

УДК 547.672:535.37:544.52  
DOI: 10.23885/2500-0640-2017-3-4-37-42

## ФОТО- И ИОНОХРОМНЫЕ СИНТЕТИЧЕСКИЕ ПРЕКУРСОРЫ ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ МОЛЕКУЛЯРНЫХ ПЕРЕКЛЮЧАТЕЛЕЙ ФЛУОРЕСЦЕНТНЫХ СВОЙСТВ

© 2017 г. К.С. Тихомирова<sup>1</sup>, М.А. Казмина<sup>1</sup>, И.Е. Толпыгин<sup>1</sup>

**Аннотация.** В ходе разработки методов синтеза ионактивных молекулярных переключателей флуоресцентных свойств на основе симметричных диаминов ряда шестичленных гетероциклов были получены синтетические прекурсоры, обладающие как фотохромными, так и ионохромными свойствами. Строение этих промежуточных продуктов подтверждено методами ИК-Фурье, ЯМР <sup>1</sup>H-спектроскопии, масс-спектрометрии и элементного анализа. (*E*)-1,3-ди(Антрацен-9-ил)проп-2-ен-1-он и (*E*)-1-(антрацен-9-ил)-3-(3-фенилбисцикло[2.2.1]гепта-2,5-диен-2-ил)проп-2-ен-1-он обладают фотохромными свойствами, обусловленными изомеризацией по связи С=С и образованием квадрициклана соответственно. Первый из указанных кетонов способен к детектированию катионов Zn<sup>2+</sup> и H<sup>+</sup>, второй демонстрирует селективное разгорание флуоресценции в присутствии катионов Hg<sup>2+</sup> (в 140 раз) и анионов CN<sup>-</sup> (в 250 раз). 6-(Антрацен-9-ил)-5,6-дигидробензо[4,5]имидазо[1,2-*c*]хиназолин представляет собой высокочувствительный молекулярный рН-метр, для которого в присутствии катионов H<sup>+</sup> наблюдается относительное увеличение интенсивности флуоресценции  $I/I_0 \approx 800$ .

**Ключевые слова:** антрацен, норборнадиен, флуоресценция, фотохромизм, ионохромизм, молекулярные переключатели.

### PHOTO- AND IONCHROMIC SYNTHETIC PRECURSORS OF HETEROCYCLIC MOLECULAR SWITCHES OF FLUORESCENT PROPERTIES

K.S. Tikhomirova<sup>1</sup>, M.A. Kazmina<sup>1</sup>, I.E. Tolpygin<sup>1</sup>

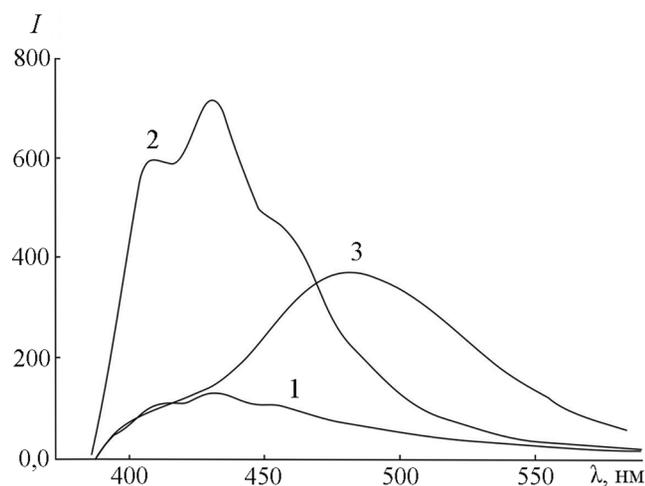
**Abstract.** Synthetic precursors of symmetric six-membered heterocyclic diamines possessing both photochromic and ionochromic properties were obtained during the development of methods for the synthesis of molecular switches of fluorescent properties. The structure of these intermediates was confirmed by FT-IR, <sup>1</sup>H NMR spectroscopy, mass spectrometry and elemental analysis. (*E*)-1,3-Di(anthracene-9-yl)prop-2-en-1-on and (*E*)-1-(anthracene-9-yl)-3-(3-phenyl bicyclo[2.2.1]hepta-2,5-diene-2-yl)prop-2-en-1-on exhibit photochromic properties due to isomerization around C=C bond and formation of quadricyclane moiety respectively. The first of these ketones is capable for detection of Zn<sup>2+</sup> and H<sup>+</sup> cations, the second demonstrates a selective fluorescence inflame in the presence of Hg<sup>2+</sup> cations (140 times) and CN<sup>-</sup> anions (250 times). 6-(Anthracene-9-yl)-5,6-dihydrobenzo[4,5]imidazo[1,2-*c*]quinazoline is a highly sensitive molecular pH-meter, for which H<sup>+</sup> cations induce relative increase of fluorescence intensity  $I/I_0 \approx 800$ .

**Keywords:** anthracene, norbornadiene, fluorescence, photochromism, ionochromism, molecular switches.

Ионохромные молекулярные переключатели флуоресцентных свойств (органические хемосенсоры) широко применяют для мониторинга жизненно важных катионов и анионов в почве, атмосфере, водоемах и биологических объектах [1–5]. Хромогенные сенсоры способны к различимому невооруженным глазом («naked-eye» эффект) изменению окраски растворов по-

сле детектирования ионов [6–9]. Особой чувствительностью и селективностью обладают флуорогенные сенсоры, позволяющие производить измерения *in situ* и *in vivo*, зачастую без использования дорогостоящего оборудования [10–12]. Значительный интерес представляют бифункциональные молекулярные переключатели, предназначенные для независимого

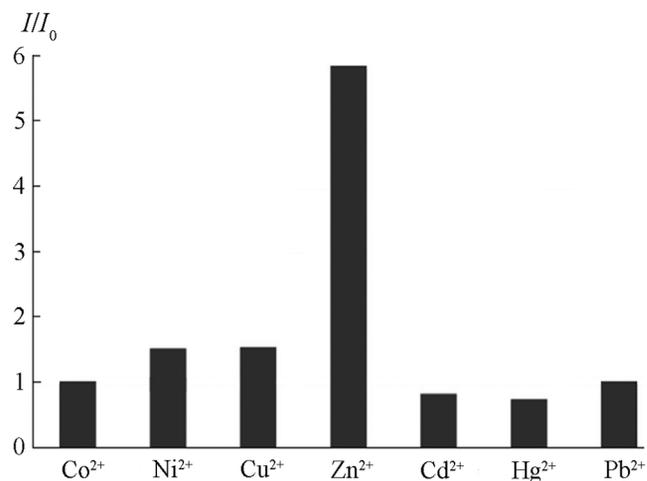
<sup>1</sup> Научно-исследовательский институт физической и органической химии Южного федерального университета (Institute of Physical and Organic Chemistry, Southern Federal University, Rostov-on-Don, Russian Federation), Российская Федерация, 344090, г. Ростов-на-Дону, пр. Стачки, 194/2, e-mail: tikhomirova\_ks@mail.ru



**Рис. 1.** Спектры флуоресценции в ацетонитриле ( $c 5,0 \times 10^{-6}$  M,  $\lambda_{\text{возб}} 370$  nm) кетона **1** до (1) и после добавления катионов  $\text{Zn}^{2+}$  (2) и  $\text{H}^+$  (3) ( $c 2,5 \times 10^{-5}$  M).

**Fig. 1.** Fluorescence spectra in acetonitrile ( $c 5.0 \times 10^{-6}$  M,  $\lambda_{\text{exc}} 370$  nm) of ketone **1** before (1) and after addition of  $\text{Zn}^{2+}$  (2) and  $\text{H}^+$  cations (3) ( $c 2.5 \times 10^{-5}$  M).

определения нескольких видов катионов и/или анионов благодаря флуоресцентным спектральным откликам через один и тот же или разные каналы [13–16]. Органические фотохромные молекулярные переключатели, способные к обратимому переходу между двумя устойчивыми изомерами, один из которых проявляет эмиссионные свойства, используют в устройствах молекулярной электроники, оптической записи информации, фотофармакологии, биовизуализации, хемо- и биосенсорике [17–23]. Сочетание ионо- и фотохромных свойств в одной молекуле



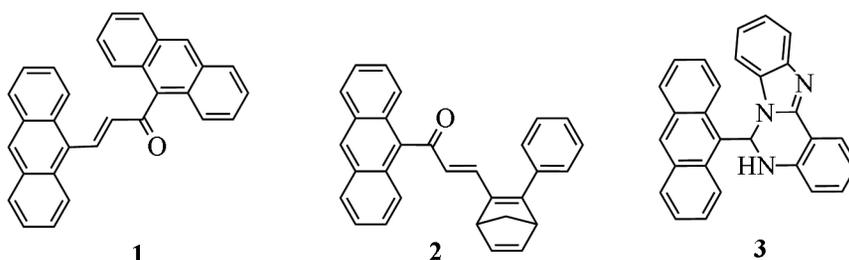
**Рис. 2.** Относительное изменение интенсивности флуоресценции кетона **1** ( $c 5,0 \times 10^{-6}$  M) в ацетонитриле при добавлении катионов  $d$ -металлов ( $c 2,5 \times 10^{-5}$  M),  $\lambda_{\text{возб}} 370$  nm,  $\lambda_{\text{набл}} 435$  nm.

**Fig. 2.** Changes in the relative intensity of fluorescence for ketone **1** ( $c 5.0 \times 10^{-6}$  M) in acetonitrile upon the addition of  $d$ -metal cations ( $c 2.5 \times 10^{-5}$  M),  $\lambda_{\text{exc}} 370$  nm,  $\lambda_{\text{obs}} 435$  nm.

открывает путь к получению новых полифункциональных материалов.

В ходе разработки методов синтеза ионоактивных молекулярных переключателей флуоресцентных свойств на основе симметричных диаминов ряда шестичленных гетероциклов мы получили их различные синтетические прекурсоры, которые сами по себе обладают как ионохромными, так и фотохромными свойствами. В настоящей статье описаны спектрально-люминесцентные, ионо- и фотохромные свойства антрисолидержащих соединений **1–3** (схема 1).

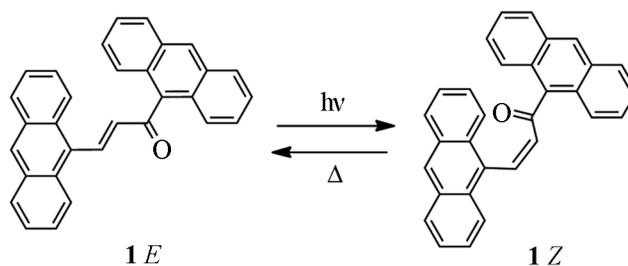
### Схема 1



Строение синтезированных соединений было подтверждено данными ИК-Фурье, ЯМР  $^1\text{H}$ -спектроскопии, масс-спектрометрии и элементного анализа. (*E*)-1,3-Ди(антрацен-9-ил)проп-2-ен-1-он **1** в ацетонитриле обладает поглощением, характерным для (ди)антраценовых структур, – три индивидуальных максимума  $\lambda$  ( $\epsilon$ ): 346 (10740), 364 (16400),

385 (20200) и плечо 405 nm ( $16900 \text{ л} \times \text{моль}^{-1} \times \text{см}^{-1}$ ). При облучении светом с длиной волны 365 nm наблюдается небольшое уменьшение интенсивности полос, быстро (в течение 2–3 мин) восстанавливающееся в исходное состояние, что связано с протеканием термически обратимой *E/Z*-изомеризацией по связи  $\text{C}=\text{C}$  (схема 2).

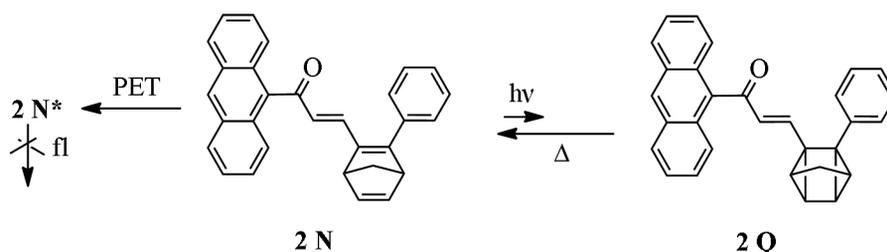
Схема 2



Кетон **1** проявляет чрезвычайно малоинтенсивную флуоресценцию вследствие РЕТ-эффекта (Photoinduced Electron Transfer, фотоиндуцированный перенос электрона) [18; 20] в области 420–460 нм с плечом, достигающим 550 нм и соответствующим испусканию эксимера. Хемосенсорные свойства соединения **1** проявляются по отношению к катионам  $Zn^{2+}$  и  $H^+$  (рис. 1, 2), причем их действие основано на различных механизмах. В первом случае происходит частичное блокирование РЕТ-эффекта, приводящее к разгоранию эмиссии без изменения ее положения, а во втором наблюдается характерная картина усиления длинноволновой эксимерной составляющей полосы испускания [1].

(*E*)-1-(Антрацен-9-ил)-3-(3-фенилбицикло[2.2.1]гепта-2,5-диен-2-ил)проп-2-ен-1-он **2** с фотоактивным норборнадиеновым фрагментом (**N**) поглощает в области 360–385 нм (рис. 3). Близкое по структуре соединение, содержащее вместо антраценового заместителя фенильную группу, изомеризовалось в соответствующий квадрициклан (**Q**) с низким квантовым выходом (0,10) [24]. В нашем случае квантовый выход фотореакции не превышает 0,001, что, вероятно, связано с наличием высокоэффективного РЕТ-процесса, ингибирующего изомеризацию (схема 3). Действительно, даже по сравнению со слабыми эмиссионными свойствами кетона **1** соединение **2** практически не флуоресцентно.

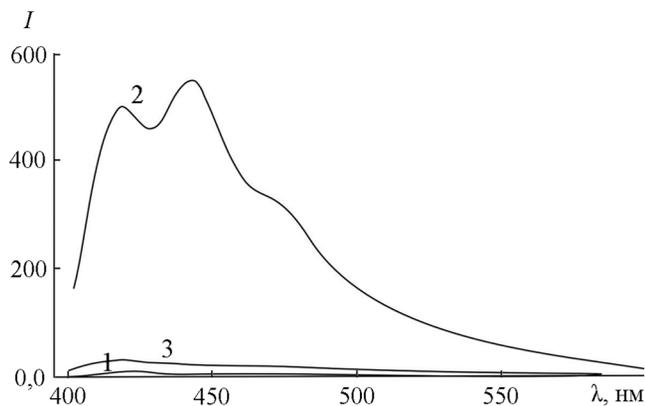
Схема 3



Хорошо известно, что норборнадиен может служить рецептором катионов переходных металлов, образующих соответствующие  $\pi$ -комплексы [25]. Тем не менее из широкого набора перхлоратов солей *d*-металлов только для катионов  $Hg^{2+}$  наблюдается селективное увеличение относительной интенсивности флуоресценции в 140 раз (рис. 3, 4). Селективность обнаружения катионов ртути (II) была показана при добавлении к раствору сенсора **2** смеси катионов. В этом случае спектральные параметры испускания оставались неизменными, а величина  $I/I_0$  уменьшалась до 134.

Неожиданным оказался тот факт, что норборнадиенсодержащий сенсор **2** демонстрирует ярко

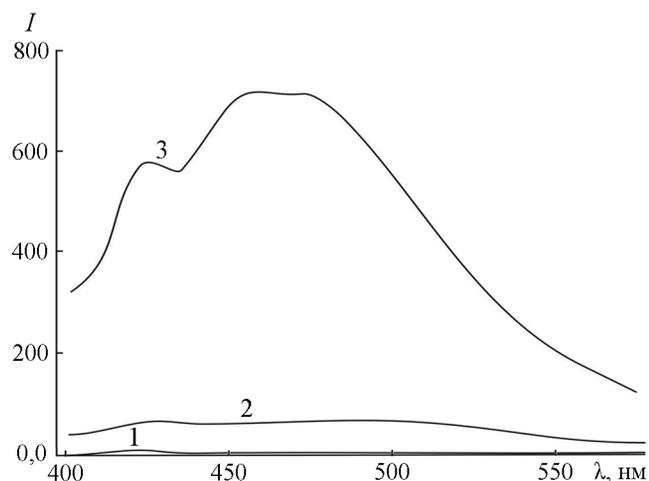
выраженный флуорогенный эффект в отношении некоторых анионов. Насколько нам известно, в литературе отсутствуют сведения об анионных флуоресцентных сенсорах такого строения. Учитывая значительный батохромный сдвиг полосы испускания, можно полагать, что и в данном случае в процессе эмиссии участвуют эксимеры соединения **2**. Так или иначе, но данное соединение обладает значительной селективностью по отношению к цианид-анионам (увеличение относительной интенсивности флуоресценции в 250 раз) (рис. 5). При добавлении к раствору сенсора **2** смеси анионов величина  $I/I_0$  уменьшалась до 240.



**Рис. 3.** Спектры флуоресценции в ацетонитриле ( $c 4,0 \times 10^{-6}$  M,  $\lambda_{\text{возб}} 380$  нм) соединения **2** до (1) и после добавления катионов  $\text{Hg}^{2+}$  (2) и  $\text{Zn}^{2+}$  (3) ( $c 2,0 \times 10^{-5}$  M).

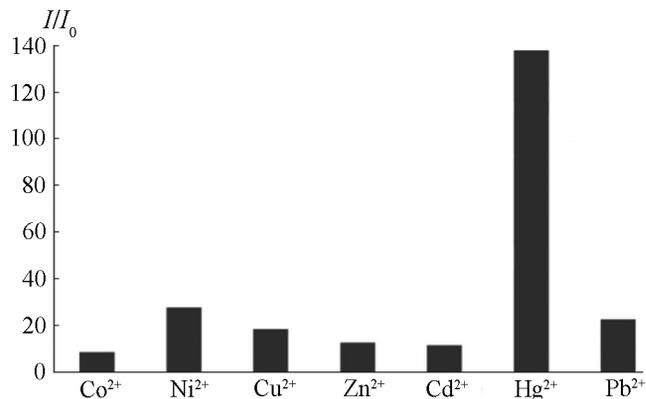
**Fig. 3.** Fluorescence spectra in acetonitrile ( $c 4.0 \times 10^{-6}$  M,  $\lambda_{\text{exc}} 380$  nm) of **2** before (1) and after addition of  $\text{Hg}^{2+}$  (2) and  $\text{Zn}^{2+}$  cations (3) ( $c 2.0 \times 10^{-5}$  M).

6-(Антрацен-9-ил)-5,6-дигидробензо[4,5]имидазо[1,2-с]хиназолин **3** также характеризуется полосами поглощения, характерным для антраценовых производных. В ацетонитриле наблюдаются три индивидуальных максимума  $\lambda$  ( $\epsilon$ ): 350 (14010), 367 (13860) и 388 нм (7640 л  $\times$  моль $^{-1}$   $\times$  см $^{-1}$ ). Хиназолин **3** демонстрирует низкоинтенсивную полосу эмиссии в районе 420 нм и не проявляет выраженных хемосенсорных свойств ни к катионам, ни к анионам, однако представляет собой высокочувствительный молекулярный рН-метр. В присутствии катионов  $\text{H}^+$  наблюдается



**Рис. 5.** Спектры флуоресценции в ацетонитриле ( $c 4,0 \times 10^{-6}$  M,  $\lambda_{\text{возб}} 380$  нм) соединения **2** до (1) и после добавления анионов  $\text{F}^-$  (2) и  $\text{CN}^-$  (3) ( $c 2,5 \times 10^{-5}$  M).

**Fig. 5.** Fluorescence spectra in acetonitrile ( $c 4.0 \times 10^{-6}$  M,  $\lambda_{\text{exc}} 380$  nm) of **2** before (1) and after addition of  $\text{F}^-$  (2) and  $\text{CN}^-$  (3) ( $c 2.5 \times 10^{-5}$  M).

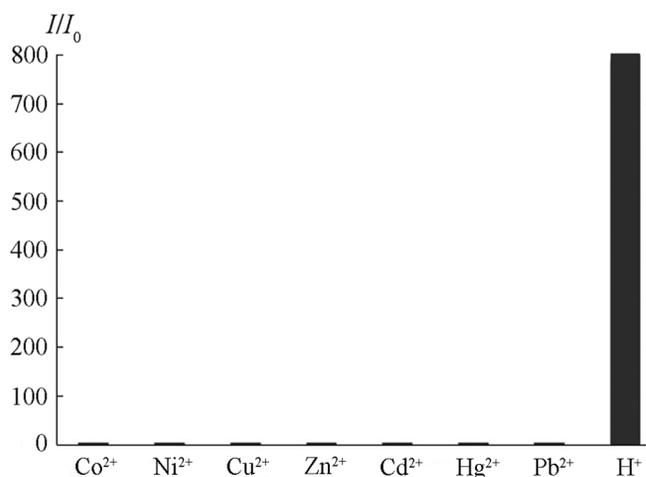


**Рис. 4.** Относительное изменение интенсивности флуоресценции соединения **2** ( $c 5,0 \times 10^{-6}$  M) в ацетонитриле при добавлении катионов  $d$ -металлов ( $c 2,5 \times 10^{-5}$  M),  $\lambda_{\text{возб}} 380$  нм,  $\lambda_{\text{набл}} 440$  нм.

**Fig. 4.** Changes in the relative intensity of fluorescence for **2** ( $c 5.0 \times 10^{-6}$  M) in acetonitrile upon the addition of  $d$ -metal cations ( $c 2.5 \times 10^{-5}$  M),  $\lambda_{\text{exc}} 380$  nm,  $\lambda_{\text{obs}} 440$  nm.

разгорание исходной флуоресценции в  $\sim 800$  раз (рис. 6).

Таким образом, (*E*)-1,3-ди(антрацен-9-ил)проп-2-ен-1-он **1** и (*E*)-1-(антрацен-9-ил)-3-(3-фенилбисцикло[2.2.1]гепта-2,5-диен-2-ил)проп-2-ен-1-он **2** проявляют фотохромные свойства, связанные с изомеризацией по связи  $\text{C}=\text{C}$  и с образованием квадрицикланового фрагмента соответственно. Кетон **1** способен к детектированию катионов  $\text{Zn}^{2+}$  и  $\text{H}^+$ , пропенон **2** демонстрирует селективное разгорание флуоресцентных свойств в присутствии катионов  $\text{Hg}^{2+}$  (в 140 раз) и анионов  $\text{CN}^-$  (в 250 раз).



**Рис. 6.** Относительное изменение интенсивности флуоресценции хиназолина **3** ( $c 3,0 \times 10^{-6}$  M) в ацетонитриле при добавлении катионов  $d$ -металлов и  $\text{H}^+$  ( $c 1,5 \times 10^{-5}$  M),  $\lambda_{\text{возб}} 370$  нм,  $\lambda_{\text{набл}} 420$  нм.

**Fig. 6.** Changes in the relative intensity of fluorescence for quinazoline **3** ( $c 3.0 \times 10^{-6}$  M) in acetonitrile upon the addition of  $d$ -metal cations and  $\text{H}^+$  ( $c 1.5 \times 10^{-5}$  M),  $\lambda_{\text{exc}} 370$  nm,  $\lambda_{\text{obs}} 420$  nm.

6-(Антрацен-9-ил)-5,6-дигидробензо[4,5]имидазо[1,2-с]хинолин **3** представляет собой высокочувствительный молекулярный pH-метр (разгорание исходной флуоресценции  $I/I_0 \approx 800$  в присутствии катионов  $H^+$ ).

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Электронные спектры поглощения измерены на спектрофотометре Varian Cary 100. Спектры флуоресценции сняты на спектрофлуориметре Varian

Cary Eclipse. Фотолиз растворов осуществлен системой Newport 66941 на основе ртутной лампы мощностью 200 Вт с набором интерференционных светофильтров. Для приготовления растворов использовали перхлораты *d*-металлов, тетрабутиламмониевые соли и ацетонитрил спектроскопической чистоты (Aldrich).

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 16-33-00439 мол\_а).

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ (REFERENCES)

1. Anslyn E.V., Wang B. 2011. *Chemosensors: Principles, Strategies, and Applications*. Hoboken, N.J., Wiley: 540 p.
2. Lakowicz J.R. 2006. *Principles of Fluorescence Spectroscopy*. New York, Springer: 954 p.
3. Daly B., Ling J., de Silva P. 2015. Current developments in fluorescent PET (photoinduced electron transfer) sensors and switches. *Chem. Soc. Rev.* 44(13): 4203–4211. doi: 10.1039/C4CS00334A
4. Gale P.A., Caltagirone C. 2015. Anion sensing by small molecules and molecular ensembles. *Chem. Soc. Rev.* 44(13): 4212–4227. doi: 10.1039/C4CS00179F
5. Formica M., Fusi V., Giorgi L., Micheloni M. 2012. New fluorescent chemosensors for metal ions in solution. *Coord. Chem. Rev.* 256(1–2): 170–192. doi: 10.1016/j.ccr.2011.09.010
6. Gonçalves A.C., Capelo Martinez J.L., Lodeiro C., Dos Santos A.A. 2017. A selective emissive chromogenic and fluorogenic selenocoumarin probe for  $Cu^{2+}$  detection in aprotic media. *Photochem. Photobiol. Sci.* 16(7): 1174–1181. doi: 10.1039/C7PP00036G
7. Kaur N., Kumar S. 2011. Colorimetric metal ion sensors. *Tetrahedron.* 67(48): 9233–9264. doi: 10.1016/j.tet.2011.09.003
8. Nikolaeva O.G., Lukyanov B.S., Metelitsa A.V., Kostyrina O.Y., Bren V.A., Minkin V.I., Tsukanov A.V., Shepelenko E.N., Dubonosov A.D. 2009. Synthesis of novel iono- and photochromic spiropyrans derived from 6,7-dihydroxy-8-formyl-4-methyl-2H-chromene-2-one. *Int. J. Photoenergy.* 2009: 238615–238620. doi:10.1155/2009/238615
9. Минкин В.И., Грибанова Т.Н., Дубоносов А.Д., Брень В.А., Миняев Р.М., Шепеленко Е.Н., Цуканов А.В. 2004. Таутомерные бензо-15-краун-5-содержащие хемосенсоры для катионов металлов. *Российский химический журнал.* 48(1): 30–37. Minkin V.I., Gribanova T.N., Dubonosov A.D., Bren V.A., Minyaev R.M., Shepelenko E.N., Tsukanov A.V. 2004. [Tautomeric benzo-15-crown-5-containing chemosensors for metal cations]. *Rossiyskiy Khimicheskii Zhurnal.* 48(1): 30–37. (In Russian).
10. Yeung M.C., Yam V.W.W. 2015. Luminescent cation sensors: from host–guest chemistry, supramolecular chemistry to reaction-based mechanisms. *Chem. Soc. Rev.* 44(13): 4192–4202. doi: 10.1039/C4CS00391H
11. Carter K.P., Young A.M., Palmer A.E. 2014. Fluorescent Sensors for Measuring Metal Ions in Living Systems. *Chem. Rev.* 114(8): 4564–4601. doi: 10.1021/cr400546e
12. Tolpygin I.E., Bren V.A., Dubonosov A.D., Minkin V.I., Rybalkin V.P. 2003. New fluorescent chemosensors on the basis of 9-aminomethylanthracene. *Rus. J. Org. Chem.* 39(9): 1364–1366. doi: 10.1023/B:RUJO.0000010232.50792.88
13. Yu L., Wang S., Huang K., Liu Z., Gao F., Zeng W. 2015. Fluorescent probes for dual and multi analyte detection. *Tetrahedron.* 71(29): 4679–4706. doi: 10.1016/j.tet.2015.04.115
14. Dhaka G., Kaur N., Singh J. 2015. A facile ratiometric and colorimetric azo-dye possessing chemosensor for  $Ni^{2+}$  and  $AcO^-$  detection. *Supramol. Chem.* 27(10): 654–660. doi: 10.1080/10610278.2015.1068314
15. Burlov A.S., Tsukanov A.V., Borodkin G.S., Revinskii Yu.V., Dubonosov A.D., Bren V.A., Garnovskii A.D., Tsvadze A.Yu., Minkin V.I. 2006. Complexing properties of ambidentate benzo-15-crown-5-substituted azomethine ligands. *Russ. J. Gen. Chem.* 76(6): 992–996. doi: 10.1134/S1070363206060259
16. Tolpygin I.E., Rybalkin V.P., Shepelenko E.N., Popova L.L., Revinskii Yu.V., Tsukanov A.V., Dmitrieva O.I., Dubonosov A.D., Bren V.A., Minkin V.I. 2008. Chemosensors based on N-(9-anthrylmethyl)-benzene-1,2-diamine. *Rus. J. Org. Chem.* 44(4): 557–560. doi: 10.1134/S1070428008040155
17. Andreasson J., Pischel U. 2015. Molecules with a sense of logic: a progress report. *Chem. Soc. Rev.* 44(5): 1053–1069. doi: 10.1039/c4cs00342j
18. Zhang J., Zou Q., Tian H. 2013. Photochromic materials: more than meets the eye. *Adv. Mater.* 25(3): 378–399. doi: 10.1002/adma.201201521
19. Velema W.A., Szymanski W., Feringa B.L. 2014. Photopharmacology: Beyond Proof of Principle. *J. Am. Chem. Soc.* 136(6): 2178–2191. doi: 10.1021/ja413063e
20. Natali M., Giordani S. 2012. Molecular switches as photocontrollable “smart” receptors. *Chem. Soc. Rev.* 41(10): 4010–4029. doi: 10.1039/C2CS35015G
21. Wang G., Zhang J. 2012. Photoresponsive molecular switches for biotechnology. *J. Photochem. Photobiol. C.* 13(4): 299–309. doi: 10.1016/j.jphotochemrev.2012.06.002
22. Nikolaeva O.G., Gaeva E.B., Shepelenko E.N., Tsukanov A.V., Metelitsa A.V., Lukyanov B.S., Dubonosov A.D., Bren V.A., Minkin V.I. 2009. Synthesis and photochromic properties of spiropyrans containing a fused benzopyranone fragment. *Russ. J. Org. Chem.* 45(7): 1091–1097. doi: 10.1134/S1070428009070173

23. Rybalkin V.P., Popova L.L., Dubonosov A.D., Shepelenko E.N., Revinskii Yu.V., Bren V.A., Minkin V.I. 2001. Photoacylotropic enamino ketones with a fluorophoric migrant. *Russ. J. Org. Chem.* 37(9): 1318–1322. doi: 10.1023/A:1013143924110
24. Chernoi vanov V.A., Dubonosov A.D., Bren V.A., Minkin V.I., Suslov A.N., Borodkin G.S. 1997. Photoinitiated rearrangements of 3-phenylnorbornadiene with conjugated substituents in 2-position. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 297(1): 239–245. doi: 10.1080/10587259708036128
25. Bren V.A., Dubonosov A.D., Minkin V.I., Chernoi vanov V.A. 1991. Norbornadiene-quadracyclane: an effective molecular system for solar energy storage. *Russ. Chem. Rev.* 60(5): 451–469. doi: 10.1070/RC1991v060n05ABEH001088

*Поступила 22.09.2017*