

**ДИЭТИЛ БИС-ЦИКЛОГЕКСАНО-ВОДИР¹-ДИКАРБОКСИЛАТЫ.
ХЕЛАТИРОВАНИЕ ИОНОВ ЩЕЛОЧНОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ И
СЕНСОРНЫЕ СВОЙСТВА.**

К. В. Тихомирова, А. В. Хорошутин*, А. В. Анисимов

Лаборатория химии гетероатомных соединений, кафедра химии нефти и органического катализа, химический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова, Россия, 119991, г. Москва, Ленинские горы, д. 1, стр. 3

e-mail: khorosh@petrol.chem.msu.ru

Аннотация: Синтезированы мезо-арилзамещённые бис-циклогексанобис(этоксикарбонил)ВОДИР¹ (арил = фенил, 3,4-диметоксифенил и 2,3,5,6,8,9,11,12-октагидро-1,4,7,10,13-бензопентаоксациклопентадецин-15-ил (м-бензо-15-краун-5-ил)). Изучено влияние щелочноземельных металлов на спектры поглощения и флуоресценции этих соединений. Для всех соединений, кроме механизма фотоэлектронного переноса (PET), который имеет место в краунсодержащих сенсорах на основе ВОДИР¹, наблюдался ещё один механизм отклика на присутствие в системе ионов Ca²⁺ и Ba²⁺, приводящий к изменениям как в спектрах поглощения (ЭСП), так и в спектрах испускания. Образование комплекса приводит к уменьшению интенсивности испускания, и к его сдвигу в батохромную область. В ЭСП комплекса ВОДИР¹-ион металла появляется новая полоса поглощения, также смещённая батохромно. Соли магния не вызывают такого эффекта. Константы образования комплекса, отвечающего такому отклику, приблизительно на два порядка меньше, чем константы образования комплекса Ca²⁺ с краун-эфиром. Данные спектров

¹ 4,4-дифтор-3а,4а-диаза-5-индацен

ЯМР ^1H , ^{13}C , ^{11}B и ^{19}F , результаты квантовохимических расчётов и сравнение расчётной геометрии с литературными данными РСА позволяют предположить, что связывание ионов Ca^{2+} и Ba^{2+} происходит в лунке, образованной атомами фтора и карбонильными атомами сложноэфирных групп.

Бор-дипирриновые комплексы известны с конца 1960-х годов [1]. Эти стабильные красители обладают как узкой полосой поглощения в видимой области, так и способностью к флуоресценции. Фотофизические свойства этих веществ позволяют исследовать их применимость, например, в качестве лазерных красителей [2, 3], маркеров для биохимии и биомедицины [4, 5], сигнальной группы широкого круга химических сенсоров [6-11].

В литературе описано несколько сигнальных механизмов оптических и флуоресцентных сенсоров на основе BODIPY [6, 9], самые распространённые из которых - внутримолекулярные фотоэлектронный перенос (PET) и перенос заряда (ICT). В частности, широко изучаются сенсоры PET типа, в составе которых имеются мезо-арилзамещённые BODIPY, в которых вращение арильной группы затруднено заместителями либо ядра красителя, либо арильного заместителя.

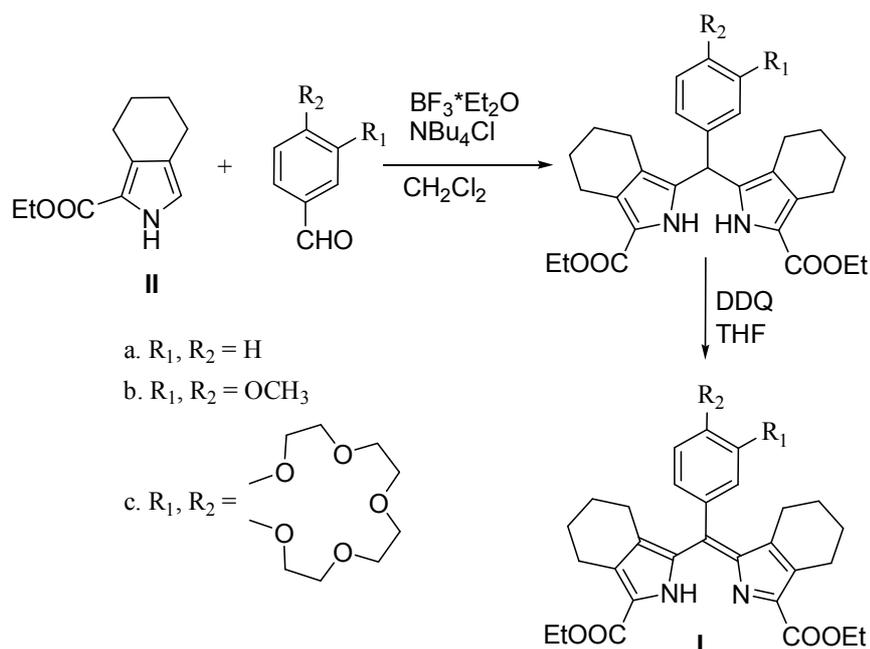
В предыдущей статье мы сообщали о синтезе ди-циклогексано-аннелированных диэтил дипиррин дикарбоксилатов (I) [12], которые могли бы проявить сенсорные свойства благодаря наличию в них двух типов комплексообразователей – дипирринового фрагмента в соединениях (Ia-в) и краун-эфирного фрагмента в соединении (Iв). Однако мы нашли, что дипирриновый фрагмент принимает две различные конформации (*цис-син* и *транс-анти*), которые значительно различаются по своим комплексообразующим свойствам. Этот факт затрудняет использование этих соединений в качестве сенсоров.

Поскольку данный недостаток отсутствует в соответствующих красителях BODIPY, целью настоящего исследования явился их синтез и изучение сенсорных свойств.

Синтез исследуемых соединений. Красители BODIPY были получены из дипирринов (I). Последние являются продуктами конденсации замещённых бензальдегидов с этил 4,5,6,7-тетрагидро-2H-

изоиндолкарбоксилатом (II) [13, 14], и последующего окисления 2,3-дихлор-5,6-дициано-1,4-бензохиноном (DDQ) (схема 1).

Схема 1



Наиболее часто для синтеза BODIPY используют методику прибавления эфирата трёхфтористого бора к дипиррину в присутствии триэтиламина, или же в присутствии других аминов. При её использовании в случае краунированного (Ic), выход его BODIPY-аналога (IIIc) составил 46% после очистки продукта колоночной хроматографией на силикагеле.

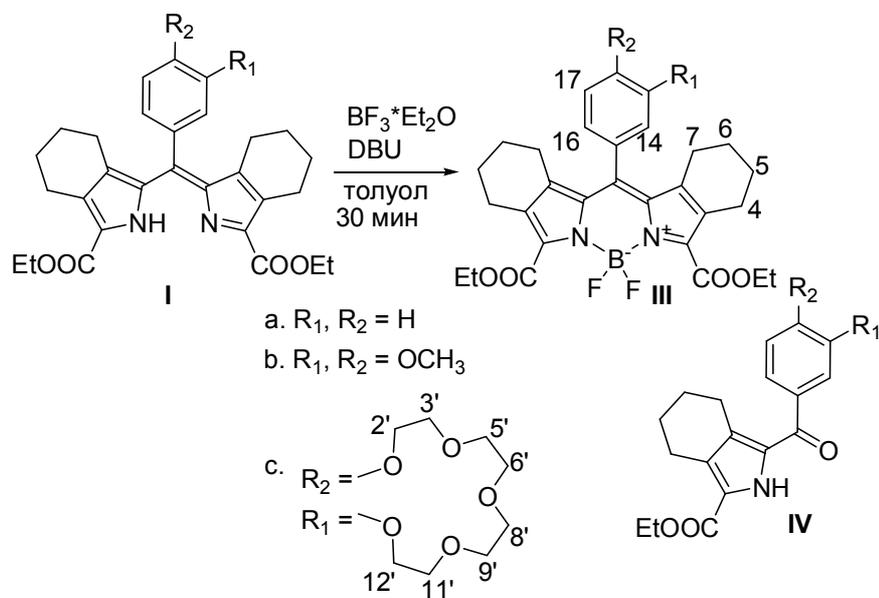
Соединения же (IIIa,b) в этих условиях нам не удалось выделить. Анализ реакционных смесей показал, что происходит процесс обратимого присоединения $BF_3 \cdot Et_2O$, причём избыток основания сдвигает равновесие в сторону исходного дипиррина. Такое поведение субстрата можно объяснить увеличенной основностью циклогександипирринов, причиной которой являются внеплоскостные деформации гетероцикла. Этот эффект уже наблюдался на примере циклогексано-аннелированных порфиринов [14].

Более успешным оказалось применение более сильного основания, а именно 1,8-диазацикло[5.4.0]ундецене-7 (DBU), и толуола в качестве

растворителя [15, 16]. Мы также нашли, что оптимальные время реакции – от 30 до 40 минут, поскольку более долгое время приводит к разрушению продукта. Кроме того, все три борных комплекса оказались неустойчивыми при контакте с силикагелем. Продуктом разложения является кетон (IV). Использование оптимизированной методики позволяет получить соединения (IIIa-c) с выходом, соответственно, 72%, 42% and 68% (Схема 1).

Спектры поглощения и испускания. Изучение процесса комплексообразования. Спектры поглощения и испускания свободных лигандов хорошо согласуются с литературными данными о красителях BODIPY, в которых вращение *мезо*-заместителя ограничено (Таблица 1). Флуоресценция (IIIb) и (IIIc) тушится по механизму внутримолекулярного переноса электрона. Этому явлению благоприятствует полярная среда, стабилизирующая конечное состояние, в котором заряды разделены. Квантовый выход (Φ_f) флуоресценции в неполярных растворителях (гексан, толуол) довольно высок, а в полярных растворителях он падает до величины меньшей, чем 1%. Найденный квантовый выход для (IIIa) совпадает в пределах точности эксперимента с известным из литературы [17], кроме того, для всех соединений величины Φ_f соответствуют найденным для аналогов со сложноэфирными группами или с аннелированными дипиринами. Для спектров в видимой области проявляется небольшой сольватохромизм.

Схема 2



Следует отметить, что работа о синтезе и исследовании флуоресцентных свойств соединения (IIIa) и ряда других циклогексано-дипирринов недавно была опубликована Висенте с сотр. [17], однако синтез как краунированного (IIIc), так и его аналога (IIIb) с близкими электронными свойствами описан нами впервые. Взаимодействие соединений (III) с ионами щелочноземельных металлов до настоящей работы также было не изучено.

Оптические свойства и изучение комплексообразования с катионами щелочных и щелочноземельных металлов. Оптические свойства краун-дипирринового комплекса (IIIc) в гексане и ацетонитриле, а также изменение его спектров поглощения и испускания в присутствии катионов натрия и калия уже были ранее описаны в литературе [18-20]. Нами были исследованы спектры поглощения и испускания, а также квантовые выходы флуоресценции всех полученных соединений (III) в четырёх различных растворителях (таблица 1).

Таблица 1. Оптические свойства соединений (IIIa-с) (длина волны возбуждения $\lambda_{\text{возб}} = 480 \text{ нм}$).

Полученные данные свидетельствуют о том, что наличие электронодонорных заместителей у бензольного кольца в *мезо*-положении незначительно отражается на положении максимумов поглощения и испускания соединений (III). Однако квантовые выходы флуоресценции различаются заметно и сильно зависят от полярности растворителя. Это объясняется тем, что, как следует из данных литературы, при наличии электронодонорных заместителей в *мезо*-положении в соединениях (IIIb) и (IIIc) возможен фотоиндуцированный внутримолекулярный электронный перенос (PET) с ВЗМО заместителя на ВЗМО возбужденного фрагмента BODIPY. Это приводит к значительному тушению флуоресценции в растворителях с большой полярностью [9]. В неполярных же растворителях (гексан, толуол) этот процесс практически не происходит, поэтому квантовые выходы флуоресценции остаются достаточно высокими (25-38%). Тушение флуоресценции, как показано Нагано с сотр. [21], является функцией полярности растворителя, стабилизирующего состояния с разделением заряда, и соотношения между энергиями ВЗМО заместителя и красителя. По-видимому, в случае незамещенного BODIPY (IIIa), PET невозможен ввиду низкого расположения ВЗМО незамещенной фенильной группы. Аналогичные закономерности были подробно исследованы в случае краун-содержащих бицикло[2.2.2]октен замещенных BODIPY [22].

Нами было изучено комплексообразование всех полученных соединений с катионами Mg^{2+} , Ca^{2+} и Ba^{2+} и его влияние на оптические свойства исследуемых веществ.

Известно, что краун-эфиры способны образовывать комплексы с катионами щелочных и щелочноземельных металлов [23]. Введение заместителей, содержащих краун-эфирный фрагмент, в молекулу BODIPY позволяет получать высокоэффективные флуоресцентные сенсоры на катионы металлов [9].

В молекуле (IIIc) заместитель в *мезо*-положении расположен перпендикулярно плоскости дипиррина, поэтому следует ожидать, что комплексообразование с катионами металлов будет незначительно отражаться на спектре поглощения, но вызывать резкое увеличение интенсивности флуоресценции ввиду подавления протекания РЕТ. И действительно, в случае Mg^{2+} мы наблюдали изменения в оптических спектрах (IIIc), подобные уже описанным в литературе при образовании комплекса с Na^+ [18]: при добавлении избытка Mg^{2+} наблюдается лишь незначительный батохромный сдвиг максимума поглощения и при этом резкое увеличение интенсивности флуоресценции (рисунок 1, таблица 2). Методом флуориметрического титрования была определена константа ассоциации полученного комплекса (таблица 3). В случае соединений (IIIa) и (IIIb), не содержащих краун-эфирного фрагмента, добавление избытка Mg^{2+} практически не отражается на оптических свойствах (таблицы 1, 2), что подтверждает протекание комплексообразования катионов магния только с краун-эфирным фрагментом молекулы (IIIc).

Рис. 1. Изменение спектра флуоресценции соединения (IIIc) ($1 \cdot 10^{-4}$ М в CH_3CN) при титровании его раствором $Mg(ClO_4)_2$ в CH_3CN . $\lambda_{возб} = 480$ нм.

Таблица 2. Влияние катионов магния на оптические свойства соединений (IIIa-c) ($\lambda_{возб} = 480$ нм). Комплексы были получены *in situ* путем добавления ~ 100 -кратного избытка $Mg(ClO_4)_2$ к раствору дипиррина (III) в CH_3CN ($1 \cdot 10^{-5}$ М).

Катионы Ba^{2+} также способны образовывать комплексы с бензо-15-крауном-5, поэтому следовало бы ожидать изменений в спектрах поглощения и испускания, сходных с приведенными выше для Mg^{2+} . Однако, мы обнаружили, что при постепенном добавлении раствора $Ba(ClO_4)_2$ к

раствору исследуемого дипиррометена сначала происходит, как и в предыдущем случае, резкое увеличение интенсивности флуоресценции, но затем максимум испускания сдвигается в красную область на 30 нм, что сопровождается уменьшением интенсивности (рисунок 2а).

Рис. 2. Изменение спектра флуоресценции при титровании раствором $\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2$ в CH_3CN : а) соединения (IIIс) ($1 \cdot 10^{-4}$ М) б) соединения (IIIа) при титровании его раствором $\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2$ в CH_3CN . $\lambda_{\text{возб}} = 480$ нм.

Похожие изменения спектра флуоресценции наблюдались и при добавлении катионов бария к раствору соединения (IIIа) (рисунок 2б). В этом случае происходит постепенное тушение флуоресценции и одновременный батохромный сдвиг максимума испускания. Соединение (IIIб) обладает очень слабой флуоресценцией в растворе ацетонитрила, однако и в этом случае сдвиг спектра в батохромную область заметен (см. рис. S1 в Приложении).

Значительные изменения наблюдаются и при спектрофотометрическом титровании лигандов (IIIа-с) раствором Ba^{2+} : для всех трёх соединений постепенно уменьшается максимум поглощения при 532 нм и возникает новый максимум при 558-561 нм (рисунки 3, S2). Батохромный сдвиг сопровождается изменением цвета раствора с оранжево-красного на малиновый.

Рис. 3. Изменение ЭСП соединения IIIа ($1 \cdot 10^{-4}$ М) при его спектрофотометрическом титровании раствором $\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2$ в CH_3CN .

Для объяснения наблюдаемых изменений мы предположили, что катионы Ba^{2+} образуют комплексы по сложноэфирным фрагментам исходных дипирринов (III). Похожие изменения (значительный

батохромный сдвиг максимумов испускания и поглощения, частичное тушение флуоресценции), согласно литературным данным, наблюдаются в молекулах BODIPY и их аналогов, когда в комплексообразовании участвуют электроноакцепторные группы, являющиеся частью хромофорной системы [24-26]. Однако в литературе отсутствуют примеры комплексообразования ионов Ba^{2+} со сложноэфирными группами BODIPY, хотя комплексы, в которых атом бария координируется по атомам кислорода других сложноэфирных групп, известны [27-29].

Наличие изобестической точки при 543 нм (рисунок 3) свидетельствует об образовании одного типа комплекса. Обработка полученных данных спектрофотометрического титрования (IIIa) раствором $\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2$ при помощи программы “SPECFIT/32” показала, что в этом случае образуется один комплекс состава лиганд:металл=1:1. Соединение (IIIb) тоже способно образовывать комплекс только по сложноэфирному фрагменту, для него также была рассчитана константа (таблица 3, рис. S2). В случае краунсодержащего лиганда (IIIc) точный расчет константы комплексообразования по сложноэфирным группам затруднен из-за образования окрашенных комплексов нескольких типов.

Также мы исследовали влияние катионов Ca^{2+} на оптические спектры всех исследуемых соединений. Оказалось, что, как и частицы Ba^{2+} , катионы кальция также вызывают батохромный сдвиг максимумов поглощения и испускания и тушение флуоресценции (рисунки 4,5, S3).

Рис. 4. Изменение ЭСП при титровании раствором $\text{Ca}(\text{ClO}_4)_2$ в CH_3CN а) соединения (IIIa) ($1 \cdot 10^{-4}$ М); б) соединения (IIIc) ($1 \cdot 10^{-4}$ М).

Однако, по сравнению с титрованием Ba^{2+} , при добавлении Ca^{2+} во всех случаях конечные спектры комплексов имеют более сложную форму: явно выражено «плечо» при 538-540 нм, широкий пик в области 430-460 нм

также имеет «двухполосную» структуру, а основной максимум поглощения еще сильнее сдвинут в красную область спектра (на 33-36 нм). Конечные спектры флуоресценции также имеют две полосы максимума испускания: при 555-560 нм и 592-599 нм.

По результатам спектрофотометрического титрования лиганда (IIIa) было определено, что, как и в случае с Ba^{2+} , образуется единственный комплекс состава 1:1. Соединение (IIIc) образует комплексы с катионом кальция как по краун-эфирному, так и по сложноэфирному фрагментам, поэтому изменения спектра поглощения при титровании более сложны (рисунок 4б).

По данным экспериментов по спектрофотометрическим титрованиям были рассчитаны константы устойчивости соответствующих комплексов (таблица 3).

Таблица 3. Рассчитанные константы устойчивости комплексов.

Рис. 5. Изменение спектра флуоресценции соединений (а) (IIIa) ($1 \cdot 10^{-4}$ М) и (б) (IIIc) ($1 \cdot 10^{-4}$ М) при титровании их раствором $\text{Ca}(\text{ClO}_4)_2$ в CH_3CN . $\lambda_{\text{возб}} = 480$ нм.

Очевидно, что при образовании комплексов Ca^{2+} и Ba^{2+} со сложноэфирными фрагментами исследуемых лигандов происходит уменьшение квантового выхода флуоресценции, в отличие от комплекса (IIIc) с Mg^{2+} , где флуоресценция, наоборот, разгорается (сравн. таблицы 1, 2). Однако точная количественная оценка изменения квантового выхода флуоресценции оказалась затруднительной, так как описываемые комплексы были получены в достаточно концентрированных растворах. При сильном их разбавлении, необходимом для точного измерения квантового выхода, наблюдался гипсохромный сдвиг и уширение максимумов испускания и

поглощения, происходящий, по-видимому, вследствие частичного распада образующихся комплексов.

С целью подтверждения строения полученных комплексов мы исследовали влияние катионов Mg^{2+} , Ca^{2+} и Ba^{2+} на спектры ЯМР исследуемых соединений (IIIa) и (IIIc) (таблицы 4, 5).

Таблица 4. Химические сдвиги сигналов 1H ЯМР соединений (IIIa) и (IIIc) и их комплексов в CD_3CN (25-кратный избыток перхлоратов металлов).

Таблица 5. Химические сдвиги сигналов ^{11}B и ^{19}F ЯМР соединений (IIIa) и IIIc и их комплексов в CD_3CN (25-кратный избыток перхлоратов металлов).

Полученные данные хорошо согласуются с результатами оптических измерений и предположением о взаимодействии катионов кальция и бария со сложноэфирными группами исследуемых молекул.

Добавление катионов Mg^{2+} к раствору (IIIa) практически не отражается на положении сигналов 1H , что согласуется с отсутствием оптического отклика. При добавлении Ca^{2+} или Ba^{2+} сигналы протонов этильной группы сложноэфирного фрагмента значительно сдвигаются в слабое поле, причем более сильные изменения претерпевают сигналы метиленовых протонов (0.13-0.14 м.д.). Положение пиков протонов циклогексанового фрагмента практически не изменяется, за исключением сигнала H-4, который также испытывает значительный слабопольный сдвиг (0.16-0.18 м.д.). Эти протоны находятся в непосредственной близости от сложноэфирных групп и попадают в область их анизотропного влияния. При образовании комплекса с катионами металлов, по-видимому, меняется пространственное расположение фрагмента $-COOEt$ по отношению к бордипириновому фрагменту. Сдвиг сигналов соседних групп в слабое поле

свидетельствует, по-видимому, о том, что сложноэфирная группа становится расположенной в одной плоскости с плоскостью дипирринового фрагмента. Для атомов фенильного кольца заметных изменений в присутствии катионов металлов не наблюдается.

В спектре ЯМР ^1H соединения (IIIc) при добавлении всех трех типов катионов значительно сдвигаются в слабое поле сигналы протонов бензокраун-эфирного фрагмента ($\sim 0.2-0.4$ м.д.), причем сдвиги больше в случае Mg^{2+} и Ca^{2+} , которые, как известно, образуют более прочные комплексы с 15-краун-5. Подобные изменения спектра ЯМР типичны для соединений, содержащих бензокраун-эфирный фрагмент, при их комплексообразовании с катионами магния и бария [30, 31]. Для сигналов протонов сложноэфирных и циклогексановых фрагментов наблюдаются изменения, аналогичные описанным выше для (IIIa).

Нами были также измерены спектры ЯМР ^{11}B и ^{19}F исходных соединений и их комплексов (табл. 5). Исходные лиганды (IIIa) и (IIIc) имеют спектры, типичные для BODIPY [32-35]. Добавление избытка Mg^{2+} в обоих случаях практически не сказывается на положении сигналов F и B. Однако в присутствии Ca^{2+} и Ba^{2+} происходит слабopольный сдвиг сигналов обоих ядер (0.43-0.55 м. д. для атомов бора и 1.9-3.63 м. д. для фтора). В работах [34, 36] авторы наблюдали сдвиг в слабое поле сигналов спектра ЯМР ^{11}B и ^{19}F при введении в положения 3,5 молекулы BODIPY альдегидных или амидных групп, способных к образованию водородных связей с BF_2 . Небольшие ($\sim 2-3$ м.д.) слабopольные сдвиги сигналов ЯМР ^{19}F описаны для BODIPY и их аналогов при образовании комплексов, где присутствуют взаимодействия $\text{BF}_2\text{---Cs}^+$ [37, 38]. Также значительный сдвиг в слабое поле характерен для 3,5-диарилзамещенных BODIPY по сравнению с дибромзамещенными [32]. В нашем случае наблюдаемые сдвиги можно объяснить образованием комплекса, в котором катион металла находится в непосредственной близости от BF_2 (рисунок 6).

Неэмпирические квантовохимические расчёты с помощью в приближении HF/LANL2MB подтверждают наши предположения. Для комплекса с ионом кальция и ионом бария минимумам потенциальной энергии (ППЭ) отвечают структуры, аналогичные изображённой на рисунке 8а. Были также найдены другие минимумы на ППЭ. На рисунке 8b изображена конфигурация, отвечающая расположению атома металла под плоскостью дипиррина, в которой первый координирован с двумя сложноэфирными группами и лишь с одним атомом фтора. Ещё одному минимуму отвечает расположение катиона, в котором он координирован лишь с одной сложноэфирной группой, и находится «сбоку» от молекулы дипиррина (рисунок не приведён).

Рис. 6. Пространственное строение комплексов модельного соединения, аналога (IIIb), с ионами Ba^{2+} по данным неэмпирических расчётов: а). взаимодействие иона с карбонильными атомами сложноэфирной группы и двумя атомами фтора «внутри лунки»; б). ион бария взаимодействует с карбонильными группами двух фрагментов $COOEt$ и одним атомом фтора, располагается «вне лунки».

Как в случае Ca^{2+} , так и в случае Ba^{2+} , структуры, отвечающие рисунку 6а, энергетически наиболее выгодны (таблица 6).

Таблица 6. Энергии комплексов модельного дипиррина с ионами Ca^{2+} и Ba^{2+} (ккал/моль) различного пространственного строения, по данным квантовохимических расчётов.

Таким образом, мы обнаружили, что синтезированные нами карбоксизамещённые бор-дипирриновые комплексы проявляют сенсорные свойства на ионы щелочноземельных металлов – кальция и бария, что может быть связано с наличием в исследуемых соединениях гостевой «лунки»,

образованной атомами фтора фрагмента VF_2 и карбонильными атомами кислорода сложноэфирной группы. Сенсорный эффект проявляется в спектрах в УФ и видимой области, спектрах флуоресценции. Строение комплексов подтверждается исследованиями спектров ЯМР на ядрах ^1H , ^{19}F , а также неэмпирическими квантовохимическими методами.

Экспериментальная часть

Исходные вещества и растворители, использованные в работе, приобретались у фирм Реахим, Aldrich, Acros Organics. Растворители предварительно перегонялись согласно стандартным методикам.

Спектры ЯМР ^1H , ^{13}C и ^{11}B регистрировали на спектрометре Bruker Avance 400 на частотах 400 МГц для ядер ^1H , 100 МГц для ядер ^{13}C и 128 МГц для ядер ^{11}B . Химические сдвиги сигналов ^{11}B определяли относительно H_3BO_3 в качестве внешнего стандарта. Спектры ЯМР ^{19}F записывали на спектрометре Bruker AM300 на частоте 282 МГц, химические сдвиги сигналов ^{19}F определяли относительно внешнего стандарта CFCl_3 . Химические сдвиги измеряли с точностью до 0.01 м.д., а КССВ с точностью до 0.1 Гц. Для спектров ЯМР ^{13}C -АРТ (Attached Proton Test) знаком * отмечены сигналы вторичных и четвертичных атомов углерода.

Масс-спектры с лазерной десорбционной ионизацией (LDI-TOF) регистрировали на приборе Bruker Daltonics Autoflex II при облучении азотным лазером на частоте 337 нм и ускоряющем напряжении 19 кВ.

Оптическая спектроскопия и фотофизические измерения.

Электронные спектры поглощения были получены на спектрофотометре Agilent-8453, рабочий диапазон 190-1100 нм. Управление спектрофотометром, сбор данных и их простейшую математическую обработку проводили с помощью программы UV-Visible Chem.Station Rev. A.10.01. Спектры флуоресценции регистрировали на спектрофлуориметре Флюорат-02-Панорама. Управление прибором проводили с помощью программы Panorama Lite.

Квантовые выходы флуоресценции определялись при комнатной температуре в насыщенных воздухом ацетонитрильных растворах по отношению к раствору родамина 6G в этаноле в качестве стандарта $\phi_{\text{пл}}=0.94$ [39]. Для расчёта квантовых выходов флуоресценции использовалась формула [40]:

$$\phi_{\text{иссл}} = \frac{(1 - 10^{-D_{\text{см}}}) \cdot S_{\text{иссл}} \cdot n_{\text{иссл}}^2}{(1 - 10^{-D_{\text{иссл}}}) \cdot S_{\text{см}} \cdot n_{\text{см}}^2} \phi_{\text{см}}$$

где S – интегральная интенсивность флуоресценции, D – оптическая плотность на длине волны возбуждения, n – показатель преломления растворителя, в котором проводились измерения, ϕ – квантовый выход флуоресценции.

Расчёт констант устойчивости комплексов. Константы устойчивости комплексов дипиррометеновых лигандов с катионами металлов были определены с использованием метода спектрофотометрического и флуориметрического титрования при комнатной температуре в ацетонитриле с использованием перхлоратов соответствующих металлов. Обработку результатов спектрофотометрического титрования и расчет констант устойчивости комплексов проводили с помощью программы “SPECFIT/32”, использующей нелинейную оптимизацию методом наименьших квадратов по алгоритму Левенберга-Марквардта.

Элементный анализ был выполнен в лаборатории микроанализа химического факультета МГУ им. М.В. Ломоносова.

Температуры плавления измеряли на приборе Mel-TempII и не корректировали.

Хроматография. Контроль с помощью ТСХ осуществляли на пластинах DC-Alufolien Kieselgel 60 F254 (Merck). Колоночную

хроматографию проводили на силикагеле Kieselgel 60 0.063-0.200 мм (Merck).

Оптимизацию структур молекул проводили при помощи программы Gaussian 03 [41] с использованием приближения HF/LANL2MB.

Общие методики синтеза VF_2 -комплексов бис-этоксикарбонил-циклогександипирринов III.

Метод А. Дипиррин (I) (1 экв.) растворяли в CHCl_3 , продували реакционную колбу аргоном при перемешивании. Прибавляли триэтиламин (20 экв.), перемешивали еще в течение 30 минут, затем добавляли свежеперегнанный $\text{VF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ (30 экв.) и оставляли перемешиваться в атмосфере аргона, контролируя протекание реакции методом ТСХ. Промывали реакционную смесь насыщенным водным раствором Na_2CO_3 , водой и рассолом, сушили над Na_2SO_4 .

Метод В. Синтез проводили аналогично методу А, используя вместо триэтиламина соответствующее количество EDIPA (N-этил-N-диизопропиламина).

Метод С. Дипиррин (I) (1 экв.) растворили в толуоле, продули реакционную колбу аргоном при перемешивании. Прибавили DBU (6 экв.), перемешивали еще в течение 10 минут, затем добавили свежеперегнанный $\text{VF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ (20 экв.) и перемешивали в течение 30-40 минут в атмосфере аргона. Реакционную смесь промыли 5% водным раствором HCl , экстрагировали продукт CHCl_3 , объединённые органические фракции промыли водой и рассолом, сушили над Na_2SO_4 .

(Этил 1-{{3-(этоксикарбонил)-4,5,6,7-тетрагидро-2H-изоиндол-1-ил-кN} (фенил)метиле́н}-4,5,6,7-тетрагидро-1H-изоиндол-3-карбоксилато-кN)(дифторо)бор (IIIa).

Методы А, В. Все попытки получения желаемого продукта (варьировали время реакции, количество добавляемых реагентов, температуру) не привели к образованию требуемого борного комплекса.

Метод С. Синтезировали из 0.0400 г (0.085 ммоль) дипиррометена (Ia) в 8 мл толуола. После упаривания растворителя получили 0.0483 г твердого вещества, представляющего собой (по данным ЯМР) требуемый продукт с небольшой примесью исходного дипиррометена (Ia). Добавили 6 мл гексана, нагрели до кипения, отфильтровали, отделив твердый нерастворившийся остаток – чистое вещество (IIIa). Выход 0.0317 г (0.061 ммоль, 72%).

Твердое вещество красного цвета, т. пл. = 130-132 °С. Найдено, %: С 66.75; Н 6.19; N 5.18. $C_{29}H_{31}BF_2N_2O_4$. Вычислено, %: С 66.93; Н 6.00; N 5.38. УФ спектр (CH_3CN), λ_{max}/nm ($lg \epsilon$): 259 (4.24), 425 (3.80), 533 (4.39). Спектр ЯМР 1H , $CDCl_3$, δ , м. д.: 1.41 м, (10 H, OCH_2CH_3 , H(6), 3J 7.0 Гц), 1.53-1.59 м (8 H, H(5), H(7)), 2.56 м (4 H, H(4)); 4.43 к (4 H, 3J 7.0 Гц, OCH_2CH_3); 7.21-7.23 м (2 H, Ar), 7.49-7.52 м (3 H, Ar). Спектр ЯМР ^{13}C ($CDCl_3$, δ , м. д., АРТ): 14.03, 22.02*, 22.33*, 22.62*, 24.41*, 61.67*, 127.18, 127.30, 129.38, 129.48, 129.66, 132.54*, 132.90*, 134.60*, 143.65*, 143.79*, 147.62*, 161.56*. Спектр ЯМР ^{11}B CD_3CN , δ , м. д.: 0.15 т (1J 27.4 Гц). Спектр ЯМР ^{19}F , CD_3CN , δ , м. д.: -140.61 к (1J 27.6 Гц). Масс-спектр (LDI-TOF, 19кВ), m/z ($I_{отн}$, %): 559.26 (12) $[M+K]^+$, 543.26 $[M+Na]^+$ (100), 521.21 (15) $[M+H]^+$, 501.23 (21) $[M-F]^+$.

(Этил 1-{{3-(этоксикарбонил)-4,5,6,7-тетрагидро-2H-изоиндол-1-ил-кN}(3,4-диметоксифенил)метиле}-4,5,6,7-тетрагидро-1H-изоиндол-3-карбоксилато-кN)(дифторо)бор (IIIb).

Методы А, В. Все попытки получения соединения (IIIb) (варьировали время реакции, количество добавляемых реагентов, температуру) не привели к образованию требуемого продукта.

Метод С. Синтезировали из 0.0384 г (0.072 ммоль) дипиррометена (Ib) в 10 мл толуола. После упаривания растворителя получили 0.0399 г твердого вещества красного цвета, представляющего собой (по данным ЯМР) требуемый продукт (IIIb) с небольшой примесью исходного дипиррометена

(Ib). Добавили 10 мл гексана, нагрели до кипения, отфильтровали, отделив твердый нерастворившийся остаток – чистое вещество (IIIb). Выход 0.0176 г (0.030 ммоль, 42%).

Твердое вещество красного цвета, т. пл. = 136-137 °С. Найдено, %: С 63.78, Н 6.83, N 4.17. $C_{31}H_{35}BF_2N_2O_6$. Вычислено, %: С 64.15; Н 6.08; N 4.83. УФ спектр (CH_3CN), λ_{max}/nm ($lg \epsilon$): 258 (4.32), 426 (3.91), 531 (4.39). Спектр ЯМР 1H , $CDCl_3$, δ , м. д.: 1.41 м (10 H, 3J 7.0 Гц, OCH_2CH_3 + H(6)), 1.55-1.61 м (4 H, H(5)), 1.68-1.73 м (4 H, H(7)), 2.57 м (4 H, H(4)), 3.85 с (3 H, OCH_3), 3.96 с (3 H, OCH_3), 4.42 к (4 H, 3J 7.0 Гц, OCH_2CH_3), 6.71 д (1 H, $^4J_{14,16}$ 1.9 Гц, H(14)), 6.77 дд (1 H, $^4J_{14,16}$ 1.9 Гц, $^3J_{16,17}$ 8.2 Гц, H(16)), 6.98 д (1 H, $^3J_{16,17}$ 8.2 Гц, H(17)). Спектр ЯМР ^{13}C , $CDCl_3$, δ , м. д., АРТ: 14.04, 22.09*, 22.36*, 22.70*, 24.58*, 55.93, 56.17, 61.66*, 110.29, 111.75, 119.89, 126.73*, 132.50*, 133.23*, 143.58*, 143.77*, 147.57*, 150.00*, 150.05*, 161.60*. Спектр ЯМР ^{11}B , CD_3CN , δ , м. д.: 0.52 т, (1J 27.4 Гц). Масс-спектр (LDI-TOF, 19кВ), m/z ($I_{отн}$, %): 619.22 (32) $[M+K]^+$, 603.36 (100) $[M+Na]^+$, 561.32 (18) $[M-F]^+$.

(Этил 1-{{3-(этоксикарбонил)-4,5,6,7-тетрагидро-2H-изоиндол-1-ил-кN}(2,3,5,6,8,9,11,12-октагидро-1,4,7,10,13-бензопентаоксациклопентадецин-15-ил)метиле}н)-4,5,6,7-тетрагидро-1H-изоиндол-3-карбоксилато-кN}(дифторо) бор (IIIc).

(Этил 3-(2,3,5,6,8,9,11,12-октагидро-1,4,7,10,13-бензопентаоксациклопента-децин-15-ил)карбонил)-4,5,6,7-тетрагидро-2H-изоиндол-1-карбоксилат (IVc).

Метод А. Синтезировали из 0.0334 г (0.0504 ммоль) дипиррометена (Ic) в 5 мл $CHCl_3$ в течение 20 часов. Очищали полученное вещество методом колоночной хроматографии (силикагель, $CHCl_3/EtOH$ 30:1, затем 20:1, 10:1). Объединили красные фракции, не содержащие примесей по данным ТСХ. Выход 0.0163 г (0.023 ммоль, 46%).

Метод В. Синтезировали из 0.0856 г (0.129 ммоль) дипиррометена (Ic) в 25 мл $CHCl_3$. После упаривания растворителя получили 0.0825 г твердого

аморфного вещества красного цвета. Пропустили полученное вещество через хроматографическую колонку (силикагель, $\text{CHCl}_3/\text{EtOH}$ 50:1, затем 20:1, 10:1). Объединили первые красные фракции, не содержащие примесей по данным ТСХ. Получили 0.0133 г (0.0187 ммоль, 14%) продукта в виде твердого красного вещества. Также объединили фракции колонки, представляющие собой индивидуальное вещество, не содержащее продукт и исходный дипиррометен (Ic) по данным ТСХ. По совокупности спектральных данных установили, что второе вещество представляет собой продукт разложения исходного дипиррина – соединение (IVc) (0.0178 г, 0.0365 ммоль, 28%).

Метод С. Синтезировали из 0.0802 г (0.121 ммоль) дипиррометена (Ic) в 20 мл толуола. После очистки методом колоночной хроматографии (силикагель, $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{EtOH}$ 70:1, затем 60:1, 50:1) было выделено 0.0582 г (0.082 ммоль, 68%) продукта (IIIc).

(IIIc). Твердое вещество красного цвета, т. пл. = 137-138 °C (лит. 138 °C [18]). Найдено, %: С 62.33; Н 6.59; N 3.65. $\text{C}_{37}\text{H}_{45}\text{BF}_2\text{N}_2\text{O}_9$. Вычислено, %: С 62.54; Н 6.38; N 3.94. УФ спектр (CH_3CN), $\lambda_{\text{max}}/\text{нм}$ ($\lg \varepsilon$): 257 (4.35), 426 (3.93), 532 (4.38). Спектр ЯМР ^1H , CDCl_3 , δ , м. д.: 1.40 м (10 H, 3J 7.0 Гц, OCH_2CH_3 , H(6)), 1.57 м (4 H, H(5)), 1.70 м (4 H, H(7)), 2.56 м (4 H, H(4)), 3.78-3.79 м (8 H, H(5'), H(6'), H(8'), H(9')), 3.91 м (2 H, H(11')), 3.96 м (2 H, H(3')), 4.08 м (2H, H(12')), 4.19 м (2 H, H(2')), 4.42 к (4 H, 3J 7.0 Гц, OCH_2CH_3), 6.69 д (1 H, $^4J_{14,16}$ 1.9 Гц, H(14)), 6.74 дд (1H, $^4J_{14,16}$ 1.9 Гц, $^3J_{16,17}$ 8.2 Гц, H(16)), 6.94 д (1 H, $^3J_{16,17}$ 8.2 Гц, H(17)). Спектр ЯМР ^{13}C , CDCl_3 , δ , м. д., АРТ: 14.03, 22.08*, 22.38*, 22.66*, 24.65*, 61.65*, 68.24*, 68.67*, 69.09*, 69.14*, 70.00*, 70.89*, 112.21, 113.49, 120.17, 126.94*, 132.51*, 133.21*, 143.49*, 143.87*, 147.53*, 149.81*, 150.00*, 161.58*. Спектр ЯМР ^{11}B , CD_3CN , δ , м. д.: 0.16 т ($^1J = 27.4$ Гц). Спектр ЯМР ^{19}F , CD_3CN , δ , м. д.: -140.45 (м). Масс-спектр (LDI-TOF, 19кВ), m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 749.11 (63) $[\text{M}+\text{K}]^+$, 733.15 (100) $[\text{M}+\text{Na}]^+$, 691.18 (42) $[\text{M}-\text{F}]^+$.

(IVc). Твердое вещество желто-оранжевого цвета. УФ спектр (CHCl_3), $\lambda_{\text{max}}/\text{нм}$: 330. Спектр ЯМР ^1H , CDCl_3 , δ , м. д.: 1.36 м (3 H, J 7.2 Гц, OCH_2CH_3), 1.60-1.66 м (2 H, H(6)), 1.72-1.77 м (2 H, H(5)), 2.49 м (2 H, H(7)), 2.81 м (2 H, H(4)), 3.76 м (8 H, H(5'), H(6'), H(8'), H(9')), 3.89-3.94 м (4 H, H(3'), H(11')), 4.15-4.19 м (4 H, H(2'), H(12')), 4.34 к (2 H, J 7.2 Гц, OCH_2CH_3), 6.88 д (1 H, $^3J_{16,17}$ 8.2 Гц, H(17)), 7.25 д (1 H, $^4J_{14,16}$ 1.9 Гц, H(14)), 7.33 дд (1 H, $^3J_{16,17}$ 8.2 Гц, $^4J_{14,16}$ 1.9 Гц, H(16)), 9.44 (уш. с., 1 H, NH). Спектр ЯМР ^{13}C , CDCl_3 , δ , м. д., АРТ: 14.42, 22.70*, 22.92*, 22.98*, 24.37*, 60.59*, 68.58*, 68.85*, 69.12*, 69.20*, 70.15*, 70.21*, 70.98*, 112.10, 113.65, 121.83*, 123.31, 128.88*, 129.04*, 131.72*, 148.77*, 152.58*, 161.04*, 185.71*. Масс-спектр (LDI-TOF, 19кВ), m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 525.87 (93) $[\text{M}+\text{K}]^+$, 509.92 (100) $[\text{M}+\text{Na}]^+$, 487.96 (84) $[\text{M}]^+$.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант 12-03-00260a).

Список литературы

1. Treibs A., Kreuzer F.-H. *Lieb. Ann.* **1968**, 718, 208.
2. Garcia-Moreno I., Amat-Guerri F., Liras M., Costela A., Infantes L., Sastre R., Arbeloa F.L., Prieto J.B., Arbeloa I.L. *Adv. Funct. Mater.* **2007**, 17, 3088.
3. Arbeloa F.L., Banuelos J., Martinez V., Arbeloa T., Arbeloa I.L. *Int. Rev. Phys. Chem.* **2004**, 24, 339.
4. Haughland R.P., Kang H.C., Пат. 4774339 (1988). США.
5. Monsma F.J., Barton A.C., Kang H.C., Brassard D.L., Haughland R.P., Sibley D.R. *J. Neurochem.* **1989**, 52, 1641.
6. Loudet A., Burgess K. *Chem. Rev.* **2007**, 107, 4891.
7. Ando Y., Hiruta Y., Citterio D., Suzuki K. *Analyst* **2009**, 134, 2314.
8. Kim H.J., Kim S.H., Kim J.H., Lee E.-H., Kim K.-W., Kim J.S. *Bull. Korean Chem. Soc.* **2008**, 29, 1831.
9. Boens N., Leen V., Dehaen W. *Chem. Soc. Rev.* **2012**, 41, 1130.
10. Fan J., Guo K., Peng X., Du J., Wang J., Sun S., Li H. *Sensors and Actuators B* **2009**, 142, 191.
11. Ziessel R., Ulrich G., Harriman A. *New J. Chem.* **2007**, 31, 496.
12. Tikhomirova K.V., Anisimov A.V., Khoroshutin A.V. *Eur. J. Org. Chem.* **2012**, 2201.

13. Finikova O.S., Cheprakov A.V., Carroll P.J., Vinogradov S.A. *J. Org. Chem.* **2003**, *68*, 7517.
14. Lebedev A.Y., Filatov M.A., Cheprakov A.V., Vinogradov S.A. *J. Phys. Chem. A* **2008**, *112*, 7723.
15. Peters C., Billich A., Ghobrial M., Hogenauer K., Ullrich T., Nussbaumer P. *J. Org. Chem.* **2007**, *72*, 1842.
16. Vos de Wael E., Pardoën J.A., van Koeveringe J.A., Lutgenburg J. *J. Recl. Trav. Chim. Pays-Bas.* **1977**, *96*, 306.
17. Uppal T., Hu X., Fronczek F.R., Maschek S., Bobadova-Parvanova P., Vicente P.M.G.H. *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 3893.
18. Xu H.-Y., Shen Z., Okujima T., Ono N. *Chin. J. Inorg. Chem.* **2006**, *22*, 801.
19. Xu H., Ma H., Xu M., Zhao W. *Jiangxi Shifan Daxue Xuebao, Ziran Kexueban* **2007**, *31*, 560.
20. Xu H., Fang Y., Xu M., Ma H. *Henan Huagong* **2008**, *25*, 16.
21. Sunahara H., Urano Y., Kojima H., Nagano T. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 5597.
22. Shen Z., Rohr H., Rurack K., Uno H., Spieles M., Schulz B., Reck G., Ono N. *Chem. Eur. J.* **2004**, *10*, 4853.
23. Izatt R.M., Pawlak K., Bradshaw J.S., Bruening R.L. *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 2529.
24. Coskun A., D. Y.M., Akkaya E.U. *Org. Lett.* **2007**, *9*, 607.
25. Ekmekci Z., Yilmaz M.D., Akkaya E.U. *Org. Lett.* **2008**, *10*, 461.
26. Komatsu T., Urano Y., Fujikawa Y., Kobayashi T., Kojima H., Terai T., Hanaoka K., Nagano T. *Chem. Commun.* **2009**, 7015.
27. Bae B.-J., Park J.T., Suh I.-H. *J. Organomet. Chem.* **2002**, *648*, 214.
28. Hill M.R., Russel J.J., Roberts N.K., Lamb R.N. *Polyhedron* **2007**, *26*, 493.
29. Neumayer D.A., Studebaker D.B., Hinds B.J., Stern C.L., Marks T.J. *Chem. Mater.* **1994**, *6*, 878.
30. Panchenko P.A., Fedorov Y.V., Perevalov V.P., Jonusauskas G., Fedorova O.A. *J. Phys. Chem. A* **2010**, *114*, 4118.
31. Tulyakova E., Delbarie S., Fedorov Y.V., Jonusauskas G., Moiseeva A., Fedorova O.A. *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 10752.
32. Lakshmi V., Ravikanth M. *J. Org. Chem.* **2011**, *76*, 8466.
33. Rao M.R., Bolligarla R., Butcher R.J., Ravikanth M. *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 10606.
34. Madhu S., Rao M.R., Shaikh M.S., Ravikanth M. *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 4392.
35. Benniston A.C., Harriman A., Whittle V.L., Zelzer M. *Eur. J. Org. Chem.* **2010**, 523.
36. Jacobsen J.A., Stork J.R., Magde D., Cohen S.M. *Dalton Trans.* **2010**, *39*, 957.
37. Sakamoto N., Ikeda C., Nabeshima T. *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 6732.

38. Sakamoto N., Ikeda C., Yamamura M., Nabeshima T. *Chem. Commun.* **2012**, 48, 4818.
39. Fischer M., Georges J. *Chem. Phys. Lett.* **1996**, 260, 115.
40. Лакович Д. Основы флуоресцентной спектроскопии. Москва: Мир, **1986**.
41. Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B., G. E. Scuseria, Robb M.A., Cheeseman J.R., Jr. J.A.M., Vreven T., Kudin K.N., Burant J.C., Millam J.M., Iyengar S.S., Tomasi J., Barone V., Mennucci B., Cossi M., Scalmani G., Rega N., Petersson G.A., Nakatsuji H., Hada M., Ehara M., Toyota K., Fukuda R., Hasegawa J., Ishida M., Nakajima T., Honda Y., Kitao O., Nakai H., Klene M., Li X., Knox J.E., Hratchian H.P., Cross J.B., Bakken V., Adamo C., Jaramillo J., Gomperts R., Stratmann R.E., Yazyev O., Austin A.J., Cammi R., Pomelli C., Ochterski J.W., Ayala P.Y., Morokuma K., Voth G.A., Salvador P., Dannenberg J.J., Zakrzewski V.G., Dapprich S., Daniels A.D., Strain M.C., Farkas O., Malick D.K., Rabuck A.D., Raghavachari K., Foresman J.B., Ortiz J.V., Cui Q., Baboul A.G., Clifford S., Cioslowski J., Stefanov B.B., Liu G., Liashenko A., Piskorz P., Komaromi I., Martin R.L., Fox D.J., Keith T., Al-Laham M.A., Peng C.Y., Nanayakkara A., Challacombe M., Gill P.M.W., Johnson B., Chen W., Wong M.W., Gonzalez C., Pople J.A., Gaussian 03, Revision E.01 Gaussian, Inc., Wallingford CT, **2004**.

ТАБЛИЦА 1. Оптические свойства соединений (IIIa-c) (длина волны возбуждения $\lambda_{\text{возб}} = 480$ нм).

Соединение	Растворитель	Поглощение, λ_{max} (нм)	Испускание, λ_{max} (нм)	Φ_f , %
(IIIa)	гексан	259, 429, 541	564	37
	толуол	284, 430, 542	568	32
	CH ₃ OH	260, 427, 535	563	27
	CH ₃ CN	259, 425, 533	560	31
(IIIb)	гексан	281, 419, 541	561	26
	толуол	285, 429, 541	567	34
	CH ₃ OH	259, 409, 535	560	0.21
	CH ₃ CN	258, 426, 531	561	0.12
(IIIc)	гексан	259, 419, 541	563	37
	толуол	285, 429, 541	568	38
	CH ₃ OH	258, 421, 535	566	0.14
	CH ₃ CN	257, 426, 532	564	0.13

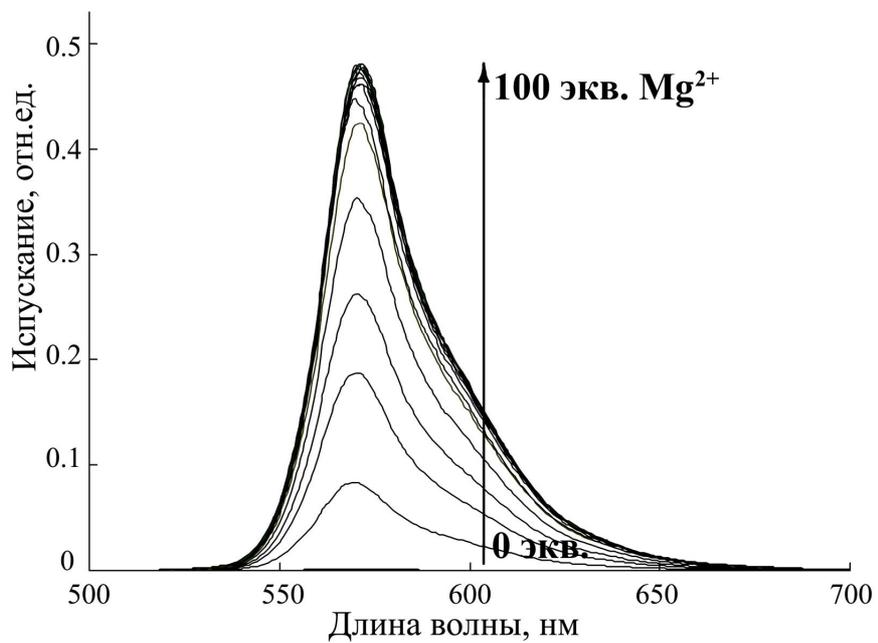
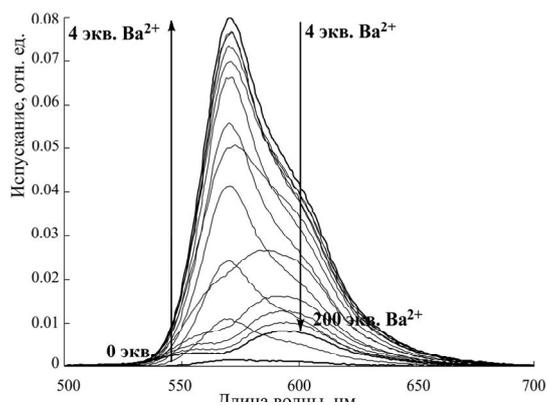


Рис. 1. Изменение спектра флуоресценции соединения (IIIc) ($1 \cdot 10^{-4}$ M) при титровании его раствором $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$ в CH_3CN . $\lambda_{\text{возб}} = 480$ нм.

Таблица 2. Влияние катионов магния на оптические свойства соединений (III) ($\lambda_{\text{возб}} = 480$ нм). Комплексы были получены *in situ* путем добавления ~100-кратного избытка $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$ к раствору дипирринов (III) в CH_3CN ($1 \cdot 10^{-5}$ М).

Комплекс	погл λ_{max} (нм)	исп λ_{max} (нм)	Φ_f , %
(IIIa)+Mg	260, 425, 533	561	29.35
(IIIb)+Mg	257, 424, 532	561	0.12
(IIIc)+Mg	257, 405, 534	564	29.40

а)



б)

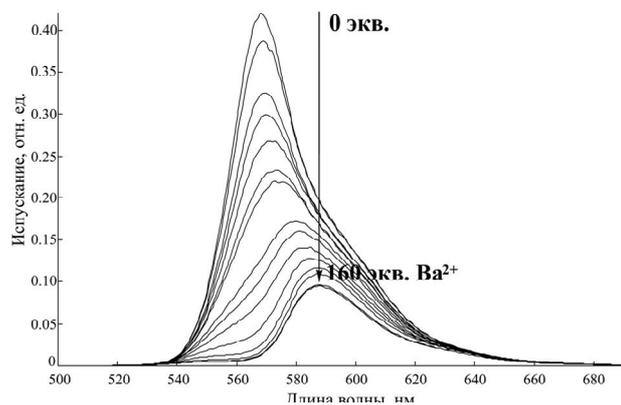


Рис. 2. Изменение спектра флуоресценции при титровании раствором $\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2$ в CH_3CN : а) соединения (IIIc) ($1 \cdot 10^{-4}$ М) б) соединения (IIIa) при титровании его раствором $\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2$ в CH_3CN . $\lambda_{\text{возб}} = 480$ нм.

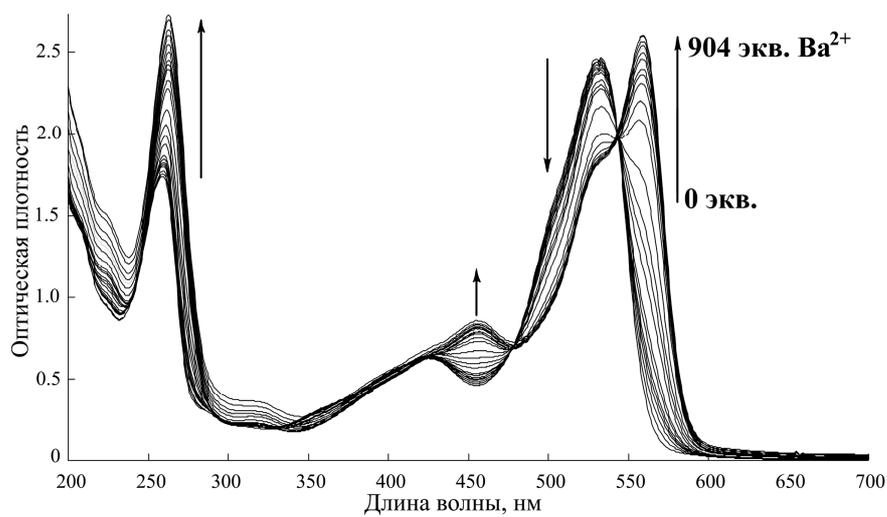


Рис. 3. Изменение ЭСП соединения (IIIa) ($1 \cdot 10^{-4}$ M) при его спектрофотометрическом титровании раствором $Ba(ClO_4)_2$ в CH_3CN .

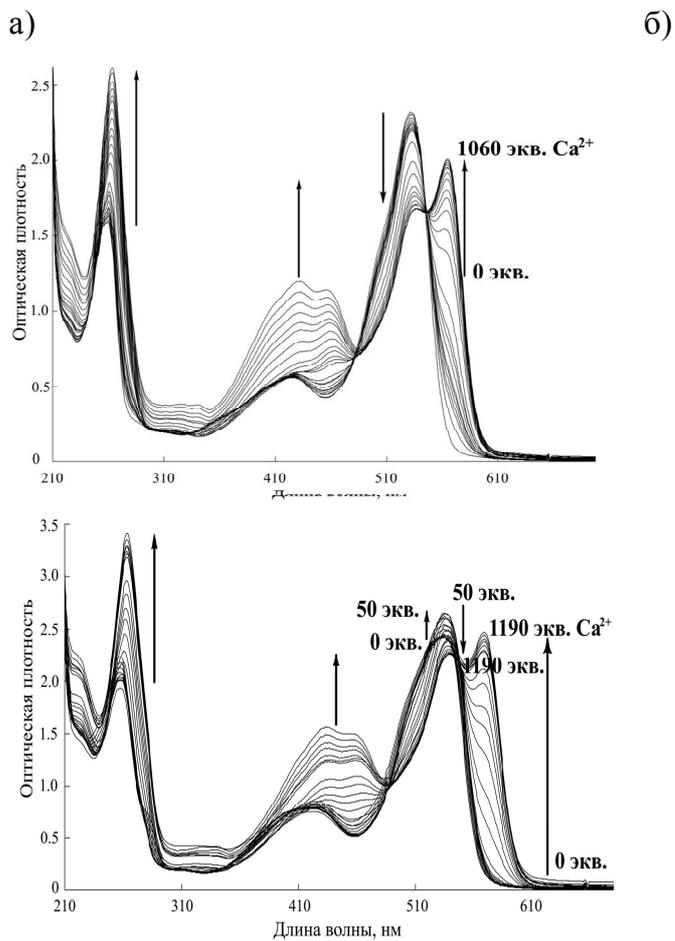


Рис. 4. Изменение ЭСП титрования раствором Ca(ClO₄)₂ в CH₃CN
 а) соединения (IIIa) (1·10⁻⁴ M); б) соединения (IIIc) (1·10⁻⁴ M).

Таблица 3. Рассчитанные константы устойчивости комплексов.

Комплекс	$\log K_{\text{катион/лиганд}}$
Mg-(IIIc)	$\log K_{11}=5.02\pm 0.05$
Ba-(IIIa)	$\log K_{11}=2.86\pm 0.07$
Ba-(IIIb)	$\log K_{11}=2.90\pm 0.02$
Ca-(IIIa)	$\log K_{11}=2.15\pm 0.10$
Ca-(IIIc)	$\log K_{11}=4.57\pm 0.22$; $\log K_{21}=6.04\pm 0.22$

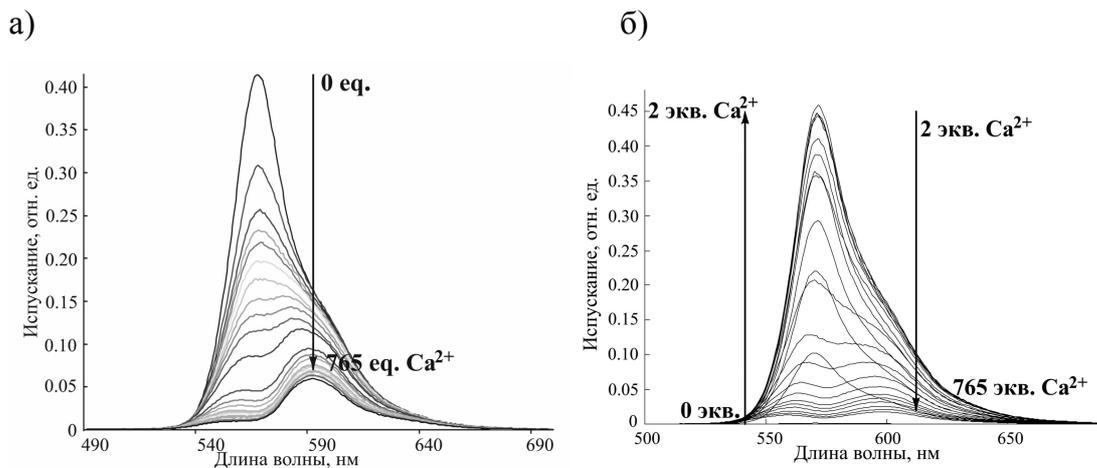


Рис. 5. Изменение спектра флуоресценции соединений (а) (IIIa) ($1 \cdot 10^{-4}$ М) и (б) (IIIc) ($1 \cdot 10^{-4}$ М) при титровании их раствором $\text{Ca}(\text{ClO}_4)_2$ в CH_3CN . $\lambda_{\text{возб}} = 480$ нм.

Таблица 4. Химические сдвиги сигналов ^1H ЯМР соединений (IIIa) и (IIIc) и их комплексов в CD_3CN (25-кратный избыток перхлоратов металлов).

Соединение	^1H ЯМР, δ , м.д.								
	ArH			H-4	H-5	H-6	H-7	OCH_2C H_3	OCH_2CH_3
(IIIa)	7.35-7.37; 7.55-7.58			2.53	1.57	1.38	1.64	4.36	1.35
(IIIa)+Mg	7.35-7.37; 7.55-7.58			2.53	1.57	1.38	1.64	4.36	1.35
(IIIa)+Ca	7.36-7.38; 7.58-7.63			2.69	1.59	1.38	1.68	4.49	1.41
(IIIa)+Ba	7.35-7.37; 7.58-7.62			2.70	1.58	1.38	1.65	4.49	1.40
	H-14	H-16	H-17	H-4	H-5	H-6	H-7	OCH_2C H_3	OCH_2CH_3
(IIIc)	6.9 1	6.86	7.06	2.54	1.60	1.44	1.80	4.36	1.34
(IIIc)+Mg	7.2 1	7.16	7.33	2.54	1.60	1.44	1.71	4.36	1.34
(IIIc)+Ca	7.2 4	7.15	7.38	2.71	1.62	1.44	1.80	4.50	1.42
(IIIc)+Ba	7.1 2	7.05	7.28	2.72	1.61	1.44	1.82	4.50	1.40
	H-2'		H-3'		H-5',6',8',9'			H-11'	H-12'
(IIIc)	4.15		3.83		3.63-3.67			3.77	4.05
(IIIc)+Mg	4.53		4.15		3.92; 3.99			4.10	4.41
(IIIc)+Ca	4.52		4.10		3.97-4.01			4.05	4.44
(IIIc)+Ba	4.43		3.85-3.97		3.85-3.97			3.85- 3.97	4.34

Таблица 5. Химические сдвиги сигналов ^{11}B и ^{19}F ЯМР соединений **IIIa** и **IIIc** и их комплексов в CD_3CN (25-кратный избыток перхлоратов металлов).

Соединение	^{11}B ЯМР, δ , м.д.	^{19}F ЯМР, δ , м.д.
(IIIa)	0.15	-140.61
(IIIa)+Mg	0.15	-140.52
(IIIa)+Ca	0.70	-138.71
(IIIa)+Ba	0.58	-137.05
(IIIc)	0.16	-140.45
(IIIc)+Mg	0.15	-140.49
(IIIc)+Ca	0.71	-138.50
(IIIc)+Ba	0.60	-136.82

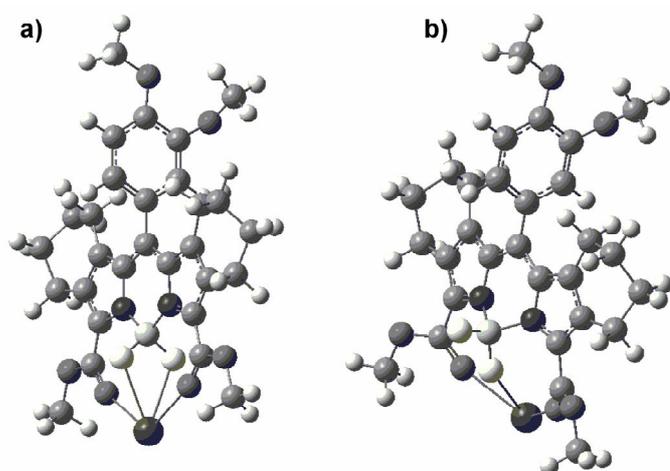


Рис. 6. Пространственное строение комплексов модельного соединения, аналога (IIIb), с ионами Ba^{2+} по данным неэмпирических расчётов: а). взаимодействие иона с карбонильными атомами сложноэфирной группы и двумя атомами фтора «внутри лунки»; б). ион бария взаимодействует с карбонильными группами двух фрагментов $COOEt$ и одним атомом фтора, располагается «вне лунки».

Таблица 6. Энергии комплексов модельного дипиррина с ионами Ca^{2+} и Ba^{2+} (ккал/моль) различного пространственного строения, по данным квантовохимических расчётов.

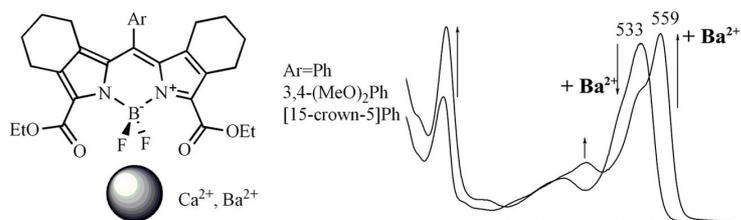
Конфигурация	Относительные энергии комплексов, ккал/моль	
	Ca^{2+}	Ba^{2+}
«Внутри лунки» (рис. 8a)	0	0
«Сверху от лунки» (рис. 8b)	27.2	25.3
«Сверху от лунки»	124.0	17.4

Элемент содержания, включающий графический реферат

К. В. Тихомирова, А. В. Хорошутин*, А. В. Анисимов

ВODIPY на основе бис-этоксикарбонилциклогександипиринов. синтез и комплексообразование с катионами металлов.

Графический элемент содержания.



Tikhomirova K.V., Khoroshutin A.V., Anisimov A.V.

**BODIPY FROM BIS-ETHOXYCARBONYL DICYCLOHEXANODIPYRRINS.
SYNTHESIS AND COMPLEX FORMATION WITH ALKALI-EARTH METAL
IONS.**

*Laboratory of Heteroatomic compounds, Petroleum Chemistry Division, Department of
Chemistry, M.V. Lomonosov Moscow State University, Leninskie Gory 1, Bld.3, Moscow,
119991, Russia*

Phone: +7(495)9392448; Fax:+7(495)9328846 (specify fax recipient), e-mail:

khorosh@petrol.chem.msu.ru

Abstract: Boron dipyrin dyes (*F-BODIPY*) have been synthesized from *meso*-arylsubstituted bis-cyclohexano diethyldipyrindicarboxylates, aryl being phenyl, 3,4-dimethoxyphenyl and 2,3,5,6,8,9,11,12-octahydro-1,4,7,10,13-benzopentaoxacyclopentadecin-15-yl (*m*-benzo-15-crown-5). Both their visible and fluorescence spectra have been studied, as well as the effect of alkali-earth ions on their spectra. Besides the sensitivity of the crown-containing BODIPY to Mg^{2+} ions due to the well established PET mechanism, sensitivity to Ca^{2+} and Ba^{2+} is observed for all of the synthesized compounds. The effect is manifested both in absorption and in fluorescence spectra. The effect is supported by 1H , ^{11}B and ^{19}F NMR studies. Quantum chemistry studies (HF/LANL2MB) reveal that the metal ion placed in the hole surrounded by carbonyl oxygen atoms of the ester groups and BF_2 fluorine atoms correspond to the minimum of all studied structures. Association constants of Ca^{2+} and Ba^{2+} to the newly synthesized compounds have been determined by UV-Vis titrations.

Keywords: dipyrromethenes, dipyrins, BODIPY, complex formation, UV-Vis spectra, fluorescence, magnesium ion, calcium ion, barium ion.