

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ФЛУОРЕСЦЕНТНЫХ СВОЙСТВ НОВЫХ ЛЮМИНОФОРОВ НА ОСНОВЕ ПРОИЗВОДНЫХ 8-ГИДРОКСИХИНОЛИНОВ ДЛЯ ОРГАНИЧЕСКИХ СВЕТОИЗЛУЧАЮЩИХ ДИОДОВ OLED

Д.А. Светличный, И.Е. Михайлов

Аннотация. Конденсацией 2-метилхинолина с *n*-октилоксибензальдегидом в уксусном ангидриде синтезированы 2-(4-(октилокси)-стирил)-8-гидроксихинолин, а также его метильное, ацильное, бензильное и дансильное производные. При тозилровании 2-стирил-8-гидроксихинолина получено его *n*-толуолсульфонилоксипроизводное. Все полученные соединения люминесцируют в желто-зеленой области видимого спектра ($\lambda_{\text{max}}^{\text{фл}} = 510\text{--}590$ нм), однако высоким квантовым выходом люминесценции обладают только тозилные производные 2-стирил-8-гидроксихинолина ($\varphi = 0,17\text{--}0,20$).

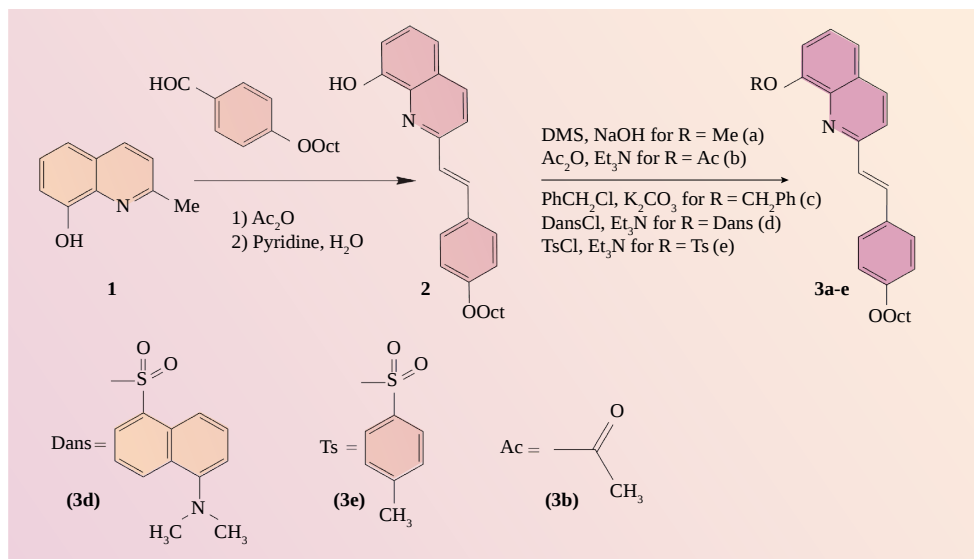
Ключевые слова: 2-стирил-8-гидроксихинолин, спектры поглощения и люминесценции, квантовый выход люминесценции, органические люминофоры.

8-Гидроксихинолин и его производные являются универсальными лигандами с широким спектром практического использования [Jiang et al., 2004]. Они образуют стабильные комплексы с большинством металлов, и их часто используют в качестве комплексообразователей и органических осадителей для разделения катионов металлов в аналитической химии [Valeur, Leray, 2000], высокоселективных флуоресцентных хемосенсоров [Zhang et al., 2007], биологически активных соединений [Shults et al., 2003], а также для получения высокоэффективных электролюминесцентных материалов для органических светоизлучающих диодов (OLEDs) [Михайлов и др., 2010]. Сам 8-гидроксихинолин слабо флуоресцирует из-за фотоиницированного внутримолекулярного переноса протона в возбужденном состоянии (ESIPT-процесса (Excited-state intramolecular proton transfer)) [Bardez et al., 1997; Сердюк и др., 2012;], а связывание его с металлами или образование эфиров по гидроксильной группе блокирует данный перенос, восстанавливая флуоресценцию [Белдовская и др., 2013б; Белдовская и др., 2014]. Поскольку электронные $\pi \rightarrow \pi^*$ -переходы в 8-гидроксихинолине и в его металлокомплексах существенно зависят от электронных характеристик заместителей в хинолиновом кольце, то с помощью химической модификации лиганда можно осуществлять

тонкое регулирование оптических параметров, а также электронных и дырочных транспортных свойств этих соединений. Кроме того, введение заместителей в этот лиганд, например стирильных групп, способствует увеличению термической стабильности его металлокомплексов и повышению их растворимости в органических средах [Barberis, Mikroyannidis, 2006; Михайлов и др., 2014]. Однако большинство подобных металлокомплексов обладает довольно низкой растворимостью, поэтому при получении из них тонких светящихся электролюминесцентных пленок приходится использовать довольно жесткую методику термического вакуумного напыления. В такой методике используется сложное высоковакуумное оборудование, кроме того, необходима высокая термическая стабильность напыляемых веществ, что сильно ограничивает ее применимость. Выгодной и простой альтернативой жесткому вакуумному напылению является метод Ленгмюра – Блджетт, однако он требует хорошей растворимости используемых соединений. С целью повышения растворимости будущих металлокомплексов на основе 8-гидроксихинолиновых лигандов в органических средах мы ввели во второе положение хинолинового фрагмента стирильный заместитель, содержащий длинный углеводородный фрагмент, способный облегчить образование мономолекулярного слоя по технологии Ленгмюра – Блджетт.

Для расширения круга подобных соединений и изучения их спектрально-люминесцентных свойств нами реакцией конденсации 2-метилхинолина (1) с *n*-октил оксидбензальдегидом в уксусном (пропионовом) ангидриде получена новая 8-гидроксихинолиновая лигандная система (2), из которой далее синтезированы метильное (3a), ацильное (3b), бензильное (3c), дансильное (3d) и тозильное (3e) производные. Метильное производное (3a) получено метилированием гидроксильной группы диметилсульфатом. Сульфонилоксихинолины (3d-e) получены при взаимодействии стирилхинолина (2) с *соответствующими сульфохлоридами* в присутствии триэтиламина в качестве основания. При синтезе бензильного производного (3c) в качестве основания успешно применен карбонат калия.

Строение вновь полученных соединений (2, 3a-e) было установлено с помощью ИК-, УФ-, ЯМР ^1H -, ^{13}C -спектроскопии и были изучены их спектрально-люминесцентные свойства. В спектрах ЯМР ^1H стирилхинолинов (2, 3a-c) сигналы протонов винильной группы проявляются при 7,56–7,66 и 7,19–7,40 м.д. с $J = 15,8$ – $16,7$ Гц, что указывает на их *транс*-конфигурацию и согласуется с данными работы [Носова и др., 2014]. В спектрах поглощения этих соединений максимумы длинноволновых полос, обусловленные



электронными $\pi \rightarrow \pi^*$ -переходами, лежат в районе 330–380 нм. При этом для соединений (3a–c) наблюдается небольшой bathochromный сдвиг наиболее длинноволновой полосы (на 5–7 нм) при переходе к более полярным растворителям, а для соединений (3d–e) имеет место противоположная тенденция. Сам 2-(4-(октилокси)-стирил)8-гидроксихинолин (2) люминесцирует в синезеленой области видимого спектра ($\lambda_{\text{max}}^{\text{фл}} = 445\text{--}516$ нм) с довольно низким ($\phi = 0,002\text{--}0,014$) квантовым выходом из-за ESIPT-процесса, обусловленного существенным возрастанием кислотности фенольного гидроксила и основности пиридинового азота в 8-гидроксихинолиновой системе при переходе в возбужденное состояние [Bardez et al., 1997; Сердюк и др., 2012; Белдовская и др., 2013a], в то время как его производные (2a–c, e), в которых данный процесс блокирован, интенсивно излучают в области ($\lambda_{\text{max}}^{\text{фл}} = 510\text{--}590$ нм, $\phi = 0,17\text{--}0,20$). Однако дансильное производное (3d), в котором также невозможен ESIPT-процесс, люминесцирует ($\lambda_{\text{max}}^{\text{фл}} = 410\text{--}530$ нм) с низким квантовым выходом ($j = 0,001\text{--}0,004$), что, вероятно, обусловлено интеркомбинационными синглет-триплетными переходами между $\pi\pi^*$ - и $n\pi^*$ -уровнями несопряженных между собой хинолинового и дансильного фрагментов.

Таким образом, получена новая 8-гидроксихинолиновая лигандная система с 2-(4-(октилокси)-винильным заместителем во втором положении хинолинового кольца (2), а также интенсивно люминесцирующие ее метильное (2a), ацильное (2b), бензильное (2c) и тозильное (2e) производные, что позволяет отнести их к широко вос-

требуемым органическим люминофорам, излучающим в желто-зеленой области видимого спектра.

Экспериментальная часть

ИК-спектры снимались на спектрометре Varian Excalibur 3100 FT-IR в тонком слое, спектры ЯМР ^1H (250,13 МГц), ^{13}C (62,90 МГц) – на приборе Bruker DPX-250. Отнесение сигналов в спектрах ЯМР ^1H , ^{13}C проводилось на основании характеристических значений их химсдвигов, а также с использованием 2D-методик COSY, NOESY, HMQC и HMBC. Спектры поглощения и флуоресценции были измерены на спектрофотометре Cary Scan 100 и спектрофлуориметре Cary Eclipse соответственно. Квантовые выходы флуоресценции были определены относительно ацетонитрильного раствора антрацена.

(E)-2-[4-(октилокси)винил]хинолин-8-ол

Смесь 0,32 г (2 ммоль) 8-гидрокси-2-метилхинолина и 0,94 г (4 ммоль) 4-октилоксибензальдегида в 20 мл свежеперегнанного уксусного ангидрида кипятили 30 ч в атмосфере сухого аргона. Уксусный ангидрид отгоняли в вакууме, оставшийся продукт кипятили в 20 мл смеси пиридин/вода (1:1) в течение часа, после чего упаривали в вакууме. Сухой остаток растворяли в гексане и пропускали через колонку с силикагелем (SilicaGel60), элюент – $\text{CCl}_4/\text{гексан}/\text{CHCl}_3 = 8:8:1$, собирая вторую фракцию с $R_f = 0,4$. После отгонки растворителя продукт 2 часа выдерживали в вакууме при 1 мм рт. ст. и 140 °С для удаления остатков исходного альдегида. Перекристаллизация проводилась из метанола (2×10 мл).

Выход 0,46 г (61 %), светло-желтые кристаллы, т. пл. 84–85 °С. ИК-спектр, ν , см^{-1} : 761, 839, 973 (*транс*- $\text{C}=\text{C}$), 1176, 1289 (C-OH), 1393, 1422, 1437, 1459 ($\text{C}=\text{C}$), 1512, 1514, 1557, 1575, 1606, 2853, 2921 ($\text{C}-\text{H}$), 3032 (хинолин), 3396 (O-H).

Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м. д.: 7,59 d (1H, H^3 , J 8,6 Гц), 8,07 d (1H, H^4 , J 8,6 Гц), 7,26 d (1H, H^6 , J 8,6 Гц), 7,36 t (1H, H^7 , J 8,7 Гц, 7,5 Гц), 7,14 dd (1H, H^8 , J 1,2 Гц, 7,5 Гц), 7,66 d (1H, $\text{C}=\text{H}$, J 16,3 Гц), 7,19 d (1H, $\text{C}=\text{H}$, J 16,3 Гц), 7,55 d (2H, $\text{H}^{12, 16}$, J 8,7 Гц), 6,92 d (2H, $\text{H}^{13, 15}$, J 8,7 Гц), 3,98 t (2H, H^{17} , J 6,5 Гц), 1,79 m (2H, H^{18} , J 6,5 Гц, 6,8 Гц), 1,45 m (2H, H^{19} , J 7,0 Гц, 6,8 Гц), 1,34 m (2H, H^{20}), 1,30 m (4H, $\text{H}^{21, 23}$), 1,29 m (2H, H^{22}), 0,88 t (3H, J 6,5 Гц, $\text{C}-\text{H}_3$).

Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3), δ_{C} , м. д.: 154,03 (C^2), 120,28 (C^3), 136,26 (C^4), 122,34 (C^5), 117,61 (C^6), 126,97 (C^7), 110,01 (C^8), 151,97 (C^9), 138,02 (C^{10}), 134,08 ($\text{C}=\text{C}$), 126,76 ($\text{C}=\text{C}$), 128,90 (C^{11}), 128,63 (2C, $\text{C}^{12, 16}$), 114,84 (2C, $\text{C}^{13, 15}$),

159,85 (C¹⁴), 68,14 (C¹⁷), 29,35 (C¹⁸), 26,04 (C¹⁹), 29,23 (C^{20, 21}), 31,81 (C²²), 22,65 (C²³), 14,09 (3C, C²⁴, CH₃).

(E)-8-метокси-2-[4-(октилокси)винил]хинолин

Сначала синтезировали 8-метокси-2-метилхинолин. В круглодонной колбе на 50 мл, снабженной капельной воронкой и магнитной мешалкой, в 15 мл воды растворяли 0,28 г NaOH. К раствору добавляли 0,96 г (6 ммоль) 8-гидрокси-2-метилхинолина, слегка подогревали раствор для растворения навески, затем охлаждали до комнатной температуры. Медленно прикапывали 0,57 мл диметилсульфата к реакционной смеси при непрерывном перемешивании в течение часа. После прибавления всего диметилсульфата оставляли смесь перемешиваться на ночь. Выпавший осадок отфильтровывали на фильтре Шотта, промывали 3 раза холодной водой (по 30 мл). Сушили при температуре 40 °С. Перекристаллизация проводилась из легкого петролейного эфира.

Выход: 0,7 г (68 %), белые кристаллы, т. пл. 125–126 °С.

На второй стадии в круглодонной колбе объемом 25 мл, снабженной обратным холодильником, растворяли 0,35 г (2 ммоль) 8-метокси-2-метилхинолина в 15 мл свежеперегнанного уксусного ангидрида и добавляли в реакционную смесь 0,94 г (2 ммоль) 4-октилоксибензальдегида. Смесь кипятили 20 часов в токе сухого аргона, после чего охлаждали и упаривали под вакуумом. Хроматографическая очистка на силикагеле (SilicaGel60), элюент – CCl₄/гексан/CHCl₃=10:10:1. Продукт во второй фракции, R_f=0,4. Перекристаллизация проводилась из гексана.

Выход 0,39 г (50 %), желтые кристаллы, т. пл. 97–98 °С.

ИК-спектр, ν , см⁻¹: 714, 762, 839, 967 (*транс*-CH=CH), 1020, 1176, 1254 (C-O-C), 1459 (CH₃), 1512, 1556, 1596, 1605, 1636, 2853, 2923 (CH₂), 3037 (хинолин).

Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃), δ , м. д.: 7,71 d (1H, H³, *J* 8,6 Гц), 8,05 d (1H, H⁴, *J* 8,6 Гц), 7,34 d (1H, H⁶, *J* 8,1 Гц), 7,36 dd (1H, H⁷, *J* 1,8 Гц, 7,3 Гц), 7,04 dd (1H, H⁸, *J* 1,5 Гц, 7,3 Гц), 7,56 d (1H, CH=, *J* 15,8 Гц), 7,40 d (1H, CH=, *J* 15,8 Гц), 7,56 d (2H, H^{12, 16}, *J* 8,7 Гц), 6,92 d (2H, H^{13, 15}, *J* 8,7 Гц), 3,99 t (2H, H¹⁷, *J* 6,6 Гц), 1,80 m (2H, H¹⁸), 1,46 m (2H, H¹⁹), 1,34 m (2H, H²⁰), 1,30 m (4H, H^{21, 23}), 1,29 m (2H, H²²), 0,90 t (3H, *J* 6,5 Гц, CH₃), 4,10 s (3H, CH₃).

Спектр ЯМР ¹³C (CDCl₃), δ C, м. д.: 155,46 (C²), 118,94 (C³), 136,01 (C⁴), 128,10 (C⁵), 119,32 (C⁶), 127,33 (C⁷), 107,77 (C⁸), 155,01 (C⁹), 139,95 (C¹⁰), 133,58 (CH=), 125,94 (CH=), 129,06 (C¹¹), 128,47 (2C, C^{12, 16}), 114,67 (2C, C^{13, 15}), 159,54 (C¹⁴), 67,96 (C¹⁷), 29,36 (C¹⁸), 25,94 (C¹⁹), 29,14 (2C, C^{20, 21}), 31,71 (C²²), 22,56 (C²³), 14,02 (3C, C²⁴, CH₃), 55,95 (3C, C²⁵, CH₃).

(E)-2-[4-(октилокси)винил]хинолин-8-ил ацетат

Синтез в круглодонной колбе объемом 50 мл, снабженной обратным холодильником и хлоркальциевой трубкой. 0,37 г (1 ммоль) (E)-2-[4-(октилокси)винил]хинолин-8-ола растворяли в 10 мл свежеперегнанного уксусного ангидрида и добавляли 1 мл сухого триэтиламина. Смесь кипятили два часа в токе сухого аргона, после чего упаривали под вакуумом до полного удаления растворителя. Сухой остаток подвергали хроматографической очистке на Al_2O_3 . Элюент – CCl_4 /гексан/ $CHCl_3$ =4:4:1. Продукт в первой фракции, $R_f=0,6$. Перекристаллизация проводилась из смеси Et_2O /MeOH=1/1.

Выход 0,33 г (80 %), желтые кристаллы, т. пл. 81–82 °С.

ИК-спектр, ν , cm^{-1} : 713, 761, 839, 975 (*транс*- $CH=CH$), 1020, 1139, 1175, 1208, 1251 (C-O-C), 1457 (CH_3), 1512, 1560, 1596, 1575, 1606, 1636, 1766 (C=O), 2852, 2935 (CH_2), 3032 (хинолин).

Спектр ЯМР 1H ($CDCl_3$), δ , м. д.: 7,62 d (1H, H^3 , J 8,6 Гц), 8,10 d (1H, H^4 , J 8,6 Гц), 7,61 dd (1H, H^6 , J 7,6 Гц, 2,5 Гц), 7,45 t (1H, H^7 , J 7,6 Гц, 7,3 Гц), 7,41 dd (1H, H^8 , J 2,5 Гц, 7,3 Гц), 7,64 d (1H, $CH=$, J 16,2 Гц), 7,21 d (1H, $CH=$, J 16,2 Гц), 7,54 d (2H, $H^{12, 16}$, J 8,7 Гц), 6,92 d (2H, $H^{13, 15}$, J 8,7 Гц), 4,00 t (2H, H^{17} , J 6,5 Гц), 1,81 m (2H, H^{18}), 1,47 m (2H, H^{19}), 1,34 m (2H, H^{20}), 1,35 m (2H, H^{21}), 1,27 m (2H, H^{22}), 1,31 m (2H, H^{23}), 0,90 t (3H, J 6,6 Гц, CH_3), 2,56 s (3H, CH_3).

Спектр ЯМР ^{13}C ($CDCl_3$), δ_C , м. д.: 156,28 (C^2), 120,10 (C^3), 136,18 (C^4), 128,45 (C^5), 125,52 (C^6), 125,39 (C^7), 121,54 (C^8), 147,34 (C^9), 140,03 (C^{10}), 134,50 ($CH=$), 126,66 ($CH=$), 129,03 (C^{11}), 128,71 (2C, $C^{12, 16}$), 114,80 (2C, $C^{13, 15}$), 159,82 (C^{14}), 68,14 (C^{17}), 29,38 (C^{18}), 26,06 (C^{19}), 29,26 (2C, $C^{20, 21}$), 31,83 (C^{22}), 22,68 (C^{23}), (3C, C^{24} , CH_3), 25,05 (3C, C^{25} , CH_3), 169,89 (C=O).

(E)-8-(бензилокси)-2-[4-(октилокси)винил]хинолин

Синтез в круглодонной колбе на 50 мл, снабженной обратным холодильником. В 20 мл этанола растворяли 0,375 г (1 ммоль) (E)-2-[4-(октилокси)винил]хинолин-8-ола, 0,127 г (1 ммоль) хлористого бензила и добавляли 0,069 г (0,5 ммоль) прокаленного карбоната калия. Смесь кипятили 5 часов, при этом наблюдали выделение углекислого газа. Когда реакция заканчивается, выделение газа прекращается. Смесь охлаждали до комнатной температуры и отфильтровывали осадок хлорида калия. Этанол упаривали под вакуумом, остаток кипятили с 30 мл 0,5М раствора NaOH. Осадок отфильтровывали на фильтре Шотта и промывали водой до нейтральной реакции. Хроматографическая очистка на силикагеле (SilicaGel60), элюент – CCl_4 /гексан/ $CHCl_3$ =4:4:1. Продукт в третьей фракции, $R_f=0,5$. Перекристаллизация проводилась из гексана.

Выход 0,3 г (65 %), желтые кристаллы, т. пл. 79–80 °С.

ИК-спектр, ν , см^{-1} : 692, 729, 754, 972 (*транс*-CH = CH), 1109, 1173, 1252 (C-O-C), 1327, 1428, 1468, 1453 (CH_3), 1512, 1553, 1591, 1605, 1632, 2853, 2925 (CH_2), 3037 (хинолин).

Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м. д.: 7,72 d (1H, H^3 , J 8,6 Гц), 8,07 d (1H, H^4 , J 8,6 Гц), 7,35 d (1H, H^6 , J 8,2 Гц), 7,30 t (1H, H^7 , J 8,1 Гц, 7,1 Гц), 7,04 dd (1H, H^8 , J 1,8 Гц, 7,0 Гц), 7,60 d (1H, CH =, J 16,7 Гц), 7,39 d (1H, CH =, J 16,7 Гц), 7,57 d (2H, $\text{H}^{12,16}$, J 8,7 Гц), 6,92 d (2H, $\text{H}^{13,15}$, J 8,7 Гц), 3,99 t (2H, H^{17} , J 6,5 Гц), 1,79 m (2H, H^{18}), 1,46 m (2H, H^{19}), 1,34 m (4H, $\text{H}^{20,21}$), 1,29 m (2H, H^{22}), 1,30 m (2H, H^{23}), 0,89 t (3H, J 6,5 Гц, CH_3), 5,48 s (2H, CH_2), 7,72 d (2H, H^{27} , 31, J 7,6 Гц), 7,36 dd (2H, H^{28} , 30, J 7,6 Гц, 7,4 Гц), 7,31 dd (1H, H^{29} , J 7,4 Гц).

Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3), δC , м. д.: 155,53 (C^2), 119,09 (C^3), 136,07 (C^4), 128,39 (C^5), 119,90 (C^6), 127,54 (C^7), 110,93 (C^8), 154,26 (C^9), 140,54 (C^{10}), 133,60 (CH =), 127,65 (CH =), 129,23 (C^{11}), 128,59 (2C, $\text{C}^{12,16}$), 114,76 (2C, $\text{C}^{13,15}$), 159,82 (C^{14}), 68,09 (C^{17}), 29,35 (C^{18}), 26,03 (C^{19}), 29,23 (2C, $\text{C}^{20,21}$), 31,81 (C^{22}), 22,65 (C^{23}), 14,09 (3C, C^{24} , CH_3), 71,02 (CH_2), 137,30 (C^{26}), 126,99 (2C, $\text{C}^{27,31}$), 128,51 (2C, $\text{C}^{28,30}$), 125,89 (C^{29}).

(E)-2-[4-(октилокси)винил]хинолин-8-ил 5-(диметиламино)нафталин-1-сульфонат

В круглодонной колбе на 10 мл растворяли 0,037 г (0,1 ммоль) (E)-2-[4-(октилокси)винил]хинолин-8-ола и 0,061 г (0,1 ммоль) дансилсульфохлорида в 5 мл сухого бензола. Добавляли к раствору 0,5 мл сухого триэтиламина, перемешивали один час (магнитной мешалкой) и оставляли стоять сутки при комнатной температуре. Затем кипятили смесь 3 часа на водяной бане, после чего упаривали под вакуумом для удаления растворителей. Хроматографическая очистка на силикагеле (SilicaGel60), элюент – $\text{CCl}_4/\text{гексан}/\text{CHCl}_3 = 8:8:1$. Продукт в первой фракции, $R_f = 0,5-0,6$. Перекристаллизация проводилась из этанола.

Выход 0,048 г (70 %), желтые игольчатые кристаллы, т. пл. 125–126 °С.

ИК-спектр, ν , см^{-1} : 577, 631, 683, 749, 784, 840, 947, 974 (*транс*-CH = CH), 1042, 1109, 1150, 1257 (C-O-C), 1304, 1363 (R-SO₂-OR), 1473, 1451 (CH_3), 1468, 1512, 1571, 1598, 1631, 2770, 2821, 2850, 2918, 2949 (CH_2), 2986, 3034 (хинолин).

Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м. д.: 7,49 d (1H, H^3 , J 8,7 Гц), 7,97 d (1H, H^4 , J 8,7 Гц), 7,64 d (1H, H^6 , J 8,0 Гц), 7,39 t (1H, H^7 , J 7,6 Гц, 8,0 Гц), 7,59 d (1H, H^8 , J 7,6 Гц), 7,28 d (1H, CH =, J 16,4 Гц), 6,47 d (1H, CH =, J 16,4 Гц), 7,40 d (2H, $\text{H}^{12,16}$, J 8,6 Гц), 6,94 d (2H, $\text{H}^{13,15}$, J 8,6 Гц), 4,02 t (2H, H^{17} , J 6,5 Гц), 1,83 m (2H, H^{18}), 1,48 m (2H, H^{19}), 1,34 m (2H, H^{20}), 1,30 m (4H, $\text{H}^{21,23}$), 1,29 m (2H, H^{22}),

0,90 t (3H, J 6,5 Гц, CH₃), 7,17 d (1H, H^{2'}, J 7,5 Гц), 7,67 t (1H, H^{3'}, J 7,5 Гц, 8,6 Гц), 8,80 d (1H, H^{4'}, J 8,6 Гц), 8,09 d (1H, H^{7'}, J 7,1 Гц), 7,35 t (1H, H^{8'}, J 7,1 Гц, 8,5 Гц), 8,51 d (1H, H^{9'}, J 8,5 Гц), 2,78 s (6H, CH₃).

Спектр ЯМР ¹³C (CDCl₃), δ C, м. д.: 156,57 (C²), 119,45 (C³), 135,58 (C⁴), 128,29 (C⁵), 126,49 (C⁶), 125,11 (C⁷), 123,20 (C⁸), 145,52 (C⁹), 141,48 (C¹⁰), 134,40 (CH=), 126,40 (CH=), 128,93 (C¹¹), 128,88 (2C, C^{12, 16}), 114,66 (2C, C^{13, 15}), 159,77 (C¹⁴), 68,16 (C¹⁷), 29,37 (C¹⁸), 26,05 (C¹⁹), 29,25 (2C, C^{20, 21}), 31,28 (C²²), 22,66 (C²³), 14,10 (3C, C²⁴, CH₃), 151,43 (C^{1'}), 115,31 (C^{2'}), 128,46 (C^{3'}), 120,58 (C^{4'}), 130,83 (C^{5'}), 132,63 (C^{6'}), 130,49 (C^{7'}), 122,70 (C^{8'}), 131,49 (C^{9'}), 129,70 (C^{10'}), 45,27 (2C, CH₃).

(E)-2-[4-(октилокси)винил]хинолин-8-ил 4-метилбензосульфат

Синтез в круглодонной колбе на 50 мл 0,375 г (1 ммоль) (E)-2-[4-(октилокси)винил]хинолин-8-ола растворяли в 2,0 мл сухого бензола и добавляли 0,5 мл триэтиламина. 0,20 г (1 ммоль) толуолсульфохлорида растворяли в 10 мл сухого бензола и медленно прикапывали этот раствор к раствору хинолина (перемешивание). Смесь оставляли стоять в колбе на сутки при комнатной температуре. Затем колбу снабжали обратным холодильником с хлоркальциевой трубкой и кипятили на водяной бане 3 часа, далее упаривали под вакуумом и промывали холодной водой на фильтре Шотта (4 раза по 50 мл). Остаток выдерживали в вакууме 1 час для удаления летучих реагентов. Перекристаллизация проводилась из метанола.

Выход 0,34 г (65 %), светло-желтые кристаллы, т. пл. 114–115 °С.

ИК-спектр, ν , см⁻¹: 539, 565, 672, 690, 763, 782, 891, 976 (транс-CH=CH), 1029, 1097, 1141, 1174, 1255 (C-O-C), 1308, 1341 (R-SO₂-OR), 1430, 1459 (CH₃), 1513, 1549, 1574, 1592, 1606, 1634, 2853, 2869, 2924, 2949 (CH₂), 3034 (хинолин).

Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃), δ , м. д.: 7,50 d (1H, H³, J 8,6 Гц), 8,03 d (1H, H⁴, J 8,6 Гц), 7,68 d (1H, H⁶, J 8,0 Гц), 7,44 t (1H, H⁷, J 7,8 Гц, 8,0 Гц), 7,67 d (1H, H⁸, J 7,8 Гц), 7,46 d (1H, CH=, J 15,8 Гц), 6,94 d (1H, CH=, J 15,8 Гц), 7,51 d (2H, H^{12, 16}, J 8,7 Гц), 6,95 d (2H, H^{13, 15}, J 8,7 Гц), 4,02 t (2H, H¹⁷, J 6,5 Гц), 1,82 m (2H, H¹⁸), 1,47 m (2H, H¹⁹), 1,34 m (2H, H²⁰), 1,33 m (4H, H^{21, 23}), 1,27 m (2H, H²²), 0,90 t (3H, J 6,5 Гц, CH₃), 7,74 d (2H, H^{26, 30}, J 8,1 Гц), 7,18 d (2H, H^{27, 29}, J 8,1 Гц), 2,25 s (3H, CH₃).

Спектр ЯМР ¹³C (CDCl₃), δ C, м. д.: 156,33 (C²), 120,20 (C³), 135,85 (C⁴), 128,45 (C⁵), 126,52 (C⁶), 125,23 (C⁷), 123,58 (C⁸), 145,41 (C⁹), 141,32 (C¹⁰), 134,72 (CH=), 126,89 (CH=), 128,91 (C¹¹), 128,67 (2C, C^{12, 16}), 114,83 (2C, C^{13, 15}), 159,89 (C¹⁴), 68,16 (C¹⁷), 29,36 (C¹⁸), 26,05 (C¹⁹), 29,24 (2C, C^{20, 21}), 31,82 (C²²), 22,66 (C²³), 14,10 (3C, C²⁴, CH₃), 133,66 (C²⁵), 128,80 (2C, C^{26, 30}), 129,21 (2C, C^{27, 29}), 144,81 (C²⁸), 21,53 (3C, C³¹, CH₃).

Публикация подготовлена в рамках реализации ГЗ ЮНЦ РАН, № ГР проекта 01201354239.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Белдовская А.Д., Душенко Г.А., Викрищук Н.И., Попов Л.Д., Ревинский Ю.В., Михайлов И.Е. Синтез, структура и спектрально-люминесцентные свойства новых производных 1,2,4-триазола содержащих безнатиазоловый фрагмент // ЖОХ. 2013а. Т. 83. № 11. С. 1882–1890.

Белдовская А.Д., Душенко Г.А., Викрищук Н.И., Попов Л.Д., Ревинский Ю.В., Михайлов И.Е., Минкин В.И. Синтез и спектрально-люминесцентные свойства бензоильных производных 2,5-диарил-1,3,4-оксадиазола // ЖОрХ. 2013б. Т. 49. № 12. С. 1876–1882.

Белдовская А.Д., Душенко Г.А., Викрищук Н.И., Попов Л.Д., Ревинский Ю.В., Михайлов И.Е., Минкин В.И. 2-(2'-гидроксифенил)-5-(4''-нонилфенил)-1,3,4-оксадиазол и его бериллиевый комплекс // ЖОХ. 2014. Т. 84. № 1. С. 164–165.

Михайлов И.Е., Душенко Г.А., Стариков Д.А., Михайлова О.И., Минкин В.И. Молекулярный дизайн электролюминесцентных материалов для органических светоизлучающих диодов (OLEDs) // Вестник Южного научного центра. 2010. Т. 6. № 4. С. 32–45.

Михайлов И.Е., Колодина А.А., Душенко Г.А., Артюшкина Ю.М., Ткачев В.В., Алдошин С.М., Саяпин Ю.А., Минкин В.И. Синтез и структура новой полидентатной системы 8-гидроксихинолинового лиганда с 1,3-трополоновым фрагментом в положении 2 хинолинового кольца // ХГС. 2014. Т. 50. № 6. С. 897–906.

Сердюк О.В., Евсеенко И.В., Душенко Г.А., Ревинский Ю.В., Михайлов И.Е. Синтез, строение и люминесцентные свойства 2-[2-(9-антрил) винил] хинолинов // ЖОрХ. 2012. Т. 48. № 1. С. 83.

Barberis V.P., Mikroyannidis J.A. Synthesis and optical properties of aluminum and zinc quinolates through styryl substituent in 2-position // Synthetic Metals. 2006. Vol. 156. P. 865–871.

Bardez E., Devol I., Larrey B., Valeur B. Excited-State Processes in 8-Hydroxyquinoline: Photoinduced Tautomerization and Solvation Effects // J. Phys. Chem. B. 1997. Vol. 101. No. 39. P. 7786–7793.

Jiang P., Guo Z. Fluorescent detection of zinc in biological systems: recent development on the design of chemosensors and biosensors // Coord. Chem. Rev. 2004. Vol. 248. P. 205–229.

Valeur B., Leray I. Design principles of fluorescent molecular sensors for cation recognition // Coord. Chem. Rev. 2000. Vol. 205. P. 3–40.

Shults M.D., Pearce D., Imperiali B. Modular and Tunable Chemosensor Scaffold for Divalent Zinc // J. Am. Chem. Soc. 2003. Vol. 125. P. 10591–10597.

Zhang H., Wang Q., Jiang Y. 8-Methoxyquinoline based turn-on metal fluoroionophores // Tetrahedron Lett. 2007. Vol. 48. P. 3959–3962.

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

Светличный Дмитрий Александрович – м.н.с. лаб. физической и органической химии ЮНЦ РАН; dmitrydas@gmail.com

Михайлов Игорь Евгеньевич – д.х.н., в.н.с. лаб. физической и органической химии ЮНЦ РАН