

Синтез и фотофизические свойства би- и трициклических конденсированных пиразолинов

А. Канаа, М.А.Миронова, Н. П. Бельская

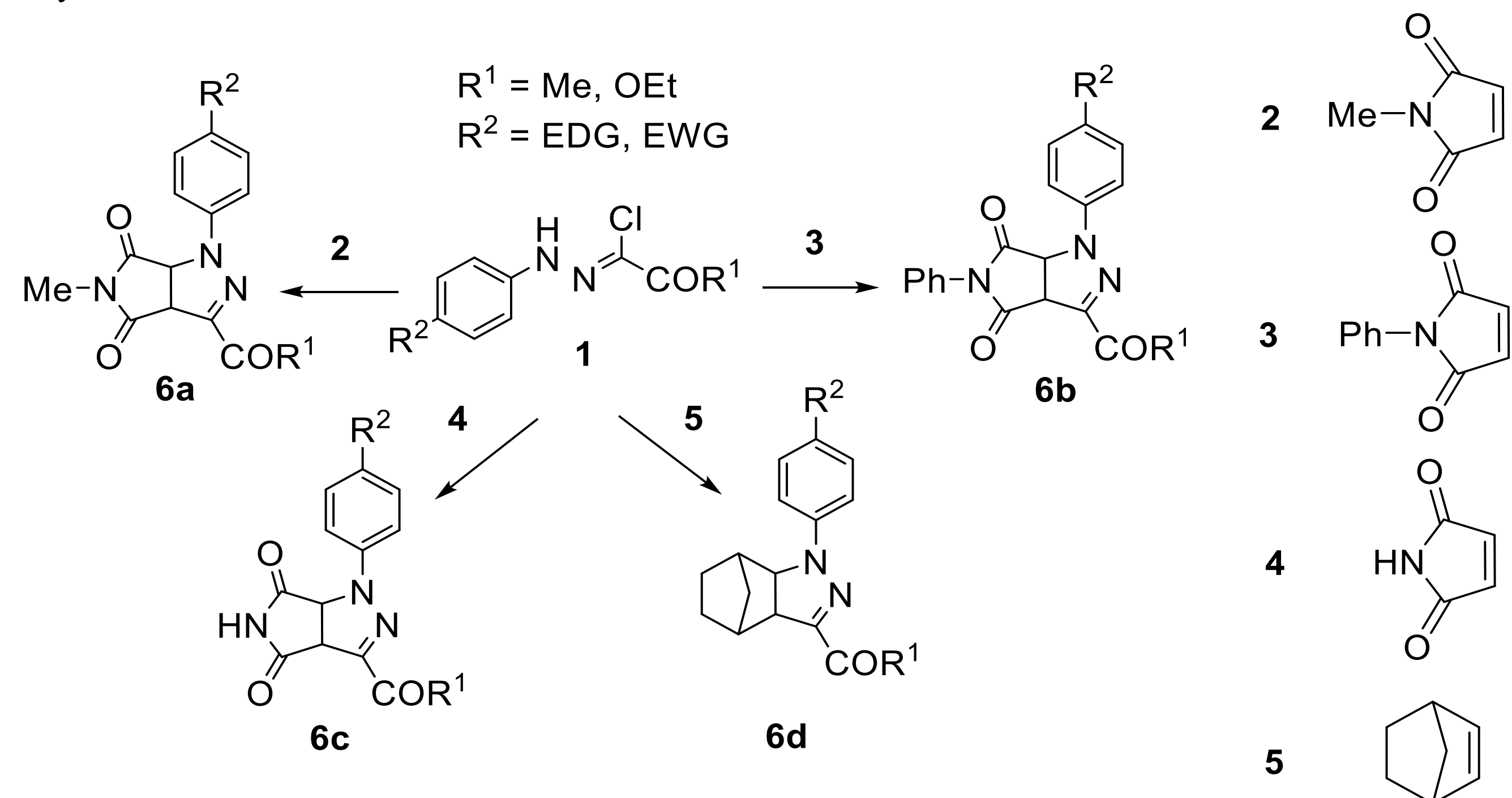
Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б. Н. Ельцина, 620002, Россия, г. Екатеринбург, ул. Мира, 19.

E-mail: alikanaa8@gmail.com

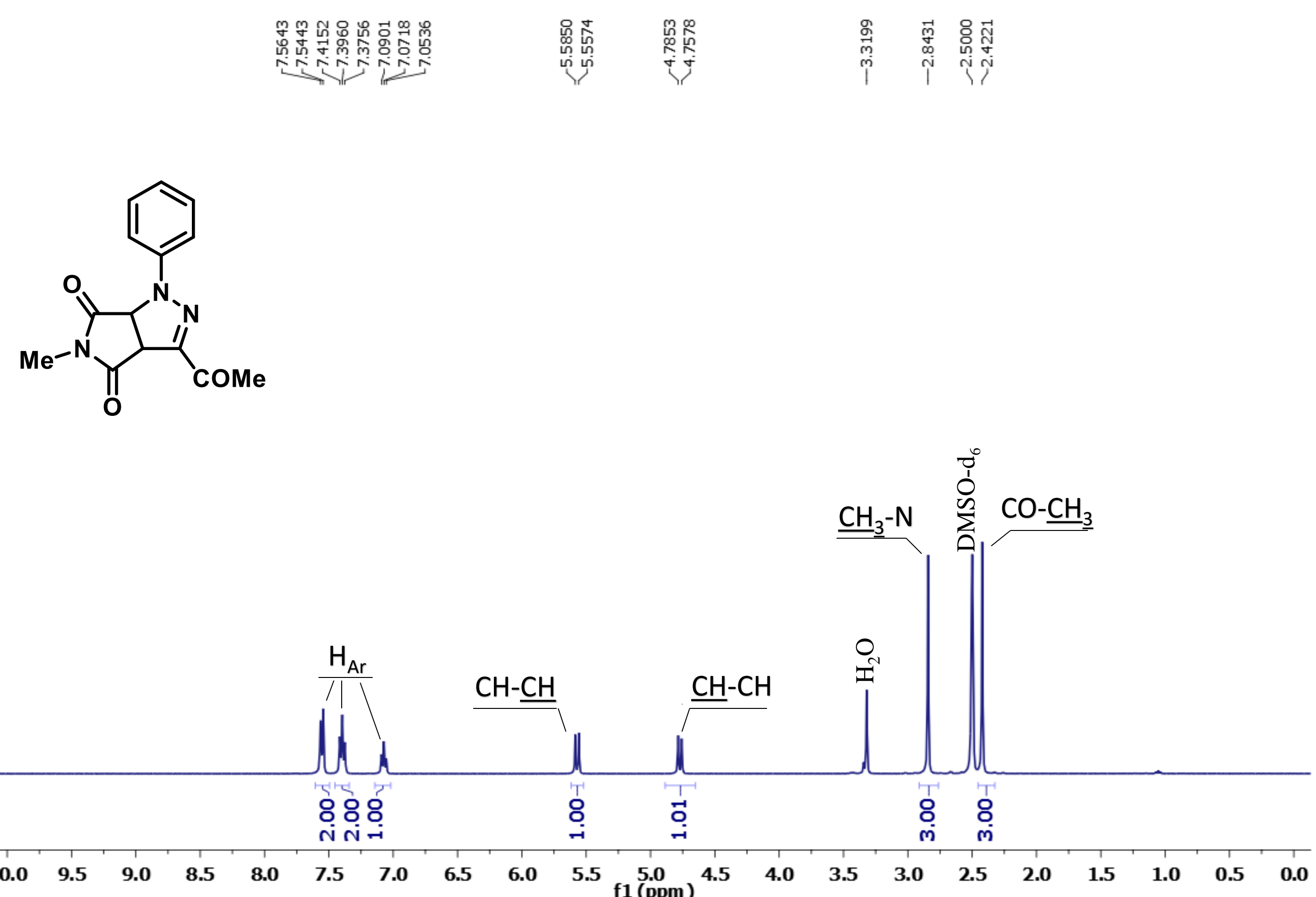
Актуальность и синтез

Пиразолины, как известно, проявляют широкий спектр биологической активности¹. Отличные оптические свойства и отсутствие цитотоксичности позволяют применять пиразолины в биологических или медицинских исследованиях, относящихся к диагностике, тераностике и терапии. Производные пиразолов благодаря хорошим фотофизическим свойствам находят применение в различных электронных устройствах^{2,3}.

Мы синтезировали ряд новых пиразолинов **6a-d** реакцией 1,3-диполярного циклоприсоединения нитрилимидов, генерируемых *in situ* из гидразонилхлоридов **1**, к *N*-метил- и *N*-фенилмалеимидам и норборнену **2-5**.

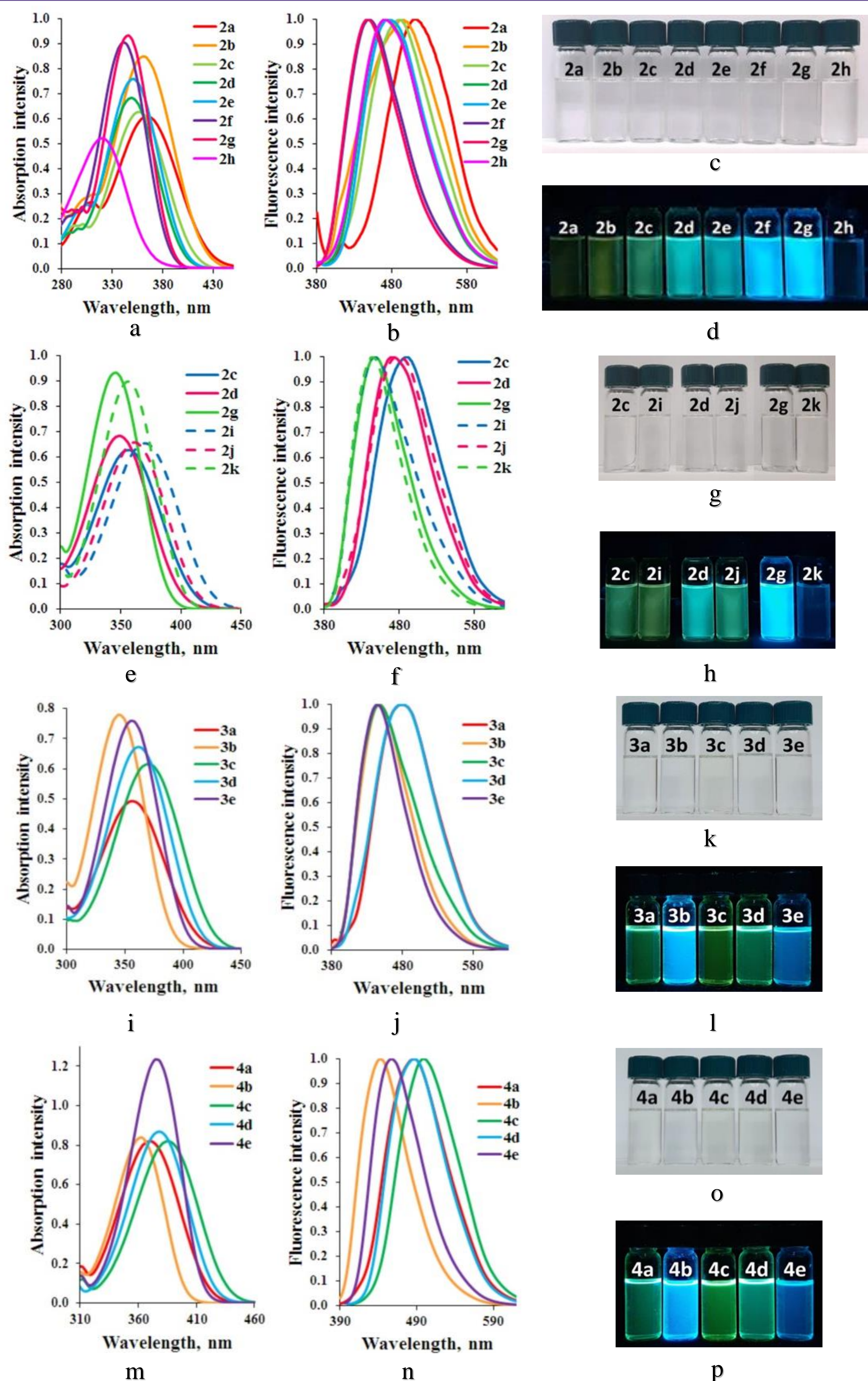


Подтверждение структуры



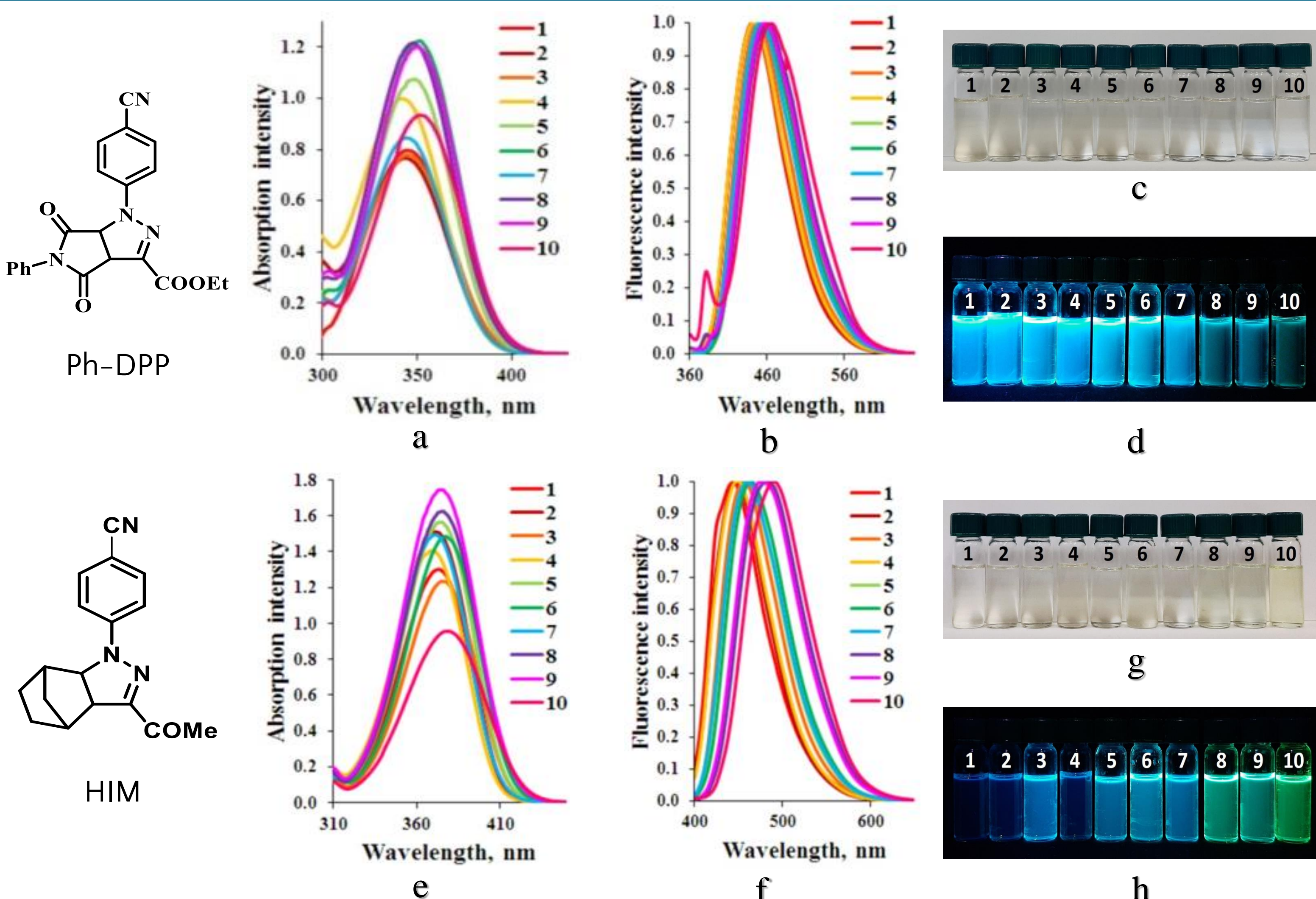
Спектр ЯМР ¹H 3-Ацетил-5-метил-1-фенил-3а, 6а-дигидроиндо[3,4-с]пиразоло-4,6(1H,5H)-диона (100 MHz, DMSO-*d*₆).

Фотофизические свойства в хлороформе



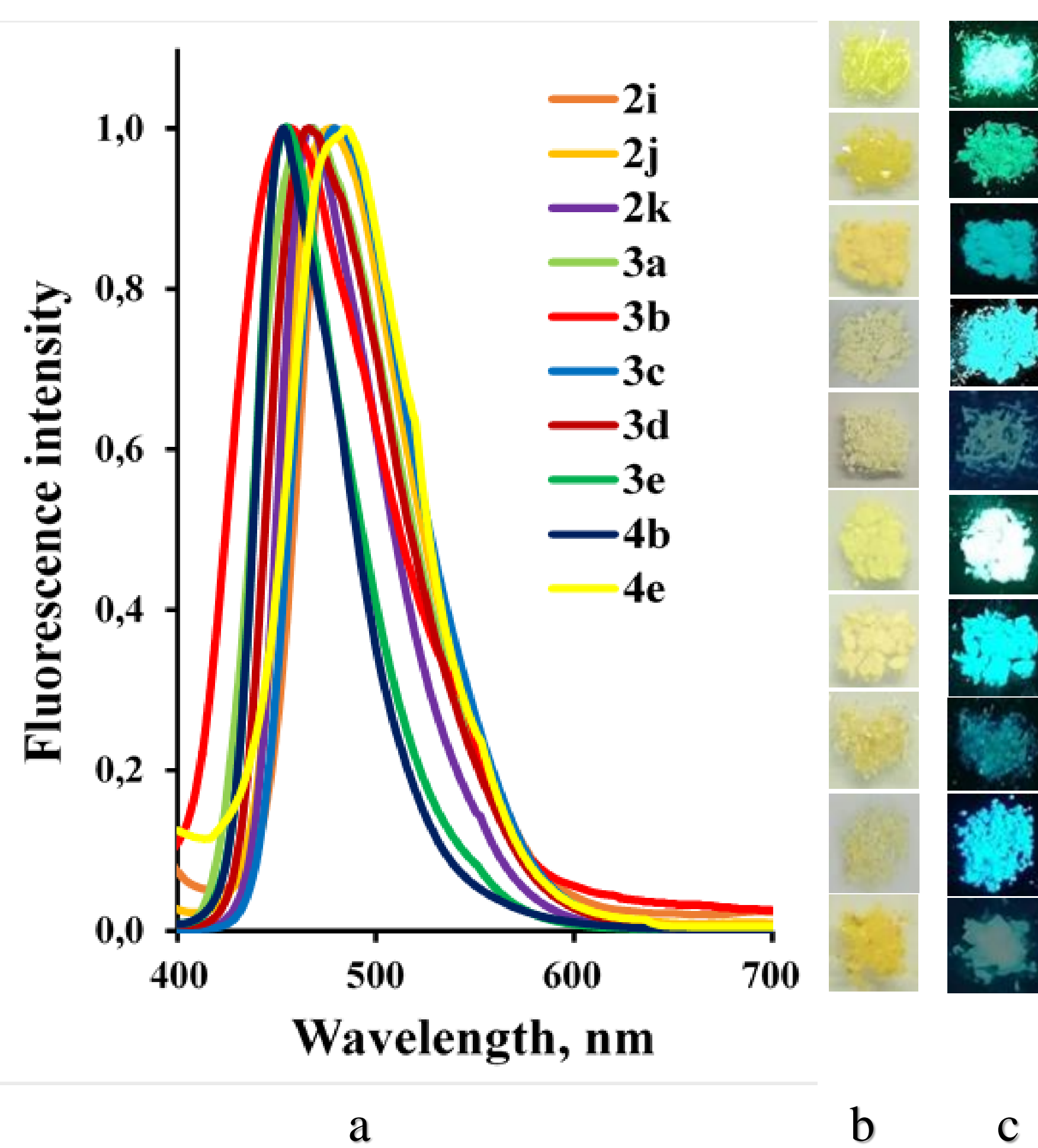
(а, е, i, m) Спектры поглощения и (b, f, j, n) эмиссия пиразолинов **2a-k**, **3a-e** и **4a-e** соответственно в CHCl₃ при комнатной температуре $c = 1 \cdot 10^{-6}$ М). Фотографии растворов Me-DPP **2a-k**, Ph-DPP **3a-e**, HMI **4a-e** в CHCl₃ при дневном свете (с, g, k, o) и (d, h, l, p) и при УФ-излучении (λ = 365 нм) соответственно.

Фотофизические свойства в различных растворителях



(а, е) Спектры поглощения и (b, f) спектры эмиссии Ph-DPP и HMI, соответственно, в различных растворителях. Фотографии растворов Ph-DPP и HMI при дневном свете (с, g) и (d, h) при УФ-облучении (λ = 365 нм) соответственно в разных растворителях: 1 - 1,4-диоксан, 2 - толуол, 3 - CHCl₃, 4 - EtOH, 5 - EtOAc, 6 - *n*-BuOH, 7 - этиленгликоль, 8 - ДМФА, 9 - ДМСО, 10 - MeCN. Поглощение ($c = 5 \times 10^{-5}$ М) и эмиссия ($c = 1 \times 10^{-6}$ М).

Фотофизические свойства в твердом состоянии



(а) Нормализованные спектры эмиссия Me-DPP **2i-k**, Ph-DPP **3a-d** и HMI **4b, e** в твердом состоянии. Фотографии твердых образцов в видимом свете (b) и при УФ-облучении (с).

Выводы

Был разработан и синтезирован ряд новых пиразолинов с помощью реакции 1,3-диполярного циклоприсоединения нитрилимидов, образованных из гидразонилхлоридов, к *N*-метил- и *N*-фенилмалеимидам и норборнену. Были оптимизированы условия реакции и использовано микроволновое облучение для увеличения выхода новых пиразолинов, конденсированных с *N*-фенилпирролдином, *N*-метилпирролдином и норборненом.

Спектральные исследования показали, что полученные соединения обладают хорошими оптическими свойствами. Бициклический и трициклический фрагменты не являются ароматическими и имеют ряд ненасыщенных центров, которые должны вызывать нарушение конъюгации; тем не менее, пиразолины **6a-d** продемонстрировали интенсивную синюю флуоресценцию с высоким квантовым выходом (до 93%) и большой сдвиг Стокса.

1. Unveiling a versatile heterocycle: pyrazoline – a review / B. Varghese, S. N. Al-Busafi, F. O. Suliman [et al.] // RSC Advances. – 2017. – Vol. 7, Iss. 74. – P. 46999.

2. Effect on shifting of phenyl ring in pyrazoline pyrene luminophore and their photophysical and electrochemical investigation / A. Karuppusamy, R. Arulkumar, P. Kannan [et al.] // Optical Materials. – 2019. – Vol. 94. – P. 403–414.

3. Design, synthesis, and photophysics of bi- and tricyclic fused pyrazolines / A. V. Popova, A. Kanaa, N. P. Belskaya [et al.] // New Journal of Chemistry. – 2021. – Vol. 10, Iss. 2. – P. 400–411.