

**ВЛИЯНИЕ КИСЛОТНО-ОСНОВНЫХ СВОЙСТВ СРЕДЫ
НА СПЕКТРАЛЬНО-ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА НЕКОТОРЫХ
ЦИКЛИЧЕСКИХ ДИКЕТОНОВ И ТРИКЕТОНОВ В РАСТВОРАХ**

**INFLUENCE OF ACID-BASE PROPERTIES OF THE ENVIRONMENT
ON THE SPECTRAL AND LUMINESCENT PROPERTIES
OF SOME CYCLIC DIKETONES AND TRIKETONES IN SOLUTIONS**

**А. Н. Пырко^{а,б}, С. Л. Бондарев^в, Т. Ф. Райченко^в, А. С. Пилипович^в
A. N. Pyrko^{а,б}, S. L. Bondarev^в, T. F. Raichenok^в, A. S. Pilipovich^в**

^аБелорусский государственный университет, БГУ

^бУчреждение образования «Международный государственный экологический институт
имени А. Д. Сахарова» Белорусского государственного университета, МГЭИ им. А. Д. Сахарова БГУ,
г. Минск, Республика Беларусь
pyrko@yandex.ru, kbb@iseu.by

^вГосударственное научное учреждение «Институт физики имени Б. И. Степанова
Национальной академии наук Беларуси»

^аBelarusian State University, BSU

^бInternational Sakharov Environmental Institute of Belarusian State University, ISEI BSU,
Minsk, Republic of Belarus

^вState Scientific Institution "B.I. Stepanov Institute of Physics
of the National Academy of Sciences of Belarus", Minsk, Belarus

Исследованы спектрально-люминесцентные свойства транс-2-(4'-диметиламинбензилиденацетил)-5,5-диметилциклогексан-1,3-диона и 10-гидрокси-3,3,6,6,9-пентаметил-1,2,3,4,5,6,7,8,9,10-декагидроакридин-1,8-диона в зависимости от кислотно-основных свойств среды. Показано, что первое соединение может находиться в виде трех различных структурных форм, а второе – в растворителях с высоким параметром основности обладает дуальной флуоресценцией. Эти свойства хромофоров могут быть использованы в химическом анализе для индикации кислотно-щелочного равновесия среды.

The spectral and luminescent properties of trans-2-(4'-dimethylaminebenzylideneacetyl)-5,5-dimethylcyclohexane-1,3-dione and 10-hydroxy-3,3,6,6,9-pentamethyl-1,2,3,4,5,6,7,8,9,10-decahydroacridine-1,8-dione have been studied depending on the acid-base properties of the medium. It has been shown that the first compound can exist in the form of three different structural forms, while the second compound exhibits dual fluorescence in solvents with a high basicity parameter. These properties of chromophores can be used in chemical analysis to indicate the acid-base equilibrium of the medium.

Ключевые слова: органический синтез, циклические ди-, трикетоны, спектры, флуоресценция.

Keywords: organic synthesis, cyclic di-, triketones, spectra, fluorescence.

<https://doi.org/10.46646/SAKH-2022-2-141-144>

Спектральные методы фотометрии и люминесценции, используемые для качественного и количественного анализа органических и неорганических соединений, загрязняющих окружающую среду в результате деятельности человека, позволяют определять не только рекордно низкие следовые количества элементов (10^{-5} мкг/мл), но и исследовать процессы их межмолекулярного взаимодействия со средой. В результате удается получить детальную информацию о динамике фотофизических и фотохимических процессов вещества, протекающих в возбужденных электронных состояниях при их возбуждении различными видами энергии. Главным образом, это ультрафиолетовое и видимое излучения. Продукты межмолекулярного взаимодействия, возникшие в ходе фотохимических и фотофизических процессов органических/неорганических молекул с реактивной жидкой или газообразной средой, попадая в атмосферу, создают неблагоприятные условия для жизнедеятельности человека, животных и растений.

О характере физико-химического воздействия выбросов химического производства в биосферу позволяют судить научно-практические исследования в лабораторных условиях на молекулярных системах, моделирующих процессы межмолекулярного взаимодействия в природных условиях. С этой целью нами были синтезированы гетероциклические соединения, содержащие циклические группировки с присоединенными к ним электроноакцепторными карбонильными, электронодонорными диметиламино- и енольной группами: транс-2-(4'-диметиламинбензилиден ацетил)-5,5-диметил-циклогексан-1,3-дион (ДМД) [1–3]

и 10-гидрокси-3,3,6,6-тетраметил-1,2,3,4,5,6,7,8,9,10-декагидроакридин-1,8-дион (9,10-АКД) [4-5]. Их структурные формулы изображены на Рис. 1а и 1б. Представленное на Рис. 1а соединение включает в себя как фрагменты с внутри- и межмолекулярной водородной связью (ВС), так и электроно-донорные и электроно-акцепторные (ЭДА) заместители. Наличие в соединении 1б двух фрагментов с резко отличающимися ЭДА-свойствами (ЭД нижняя часть молекулы с **NOH** – группой) и ЭА верхняя часть молекулы с двумя карбонильными группами. Здесь также возможны процессы с переносом протона внутри ВС, образовавшейся уже в возбужденном электронном состоянии.

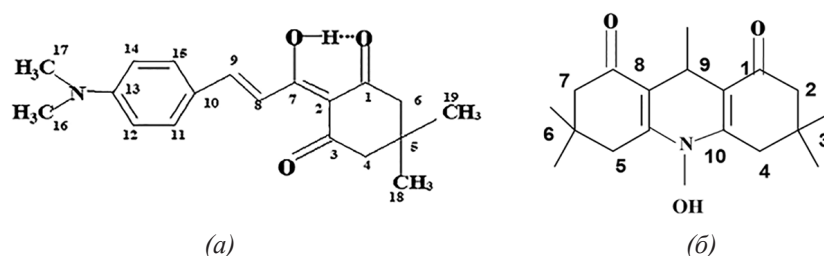


Рисунок 1 – Структурные формулы 1а (ДМД) и 1б (9,10-АКД)

В качестве второго компонента, моделирующего внешнюю реакционноспособную среду, были выбраны растворители, которые отличались друг от друга такими важными физико-химическими параметрами, как показатель преломления n , диэлектрическая проницаемость d , вязкость η и температура T . При исследовании механизмов взаимодействия хромофора с растворителем приходилось учитывать такой параметр растворителя, как основность **SB** (solvent basicity) [6]. Также важное место в настоящей работе занимали современные экспериментальные методы исследований с использованием спектрально-люминесцентной аппаратуры, действующей в широком спектральном (200 – 1200 нм) и временном (10^{-3} – 10^{-9} с) диапазонах.

На практике результаты, полученные в данной работе, могут найти применение в химических производствах лазерных красителей [7], медицинских препаратов [8], катализаторов фотополимеризации [9].

Методика эксперимента. Синтез, используемых в данной работе соединений, описан в [1–5].

Спектры поглощения регистрировались на спектрофотометре Cary-500 (США). Люминесцентные измерения проводились в необезгаженных растворах на спектрофлуориметре SOLAR (Беларусь) с регистрацией спектров флуоресценции и возбуждения флуоресценции в диапазоне 200–800 нм. Квантовые выходы флуоресценции ($\Phi_{\text{фл}}$) измерены относительно хинин-сульфата в 1 N H_2SO_4 с $\Phi_{\text{фл}} = 0.55$ [10]. Растворы ДМД с различным значением готовились с помощью универсальной буферной смеси, состоящей из смеси уксусной, фосфорной и борной кислот.

Наносекундные кинетики флуоресценции измерены методом счета единичных фотонов на флуорометре HORIBA Jobin Yvon (Япония). Возбуждение осуществлялось при длине волны 340 нм с помощью светодиода NanoLED-340. Для регистрации использован монохроматор (1200 штр/мм) с модулем пикосекундного счета фотонов. Деконволюция с инструментальным откликом системы (prompt) и аппроксимация кинетик затухания проведены с помощью программы DAS-6 (v. 6.2) (HORIBA Jobin Yvon).

Результаты и их обсуждение

а) спектрально-люминесцентные свойства ДМД в неполярных и полярных растворах

Из приведенных на Рис. 2а и 2б спектров поглощения и флуоресценции ДМД в неполярном растворителе н-гексане и полярном диметилформамиде (ДМФ) видно, что в случае ДМФ наблюдается сильная зависимость формы и положения спектров флуоресценции от длины волны возбуждения, а в н-гексане она отсутствует. При ступенчатом изменении $\lambda_{\text{возб.}}$ с шагом 20 нм можно выделить 3 люминесцирующих формы с максимумами при 450, 515 и 580 нм. При регистрации в этих максимумах наблюдались спектры возбуждения флуоресценции соответственно с максимумами при 335, 380 и 470 нм. Первая форма – *енольная*, с водородной связью между атомами гидроксильного и карбонильного кислорода, соответствуют спектры поглощения и флуоресценции в ДМФ с максимумами при 470 и 580 нм (Рис. 2б). При этом вся сопряженная система молекулы включает в себя также малое кольцо с водородной связью. Следующая форма молекулы ДМД в ДМФ характеризуется спектром поглощения с максимумом при $\lambda_{\text{погл.}} = 380$ нм и спектром флуоресценции с максимумом при $\lambda_{\text{фл.}} = 515$ нм. При установлении молекулярной структуры этой спектральной формы необходимо учитывать тот факт, что в сильно полярной среде, к которой принадлежит ДМФ, может происходить переход из *енольной* формы в *кето*-форму. При этом промежуточной формой между енол и кето формами будет ионная форма в виде аниона ДМД. Мы предполагаем, что анионная форма ДМД соответствует форме со спектром флуоресценции с максимумом при $\lambda_{\text{фл.}} = 515$ нм. И наконец, третья коротковолновая спектральная форма с максимумами полос поглощения и флуоресценции при 335 нм и 450 нм может быть обусловлена катионной формой. Как видно из Рис. 3 при переходе от кислых сред к щелочным ДМД участвует в образовании всех трех форм. Этот результат дает основание предложить ДМД в качестве индикатора кислотно-щелочного равновесия среды позволяет использовать ДМД в качестве индикатора кислотно-щелочного равновесия среды.

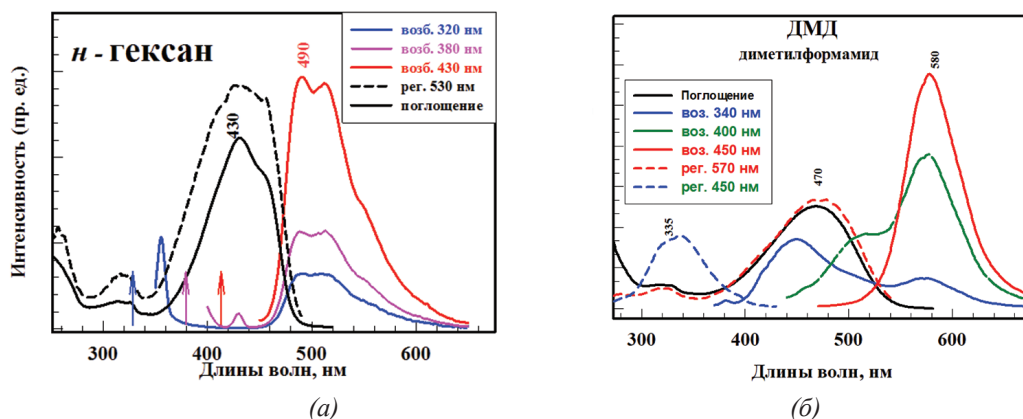


Рисунок 2 – Спектры поглощения, флуоресценции и возбуждения флуоресценции ДМД в гексане (а) и ДМФ (б)

б) дуальная флуоресценция 9,10-АКД в полярных основных растворителях

Длинноволновая полоса поглощения в спектрах поглощения красителя во всех растворителях представляет собой широкую вибронную полосу с максимумом в диапазоне 370–390 нм, которая соответствует разрешенному $S_0 \rightarrow S_1$ электронному переходу. Этот переход формируется в результате внутримолекулярного переноса заряда от электроно-донорной части молекулы, локализованной на атоме азота в положении 10, к электроноакцепторным атомам кислорода в положениях 1 и 8. В отличие от спектров поглощения, спектры флуоресценции 9,10-АКД сильнее зависят от природы растворителей. По воздействию на спектры флуоресценции растворители можно разделить на две группы. В первую группу входят хлористый метилен (ДХМ), ацетонитрил и глицерин. Для них характерно наличие одной полосы флуоресценции и независимость спектров флуоресценции и возбуждения флуоресценции от длины волны возбуждения и регистрации. Во второй группе растворителей – N,N-диметилформамид (ДМФ), диметилсульфоксид (ДМСО) и спирты метанол, этанол. Для этой группы растворителей зарегистрированы дуальная флуоресценция и зависимость спектров флуоресценции и возбуждения флуоресценции от длины волны возбуждения и регистрации.

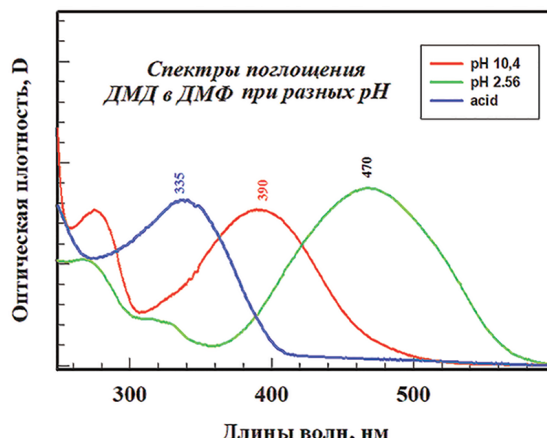


Рисунок 3 – Спектры поглощения ДМД в ДМФ при изменении pH среды

Так, при более длинноволновом возбуждении (420 нм) в спектрах флуоресценции в ДМФ, ДМСО и спиртах возрастает интенсивность длинноволновой флуоресценции (ДФ), а спектр возбуждения флуоресценции при регистрации в полосе ДФ смещается относительно спектра возбуждения при регистрации в полосе КФ в длинноволновую сторону на 20 нм. Различие в спектрах флуоресценции 9,10-АКД в ацетонитриле и ДМСО наиболее проявляется в координатах $I_{\text{полд}}/\nu$ и $I_{\text{фл}}/\nu^4$ (рис. 4), в которых строго выполняется закон зеркальной симметрии.

Отсутствие ДФ в ДХМ, ацетонитриле и глицерине невозможно объяснить на основании физико-химических параметров растворителей n и d , которые в случае ДМСО характеризуются максимальными значениями. Так, для ацетонитрила d больше, чем для этанола и метанола, а ДФ не обнаружена. Также ДФ не зарегистрирована в глицерине, для которого $d = 42.5$.

Отсутствие ДФ в глицерине можно объяснить высокой вязкостью ($\eta = 10$ Пз), которая в 1000 раз больше, чем этанола и метанола. Кроме того, ДФ не обнаружена в этаноле при 77 К. Объяснению высокой вязкостью противостоят данные η для ДМСО и ДМФ, которые в несколько раз превышают таковые для ДХМ и ацетонитрила, и ДФ в них надежно регистрируется.

Кинетики флуоресценции 9,10-АКД в ацетонитриле и ДМСО различаются характером затухания. Так, кинетика в ацетонитриле, как и в ДХМ, характеризуется моноэкспоненциальной зависимостью. В ДМСО при $\lambda_{\text{рег.}} = 480$ нм кинетика следует двухэкспоненциальному закону. Необходимо отметить, что при регистрации по спектру КФ в ДМСО доля короткоживущей компоненты 1.4 нс возрастает от 42 % ($\lambda_{\text{рег.}} = 450$ нм) до 91 % ($\lambda_{\text{рег.}} = 580$ нм).

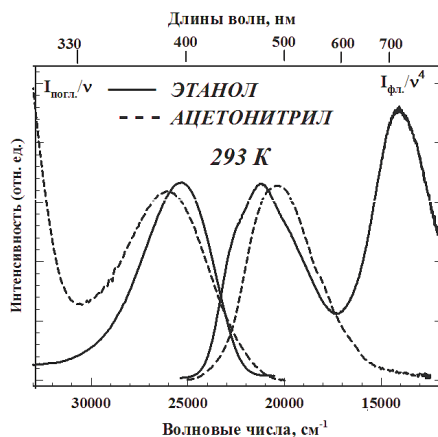


Рисунок 4 – Спектры поглощения и флуоресценции 9,10-АКД в ацетонитриле и этаноле

Заключение. Методами люминесценции показано, что молекула аминопроизводного циклического β -трикетона (ДМД) в зависимости от кислотно-основных свойств среды может находиться в виде трех различных структурных форм. Это свойство хромофора может быть использовано в химическом анализе, например, для индикации кислотно-щелочного равновесия среды.

Спектрально-кинетические исследования 9,10-АКД в различных растворителях показали сильную зависимость спектров люминесценции от такого параметра растворителя, как основность *SB* [6], который определяет его электронодонорную способность. В растворителях с высокой основностью – диметилсульфоксиде (0.647), диметилформамиде (0.613), метаноле (0.545) и этаноле (0.685) – впервые зарегистрирована дуальная флуоресценция, состоящая из коротковолновой (460–490 нм) и длинноволновой (670–710 нм) полос. В растворителях с низкой основностью – ацетонитриле (0.286), хлористом метиле (0.178) и глицерине (0.309) – спектр флуоресценции имеет одну коротковолновую полосу. В результате анализа спектральных и кинетических данных затухания и разгорания флуоресценции 9,10-АКД в ДМСО установлен механизм образования дуальной флуоресценции из коротковолновой флуоресценции, который состоит в депротонировании молекулы в возбужденном состоянии с последующим высвечиванием его аниона. Полученные результаты дают полезную информацию о механизме межмолекулярного взаимодействия полярной среды с молекулой хромофора. Благодаря обнаружению дуальной флуоресценции 10-гидрокси-3,3,6,6,9-пентаметил-1,2,3,4,5,6,7,8,9,10-декагидроакридин-1,8-дион может найти практическое применение в биологии и медицине в качестве флуоресцентного зонда для тестирования полярности среды, а также в аналитической химии в качестве кислотно-щелочного индикатора.

Работа выполнена при финансовой поддержке Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований (грант № Ф20Р-340).

ЛИТЕРАТУРА

1. Пырко, А.Н. Способ получения циклических β -трикетонов / А.Н. Пырко // ЖОрХ. – 1991. – Т. 27, № 10. – С. 2237 – 2238.
2. α,β -Непределённые циклические β -трикетоны: пат. ВУ 8132 / А.Н. Пырко, С.Л. Бондарев, И.И. Калоша. – Оpubл. 30.06.2006.
3. Ляхов, А.В. Кристаллическая и молекулярная структура транс-2-(4-диметиламинобензилиденацетил)-5,5-диметилциклогексан-1,3-диона / А. В. Ляхов, С. Л. Бондарев, А. Н. Пырко // Кристаллография. – 2005. - Т. 50, № 3, с. 445–449.
4. Pyrko A.N. Synthesis and Transformations of New 1,2,3,4,5,6,7,8,9,10-Decahydroacridine-1,8-dione Derivatives / A.N. Pyrko // Russian Journal of Organic Chemistry. - 2008, Vol. 44, N. 8 - P. 1215–1224.
5. Пырко, А.Н. Синтез и использование 10-гидрокси-3,3,6,6-тетраметил-9-(4-гидрокси-3-метоксифенил)-1,2,3,4,5,6,7,8,9,10-декагидроакридин-1,8-диона в качестве индикатора кислотно-основного титрования / А.Н. Пырко // Известия вузов. Прикладная химия и биотехнология. – 2020. – Т. 10, № 4. – С. 556-563.
6. J. Catalan, C. Diaz, P. Perez, J.-L. G.dePaz, J. G. Rodriguez. A Generalized Solvent Basicity Scale: The Solvatochromism of 5-Nitroindoline and Its Homomorph 1-Methyl-5-nitroindoline Liebigs Ann. 1996. N. 11. – P. 1785–1994.
7. P. Shanmugasundaram, K. J. Prabakar, V. T. Ramakrishnan. Facile Synthesis of Electroluminescence Acridinediones by Microwave and Ultrasound J. Heterocycl. Chem. 1993. V. 30, N.9. – P. 1003–1007.
8. N. Sahiba, A. Sethiya, S. Agarwal. Acridine-1,8-diones: Synthesis and Biological Applications Chem. Sel. 2021. V.6, N.9. – P. 2210–2251.
9. J. P. Foussier, F. Morlet-Savary, J. Lalevee, C. Ley. Dyes as Photoinitiators or Photosensitizers of Polymerization Reactions Materials. 2010. V.3. P. 5130–5442.
10. J. N. Demas, G. A. Crosby. The Measurement of Photoluminescence Quantum Yields J. Chem. Phys. – 1971. – V. 75, N. 8. – P. 991–1012.