

На правах рукописи

Попова Оксана Станиславовна

**Синтез, строение и фотохромные свойства азометиниминов на
основе 5-фенилпиразолидин-3-она**

02.00.03 – органическая химия

Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Ростов-на-Дону – 2017

Работа выполнена в Федеральном государственном автономном
образовательном учреждении высшего образования
ЮЖНЫЙ ФЕДЕРАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
Научно-исследовательский институт физической и органической химии

*Научный
руководитель:*

Брень Владимир Александрович,
доктор химических наук, профессор

*Официальные
оппоненты:*

Чернышев Виктор Михайлович,
доктор химических наук, профессор кафедры
химических технологий, ФГБОУ ВО «Южно-
Российский государственный политехнический
университет (НПИ) имени М.И. Платова»
(г. Новочеркасск)

Саяпин Юрий Анатольевич,
кандидат химических наук, старший научный
сотрудник, заведующий отделом физической и
органической химии, Южный научный центр РАН
(г. Ростов–на–Дону)

*Ведущая
организация:*

Федеральное государственное автономное
образовательное учреждение высшего образования
«Северо-Кавказский федеральный университет»
(г. Ставрополь)

Защита диссертации состоится «28» декабря 2017 года в _____ часов на заседании диссертационного совета Д 212.208.14 при Южном федеральном университете по адресу: 344090 г. Ростов-на-Дону, пр. Стачки, 194/2, ЮФУ НИИ ФОХ, конференц-зал.

С диссертацией можно ознакомиться в Зональной научной библиотеке Южного федерального университета по адресу: 344090, ул. Зорге 21Ж, 2 этаж и на сай- те ЮФУ: <http://hub.sfedu.ru/diss/>

Отзывы на автореферат диссертации (укажите дату, полностью свои фамилию, имя, от- чество, учёную степень со специальностью и звание, организацию, подразделение, должность, адрес, телефон, e-mail) с заверенной Вашей подписью и с печатью организации, просим направлять в 2-х экземплярах учёному секретарю диссертационного совета Д 212.208.14 при ЮФУ по почте: 344090, г. Ростов-на-Дону, просп. Стачки, 194/2, НИИ физической и органической химии ЮФУ, а также в формате pdf на e-mail: asmork2@ipoc.rsu.ru

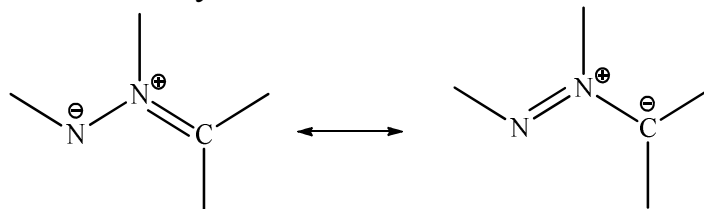
Автореферат разослан « _____ » _____ 2017 года

Ученый секретарь
диссертационного совета,
доктор химических наук

Морковник А.С.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность проблемы. Азометинимины представляют собой полифункциональные ациклические или циклические системы, отличительной особенностью строения которых является наличие полярного резонансного фрагмента в составе их молекул:



Азометинимины проявляют высокую реакционную способность, которая преимущественно проявляется в процессах [3 + 2], [3 + 3], [4 + 3] и [3 + 2 + 3]-циклоприсоединения. Полученные продукты, содержащие различные аннелированные гетероциклы, используются в медицинских целях в качестве многоцелевых биологически-активных молекул, анти-ВИЧ агентов, ингибиторов NO-синтазы, антидиабетических средств, в сельском хозяйстве, в различных областях науки и техники. Азометинимины различаются по устойчивости, и многие существуют лишь как промежуточные продукты реакций. Электроноакцепторные заместители повышают стабильность их молекул. Так, среди циклических азометиниминов достаточно устойчивы соединения **2** с карбонильной группой в третьем положении и фенильным заместителем в пятом положении пиразолидинового кольца.

Азометинимины проявляют уникальные свойства фотохромов, и подвергаются внутримолекулярной фотоциклизации с образованием бициклических диазиридинов. Однако, в течение последних 30 лет практически не было сообщений об исследовании фотохромизма азометиниминов, возможно из-за того, что получаемые в процессе фотоциклизации бициклические диазиридины зачастую обладают невысокой термической стабильностью.

Совершенно не изучены таутомерные и комплексообразующие свойства азометиниминов.

Очевидно, синтез новых устойчивых азометиниминов, исследование их превращений в основном и электронновозбужденном состояниях является **актуальной** задачей.

Цель настоящей работы – получение и систематизация новых данных об особенностях строения, а также о таутомерных, фотохромных превращениях, спектрально-люминесцентных и хемосенсорных свойствах азометиниминов на примере производных 5-фенилпиразолидин-3-она, выявление для этих соединений корреляций типа структура – свойство.

Для достижения поставленной цели были решены следующие **задачи**:

- Синтезирована серия азометиниминов **2** – производных 5-фенилпиразолидин-3-она и различных карбонильных соединений.
- Установлена структура и исследованы превращения полученных веществ при помощи комплекса физических методов с привлечением квантово-химических расчетов.

- Проведен анализ влияния различных факторов на спектральные и фотохромные свойства азометиниминов.
- Изучена возможность таутомерных превращений в растворах гидрокси-азометиниминов.
- Исследованы хемосенсорные свойства азометиниминов, содержащих рецепторные центры, по отношению к ряду анионов и катионов.

Научная новизна работы состоит в следующем:

- получены новые фотохромные азометинимины **2** с флуоресцирующей исходной или фотоформой, обладающие свойствами молекулярных переключателей оптических свойств;
- получены азометинимины с устойчивой внутримолекулярной водородной связью ОН...N или О...HN в семичленном квазицикле, реализующейся как в кристаллах, так и в растворах;
- обнаружена необычная кристаллическая структура о-гидроксиазометиниминов, в которой фиксируется *анти*-конформация с межмолекулярной водородной связью между гидроксильной группой и карбонильным кислородом пиразолидинового кольца соседней молекулы, при этом в растворах, очевидно, наряду с *анти*- в равновесии находится *син*-конформация с внутримолекулярной водородной связью;
- установлено, что энергоемкие диазиридиновые фотоформы азометиниминов с нитрофенильными и флуореновыми фрагментами обладают высокой термической стабильностью, что придает этим системам свойства аккумуляторов солнечной энергии;
- в ряду азометиниминов впервые выявлены эффективные хемосенсоры на анионы F⁻ и CN⁻ и катионы Zn²⁺, Ni²⁺, Hg²⁺.

Практическая значимость. В результате исследований установлено, что азометинимины являются молекулярными переключателями оптических свойств с отрицательным фотохромизмом, азометинимины с устойчивой фотоформой могут быть использованы в устройствах оптической записи информации и являются перспективными соединениями для их использования в многослойных высокочастотных системах трехмерной оптической памяти, а также могут рассматриваться в качестве источника энергоемких фотопродуктов. Обнаружены специфичные хемосенсоры на анионы. Установлены корреляции между природой арил-(гетарил-)иденового фрагмента молекул азометиниминов и реализацией различных таутомерных и конформационных форм в растворах и в кристаллах.

Апробация работы. Основные результаты диссертации были представлены на конференции «Органическая химия в XX веке» (Москва, Звенигород, 26-29 апреля 2000 г.), II Национальной кристаллохимической конференции (Черноголовка, 22-26 мая 2000 г.), 6th International Conference on Solar Energy and Applied Photochemistry (Cairo, Egypt, 3-8 April 2001), V международной научно-практической конференции 21 век: фундаментальная наука и технологии (NorthCharleston, USA, 10-11 ноября 2014 г.), III Российской конференции с международным участием «Актуальные научные и научно-технические проблемы обеспечения химической безопасности России»

(Москва, 8-9 июня 2016 г.), Кластере конференций по органической химии «ОргХим-2016» (Санкт-Петербург (пос. Репино), 27 июня-01 июля 2016 г.).

Публикации. По теме диссертации опубликованы 5 статей, 5 из которых – в рецензируемых научных изданиях, рекомендованных ВАК, и 6 тезисов докладов на международных и отечественных конференциях.

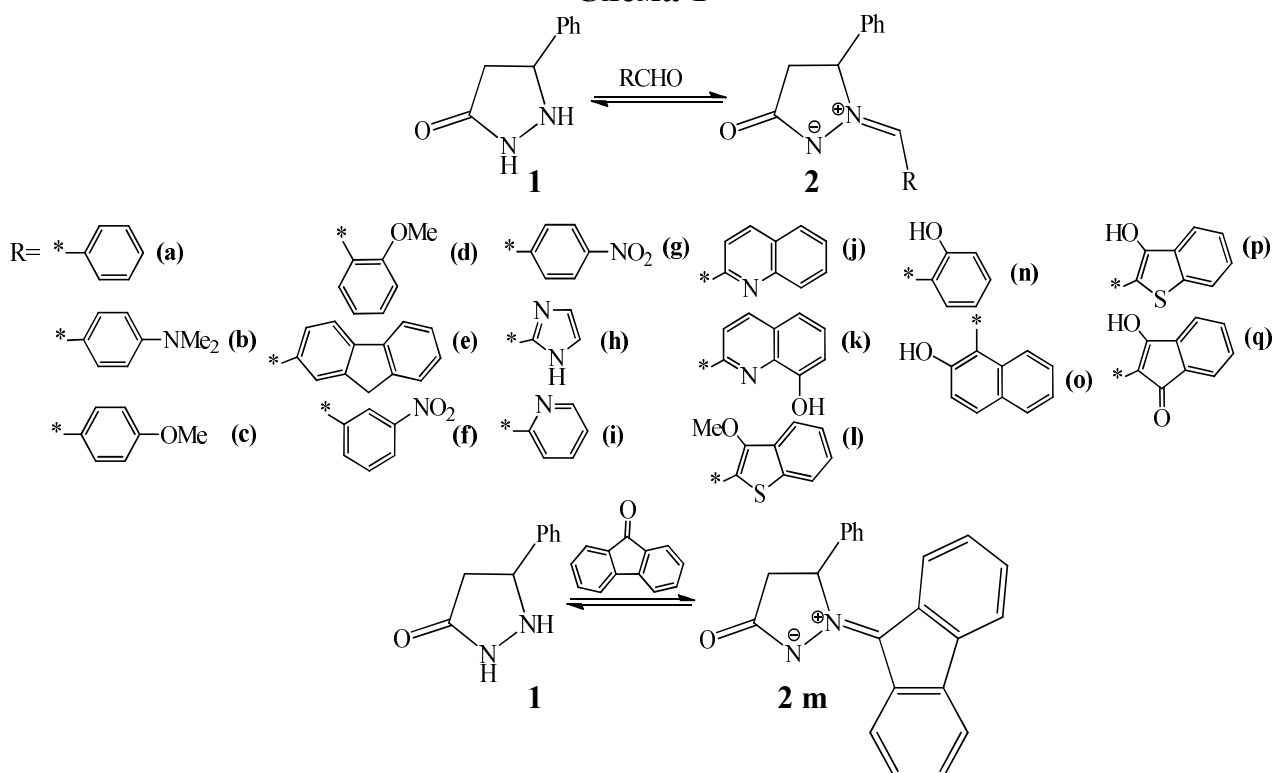
Объем и структура диссертации. Работа изложена на 116 страницах. Диссертация состоит из введения, литературного обзора, обсуждения результатов, экспериментальной части, выводов, списка литературы, включающего 154 ссылки и приложения.

Работа выполнена в Отделе хемосенсорики Научно–исследовательского института физической и органической химии Южного федерального университета, является частью исследований по основному научному направлению «1.2. Информационные технологии, нанотехнологии, интеллектуальные материалы». Исследования проводились при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации (проект № 4.88.2014/К в рамках реализации Проектной части Государственного задания в сфере научной деятельности).

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

С целью изучения влияния различных заместителей на особенности строения, спектрально-люминесцентные свойства и превращения азометиниминов на основе 5-фенилпиразолидин-3-она нами были синтезированы 1-арилметилен-, 1-гетарилметилен-3-оксо-5-фенилпиразолидин-1-ий-2-иды **2 a-l**, **2 n-q** и 2-(9H-флуорен-9-илиден)-3-оксо-5-фенилпиразолидин-1-ий-2-ид **2 m** (Схема 1).

Схема 1



Строение азометиниминов и их превращения были исследованы при помощи различных физических методов: электронной, ИК, ^1H , ^{13}C , ^{15}N ЯМР-спектроскопии, масс-спектрометрии, рентгеноструктурного анализа, а также квантово-химических расчетов энергий основных, переходных состояний и спектральных характеристик методом теории функционала плотности в приближении B3LYP/6-311++G(d,p).

Азометинимины, содержащие в составе молекул достаточно кислый подвижный протон, за счет которого возможно образование внутри- или межмолекулярных водородных связей, несколько отличаются по свойствам от других полученных соединений как в основном, так и в электронновозбужденном состояниях. Это явилось основанием представить результаты их исследований отдельно.

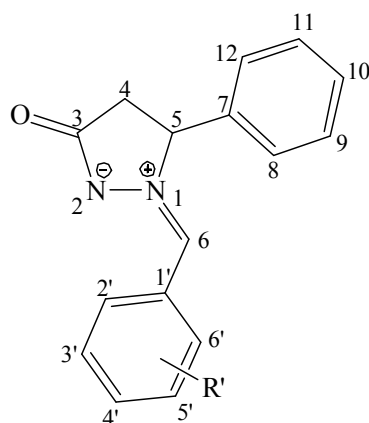
1. Синтез, строение и фотохромные свойства азометиниминов – 1-арил(гетарил)метилен-3-оксо-5-фенилпиразолидин-1-ий-2-идов (**2 a-m**)

Данные спектров ИК, ^1H ЯМР в CDCl_3 , $\text{DMCO-}d_6$ и ^{13}C ЯМР в $\text{DMCO-}d_6$ соединений **2 a-m** соответствуют азометиниминной структуре. Влияние природы арилиденового и гетерилиденового фрагмента отражается на сдвиге сигналов атомов ^1H , ^{13}C , ^{15}N в ЯМР спектрах соединений **2 a-m**. Например, в ряду соединений **2 b, c, a, g** с уменьшением электронодонорных свойств заместителя в первом положении наблюдается (Таблица 1):

- увеличение химического сдвига сигналов протонов при атомах углерода C^6 и $\text{C}^{2'}$, а также карбонильного атома углерода C^3 ;
- уменьшение химического сдвига сигналов метинового атома углерода C^6 и атома углерода $\text{C}^{2'}$.

В ^1H , ^{13}C ЯМР-спектрах соединения **2 d**, содержащего электронодонорную *орто*-MeO-группу в фенилметиленовом фрагменте, наблюдается значительное экранирование атомов углерода C^6 и $\text{C}^{2'}$, сигнал которых проявляется в области сильного поля при 126.5 и 130.88 м.д. При этом происходит существенный сдвиг сигналов протонов при этих атомах углерода в сторону слабого поля (Таблица 1).

Таблица 1. Некоторые значения химических сдвигов сигналов ЯМР-спектров атомов ^1H в CDCl_3 , ^1H , ^{13}C и ^{15}N в $\text{DMCO-}d_6$ соединений **2 a-d, g**



- 2 a:** $\text{R}' = \text{H}$;
2 b: $\text{R}' = \textit{para-NMe}_2$;
2 c: $\text{R}' = \textit{para-OMe}$;
2 d: $\text{R}' = \textit{ortho-OMe}$;
2 g: $\text{R}' = \textit{para-NO}_2$

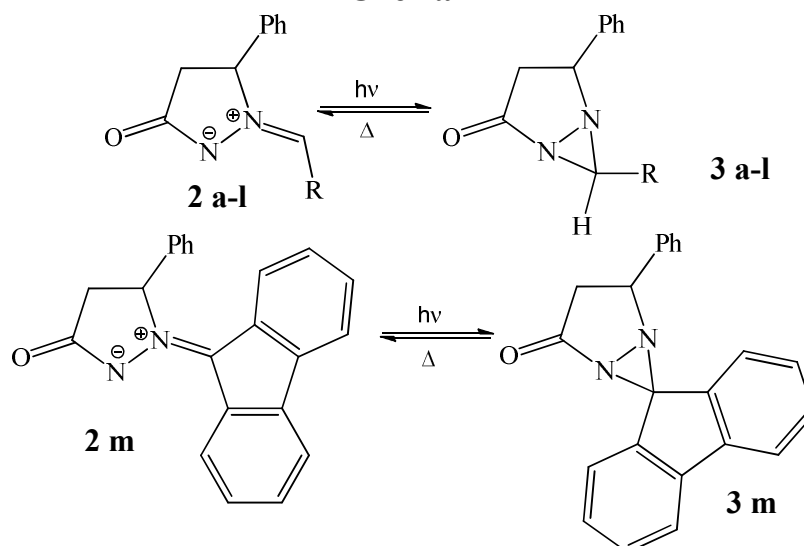
	Соединения				
	2 b	2 c	2 a	2 g	2 d
δ , м.д. ^1H , CDCl_3					
$\text{C}^6\text{-H}$	6.61	6.77	6.80	6.87	7.42-7.32
$\text{C}^{2'}\text{-H}$	8.12	8.25	8.23	8.44	9.25
δ , м.д. ^{13}C , $\text{DMCO-}d_6$					
C^3	181.04	181.90	182.50	183.27	182.37
C^6	134.06	132.81	132.54	129.35	126.55
$\text{C}^{2'}$	133.21	133.34	131.04	131.65	130.88

В результате анализа данных ^{13}C ЯМР спектров соединений **2 a-m** установлено наличие сопряжения между азометиниминной системой связи и ароматическим фрагментом, содержащим электронодонорные группы или разветвленную систему π -связей, в соединениях **2 b-d, l, 2 e, m**.

В ^{15}N ЯМР спектрах в $\text{DMCO-}d_6$ в ряду соединений **2 b, c, a, f, k, g** значения химических сдвигов сигналов обоих атомов азота пиразолидинового кольца закономерно возрастают с увеличением электроноакцепторных свойств заместителей.

Отличительной особенностью азометиниминов **2** является их способность к **фотохромным** превращениям с образованием бициклических диазиридинов **3** (Схема 2). Влияние различных по природе арильных и гетарильных заместителей, а также среды на параметры этого процесса исследовано нами на примере соединений **2 a-m** и **3 a-m**.

Схема 2



Согласно результатам квантово-химических расчетов молекул **2 a, c, g** наиболее устойчивыми являются их *Z*-изомеры по сравнению с *E*-изомерами на 7.3–7.9 ккал/моль (без учета эффекта сольватации) и на 5.6–6.5 ккал/моль (с учетом эффекта сольватации, растворитель CH_3CN). Также установлено, что наиболее устойчивыми изомерами фотопродуктов **3** являются *экзо-экзо*-

изомеры (Рисунок 1) по отношению к остальным конфигурациям фотоформы, как без учета эффекта сольватации на 0.8–9.4 ккал/моль, так и с учетом эффекта сольватации на 1.0–10.8 ккал/моль.

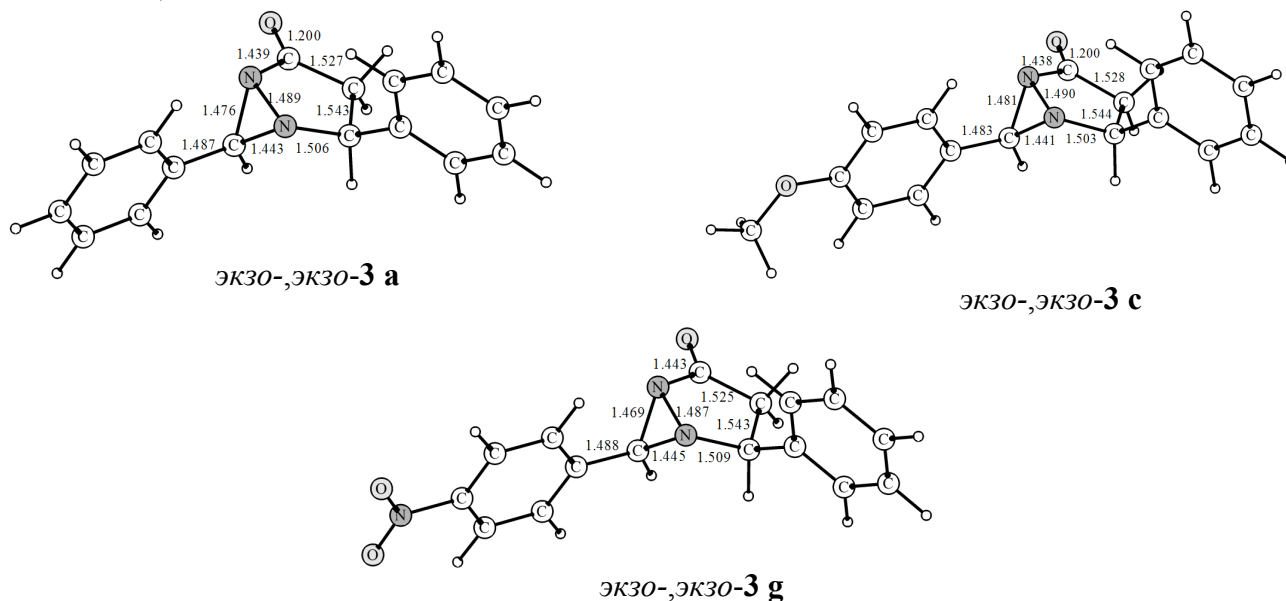


Рисунок 1. Наиболее устойчивые изомерные формы фотопродуктов **3 а, с, г** по данным квантово–химических расчетов.

Электронные спектры поглощения (ЭСП) азометиниминов **2 а-м** в CH_3CN характеризуются длинноволновыми полосами поглощения с максимумами в диапазоне 343-401 нм.

Облучение растворов азометиниминов **2 а, с-ж** ($\lambda_{\text{обл}}=365$ нм) в CH_3CN фильтрованным светом ($\lambda_{\text{обл}}=365$ нм) приводит к спектральным изменениям, характерным для внутримолекулярной фотоциклизации с образованием арилдиаз-бицикло-[3,1,0]-гексан-2-онов (диазиридинов) **3 а, с-ж**: вплоть до полной конверсии исходных соединений в случае соединений **2 а, d-j** или с фиксированием равновесного состояния - для соединений **2 с, h, k**. Растворы соединений **2 а, с-f, h, i, l, m** не флуоресцируют.

Параметры спектров поглощения фотопродуктов соединений **2 а, с и г** находятся в согласии с данными квантово-химических расчетов ЭСП диазиридинов **3 а, с и г**.

Пример фотопроцесса и изменения спектра эмиссии соединения **2 г** отражает рисунок 2: происходит падение интенсивности длинноволновых максимумов поглощения и падение интенсивности флуоресценции. Соединение **2 г** флуоресцирует с низким квантовым выходом 0,03 с аномальным Стоксовым сдвигом. Уменьшение интенсивности флуоресценции до нулевых значений свидетельствует о полном превращении исходного азометинимина **2 г** в циклический изомер. Фотохимическая реакция осуществляется и в полимерных матрицах, при этом флуоресценции не наблюдается.

Появление синглетного сигнала (4.60 м.д.) в ^1H ЯМР спектре и одновременное исчезновение пика метинового протона (7.16 м.д.) при длительном облучении раствора соединения **2 г** в CD_3CN , а также изменение

положения сигналов остальных протонов исходного азометинимина (Рисунок 3), полностью подтверждают образование бициклического диазиридина **3 g**.

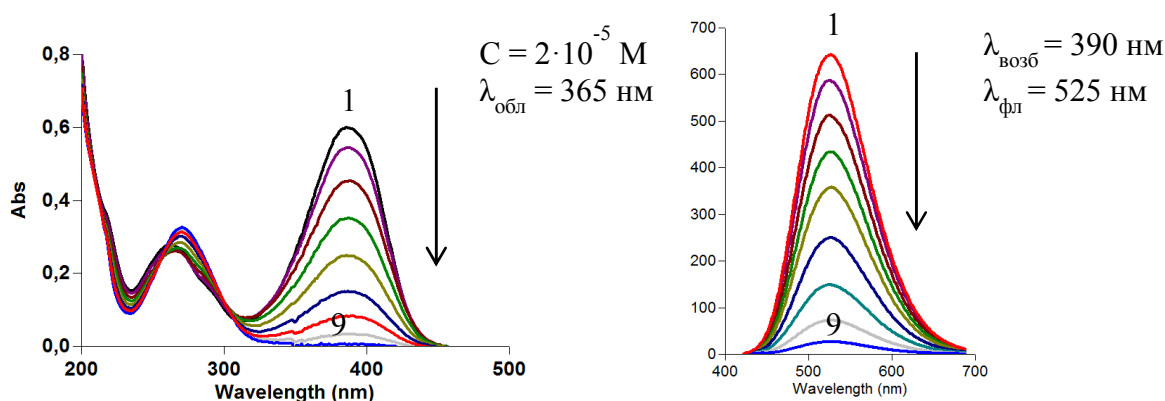


Рисунок 2. ЭСП и спектры флуоресценции ($\lambda_{\text{возб}} = 390$ нм) азометинимина **2 g** в ацетонитриле ($C = 2 \cdot 10^{-5}$ М) до (1) и после 10 с (2), 20 с (3), 30 с (4), 40 с (5), 50 с (6), 60 с (7), 80 с (8), 100 с (9) облучения светом с длиной волны $\lambda_{\text{обл}} = 365$ нм, 293 К

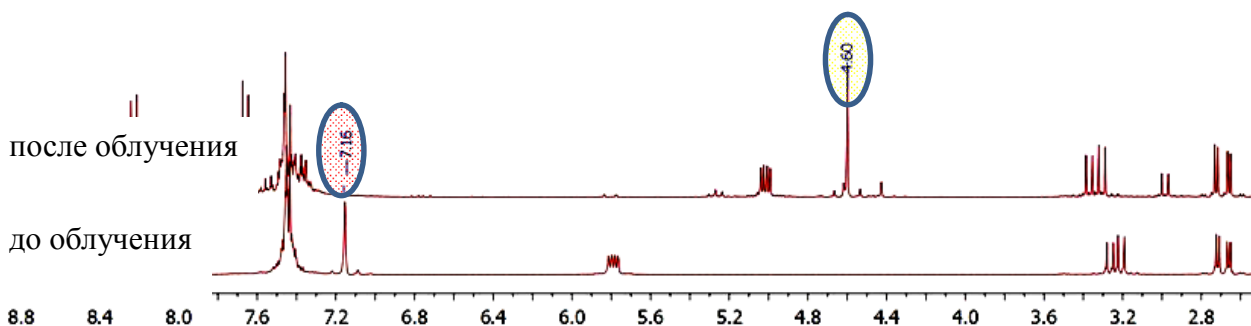


Рисунок 3. Спектры ^1H ЯМР (300 МГц) соединения **2 g** в CD_3CN ($3.4 \cdot 10^{-2}$ М, 293°К, $\lambda_{\text{обл}} = 365$ нм) до и после 18 ч облучения

Низкие значения квантового выхода фотореакции азометиниминнов **2 b, l**, содержащих электронодонорные заместители в первом положении пиразолидонового кольца и обладающие высокой степенью сопряжения между азометиниминным и ароматическим или гетероароматическим фрагментом, связаны с высокой скоростью обратного процесса **3**→**2** рециклизации соединений **3 b, l**.

Фотореакция азометинимина **2 m** в CH_3CN при облучении фильтрованным светом ($\lambda_{\text{обл}} = 405$ нм) протекает с крайне малым квантовым выходом. При облучении суммарным светом ртутной лампы происходит практически полная конверсия исходного соединения с возникновением максимума поглощения в коротковолновой области спектра (Рисунок 4). Соединение **3 m** ($\lambda_{\text{фл}} = 305$ нм, $\lambda_{\text{возб}} = 250$ нм), флуоресцируют слабо с обычной величиной Стоксова сдвига. Пример фотопротекса и изменения спектра эмиссии соединения **2 m** в процессе фотореакции отражает рисунок 4. При облучении суммарным светом фотохимическая реакция протекает и в полимерной матрице (полиметилметакрилат).

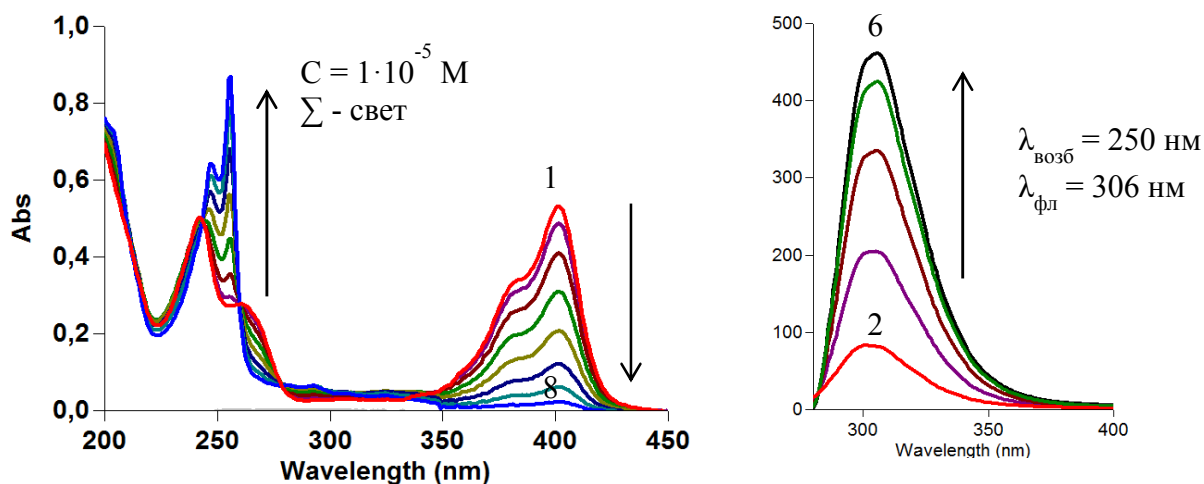


Рисунок 4. ЭСП и спектры флуоресценции ($\lambda_{\text{возб}} = 250$ нм) азометинимина **2m** в ацетонитриле ($C = 1 \cdot 10^{-5}$ М) до (1) и после 150 с (2), 240 с (3), 360 с (4), 480 с (5), 600 с (6), 720 с (7), 900 с (8) облучения Σ - светом, 293°К.

Природа арилиденового и гетерилиденового заместителя R и полярность растворителя оказывают существенное влияние на параметры фотохромного процесса $2 \rightleftharpoons 3$ (Таблица 2):

- увеличение сопряжения между азометиниминным и арилиденовым фрагментами приводит к уменьшению квантового выхода реакции фотоциклизации;
- уменьшение конформационной лабильности молекул приводит к увеличению квантового выхода фотоциклизации и к увеличению времени жизни фотопродукта;
- введение в ароматический фрагмент электроноакцепторных заместителей вызывает уменьшение квантового выхода фотоциклизации
- введение в ароматический фрагмент электронодонорных групп уменьшает время жизни фотопродукта;
- уменьшение полярности растворителя увеличивает время жизни фотопродукта.

Таблица 2. Величины квантового выхода (ϕ) фотоциклизации ($2 \rightarrow 3$) и времена жизни (τ) фотопродуктов **3 a, c, d, f, g** в обратной термической реакции в ацетонитриле, T 293 К.

Соединения 2,3					
	c	d	a	f	g
R-					
ϕ	0.33	0.15	0.24	0.16	0.15
τ	86400 с	20225 с	826 с	> 170 ч	> 170 ч

Параметры фотохромного процесса **2g/3g**, исследованные с использованием метода электронной спектроскопии, а также квантово-химических расчетов, соответствуют критериям, предъявляемым к соединениям, используемым в качестве аккумуляторов солнечной энергии (Таблица 3).

Таблица 3. Некоторые параметры фотохромных систем, способных аккумулировать солнечную энергию

Соединения	$\lambda_{гр}^{1)}$, нм	$\phi^{2)}$	$\Delta H^{3)}$, кДж/моль	$Q^{4)}$, %	Период полураспада фотоформы, с, при T (°C)
Е-/Z-N,N'-диацетилиндиго*	610	0.2	34	3.5	200 (25)
норборнадиен/квадрициклан*	388	0.4	110	14	$5 \cdot 10^4$ (140)
Е-/Z-2-(N-фенил-N-ацетиламинометил)-3-(2H)-бензо[b]тиофенон*	460	0.6	34	8	20-30 сут. (25)
2 g/3g	450	0.15	110	5	$> 6 \cdot 10^5$ (25)

* - данные из монографии Органические фотохромы / под ред. А.В. Ельцова. – Л.: Химия, 1982. – с. 245–262

¹⁾ $\lambda_{гр}$ – длинноволновая граница поглощения

²⁾ ϕ – квантовый выход фотореакции

³⁾ ΔH – тепловой эффект

⁴⁾ Q – фактор: $Q = (\Delta H \cdot \phi \cdot 100 / E_{hv})$, где ΔH – тепловой эффект обратной реакции, ϕ – квантовый выход фотореакции, E_{hv} – энергия фотонов (на один Эйнштейн) поглощаемого света

Таким образом, фотоциклизация соединений **2 g, m** сопровождается образованием устойчивых фотопродуктов как в растворах, так и в полимерных матрицах. При облучении растворов этих соединений происходит падение интенсивности флуоресценции для соединения **2 g**, для соединения **2 m** – разгорание флуоресценции.

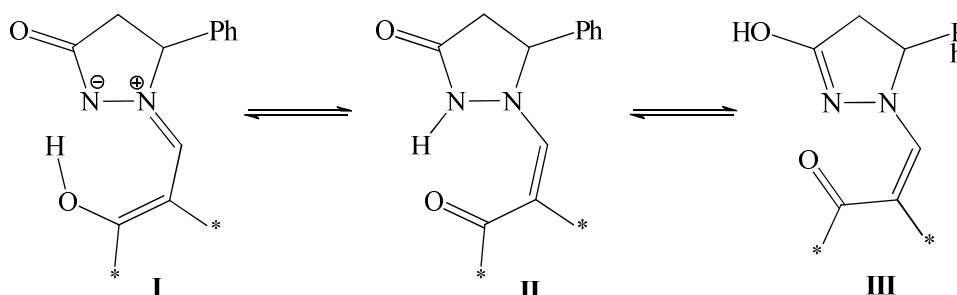
В результате исследований фотохромных свойств установлено, что азометинимины - производные 5-фенилпиразолидин-3-она представляют собой молекулярные переключатели оптических свойств с отрицательным фотохромизмом и могут быть использованы в устройствах оптической записи информации, некоторые из них обладают характеристиками потенциальных аккумуляторов солнечной энергии.

2. 1-(орто-гидроксиарил(гетарил))метилен-3-оксо-5-фенилпиразолидин-1-ий-2-иды (2 n-q)

Азометинимины **2**, содержащие гидрокси-группу в орто-положении ароматического или гетероароматического заместителя, потенциально прототропны. Активными центрами обмена протоном могут быть: атом азота в

положении 2 пиразолидинового цикла, кето-группа – в положении 3 и гидрокси-группа ароматического или гетероароматического заместителя (Схема 3).

Схема 3



Для оценки относительной устойчивости изомерных форм азометиниминов **2 n-q** были проведены квантово-химические расчеты.

Согласно результатам расчетов полных и относительных энергий форм **I-III** соединений **2 n-q** (Таблица 4) наиболее устойчивыми в газовой фазе являются:

- гидрокси-изомеры **I** соединений **2 n** и **2 o**, стабилизированные внутримолекулярными водородными связями O-H...N(2);
- кето-изомеры **II** соединений **2 p** и **2 q**, стабилизированные внутримолекулярными водородными связями O...H-N.

Таблица 4. Относительная энергия с учетом нулевых колебаний (ΔE_{ZPE} , ккал/моль) в газовой фазе в соединениях **2 n, o, p, q**, вычисленная методом DFT B3LYP/6-311++G(d,p).

Структура	2 n	2 o	2 p	2 q
	ΔE_{ZPE}			
I	0.0	0.0	0.6	5.4
II	15.0	2.1	0.0	0.0
III	23.9	19.2	15.6	14.7

Учет неспецифического влияния растворителя (CH₃CN) прогнозирует возможность реализации равновесия таутомерных OH- **I** и NH- **II** форм только для соединения **2 p**.

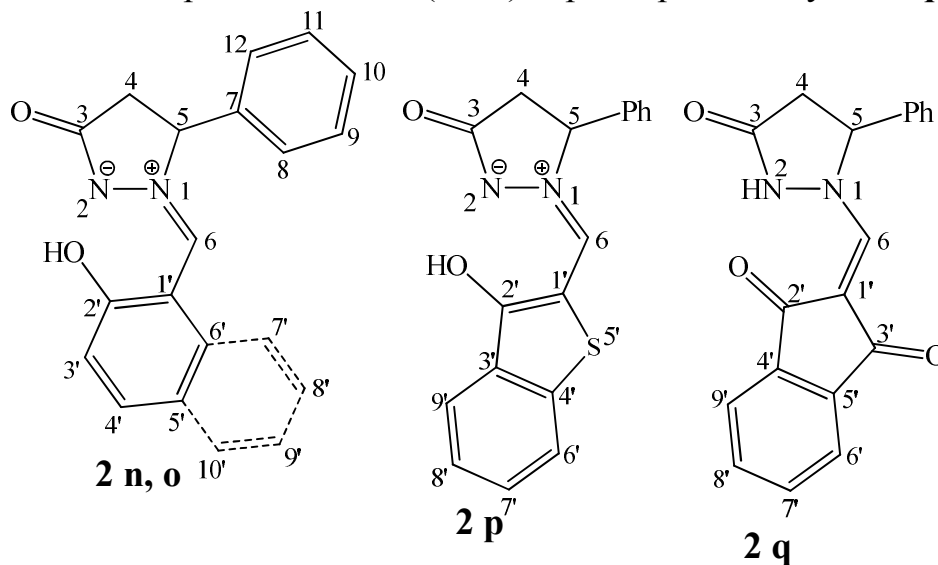
Форма **III** во всех случаях энергетически неустойчива.

С целью исследования особенностей строения молекул азометиниминов **2 n-q** в кристаллической фазе был проведен рентгеноструктурный анализ. Общий вид молекул представлен на рисунке 5, значения межатомных расстояний содержит таблица 5.

Данные квантово-химических расчетов изомеров **I (2 n, o, p)** и экспериментальные структурные данные этих азометиниминов достаточно

хорошо согласуются между собой. Рассчитанные параметры изомера **II** близки к экспериментальным структурным данным азометинимина **2 q**.

Таблица 5. Экспериментальные (РСА) параметры молекул **2 n-q**.



Соединение	Длины связей, Å			
	C ³ =O	C ³ -N ²	N ² -N ¹	N ¹ -C ⁶
2 n	1.241	1.335	1.360	1.296
2 o	1.226	1.366	1.378	1.297
2 p	1.252	1.332	1.379	1.300
2 q	1.220	1.361	1.395	1.308
Соединение	Длины связей, Å			
	C ⁶ -C ^{1'}	C ^{1'} =C ^{2'}	C ^{2'} -O	O-H или N-H
2 n	1.448	1.413	1.342	0.896
2 o	1.452	1.368	1.349	0.929
2 p	1.419	1.395	1.319	0.936
2 q	1.392	1.448	1.240	0.88

ИК-спектры соединений **2 n, o, p** подтверждают существование этих соединений в кристаллической фазе в предпочтительной изомерной форме **I** с образованием водородных связей различного характера. В ИК-спектре раствора соединения **2 n** в CH₃CN происходит значительное увеличение интенсивности полос карбонильной группы и наблюдается их высокочастотный сдвиг на величину 46 см⁻¹, вероятно, вследствие разрыва межмолекулярной водородной связи. Значительного сдвига полос поглощения в ИК-спектрах растворов

соединений **2 o**, **q** по сравнению с ИК-спектром твердой фазы не наблюдается. ИК-спектр соединения **2 q** соответствует структуре изомера **II**.

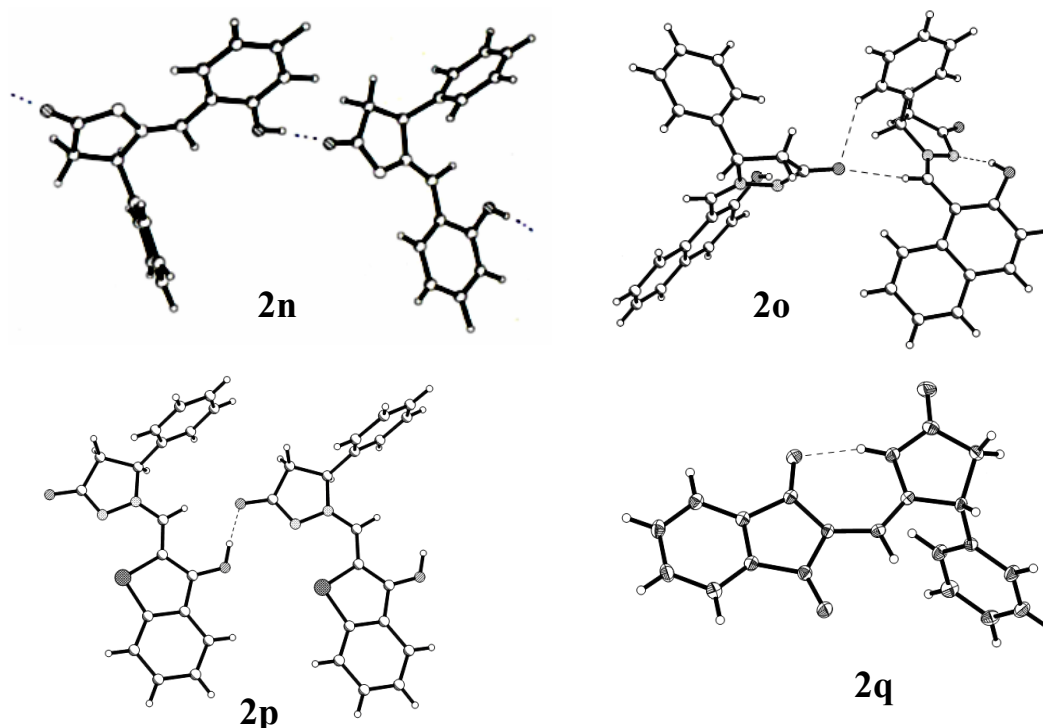


Рисунок 5. Фрагменты кристаллической структуры соединений **2 n-q**.

Таким образом, в результате анализа ИК спектров, данных квантово-химических расчетов и рентгеноструктурного анализа можно констатировать, что:

- преобладающей таутомерной формой азометиниминов **2 n**, **2 p** в кристаллическом состоянии является структура **I** с цепью межмолекулярных водородных связей с участием ОН-группы вследствие реализации *анти*-конформации по связи $C^6-C^{1'}$. В молекулах этих азометиниминов происходит выравнивание длин связей: укорочение ординарных связей $C^6-C^{1'}$, $C^{2'}-O$ и увеличение длины двойной связи $C^{1'}=C^{2'}$ по сравнению со стандартными параметрами в органических молекулах, что свидетельствует о наличии сопряжения между пиразолидоновым и ароматическим или гетероароматическим фрагментами, причем в случае соединения **2 p** эффект сопряжения выражен сильнее;
- соединение **2 o** существует в кристаллическом состоянии в виде предпочтительной формы **I** с устойчивой внутримолекулярной водородной связью между гидроксильной группой нафтилиденового фрагмента и атомом азота пиразолидонового кольца;
- для кристаллического состояния соединения **2 q** предпочтительна форма **II** с устойчивой внутримолекулярной водородной связью между атомом водорода амидной группы пиразолидонового кольца и атомом кислорода индандионового фрагмента. Увеличение длин связей $C^6=C^{1'}$ и $C^{2'}=O$, а также

уменьшение длины ординарной связи C^1-C^2 по сравнению со стандартными длинами связей свидетельствует о существовании соединения **2 q** в основном электронном состоянии в виде резонансно-стабилизированной формы с плоской конформацией молекулы.

Положение сигналов атомов пиразолидинового кольца в 1H и ^{13}C ЯМР спектрах соединений **2 n-p** в $DMCO-d_6$ совпадает с сигналами этих атомов в ЯМР спектрах азометиниминов **2 a-d**, не содержащих гидроксильных групп.

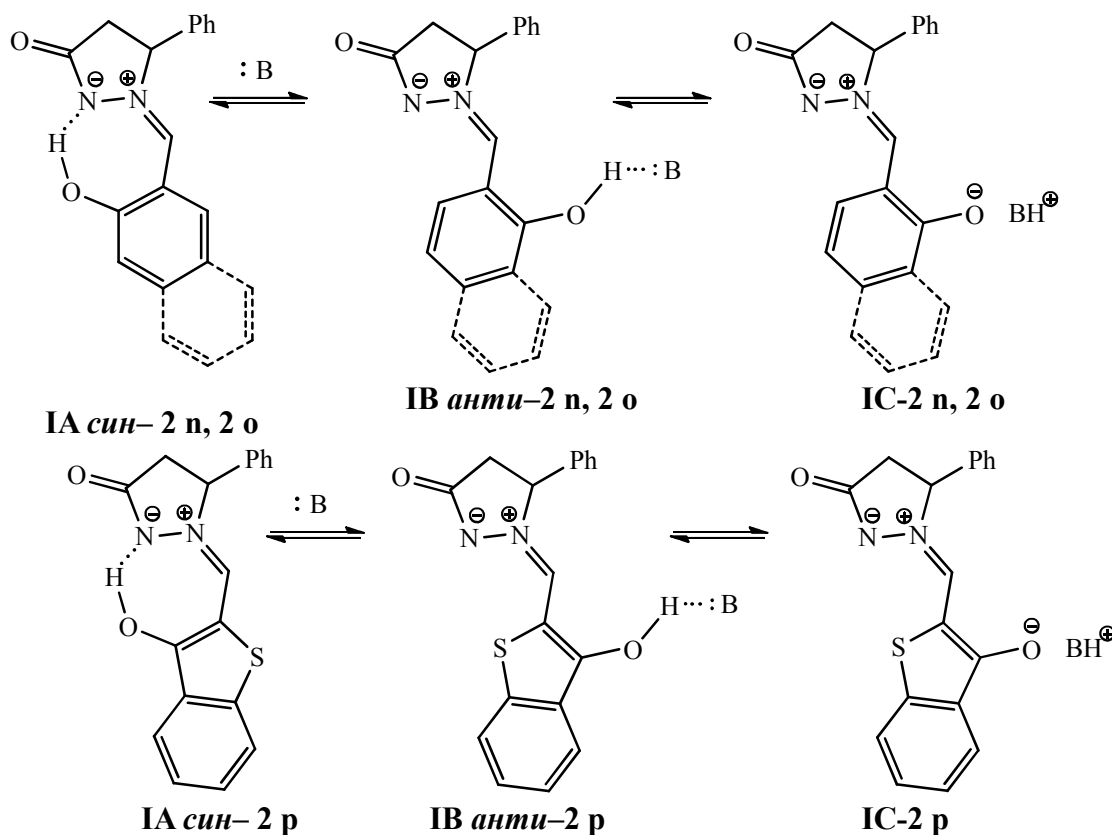
Близкие значения величин химических сдвигов $^{15}N(1)$ и $^{15}N(2)$ соединений **2 n-p** и соответствующих сигналов в ЯМР спектрах азометиниминов **2 a-c** свидетельствуют о преимущественном существовании этих соединений в основном электронном состоянии в растворе $DMCO-d_6$ в таутомерной форме **I**.

Значения величин химических сдвигов $^{15}N(1)$ и $^{15}N(2)$ соединения **2 q** лежат, напротив, в области более сильного поля при 173.28 и 178.84 м.д., что не противоречит данным о существовании этого соединения в растворе в основном электронном состоянии в виде таутомерной формы **II**.

В результате анализа 1H , ^{15}N , ^{13}C ЯМР спектров соединений **2 n-p** можно заключить, что соединения **2 n-p** существуют в растворах в виде предпочтительной формы **I**, с реализацией *син*- и *анти*-конформеров относительно связи C^6-C^1 (Схема 4), соединение **2 q** – в виде предпочтительной формы **II**.

Схема 4

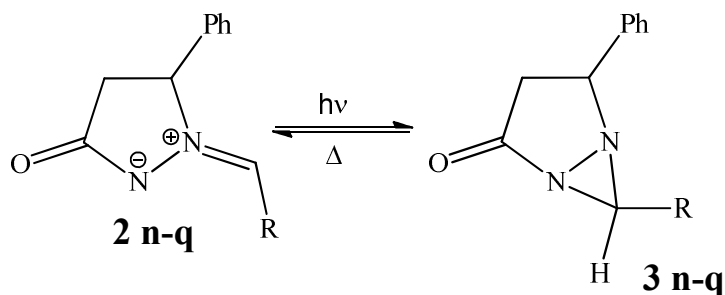
Предполагаемые формы азометиниминов **2 n, o, p** в растворах различной полярности и в присутствии оснований В:



Электронные спектры поглощения азометиниминов **2 n-q** в CH_3CN характеризуются длинноволновыми полосами поглощения с максимумами в диапазоне 312-415 нм и находятся в согласии с данными квантово-химических расчетов ЭСП соответствующих таутомеров этих соединений. Электронный спектр поглощения соединения **2 q** в CH_3CN содержит широкую составную длинноволновую полосу поглощения высокой интенсивности с максимумом 360 нм, имеющую плечо в области 395-415 нм.

Была проверена возможность внутримолекулярной фотоциклизации **2**→**3** (Схема 5) гидроксипроизводных азометиниминов **2 n-q** в растворах в CH_3CN :

Схема 5



При облучении растворов азометиниминов **2 n** ($\lambda_{\text{обл}}=365$ нм) и **2 p** (Σ -свет) происходят спектральные изменения, характерные для внутримолекулярной фотоциклизации с образованием диазиридинов **3 n** и **3 p**, соответственно, с установлением равновесного состояния. Появление длинноволновых полос поглощения после добавления основания (В., например, триэтиламина, пиперидина) к растворам этих азометиниминов (при 462 нм для соединения **2 n**, при 467 и 487 нм для соединения **2 p**), возникновение флуоресценции с нарушением правила зеркальной симметрии спектров поглощения и спектров испускания, увеличение ее интенсивности после добавления основания в той же области спектра может свидетельствовать о процессах переноса протона в возбужденном состоянии (ESIPT – эффект) или его отрыва с образованием анионной формы **IC** при возбуждении светом исходных растворов азометиниминов **2 n** и **2 p** (Схема 4).

Отсутствие значительных спектральных изменений при добавлении оснований и при облучении суммарным светом исходных растворов азометиниминов **2 o** и **2 q** в ацетонитриле, а также отсутствие их флуоресценции подтверждает наличие прочных внутримолекулярных водородных связей: между гидрокси-группой и атомом азота пиразолидонового кольца в соединении **2 o** (структура **IA**, Схема 4) и между NH-группой и кето-группой в соединении **2 q**.

В неполярном растворителе - толуоле происходит bathochromic сдвиг полос поглощения соединений **2 n-q**, при этом их соотношение и интенсивность не изменяются по сравнению с ацетонитрильным раствором.

Характеристики ЭСП соединения **2 o** и **2 q** в сильнополярном ДМСО близки соответствующим параметрам в CH_3CN .

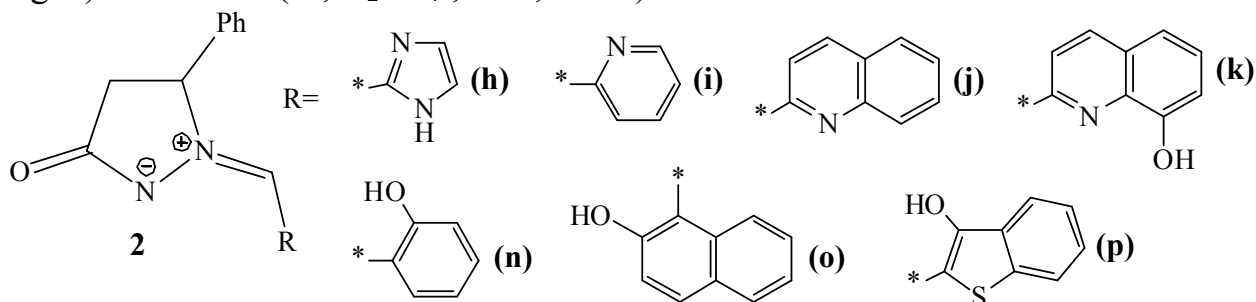
Для растворов соединений **2 n** и **2 p** в ДМСО наблюдалось существенное изменение ЭСП с изменением положения и интенсивности полос поглощения и

возникновением длинноволновых полос поглощения в той же области спектра – 462 нм (соединение **2 n**) и 465, 493 нм (соединение **2 p**), что и при добавлении основания (например, триэтиламин). Это свидетельствует о сильном сольватационном эффекте ДМСО на молекулы этих азометиниминов вплоть до образования ионных комплексов типа **IC** с молекулами растворителя (Схема 4). По-видимому, наиболее благоприятной для такого процесса является *анти*-конформация молекул азометиниминов **IB** с возможностью образования гидроксигруппой межмолекулярной водородной связи с основанием или растворителем. Существование соединений **2 n** и **2 p** в *анти*-конформации в ДМСО подтверждается близкими значениями максимумов поглощения в ЭСП этих соединений и их метоксизамещенных аналогов (соединения **2 d** и **2 l**), которые, очевидно, существуют только в *анти*-конформации вследствие стерических особенностей. Для соединений **2 o** и **2 q** такое явление менее вероятно при наличии прочной внутримолекулярной водородной связи в *син*-конформерах: **IA** – для соединения **2 o** (Схема 4) и **II** – для соединения **2 q** (Схема 3).

3. Хемосенсорные свойства азометиниминов

В последние годы постоянный интерес вызывает разработка новых чувствительных и селективных хемосенсоров – органических веществ, способных определять катионы, анионы или молекулы и играющих существенную роль в биологических исследованиях, медицине, экологии и др.

Наличие основных фрагментов и дополнительных хелатирующих центров в структуре азометиниминов (**2 h-k**, **n-p**) позволяет оценить их хемосенсорные свойства по отношению к ряду катионов (Zn^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+} , Hg^{2+}) и анионов (F^- , $H_2PO_4^-$, CN^- , AcO^-).



В большинстве случаев наличие перхлоратов металлов в растворах азометиниминов вызывает незначительные изменения электронных спектров поглощения последних.

Добавление аниона фтора в виде тетрабутиламмониевой соли к ацетонитрильным растворам азометинимина **2 n** приводит к появлению интенсивной длинноволновой полосы поглощения (Рисунок 6) или к батохромному смещению длинноволнового максимума поглощения на 24 нм в случае соединения **2 h**.

Соединения **2 i** и **2 j** отзываются исчезновением длинноволнового поглощения их растворов вплоть до нулевых значений интенсивности при добавлении цианид аниона.

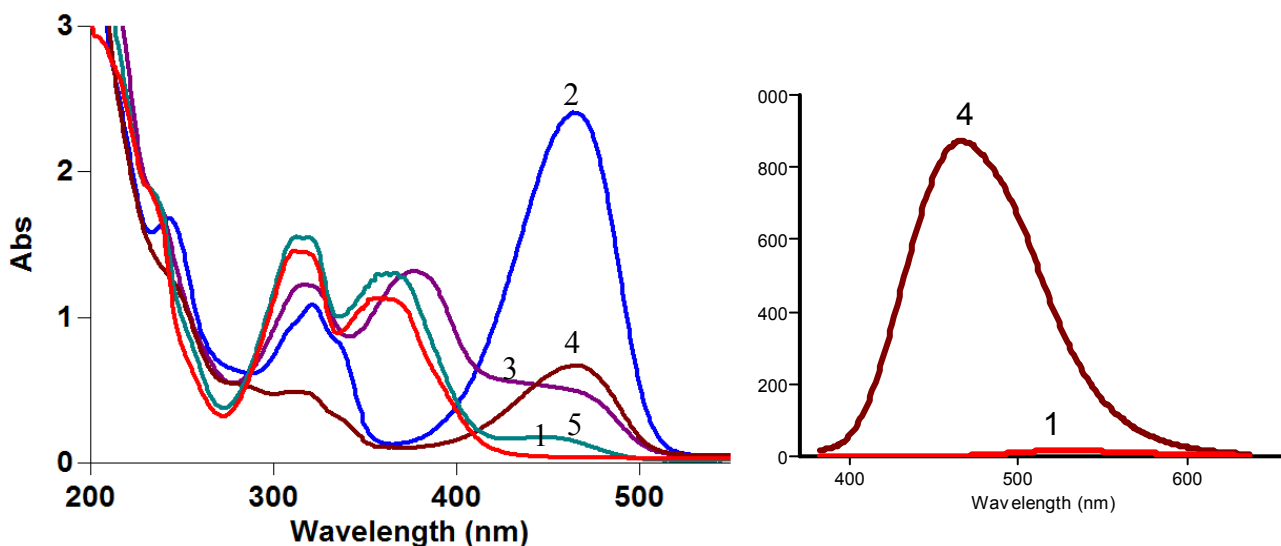


Рисунок 6. ЭСП азометинимина **2 n** ($C = 1 \cdot 10^{-4}$ М в CH_3CN) до (1) и после добавления $n\text{-Bu}_4\text{N}^+\text{F}^-$ (2), $(n\text{-Bu})_4\text{N}^+\text{OAc}^-$ (3), $(n\text{-Bu})_4\text{N}^+\text{CN}^-$ (4), $(n\text{-Bu})_4\text{N}^+\text{H}_2\text{PO}_4^-$ (5); спектры флуоресценции **2 n** – справа ($C=6 \cdot 10^{-5}$ М в CH_3CN) - до (1) и после добавления $(n\text{-Bu})_4\text{N}^+\text{CN}^-$ (4) ($C=2 \cdot 10^{-4}$ М).

Добавление анионов и катионов к растворам азометиниминов **2 h-j, o, p** не приводит к значительным изменениям параметров спектров флуоресценции. Существенное гашение флуоресценции в 20–100 раз претерпевает раствор соединения **2 k** при добавлении катионов цинка, никеля и ртути (Zn^{2+} , Ni^{2+} , Hg^{2+}), при этом добавление катиона кобальта не вызывает заметного изменения спектра флуоресценции (Рисунок 7). Добавление аниона фтора или цианид-иона к раствору соединения **2 k** снижают интенсивность флуоресценции в 10 раз (Рисунок 7).

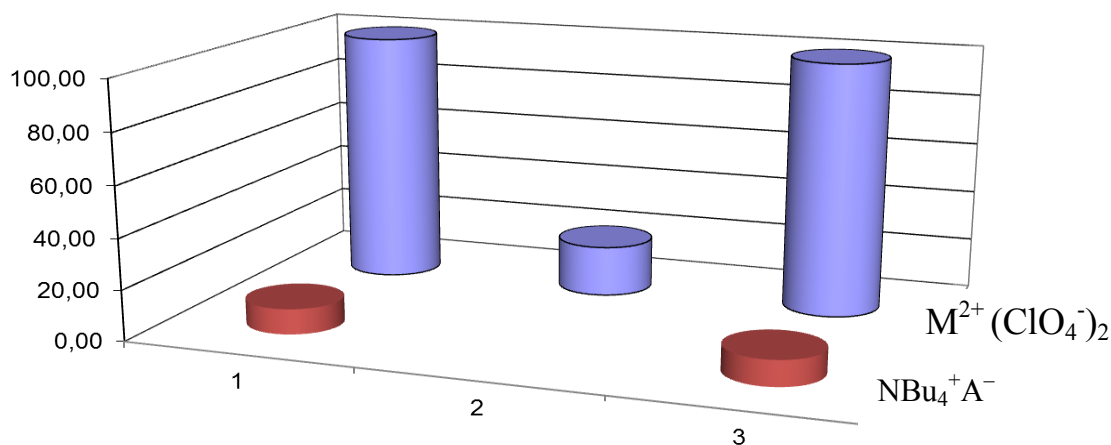


Рисунок 7. Относительное уменьшение интенсивности флуоресценции (I_0/I) при 365 нм соединения **2 k** ($C=3 \cdot 10^{-5}$ моль/л) в MeCN после добавления солей $\text{M}^{2+}(\text{ClO}_4^-)_2$; Zn^{2+} (1); Ni^{2+} (2); Hg^{2+} (3) и NBu_4^+A^- ($C=2 \cdot 10^{-4}$ М): F^- (1); CN^- (3)

Методом молярных отношений определен состав комплекса соединения **2 k** с Ni^{2+} . Полученная кривая насыщения (Рисунок 8) свидетельствует о мольном составе образующегося комплекса **2 k**: $\text{Ni}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} = 1:1$.

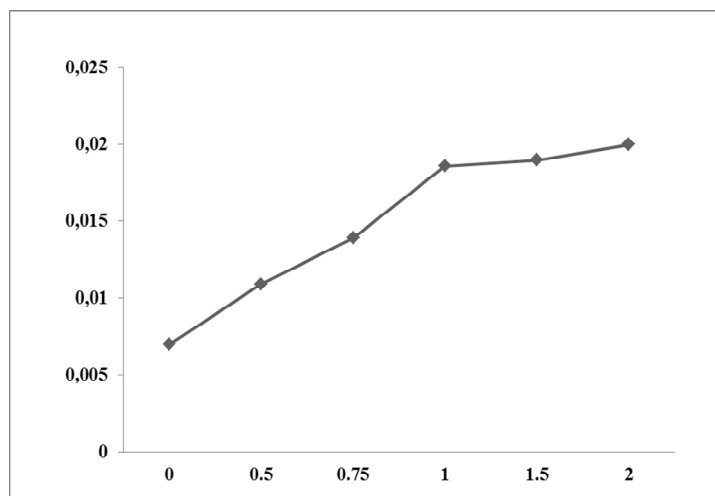


Рисунок 8. Кривая насыщения по определению состава комплекса: зависимость оптической плотности раствора соединения **2 k** в MeCN ($C = 2 \times 10^{-5}$ моль/л) от мольной доли $\text{Ni}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в области максимума поглощения ($\lambda_{\text{макс}} = 582\text{нм}$)

Гашение флуоресценции в 2.5 раза наблюдается и в растворе соединения **2 n** при добавлении аниона F^- . Цианид-анионы вызывают, напротив значительное увеличение интенсивности флуоресценции в 73 раза (Рисунок 6). Добавление остальных анионов (AcO^- , H_2PO_4^-), а также катионов (Zn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Hg^{2+}) не вызывает заметных изменений спектров флуоресценции.

Таким образом, азометинимин **2 k** проявляет свойства эффективного флуоресцентного сенсора на анионы F^- , CN^- и катионы Zn^{2+} , Ni^{2+} , Hg^{2+} , а соединение **2 n** представляет собой хемосенсорную систему для селективного детектирования ионов F^- , основанную на сочетании колориметрического «naked-eye» эффекта и тушения флуоресценции, а также проявляет свойства эффективного флуорогенного хемосенсора на цианид анионы.

ВЫВОДЫ

1. Синтезированы серии арил- и гетарилзамещенных азометиниминов на основе 5-фенилпиразолидин-3-она; исследованы их строение и свойства в основном и электронновозбужденном состояниях при помощи методов ИК-, ЯМР-, электронной спектроскопии, масс-спектрометрии, рентгеноструктурного анализа, а также квантово-химических расчетов.

2. Полученные азометинимины - 1-(арил- и гетарилметилен)-3-оксо-5-фенилпиразолидин-1-ий-2-иды - проявляют фотохромные свойства как в растворах, так и в полимерных матрицах. Азометинимины с флуоресцирующей исходной или фотоформой являются молекулярными переключателями оптических свойств.

Азометиниминные системы, содержащие нитрофенильные или 9-

флуореновый остаток, имеющие термически стабильные диазиридиновые фотопродукты, обладают свойствами аккумуляторов солнечной энергии.

3. Впервые получены азометинимины - 1-[(2-гидроксинафталин-1-ил)метилен]-3-оксо-5-фенилпиразолидин-1-ий-2-ид и 2-[(3-Оксо-5-фенилпиразолидин-1-ил)метилен]индан-1,3-дион - с устойчивой внутримолекулярной водородной связью как в кристаллах, так и в растворах.

4. 1-(2-гидроксифенилметилен)- и 1-[(3-гидроксibenzo[*b*]тиофен-2-ил)метилен]-3-оксо-5-фенилпиразолидин-1-ий-2-иды имеют необычное строение в кристаллах с межмолекулярной водородной связью между гидроксильной группой арил(гетарил)иденового фрагмента и карбонильной группой пиразолидинового кольца (*анти*-конформация). В растворах, очевидно, также реализуется *син*-конформация с внутримолекулярной водородной связью. Гидроксипроизводные азометиниминов в *анти*-конформации обладают фотохромными свойствами и способностью к ионизации, в то время как в *син*-конформации возможно проявление ESIPT-эффекта.

5. Впервые в классе азометиниминов выявлены эффективные хромогенные и флуоресцентные хемосенсоры на анионы F⁻ и CN⁻ и катионы Zn²⁺, Ni²⁺, Hg²⁺.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ ИЗЛОЖЕНО В СЛЕДУЮЩИХ ПУБЛИКАЦИЯХ:

1. Брень, В.А. Новые ионохромные азометиниминные хемосенсоры / В.А. Брень, О.С. Попова, И. Е. Толпыгин, В.А. Черноиванов, Ю.В. Ревинский, А.Д. Дубонос // Известия АН. Сер. Хим. – 2015. – № 3. – С. 668-672.
2. Попова, О.С. Бензоидно-хиноидная таутомерия азометиниминных производных салицилового и 2-гидроксинафтольного альдегидов / О.С. Попова, В.А. Брень, В.В. Ткачев, А.Н. Утенышев, Ю.В. Ревинский, К.С. Тихомирова, А.Г. Стариков, Г.С. Бородкин, А.Д. Дубонос, Г.В. Шилов, С.М. Алдошин, В.И. Минкин // Известия АН. Сер. Хим. – 2016. – № 3. – С. 648-653.
3. Попова, О.С. Бензоидно-хиноидная таутомерия азометиниминных производных салицилового и 2-гидроксинафтольного альдегидов LVII. 2-[(3-оксо-5-фенилпиразолидин-1-ил)метилен]индан-1,3-дион / О.С. Попова, В.А. Брень, В.В. Ткачев, А.Н. Утенышев, Ю.В. Ревинский, К.С. Тихомирова, А.Г. Стариков, Г.С. Бородкин, А.Д. Дубонос, И.Е. Толпыгин, Г.В. Шилов, С.М. Алдошин, В.И. Минкин // ЖОрХ. – 2016. – т. 52, № 4. – С. 555-559.
4. Попова, О.С. Синтез и строение 1-[(3-гидроксibenzo[*b*]тиофен-2-ил)метилен]-3-оксо-5-фенил-пиразолидин-1-ий-2-ида / О.С. Попова, В.А. Брень, В.В. Ткачев, А.Н. Утенышев, Ю.В. Ревинский, К. С. Тихомирова, В.П. Рыбалкин, А.Г. Стариков, Г.С. Бородкин, А.Д. Дубонос, Г. В. Шилов, С. М. Алдошин, В. И. Минкин. // Доклады Академии наук. – 2016. – т. 471. - №1. – С. 49-52.

5. Попова, О.С. Фотохромные азометинимины на основе 5-фенилпиразолидин-3-она / О.С. Попова, В.А. Брень, Ю.В. Ревинский, К.С. Тихомирова, Г.С. Бородкин, А.Д. Дубонос, Е.Н. Шепеленко, В.И. Минкин. // Наука Юга России. – 2016. – т. 12, №3. – С. 38-43.
6. Попова, О.С. Синтез и физико-химические свойства замещенных арилиденпиразолидин-3-онов / О.С. Попова, С.О. Безуглый // Органическая химия в XX веке. – Москва, Звенигород, 26-29 апреля 2000 г. – С. 94.
7. Черноиванов, В.А. Строение и фотохимические свойства производных арилиденпиразолидинонов. Необычное влияние кристаллической решетки./ В.А. Черноиванов, А.В. Метелица, С.О. Безуглый, О.С. Попова, И.И. Чуев, С.М. Алдошин, В.А. Брень, В.И. Минкин // II Национальная кристаллохимическая конференция. – Черноголовка, 22-26 мая 2000 г. – С. 26.
8. Besugliy, S.O. Novel photochromic azomethineimines / S.O. Besugliy, A.V. Methelitsa, O.S. Popova, V.A. Bren, V.I. Minkin // 6th International Conference on Solar Energy and Applied Photochemistry. – Cairo, Egypt, 3-8 April 2001.
9. Popova, O.S. New photochromic azomethineimines / O.S. Popova, Yu.V. Revinskii, V.A. Chernoiivanov, S.O. Besugliy, D.V. Bren // Материалы V международной научно-практической конференции 21 век: фундаментальная наука и технологии. – North Charleston, USA, 10-11 ноября 2014 г. – том 1. – С.181.
10. Попова, О.С. Хромогенные органические хемосенсоры для определения опасных ионов в окружающей среде / О.С. Попова, О.Г. Николаева, В.А. Брень, А.Д. Дубонос, Ю.В. Ревинский, Е.Н. Шепеленко, К.С. Тихомирова, В.И. Минкин// III Российская конференция с международным участием «Актуальные научные и научно-технические проблемы обеспечения химической безопасности России». – Москва, 8-9 июня 2016 г. – С. 141.
11. Попова, О.С. Синтез и строение пиразолидоновыхазометиниминов – производных *o*-гидроксиальдегидов / О.С. Попова, В.А. Брень, В.В. Ткачев, А.Н. Утеньшев, Ю.В. Ревинский, К.С. Тихомирова, А.Г. Стариков, Г.С. Бородкин, А.Д. Дубонос, Г.В. Шилов, С.М. Алдошин, В.И. Минкин // Кластер конференций по органической химии «ОргХим-2016», Санкт-Петербург (пос. Репино), 27 июня-01 июля 2016 г. – С. 421.