

**СИНТЕЗ И КАТИОН-РЕЦЕПТОРНЫЕ СВОЙСТВА МАКРОЦИКЛИЧЕСКИХ
ИМИНОВ АНТРАХИНОНА**

А.А. Кудреватых, Д.А. Незнаева

Научный руководитель: профессор, д.х.н. Л.С. Клименко

Югорский государственный университет, Россия,

г. Ханты-Мансийск, ул. Чехова, 16, 628012,

E-mail: a_kudrevatih@ugrasu.ru

**SYNTHESIS AND CATION-RECEPTOR PROPERTIES OF MACROCYCLIC
IMINES OF ANTHRAQUINONE**

A.A. Kudrevatykh, D.A. Neznaeva

Scientific supervisor: Prof., Dr. L.S. Klimenko

Yugra State University, Russia, Khanty-Mansiysk, Chehov st., 16, 628012

E-mail: a_kudrevatih@ugrasu.ru

Abstract. *At the present study a series of crown-containing imines of 1-hydroxy-9,10-anthraquinone with donor and acceptor substituents at the anthraquinone nucleus were synthesized. Compounds were prepared photochemically from the corresponding photoactive 1-phenoxyanthraquinones and 4-aminobenzo-15-crown-5 ether. It was established spectrophotometrically that for crown-containing anthraquinone imines that are characterized by «imine–enamine» prototropic tautomerism, the insertion of acceptor substituents shifts the equilibrium to the «enamine» form. This shift leads to essential spectral changes in complexing chlor- and nitro-containing macrocyclic imines of anthraquinone with alkali and alkaline-earth metal cations.*

Введение. Одной из актуальных задач современной химии является синтетический поиск и дизайн систем, способных быстро и надежно определять содержание элементов и их соединений. Как следует из анализа литературных данных, органические лиганды, в которых рецепторами являются краун-эфиры, – наиболее распространенный тип сенсоров для катионов различных металлов и анионов в растворе. Они используются в качестве рецепторных модулей при создании оптических сенсорных устройств [1]. При поиске активных компонентов для создания таких аналитических устройств значительный интерес вызывают коммерчески доступные производные антрахинона, в силу многообразия свойств и возможностей их варьирования в широких пределах путем изменения молекулярной структуры [2]. Ранее [3] в нашей научной группе было показано, что краунсодержащие производные 1-гидрокси-9,10-антрахинон-9-иминов являются представителями редкого класса таутомерных хромоионофоров. Целью данной работы является синтез новых макроциклических иминов антрахинона и исследование влияния характера заместителей в ядре антрахинона на процессы комплексообразования с катионами металлов.

Экспериментальная часть. Колоночную хроматографию проводили на силикагеле Silicagel 60 (0.063–0.100 мм). Растворители марки «хч» и «осч» использовали без дополнительной очистки. Анализ ТСХ выполняли на пластинках «Silufol UV-254». Элементный анализ выполнен на приборе vario MICRO cube. ИК-спектры регистрировали на ИК-Фурье спектрометре Bruker Alpha FT-IR в режиме МНПВО. Спектры ЯМР измеряли на спектрометре Bruker BioSpin Avance III 500 MHz. Электронные спектры

поглощения растворов в ацетонитриле ($1 \cdot 10^{-4}$ моль/л) измеряли на спектрофотометре «Lambda 35 UV/VIS» фирмы Perkin Elmer.

Фотохимический синтез соединений 4а-с (общая методика). Раствор 0.5 ммоль соответствующего производного **2а-с** и 0.6 ммоль 4-аминобензо-15-краун-5-эфира в 150 мл толуола освещали солнечным светом в течение 5 – 6 часов. Контроль за ходом реакции осуществляли по ТСХ. Фотолизат упаривали до 10-15 мл и хроматографировали на колонке с SiO_2 (элюент – бензол). При градиентном элюировании с повышением полярности элюента (добавление этилового спирта), выделили основную красно-коричневую фракцию, содержащую целевой продукт. Фракцию упаривали до 5-10 мл и приливали гексан. Выпавшие кристалы фильтровали, промывали гексаном и сушили при комнатной температуре, затем перекристаллизовывали из смеси этанол-бензол.

4'-(1-гидрокси-2,3,4-трихлор-9,10-антрахинон-9-имино)-бензо-15-краун-5-эфир (4а). Выделили 0.22 г (74%). ИК (ν/cm^{-1}): 3078, 3042 (CH_{ar}); 2949, 2915, 2857 (CH_{al}); 1672 ($\text{C}=\text{O}$); 1618 ($\text{C}=\text{N}$); 1592 ($\text{C}=\text{C}_{\text{ar}}$); 957 ($\text{C}-\text{Cl}$). ЯМР ^1H (CDCl_3 , $\delta/\text{м.д.}$, $J/\text{Гц}$): 16.63 (с, 1H, OH); 8.12 (м, 1H, H-5); 7.53 (м, 1H, H-6); 7.45 (м, 1H, H-8); 7.29 (м, 1H, H-7); 6.87 (м, 1H, H-6'); 6.62 (д, 1H, H-5', $J = 8.5$); 6.0 (м, 1H, H-2'); 4.16 – 3.72 (м, 16H, $-\text{CH}_2-$).

4'-(1-гидрокси-2-амино-9,10-антрахинон-9-имино)-бензо-15-краун-5-эфир (4б). Выделили 0.17 г (68%). ИК (ν/cm^{-1}): 3440 (OH); 3333, 3194 (NH_2); 3073 (CH_{ar}); 2919, 2851 (CH_{al}); 1641 ($\text{C}=\text{O}$); 1602 ($\text{C}=\text{N}$); 1561 ($\text{C}=\text{C}_{\text{ar}}$). ЯМР ^1H (CDCl_3 , $\delta/\text{м.д.}$, $J/\text{Гц}$): 15.81 (с, 1H, OH); 8.33 (м, 1H, H-5); 7.79 (д, 1H, H-4, $J = 8.5$); 7.56 (м, 2H, H-6,7); 7.46 (м, 1H, H-8); 6.91 (д, 1H, H-3, $J = 8.5$); 6.86 (д, 1H, H-5', $J = 8.5$); 6.63 (м, 2H, H-2', 6'); 4.63 (у.с, 2H, NH_2); 4.22 – 3.79 (м, 16H, $-\text{CH}_2-$).

4'-(1-гидрокси-2-нитро-9,10-антрахинон-9-имино)-бензо-15-краун-5-эфир (5б). Выделили 0.21 г (79%). ИК (ν/cm^{-1}): 3062, 3038 (CH_{ar}); 2913, 2862 (CH_{al}); 1665 ($\text{C}=\text{O}$); 1585 ($\text{C}=\text{C}_{\text{ar}}$); 1559 ($\text{C}=\text{N}$); 1479 ($\text{NO}_2 - \text{as}$); 1276 ($\text{NO}_2 - \text{sy}$). ЯМР ^1H (CDCl_3 , $\delta/\text{м.д.}$, $J/\text{Гц}$): 15.71 (с, 1H, OH); 8.32 (д, 1H, H-4, $J = 8.5$); 7.81 (м, 1H, H-5); 7.59 (м, 1H, H-6); 7.55 (д, 1H, H-3, $J = 8.5$); 7.14 (м, 1H, H-7); 7.08 (м, 1H, H-8); 6.88 (д, 1H, H-5', $J = 8.5$); 6.59 (д, 1H, H-2', $J = 2.0$); 6.55 (дд, 1H, H-6', $J = 8.5$ и 2.0); 4.17 – 3.78 (м, 16H, $-\text{CH}_2-$).

Результаты. Объектами данного исследования являются 1-гидрокси-9,10-антрахинон-9-иминобензокраун-эфиры, содержащие в качестве заместителей атомы хлора, а также нитро- или аминогруппы в антрахиноновом фрагменте молекулы. Синтез целевых соединений проводили в две стадии. Сначала были синтезированы 1-феноксиантрахиноны **2 а-с** (рис. 1) путем нуклеофильного замещения атома хлора в положении 1 на феноксигруппу по методике, описанной в работе [4]. Эти соединения фотоактивны. При их облучении происходит миграция фенильной группы к атому кислорода в *пери*-положении с образованием 9-фенокси-1,10-антрахинонов **3а-с**. Этот класс хинонов отличается высокой реакционной способностью по отношению к нуклеофильным агентам и легко при комнатной температуре замещает арилоксигруппу на ариламиногруппу. Поэтому вторую стадию синтеза целевых продуктов проводили фотохимическим путем, облучая солнечным светом раствор смеси производного **2а-с** и аминобензокраун-эфира до исчезновения исходного соединения (контроль по ТСХ). После обработки реакционной смеси и хроматографической очистки с высоким выходом были выделены соединения **4а-с**. Структуры всех синтезированных производных были доказаны комплексом физико-химических методов, в том числе и методом РСА. Соединение **4д** описано ранее в работе [4].

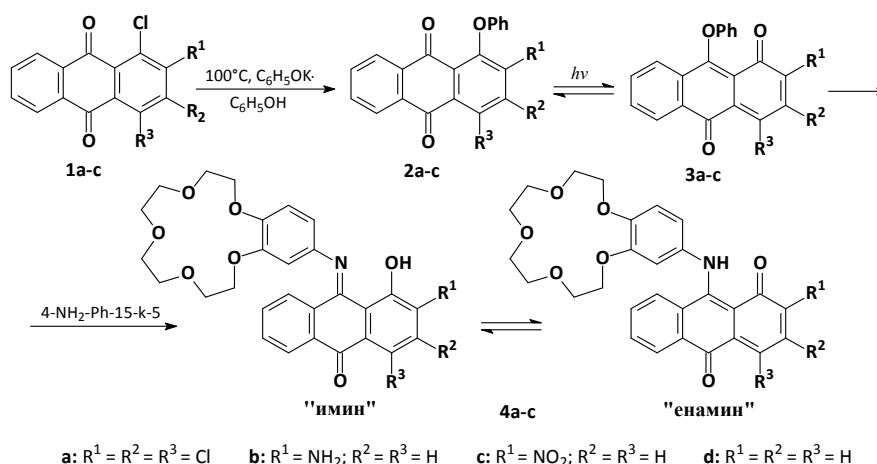


Рис. 1. Схема синтеза краунсодержащих производных 1-гидрокси-9,10-антрахинон-9-иминов

Изучение процессов комплексообразования синтезированных соединений **4a-c** проводили с использованием метода спектрофотометрии. Регистрировали изменения спектров поглощения растворов при добавлении перхлоратов щелочных и щелочноземельных металлов. Для всех исследуемых производных наблюдались гипсохромные сдвиги длинноволновой полосы поглощения. Оказалось, что введение акцепторных заместителей в антрахиноновый фрагмент молекулы увеличивает диапазон спектральных изменений при образовании комплексов: наибольший сдвиг наблюдался для хлорпроизводного **4a** (75 нм), а наименьший - для аминопроизводного **4b** (15 нм). Такие значительные различия в ионохромных свойствах могут быть объяснены изменением соотношения таутомерных форм имин \rightleftharpoons енамин при введении электроноакцепторных заместителей в молекулу лиганда.

Выводы. Таким образом, в работе была синтезирована серия новых краунсодержащих иминов 1-гидрокси-9,10-антрахинона с донорными и акцепторными заместителями в антрахиноновом ядре. Экспериментально показано, что введение акцепторных заместителей изменяет соотношение таутомерных форм и приводит к значительным спектральным изменениям при комплексообразовании. Установленные в работе закономерности позволяют вести целенаправленный синтетический поиск хемосенсоров для визуально-тестового селективного определения катионов металлов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ushakov E. N., Alifimov M. V., Gromov S. P. Crown ether-based optical molecular sensors and photocontrolled ionophores // *Macrocyclics*. – 2010. – V. 3. – P. 189-200.
2. Saini R., Kaur N., Kumar S. Quinones based molecular receptors for recognition of anion and metal ions // *Tetrahedron*. – 2014. – V. 70. – P. 4285-4307.
3. Martyanov T. P., Klimenko L.S., Kozlovskiy V.I., Ushakov E.N. Tautomeric chromoionophores derived from 1-aryloxy-anthraquinones and 4'-aminobenzo-15-crown-5 ether // *Tetrahedron*. – 2017. – V. 73. - P. 681-691.
4. Мартянов Т.П., Клименко Л.С., Ушаков Е.Н. Олигоэфирные производные 1-феноксиантрахинона: синтез, фотохромизм и комплексообразование с катионами металлов // *Журнал Органической Химии* – 2016. -Т. 52. - № 8. – С. 1136-1146.