

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт органического синтеза им. И.Я. Пастера
Уральского отделения Российской академии наук (ИОС УРО РАН)

На правах рукописи

КРЫНИНА Елизавета Матвеевна

**СИНТЕЗ НОВЫХ КОНДЕНСИРОВАННЫХ СИСТЕМ НА ОСНОВЕ
5-(ГЕТ)АРИЛ-[1,2,5]ОКСАДИАЗОЛО[3,4-*b*]ПИРАЗИНА**

1.4.3. Органическая химия

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации (научно-квалификационной работы)

Екатеринбург – 2026

Работа выполнена в лаборатории гетероциклических соединений Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института органического синтеза им. И.Я. Пастера Уральского отделения Российской академии наук.

Научные руководители:

доктор химических наук, профессор РАН
ВЕРБИЦКИЙ Егор Владимирович

кандидат химических наук
КВАШНИН Юрий Анатольевич

Официальные оппоненты:

СОСНОВСКИХ Вячеслав Яковлевич, доктор химических наук, профессор, ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина», заведующий кафедрой органической химии и высокомолекулярных соединений Института естественных наук и математики;

НОСОВА Эмилия Владимировна, доктор химических наук, профессор, ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина», старший научный сотрудник лаборатории органической и биомолекулярной химии Химико-технологического института;

ЧИЖОВ Дмитрий Леонидович, кандидат химических наук, ФГБУН Институт органического синтеза им. И.Я. Пастера Уральского отделения Российской академии наук, старший научный сотрудник лаборатории гетероциклических соединений.

Итоговая аттестация состоится «__» июня 2026 г. в ____ часов на заседании учёного совета ИОС УрО РАН по адресу: 620137, г. Екатеринбург, ул. Софьи Ковалевской, 22/20, ауд. 423 (конференц-зал ИОС).

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность и степень разработанности темы исследования. За последние три десятилетия полициклические ароматические углеводороды нашли широкое применение в химии материалов, органической электронике, в дизайне хемосенсоров и молекулярных зондов для медицинских применений. 1,4-Диазатрифенилен (также известный как дибензо[*f,h*]хиноксалин) и его конденсированные аналоги представляют собой полициклические азотсодержащие гетероароматическое соединения, которые рассматриваются как перспективные каркасы для создания функциональных материалов в органической электронике.

Существует несколько ключевых способов построения 1,4-дiazатрифениленового каркаса, основанных на реакциях конденсации, внутримолекулярных циклизациях 2,3-ди(гет)арилзамещённых производных пиразина с использованием окислительной фотоциклизации (реакция Мэллори) или внутримолекулярного циклодегидрогенирования, катализируемое химическими окислителями в кислых условиях (реакция Шолля), а также внутримолекулярной реакции нуклеофильного ароматического замещения водорода (S_N^H -реакция) 2-*бис*(гет)арил-замещённых производных 1,4-дiazинов.

Самым распространённым синтетическим подходом к получению производных 1,4-дiazатрифенилена является реакция конденсации 1,2-диаминов с замещёнными фенантрен-9,10-дионом и его гетероаналогами. Однако основным недостатком и ограничением данного метода является сложность получения и последующего доказательства структуры несимметричных производных 1,4-дiazатрифенилена в случае, когда заместители различны. Таким образом, представляет интерес поиск новых синтетических подходов, которые откроют доступ к ранее неизвестным полициклическим системам на основе 1,4-дiazатрифенилиенов.

Целью диссертационной работы является разработка новых синтетических подходов к конденсированным системам на основе [1,2,5]оксадиазоло[3,4-*b*]хиноксалина, перспективных в качестве потенциальных органических полупроводниковых материалов.

Для достижения поставленной цели были определены следующие **задачи**:

1. Разработка методов синтеза производных конденсированных систем на основе 5-(гет)арил-[1,2,5]оксадиазоло[3,4-*b*]пиразина с использованием комбинации реакций нуклеофильного ароматического замещения водорода (S_N^H), Шолля и кросс-сочетания по Сузуки.

2. Разработка методов синтеза новых конденсированных полициклических систем путём восстановления 1,2,5-оксадиазольного цикла в [1,2,5]оксадиазоло[3,4-*b*]дитиено[2,3-*f*:2',3'-*h*]хиноксалине и последующего аннелирования азольного или азинового цикла.

3. Исследование фотофизических, электрохимических и сенсорных свойств полученных соединений.

4. Оценка пригодности полученных полициклических систем в качестве потенциальных органических полупроводников.

Научная новизна и теоретическая значимость работы:

- Разработан простой синтетический путь к труднодоступным полициклическим системам с [1,2,5]оксадиазоло[3,4-*b*]хиноксалиновым остовом, основанный на комбинации реакций нуклеофильного ароматического замещения водорода и кросс-сочетания по Шоллю.

- Разработан удобный подход к синтезу новых гетероциклических систем — бензо[*f*][1,2,5]халькогенодиазоло[3,4-*b*]тиено[3,2-*h*]хиноксалинов и их бензоаннелированных производных, основанный на использовании реакций кросс-сочетания по Сузуки

и внутримолекулярной циклизации посредством реакции нуклеофильного ароматического замещения водорода.

- Продемонстрирована возможность синтеза соответствующих имидазо[4,5-*b*]- и пиразино[2,3-*b*]пиразинов путём восстановления [1,2,5]оксадиазольного цикла в тетрафенилэтилензамещённом [1,2,5]оксадиазола[3,4-*b*]пиразине и последующего аннелирования. Предложенный подход распространён для синтеза ряда ранее неизвестных конденсированных систем из [1,2,5]оксадиазола[3,4-*b*]дитиено[2,3-*f*:2',3'-*h*]хиноксалина.

- На основании электрохимических и фотофизических исследований синтезированных полициклических систем установлено, что их можно рассматривать в качестве потенциальных узкозонных (от 1.25 до 2.39 эВ) органических полупроводников *n*-типа.

Практическая значимость работы:

- Предложена эффективная стратегия синтеза разнообразных производных 1,4-диазатрифенилена и его гетероаналогов с использованием комбинации реакций S_N^H , Шолля и кросс-сочетания по Сузуки.

- Показано, что 5-(гет)арил-[1,2,5]оксадиазола[3,4-*b*]пиразины являются удобной платформой для построения широкого ряда ранее неизвестных в литературе полициклических систем: производных [1,2,5]оксадиазола[3,4-*b*]дитиено[2,3-*f*:2',3'-*h*]хиноксалина, пиразино[2,3-*b*]дитиено[2,3-*f*:2',3'-*h*]хиноксалина, [1,2,5]тиадиазола[3,4-*b*]дитиено[2,3-*f*:2',3'-*h*]хиноксалина, [1,2,5]селенадиазола[3,4-*b*]дитиено[2,3-*f*:2',3'-*h*]хиноксалина и 10*H*-имидазо[4,5-*b*]дитиено[2,3-*f*:2',3'-*h*]хиноксалина.

- На основании изучения фотофизических и сенсорных свойств тетрафенилэтилензамещённых пиразино[2,3-*b*]пиразинов, показано, что они обладают агрегационно-индуцированной эмиссией и могут быть использованы в качестве селективных и чувствительных хемосенсоров для эффективного обнаружения нитроароматических соединений в водных растворах.

Методология и методы исследования.

В работе использован комплекс синтетических подходов на основе нуклеофильного ароматического замещения водорода (S_N^H), металл-катализируемого и катализируемого окислителями процессов формирования C–C-связи, а именно реакции Сузуки и Шолля, соответственно, и реакции восстановления с последующей реакцией аннелирования.

Установление состава и структуры соединений, а также контроль за протеканием реакции осуществлялись с использованием комплекса физико-химических методов анализа, таких как ЯМР-спектроскопия на ядрах 1H и ^{13}C , элементный анализ, масс-спектрометрия высокого разрешения и ИК-спектроскопия. Структуры нафта[1,2-*f*][1,2,5]оксадиазола[3,4-*b*]тиено[3,2-*h*]хиноксалина и ряда [3,4-*b*]дитиено[2,3-*f*:3',2'-*h*]хиноксалинов подтверждены методом рентгеноструктурного анализа (РСА). Изучение фотофизических и сенсорных свойств проводилось методами электронной и флуоресцентной спектроскопии с привлечением квантово-химических расчётов. Электрохимические свойства полученных соединений исследованы методами циклической вольтамперометрии (ЦВА).

Степень достоверности результатов обеспечена применением современного оборудования и методик обработки результатов, воспроизводимостью результатов, а также экспертной оценкой редакционных коллегий научных журналов, в которых опубликованы результаты данной работы. Анализ структуры, состава и чистоты полученных соединений осуществлялся на сертифицированном и поверенном оборудовании Центра коллективного пользования «Спектроскопия и анализ органических соединений» (ИОС Уро РАН) и Центра коллективного пользования

«Комплексных исследований и экспертной оценки органических материалов» (УрФУ).

Положения, выносимые на защиту:

1. Синтез конденсированных систем на основе 5-(гет)арил-[1,2,5]оксадиазоло[3,4-*b*]пиразина с использованием комбинации реакций нуклеофильного ароматического замещения водорода, Шолля и кросс-сочетания по Сузуки.

2. Синтез новых конденсированных полициклических систем в результате реакции восстановления 1,2,5-оксадиазольного цикла в [1,2,5]оксадиазоло[3,4-*b*]дитиено[2,3-*f*:2',3'-*h*]хиноксалине и последующей реакции внелерирования азольного или азинового циклов.

3. Результаты исследования фотофизических, электрохимических и сенсорных свойств полученных соединений.

4. Данные о потенциальном применении полученных полициклических систем в качестве органических полупроводников.

Апробация результатов.

Материалы работы представлены на всероссийских и международных конференциях, в том числе Российской молодежной научной конференции с международным участием «Проблемы теоретической и экспериментальной химии» (г. Екатеринбург, 2023, 2024, 2025, 2026) и Международной конференции «Современные синтетические методологии для создания лекарственных препаратов и функциональных материалов» (г. Екатеринбург, 2024).

Публикации.

Результаты данной диссертационной работы отражены в 4 статьях в рецензируемых научных журналах, рекомендованных ВАК РФ и Аттестационным советом УрФУ и входящих в международные базы данных Scopus и Web of Science, а также в 5 тезисах докладов на всероссийских и международных конференциях.

Структура и объем диссертации.

Диссертация изложена на 192 страницах, состоит из введения, аналитического литературного обзора (глава 1), обсуждения результатов (глава 2), экспериментальной части (глава 3), заключения и библиографического списка литературы. Диссертация содержит 31 схему, 44 рисунка и 20 таблицы. Библиографический список цитируемой литературы содержит 369 наименований.

Личный вклад соискателя состоял в сборе, систематизации и анализе литературных данных, планировании и проведении экспериментальных исследований, анализе, интерпретации, обсуждении полученных результатов и представлении выводов на профильных научных конференциях.

Благодарность.¹ Автор выражает искреннюю благодарность научному руководителю диссертации д.х.н., проф. РАН Вербицкому Е. В., коллективу Института органического синтеза им. И.Я. Постовского УрО РАН, в частности, сотрудникам лаборатории гетероциклических соединений: к.х.н. Квашнину Ю.А. за руководство и поддержку, заведующему лаборатории, академику РАН Чарушину В. Н., к.х.н. Русинову Г. Л., к.х.н. Газизову Д. А. за проведение электрохимических исследований и квантово-химических расчётов; а также Жилиной Е. Ф. за проведение фотофизических и сенсорных исследований, к.х.н. Ганебных И. Н. за регистрацию масс-спектров, к.х.н. Слепухину П. А. за проведение рентгеноструктурных анализов, сотрудникам лаборатории спектральных методов исследования (заведующий лабораторией к.х.н. Кодесс М. И.) за регистрацию ЯМР спектров, группе под руководством к.х.н. Щур И. В. за проведение

¹В руководстве работы принимал участие старший научный сотрудник Лаборатории гетероциклических соединений ИОС УрО РАН, к.х.н. Квашнин Ю.А.

элементного анализа. Кроме того, автор благодарит коллег из Уральского федерального университета: к.х.н. Ельцова О. С. за проведение экспериментов по спектроскопии ядерного магнитного резонанса и группу под руководством д.х.н. Козициной А. Н. за проведение электрохимических исследований.

Работа выполнена в рамках государственного задания ИОС УрО РАН № 124020500039-0 «*Новые синтетические подходы к высокотехнологичным материалам, в том числе для технологии органического синтеза и электроники*», а также при финансовой поддержке Российского научного фонда (РНФ), проекты № 19-13-00234П и № 24-23-00084.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** обоснована актуальность и практическая значимость работы, сформулированы цель и задачи исследования. **Литературном обзоре** (глава 1) посвящён обсуждению современных методов синтеза и применения 1,4-дiazатрифениленов и их гетероаналогов, охватывая в основном литературу, опубликованную в период с 2018 г по настоящее время. **Основные результаты** работы приводятся в главе 2, где рассматривается разработка синтетических подходов к новым конденсированным системам на основе 5-(гет)арил-[1,2,5]оксадиазоло[3,4-*b*]пиразина, а также дальнейшее изучение фотофизических и электрохимических свойств полученных полициклов с целью определения потенциальной возможности их применения в качестве органических полупроводниковых материалов. В **экспериментальной части** (глава 3) описаны использованное оборудование, методы синтеза и характеристики полученных соединений.

Глава 2 Обсуждение результатов

2.1 Синтез бензо[*f*][1,2,5]оксадиазоло[3,4-*b*]тиено[3,2-*h*]хиноксалина и его бензоаннелированных производных с использованием комбинации кросс-сочетания по Сузуки и внутримолекулярной S_N^H -реакции

Сначала была исследована возможность синтеза полициклических конденсированных систем на основе 5-(гет)арил-[1,2,5]оксадиазоло[3,4-*b*]пиразина с помощью внутримолекулярной реакции нуклеофильного ароматического замещения водорода в комбинации с реакцией кросс-сочетания по Сузуки. Синтез бензо[*f*][1,2,5]оксадиазоло[3,4-*b*]тиено[3,2-*h*]хиноксалина **8** и его бензоаннелированных производных **9** и **10** был выполнен в две стадии (Схема 1).

На первой стадии реакцией кросс-сочетания по Сузуки между 5-(3-бромтиофен-2-ил)-[1,2,5]оксадиазоло[3,4-*b*]пирaziном **1a** и фенил- **2** и нафтилбороновыми **3** и **4** кислотами при кипячении в 1,4-диоксане в присутствии $Pd(PPh_3)_4$ в качестве катализатора были получены соответствующие 5-[3-(арил)тиофен-2-ил]-[1,2,5]оксадиазоло[3,4-*b*]пиразины **5-7**. Выходы продуктов **5-7** составили от 53 до 72 %.

Синтез целевых полициклических систем **8-10** осуществлялся на второй стадии реакцией внутримолекулярного нуклеофильного ароматического замещения водорода. При обработке соединений **5-7** трифторуксусной кислотой образовывались промежуточные дигидропроизводные **I**, которые подвергались дальнейшему окислению с помощью $K_3Fe(CN)_6$ (2 экв.) и NaOH (4 экв.) в смеси EtOH – H₂O (1 : 5). Выходы полициклических продуктов **8-10** составили от 62 до 94 %.

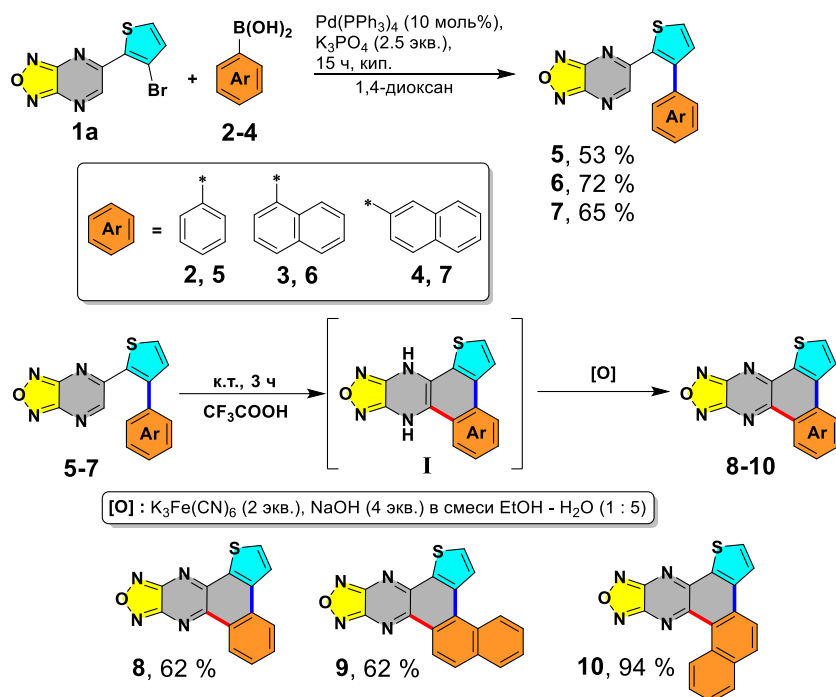


Схема 1 – Синтез соединений 2.8-2.10

В случае 5-(3-(2-нафтил)тиофен-2-ил)-[1,2,5]оксадиазоло[3,4-*b*]пиридина **7** внутримолекулярная $\text{S}_\text{N}^\text{H}$ -реакция может пройти с образованием структуры **II** или структуры **III** (Рисунок 1). Для однозначного определения направления циклизации соединения **7** и подтверждения структуры полицикла **10** был проведён рентгеноструктурного анализа (РСА). На основании данных РСА структура бензоаннелированного производного **2.10** соответствует структуре **II** (Рисунок 2).

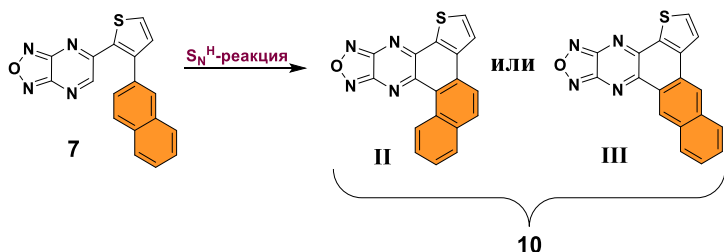


Рисунок 1 – Варианты циклизации соединения **7**

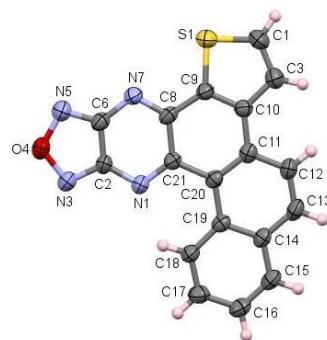


Рисунок 2 – Структура соединения **10** по данным РСА

2.2 Синтез новых конденсированных систем на основе

[1,2,5]оксадиазоло[3,4-*b*]хиноксалина с использованием комбинации

$\text{S}_\text{N}^\text{H}$ -реакций и реакции Шолля

Далее, нами был осуществлён синтез несимметричных (гет)арено-аннелированных производных [1,2,5]оксадиазоло[3,4-*b*]хиноксалина с использованием комбинации $\text{S}_\text{N}^\text{H}$ -реакции и реакции Шолля.

Исходные *орто*-ди(гет)арил-замещённых фуразанопиридина **13** и **14** были синтезированы реакцией 5-(гет)арилфуразанопиридина **1b-d** с 2-гексилтиофеном **11** или диметилловым эфиром резорцина **12** в условиях кислотного катализа. Окисление промежуточных σ^H -аддуктов **IV** происходило под действием кислорода воздуха.

Условия $\text{S}_\text{N}^\text{H}$ -реакции были оптимизированы на примере взаимодействия 5-(тиофен-3-ил)-[1,2,5]оксадиазоло[3,4-*b*]пиридина **1c** с 2-гексилтиофеном **11**. Реакция

проводилась в присутствии трифторуксусной кислоты или эфира трёхфтористого бора при комнатной температуре (Схема 2, Таблица 1). Показано, что при использовании как CF_3COOH , так и $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ выходы желаемого продукта **13b** отличаются незначительно (от 53 до 69 %). Однако при увеличении времени реакции до 48 ч и количества 2-гексилтиофена **11** до 2 экв. происходит увеличение выхода соединения **13b** до 78 % (Таблица 1, опыт 5).

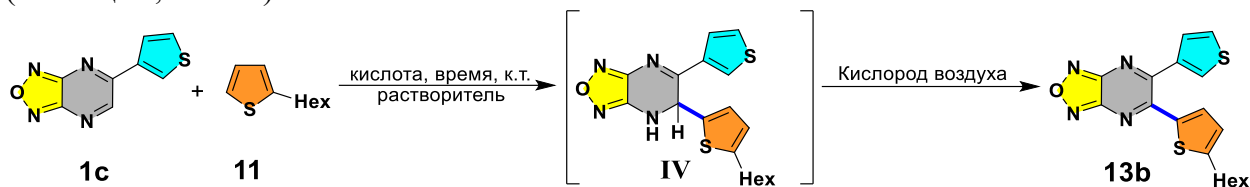


Схема 2 – $\text{S}_\text{N}^\text{H}$ -реакция 5-(тиофен-3-ил)-[1,2,5]оксадиазоло[3,4-*b*]пиридина **1c** с 2-гексилтиофеном **11**

Таблица 1 – Оптимизация условий синтеза 5-(5-гексилтиофен-2-ил)-6-(тиофен-3-ил)-[1,2,5]оксадиазоло[3,4-*b*]пиридина **13b**

Опыт	Кол-во 11 (экв.)	Кислота	Растворитель	t, ч	Выход 13b , %
1	1.2	CF_3COOH	-	1	56
2	2.0	CF_3COOH	-	1	54
3	1.2	CF_3COOH	MeCN (1 : 5)	24	53
4	1.2	$\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ (1 экв.)	MeCN	48	69
5	2.0	$\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ (1 экв.)	MeCN	48	78

Найденные условия были использованы для других фуразанопиридинов **1b-d** в реакции с 2-гексилтиофеном **11** и 1,3-диметоксибензолом **12**, что позволило получить соединения **13** и **14** лишь с умеренными выходам (30-40 %). Для повышения конверсии длительность реакции была увеличена до 96 ч, что привело к возрастанию выходов целевых *орто*-ди(гет)арил-замещённых фуразанопиридинов **13a-c** и **14a-c** от 54 до 78 % и от 65 до 67 %, соответственно (Схема 3).

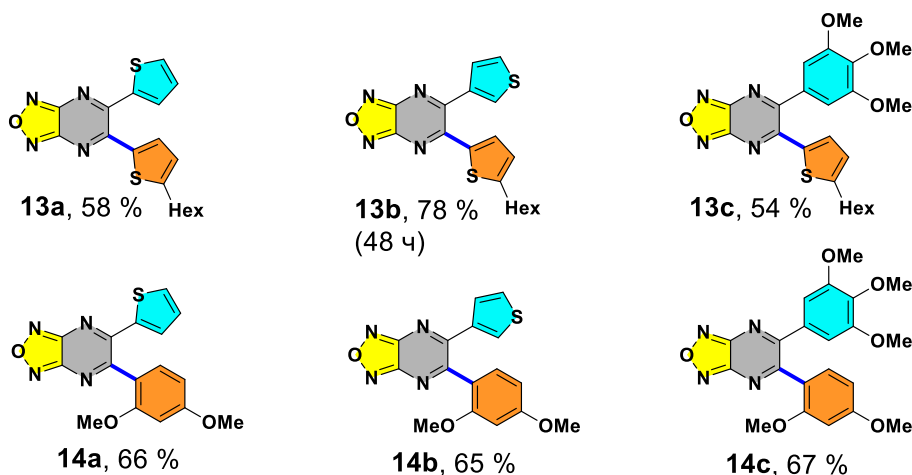
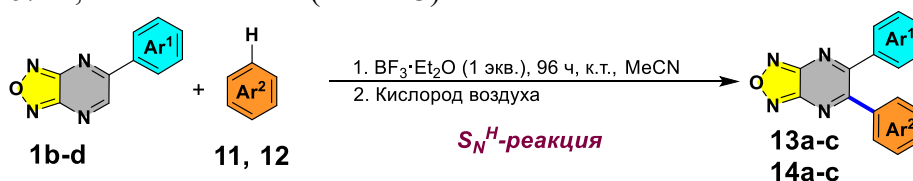


Схема 3 – Синтез *орто*-ди(гет)арил-замещённых фуразанопиридинов **13a-c** и **14a-c** в оптимизированных условиях

Далее, на основе полученных *орто*-ди(гет)арил-замещённых фуразанопиридинов **13a-c** и **14a-c** были синтезированы новые полициклические системы –

(гет)ареноаннелированные производные [1,2,5]оксадиазоло[3,4-*b*]хиноксалина **15** и **16** по реакции Шолля. Оптимизацию условий синтеза проводили на модельной реакции трансформации 5-(5-гексилтиофен-2-ил)-6-(тиофен-3-ил)-[1,2,5]-оксадиазоло[3,4-*b*]пиразина **13b** в 4-гексил-[1,2,5]оксадиазоло[3,4-*b*]дитиено[2,3-*f*:3',2'-*h*]хиноксалин **15b** (Схема 4).

Первоначально была предпринята попытка проведения этой реакции в соответствии с ранее описанной в литературе методикой с использованием 8-кратного избытка безводного FeCl₃ в сухом CHCl₃ при комнатной температуре в течение 24 ч в атмосфере аргона (Таблица 2, опыт 1). Однако целевой полицикл **15b** образовался с низким выходом (10 %).

Поэтому для повышения выхода целевого продукта **15b** была выполнена оптимизация условий данной реакции путём варьирования окислителя (хлорид железа (III), хлорид молибдена (V) или 2,3-дихлор-5,6-дициано-1,4-бензохинон (DDQ)), а также кислоты (серная, трифторуксусная или трифторметансульфокислота) (Таблица 2). Установлено, что оптимальными условиями является применение FeCl₃ (4 экв.) в присутствии CF₃COOH (1 экв.) в аэробных условиях, что позволило выделить желаемый полицикл **15b** с наилучшим выходом 80 % (Таблица 2, опыт 3).

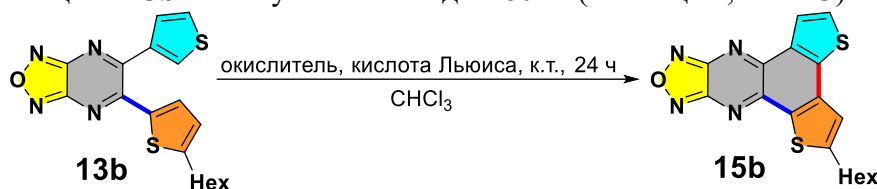


Схема 4 – Синтез 4-гексил-[1,2,5]оксадиазоло[3,4-*b*]дитиено[2,3-*f*:3',2'-*h*]хиноксалина **15b** по реакции Шолля

Таблица 2 – Оптимизация условий синтеза 4-гексил-[1,2,5]оксадиазоло[3,4-*b*]дитиено[2,3-*f*:3',2'-*h*]хиноксалина **15b**

Опыт	Окислитель	Кислота Льюиса	Выход 15b , %
1	FeCl ₃ (8 экв.)	-	10
2	FeCl ₃ (4 экв.)	H ₂ SO ₄	76
3	FeCl₃ (4 экв.)	CF₃COOH (1 экв.)	80
4	FeCl ₃ (4 экв.)	CF ₃ SO ₃ H (1 экв.)	72
5	MoCl ₅ (2.5 экв.)	-	34
6	MoCl ₅ (2.5 экв.)	H ₂ SO ₄	40
7	MoCl ₅ (2.5 экв.)	CF ₃ COOH (1 экв.)	46
8	DDQ	CF ₃ COOH (1 экв.)	0

Применение оптимизированных условий позволило получить серию замещённых [1,2,5]оксадиазоло[3,4-*b*]дитиенохиноксалинов **15a**, **15b**, бензо[*f*][1,2,5]оксадиазоло[3,4-*b*]тиено[3,2-*h*]хиноксалин **15c**, бензо[*f*][1,2,5]оксадиазоло[3,4-*b*]тиенохиноксалины **16a** и **16b** и дибензо[*f,h*][1,2,5]оксадиазоло[3,4-*b*]хиноксалин **16c** из *орто*-ди(гет)арил-замещённых фуразанопиразинов **13** и **14** с выходами от 32 до 92 % (Схема 5).

Важно отметить, что в случае реакции Шолля для соединений **14a-c**, ввиду катион-радикального механизма протекания реакции и несогласованного расположения метокси-групп в ароматическом заместителе Ar², выходы продуктов циклизации **16a-c** оказались значительно ниже, чем для продуктов циклизации **15a-c**. В случае внутримолекулярной циклизации 5-(2,4-диметоксифенил)-6-(тиофен-2-ил)-[1,2,5]оксадиазоло[3,4-*b*]пиразина **14a** образование полициклического продукта **16a** зафиксировано в спектрах ЯМР ¹H реакционных смесей с выходом ~9%, однако выделить его в аналитически чистом виде не удалось из-за большого количества побочных продуктов.

Строение полициклических систем **15** и **16** доказано данными РСА на примере 4-гексил-[1,2,5]оксадиазоло[3,4-*b*]дитиено[2,3-*f*:3',2'-*h*]хиноксалина **15b** (Рисунок 3).

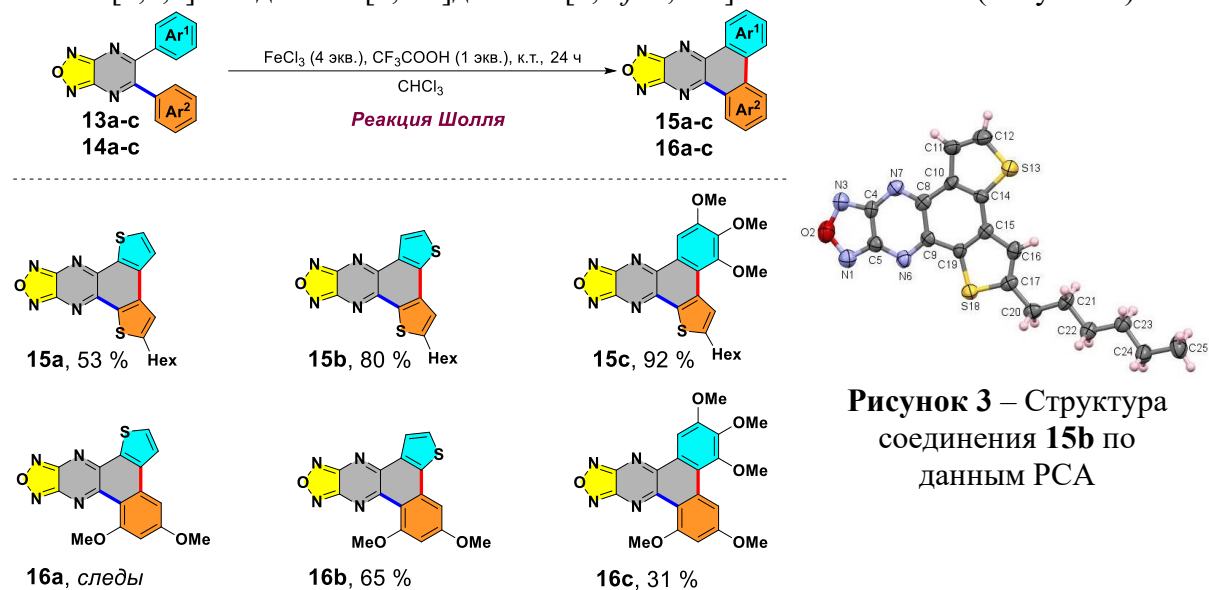
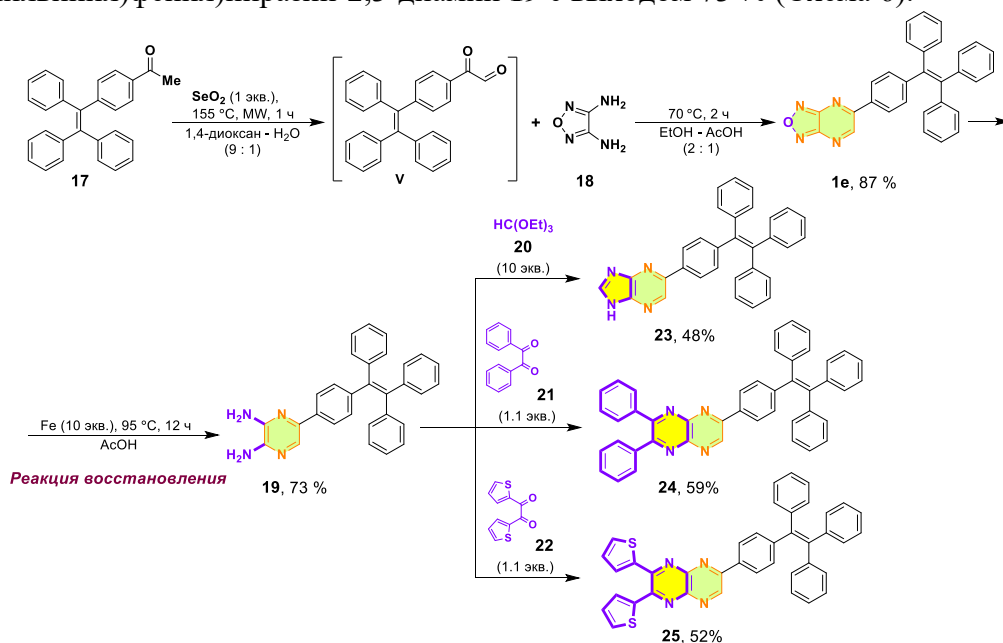


Схема 5 – Синтез полициклов **15 и **16** по реакции Шолля в оптимизированных условиях**

2.3 Восстановление фуразанового цикла в

2-этил-[1,2,5]оксадиазоло[3,4-*b*]дитиено[2,3-*f*:2',3'-*h*]хиноксалине как удобный путь получения широкого ряда конденсированных полициклических систем

Возможность восстановления фуразанового цикла продемонстрирована на примере модельной реакции восстановления 5-(4-(1,2,2-трифенилвинил)фенил)-[1,2,5]оксадиазоло[3,4-*b*]пиразина **1e**. Исходный фуразанопиразин **1e** был синтезирован с высоким выходом (87 %) в результате реакции конденсации между 3,4-диаминофуразаном **18** и замещённым глиоксалем **V**, полученным в результате окисления 1-[4-(1,2,2-трифенилвинил)фенил]этан-1-она **17** диоксидом селена по реакции Райли. Далее соединение **1e** подвергалось реакции восстановления с использованием порошка железа в уксусной кислоте. В результате чего был выделен 5-(4-(1,2,2-трифенилвинил)фенил)пиразин-2,3-диамин **19** с выходом 73 % (Схема 6).



Взаимодействие диаминопиразина **19** с избытком триэтилортоформата **20**, 1,2-дифенилэтан-1,2-дионом (бензила) **21** и 1,2-ди(тиофен-2-ил)этан-1,2-дионом **22** позволило получить соответствующие производные имидазо[4,5-*b*]- **23** и пиразино[2,3-*b*]пиразинов **24** и **25** с умеренными выходами (48-59 %) (Схема 6).

Восстановление фуразанового цикла было рассмотрено нами как удобный способ получения широкого ряда конденсированных полициклических систем.

В качестве базового соединения был выбран 2-этил-[1,2,5]оксадиазоло[3,4-*b*]дитиено[2,3-*f*:2',3'-*h*]хиноксалин **28**, полученный в соответствии с синтетической процедурой, а именно последовательностью реакций нуклеофильного ароматического замещения водорода и Шолля, описанной в разделе 2.2. 5-(Тиофен-3-ил)-[1,2,5]оксадиазоло[3,4-*b*]пиразин **1c** реагирует с 2-этилтиофеном **26** в присутствии эфира трёхфтористого бора, давая S_N^H -продукт **27** с высоким выходом. Реакция Шолля под действием $FeCl_3$ и CF_3COOH позволила осуществить C–H/C–H-сочетание двух тиофеновых заместителей в 5-(5-этилтиофен-2-ил)-6-(тиофен-3-ил)-[1,2,5]оксадиазоло[3,4-*b*]пиразине **27** с образованием целевого полицикла **28** с выходом 92 % (Схема 7).

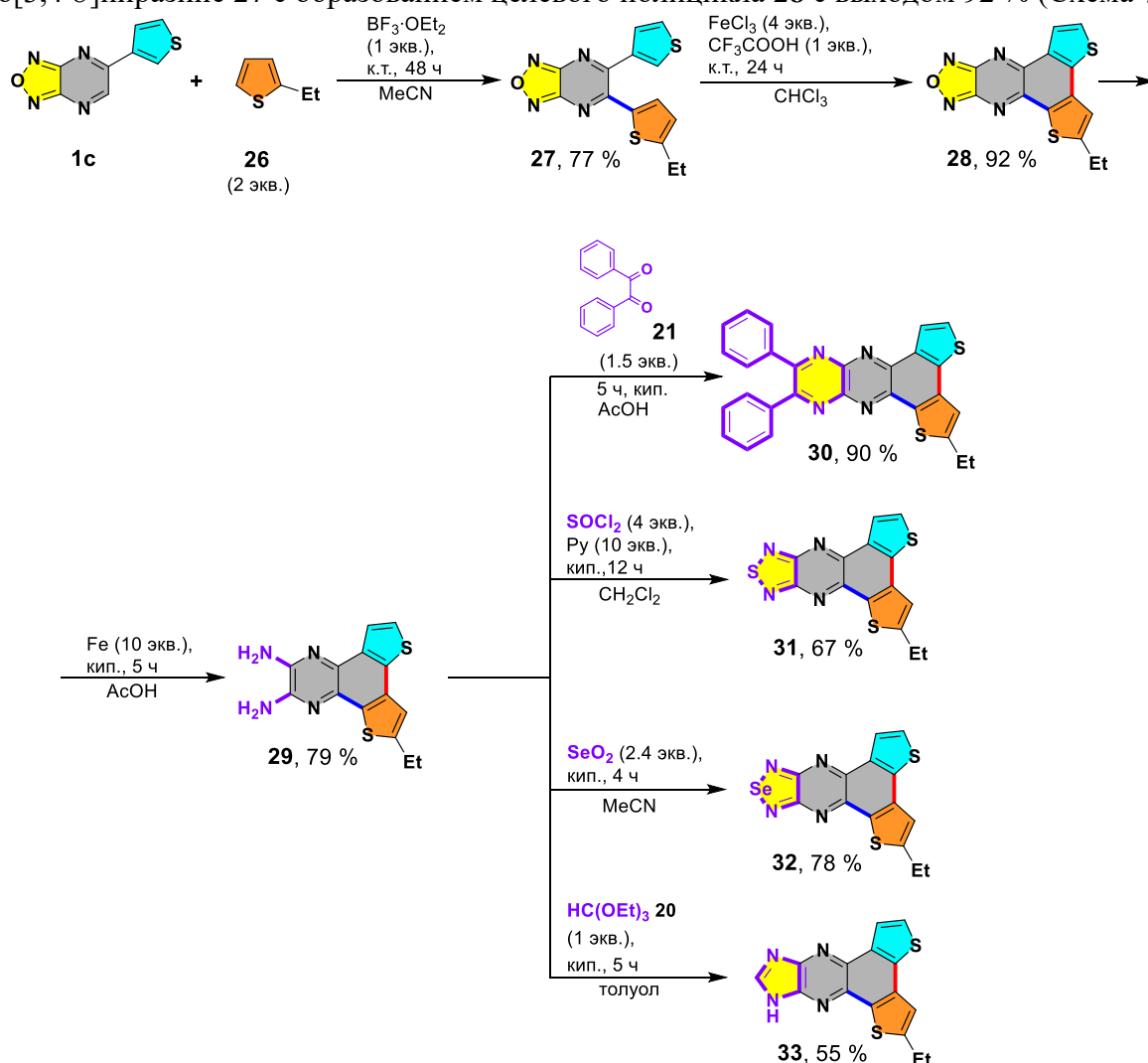


Схема 7 – Синтез конденсированных полициклических систем **30-33** путём восстановления фуразанового цикла в 2-этил-[1,2,5]оксадиазоло[3,4-*b*]дитиено[2,3-*f*:2',3'-*h*]хиноксалине **28**

Далее, восстановление фуразанового цикла в дитиено[2,3-*f*:2',3'-*h*]хиноксалине **28** выполнили в условиях модельной реакции, описанной выше. При этом происходило образование соответствующего 6-этилдитиено[2,3-*f*:2',3'-*h*]хиноксалин-2,3-диамина **29**,

который является удобным «билдинг-блоком» для создания новых полициклических систем **30-33** (Схема 7).

2-Этил-9,10-дифенилпиразино[2,3-*b*]дитиено[2,3-*f*:2',3'-*h*]хиноксалин **30** образуется с высоким выходом 90 % путём взаимодействия диамина **29** с бензилом **21** в условиях, аналогичных протеканию модельной реакции на Схеме 6.

Использование методики с добавлением избытка SOCl_2 к 2,3-диамину **29** в присутствии пиридина при $-20\text{ }^\circ\text{C}$ привело к образованию 2-этил-[1,2,5]тиадиазоло[3,4-*b*]дитиено[2,3-*f*:2',3'-*h*]хиноксалина **31**, который был выделен с выходом 67 % (Схема 7).

Взаимодействие соединения **29** с SeO_2 в MeCN позволило получить 2-этил-[1,2,5]селенадиазоло[3,4-*b*]дитиено[2,3-*f*:2',3'-*h*]хиноксалин **32** с выходом 78 % (Схема 7).

Применяя общий метод синтеза производных имидазо[*b*]пиразина, включающий реакцию 2,3-диамина **29** с триэтилортоформиатом **20** в толуоле, был синтезирован ранее неизвестный 2-этил-10*H*-имидазо[4,5-*b*]дитиено[2,3-*f*:2',3'-*h*]хиноксалин **33** с умеренным выходом (Схема 7).

В спектрах ЯМР $^1\text{H}^2$ большинства синтезированных полициклических соединений (соединения **28** и **30-32**) наблюдается интересная особенность. Протоны тиофенового фрагмента в положении С(3), которые теоретически должны проявляться в виде синглета, вместо этого наблюдаются как триплет при 7.26-7.37 м. д. Этот триплет является результатом спин-спинового взаимодействия с протонами CH_2 этильной группы, демонстрируя константы спин-спинового взаимодействия (КССВ) $J = 1.0\text{-}1.2$ Гц. С другой стороны, CH_2 -группа образует квартет дублетов при 3.08-3.14 м. д. с КССВ равными $^4J_{\text{H-H}} = 1.0\text{-}1.2$ Гц и $^3J_{\text{H-H}} = 7.5$ Гц (Рисунок 4). Примечательно, что такое же взаимодействие между CH_2 -группой и протоном в тиофеновом кольце также наблюдается в *орто*-дитиофенил-замещённом [1,2,5]оксадиазоло[3,4-*b*]-пиразине **27** и 6-этилдितिено[2,3-*f*:2',3'-*h*]хиноксалин-2,3-диамина **29**.

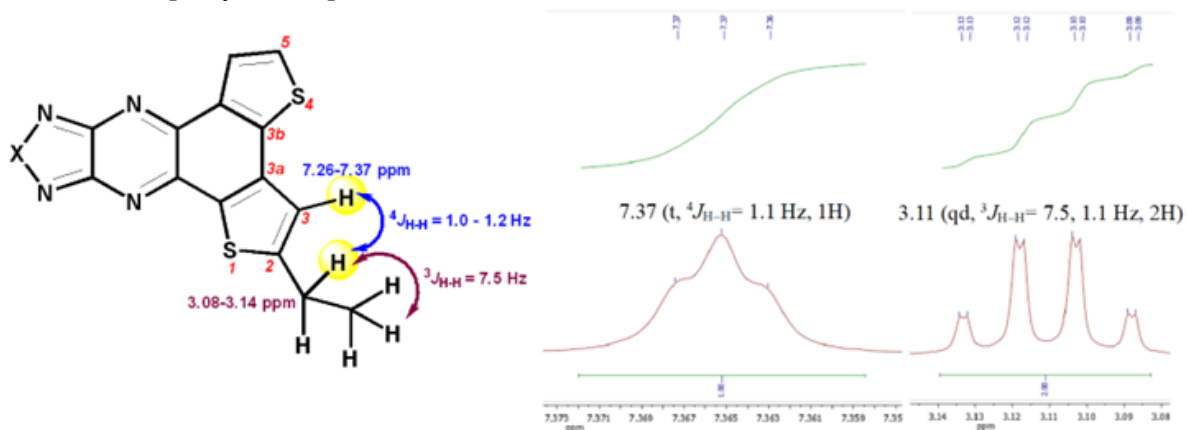


Рисунок 4 – Мультиплеты протонов в положении С(3) и CH_2 - группе в соединениях **28** и **31**, **32** (слева). Пример таких мультиплетов в ЯМР ^1H спектре полицикла **31** (справа)

Структуры соединений **28**, **31** и **32** исследованы и подтверждены с помощью данных РСА (Рисунок 5). В кристаллических упаковках полициклов **28**, **31** и **32** наблюдается π - π -стэкинг с различными ориентациями: сэндвич-ориентация, Т-образная ориентации и смещённая сэндвич-ориентация, соответственно (Рисунки 6-8). Таким образом, можно утверждать, что гетероатомы оказывают влияние на предпочтительную геометрию π - π -стэкинга.

²Спектры ЯМР зарегистрированы группой лаборатории спектральных методов исследования под руководством с.н.с., к.х.н. М. И. Кодесса (ИОС УрО РАН)

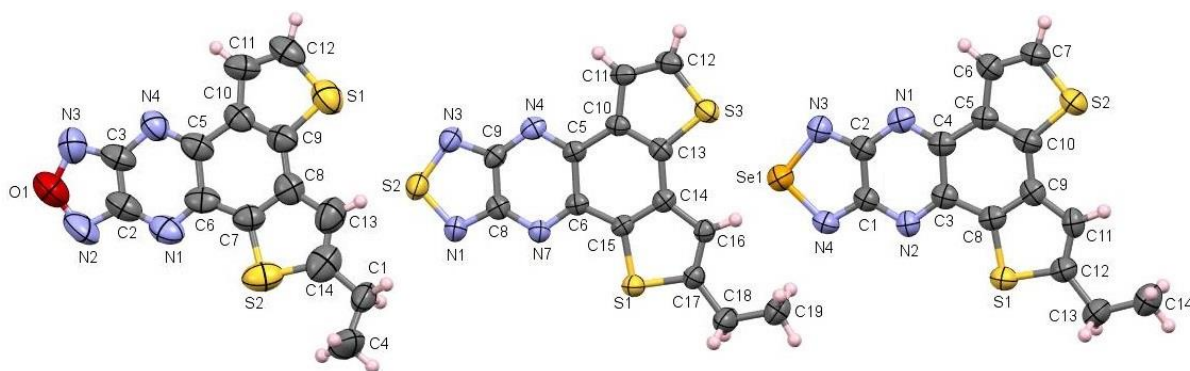


Рисунок 5 – Структуры соединений **28**, **31** и **32** по данным РСА

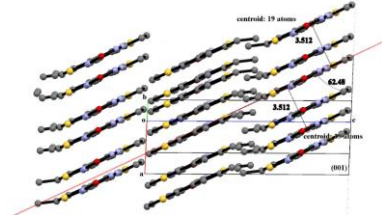


Рисунок 6 –

Кристаллическая упаковка соединения **28** по данным РСА

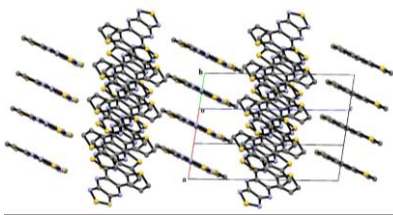


Рисунок 7 –

Кристаллическая упаковка соединения **31** по данным РСА

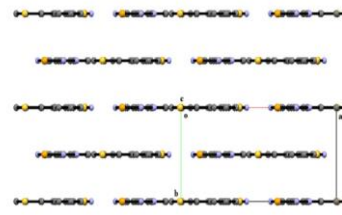


Рисунок 8 –

Кристаллическая упаковка соединения **32** по данным РСА

2.4 Фотофизические и электрохимические свойства полициклических систем на основе фуразанопиразина

Как уже отмечалось ранее в литературном обзоре, 1,4-трифенилен и его гетероаналоги представляют значительный интерес в качестве компонентов для создания органических полупроводниковых материалов. Полупроводниковые свойства в органических соединениях определяются шириной (энергией) запрещенной зоны. Энергия запрещенной зоны (E_g) обозначает разницу между энергиями высшей занятой молекулярной орбитали (ВЗМО) и низшей свободной молекулярной орбиталью (НСМО), по аналогии с валентной зоной и зоной проводимости в неорганических полупроводниках, соответственно. Традиционные неорганические полупроводники, такие как кремний, германий и GaAs, имеют низкоконтурные энергии запрещенной зоны, а именно 0.67 эВ для Ge, 1.1 эВ для Si или 1.4 эВ для GaAs. Типичные же органические полупроводники имеют значительно большие значения энергии запрещенной зоны (до 2-3 эВ).

Для экспериментального исследования оптических свойств полученных полициклических соединений были записаны спектры поглощения электромагнитного излучения в УФ и видимой областях спектра, а также их спектры флуоресценции.

Фотофизические свойства соединений на основе фуразанопиразина **8-10** и **13-16** и дитиено[2,3-*f*:2',3'-*h*]хиноксалина **28** и **30-33** изучены при комнатной температуре методами УФ/Вид спектроскопии и флуоресцентной (ФЛ) спектроскопии в CH_2Cl_2 и в твёрдом состоянии. Фотофизические исследования 2-этил-10*H*-имидазо[4,5-*b*]дитиено[2,3-*f*:2',3'-*h*]хиноксалина **33** проведены исключительно в твёрдом состоянии из-за его крайне низкой растворимости в большинстве органических растворителей.

Орто-ди(гет)арилфуразанопиразины **13a-c** и **14a-c** демонстрируют визуально наблюдаемую флуоресценцию в растворе CH_2Cl_2 , которую не удаётся количественно охарактеризовать, так как квантовые выходы флуоресценции этих соединений ниже 1.00 %.

Полициклы **8-10** представляли собой глубоко окрашенные соединения красного или коричневого цвета, а полициклы **15a-c** и **16b, 16c** – окрашенные соединения от

красного до чёрного цвета. Для всех полициклических соединений **8-10** и **15-16** зафиксирована флуоресценция в видимом диапазоне на уровне шума, с квантовыми выходами менее 1.00 %. Дополнительно была оценена оптическая ширина запрещённой зоны (E_g^{opt}) для соединений **13-16**.

Полициклические системы **28** и **30-32** в растворе CH_2Cl_2 демонстрируют слабую флуоресценцию (Φ_F до 0.02) в красном и инфракрасном (ИК) диапазонах. Изменение конденсированной гетероциклической части в соединениях **28**, **31** и **32**, приводит к значительному батохромному сдвигу спектра излучения по сравнению с соединением **30**, особенно в ближнем ИК-диапазоне для производных оксадиазола **28** и селенадиазола **32**.

Излучение соединений **28** и **30-32** в твёрдом состоянии демонстрирует батохромный сдвиг по сравнению с раствором. Полициклы **28** и **30-32** флуоресцируют в широком диапазоне (550-850 нм) в твёрдом состоянии с квантовым выходом до 0.03. Более высокий абсолютный квантовый выход флуоресценции в твёрдом состоянии для соединения **31** по сравнению с соединениями **28** и **32** можно объяснить особенностями расположения молекул внутри кристаллов. В кристаллах полициклов **28** и **32** молекулы располагаются непосредственно друг над другом (Рисунки 6 и 8), тогда как в кристаллах полицикла **31** молекулярные стопки располагаются под углом друг к другу (Рисунок 7). Известно, что сильный π - π -стэкинг может вызывать тушение излучения в твёрдом состоянии.

Результаты фотофизических исследований³ были сгруппированы и представлены в Таблице 3.

Таблица 3 – Фотофизические свойства соединений **8-10**, **13-16**, **28** и **30-33**

Соединение	Поглощение	Флуоресценция				
	λ_{abs} , нм ($\epsilon \cdot 10^3$, л·моль ⁻¹ ·см ⁻¹)	CH_2Cl_2			Твёрдое состояние	
		λ_{ex} , нм	λ_{em} , нм	Φ_F	λ_{em} , нм	Φ_F
8	285 (51.7) 295 (62.5) 370 (36.1)	-	-	<0.01	-	-
9	265 (74.8) 310 (47.5) 323 (46.7) 427 (25.7)	-	-	<0.01	-	-
10	255 (33.8) 315 (14.9) 440 (13.7)	-	-	<0.01	-	-
13a	437 (15.3) 283 (13.3) 256 (17.4)	$E_g^{opt} = 2.49$ эВ	-	<0.01	-	-
13b	427 (15.2) 292 (12.6)	$E_g^{opt} = 2.53$ эВ	-	<0.01	-	-
13c	433 (14.3) 267 (16.6)	$E_g^{opt} = 2.46$ эВ	-	<0.01	-	-

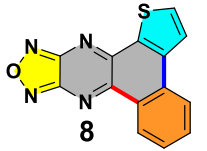
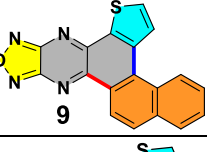
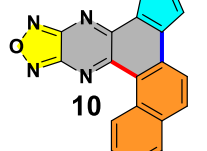
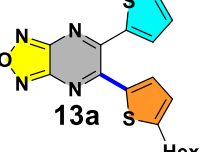
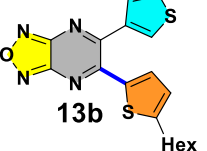
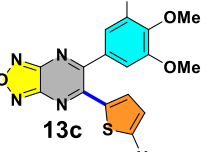
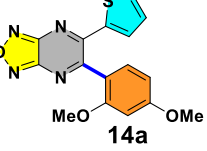
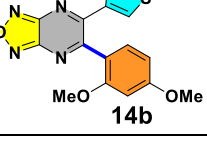
³Фотофизические свойства исследованы н.с. лаборатории спектральных методов исследования, к.х.н Е. Ф. Жилиной (ИОС УрО РАН)

Продолжение таблицы 3

Соединение	Поглощение	Флуоресценция				
	CH ₂ Cl ₂			Твёрдое состояние		
	λ_{abs} , нм ($\epsilon \cdot 10^3$, л·моль ⁻¹ ·см ⁻¹)	λ_{ex} , нм	λ_{em} , нм	Φ_{F}	λ_{em} , нм	Φ_{F}
14a	395 (11.0) 257 (16.1)	$E_{\text{g}}^{\text{opt}} = 2.58$ эВ		<0.01	-	
14b	378 (7.9) 283 (10.6)	$E_{\text{g}}^{\text{opt}} = 2.58$ эВ		<0.01	-	
14c	418 (10.3) 274 (17.4) 254 (20.8)	$E_{\text{g}}^{\text{opt}} = 2.46$ эВ		<0.01	-	
15a	458 (12.9) 438 (13.9) 279 (33.0)	$E_{\text{g}}^{\text{opt}} = 2.07$ эВ		<0.01	-	
15b	526 (2.0) 424 (12.6) 282 (24.0) 256 (23.4)	$E_{\text{g}}^{\text{opt}} = 1.91$ эВ		<0.01	-	
15c	550 (2.2) 443 (14.4) 317 (29.0) 291 (17.3) 246 (44.2)	$E_{\text{g}}^{\text{opt}} = 1.82$ эВ		<0.01	-	
16a	456 (11.4) 366 (8.7) 291 (16.7) 250 (35.6)	$E_{\text{g}}^{\text{opt}} = 2.28$ эВ		<0.01	-	
16b	456 (11.6) 256 (46.8)	$E_{\text{g}}^{\text{opt}} = 2.18$ эВ		<0.01	-	
28	423 (12.3) 281 (23.6) 255 (2.3) 230 (27.1)	288, 433, 540	740	<0.01	800	<0.01
30	456 (34.4) 312 (40.9) 248 (50.6)	313, 458	611	0.02	640	0.02
31	443 (22.4) 368 (6.1) 295 (24.9) 286 (26.5) 245 (37.1)	305, 464	695	<0.01	732	0.03
32	459 (26.3) 443 (25.2) 286 (20.0) 249 (31.8)	460	730	<0.01	733	<0.01
33		-			650	<0.01

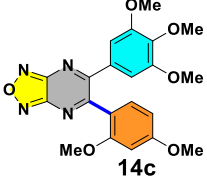
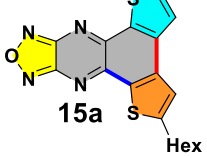
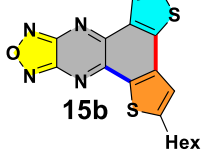
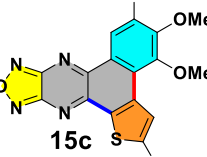
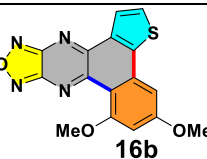
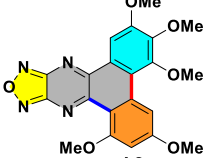
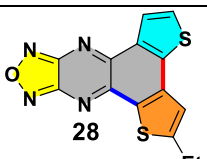
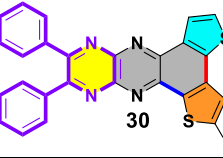
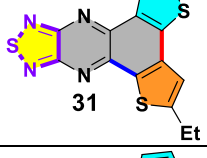
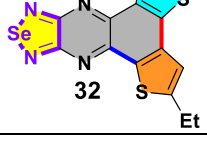
Электрохимическое поведение⁴ синтезированных соединений **8-10**, **13-16**, **28** и **30-32** изучено методом циклической вольтамперометрии (ЦВА). Измеренные потенциалы начала окисления ($E_{\text{onset}}^{\text{Ox}}$) и начала восстановления ($E_{\text{onset}}^{\text{Red}}$) полициклических систем **8-10**, **13-16**, **28** и **30-32** представлены в Таблице 4. Энергии граничных молекулярных орбиталей (ВЗМО и НСМО), а также электрохимической ширины запрещенной зоны ($E_g^{\text{el}} = E_{\text{onset}}^{\text{Ox}} - E_{\text{onset}}^{\text{Red}}$) для рассматриваемых соединений рассчитаны на основе потенциалов начала окисления и восстановления.

Таблица 4 – Электрохимические свойства соединений **8-10**, **13-16**, **28** и **30-32**

Соединение	$E_{\text{onset}}^{\text{Ox}}$, В	$E_{\text{onset}}^{\text{Red}}$, В	ЕВЗМО, эВ	ЕНСМО, эВ	E_g^{el} , эВ
 8	1.05	-0.20	-5.49	-4.24	1.25
 9	-	-0.15	-	-4.29	-
 10	-	-0.18	-	-4.26	-
 13a	1.35	-1.04	-6.45	-4.06	2.39
 13b	1.26	-1.08	-6.36	-4.02	2.34
 13c	1.04	-1.09	-6.14	-4.01	2.13
 14a	1.17	-1.12	-6.27	-3.98	2.29
 14b	1.16	-1.16	-6.26	-3.94	2.32

⁴Электрохимические свойства исследованы н.с. лаборатории гетероциклических соединений, к.х.н Д. А. Газизовым (ИОС УрО РАН) и группой под руководством заведующей кафедры аналитической химии, д.х.н. А. Н. Козициной (ХТИ УрФУ)

Продолжение таблицы 5

Соединение	$E_{\text{onset}}^{\text{Ox}}, \text{В}$	$E_{\text{onset}}^{\text{Red}}, \text{В}$	ЕВЗМО, эВ	ЕНСМО, эВ	$E_g^{\text{el}}, \text{эВ}$
 14c	0.99	-1.17	-6.09	-3.93	2.15
 15a	1.40	-0.79	-6.50	-4.31	2.19
 15b	1.28	-0.83	-6.38	-4.27	2.11
 15c	1.10	-0.87	-6.20	-4.23	1.97
 16b	1.20	-0.99	-6.30	-4.11	2.19
 16c	1.06	-1.00	-6.16	-4.10	2.06
 28	1.28	-0.78	-6.38	-4.32	2.06
 30	1.11	-1.17	-6.21	-3.93	2.28
 31	1.17	-0.97	-6.27	-4.13	2.14
 32	1.12	-0.88	-6.22	-4.22	2.00

Энергии граничных молекулярных орбиталей (**ВЗМО** и **НСМО**) и энергетической щели (E_g^{el}) являются важными критериями, влияющими на электронные и проводящие свойства материалов. Существуют данные о прямой корреляции между типами носителей заряда в органических тонкопленочных транзисторах (OTFTs) и экспериментально оценёнными уровнями граничных молекулярных орбиталей. Показано, что материалы с $НСМО < -3.15$ эВ и $ВЗМО < -5.60$ эВ демонстрируют полупроводниковые свойства *n*-типа, что объясняется высокими барьерами для инжекции дырок.

Поэтому на основании данных об энергиях ВЗМО и НСМО синтезированные полициклические системы **8**, **13-16**, **28** и **30-32** можно отнести к узкозонным (1.25-2.39 эВ) органическим полупроводникам *n*-типа, энергии граничных орбиталей которого сопоставимы с коммерчески доступными полупроводниками *n*-типа, такими как фуллерен- C_{60} , диангидрид перилен-3,4,9,10-тетракарбоновой кислоты (**PTCDA**) и метиловый эфир [6,6]-фенил- C_{61} -масляной кислоты (**PCBM**) (Рисунки 9-11).

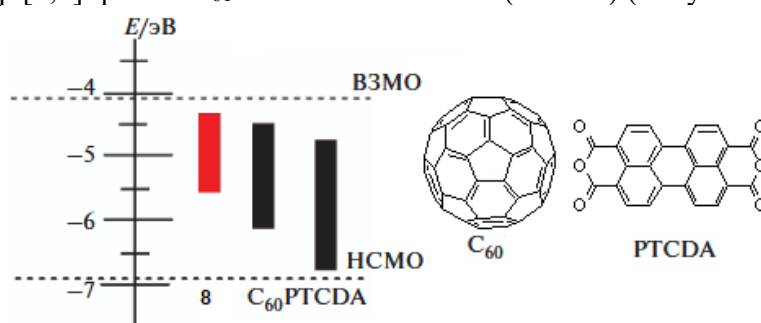


Рисунок 9 – Диаграмма энергетических уровней полицикла **8** (красный) и известных органических полупроводниковых материалов *n*-типа C_{60} и **PTCDA** (черные)

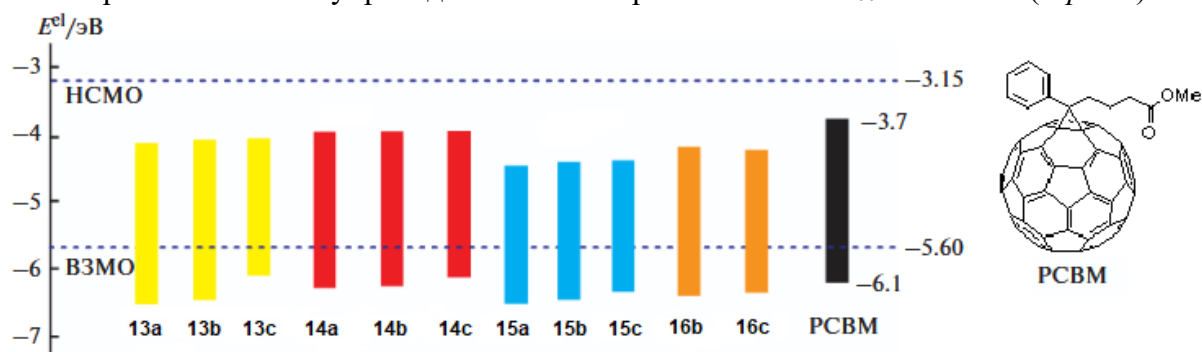


Рисунок 10 – Диаграмма энергетических уровней (ВЗМО и НСМО) полициклических систем **13а-с** (жёлтый), **14а-с** (красный), **15а-с** (голубой), **16b** и **16c** (оранжевый) и известного органического полупроводникового материала *n*-типа **PCBM** (черный)

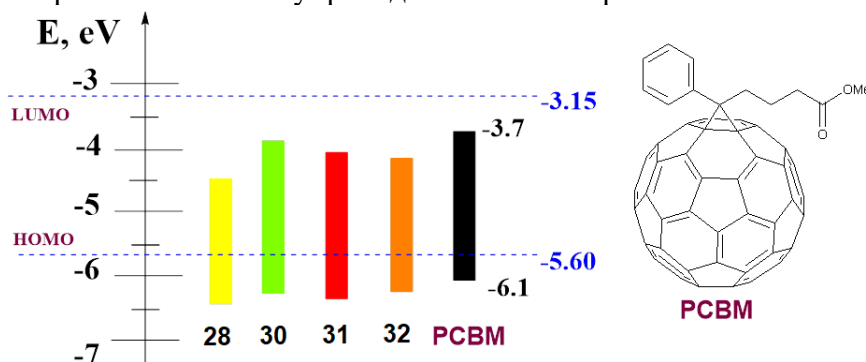


Рисунок 10 – Диаграмма энергетических уровней (ВЗМО и НСМО) полициклических систем **28** (жёлтый), **30** (зелёный), **31** (красный), **32** (оранжевый) и известного органического полупроводникового материала *n*-типа **PCBM** (черный)

2.5 Фотофизические и сенсорные свойства производных имидазо[4,5-*b*]- и пиазино[2,3-*b*]пиазинов

Фотофизические свойства⁵ фуразанопиазина **1e**, имидазо[4,5-*b*]- **23** и пиазино[2,3-*b*]пиазинов **24** и **25** были исследованы при комнатной температуре методами УФ/Вид спектроскопии и ФЛ спектроскопии в растворе MeCN и твёрдом состоянии (Таблица 6).

Таблица 6 – Фотофизические свойства соединений **1e** и **23-25**

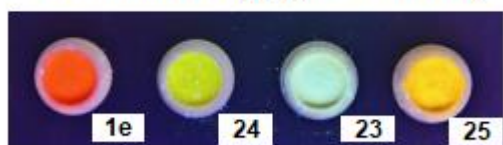
Соединение	Поглощение	Флуоресценция					
	MeCN			Твёрдое состояние			
	λ_{abs} , нм ($\epsilon \cdot 10^3$, л·моль ⁻¹ ·см ⁻¹)	λ_{ex} , нм	λ_{em} , нм	Φ_F^a	λ_{ex} , нм	λ_{em} , нм	Φ_F^a
1e	237 (25.8) 408 (11.3)	-			560	660	0.06
23	244 (25.1) 344 (27.1)	-			386	510	0.02
24	231 (46.8) 292 (27.4) 405 (34.8)	293, 408	730	<0.01	470	565	<0.01
25	238 (34.7) 281 (30.1) 442 (34.3)	290, 445	760	<0.01	510	580	0.03

Соединения **1e** и **23** демонстрируют отсутствие флуоресценции в растворе MeCN, что является типичным явлением для пуш-пульных систем на основе производных фуразанопиазина и их аналогов. Максимумы излучения смещены в ИК-диапазон и не были зафиксированы из-за сильного электроноакцепторного характера фуразанопиазинового цикла в полярных растворителях.

При дневном свете



При облучении ручной УФ-лампой ($\lambda_{em} = 366$ нм)



В тоже время пиазино[2,3-*b*]пиазины **24** и **25** слабо флуоресцируют в растре MeCN ($\Phi_F < 0.01$) в ИК-диапазоне при максимумах излучения 730 и 760 нм соответственно. Наблюдается батохромный сдвиг полос поглощения и излучения соединения **25** относительно полос соединения **24**, что объясняется усилением электронодонорных свойств заместителей в пиазино[2,3-*b*]пиазине **25**.

Соединения **1e** и **23-25** в твёрдом состоянии флуоресцируют в широком диапазоне 500-660 нм с квантовым выходом до 0.06. Гетероциклы **1e** и **23-25** представляют собой порошки от светло-белого (соединение **23**) до красного (соединение **1e**) цвета при дневном свете. В тоже время, при облучении УФ-лампой ($\lambda_{em} = 366$ нм) те же порошки демонстрируют интенсивное излучение от синего (соединение **23**) до ярко-красного (соединение **1e**). Для излучения наблюдался гипсохромный сдвиг в том же порядке, что и в растворах.

⁵Фотофизические свойства исследованы н.с. лаборатории спектральных методов исследования, к.х.н Е. Ф. Жилиной (ИОС УрО РАН)

Наличие флуоресценции в твёрдом состоянии и ее практически полное отсутствие в растворе MeCN позволило сделать предположение о наличии у полученных продуктов **1e** и **23-25** агрегационно-индуцированной эмиссии⁶ (АИЕ-свойств). Действительно, для пиразино[2,3-*b*]пиразинов **24** и **25** было установлено наличие АИЕ-свойств (Рисунки 11 и 12).

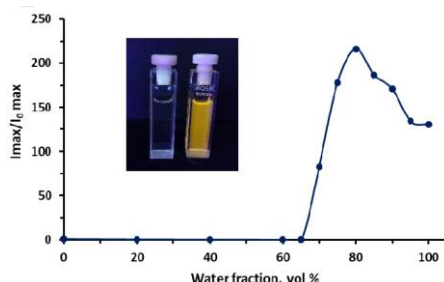


Рисунок 11 – График зависимости I/I_0 от состава смеси MeCN – H₂O для соединения **24** при $\lambda = 580$ нм.

Фотография соединения **24** (10 мкМ) в растворе MeCN и в смеси MeCN – H₂O ($f_w = 80$ %) под УФ-излучением (365 нм)

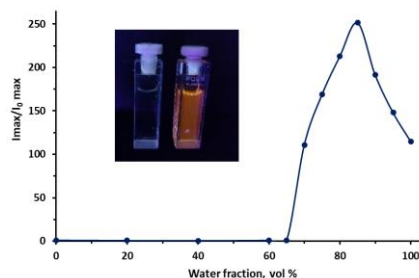


Рисунок 12 – График зависимости I/I_0 от состава смеси MeCN – H₂O для соединения **25** при $\lambda = 590$ нм.

Фотография соединения **25** (10 мкМ) в растворе MeCN и в смеси MeCN – H₂O ($f_w = 85$ %) под УФ-излучением (365 нм)

Гетероциклы **24** и **25** демонстрируют очень слабые пики излучения в чистом MeCN, однако при увеличении фракции воды от 65 до 85 % происходит резкое возрастание интенсивности излучения. Интенсивность флуоресценции демонстрирует тенденцию к увеличению до 250 раз при $f_w = 85$ % для соединения **25**, а также появление новых максимумов при 580 и 590 нм для пиразино[2,3-*b*]пиразинов **24** и **25** соответственно. Абсолютные квантовые выходы составили 0.15 и 0.14 для агрегатов **24** и **25** соответственно, что значительно выше, чем для тех же веществ в твёрдом состоянии (Таблица 6).

Наличие агрегационно-индуцированной эмиссии у флуорофоров **24** и **25** побудило нас исследовать возможность их применение в качестве хемосенсоров⁷ на нитроароматические соединения (нитробензол (NB), 2,4-динитротолуол (DNT), 2,4,6-тринитротолуол (TNT), 2,4,6-тринитрофенол (PA)) (Рисунок 13) в водной среде.

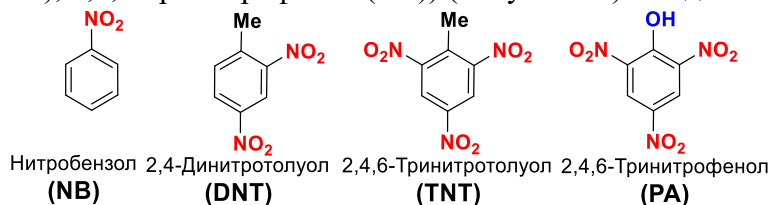


Рисунок 13 – Структуры нитроароматических аналитов

Чувствительность флуорофоров **24** и **25** к нитроароматическим аналитам оценивается методом флуоресцентного титрования в смеси MeCN – H₂O. Показано, что оба флуорофора **24** и **25** могут выступать в качестве чувствительных сенсоров на нитроароматических соединений в соответствующих смесях MeCN – H₂O (Рисунок 14).

Эффективность тушения флуоресценции количественно оценивалась константой Штерна-Фольмера (K_{sv}), которая, в целом, имеет линейную зависимость тушения в диапазоне низких концентраций NB, DNT, TNT и PA.

⁶АИЕ-свойства исследованы н.с. лаборатории спектральных методов исследования, к.х.н Е. Ф. Жилиной (ИОС УрО РАН)

⁷Сенсорные свойства исследованы н.с. лаборатории спектральных методов исследования, к.х.н Е. Ф. Жилиной (ИОС УрО РАН)

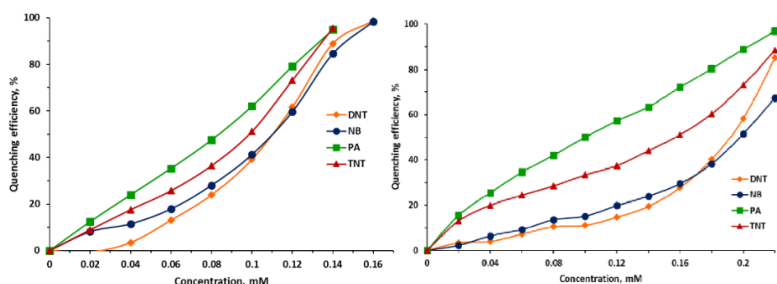


Рисунок 14 – Графики зависимости эффективности тушения флуоресценции флуорофоров **24** (слева) и **25** (справа) в зависимости от концентрации **NB**, **DNT**, **TNT** и **PA** в мМ-диапазоне.

Уравнение Штерна-Фольмера: $I_0/I = 1 + K_{SV} \times [Q]$, где I_0 и I – интенсивности флуоресценции в отсутствие и присутствии тушителя, $[Q]$ – концентрация тушителя. Значения пределов обнаружения (DL) установлено по уравнению $DL = 3\sigma/k$, где σ – стандартное отклонение интенсивности флуорофора в отсутствие аналита, k – наклон калибровочной кривой. Полученные данные K_{SV} и DL флуорофоров **24** и **25** приведены в Таблице 7.

Таблица 7 – Значения констант Штерна-Фольмера и пределов обнаружения нитроаналитов для флуорофоров **24** и **25** в смеси MeCN – H₂O

Соединение	$K_{sv}, M^{-1} (DL \cdot 10^{-6}, \text{моль} \cdot \text{л}^{-1})$			
	NB	DNT	TNT	PA
24	7800 (4.91)	5400 (4.49)	2000 (3.66)	3600 (1.15)
25	9000 (1.72)	5200 (5.89)	1400 (4.81)	1800 (9.66)

Важными критериями хемосенсоров является не только высокая чувствительность, но и хорошая селективность к выбранным анализам. На примере флуорофора **24**, проявившего наибольшую чувствительность к нитроароамитическим соединениям, была проведена оценка его селективности по отношению к **TNT** в присутствии различных катионов металлов в H₂O и некоторых возможных мешающих факторов, наличие которых возможно при детектировании реальных объектов: толуол, фенол, *орто*- и *пара*-нитрофенол и бензойная кислота. Мешающие факторы не оказывают влияния на интенсивность излучения флуорофора **24** и на его тушение при добавлении **TNT** (Рисунок 15). Таким образом, пиазино[2,3-*b*]пиазин **24** можно рассматривать как высокоселективный хемосенсор для обнаружения **TNT** в водной среде в присутствии катионов металлов и ароматических примесей.

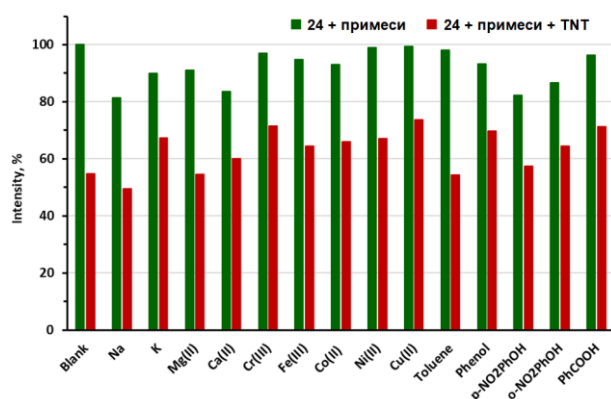


Рисунок 15 – Сравнительная гистограмма интенсивности флуоресценции флуорофора **24** в присутствии мешающих факторов (флуоресцентное излучение при 580 нм). Зелёные столбцы – интенсивность излучения флуорофора **24** с добавлением мешающих факторов; красные столбцы – последовательное добавление **TNT** в растворы флуорофора **24**, содержащие мешающие факторы

Создание сенсоров на фильтровальной бумаге для быстрого визуального обнаружения TNT является как важной, так и привлекательной задачей. Нами был предложен такой сенсор для обнаружения TNT. Фильтровальную бумагу погружали в растворы соединения **24** в MeCN ($2 \cdot 10^{-4}$ М), после чего ее высушивали. Полученный сенсор с нанесенным флуорофором **24** демонстрирует яркую бело-жёлтую флуоресценцию при УФ-облучении с длиной волны 365 нм. Однако сенсор перестаёт излучать (возникает тёмное пятно) при добавлении капли раствора TNT в MeCN (Рисунок 16). Данный процесс является достаточно быстрым, чувствительным и видимым невооруженным глазом. Предел визуального обнаружения тротила невооруженным глазом составил $1 \cdot 10^{-9}$ М.

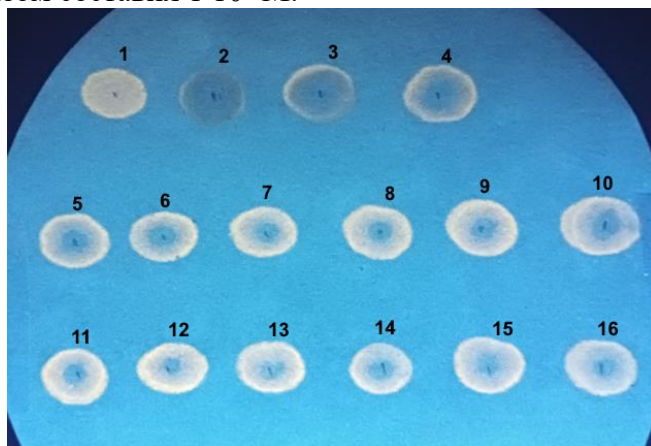


Рисунок 16 – Обнаружение различных концентарций TNT на сенсоре из фильтровальной бумаге с нанесенным твёрдом состоянии флуорофора **24** при УФ-облучении ($\lambda = 365$ нм): **1** – чистый **2.24**; **2** – $1 \cdot 10^{-2}$; **3** – $5 \cdot 10^{-3}$; **4** – $1 \cdot 10^{-3}$; **5** – $5 \cdot 10^{-4}$; **6** – $1 \cdot 10^{-4}$; **7** – $5 \cdot 10^{-5}$; **8** – $1 \cdot 10^{-5}$; **9** – $5 \cdot 10^{-6}$; **10** – $1 \cdot 10^{-6}$; **11** – $5 \cdot 10^{-7}$; **12** – $1 \cdot 10^{-7}$; **13** – $5 \cdot 10^{-8}$; **14** – $1 \cdot 10^{-8}$; **15** – $5 \cdot 10^{-9}$; **16** – $1 \cdot 10^{-9}$ М

Полученные результаты демонстрируют возможность практического применения пиазино[2,3-*b*]пиазина **24** для мгновенного детектирования следов TNT в растворах в полевых условиях с использованием тушениях флуоресценции.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Впервые показано, что комбинации реакций нуклеофильного ароматического замещения водорода и кросс-сочетания по Шоллю является удобным методом синтеза труднодоступных полициклических систем на основе [1,2,5]оксадиазоло[3,4-*b*]хиноксалинового остова.

2. Разработан двухстадийный метод синтеза ранее неизвестных производных бензо[*f*][1,2,5]халькогенодиазоло[3,4-*b*]тиено[3,2-*h*]хиноксалина и их бензоаннелированных аналогов путем последовательного использования реакций кросс-сочетания по Сузуки и внутримолекулярной циклизации посредством реакции нуклеофильного ароматического замещения водорода.

3. Осуществлён синтез новых имидазо[4,5-*b*]- и пиазино[2,3-*b*]пиазинов путём восстановления [1,2,5]оксадиазольного цикла в тетрафенилэтилензамещённом [1,2,5]оксадиазоло[3,4-*b*]пиазине. Найденные реакционные условия использованы для получения ряда неописанных в литературе конденсированных систем на основе [1,2,5]оксадиазоло[3,4-*b*]дитиено[2,3-*f*:2',3'-*h*]хиноксалина: производных [1,2,5]оксадиазоло[3,4-*b*]дитиено[2,3-*f*:2',3'-*h*]хиноксалина, пиазино[2,3-*b*]дитиено[2,3-*f*:2',3'-*h*]хиноксалина, [1,2,5]тиадиазоло[3,4-*b*]дитиено[2,3-*f*:2',3'-*h*]хиноксалина, [1,2,5]селенадиазоло[3,4-*b*]дитиено[2,3-*f*:2',3'-*h*]хиноксалина и 10*H*-имидазо[4,5-*b*]дитиено[2,3-*f*:2',3'-*h*]хиноксалина.

4. Проведена оценка использования полученных полициклических систем в качестве потенциальных органических полупроводников. На основании электрохимических и фотофизических исследований установлено, что данные соединения можно рассматривать в качестве потенциальных узкозонных (от 1.25 до 2.39 эВ) органических полупроводников *n*-типа.

5. Показано, что производные тетрафенилэтилензамещенных пиразино[2,3-*b*]пиразинов обладают агрегационно-индуцированной эмиссией и могут быть использованы в качестве селективных хемосенсоров для эффективного обнаружения нитроароматических соединений в наномолярном диапазоне концентраций в водных растворах.

Перспективы дальнейшей разработки темы. Разработанные методы синтеза конденсированных производных 1,4-диазатрифениленов и их гетероаналогов имеют общий характер. В силу своей универсальности и эффективности созданные методики могут быть применены для получения рядов как новых, так и ранее известных гетероциклических соединений с минимальным количеством химических стадий. Сочетание методологии нуклеофильного ароматического замещения водорода (в разнообразных комбинациях) с катализируемыми переходными металлами методами построения C–C-связей по Сузуки или Шоллю, а также с реакцией восстановления с последующим аннелированием азольного или азинового циклов, может осуществляться как в межмолекулярном, так и внутримолекулярном вариантах. Предложенные синтетические подходы могут быть использованы для дизайна и наработки широкого ряда конденсированных полициклических систем с целью создания на их основе ранее недоступных функциональных производных, представляющих интерес в качестве новых полупроводниковых и сенсорных материалов.

Основное содержание работы изложено в следующих публикациях:

Статьи, опубликованные в рецензируемых научных журналах и изданиях, определенных ВАК РФ и Аттестационным советом УрФУ:

1. Квашнин, Ю. А. Синтез новых полициклических систем на основе [1,2,5]халькогенодиазоло-[3,4-*b*]тиено[3,2-*h*]хиноксалинов / Ю. А. Квашнин, **Е. М. Крынина**, М. В. Медведева, Т. С. Свалова, А. Н. Козицина, О. С. Ельцов, Г. Л. Русинов, Е. В. Вербицкий, В. Н. Чарушин // Известия Академии наук. Серия химическая. – 2023. – Т. 72. – № 4. – С. 939–947. (0.73 п.л./0.08 п.л.) [Kvashnin, Yu. A. Synthesis of New Polycyclic Systems Based on [1,2,5]Chalcogenodiazolo[3,4-*b*]thieno[3,2-*h*]quinoxalines / Yu. A. Kvashnin, **E. M. Krynina**, M. V. Medvedeva, T. S. Svalova, A. N. Kozitsina, O. S. Eltsov, G. L. Rusinov, E. V. Verbitskiy, V. N. Charushin // Rus. Chem. Bull. – 2023. – Vol. 72. – N 4. – P. 939–947. (0.73 п.л./0.08 п.л.)] (Scopus, Web of Science)

2. **Крынина, Е. М.** Двухстадийный синтез новых конденсированных систем на основе [1,2,5]оксадизоло[3,4-*b*]хиноксалина комбинацией реакций Шолля и нуклеофильного ароматического замещения водорода (S_N^H) / **Е. М. Крынина**, Ю. А. Квашнин, Д. А. Газизов, М. И. Кодесс, М. А. Ежикова, Г. Л. Русинов, Е. В. Вербицкий, В. Н. Чарушин // Известия Академии наук. Серия химическая. – 2024. – Т. 73. – № 6. – С. 1647–1658. (0.99 п.л./0.12 п.л.) [**Krynina, E. M.** Two-step Synthesis of New Fused Systems Based on [1,2,5]Oxadiazolo[3,4-*b*]quinoxaline by a Combination of the Scholl Reaction and Nucleophilic Aromatic Substitution of Hydrogen (S_N^H) / **E. M. Krynina**, Yu. A. Kvashnin, D. A. Gazizov, M. I. Kodess, M. A. Ezhikova, G. L. Rusinov, E. V. Verbitskiy, V. N. Charushin // Rus. Chem. Bull. – 2024. – Vol. 73. – N 6. – P. 1647–1658. (0.99 п.л./0.12 п.л.)] (Scopus, Web of Science)

3. Kvashnin, Yu. A. Conversion of Tetraphenylethylene-Substituted Oxadiazolo[3,4-*b*]pyrazines into the Corresponding Imidazo[4,5-*b*]- and Pyrazino[2,3-*b*]pyrazines, as Chemosensors for the Selective Detection of Nitroaromatics in Aqueous Media / Yu. A. Kvashnin, E. F. Zhilina, A. I. Dubovik, D. A. Gazizov, A. V. Mekhaev, **E. M. Krynina**, G. L. Rusinov, E. V. Verbitskiy,

V. N. Charushin // *Dyes and Pigments*. – 2024. – Vol. 228. – P. 112253. (1.15 п.л./0.13 п.л.) (Scopus, Web of Science)

4. **Крынина, Е. М.** [1,2,5]Oxadiazolo[3,4-*b*]dithieno[2,3-*f*:2',3'-*h*]quinoxaline as a Versatile Scaffold for the Construction of Various Polycyclic Systems as Potential Organic Semiconductors / **Е. М. Крынина**, Yu. A. Kvashnin, E. F. Zhilina, D. A. Gazizov, P. A. Slepukhin, G. L. Rusinov, E. V. Verbitskiy, V. N. Charushin // *Chemistry*. – 2025. – Vol. 7. – Iss. 5. – P. 158. (1.18 п.л./0.15 п.л.) (Scopus, Web of Science)

Другие публикации

5. **Крынина, Е. М.** Синтез новых полициклических соединений на основе [1,2,5]халькогенодиазоло[3,4-*b*]хиноксалинов / **Е. М. Крынина**, Ю. А. Квашнин, Г. Л. Русинов, Е. В. Вербицкий // Проблемы теоретической и экспериментальной химии: тез. докл. XXXIII Рос. молодеж. науч. конф. с международ. участием, посвящ. 100-летию со дня рожд. проф. В. Ф. Барковского, Екатеринбург, 24–27 апр. 2023 г. – 2023. – С. 440. (0.03 п.л./0.01 п.л.)

6. **Крынина, Е. М.** Синтез новых полициклических соединений на основе фуразано[3,4-*b*]хиноксалинов / **Е. М. Крынина**, Ю. А. Квашнин, Г. Л. Русинов, Е. В. Вербицкий // Проблемы теоретической и экспериментальной химии: тез. докл. XXXIV Рос. молодеж. науч. конф. с международ. участием, посвящ. 190-летию со дня рожд. Д. И. Менделеева, Екатеринбург, 23–26 апр. 2024 г. – 2024. – С. 365. (0.04 п.л./0.01 п.л.)

7. **Крынина, Е. М.** Синтез новых конденсированных систем на основе [1,2,5]оксадиазоло[3,4-*b*]хиноксалина, 10*H*-имидазо[4,5-*b*]хиноксалина, [1,2,5]халькогенодиазо[3,4-*b*]хиноксалина, [1,2,3]триазо[4,5-*b*]хиноксалина, пиразино[2,3-*b*]хиноксалина / **Е. М. Крынина**, Ю. А. Квашнин, Г. Л. Русинов, Е. В. Вербицкий // Современные синтетические методологии для создания лекарственных препаратов и функциональных материалов (MOSM 2024): сборник тезисов VIII Международной конференции – 2024. – С. R-79. (0.04 п.л./0.01 п.л.)

8. **Крынина, Е. М.** Расширение ряда конденсированных систем дитиено[2,3-*f*:2',3'-*h*]хиноксалинов и изучение границ применимости S_N^H -реакции пиразинопипразинов / **Е. М. Крынина**, Ю. А. Квашнин, Г. Л. Русинов, Е. В. Вербицкий // Проблемы теоретической и экспериментальной химии: тез. докл. XXXV Рос. молодеж. науч. конф. с международ. участием, посвящ. 165-летию со дня рожд. Н. С. Курнакова, Екатеринбург, 22–25 апр. 2025 г. – 2025. – С. 430. (0.03 п.л./0.01 п.л.)

9. **Крынина, Е. М.** Синтез новых полициклических систем на основе 5-(гет)арил[1,2,5]оксадиазоло[3,4-*b*]пиразина / **Е. М. Крынина**, Ю. А. Квашнин, Г. Л. Русинов, Е. В. Вербицкий // Проблемы теоретической и экспериментальной химии: тез. докл. XXXVI Рос. молодеж. науч. конф. с международ. участием, посвящ. 120-летию со дня рожд. С. В. Карпачёва, Екатеринбург, 21–24 апр. 2026 г. – 2026. – С. 315. (0.04 п.л./0.01 п.л.)