

И. Е. Толпыгин^{а*}, В. А. Черноиванов^а, Ю. В. Ревинский^б,
В. А. Брень^а, В. И. Минкин^{а,б}

НОВЫЕ ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИЕ ПРОИЗВОДНЫЕ БИЦИКЛО[2.2.1]ГЕПТА-2,5-ДИЕНА

Взаимодействием этан-1,2-диамина и пропан-1,3-диамина с 3-фенилбицикло[2.2.1]гепта-2,5-диен-2-карбальдегидом получены 2-замещённые имидазолидины и гексагидропиримидины. Исследование их люминесцентных, фотохромных и сенсорных свойств показало возможность использования данных соединений в качестве фотопереключаемых рН-сенсоров.

Ключевые слова: бицикло[2.2.1]гепта-2,5-диен, гексагидропиримидины, диамины, имидазолидины, флуоресценция, фотохромизм, хемосенсорная активность.

Фотодинамические хемосенсорные системы, содержащие в составе рецепторного фрагмента разнообразные гетероциклические производные, могут быть использованы не только для обнаружения катионов металлов, но и в качестве высокоэффективных реагентов для определения биологически важных анионов одно- и многоосновных органических кислот, а также рН-сенсоров [1, 2].

Информация о составе и фотофизических свойствах молекул фотохромных сенсоров позволяет управлять структурой и функцией рецепторов, а также их чувствительностью и селективностью [1, 3].

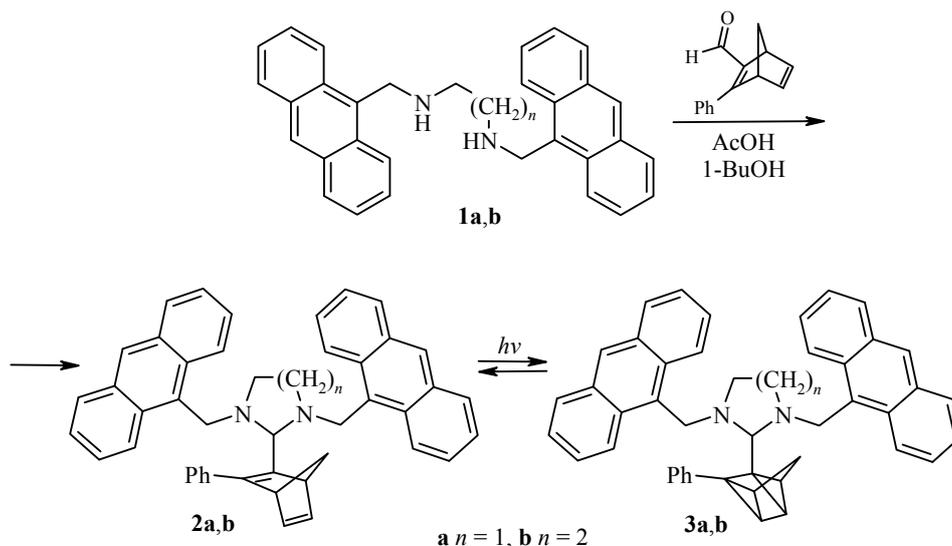
В качестве основы для создания фотохромных сенсоров служат спиропираны и спирооксазины [4], дигетарилэтены [5], производные бензо[*b*]тиофена [6] и др.

Норборнадиеновая система, способная к внутримолекулярной фотохимической $[2\pi+2\pi]$ -циклизации с образованием квадрициклана [7], проявляет свойства, необходимые для соединений, которые используются в качестве молекулярных переключателей [8, 9], в оптоэлектронных устройствах [10, 11], а также для создания фотодинамических хемосенсоров катионов металлов [12, 13].

Задача настоящей работы – исследовать влияние норборнадиенового фрагмента на хемосенсорные свойства антрацензамещённых имидазолидинов и гексагидропиримидинов. С этой целью взаимодействием *N,N*-бис(антрацен-9-илметил)алкандиаминов **1a,b** с 3-фенилнорборнадиен-2-карбальдегидом в условиях кислого катализа получены соответствующие имидазолидин **2a** и гексагидропиримидин **2b**, содержащие в положении 2 гетероциклов фотохромный норборнадиеновый фрагмент.

В спектрах ЯМР ¹H соединений **2a,b** отмечен характерный сигнал циклического протона Н-2. В спектре имидазолидинового производного **2a** протоны СН₂-групп проявляются в виде неэквивалентных сигналов, что, по-видимому, связано с жёсткой конформационной структурой и появлением прохирального центра в положении 2 гетероцикла. Спектр ЯМР ¹H соединения **2b** существенно усложнён за счёт проявления дополнительных конформационных искажений гетерофрагмента и перекрывания сигналов.

Соединения **2a,b** вследствие проявления РЕТ (photoinduced electron transfer) эффекта [1, 2] обладают в растворах слабой флуоресценцией антраценового типа



(три индивидуальных максимума в области 390–440 и плечо при 450–470 нм, $\lambda_{\text{возб}}$ 350 нм, $\lambda_{\text{макс}}$ 414–417 нм, рис. 1). В спектре испускания этих соединений наблюдается также полоса при 470–600 нм, что соответствует образованию эксимера (более эффективное в случае соединения **2a**) [14].

Облучение производных **2a,b** в области длинноволнового максимума поглощения (365 нм) приводит к образованию квадрицикланов **3a,b** и сопровождается увеличением интенсивности флуоресценции в ~ 6.5 и ~ 3.5 раза соответственно (рис. 1). Одновременно с этим в электронных спектрах поглощения происходит снижение интенсивности длинноволновых полос поглощения и появление новой полосы в области 270–290 нм (рис. 1, вставка).

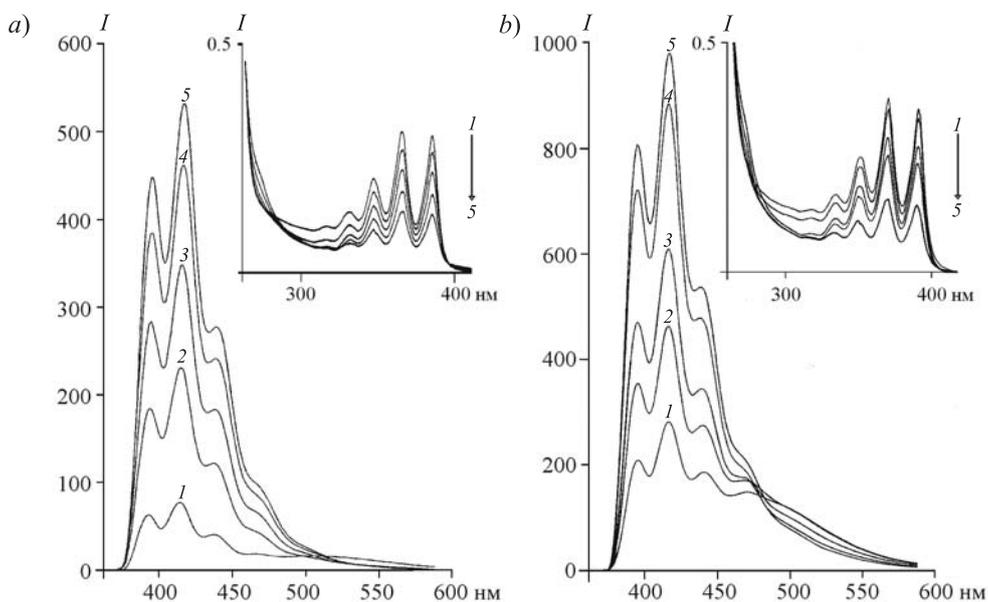


Рис. 1. Изменение интенсивности флуоресценции и поглощения (вставка) соединений **2a** (a) и **2b** (b) в MeCN (c 5.0×10^{-6} моль/л) при облучении (365 нм), линии 1–5 соответствуют времени облучения 0, 60, 120, 240 и 420 с

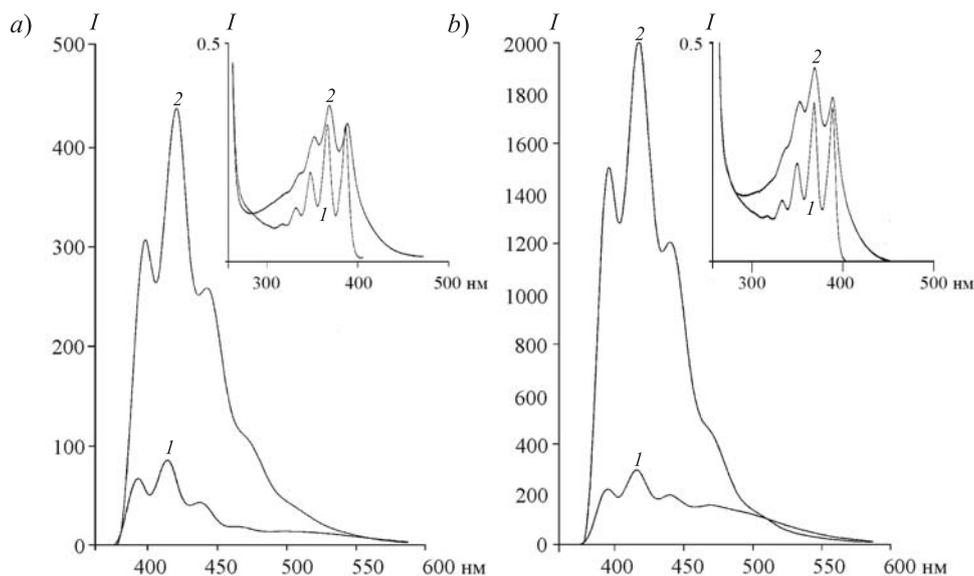
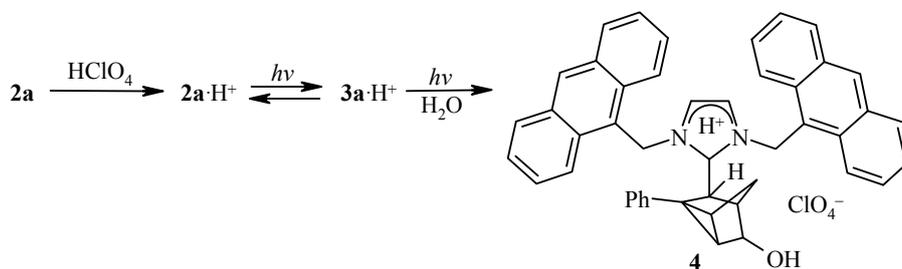


Рис.2. Изменение интенсивности флуоресценции и поглощения (вставка) соединений **2a** (a) и **2b** (b) в MeCN (c 5.0×10^{-6} моль/л) при добавлении HClO₄ (c 5.0×10^{-5} моль/л) (линия 1 – до добавления HClO₄, 2 – после добавления)

Наличие антрацен-9-илметиламинного фрагмента позволяет также исследовать данные соединения в качестве PET-хемосенсоров на катионы H⁺. Так, протонирование соединений **2a,b** 60% хлорной кислотой, как и облучение, приводит к разгоранию флуоресценции в ~5 и ~7 раз соответственно (рис. 2). В отличие от облучения, протонирование вызывает небольшой рост интенсивности полос поглощения.

В обоих случаях – облучения и протонирования – происходит резкое снижение интенсивности полосы флуоресценции эксимера.

Облучение протонированной формы имидазолидина **3a** в течение 60 с вызывает небольшой рост флуоресценции, что согласуется с данными, приведёнными на рис. 1a, 2a. Однако при дальнейшем облучении происходит её постепенное гашение до постоянного уровня (рис. 3a). Подобное снижение интенсивности может быть объяснено протеканием равновесного процесса гидратации связи в квадрициклане с образованием аддукта **4**, что характерно для некоторых норборнадиеновых производных, содержащих в качестве заместителей солевые фрагменты [15, 16].



Образование гидроксипроизводного **4** подтверждается появлением в ИК спектре смеси продуктов широкой полосы OH-группы при 3400 см⁻¹.

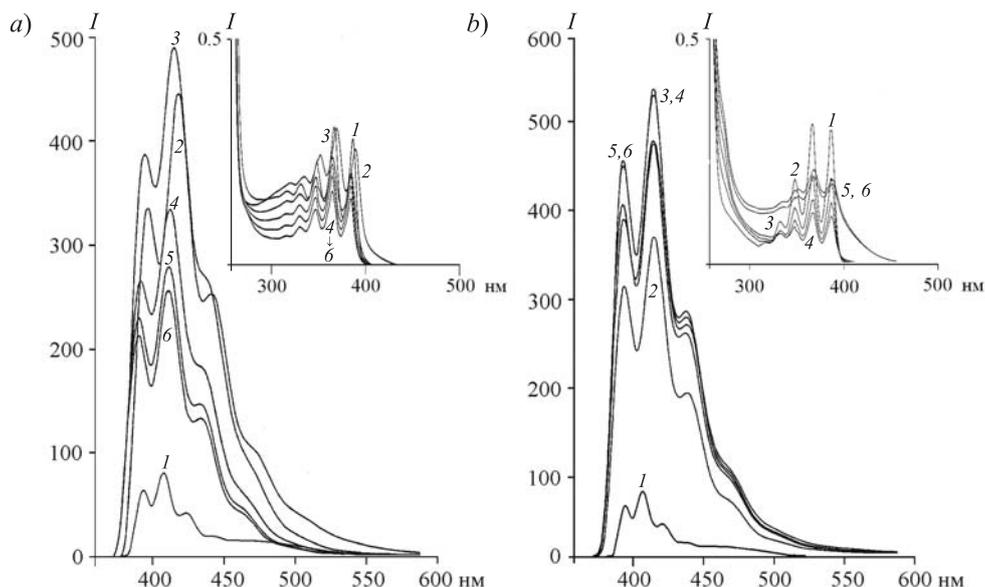


Рис. 3. а) Изменение интенсивности флуоресценции и поглощения (вставка) раствора протонированной формы (2) соединения **2a** (1) в MeCN при облучении (365 нм), 3–6 – время облучения 60, 120, 240 и 420 с. б) Изменение интенсивности флуоресценции и поглощения (вставка) раствора соединения **2a** (1) в MeCN при облучении (365 нм), 2–4 – время облучения 120, 420 и 600 с, 5 – после добавления HClO₄ (*c* 5.0×10⁻⁵ моль/л), 6 – после нейтрализации кислого раствора триэтиламинном

Преобладающее влияние облучения на процесс образования продукта гидратации **4** подтверждается результатами спектральных исследований при протонировании облучённой формы (рис. 3). Добавление хлорной кислоты к смеси продуктов реакции фотоциклизации приводит к незначительному снижению интенсивности флуоресценции. Добавление триэтиламина (нейтрализация кислой формы) не приводит к изменению интенсивности флуоресценции.

Таким образом, имидазолидиновые и гексагидропиримидиновые производные, содержащие флуоресцентный антрацен-9-илметильный фрагмент и фотохромный норборнадиеновый заместитель, проявляют свойства фотопереключаемых pH-сенсоров.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ИК спектры записаны на приборе Varian Excalibur 3100 FT-IR. Спектры ЯМР ¹H зарегистрированы на спектрометре Varian Unity 300 (300 МГц) в DMSO-d₆, внутренний стандарт остаточные сигналы растворителя (δ 2.50 м. д.). Электронные спектры поглощения зарегистрированы на спектрофотометре Varian Cary 100. Спектры люминесценции записаны на спектрофлуориметре Varian Eclipse. Элементный анализ проведён на элементном анализаторе EuroVector EA3000. Температуры плавления определены в стеклянных капиллярах на приборе ПТП-М. Полноту протекания реакций и чистоту полученных соединений контролировали методом ТСХ (пластины Silufol U-254, элюент CHCl₃, проявление парами иода во влажной камере).

1,3-Бис(антрацен-9-илметил)-2-(3-фенилбисцикло[2.2.1]гепта-2,5-диен-2-ил)-имидазолидин (2a). Растворяют 0.88 г (2 ммоль) диамина **1a** [17] в 20 мл 1-BuOH,

добавляют 0.43 г (2.2 ммоль) 3-фенилбицикло[2.2.1]гепта-2,5-диен-2-карбальдегида и 0.05 мл AcOH. Полученную смесь кипятят в течение 4 ч. Смесь упаривают на роторном испарителе, охлаждают и полученный остаток кристаллизуют из PhMe. Выход 1.00 г (83%), светло-жёлтые мелкие кристаллы, т. пл. >230 °С (с разл.). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1443 (C=C), 1117 (C-N). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 2.30 (2H, д. д., $J=4.7$, $J=6.0$, 7'-CH₂); 2.45–2.80 (4H, м, 4,5-CH₂); 3.84 (1H, с) и 4.28 (1H, с, 1',4'-CH); 4.29 (2H, д. д., $J=3.4$, $J=13.0$) и 4.84 (2H, д. д., $J=7.0$, $J=13.0$, 2NCH₂Ar); 4.68 (1H, с, 2-CH); 7.02–7.10 (1H, м, 5'(6')-CH); 7.20–7.55 (14H, м, H Ar, 6'(5')-CH); 7.87–8.04 (4H, м, H Ar); 8.32 (1H, с, H Ar); 8.36–8.45 (3H, м, H Ar); 8.64 (2H, д., $J=8.6$, H Ar). Найдено, %: C 89.34; H 6.22; N 4.44. C₄₆H₃₈N₂. Вычислено, %: C 89.28; H 6.19; N 4.53.

1,3-Бис(антрацен-9-илметил)-2-(3-фенилбицикло[2.2.1]гепта-2,5-диен-2-ил)-гексагидропиримидин (2b) получают аналогично имидазолидину **2a** при взаимодействии диамина **1b** [18] и 3-фенилбицикло[2.2.1]гепта-2,5-диен-2-карбальдегида. Выход 0.89 г (70%), светло-жёлтые мелкие кристаллы, т. пл. >210 °С (с разл.). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3300, 3220, 1600, 1445 (C=C), 1071 (C-N). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 0.90 (1H, д., $J=13.0$) и 1.50–1.70 (1H, м, 5-CH₂); 2.02–2.60 (5H, м, 4,6-CH₂, 7'-CH_A); 2.70 (1H, д., $J=14.1$, 7'-CH_B); 4.00–5.10 (7H, м, 2NCH₂Ar, 2,1',4'-CH); 6.91–7.00 (1H, м, 5'(6')-CH); 7.10–7.56 (12H, м, H Ar, 6'(5')-CH); 7.83–8.07 (6H, м, H Ar); 8.31–8.60 (6H, м, H Ar). Найдено, %: C 89.12; H 6.42; N 4.46. C₄₇H₄₀N₂. Вычислено, %: C 89.20; H 6.37; N 4.43.

Работа выполнена при финансовой поддержке Федеральной целевой программы "Научные и научно-педагогические кадры инновационной России" (грант П 678).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Chemosensors: Principles, Strategies, and Applications*, B. Wang, E. V. Anslyn (Eds.), John Wiley & Sons, 2011, p. 1, 65, 371, 395.
2. *Advanced Concepts in Fluorescence Sensing, Part A: Small Molecule Sensing*, J. R. Lakowicz, C. D. Geddes (Eds.), in *Top. Fluoresc. Spectrosc.*, Springer Science, New York, 2005, vol. 9, p. 1, 59.
3. В. А. Брень, *Успехи химии*, **70**, 1152 (2001).
4. О. Г. Николаева, Е. Б. Гаева, Е. Н. Шепеленко, А. В. Цуканов, А. В. Метелица, Б. С. Лукьянов, А. Д. Дубоносов, В. А. Брень, В. И. Минкин, *Журн. орган. химии*, **45**, 1102 (2009). [*Rus. J. Org. Chem.*, **45**, 1091 (2009).]
5. V. W.-W. Yam, C.-C. Ko, US Pat. Appl. 20100137596.
6. В. А. Брень, А. Д. Дубоносов, В. И. Минкин, Л. Л. Попова, Ю. В. Ревинский, В. П. Рыбалкин, И. Е. Толпыгин, А. В. Цуканов, Е. Н. Шепеленко, *Журн. орган. химии*, **38**, 1872 (2002). [*Rus. J. Org. Chem.*, **38**, 1813 (2002).]
7. A. D. Dubonosov, V. A. Bren, V. I. Minkin, *The Photochemical Reactivity of the Norbornadiene-Quadricyclane System*, in *Organic Photochemistry and Photobiology* W. Horspool, F. Lenci (Eds.), CRC Press, 2004, vol. 1, ch. 17, p. 1–34.
8. P. Lainé, V. Marvaud, A. Gourdon, J.-P. Launay, R. Argazzi, C.-A. Bignozzi, *Inorg. Chem.*, **35**, 711 (1996).
9. S. Fraysse, C. Coudret, J.-P. Launay, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 1581 (2000).
10. S. Takahashi, K. Samata, H. Muta, S. Machida, K. Horie, *Appl. Phys. Lett.*, **78**, 13 (2001).
11. H. Nishino, Y. Inoue, JP Pat. Appl. 2000086588.
12. F. Strack, P. G. Jones, R. Herges, *Eur. J. Org. Chem.*, 2533 (1998).
13. R. Herges, W. Reif, *Liebigs Ann.*, 761 (1996).

14. Z. Lin, S. Priyadarshy, A. Bartko, D. H. Waldeck, *J. Photochem. Photobiol., A*, **110**, 131 (1997).
15. Y. Yamashita, T. Hanaoka, Y. Takeda, T. Mukai, T. Miyashi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **61**, 2451 (1988).
16. А. В. Коблик, Л. А. Мурадян, А. Д. Дубоносов, Г. П. Золотовскова, *XTC*, 307, (1990). [*Chem. Heterocycl. Compd.*, **26**, 259 (1990).]
17. И. Е. Толпыгин, В. А. Брень, А. Д. Дубоносов, В. И. Минкин, В. П. Рыбалкин, *Журн. орган. химии*, **39**, 1435 (2003). [*Rus. J. Org. Chem.*, **39**, 1364 (2003).]
18. И. Е. Толпыгин, В. П. Рыбалкин, Е. Н. Шепеленко, Н. И. Макарова, А. В. Метелица, Ю. В. Ревинский, А. В. Цуканов, А. Д. Дубоносов, В. А. Брень, В. И. Минкин, *Журн. орган. химии*, **43**, 390 (2007). [*Rus. J. Org. Chem.*, **43**, 388 (2007).]

^a Научно-исследовательский институт
физической и органической химии
Южного федерального университета,
пр. Стачки, 194/2, Ростов-на-Дону 344090, Россия
e-mail: tolpygin@ipoc.sfedu.ru

Поступило 19.10.2011

^b Южный научный центр РАН,
ул. Чехова, 41, Ростов-на-Дону 344010, Россия
e-mail: dubon@ipoc.sfedu.ru