



УДК 547.83 + 535.37

А.Н. Сергеева^б, П.А. Панченко^б, О.А. Федорова^а, Ю.В. Федоров^б^аРоссийский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия^бИнститут элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, Москва, Россия

СИНТЕЗ И СЕНСОРНЫЕ СВОЙСТВА КРАУНСОДЕРЖАЩИХ ПРОИЗВОДНЫХ 4-ПИРАЗОЛИНИЛ-1,8-НАФТАЛИМИДА

Synthesis of crown-containing 4-pyrazolinilnaphthalimide derivatives was developed. The spectral properties of these compounds were investigated both in the presence and absence of metal ions. It was found that the binding of magnesium cations with benzocrown ether naphthalimide derivative is accompanied by the decrease of fluorescence intensity, and complex formation of naphthalimide derivative containing *N*-phenylaza-15-crown-5-ether functionality as *N*-aryl substituent with calcium cations results in the enhancement of fluorescence intensity.

Разработан метод синтеза краунсодержащих производных 4-пиразолинил-1,8-нафталимида. Изучены спектрально-люминесцентные свойства полученных соединений в присутствии и в отсутствии катионов металлов. Показано, что связывание катионов магния бензокраун-эфирным производным нафталимида сопровождается тушением флуоресценции, а комплексообразование производного нафталимида, содержащего остаток *N*-фенилаза-15-краун-5-эфира в качестве *N*-арильного заместителя, с катионами кальция, наоборот, приводит к разгоранию флуоресценции.

Флуоресцентная спектроскопия с каждым годом находит все более широкое применение в химии, биологии, медицине, различных областях техники [1]. Это весьма чувствительный метод анализа химического состава образца, позволяющий обнаруживать следовые количества веществ и даже их отдельные молекулы.

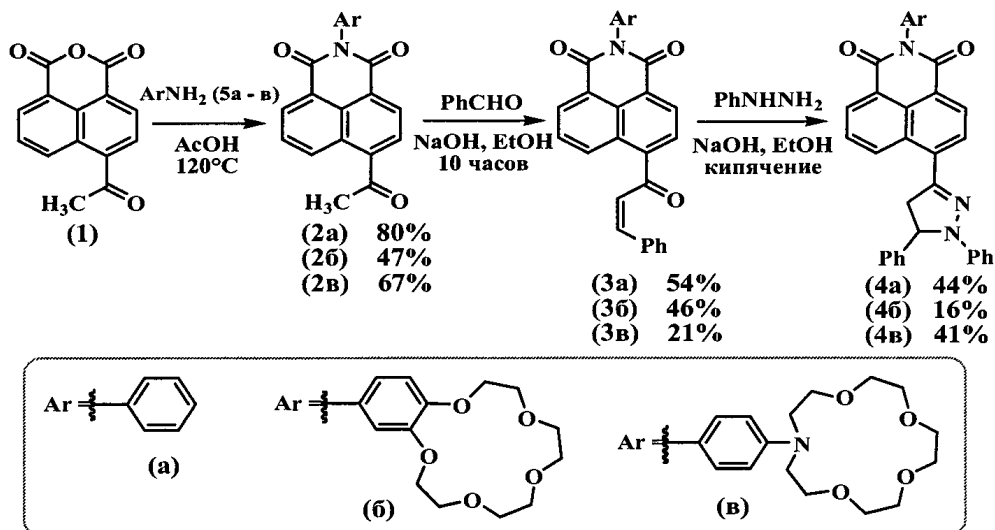
Производные имида нафталевой кислоты являются эффективными органическими люминофорами и имеют большое практическое значение [2]. Также в ряду данного класса соединений существуют широкие возможности управления фотофизическими свойствами посредством варьирования заместителей как в 4-ом положении нафталимидного ядра, так и при имидном атоме азота. Поэтому весьма привлекательной представляется возможность использовать производные нафталимида в качестве сигнальных элементов флуоресцентных сенсоров.

Синтез соединений. В данной работе предложен синтез производных нафталимида, содержащих остаток 1,5-дифенил-2-пиразолина в 4-ом положении нафталимидного ядра (схема 1). В качестве исходного соединения для синтеза 4-пиразолинилнафталимидов (**4а – в**) был выбран 4-ацетилнафталевый ангидрид (**1**), который в дальнейшем использовался для ацилирования ряда ароматических аминов (**5а – в**). Синтез *N*-арилимидов 4-циннамоилнафталевой кислоты (**3а – в**) был осуществлен под действием бензальдегида в щелочной среде. Последующая конденсация полученных циннамоилпроизводных нафталимида с фенилгидразином позволила получить 4-пиразолинилпроизводные *N*-замещенного нафталимида (**4а – в**).



Строение синтезированных соединений было подтверждено данными спектров ^1H ЯМР и элементным анализом.

Схема 1.



Изучение спектрально-люминесцентных свойств. Спектрально-люминесцентные свойства синтезированных соединений (**4а – в**) были изучены в ацетонитрильных растворах. В табл. 1 представлены фотофизические характеристики соединений (**4а – в**) и их комплексов с катионами металлов.

Табл. 1. Спектрально-люминесцентные характеристики соединений (**4а-в**) и их комплексов с катионами щелочноземельных металлов в ацетонитриле.

	$\lambda_{\text{max}}^{\text{abs}}$ (lg ϵ), нм	$\lambda_{\text{max}}^{\text{fluor}}$, нм	ϕ^{fluor}	lg β_{ML}
(4а)	484 (4.39)	671	0.107	-
(4б)	484 (4.06)	671	0.112	-
(4б)·Mg ²⁺	490 (4.14)	681	0.056	6.54±0.07
(4в)	481 (4.30)	664	0.021	-
(4в)·Ca ²⁺	489 (4.31)	679	0.071	5.42±0.01

Длинноволновая полоса в спектрах поглощения синтезированных 4-пиразолинилнафталимидов (**4а–в**) обусловлена переносом заряда с электронодонорного пиразолинильного фрагмента на карбонильные группы карбоксиимидной группировки. Спектры флуоресценции соединений (**4а–в**) имеют максимум в области 670 нм. В качестве примера на рис. 1а,б приведены спектры поглощения и флуоресценции 4-(1,5-дифенил-2-пиразолинил-3)-*N*-фенилнафталимида (**4а**) в ацетонитриле.



В ряду соединений (**4а–в**) нами было проанализировано влияние природы *N*-арильного фрагмента на спектрально-люминесцентные свойства. Как видно из табл. 1, введение остатка бензо-15-краун-5-эфира в состав *N*-арильного заместителя не изменяет положения полос в спектрах поглощения и флуоресценции, а также оказывает слабое влияние на квантовый выход флуоресценции. В то же время, наличие аза-краун-эфирной группировки в составе *N*-арильного фрагмента приводило к слабому гипсохромному сдвигу максимумов в абсорбционных и эмиссионных спектрах и уменьшению интенсивности флуоресценции.

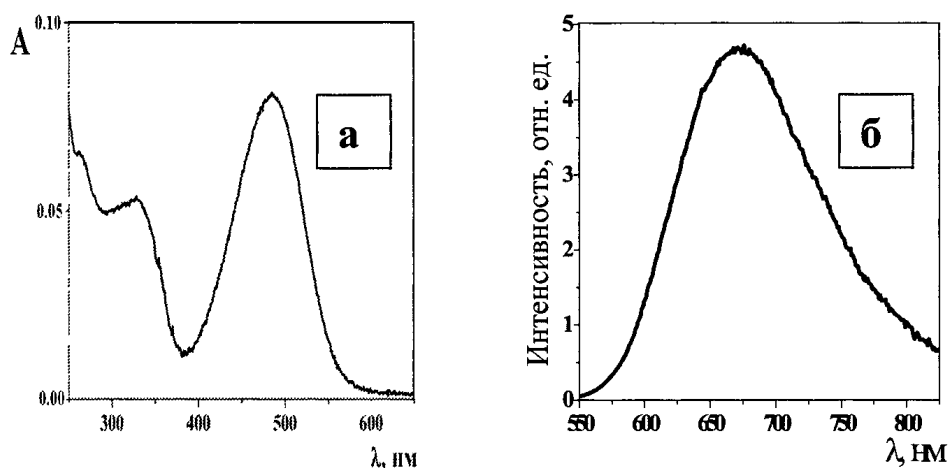


Рис. 1. Спектры поглощения (а) и флуоресценции (б) соединения (**4а**) в ацетонитриле. Концентрация соединения (**4а**) в растворе $2 \cdot 10^{-3}$ моль/л. Длина волны возбуждения 490 нм.

На основе анализа литературных данных [3] эффект тушения флуоресценции можно объяснить следующим образом: введение электронодонора в бензольное ядро повышает электронную плотность в нем и, тем самым, увеличивает вероятность безызлучательной дезактивации, которая связана с переносом электрона с донорного *N*-арильного заместителя на фотовозбужденный нафталимидный хромофор.

Как показывают данные квантово-химических расчетов (рис.2), проведенных в программном комплексе МОРАС-2009 с использованием метода РМ-6, ВЗМО *N*-арильной группы в случае азакраун-эфирного производного (**4в**) располагается выше по энергии, чем однократно занятая ВЗМО фотовозбужденного нафталимидного остатка. По этой причине дезактивация возбужденного состояния нафталимидного хромофора может протекать безызлучательным способом за счет энергетически выгодного переноса электрона, что приводит к низкому уровню флуоресценции производного (**4в**). В случае 4-пиразолинилнафталимида (**4б**), содержащего бензокраун-эфирную группу, тушения флуоресценции не наблюдается, поскольку перенос электрона в данной молекуле затруднен ввиду более слабых ЭД свойств бензокраун-эфирного заместителя, энергия ВЗМО



которого ниже, чем у граничных π -МО нафталимидного остатка (рис. 2).

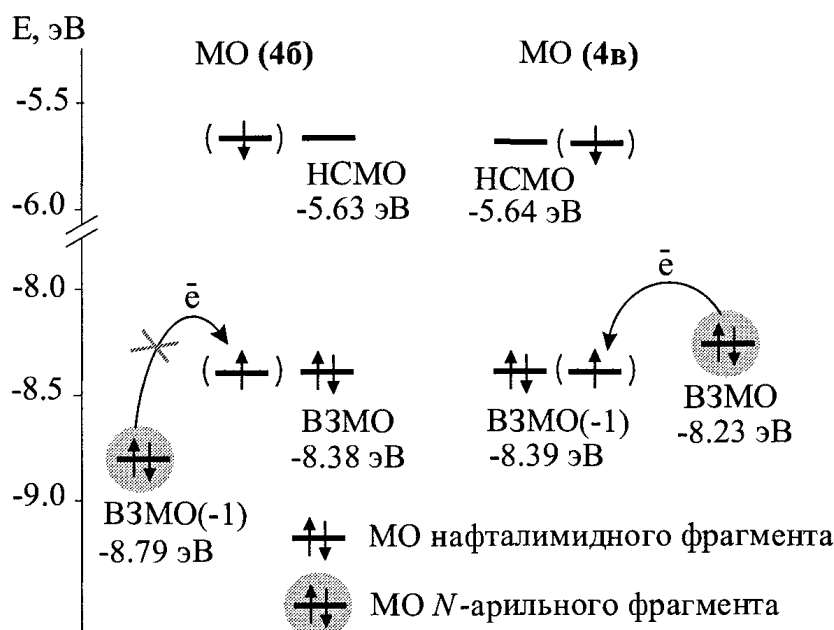


Рис. 2. Схема энергетических уровней π -МО краунсодержащих производных (46) и (4b). Орбитали в скобках относятся к возбужденному состоянию нафталимидного хромофора

Изучение комплексообразования с катионами металлов. Для исследования комплексообразующих свойств полученных краунированных производных нафталимида (46) и (4b) нами были выбраны двухзарядные катионы щелочноземельных металлов (Mg^{2+} , Ca^{2+}). Комплексообразование изучалось в ацетонитрильных растворах. При связывании катионов Mg^{2+} бензокраун-эфирным производным (46) наблюдалось bathochromic смещение максимумов поглощения и флуоресценции и уменьшение интенсивности флуоресценции почти в 2 раза (рис. 3). Для комплекса (46)· Mg^{2+} значение квантового выхода составило 0.06 (табл. 1). Следует отметить, что квантовый выход флуоресценции комплекса (46)· Mg^{2+} оказался ниже, чем у *N*-фенильного производного (4a). Вероятно, это можно объяснить тем, что в результате комплексообразования электронодонорные свойства *N*-арильного фрагмента в (46)· Mg^{2+} оказываются ниже, чем у *N*-фенильной группы в (4a). Несмотря на то, что *N*-арильный фрагмент формально не сопряжен с нафталимидным хромофором, указанные изменения опосредованно влияют на электроноакцепторный характер карбонильных групп в нафталимидном ядре, что в итоге приводит к небольшому увеличению электроноакцепторных свойств карбонильных групп в комплексе (46)· Mg^{2+} . Отмеченные изменения в π -электронной структуре нафталимидного хромофора при комплексообразовании облегчают перенос заряда, происходящий при поглощении света, тем



самым, способствуя bathochromному смещению $\lambda_{\max}^{\text{abs}}$ и $\lambda_{\max}^{\text{fluor}}$ и уменьшению квантового выхода флуоресценции. Следует сказать, что снижение излучательной способности хромофора с ростом ЭД характера заместителя, находящимся в 4-м положении нафталимидного ядра является общей закономерностью, наблюдаемой при рассмотрении спектральных свойств, 4-(ацетил)амино-, 4-амино- и 4-пиразолинилнафталимидов [3, 4].

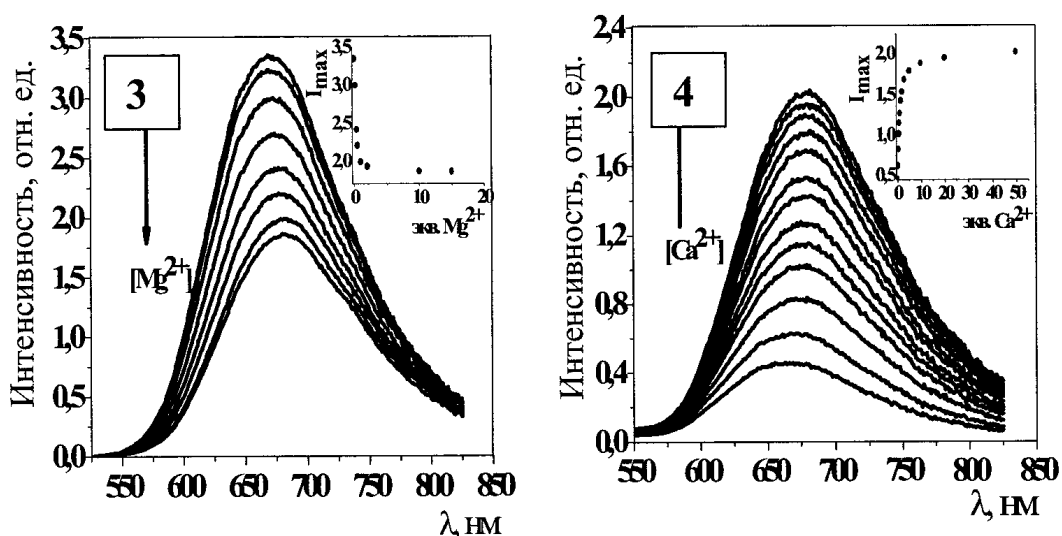


Рис. 3. Спектрофлуориметрическое титрование соединения (4б) перхлоратом магния в ацетонитриле. $\lambda_{\text{ex}} = 490$ нм. Концентрация лиганда $2 \cdot 10^{-3}$ моль/л.

Верхний график показывает зависимость интенсивности флуоресценции в точке максимума от количества добавленных эквивалентов Mg^{2+} .

Рис. 4. Спектрофлуориметрическое титрование раствора соединения (4в) в ацетонитриле перхлоратом кальция. $\lambda_{\text{ex}} = 490$ нм.

Концентрация лиганда $2 \cdot 10^{-3}$ моль/л. Верхний график показывает зависимость интенсивности флуоресценции в точке максимума от количества добавленных эквивалентов Ca^{2+} .

На рис. 4 представлены изменения в спектре флуоресценции краунсодержащего нафталимида (4в), которые имели место при постепенном прибавлении в раствор (4в) в ацетонитриле добавок перхлората кальция. Как видно, наблюдалось увеличение интенсивности флуоресценции более чем в 3 раза. Значение квантового выхода флуоресценции комплекса (4в)· Ca^{2+} оказалось выше, чем для *N*-фенилазакраун-эфирного производного (4в), что позволяет говорить об ослаблении электронодонорного влияния атома азота при комплексообразовании, вследствие чего уменьшается вероятность переноса электрона с *N*-арильного заместителя на фотовозбужденный нафталимидный хромофор. Следует отметить, что рост интенсивности флуоресценции сопровождался bathochromным сдвигом максимума $\lambda_{\max}^{\text{fluor}}$ на 15 нм. По-видимому, отмеченный сдвиг связан с небольшим увеличением электроноакцепторного характера карбонильных групп нафталимидного остатка при переходе от свободного лиганда к комплексу (4в)· Ca^{2+} .



Таким образом, в результате проведенных исследований разработан метод синтеза 4-пиразолинилпроизводных 1,8-нафталимида, содержащих фрагмент бензо-15-краун-5-эфира и *N*-фенил-аза-15-краун-5-эфира в качестве *N*-арильного заместителя нафталимидного ядра, а также изучено комплексообразование указанных соединений с катионами магния и кальция.

Библиографические ссылки

1. Valeur, B. Molecular Fluorescence: Principles and Applications. / B. Valeur - Wiley: VCH Verlag GmbH, 2001. P. 273-350.
2. Красовицкий, Б.М. Органические люминофоры. / Б.М. Красовицкий. М.: Химия, 1984. 336 с.
3. П.А. Панченко, Ю.В. Федоров, О.А. Федорова [и др.]; // Известия АН, Сер. хим., 2009. №6. С. 1199-1206.
4. Rurack K., Resch-Genger U., Bricks J.L. [et al.]; // Chem. Commun., 2000. P. 2103-2104.

УДК 542.943

А.М. Егоров, С.А. Матюхова, А.С. Родичева

Тульский государственный университет, Тула, Россия

ИССЛЕДОВАНИЕ ИНТЕРМЕДИАТОВ ОКИСЛИТЕЛЬНОГО РАСТВОРЕНИЯ МАРГАНЦА В СИСТЕМЕ БЕНЗИЛХЛОРИД – ГЕКСАМЕТИЛТРИАМИД ФОСФОРНОЙ КИСЛОТЫ – КИСЛОРОД

The reaction of manganese with the benzyl chloride in the presence hexamethylphosphoramide and oxygen proceeds via the radical mechanism through formation of the benzyl radicals. The mechanism of reaction is suggested.

Окислительное растворение марганца в системе бензилхлорид – гексаметилтриамид фосфорной кислоты – кислород протекает по радикальному механизму через образование бензильного радикала. Предложен механизм реакции.

Окислительное растворение в системе бензилхлорид – гексаметилтриамид фосфорной кислоты (ГМФТА) – кислород протекает в мягких условиях с образованием комплексных соединений Mn(II) (схема 1).

Анализ реакционных смесей методом хромато-масс-спектрометрии показал, что основными органическими продуктами этой реакции являются бензиловый спирт и бензальдегид, мольное соотношение которых составило 1:2, что наряду с обнаружением небольших количеств 1,2-дифенилэтана, и следовых количеств 4,4'-дитолила и бензойной кислоты, позволяет предпо-