

УДК 547.836.3+547.78+541.138

Е. В. Пахова*, Е. В. Луковская, А. А. Бобылева, А.А. Моисеева

Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова, Химический факультет, Москва, Россия
119991, Москва, ГСП-1, Ленинские горы, МГУ, д.1, стр.3

*e-mail: elena_pakhova@rambler.ru

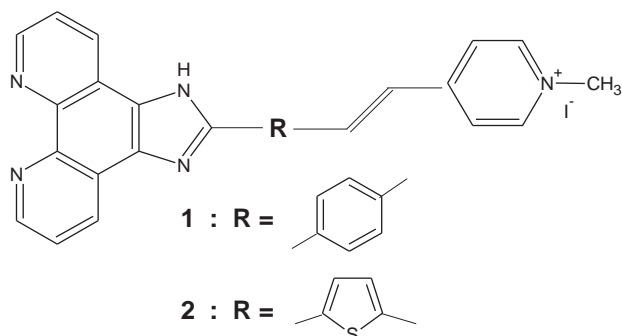
СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ПРОИЗВОДНОГО ИМИДАЗОФЕНАНТРОЛИНА С ФРАГМЕНТАМИ МЕТИЛПИРИДИНИЯ И ТИОФЕНА.

Разработан метод синтеза лиганда, содержащего фрагменты имидазофенантролина, метилпиридиниевой соли и тиофена. Исследованы электрохимические свойства лиганда методом циклической вольтамперометрии, рассчитаны значения энергий ВЗМО и НСМО.

Ключевые слова: 1H-имидазо[4,5-f][1,10]фенантролин, тиофен, электрохимические свойства.

Важной фундаментальной задачей при создании молекулярных устройств сенсорного типа является поиск новых рецепторных молекул, в которых сочетание фотоактивного или электрохимического фрагмента и рецептора обеспечивает значительный спектральный или электрохимический отклик, а также высокую селективность комплексообразования. Благодаря своим оптическим и электрохимическим свойствам, арилимидазофенантролины играют важную роль в прикладной и медицинской химии. Подобные соединения находят применение в качестве лигандов для синтеза металлоорганических комплексов с такими металлами, как Ru(II), Cu(II), Co(II), Ni(II), Mn(II) и некоторыми лантаноидами. Важной задачей, решение которой необходимо для получения подобных систем, является синтез и исследование лигандов, содержащих координационные центры с различной селективностью по отношению к катионам металлов, проявляющих свойства мультипараметрических сенсоров.

В работе разработан усовершенствованный метод получения производного имидазофенантролина с фрагментами тиофена и винилметилпиридиния с использованием данных по синтезу соответствующего производного с фенильным фрагментом [1]. Подобное изменение структуры лиганда должно обеспечить более выраженный электрохимический отклик на комплексообразование.



Синтез целевого продукта **2** - 4-{(E)-2-[5-(1H-имидазо[4,5-f][1,10]фенантролин-2-ил)тиофен-2-ил]этинил}-1-метилпиридиний йодида - был осуществлен следующим образом. 1,10-фенантролин-5,6-дион **3** был синтезирован по методике, включающей в себя нагревание до 150°C 1,10-фенантролина в смеси концентрированных азотной и серной кислот в присутствии бромида калия в течение 7 часов. Йодид 1,4-диметилпиридиния **4** был получен алкилированием 4-метилпиридина метилиодидом при 50°C в течение 3 час. 5-(1H-имидазо[4,5-f][1,10]фенантролин-2-ил)тиофен-2-карбальдегид **6** был синтезирован конденсацией 1,10-фенантролин-5,6-диона **3** с тиофен-2,5-дикарбальдегидом **5** в присутствии ацетата аммония. Данная реакция сопровождается образованием побочного продукта - [2,2'-(2,2'-битиен-5,5'-диил)бис-1H-имидазо[4,5-f][1,10]фенантролина **7** в соотношении 6 : 1 (схема 1).

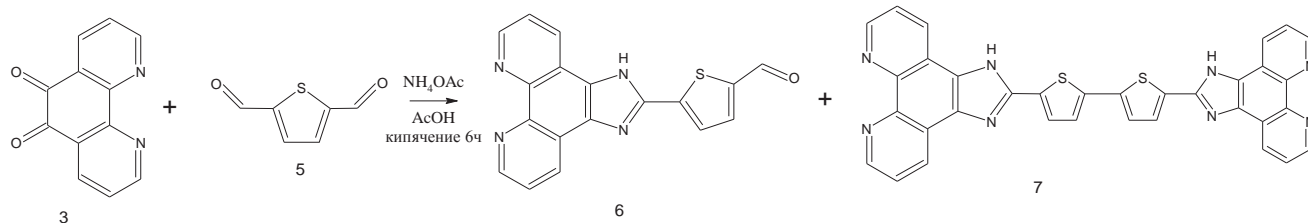
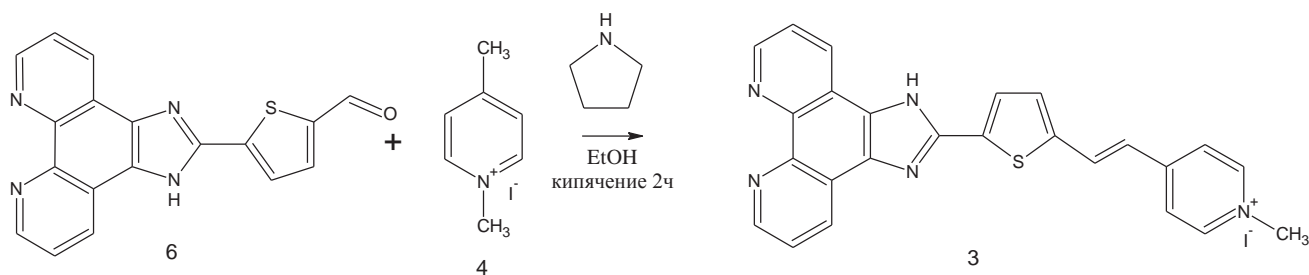
Схема реакции 1.

Схема реакции 2.



Поскольку разделение этих продуктов оказалось сложным, в следующую стадию была введена их смесь.

Для получения целевого продукта **2** была модифицирована методика синтеза аналогичного соединения **1**. Реакция проводилась в запаянной ампуле в этаноле, в качестве основания был использован пирролидин (схема 2).

Была разработана также методика выделения и очистки соединения **2**. После отгонки этанола из реакционной смеси, полученную вязкую массу кипятили в ацетнитриле для удаления непрореагировавшей метилпиридиниевой соли **4** и остатков пирролидина. После отделения жидкой части на фильтре осталась смесь целевого продукта **2** и сдвоенного побочного продукта **7**. Соединение **2** смыли с фильтра метанолом и после упаривания растворителя получили чистый продукт в виде темно-фиолетовых кристаллов с выходом 55%. Структура всех соединений была подтверждена методами ЯМР спектроскопии, а также MALDI-TOF MS.

Для лиганда **2** были получены спектры поглощения и флуоресценции при различных концентрациях, однако, они достаточно сложны для интерпретации, что, возможно, свидетельствует об образовании ассоциатов.

Соединение **2** было исследовано на стеклоуглеродном (СУ-электроде) методом циклической вольтамперометрии (ЦВА) в безводном CH_3CN в присутствии 0.1 М Bu_4NClO_4 в качестве индифферентного электролита. Результаты измерения потенциалов представлены в табл. 1, вольтамперная кривая приведена на рис. № 1. Исследование осложнялось низкой растворимостью в CH_3CN .

Окисление субстрата происходит в три, а восстановление в четыре необратимых стадии. Первые катодный и анодный процессы протекают при низких значениях потенциалов, что свидетельствует о близких значениях энергий ВЗМО и НСМО.

$$E_{\text{НОМО}} = -4.73 - E_{\text{onset (Ox)}} = -4.73 - 0.67 = -5.40$$

$$E_{\text{ЛУМО}} = -4.73 - E_{\text{onset (Red)}}, = -4.73 - (-0.72) = -4.01$$

Таблица 1. Потенциалы окисления ($E_{\text{ок}}$) и восстановления ($E_{\text{восст}}$) соединения **2** измеренные методом ЦВА (отн. Ag|AgCl|KCl нас.) на СУ, электроде в CH_3CN в присутствии 0.1 М Bu_4NClO_4

$E_{\text{восст}}, \text{В}$	$E_{\text{ок}}, \text{В}$
-0.72	
-1.02	0.67
-2.09	1.09
-2.42	1.66

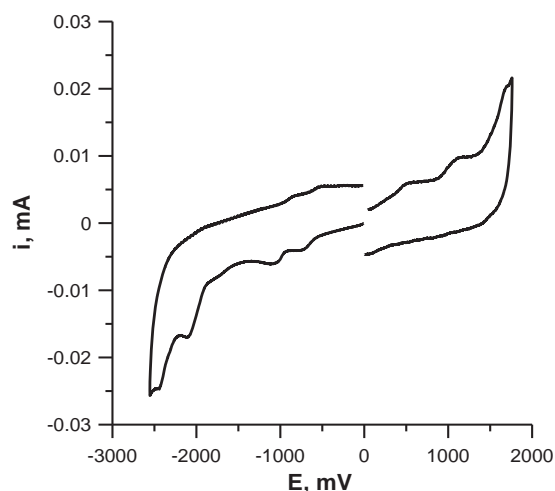


Рис. 1. Вольтамперограмма соединения **2**.

Восстановление соединения первоначально, по-видимому, происходит по четвертичному атому азота с образованием радикала (НСМО в большей степени локализовано на кватернизованом атоме азота, с участием сопряженной π - системы молекулы). Окисление в большей степени обусловлено наличием пятичленного азотсодержащего цикла. Необратимость редокс – процессов не позволяет предположить наличие устойчивых интермедиатов (катион- и анион-радикалов).

Работа выполнена при поддержке грантов РФФИ № 16-33-00785 и № 14-03-93105.

Пахова Елена Валерьевна, студентка 5 курса кафедры химии нефти и органического катализа химического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова, Россия, Москва.

Луковская Елена Владимировна, к.х.н., с.н.с. кафедры химии нефти и органического катализа химического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова, Россия, Москва.

Бобылева Алла Александровна, к.х.н., в.н.с. кафедры химии нефти и органического катализа химического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова, Россия, Москва.

Моисеева Анна Анисимовна, к.х.н., н.с., кафедры органической химии химического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова, Россия, Москва.

Литература

1. Zhang X., Li L., Liu Y. Fluorescent detection and imaging of Hg^{2+} using a novel phenanthroline derivative based single- and two-photon excitation // Mater. Sci. Eng., C. – 2016. – V.59. – P.916-923.

Pakhova Elena Valerievna, Lukovskaya Elena Vladimirovna, Bobilyova Alla Aleksandrovna, Moiseeva Anna Anisimovna*

Lomonosov Moscow State University of Russia, Moscow, Russia

*e-mail: elena_pakhova@rambler.ru

SYNTHESIS AND PROPERTIES OF IMIDAZOPHENANTHROLIN DERIVATIVE WITH FRAGMENTS OF METHYLPYRIDINE AND THIOPHEN.

Abstract

The method of synthesis of the ligand containing imidazophenanthroline, methylpyridinium salt and thiophene fragments has been developed. The electrochemical properties of the ligand has been studied by a cyclic voltamperometry method, the values of energies of HOMO and LUMO has been calculated.

Key words: 1H-imidazo[4,5-f][1,10]phenanthrolin, thiophen, electrochemical properties