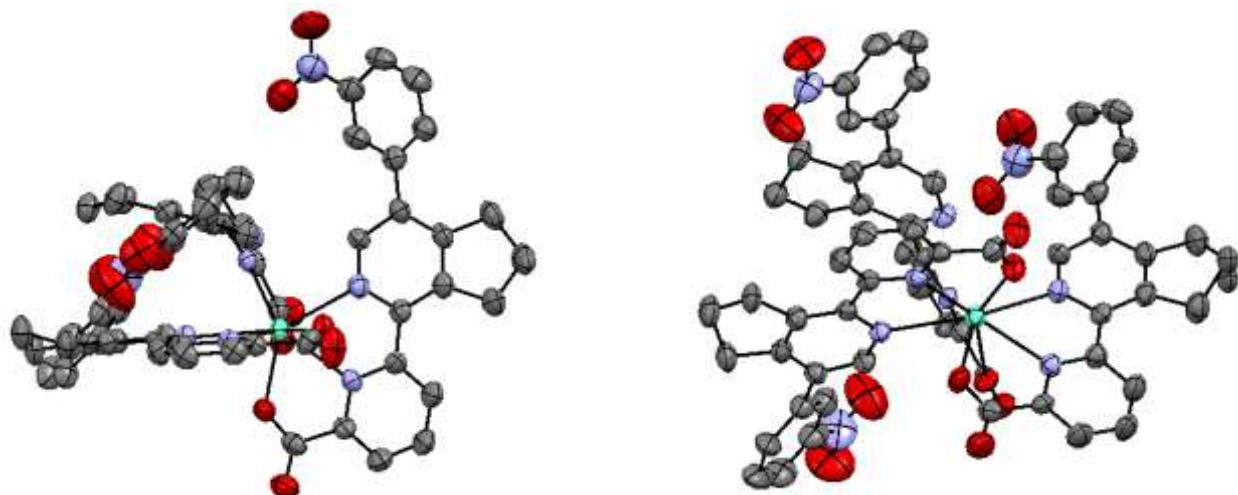


Рисунок 4. Молекулярная структура комплекса **Eu•56b** по данным РСА в двух ракурсах (молекулы растворителя и атомы водорода не показаны для ясности).

Таблица 6. Фотофизические характеристики европиевых комплексов

Ar(Ar')	Комплекс	Поглощение, λ_{\max} , нм (ϵ , $10^{-3} \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) ^a	Φ^b , %	τ^c , мс
Ph	*	233, 277, 313 (50.7)	9.5	1.5
4-BrC ₆ H ₄	*	233, 277, 320 (32.7)	28	1.10
4-ClC ₆ H ₄	Eu•56a	233, 277, 318 (9.5)	18.6	2.39
3-NO ₂ C ₆ H ₄	Eu•56b	233, 266, 315 (9.6)	13.4	2.22
Ph	Eu•57a	228, 275, 339 (9.5)	0.11	1.24
3-MeOC ₆ H ₄	Eu•57b	228, 277, 336 (9.4)	1.10	0.69
4-MeOC ₆ H ₄	Eu•57c	227, 287, 350 (9.4)	0.17	0.99

*по литературным данным; ^aВ растворе CH₂Cl₂ при комнатной температуре;

^bКвантовый выход фосфоресценции в CH₂Cl₂ (измерен относительно [Ru(bpy)₂]Cl₂); ^cВремя жизни фосфоресценции

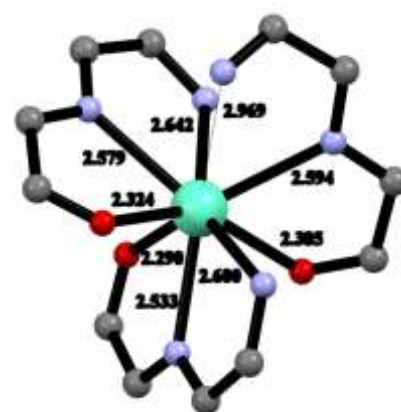


Рисунок 5. Координационный полиэдр комплекса и длины связей металл-гетероатом (Å)

2.2 Нейтральные лантанидные комплексы на основе 5,5'-диарил-2,2'-бипиридин-6-карбоновых кислот

Ранее проведенные исследования показали, что 5-арил-2,2'-бипиридин-6-карбоновые кислоты могут быть использованы для получения на их основе нейтральных европиевых комплексов, которые показали квантовый выход люминесценции до 11%, а время жизни люминесценции до 1.1 мс (*Polyhedron*, 2015, 102, 556). При этом для данных комплексов можно отметить достаточно низкие (294-309 нм) максимумы поглощения, что, вероятно, связано с некопланарным расположением ароматического заместителя по отношению к бипиридиновому фрагменту ввиду наличия в соседнем положении объемной карбоксильной группы, в результате чего заметно снижается степень

сопряжения хромофорной системы. Таким образом, введение дополнительного ароматического заместителя в данную систему, сопряжение которого не будет затруднено, может оказывать влияние на фотофизические свойства комплексов.

Для расширения системы сопряжения был модифицирован фрагмент 2-пиридила: в качестве субстратов для дальнейших превращений были синтезированы 5'-бромзамещённые бипиридины **58**. Выбор именно этих соединений обусловлен как коммерческой доступностью исходного 5-бромпиридинальдегида **59**, так и тем, что функционализация в 5'-положение бипиридина не вызывает дополнительных стерических затруднений, т.е. дополнительный ароматический заместитель будет эффективно участвовать в общей системе сопряжения хромофора.

Синтез выполнен с применением «1,2,4-триазиновой» методологии. Синтетический подход к промежуточным соединениям **58** аналогичен представленному ранее в работах (*J. Org. Chem.*, **2003**, *68*, 2882; *Polyhedron*, **2015**, *102*, 556), при использовании 5-бромпиридинальдегида **59** все реакции идут с хорошими выходами (схема 20).

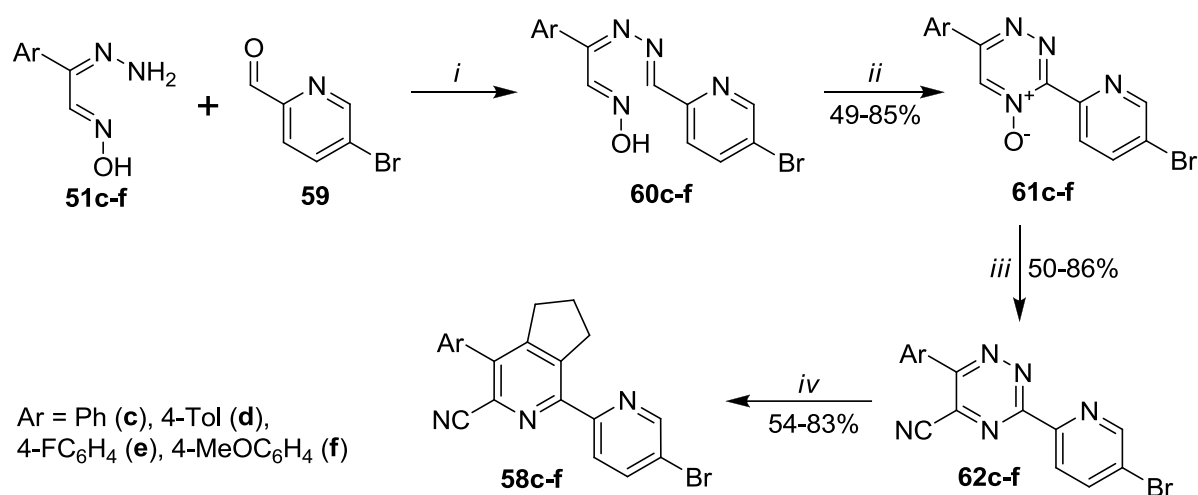


Схема 20. Синтез 5'-бромзамещённых бипиридинов. Реагенты и условия: *i*) EtOH, к.т., 12 ч; *ii*) Pb₃O₄ / AcOH, к.т., 3-4 ч; *iii*) ацетонциангидрин, триэтиламин / дихлорэтан, 50 °С, 1 ч; *iv*) 1-морфолиноциклопентен, толуол, 110 °С, 1.5 ч, затем AcOH, 118 °С, 2 мин.

Важным достоинством данного метода по сравнению с предыдущим является возможность использования в ходе синтеза различных гидразонов изонитрозоацетофенонов **51**, что позволяет существенно расширить номенклатуру получаемых при дальнейших трансформациях цианобипиридинов, функционализированных по обоим фенильным фрагментам. Для введения дополнительного ароматического заместителя, как и в приведенных выше примерах, была выбрана реакция Сузуки.

Дальнейший гидролиз цианогруппы полученных бипиридинов **63** может идти двумя путями. В случае наличия в составе молекулы электронодонорных заместителей был использован описанный ранее (*J. Organomet. Chem.*, **2008**, *693*, 1886) подход: в результате кипячения в водном этаноле в присутствии хлорида меди(II); при этом соответствующая кислота получается в виде высокоустойчивого медного комплекса **Cu•64**. В остальных случаях возможен гидролиз в среде 50% серной кислоты по ранее предложенной процедуре (*Polyhedron*, **2015**, *102*, 556) (схема 21). Использование этого метода в первом случае невозможно ввиду сульфирования соответствующих ароматических заместителей.

Исходя из полученных соединений, возможно применение двух различных методов синтеза целевых комплексов. В случае медных комплексов **Cu•64** выделению кислот **64** в чистом виде мешает их чрезвычайно высокая устойчивость. С другой стороны, разрушение медных комплексов в присутствии KCN (генерированного *in situ* в реакции ацетонциангидрина и KOH) с последующим добавлением хлорида лантанида с выходами до 80% дает целевые комплексы **Ln•64**, хорошо растворимые в неполярных органических растворителях, что обуславливает лёгкость их экстракции в чистом виде из водно-спиртовой реакционной среды (*Polyhedron*, **2015**, *102*, 556).

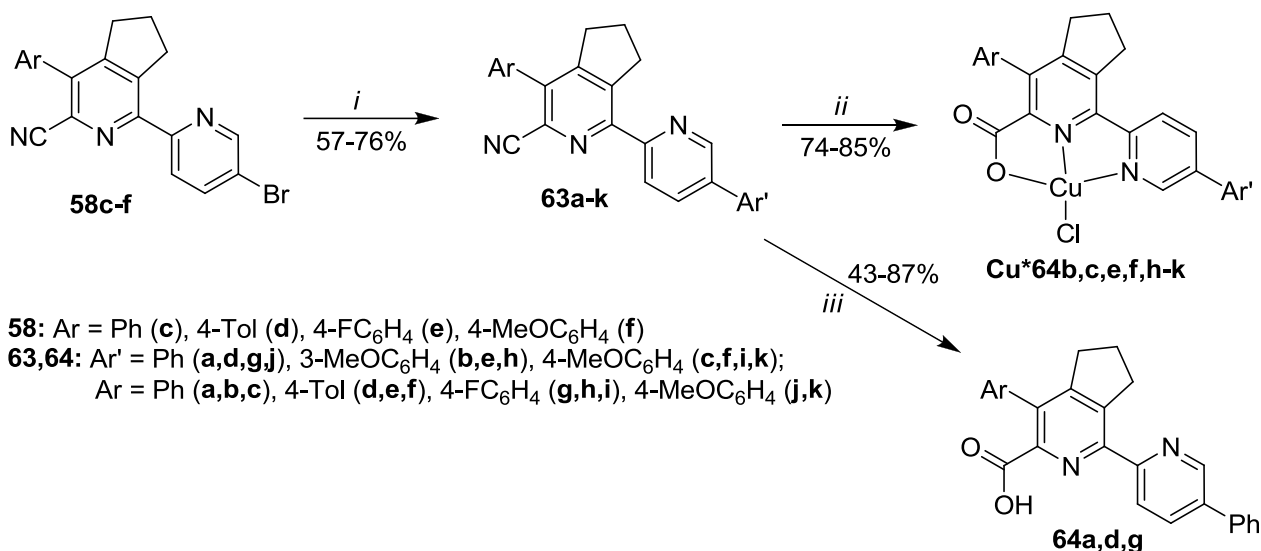
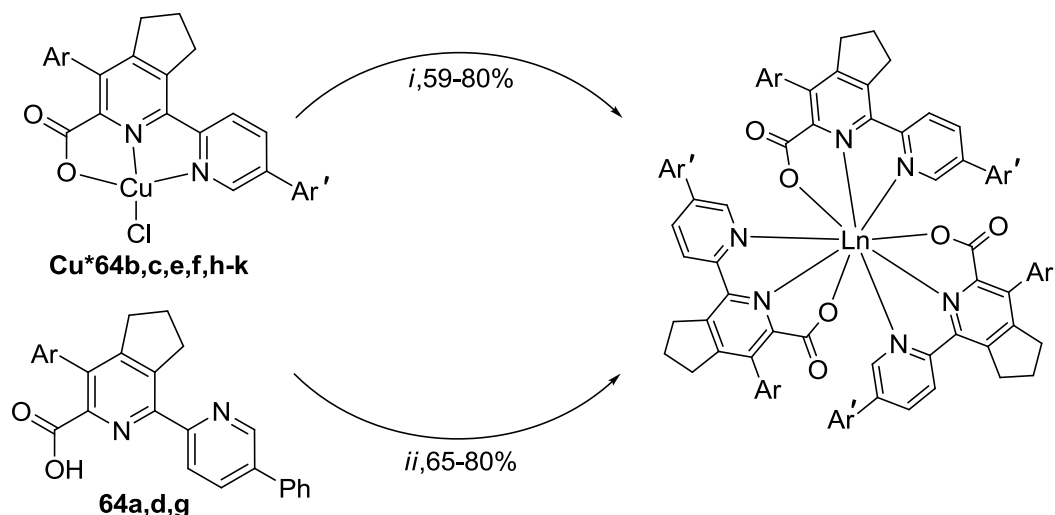


Схема 21. Синтез лигандов в ряду 5'-бромбипиридинов. Реагенты и условия: *i*) PPh₃, PdCl₂(tpp)₂, K₂CO₃ / толуол+EtOH+H₂O, 90 °C, 10 ч; *ii*) CuCl₂·2H₂O, EtOH/H₂O (1:1), 85 °C, 8 ч; *iii*) H₂SO₄ (50%), 140 °C, 10 ч.

Для кислот в свободной форме была использована непосредственная реакция их солей, полученных действием рассчитанного количества KOH *in situ*, с хлоридами лантанидов в растворе метанола с последующей экстракцией комплексов **Ln•64** хлористым метиленом (схема 22).



Ar = Ph (a,b,c), 4-Tol (d,e,f), 4-FC₆H₄ (g,h,i), 4-MeOC₆H₄ (j,k);
 Ar' = Ph (a,d,g,j), 3-MeOC₆H₄ (b,e,h), 4-MeOC₆H₄ (c,f,i,k)
 Ln = Eu, Sm, Tb

Схема 22. Получение комплексов **Ln•64**. Реагенты и условия: *i*) KCN / EtOH+H₂O (1:1), 50 °C, 30 мин; затем LnCl₃·6H₂O / EtOH+H₂O (1:1), 20 °C, 2 ч; *ii*) KOH / MeOH, 50 °C, 30 мин; затем LnCl₃·6H₂O / MeOH, 20 °C, 2 ч.

Фотофизические данные полученных комплексов обобщены в табл. 7. Спектры люминесценции европиевых комплексов не отличаются от ранее представленных в рамках данной работы. Европиевые комплексы 5,5'-диарилзамещённых лигандов показывают квантовые выходы, сопоставимые с таковыми для хелатов на основе 5-арилзамещённых 2,2'-бипиридинов, как описанных ранее, так и полученных выше в рамках данной работы. Значения квантовых выходов лежат в диапазоне 3.5-15.7%, а наибольшее значение показал комплекс **Eu•64b** на основе 3-метоксифенилзамещённого лиганда.

В этом случае в отличие от рассмотренных выше (раздел 2.1) комплексов на основе 2,2'-бипиридин-6-карбоновых кислот, имеющих в положении 5' остаток замещённого бифенила, не

наблюдается снижение квантовой эффективности лантанидной люминесценции, вызванное введением дополнительного ароматического заместителя. Напротив, при этом зачастую имеет место увеличение интенсивности лантанидной люминесценции. В частности, при введении второго ароматического заместителя в структуру 5-фенил-2,2'-бипиридина имеет место увеличение квантового выхода люминесценции от 6.4% до 9.3% при введении фенила или до 15.7% при введении 3-метоксифенила. Аналогично, для 5-(4-фторфенил)-2,2'-бипиридина возрастание составило от 4.2% до 11.1-14%. Кроме этого, при расширении системы сопряжения необходимо отметить батохромное смещение максимумов поглощения от 294-309 нм до 308-320 нм.

Таким образом, основным достоинством описанных в данном разделе лигандов является коммерческая доступность исходных реагентов, а также возможность варьирования структуры получаемых лигандов, позволяющая осуществлять тонкую настройку их фотофизических свойств.

Новые лиганды **64** не подходят для сенсбилизации люминесценции катиона тербия, что подтверждает результаты, полученные для ранее описанных тербиевых комплексов 5-арил-2,2'-бипиридин-6-карбоновых кислот, для которых было отмечено наличие лишь слабой фосфоресценции, а введение дополнительного ароматического заместителя привело к еще большему снижению энергии возбужденных состояний (что подтверждает батохромный сдвиг максимума поглощения), т.е. передача энергии на соответствующий энергетический уровень катиона тербия еще более усложнилась.

Таблица 7. Фотофизические характеристики лантанидных комплексов

Ar	Ar'	Комплекс	Поглощение, λ_{\max} , нм (ϵ , $10^{-3} \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) ^a	Φ^b , %	τ^c , мс
Ph	Ph	Eu•64a	227, 308 (9.7)	9.3	1.63
Ph	3-MeOC ₆ H ₄	Eu•64b	227, 316 (9.8)	15.7	1.92
Ph	4-MeOC ₆ H ₄	Eu•64c	228, 320 (9.6)	1.3	1.49
4-Tol	Ph	Eu•64d	227, 310 (9.5)	8.2	1.09
4-Tol	3-MeOC ₆ H ₄	Eu•64e	227, 313 (9.6)	10.0	2.00
4-Tol	4-MeOC ₆ H ₄	Eu•64f	227, 320 (9.7)	11.4	1.91
4-FC ₆ H ₄	Ph	Eu•64g	232, 310 (9.8)	11.1	2.13
4-FC ₆ H ₄	3-MeOC ₆ H ₄	Eu•64h	233, 315 (9.5)	14.0	2.24
4-FC ₆ H ₄	4-MeOC ₆ H ₄	Eu•64i	233, 319 (9.2)	13.5	1.77
4-MeOC ₆ H ₄	Ph	Eu•64j	233, 314 (9.3)	10.0	2.11
4-MeOC ₆ H ₄	4-MeOC ₆ H ₄	Eu•64k	233, 320 (9.4)	3.5	1.58

^aВ растворе CH₂Cl₂ при комнатной температуре; ^bКвантовый выход фосфоресценции в CH₂Cl₂ (измерен относительно [Ru(bpy)₂]Cl₂); ^cВремя жизни фосфоресценции

2.3 Высокорастворимые в неполярных органических растворителях нейтральные комплексы 4-арил-2,2'-бипиридин-6-карбоновых кислот

Несмотря на высокие квантовые выходы фосфоресценции (до 85%) нейтральных европиевых комплексов 4-арил-2,2'-бипиридин-6-карбоновых кислот (*Eur. J. Inorg. Chem.*, **2007**, 3465; *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2013**, 5064–5070), ключевым недостатком данных соединений, значительно ограничивающим возможности их практического применения, является низкая растворимость в неполярных органических растворителях. В рамках данной работы была исследована возможность увеличения растворимости посредством введения в их структуру длинной алифатической цепи. Очевидно, что наиболее удобным способом синтеза таких соединений является алкилирование *para*- и *meta*-гидроксифенил-замещенных бипиридиновых лигандов. В результате была синтезирована линейка алкокси-замещенных 4-арил-2,2'-бипиридиновых лигандов с целью изучения влияния местоположения алкоксигруппы, а также длины алифатической цепи.

Поскольку наиболее эффективным методом получения 4-арил-2,2'-бипиридинов является циклизация по Крёнке с участием соответствующего бензальдегида, то на первом этапе было опробовано алкилирование исходного 4-гидроксибензальдегида **65a** (схема 23). Однако, последующая конденсация по Кневенагелю альдегида **66** с солью пировиноградной кислоты не позволяет эффективно получить продукт **67** (выход не более 5%).

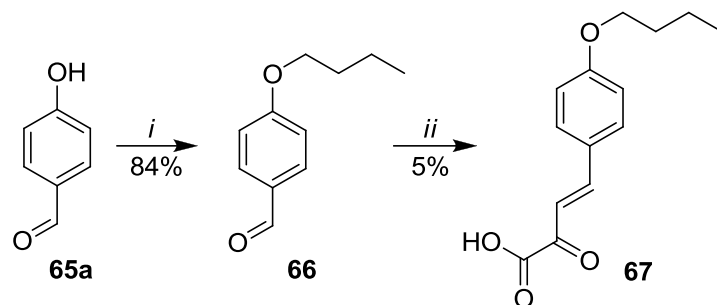


Схема 23. Прямое алкилирование. Реагенты и условия: *i*) C_4H_9Br , K_2CO_3 / ДМФА, $70\text{ }^\circ\text{C}$, 10 ч; *ii*) пировиноградная кислота, KOH / $EtOH$, $40\text{ }^\circ\text{C}$, 3 ч.

Альтернативным методом является *O*-алкилирование гидроксифенил-замещенного 2,2'-бипиридина. Таким образом, ключевым интермедиатом для реализации этой стратегии является фенол **68**, для получения которого нами была опробована процедура деметилирования действием BBr_3 бипиридина **15k**, синтезированного выше в рамках данной работы (раздел 1.2). Однако, при этом, помимо снятия метильной защиты, имел место еще и частичный гидролиз сложноэфирной группы, что затрудняет проведение дальнейшей реакции алкилирования (схема 24).

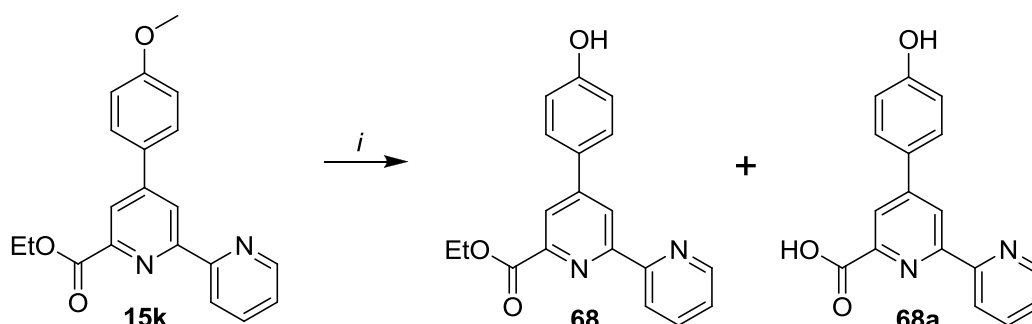


Схема 24. Синтез фенола из метоксигруппы. Реагенты и условия: *i*) BBr_3 / дихлорэтан, $-40\text{ }^\circ\text{C}$, 2-3 ч.

В итоге оптимальным методом защиты фенольной группы в 4-арил-2,2'-бипиридинах оказалась бензильная защита. Так, бензилирование исходных альдегидов **65** практически количественно протекало при комнатной температуре. Дальнейшая конденсация по Кневенагелю и циклизация по Кренке с выходами соответственно до 50% на первой стадии и до 73% на второй приводили к бензоксифенил-замещенным 2,2'-бипиридинам **69**. Снятие бензильной защиты с образованием фенолов **70** было осуществлено действием водорода, образующегося *in situ* при разложении формиата аммония. Последующее алкилирование соединений **70** было осуществлено действием соответствующих бромалканов в присутствии K_2CO_3 и KI ; либо посредством реакции Мицунобу с соответствующими первичными спиртами. Продукты **71** были получены с выходами до 83%. Целевые алкоксифенил-замещенные кислоты **72** с выходами до 94% были получены в результате щелочного гидролиза эфиров **71** (схема 25).

Данные фотофизических исследований (табл. 8) свидетельствуют о том, что природа алифатического фрагмента слабо влияет на квантовые выходы лантанидной люминесценции: значения квантовых выходов для нейтральных европиевых комплексов 4-алкоксифенил-замещенных лигандов **Eu•72a–Eu•72d** составляют 24-27%, что является наивысшим значением среди всех синтезированных в рамках данной работы европиевых хелатов. Для 3-алкоксифенил-содержащих бипиридинов (комплекс **Eu•72e**) наблюдается падение квантового выхода европиевой

люминесценции до 9.7%. Для тербиевых комплексов **Tb•72a–Tb•72e** наблюдается обратная зависимость: для *para*-алкоксифенил-замещённых лигандов **Tb•72a–Tb•72d** характерны низкие значения квантовых выходов люминесценции (0.16-0.80%), в то время как для хелата **Tb•72e** *meta*-алкоксифенил-замещённого бипиридина квантовый выход тербиевой люминесценции увеличился до 4.3%.

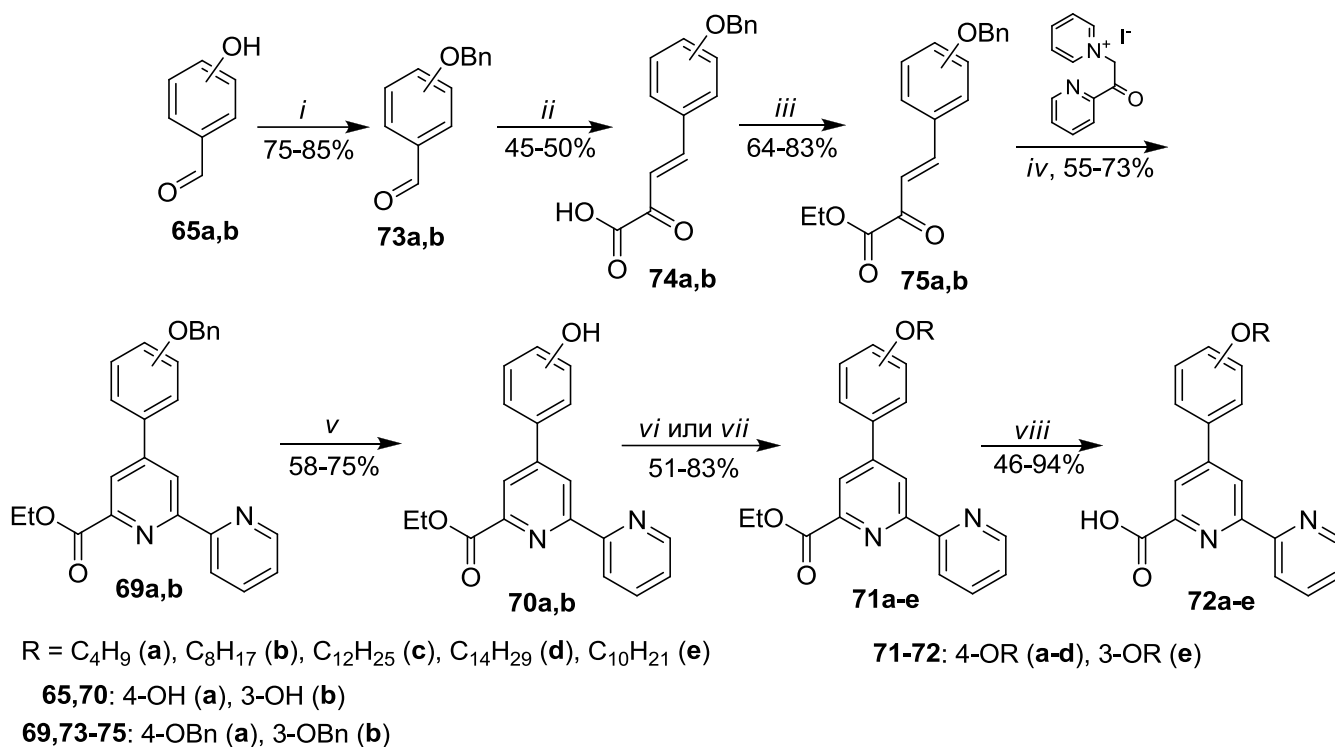


Схема 25. Синтез алкоксизамещённых лигандов 4-арил-2,2'-бипиридинового ряда. Реагенты и условия: *i*) BnBr, K₂CO₃, KI / ДМФА, к.т., 10 ч; *ii*) пировиноградная кислота, KOH / EtOH, 40 °С, 3 ч; *iii*) EtOH, H₂SO₄, к.т., 10 ч; *iv*) NH₄OAc / EtOH, 78 °С, 3 ч; *v*) формиат аммония, Pd/C / MeOH + ТГФ (10:1), кипячение, 1 ч; *vi*) RBr, K₂CO₃, KI / ДМФА, 130 °С, 8 ч; *vii*) C₁₄H₂₉OH, PPh₃, диэтилдиазен-1,2-дикарбоксилат / ТГФ, к.т., 10 ч, затем MeOH, к.т., 5 мин; *viii*) NaOH / этанол, 78 °С, 1 ч, затем HCl, 20 °С.

Таблица 8. Фотофизические характеристики лантанидных комплексов

R	Комплекс	Поглощение, λ _{max} , нм (ε, 10 ⁻³ М ⁻¹ см ⁻¹) ^a	Φ ^b , %	Φ ^c , %	τ ^d , мс
C ₄ H ₉	Eu•72a	228, 315 (43.2)	-	24.1	1.65
C ₈ H ₁₇	Eu•72b	212, 317 (42.0)	-	27.3	1.71
C ₁₂ H ₂₅	Eu•72c	227, 315 (44.0)	-	27.2	1.75
C ₁₄ H ₂₉	Eu•72d	227, 317 (44.1)	6.5	26.9	1.69
C ₁₀ H ₂₁	Eu•72e	250, 278, 309 (12.6)	-	9.7	1.79
C ₄ H ₉	Tb•72a	228, 316 (42.8)	-	0.80	0.08
C ₈ H ₁₇	Tb•72b	227, 316 (43.2)	-	0.66	0.10
C ₁₂ H ₂₅	Tb•72c	251, 294 (44.0)	-	0.42	0.18
C ₁₄ H ₂₉	Tb•72d	228, 303 (42.5)	28	0.16	0.11
C ₁₀ H ₂₁	Tb•72e	250, 278, 309 (12.7)	-	4.3	0.07

^aВ растворе CH₂Cl₂ при комнатной температуре; ^bКвантовый выход флюоресценции в CH₂Cl₂ (измерен относительно [Ru(bpy)₂]Cl₂); ^cКвантовый выход фосфоресценции в CH₂Cl₂ (измерен относительно [Ru(bpy)₂]Cl₂); ^dВремя жизни фосфоресценции

Такие результаты позволяют сделать вывод о том, что передача энергии с возбуждённого состояния лиганда катиону лантанида в случае катиона европия более эффективно происходит при замещении ароматического заместителя алкоксигруппой в *para*-положение, а для тербия – в случае *meta*-замещения. Это предположение подтверждается тем, что квантовый выход остаточной флюоресценции 4-арилбипиридинового хромофора в случае комплекса **Eu•72d** составляет всего 6.5%, в то время как для тербиевого комплекса **Tb•72d** он возрастает до 28%.

Также следует отметить хорошую растворимость всех полученных комплексов в неполярных органических растворителях, независимо от природы и положения алкоксильной группы, что делает их перспективными с точки зрения практического применения.

Комплексы **Sm•72d** и **Dy•72d** показали крайне слабую люминесценцию, измерить квантовые выходы не представлялось возможным.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Разработаны препаративно удобные методы синтеза новых лигандов для катионов лантанидов на основе (ди)арилсодержащих 2,2'-бипиридинов; выполнен анализ влияния природы и положения введенных заместителей на люминесцентные свойства их лантанидных комплексов:

1. Изучены и проанализированы люминесцентные свойства лантанидных комплексов, полученных на основе синтезированных в рамках работы 2,2'-бипиридиновых лигандов; при этом зафиксированы беспрецедентно высокие значения квантовых выходов европиевой люминесценции (до 25.2%) и, впервые, тербиевой люминесценции (до 56.1%), что превосходит значения, зафиксированные ранее для лантанидных комплексов лигандов подобных видов.

2. Разработаны эффективные методы синтеза лигандов для получения водорастворимых лантанидных комплексов на основе 2,2'-бипиридинов, имеющих в положении С6 (α -положении) 2,2'-бипиридинового фрагмента жесткий хелатирующий фрагмент (остаток диэтилентриаминотетрауксусной кислоты (ДТТА)), а также замещенных ароматическими фрагментами в положения С4, С5, С6', С5' и С6'; значительно расширен ряд лигандов, имеющих ароматический заместитель в положении С5'. Разработаны эффективные методы введения в состав ароматического заместителя 2,2'-бипиридинового фрагмента аминогруппы – предшественника линкера для биоконъюгации.

3. Разработаны препаративно удобные методы синтеза 5,5'-диарил-2,2'-бипиридин-6-карбоновых кислот, 4-алкоксифенил-2,2'-бипиридин-6-карбоновых кислот, а также расширен ряд 5-арил-2,2'-бипиридин-6'-карбоновых кислот – лигандов для получения нейтральных растворимых в органических растворителях лантанидных комплексов состава 3:1. Полученные хелаты показали квантовый выход люминесценции катиона европия до 27.3%; в случае тербия – до 4.3%. Показана возможность увеличения растворимости комплексов за счет введения длинной алифатической цепи в состав лиганда.

4. Разработаны эффективные методы получения 5-метил-3-(2-пиридил)-1,2,4-триазинов, прекурсоров для получения 2,2'-бипиридиновых лигандов, путем трансформации 5-фенацилзамещенных-1,2,4-триазинов, в результате прямого нуклеофильного замещения водорода в 5-Н-1,2,4-триазилах или ипсо-замещения цианогруппы в положении С5 1,2,4-триазинов в реакции с метиллитием.

Перспективы дальнейшей разработки темы. Выявленные в рамках работы закономерности позволяют в дальнейшем производить дизайн структуры лигандов 2,2'-бипиридинового ряда, лантанидные комплексы которых обладают необходимыми свойствами (фотофизическими и некоторыми другими).

Из всех рассмотренных бипиридиновых хромофоров наиболее перспективным с точки зрения дальнейшей разработки выглядит 4-арил-2,2'-бипиридин. В частности, представляет интерес дальнейшее получение лигандов, функционализированных одним или несколькими электронодонорными заместителями, а также тяжёлыми атомами.

Кроме этого, необходимо отметить, что лиганды, удобные методы синтеза которых предложены в рамках данной работы, являются подходящими для получения комплексов других лантанидов иного назначения (в частности, реагенты для МРТ, ИК-эмиттеры, экстрагенты лантанидов из отходов и т.д.).

Основное содержание работы изложено в следующих публикациях:

Статьи, опубликованные в рецензируемых научных журналах и изданиях, определенных ВАК:

1. **Krinochkin A. P.** DTTA-appended 6-phenyl- and 5,6-diphenyl-2,2'-bipyridines as new water soluble ligands for lanthanide cations / **A. P. Krinochkin**, D. S. Kопchuk, G. A. Kim, I. N. Ganebnykh, I. S. Kovalev, G. V. Zyryanov, F. Li, V. L. Rusinov, O. N. Chupakhin // Polyhedron. **2017**. Vol. 134, P. 59-64. (0.25 п.л./0.17 п.л.). (Scopus и Web of Science)
2. **Krinochkin A. P.** Synthesis and luminescence of new water-soluble lanthanide complexes of DTTA-containing 4-(4-methoxyphenyl)-2,2'-bipyridine / **A. P. Krinochkin**, D. S. Kопchuk, G. A. Kim, E. B. Gorbunov, I. S. Kovalev, S. Santra, G. V. Zyryanov, A. Majee, V. L. Rusinov, O. N. Chupakhin // Inorganica Chimica Acta. **2018**. Vol. 478, P. 49-53. (0.21 п.л./0.14 п.л.). (Scopus и Web of Science)
3. **Криночкин А. П.** Одностадийный метод получения 5-алкил-3-(бенз)пиридил-1,2,4-триазинов / О. В. Шабунина, **А. П. Криночкин**, Г. В. Зырянов, В. Л. Русинов, О. Н. Чупахин, Д. С. Копчук // Журнал органической химии. **2018**. Т. 54, № 5, С. 806-808. (0.13 п.л./0.08 п.л.). (Scopus и Web of Science)

Другие публикации:

4. **Криночкин А. П.** Новые лиганды для катионов лантанидов на основе (ди)арил-2,2'-бипиридинов / **А. П. Криночкин**, Д. С. Копчук, А. Ф. Хасанов, Я. К. Штайц, Е. С. Старновская, М. И. Савчук, И. С. Ковалев, Г. В. Зырянов // I Международная конференция «Современные синтетические методологии для создания лекарственных препаратов и функциональных материалов». Сборник тезисов. Екатеринбург, **2017**, С. 79. (0.04 п.л./ 0.02 п.л.).
5. **Криночкин А. П.** Новые лиганды 5-арил-2,2'-бипиридинового ряда с расширенной системой сопряжения / О. В. Шабунина, Д. С. Копчук, **А. П. Криночкин**, Г. В. Зырянов, Ф. Ли // I Международная конференция «Современные синтетические методологии для создания лекарственных препаратов и функциональных материалов». Сборник тезисов. Екатеринбург, **2017**, С. 80. (0.04 п.л./0.02 п.л.).
6. **Криночкин А. П.** Синтез и люминесценция новых водорастворимых комплексов, содержащих остатки ДТТА и 4-(4-метоксифенил)-2,2'-бипиридина / **А. П. Криночкин**, Д. С. Копчук, Г. В. Зырянов, Г. А. Ким, Я. К. Штайц, Е. С. Старновская, О. Н. Чупахин, В. Н. Чарушин // V Всероссийская с международным участием конференция по органической химии. Сборник тезисов. Владикавказ, **2018**, С. 366. (0.04 п.л./0.02 п.л.).
7. **Krinochkin A. P.** Preparation of ligands for lanthanide cations based on 5-aryl-2,2'-bipyridine-6'-carboxylic acids with an extended conjugation system / **A. P. Krinochkin**, D. S. Kопchuk, S. Santra, G. V. Zyryanov, V. L. Rusinov, O. N. Chupakhin // 2-я Конференция «Современные синтетические методологии для создания лекарственных препаратов и функциональных материалов» (MOSM2018). Тезисы докладов. Екатеринбург, **2018**, С. DR-30. (0.04 п.л./0.02 п.л.).