



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21)(22) Заявка: 2015148878/04, 16.11.2015

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
16.11.2015

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 16.11.2015

(45) Опубликовано: 20.11.2016 Бюл. № 32

(56) Список документов, цитированных в отчете о поиске: Wen-Sheng Xia et al, "Chemosensors for Lead (II) and Alkali Metals Ion Based on Self-Assembling Fluorescence Enhancement (SAFE)", J.Phys.Chem.B,2002,v.106,p.833-843. Stephanie J.K. Pond et al, "Metal-Ion Sensing Fluorophores with Lange Two-Proton Absorption Cross Section: Aza-Crown Ether Substituted Donor-Acceptor-Donor Distyrybenzenes", (см. прод.)

Адрес для переписки:

119421, Москва, ул. Новаторов, 7А, корп. 1,
Федеральное государственное бюджетное
учреждение науки Центр фотохимии Российской
академии наук

(72) Автор(ы):

Нуриев Вячеслав Назимович (RU),
Федоров Олег Владимирович (RU),
Подъячева Евгения Сергеевна (RU),
Ведерников Артем Игоревич (RU),
Курчавов Николай Анатольевич (RU),
Вацадзе Сергей Зурабович (RU),
Громова Татьяна Альбертовна (RU),
Громов Сергей Пантелеимонович (RU)

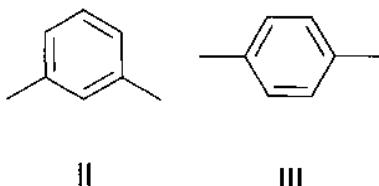
(73) Патентообладатель(и):

Федеральное государственное бюджетное
учреждение науки Центр фотохимии
Российской академии наук (РУ)

(54) БИСКРАУНСОДЕРЖАЩИЕ ДИСТИРИЛБЕНЗОЛЫ В КАЧЕСТВЕ ФЛУОРЕСЦЕНТНЫХ МОЛЕКУЛЯРНЫХ СЕНСОРОВ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ КАТИОНОВ ЩЕЛОЧНЫХ, ЩЕЛОЧНОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ, АММОНИЯ И СПОСОБ ИХ ПОЛУЧЕНИЯ

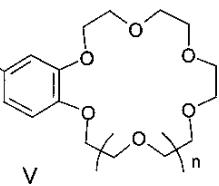
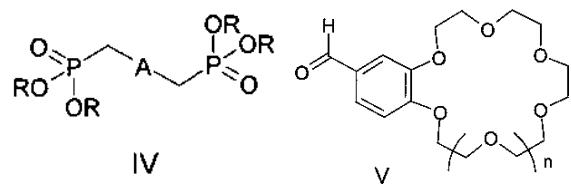
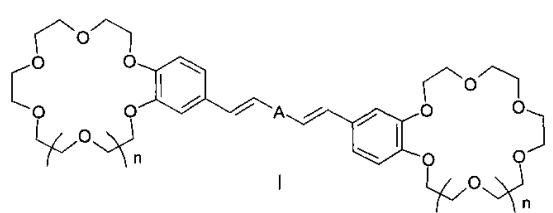
(57) Реферат:

Изобретение относится к органической химии и к области химии материалов, а именно к новому типу соединений - бискраунсодержащим дистирилбензолам общей формулы I, в которой А - бензольный фрагмент формулы II или III:



где $n=0, 1$, а также к способу получения соединений формулы I, заключающемуся в том, что бисфосфонаты общей формулы IV, в которых А имеет вышеуказанные значения, R - низший

алкил, подвергают взаимодействию с формильными производными бензокраун-эфиров общей формулы V, где $n=0, 1$, и процесс проводят в среде органического растворителя или смеси органического растворителя с водой. Соединения формулы I и материалы на их основе могут быть использованы в составе оптических хемосенсоров для флуоресцентного определения катионов щелочных, щелочноземельных металлов и аммония, например для определения микроколичеств указанных ионов в биологических жидкостях, в промышленных водах и стоках. 2 н. и 1 з.п. ф-лы, 2 ил., 4 пр.



(56) (продолжение):

JACS,2004,v.126,p.9291-9391. US 4371475 A 01.02.1983. SU 1257071 A1 15.09.1986. RU 2008131014 A 10.02.2010.

R U 2 6 0 3 1 3 5 C 1

R U 2 6 0 3 1 3 5 C 1



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(12) ABSTRACT OF INVENTION

(21)(22) Application: 2015148878/04, 16.11.2015

(24) Effective date for property rights:
16.11.2015

Priority:

(22) Date of filing: 16.11.2015

(45) Date of publication: 20.11.2016 Bull. № 32

Mail address:

119421, Moskva, ul. Novatorov, 7A, korp. 1,
Federalnoe gosudarstvennoe budzhetnoe
uchrezhdenie nauki TSentr fotokhimii Rossijskoj
akademii nauk

(72) Inventor(s):

Nuriev Vjacheslav Nazimovich (RU),
Fedorov Oleg Vladimirovich (RU),
Podjacheva Evgenija Sergeevna (RU),
Vedernikov Artem Igorevich (RU),
Kurchavov Nikolaj Anatolevich (RU),
Vatsadze Sergej Zurabovich (RU),
Gromova Tatjana Albertovna (RU),
Gromov Sergej Pantelejmonovich (RU)

(73) Proprietor(s):

Federalnoe gosudarstvennoe bjudzhetnoe
uchrezhdenie nauki TSentr fotokhimii
Rossijskoj akademii nauk (RU)

(54) BISCROWNCONTAINING DISTIRILBENZENES AS FLUORESCENT MOLECULAR SENSORS FOR DETECTING CATIONS OF ALKALI, ALKALI-EARTH METALS, AMMONIUM AND METHOD FOR PRODUCTION THEREOF

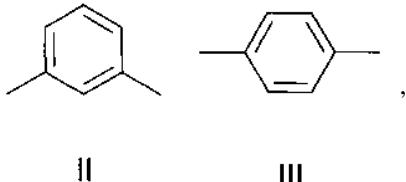
(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

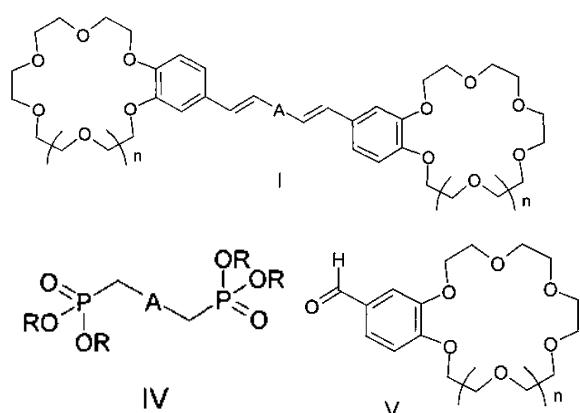
SUBSTANCE: invention relates to organic chemistry and chemistry of materials namely to new type of compounds-biscrowncontaining distirilbenzenes of general formula I, in which A-benzene fragment of formula II or III:

EFFECT: compounds of formula I and materials, based thereon, can be used in optical chemical sensors for fluorescent detection of cations of alkali, alkali-earth metals and ammonium, for example for determining trace amounts of said ions in biological fluids, in industrial waters and effluents.

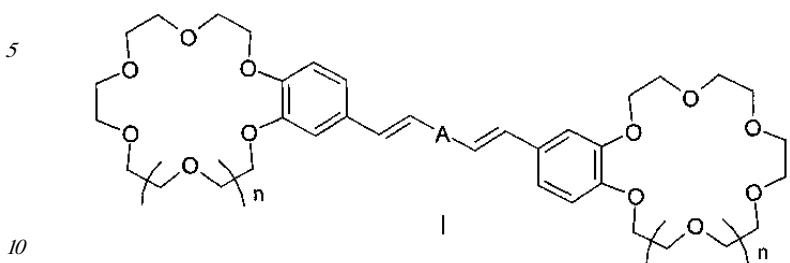
3 cl, 2 dwg, 4 ex



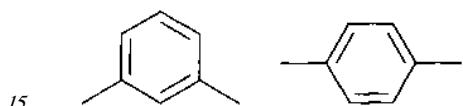
where $n = 0, 1$, as well as to method of producing compounds of formula I, consisting in that bisphosphonates of general formula (IV), in which A has said values, R - lower alkyl, reacts with formyl derivatives of benzo-crown ethers of general formula V, where $n = 0, 1$, and process is carried out in organic solvent or mixture of organic solvent with water.



Изобретение относится к органической химии и химии материалов, а именно к новому типу соединений - к дистирилбензолам, имеющим два краун-эфирных фрагмента, общей формулы I:



в которой А- бензольный фрагмент формулы II или III:



三三

где $n=0, 1$.

Полученные соединения и композитные материалы на их основе могут быть 20 использованы в составе оптических хемосенсоров для люминесцентного определения катионов щелочных, щелочноземельных металлов и аммония, например, для определения микроколичеств указанных ионов в биологических жидкостях, в промышленных водах и стоках, для мониторинга окружающей среды. Изобретение относится также к способу получения таких соединений.

25 Указанный тип соединений, их свойства и способ получения в литературе не описаны.

Заявляемый новый тип соединений имеет структуру, не относящуюся ни к одному из известных типов структур. Предложенный тип соединений содержит неизвестное ранее сочетание фрагментов незамещенного 1,3- и 1,4-дистирилбензола и двух краун-эфиров, конденсированных таким образом, что атомы кислорода макрогетероциклов находятся в сопряжении с бензольными циклами и в мета- и параположениях к этиленовым группам, что предопределяет их спектральные свойства и позволяет отнести эти соединения к новому типу дистирилбензолов.

Известны 1,3- и 1,4-дистирилбензолы [Haramoto Y., Патент WO 2012108484 A1, 2012; Yanagisawa T., Tanaka M., Патент US 4371475 A, 1983; Pommer H., Stilz W., Stolp F., Патент DE 1108220, 1961; Mochida S., Hirano K., Satoh T., Miura M., J. Org. Chem., 2011, 76, 3024; Ha Y.M., Lee H.J., Park D., Jeong H.O., Park J.Y., Park Y.J., Lee K.J., Lee J.Y., Moon H.R., Chung H.Y., Biol. Pharm. Bull, 2013, 36, 55; Wong M.S., Li Z.H., Shek M.F., Chow K.H., Tao Y., D'Iorio M., J. Mater. Chem., 2000, 10, 1805; Barthram A.M., Cleary R.L., Jeffery J.C., Couchman S.M., Ward M.D., Inorg. Chim. Acta, 1998, 267, 1], особенностю строения которых является симметричное расположение заместителей в стириловых остатках и их отсутствие в центральном бензольном фрагменте и у этиленовых групп. Эти дистирилбензолы не способны к комплексообразованию с катионами щелочных, щелочноземельных металлов и аммония, поскольку не имеют макрогетероциклического фрагмента.

45 В литературе описаны дистирилбензолы, в которых стириловые остатки соединены с двумя остатками аза-15-краун-5-эфира, атомы азота которых находятся в сопряжении с бензольнымициклами [Motoyoshiya J., Fengqiang Z., Nishii Y., Aoyama H., Spectrochim. Acta, A, 2008, 69, 167; Pond S.J.K., Tsutsumi O., Rumi M., Kwon O., Zojer E., Bredas J.L.,

Marder S.R., Perry J.W., *J. Am. Chem. Soc.*, 2004, 126, 9291]. Для них характерно поглощение в области 420–470 нм и способность к комплексообразованию с катионами щелочных и щелочноземельных металлов. Однако константы устойчивости таких комплексов с катионами металлов невысоки из-за слабого участия атомов азота макроциклов в

координации катионов металла и из-за конформационной подвижности аза-15-краун-5-эфирных остатков. Это не позволяет использовать дистирилбензолы с остатками аза-15-краун-5-эфира в качестве эффективных оптических молекулярных сенсоров на катионы металлов и аммония.

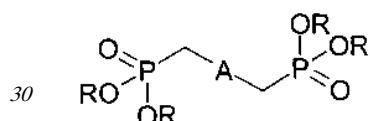
Известны 1,4-дистирилбензолы, в которых стириловые остатки соединены с двумя

10 краун-эфирными фрагментами, атомы кислорода которых находятся в сопряжении с
бензольными циклами в пара- и метаположениях к этиленовым группам [Strehmel B.,
Henbest K.B., Sarker A.M., Malpert J.H., Chen D.Y., Rodgers M.A.J., Neckers D.C., J. Nanosci.
Nanotech, 2001, 1, 107; Xia W.-S., Schmehl R.H., Li C.-J., Mague J. T., Luo C.-P., Guldi D.M.,
J. Phys. Chem. B, 2002, 106, 833]. Однако они имеют заместители у двойных связей
15 дистирилбензола или в центральном бензольном ядре, синтезируются из более
труднодоступных соединений, с невысокими выходами или не были испытаны в качестве
флуоресцентных молекулярных сенсоров на катионы металлов и аммония.

Целью настоящего изобретения является новый тип соединений -

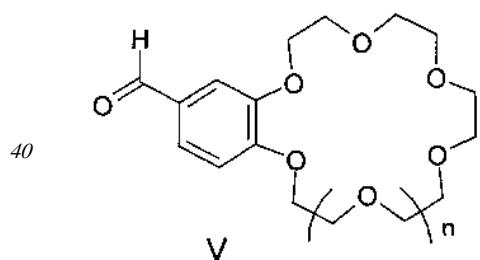
бискраунсодержащие 1,3- и 1,4-дистирилбензолы, имеющие незамещенный центральный бензольный цикл, в которых атомы кислорода, входящие в состав двух фрагментов 18 (15)-краун-6(5)-эфиров, находятся в сопряжении с бензольными циклами в пара- и метаположениях к незамещенным этиленовым группам. Задачей изобретения является также разработка способа получения целевых продуктов, доказательство их строения и изучение комплексообразующих и ионофлуорохромных свойств.

25 Поставленная цель достигается структурой заявляемого нового типа дистирилбензолов общей формулы I и способом их получения, заключающимся в том, что бисfosфонаты общей формулы IV:



IV

35 где А имеет указанные выше значения для формулы I, R - низший алкил, подвергают взаимодействию с формильными производными бензо-18(15)-краун-6 (5)-эфиров общей формулы V:

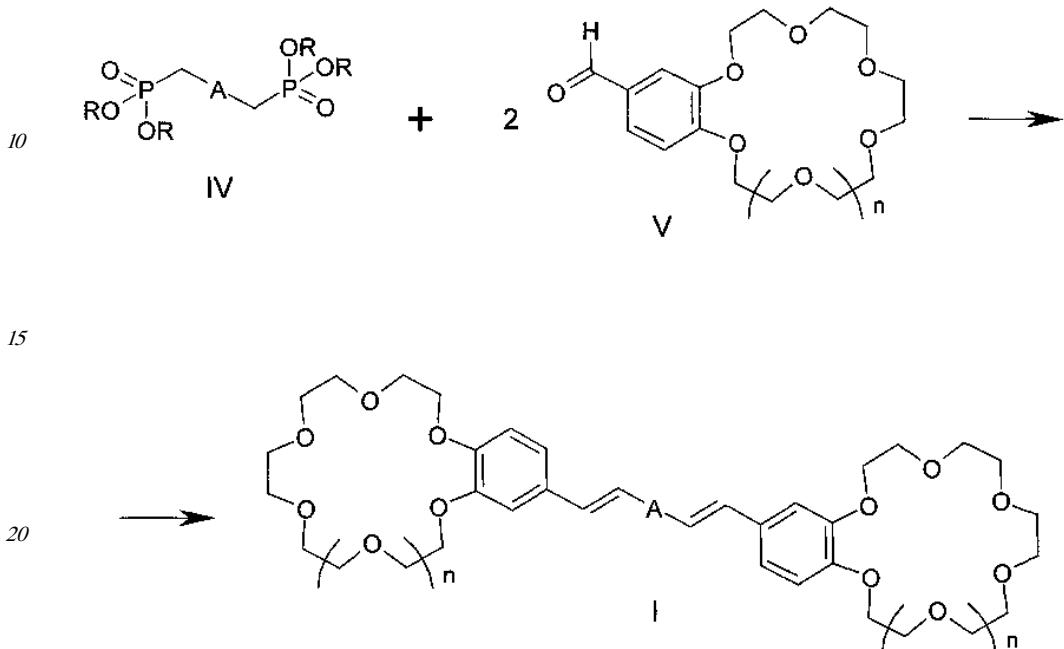


где n имеет указанные выше значения для формулы I.

45 Процесс проводят в среде органического растворителя, например, диметилформамида, в присутствии оснований, таких как, например, трет-бутилат натрия, гидрид натрия или гидроксид калия, при температурах 0-50°C.

Конденсация указанных бисфосфонатов общей формулы IV с формильными

производными бензокраун-эфиров общей формулы V до настоящего времени не была известна. Согласно предлагаемому способу синтез дистирилбензолов общей формулы I осуществляют конденсацией активированных в бисфосфонатах IV α -метиленовых групп с карбонильными группами двух формильных производных бензокраун-эфиров общей формулы V с образованием двух двойных углерод-углеродных связей.



25 Строение полученных соединений общей формулы I доказано с помощью спектроскопии ЯМР ^1H и ^{13}C , электронной спектроскопии, масс-спектрометрии, а также данными элементного анализа (примеры 1-4).

Пример 1. 15,15'-{1,3-Фениленбис[(E)-этен-2,1-диил]}бис-2,3,5,6,8,9,11,12-октагидро-1,4,7,10,13-бензопентаоксациклогептадеин.

30 В трехгорлую колбу, на 15 мл снабженную обратным холодильником, помещают 26 мг (1.11 ммоля) металлического Na, избыток трет-бутанола и кипятят реакционную смесь при перемешивании в токе аргона до его растворения. Избыток трет-бутанола отгоняют в вакууме. К остатку при охлаждении добавляют раствор 98 мг (0.26 ммоля) тетраэтил[1,3-фениленди(метилен)]бис(фосфоната) в 0.42 мл ДМФА и реакционную смесь перемешивают в течение 45 мин. Затем добавляют по каплям при охлаждении раствор 153 мг (0.52 ммоля) 4'-формилбензо-15-краун-5-эфира в 0.42 мл ДМФА. Температуру реакционной смеси поднимают до комнатной и выдерживают при перемешивании 75 ч. К реакционной смеси добавляют 5 мл воды, выпавший осадок отфильтровывают, промывают 3 мл воды, высушивают на воздухе. Получают 132 мг (выход 77%) бис(15-краун-5)содержащего 1,3-дистирилбензола в виде светло-бежевых мелких кристаллов, т. пл. 179-180°C. R_f 0.54 (бензол - EtOAc (1:5) с добавлением 2-3 капель пирролидина, DC-Alufolien Aluminiumoxid 60 F₂₅₄ neutral, Merck).

Спектр ЯМР ^1H (500 МГц, в CD_2Cl_2 , 27°C): 3.64-3.73 (м, 16 H, 5, 5', 6, 6', 8, 8', 9, 9'-
 CH_2O); 3.82-3.89 (м, 8 H, 3, 3', 11, 11'- CH_2O); 4.08-4.12 (м, 4 H, 2, 2'- CH_2O); 4.12-4.17 (м,
45 4 H, 12, 12'- CH_2O); 6.85 (д, 2 H, $J=8.1$ Гц, C(17)H, C(17')H); 6.99 (д, 2 H, $J=16.3$ Гц, 2 C(2)
H=CH); 7.03-7.12 (м, 6 H, 2 CH=C(1)H, C(14)H, C(14')H, C(16)H, C(16')H); 7.29-7.40 (м,
3 H, C(4)H, C(5)H, C(6)H); 7.61 (с, 1 H, C(2)H).

Спектр ЯМР ^{13}C (125 МГц, в CD_2Cl_2 , 30°C): 68.12, 68.25 (2, 2', 12, 12'- CH_2O); 68.70, 68.77 (3, 3', 11, 11'- CH_2O); 69.55, 69.58 (5, 5', 9, 9'- CH_2O); 70.19 (6, 6', 8, 8'- CH_2O); 110.76 (C(14)H, C(14')H); 113.00 (C(17)H, C(17')H); 119.69 (C(16)H, C(16')H); 123.52 (C(2)H); 124.54 (C(4)H, C(6)H); 125.90 (2 C(2)H=CH); 128.00 (C(5)H); 128.35 (2 CH=C(1)H); 130.06 (C(15), C(15')); 137.34 (C(1), C(3)); 148.59, 148.66 (C(13a), C(13a'), C(17a), C(17a')).

УФ-спектр ($\text{C}=1\times 10^{-5}$ моль·л $^{-1}$, MeCN - CH_2Cl_2 (10:1)), нм: 330 ($\epsilon=60500$).

Флуоресценция ($\text{C}=1\times 10^{-6}$ моль·л $^{-1}$, MeCN - CH_2Cl_2 (10:1)): λ^{ex} 344 нм, $\lambda^{\text{f}}_{\text{max}}$ 426 нм.

Масс-спектр (m/z): 662.0 [M] $^{+}$, 685.0 [M+Na] $^{+}$, 701.0 [M+K] $^{+}$.

Найдено, %: C 68.70; H 6.69.

$\text{C}_{38}\text{H}_{46}\text{O}_{10}$.

Вычислено, %: C 68.86; H 7.00.

Пример 2. 18,18'-{1,3-Фениленбис[(E)-этен-2,1-диил]}бис-2,3,5,6,8,9,11,12,14,15-декагидро-1,4,7,10,13,16-бензогексаоксациклооктадецин.

В трехгорлую колбу, на 15 мл снабженную обратным холодильником, помещают 29 мг (1.25 ммоля) металлического Na, избыток трет-бутанола и кипятят реакционную смесь при перемешивании в токе аргона до его растворения. Избыток трет-бутанола отгоняют в вакууме. К остатку при охлаждении добавляют раствор 111 мг (0.30 ммоля) тетраэтил[1,3-фениленди(метилен)]бис(фосфоната) в 0.40 мл ДМФА и реакционную смесь перемешивают в течение 45 мин. Затем добавляют по каплям при охлаждении раствор 200 мг (0.59 ммоля) 4'-формилбензо-18-краун-6-эфира в 0.40 мл ДМФА.

Температуру реакционной смеси поднимают до комнатной и выдерживают при перемешивании 75 ч. К реакционной смеси добавляют 10 мл воды, экстрагируют дихлорметаном (3×15 мл), экстракт высушивают Na_2SO_4 и упаривают в вакууме.

Получают 270 мг прозрачного кристаллизующегося масла. Масло промывают 5 мл пентана, затем растирают с 3 мл Et_2O . Получают 113 мг (выход 50%) бис(18-краун-6) содержащего 1,3-дистирилбензола в виде светло-бежевых мелких кристаллов, т. пл.

118-119°C. R_f 0.34 (бензол - EtOAc (1:5) с добавлением 2-3 капель пирролидина, DC-Alufolien Aluminiumoxid 60 F₂₅₄ neutral, Merck).

Спектр ЯМР ^1H (500 МГц, в CD_2Cl_2 , 27°C): 3.60 (с, 8 H, 8, 8', 9, 9'- CH_2O); 3.62-3.72 (м, 16 H, 5, 5', 6, 6', 11, 11', 12, 12'- CH_2O); 3.80-3.92 (м, 8 H, 3, 3', 14, 14'- CH_2O); 4.15 (м, 4 H, 2, 2'- CH_2O); 4.20 (м, 4 H, 15, 15'- CH_2O); 6.85 (д, 2 H, $J=8.1$ Гц, C(20)H, C(20')H); 6.99 (д, 2 H, $J=16.3$ Гц, 2 C(2)H=CH); 7.03-7.13 (м, 6 H, 2 CH=C(1)H, C(17)H, C(17')H, C(19)H, C(19')H); 7.29-7.34 (м, 1 H, C(5)H); 7.34-7.40 (м, 2 H, C(4)H, C(6)H); 7.61 (с, 1 H, C(2)H).

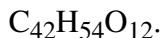
Спектр ЯМР ^{13}C (125 МГц, в CD_2Cl_2 , 30°C): 67.94 (2, 2', 15, 15'- CH_2O); 68.72, 68.76 (3, 3', 14, 14'- CH_2O); 69.69-70.01 (5, 5', 6, 6', 8, 8', 9, 9', 11, 11', 12, 12'- CH_2O); 110.22 (C(17)H, C(17')H); 112.52 (C(20)H, C(20')H); 119.51 (C(19)H, C(19')H); 123.50 (C(2)H); 124.52 (C(4)H, C(6)H); 125.85 (2 C(2)H=CH); 128.02 (2 CH=C(1)H); 128.34 (C(5)H); 129.90 (C(18), C(18')); 137.35 (C(1), C(3)); 148.24, 148.30 (C(16a), C(16a'), C(20a), C(20a')).

УФ-спектр ($\text{C}=1\times 10^{-5}$ моль·л $^{-1}$, MeCN - CH_2Cl_2 (10:1)), нм: 331 ($\epsilon=64500$).

Флуоресценция ($\text{C}=1\times 10^{-6}$ моль·л $^{-1}$, MeCN - CH_2Cl_2 (10:1)): λ^{ex} 344 нм, $\lambda^{\text{f}}_{\text{max}}$ 425 нм.

Масс-спектр (m/z): 750.19 [M] $^{+}$, 773.17 [M+Na] $^{+}$, 789.17 [M+K] $^{+}$.

Найдено, %: C 67.37; H 7.15.



Вычислено, %: C 67.18; H 7.25.

Пример 3. 15,15'-{1,4-Фениленбис[(E)-этен-2,1-диил]}бис-2,3,5,6,8,9,11,12-октагидро-1,4,7,10,13-бензопентаоксациклогептадецин.

5 В трехгорлую колбу, на 15 мл снабженную обратным холодильником, помещают 27 мг (1.17 ммоля) металлического Na, избыток трет-бутилола и кипятят реакционную смесь при перемешивании в токе аргона до его растворения. Избыток трет-бутилола отгоняют в вакууме. К остатку при охлаждении добавляют раствор 106 мг (0.28 ммоля) тетраэтил[1,4-фениленди(метилен)]бис(фосфоната) в 0.42 мл ДМФА и реакционную смесь перемешивают в течение 45 мин. Затем добавляют по каплям при охлаждении раствор 165 мг (0.56 ммоля) 4'-формилбензо-15-краун-5-эфира в 0.42 мл ДМФА. 10 Температуру реакционной смеси поднимают до комнатной и выдерживают при перемешивании 75 ч. К реакционной смеси добавляют 5 мл воды, выпавший осадок отфильтровывают, промывают 3 мл воды. Получают 135 мг (выход 73%) бис(15-краун-15 5)содержащего 1,4-диизирилбензола в виде ярко-желтых мелких кристаллов, т. пл. 285-289°C. R_f 0.49 (бензол - EtOAc (1:5) с добавлением 2-3 капель пирролидина, DC-Alufolien Aluminiumoxid 60 F₂₅₄ neutral, Merck).

Спектр ЯМР ¹H (500 МГц, в CD₂Cl₂, 27°C): 3.64-3.72 (м, 16 H, 5, 5', 6, 6', 8, 8', 9, 9'-

20 CH₂O); 3.82-3.89 (м, 8 H, 3, 3', 11, 11'-CH₂O); 4.10 (м, 4 H, 2, 2'-CH₂O); 4.15 (м, 4 H, 12, 12'-CH₂O); 6.84 (д, 2 H, J=8.3 Гц, C(17)H, C(17')H); 6.96 (д, 2 H, J=16.3 Гц, 2 C(2)H=CH); 7.02-7.08 (м, 6 H, 2 CH=C(1)H, C(14)H, C(14')H, C(16)H, C(16')H); 7.49 (с, 4 H, C(2)H, C(3)H, C(5)H, C(6)H).

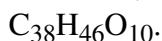
25 Спектр ЯМР ¹³C (125 МГц, в CD₂Cl₂, 30°C): 68.12, 68.23 (2, 2', 12, 12'-CH₂O); 68.73 (3, 3', 11, 11'-CH₂O); 69.55, 70.14 (5, 5', 6, 6', 8, 8', 9, 9'-CH₂O); 110.72 (C(14)H, C(14')H); 113.04 (C(17)H, C(17')H); 119.66 (C(16)H, C(16')H); 125.72 (2 C(2)H=CH); 125.92 (C(2)H, C(3)H, C(5)H, C(6)H); 127.48 (2 CH=C(1)H); 130.22 (C(15), C(15')); 136.04 (C(1), C(4)); 147.31, 148.60 (C(13a), C(13a'), C(17a), C(17a')).

30 УФ-спектр (C=1×10⁻⁵ моль·л⁻¹, MeCN - CH₂Cl₂ (10:1)), нм: 371 (ε=56400).

Флуоресценция (C=1.4×10⁻⁶ моль·л⁻¹, MeCN - CH₂Cl₂ (10:1)): λ^{ex} 367 нм, $\lambda^{\text{f}}_{\text{max}}$ 442 нм.

Масс-спектр (m/z): 662.0 [M]⁺, 685.0 [M+Na]⁺, 701.0 [M+K]⁺.

35 Найдено, %: C 68.81; H 6.87.



Вычислено, %: C 68.86; H 7.00.

Пример 4. 18,18'-{1,4-Фениленбис[(E)-этен-2,1-диил]}бис-2,3,5,6,8,9,11,12,14,15-декагидро-1,4,7,10,13,16-бензогексаоксациклооктадецин.

40 В трехгорлую колбу, на 15 мл снабженную обратным холодильником, помещают 14 мг (0.63 ммоля) металлического Na, избыток трет-бутилола и кипятят реакционную смесь при перемешивании в токе аргона до его растворения. Избыток трет-бутилола отгоняют в вакууме. К остатку при охлаждении добавляют раствор 56 мг (0.15 ммоля) тетраэтил[1,4-фениленди(метилен)]бис(фосфоната) в 0.30 мл ДМФА и реакционную смесь перемешивают в течение 45 мин. Затем добавляют по каплям при охлаждении раствор 100 мг (0.30 ммоля) 4'-формилбензо-18-краун-6-эфира в 0.30 мл ДМФА. 45 Температуру реакционной смеси поднимают до комнатной и выдерживают при перемешивании 75 ч. К реакционной смеси добавляют 5 мл воды, выпавший осадок

отфильтровывают, промывают 3 мл воды. Получают 71 мг (выход 63%) бис(18-краун-6)содержащего 1,4-дистирилбензола в виде ярко-желтых мелких кристаллов, т. пл. 243-245°C. R_f 0.32 (бензол - EtOAc (1:5) с добавлением 2-3 капель пирролидина, DC-Alufolien Aluminiumoxid 60 F₂₅₄ neutral, Merck).

⁵ Спектр ЯМР ¹H (500 МГц, в CD₂Cl₂, 27°C): 3,61 (с, 8 H, 8, 8', 9, 9'-CH₂O); 3.62-3.72 (м, 16 H, 5, 5', 6, 6', 11, 11', 12, 12'-CH₂O); 3.83-3.89 (м, 8 H, 3, 3', 14, 14'-CH₂O); 4.13 (м, 4 H, 2, 2'-CH₂O); 4.18 (м, 4 H, 15, 15'-CH₂O); 6.85 (д, 2 H, J=8.3 Гц, C(20)H, C(20')H); 6.96 (д, 2 H, J=16.3 Гц, 2 C(2)H=CH); 7.02-7.09 (м, 6 H, 2 CH=C(1)H, C(17)H, C(17')H, C(19)H, C(19')H); 7.47 (с, 4 H, C(2)H, C(3)H, C(5)H, C(6)H).

¹⁰ Спектр ЯМР ¹³C (125 МГц, в CD₂Cl₂, 30°C): 67.98 (2, 2', 15, 15'-CH₂O); 68.74, 68.78 (3, 3', 14, 14'-CH₂O); 69.83, 69.95 (5, 5', 6, 6', 8, 8', 9, 9', 11, 11', 12, 12'-CH₂O); 110.26 (C(17)H, C(17')H); 112.61 (C(20)H, C(20')H); 119.47 (C(19)H, C(19')H); 125.65 (2 C(2)H=CH); 125.91 (C(2)H, C(3)H, C(5)H, C(6)H); 127.50 (2 CH=C(1)H); 130.04 (C(18), C(18')); 136.04 (C(1), C(4)); 148.23, 148.34 (C(16a), C(16a'), C(20a), C(20a')).

УФ-спектр (C=1×10⁻⁵ моль·л⁻¹, MeCN - CH₂Cl₂ (10: 1)), нм: 372 (ε=58400).

Флуоресценция (C=1.1×10⁻⁶ моль·л⁻¹, MeCN - CH₂Cl₂ (10:1)): λ^{ex} 373 нм, λ^{f} _{max} 440 нм.

²⁰ Масс-спектр (m/z): 750.19 [M]⁺, 773.17 [M+Na]⁺, 789.17 [M+K]⁺.

Найдено, %: C 67.16; H 7.15.

C₄₂H₅₄O₁₂.

Вычислено, %: C 67.18; H 7.25.

²⁵ Изучены комплексообразующие и ионофлуорохромные свойства полученных дистирилбензолов I из примеров 3 и 4 в MeCN - CH₂Cl₂ (10:1).

Полученные данные, представленные на фиг. 1, 2, убедительно свидетельствуют о том, что бискраунсодержащие дистирилбензолы способны действовать как флуоресцентные сенсоры.

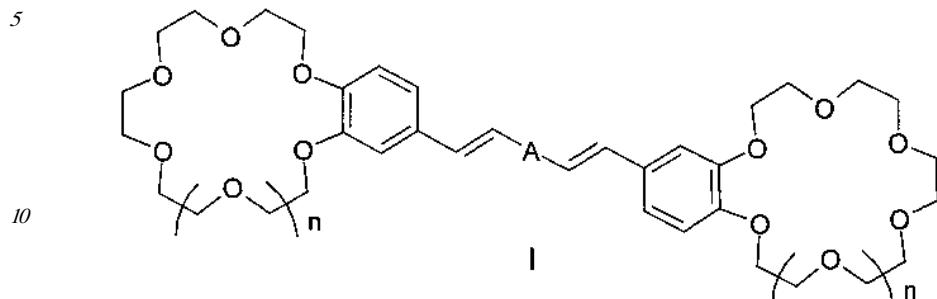
³⁰ Предварительные результаты исследования бискраунсодержащих дистирилбензолов общей формулы I показали, что в аprotонной среде они способны с хорошим флуоресцентным откликом связывать катионы щелочных, щелочноземельных металлов и аммония, то есть проявляют свойства флуоресцентных молекулярных сенсоров. Эти свойства позволяют создать на основе полученных дистирилбензолов флуоресцентные ³⁵ хемосенсорные материалы.

Таким образом, получен новый тип дистирилбензолов - бискраунсодержащие дистирилбензолы, содержащие неизвестное ранее сочетание фрагментов дистирилбензола и двух краун-эфиров, конденсированных таким образом, что атомы кислорода макрогетероциклов находятся в сопряжении с бензольными циклами в мета-⁴⁰ и параположениях к этиленовым группам, и обнаружена их выраженная способность к связыванию катионов щелочных, щелочно-земельных металлов и аммония, характеризующаяся существенными изменениями в спектрах испускания. Эти свойства позволяют использовать заявленные соединения в составе оптических хемосенсоров для флуоресцентного определения катионов щелочных, щелочноземельных металлов ⁴⁵ и аммония, например, в составе полимерных пленок и мембран для определения микроколичеств указанных ионов в биологических жидкостях, а также для определения микроколичеств указанных ионов в промышленных водах и стоках, в том числе для мониторинга окружающей среды. Разработан также способ получения заявленных

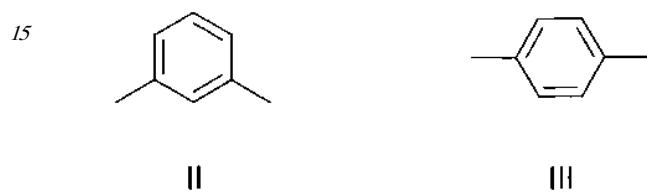
соединений высокой степени чистоты и с хорошими выходами (до 77%).

Формула изобретения

1. Бискраунсодержащие дистирилбензолы общей формулы I:



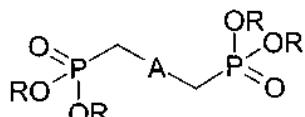
в которой А - бензольный фрагмент формулы II или III:



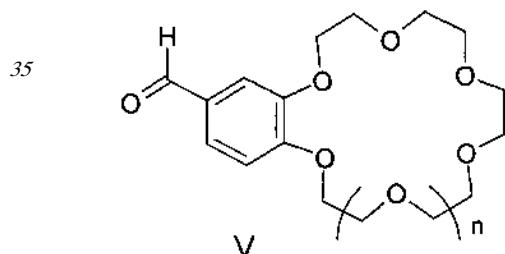
20 где n=0, 1;

отличающиеся тем, что содержат фрагменты незамещенного дистирилбензола и двух краун-эфиров, атомы кислорода которых находятся в сопряжении с бензольными циклами в мета- и параположениях к этиленовым группам.

25 2. Способ получения бискраунсодержащих дистирилбензолов формулы I по п. 1, отличающийся тем, что он включает взаимодействие бисфосфонатов формулы IV:



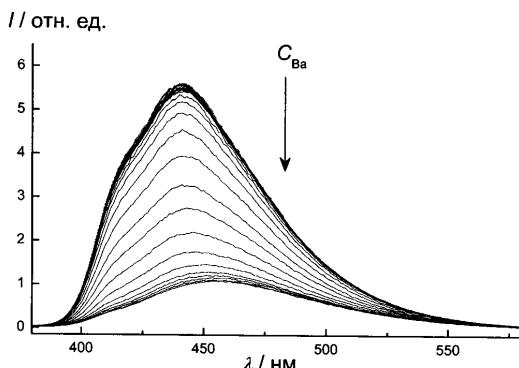
в которых А имеет указанные в п. 1 значения, R - низший алкил, с формильными производными бензокраун-эфиров формулы V:



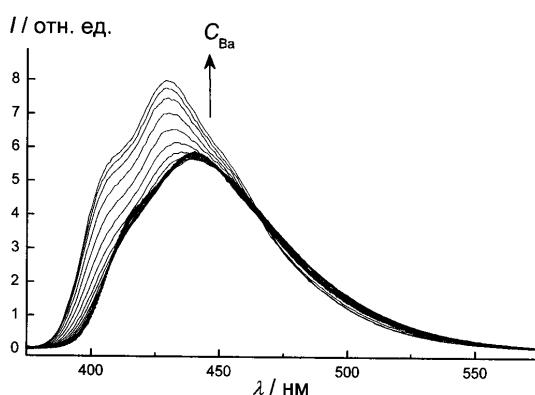
где n имеют указанные в п. 1 значения.

3. Способ по п. 2, отличающийся тем, что процесс проводят в присутствии органического или неорганического основания.

Бискраунсодержащие дистирилбензолы в качестве флуоресцентных молекулярных сенсоров для определения катионов щелочных, щелочноземельных металлов, аммония и способ их получения



Фиг. 1. Изменения спектра флуоресценции дистирилбензола из примера 3 ($C = 4.39 \cdot 10^{-7}$ моль·л⁻¹) в зависимости от концентрации добавленного $\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2$ (C_{Ba} варьировали от 0 до $3.08 \cdot 10^{-6}$ моль·л⁻¹); $\text{MeCN} - \text{CH}_2\text{Cl}_2$ (10 : 1), 0.01 M Et_4NClO_4 . Флуоресценцию возбуждали светом с $\lambda = 363$ нм.



Фиг. 2. Изменения спектра флуоресценции дистирилбензола из примера 4 ($C = 5.26 \cdot 10^{-7}$ моль·л⁻¹) в зависимости от концентрации добавленного $\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2$ (C_{Ba} варьировали от 0 до $3.08 \cdot 10^{-6}$ моль·л⁻¹); $\text{MeCN} - \text{CH}_2\text{Cl}_2$ (10 : 1), 0.01 M Et_4NClO_4 . Флуоресценцию возбуждали светом с $\lambda = 370$ нм.

Авторы:

Нуриев В. Н., Федоров О. В., Подьячева Е. С., Ведерников А. И., Курчавов Н. А., Вацадзе С. З., Громова Т. А., Громов С. П.