

# Синтез, структура и комплексообразование хромо(флуоро)ионофоров на основе *N*-метилазакраунсодержащих стироловых красителей

РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК  
ЦЕНТР ФОТОХИМИИ

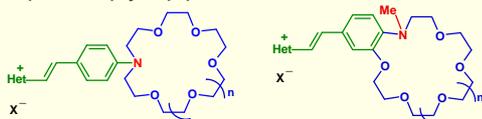
С.Н. Дмитриева,<sup>1</sup> Е.Н. Ушаков,<sup>1,2</sup> А.И. Ведерников,<sup>1</sup> Н.А. Курчавов,<sup>1</sup> Л.Г. Кузьмина,<sup>3</sup> С.К. Сазонов,<sup>1</sup> М.В. Алфимов,<sup>1</sup> С.П. Громов<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Центр фотохимии РАН, Москва

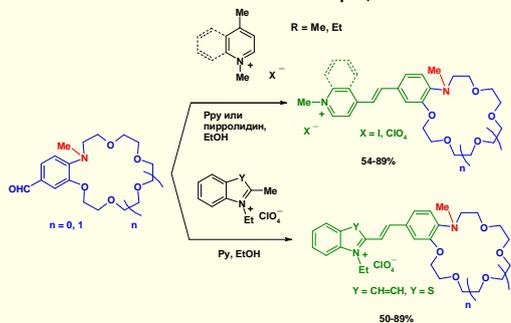
<sup>2</sup>Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка, Московская область

<sup>3</sup>Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва

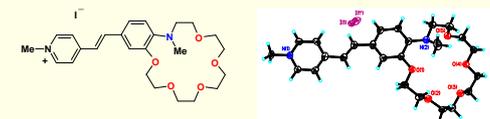
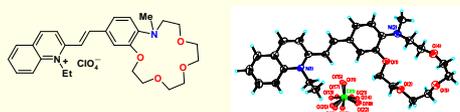
**ВВЕДЕНИЕ** В настоящее время актуальной задачей является разработка селективных и чувствительных сенсоров для использования в аналитических целях в различных областях. В этой связи большой интерес вызывают хромогенные и люминогенные краун-соединения (хромо- и флуороионофоры), способные существенно изменять свои фотофизические свойства при селективном связывании субстрата. При конструировании перспективных хромо(флуоро)ионофоров на основе сопряжённых донорно-акцепторных систем часто используют фрагменты *N*-фенилазакраун-эфиров, так как они обладают хорошими электронодонорными свойствами. Однако, существенным недостатком хромогенных *N*-фенилазакраун-эфиров является низкая термодинамическая устойчивость комплексов с катионами щелочных и щелочноземельных металлов по сравнению с аналогами на основе бензокраун-эфиров. Мы предположили, что эти проблемы могут быть решены, если использовать 2,3-бензо-1-азакраун-эфиры вместо *N*-фенилазакраун-эфиров.



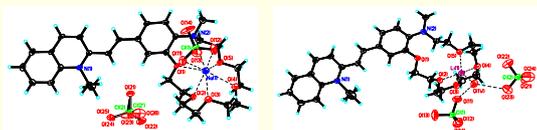
## 1 Синтез азакраунсодержащих стироловых красителей с *N*-алкильными заместителями в гетероциклическом остатке



## 2 РСА азакраунсодержащих стироловых красителей



## 3 РСА комплексов азакраунсодержащих стироловых красителей



Комплекс с NaClO<sub>4</sub>

Комплекс с LiClO<sub>4</sub>

## 4 Исследование красителей методом электронной спектроскопии

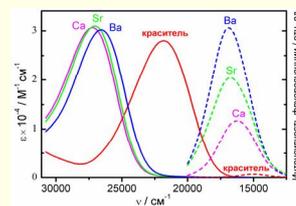
Константы устойчивости комплексов красителей с катионами металлов\*

Краситель	lgK						
	Li <sup>+</sup>	Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Sr <sup>2+</sup>	Ba <sup>2+</sup>
	3.12	2.72	-	5.30	5.24	4.71	4.24
	2.30	3.53	3.78	< 2	7.19	8.03	7.60
	2.50	3.87	4.11	< 2	7.67	8.34	8.08
	2.53	3.96	4.24	< 2	7.86	8.54	8.21
	2.58	4.01	4.29	< 2	7.94	8.72	8.29
	1.80	3.03	-	2.68	5.17	4.94	4.81

\*Спектрофотометрическое титрование в MeCN.

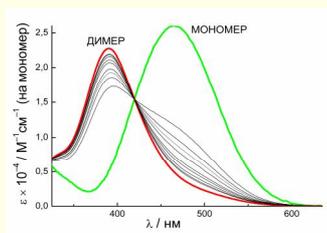
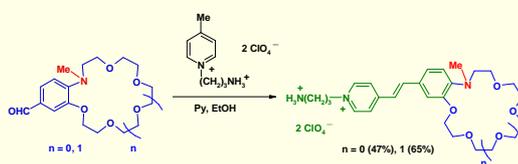


Разгорание флуоресценции красителя при комплексообразовании с Ba<sup>2+</sup>



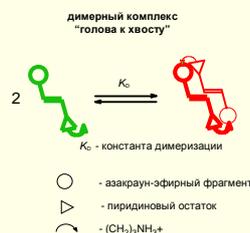
Спектры поглощения и флуоресценции красителя и его комплексов с Ca<sup>2+</sup>, Sr<sup>2+</sup> и Ba<sup>2+</sup> в MeCN.

## 5 Синтез азакраунсодержащих стироловых красителей с *N*-аммионопропильным заместителем в гетероциклическом остатке

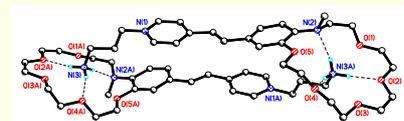


Спектры поглощения красителя (n = 1) в смеси MeCN:H<sub>2</sub>O (47:3).

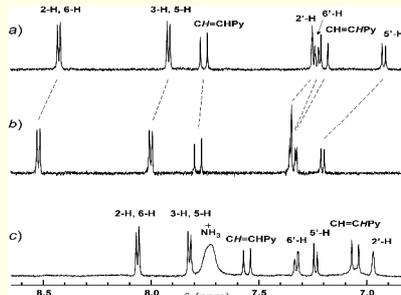
## 6 Димеризация красителей



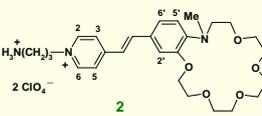
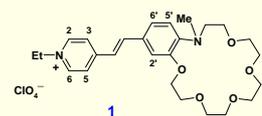
## 7 РСА димерного комплекса аза-18-краун-6-содержащего стиролового красителя



## 8 Исследования методом ЯМР <sup>1</sup>H



Спектры ЯМР <sup>1</sup>H (a) красителя 1, (b) 1:5 смеси красителя 1 и EtNH<sub>3</sub>ClO<sub>4</sub>, (c) красителя 2 в MeCN-d<sub>3</sub>.



log K<sub>d</sub> = 8.2

## Заключение:

- Синтезированы новые стироловые красители рядов 2-бензотиазола, 2- и 4-хинолина, 4-пиридина, содержащие фрагмент *N*-метилбензоаза-15(18)-краун-5(6)-эфира.
- Красители с *N*-алкильными заместителями в гетероциклическом остатке высоко эффективны в качестве оптических молекулярных сенсоров для катионов щелочных и щелочноземельных металлов. Они демонстрируют сильные гипсохромные сдвиги в спектрах поглощения (до 136 нм) и катионзависимое разгорание флуоресценции до 61 раза. Установлено, что важнейшим из факторов, определяющих высокую комплексообразующую способность сенсорных молекул на основе *N*-метилбензоаза-краун-эфиров, является высокая степень предорганизации макроцикла для образования комплексов.
- Установлено, что азакраунсодержащие стироловые красители с *N*-аммионопропильным заместителем в гетероциклическом остатке образуют в ацетонитриле димерные комплексы псевдоциклического строения по типу "голова-к-хвосту" в результате спонтанной самосборки с участием водородных связей.

[1] Gromov S. P., Dmitrieva S. N., Vedernikov A. I., et al. *J. Org. Chem.*, 78, 9834 (2013).

[2] Gromov S. P., Vedernikov A. I., Lobova N. A., et al. *J. Org. Chem.*, 79, 11416 (2014).

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ и Российской академии наук

Лаборатория синтеза и супрамолекулярной химии фотоактивных соединений:

<http://suprachem.photonics.ru>

