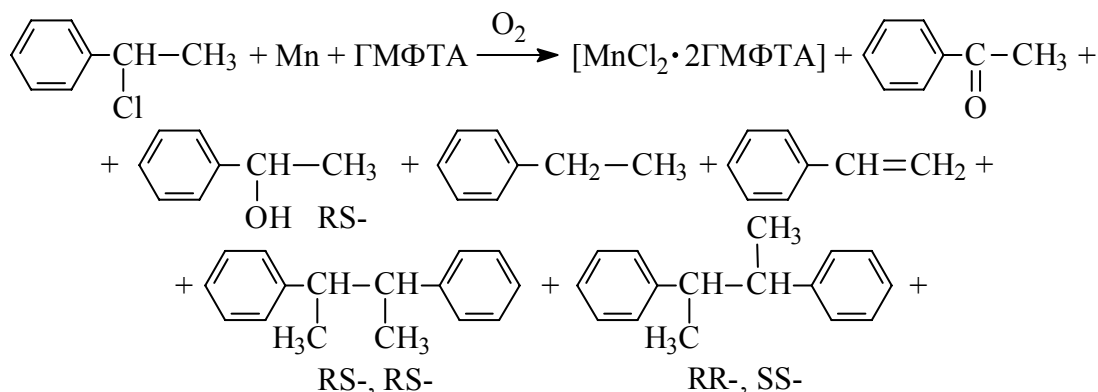




хлор-1-фенилэтан и осуществлена его реакция с металлическим марганцем и ГМФТА в присутствии кислорода:



Все органические продукты реакции были выделены методом препаративной жидкостной хроматографии и не обладали оптической активностью, их молярные соотношения были следующими: ацетофенон и RS-1-фенилэтанол - 2:1, RS-, RS- и RR-, SS-2,3-дифенилбутаны - 1,03:1, стирол и этилбензол - 1:1. Такие соотношения хорошо согласуются с литературными данными по окислению кислородом, рекомбинации и диспропорционированию 1-фенилэтильных радикалов.

Результаты работы свидетельствуют, что Окислительное растворение системе бензилхлорид – гексаметилтриамид фосфорной кислоты (ГМФТА) – кислород протекает по радикальному механизму с образованием бензильного радикала.

УДК 547.425.7' 576

А.С. Ощепков, М.С. Ощепков, П.А. Панченко, А.В. Анисимов, Ю.В. Фёдоров, О.А. Федорова

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, химический факультет, Москва, Россия

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия

Учреждение Российской академии наук Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, Москва, Россия

СИНТЕЗ И СПЕКТРАЛЬНО-ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА АЗАКРАУНСОДЕРЖАЩИХ НАФТАЛИМИДОВ И ИХ КОМПЛЕКСОВ С КАТИОНАМИ МЕТАЛЛОВ

The present paper reports synthesis diaza-18-crown-6 ether containing naphthalimide derivatives (compounds 1 and 2) and those sensor properties. The molecular system of compound 2



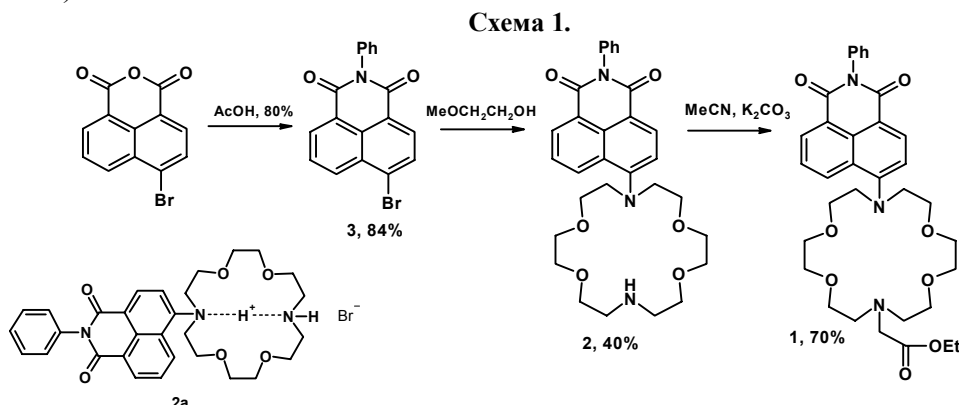
has been studied by theoretical and experimental (optical, NMR) methods, analysis of intramolecular charge / electron transfer and measuring fluorescence properties in the presence and absence of metal ions has been done. And to interpret the observed optical effects the quantum chemical calculations of HOMO-LUMO orbits have been done

В настоящей работе были синтезированы производные диаза-18-краун-6 эфирного нафталимида (соединения **1** и **2**) и исследованы их сенсорные свойства. Молекулярная система соединения **2** изучалась теоретическими и экспериментальными (оптическими, ЯМР) методами, были проанализированы процессы переноса заряда/электрона, изучены флуоресцентные свойства данного свободного лиганда и при добавлении катионов металла. Для подтверждения наблюдаемых оптических процессов были проведены квантово-химические расчеты ВЗМО-НСМО молекулы **2**.

Методы, основанные на флуоресцентном детектировании благодаря их высокой чувствительности и избирательности вместе с преимуществом пространственного и временного разрешения и возможностью дистанционного обнаружения с использованием оптических волокон, являются очень популярными среди аналитических методов.[1]

Совмещение в одной молекуле ионофорного и связанного с ним флуорофорного фрагмента, позволяет получать флуоресцентные сенсоры на катионы металлов, органические молекулы и белки. Разработка флуоресцентных сенсоров активизируется благодаря значительному техническому прогрессу в создании миниатюрных и чувствительных флуоресцентных приборов, а также благодаря развитию компьютерных программ обработки полученной информации.[2]

В данной работе был осуществлен синтез 4- замещенного нафталимида **2**, изучение его спектрально-люминесцентных свойств и его комплексов с катионом кальция в ацетонитрильном растворе с помощью спектрофотометрического и спектрофлуориметрического титрования, ЯМР спектроскопии, а также модификация соединения **2** по краун-эфирному фрагменту (соединение **1**).



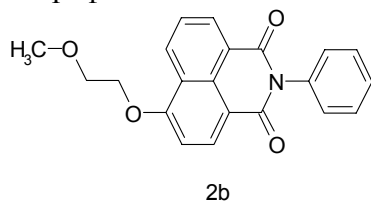
Для осуществления синтеза соединения **1** была проведена следующая схема синтеза (схема 1): Из механизма реакции следует, что для более полной конверсии необходимо присутствие основного реагента (карбонат щелочного металла) или соли двухвалентной меди [3], но, как известно, аза-краун-эфиры образуют очень прочные комплексы с катионами металлов в



органических растворителях и такая координация будет дезактивировать макроцикл.

Поэтому в качестве основания нами был выбран сам диаза-18-краун-6-эфир, который вводили в реакцию в двукратном избытке. В качестве продукта образовывался гидробромид соединения 2, который более не вступал в реакцию замещения. Наличие данного продукта (2a) было определено с помощью ПМР спектра, где CH_2 группы, связанные с азотом, участвующим в координации протона водорода сильно смещены в область слабого поля, вследствие потери азотом части донорных свойств при связывании с HBr .

Выделение соединения 2 осуществляли методом колоночной хроматографии.



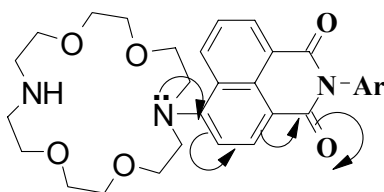
В первых фракциях были обнаружены: непрореагировавший нафталимид 2 и побочный люминесцирующий продукт взаимодействия 4-бром-нафталимида и растворителя 2b.

При синтезе соединения 1 также использовали атмосферу аргона во избежание осмоления. Для связывания выделяющегося в процессе реакции замещения гидробромид в реакционную смесь был добавлен избыток карбоната калия. В качестве растворителя был выбран ацетонитрил, как благоприятствующий протеканию реакции по $\text{S}_{\text{N}}2$ механизму. Реакционную смесь выдерживали при кипячении в течение 31 часа.

Изучение спектрально-люминесцентных свойств

Длинноволновая полоса в спектрах поглощения соединения 2 обусловлена переносом заряда с электронодонорного третичного атома азота краун-эфира на карбонильные группы карбоксиимидной группировки, что схематически можно изобразить следующим образом схема 2.

Схема 2.



Экспериментальные спектры поглощения и флуоресценции представлены на рис. 1.

Также были проведены квантово-химические расчеты электронной плотности на граничных орбиталях в основном электронном состоянии для свободного лиганда 2, его орбиталей: ВЗМО, ВЗМО (-1), НСМО в рамках программы полуэмпирических методов МОРАС2009 с использованием гамильтониана PM6.

Результаты представлены на рис 2

По результатам, приведенным на данном рисунке (а,б), в соответствии с уровнями энергии ВЗМО и НСМО полагается, что при поглощении



света перенос электронной плотности происходит от третичного азота краун-эфира на карбонильные группы нафталимида, причем энергия перехода составляет $E_{\text{переходаПЗ}} = 3,37 \text{ эВ}$. Данное перераспределение электронной плотности и предполагает гипсохромное смещение полосы поглощения и флуоресценции.

Из расчетных данных оптимизированной геометрии молекулы (рис 2г) следует, что стерическое взаимодействие нафталимидного ядра с азакраун-эфиром приводит к повороту последнего на угол $\angle \alpha = -12,80^\circ$. Также было определено, что π -система бензольного кольца фактически не участвует в процессе переноса заряда, т.к. данный арильный фрагмент располагается в плоскости, перпендикулярной плоскости остальной молекулы.

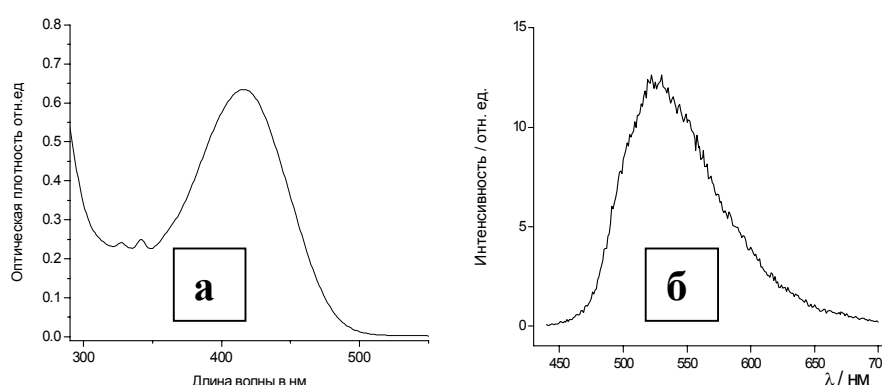


Рис. 1. (а) Спектр поглощения соединения 2 в ацетонитриле. Общая концентрация лиганда $C_L = 1 \cdot 10^{-4}$ моль/л, (б) Спектр флуоресценции соединения 2 в ацетонитриле. Общая концентрация лиганда $C_L = 1 \cdot 10^{-5}$ моль/л,

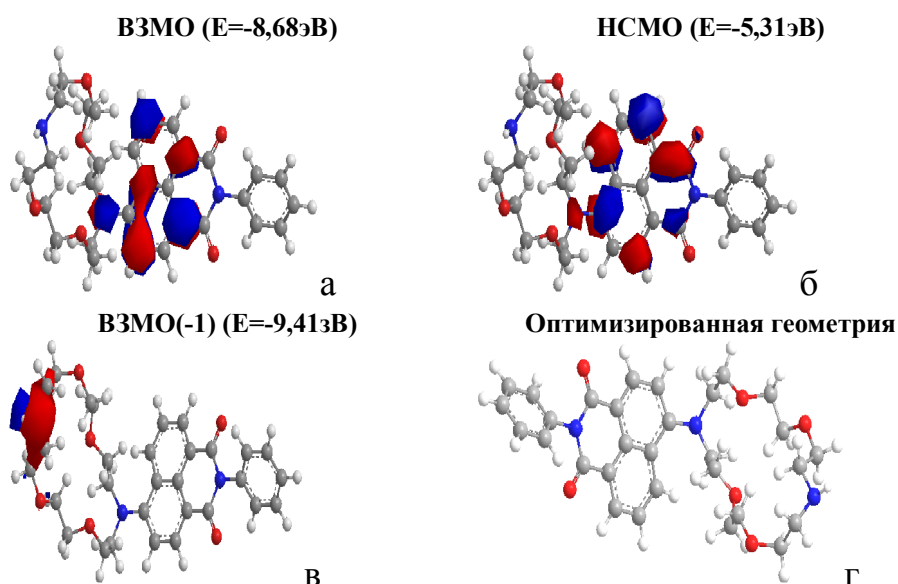
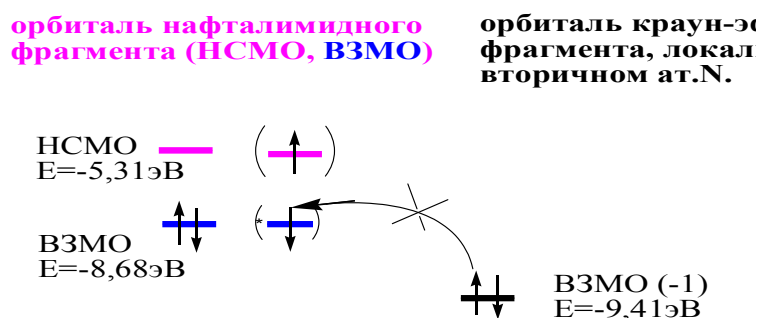


Рис. 2. Распределение электронной плотности на граничных орбиталях ВЗМО (а), НСМО (б), ВЗМО (-1) (в) и геометрия основного состояния азакраунсодержащего нафталимида (г) .



Для данной молекулы был рассчитан квантовый выход, который составил $\phi_{\text{fluor}}=0,063$. Наличие основного (вторичного) атома азота с неподеленной парой электронов в краун-эфире вблизи хромофорного фрагмента нафталимида способно приводить к тушению флуоресценции по средством фотоиндуцированного переноса электрона с данного атома азота на сопряженную систему нафталимида.

Схема 3.



Как следствие, должно наблюдаться значительное уменьшение квантового выхода.[4]В нашем случае в качестве проверки возможности протекания процесса переноса электрона были проведены квантово-химические расчеты уровней энергии, соединения 1.Результаты представлены на схеме 3.Как показывают расчеты (схема 1) процесс переноса электрона энергетически невыгоден.

Изучение комплексообразования с катионами металлов

Комплексообразованиелиганда 2 изучалось в ацетонитрильном растворе. Для достижения максимально эффективного связывания в качестве катиона кальция в виде перхлората: $\text{Ca}(\text{ClO}_4)_2$.

При координации данного катиона в полостикраун-эфира, перенос заряда в соединении 2 протекает с большим трудом, вследствиеуменьшения донорных свойств атома азота, что в свою очередь является причиной гипсохромного сдвига рис 3.

Координация катиона Ca^{2+} в краун-эфире подтверждена по результатам ^1H ЯМР спектра.Очевидно, что присутствие катиона кальция в полости краун-эфира является причиной снижения донорных свойств гетероатомов-крауна, приводящее к дискриминации сигналов протонов и сдвигу в область слабого поля. Вследствие наличия лишь слабого электростатического взаимодействия третичного атома азота с катионом кальция нафталимидная часть молекулы не испытывает практически никакого влияния со стороны образующегося комплекса, химические сдвиги отсутствуют. Как и ожидалось, наблюдалось разгорание флуоресценции и интенсивность ее возросла (т.к. при связывании катиона донорные свойства атома азота ослабляются за счет образования ковалентных связей) относительно свободного лиганда в



4,3 раза, а смещение максимума флуоресценции (при $\lambda_{\text{возб}}=420\text{ нм}$) произошло в гипсохромную область от $\lambda_{\text{max}}^{\text{флуор}}=530\text{ нм}$ (0 экв Ca^{2+}) до $\lambda_{\text{max}}^{\text{флуор}}=519\text{ нм}$ (200 экв Ca^{2+}) и составило 11 нм (рис 4).

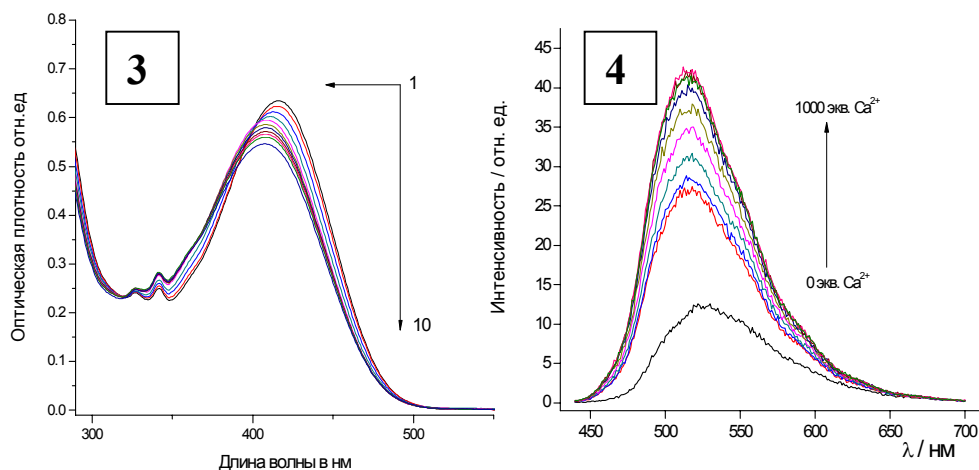


Рис 3. Спектрофотометрическое титрование раствора соединения 1 перхлоратом кальция в растворе ацетонитрила. Общая концентрация лиганда $C_L = 1 \cdot 10^{-4}$ моль/л.

Рис. 4. Спектрофлуориметрическое титрование раствора соединения 2 в ацетонитриле перхлоратом кальция. Общая концентрация лиганда $C_L = 1 \cdot 10^{-5}$ моль/л, $\lambda_{\text{ex}} = 420$ нм.

Таким образом впервые был синтезирован азакраун-эфир содержащий нафталимидный рецептор, содержащий ионофорный фрагмент в 4- положении нафталинового ядра (соединение 2). Исследованы спектрофотометрические и люминесцентные свойства и процессы, происходящие в молекуле при фотовозбуждении. Также проведена дополнительная модификация азакраун-эфирного фрагмента в полученном рецепторе по атому азота (соединение 1).

Полученные результаты могут быть использованы при разработке новых молекулярных систем – сенсоров на катионы металлов.

Библиографические ссылки

1. Valeur, B. Molecular Fluorescence. Principles and Applications. WILEY-VHC: Weinheim, 2001.
2. Дж.В. Стив, Дж.Л. Этвуд Супрамолекулярная химия [ред. А.Ю.Цивадзе]; М.: ИКЦ «Академкнига», 2007 в 2 т. 883 с.
3. A new PET fluorescent sensor for Zn^{2+} / Jiangli Fan, Xiaojun Peng, Yunkou Wu, Erhu Lu, Jun Hou, Hongbing Zhang, Rong Zhang, Xinmei Fu // Journal of Luminescence. 114 (2005). P. 125–130
4. Vladimir B. Bojinov, Nikolai I. Georgiev, Nevena V. Marinova. // Sensors and Actuators B, 2010. Vol. 148. P. 6–16.