

Институт по органична химия с център по фитохимия

Българска академия на науките

Вера Венциславова Денева

Експериментални и теоретични изследвания на тавтомерни
системи на основата на азо-нафтоли и техни азометинови аналози

АВТОРЕФЕРАТ

на дисертация

за получаване на научно-образователната степен „доктор“

Научна специалност Органична химия (шифър "01.05.03")

Научен ръководител: проф. дн Л. Антонов

гр. София, 2013 г.

Дисертационният труд е обсъден и насочен за защита от колоквиума „Строеж и реакционна способност на органичните съединения и органичен синтез“ при ИОХЦФ-БАН на заседание от 25.06.13 г.

Изследванията свързани с дисертацията са извършени в Института по органична химия с Център по фитохимия при Българската Академия на Науките и Университета във Фрибург, Швейцария.и са финансирани от Фонд “Научни изследвания“ (X-1716/2007) и стипендия от Швейцарската конфедерация.

Дисертацията съдържа 86 печатни страници, 4 таблици и 34 фигури.

Цитирани са 142 литературни източника. Резултатите са отразени в 4 научни публикации, докладвани са на 8 научни форума и са забелязани 13 цитата на публикациите описани в дисертацията.

Означенията в автореферата на химични съединения, таблици и фигури, отговарят на тези в дисертацията.

Защитата на дисертационния труд ще се състои на2013 г. отч., в зала 111 „акад. Б. Куртев“ на ИОХЦФ при БАН, кв. „Гео Милев“, ул. „Акад. Г. Бончев“, бл. 9, на открито заседание на Научното жури.

Материалите по защитата са на разположение на интересуващите се в канцеларията на ИОХЦФ-БАН – стая 206, ул. „Акад. Г. Бончев“, бл. 9, София.

УВОД

Прототропната тавтомерия, дефинирана от най-ранните си откриватели като „прибавяне на протон към една част на молекулата и отнемане на протон от друга част“ [1] е един от най-важните феномени в органичната химия. Тавтомерите са „хамелеоните“ на химията, способни да се променят при смяна на външните условия и да се връщат в началното състояние при спиране на влиянието. Промяна в структурата означава и промяна на свойствата. Основата може да стане киселина и обратно или електрон акцепторна група да стане електрон донорна, както е при карбонилната и хидроксилна групи. Този процес е изключително подходящ за използване в молекулната електроника.

Молекулната електроника [2, 3, 4] е принципно различна от конвенционалната електроника в твърдо състояние. Тя позволява постигане на по-голяма гъвкавост чрез синтез на нови органични молекули или модифициране на съединения по отношение на свойствата им, отколкото при типичните неорганични електронни материали. Търсенето на индивидуални молекули, които да се използват като елементи в електрониката (молекулна електроника) продължава от десетилетия. Началото е поставено от изследванията на Aviram и Ratner върху опростено молекулно устройство, съставено от донор и акцептор разделени с метиленов мост през 1974 [5] и продължено от предложението на Aviram за молекулен спиро превключвател през 1988 [6]. От друга страна Hopfield и Green et al предлагат молекулни ключове, които да се използват като молекулни записващи устройства [7].

Комбинирането на молекулни елементи като жици, превключватели и запаметяващи устройства дава възможност за изграждане на апарати с по-сложни

функции и е логичната следваща стъпка при по-нататъшното развитие на молекулната електроника.

Цел на настоящата дисертация е да покаже принципната възможност за разработване на нови тавтомерни молекулни превключватели и оптични сензори чрез структурни модификации на 4-(фенилдиазенил)нафтаден-1-ол и структурно сходни Шифови бази, използвайки тавтомерния пренос на протон и обратимостта на тавтомерните равновесия.

Основни задачи:

1. Свързване на азотсъдържащ фрагмент към тавтомерна система на 4-(фенилдиазенил)нафтаден-1-ол чрез метиленов мост и оценяване на ефекта на разтворителите, протонирането и комплексообразуването върху тавтомерното равновесие.
2. Оценка на ефекта на заместителите в бензеновото ядро върху превключвателните свойства на разработените молекулни системи.
3. Определяне на комплексообразователната способност на синтезираните лиганди с различни метални йони.
4. Директно свързване на азотсъдържащ макроцикъл към тавтомерната система на 4-(((4-(1,4,7,10-тетраокса-13-азациклопентадекан-13-ил)фенил)имино)метил)нафтаден-1-ол и оценяване на ефекта на комплексообразуването върху тавтомерното равновесие.

РЕЗУЛТАТИ И ОБСЪЖДАНЕ

Концептуалната идея за молекулен превключвател, конструиран на базата на тавтомерен пренос на протон е показана на Схема 1.

Съгласно нея “изключено“ състояние се постига, чрез образуване на вътрешно молекулна водородна връзка, която стабилизира енолната форма. Антената е свързана чрез метиленов мост с тавтомерна система.

Взаимодействието на антената с киселинен протон или метален йон (външен стимул) води до стабилизиране на кето формата, преминавайки към “включено“ състояние.

Премахването на външния стимул възстановява изходното състояние. По този начин се постига контролирано отместване на тавтомерното равновесие.

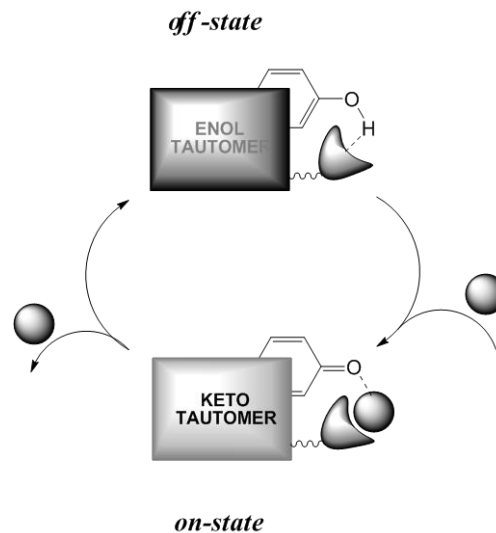


Схема 1. Концептуална идея за тавтомерен превключвател.

2.1. Принципна концепция за контролирано отместване на тавтомерното равновесие.

За проверка на концептуалната идея, първоначално се спряхме на моделни системи, притежаващи пиперидинов фрагмент, имплантиран в подвижна странична верига. За целта бяха синтезирани 2-(пиперидин-1-илметил)-4-фенилдиазенил-фенол **2.3** и 2-(пиперидин-1-илметил)-4-фенилдиазенил-нафтален-1-ол **2.4** от съответните азобагрила 4-фенилдиазенил-фенол **2.1** и 4-фенилдиазенил-нафтален-1-ол **2.2** (Схема 2.1) и бяха изследвани тавтомерните им свойства с експериментални и квантово-химични методи.

При съединение **2.1** тавтомерно равновесие практически не се наблюдава, тъй като съединението съществува единствено в енолна форма, докато в разтворите на нафтилния аналог **2.2** съществуват и двете форми като съотношението им зависи от различни външни фактори [8]. Тавтомерното равновесие при **2.2** е силно повлияно от вида на разтворителя като ефектът е строго специфичен [9]. Например, в хлороформ се стабилизира по-полярната кето форма чрез образуване на водородна връзка с кислородния атом от карбонилната група, докато в по-полярния ацетон равновесието се отмества към по-неполярната енолна форма. Въпреки това, индивидуалните тавтомери не могат да бъдат наблюдавани, тъй като тавтомерното равновесие не е напълно изтеглено към едната или другата тавтомерна форма. Тези експериментални факти се потвърждават от квантово-химичните резултати, показани на Фигури 2.1 и 2.2. Относителната стабилност^{****} на кето и енолните тавтомери бяха изчислени с ниво на

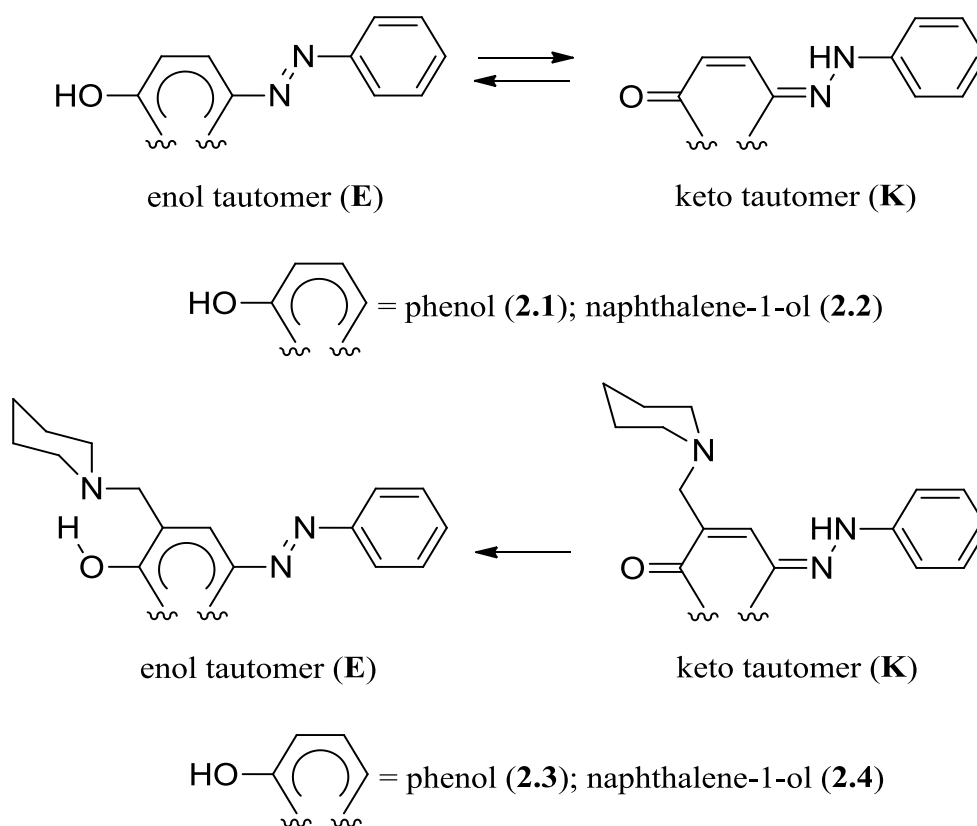
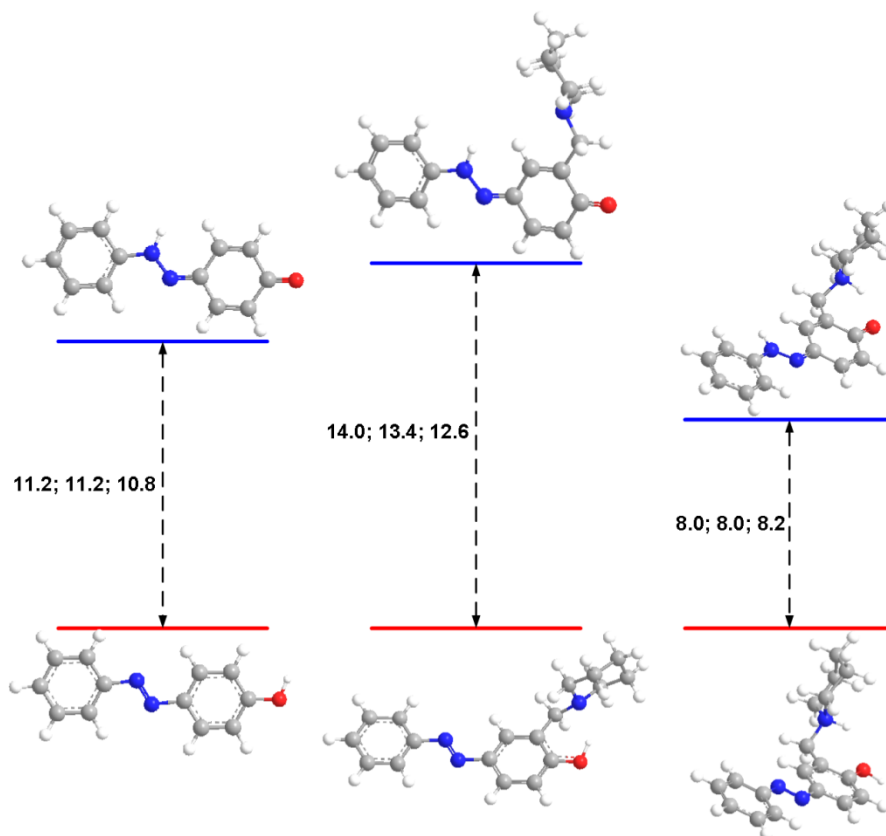
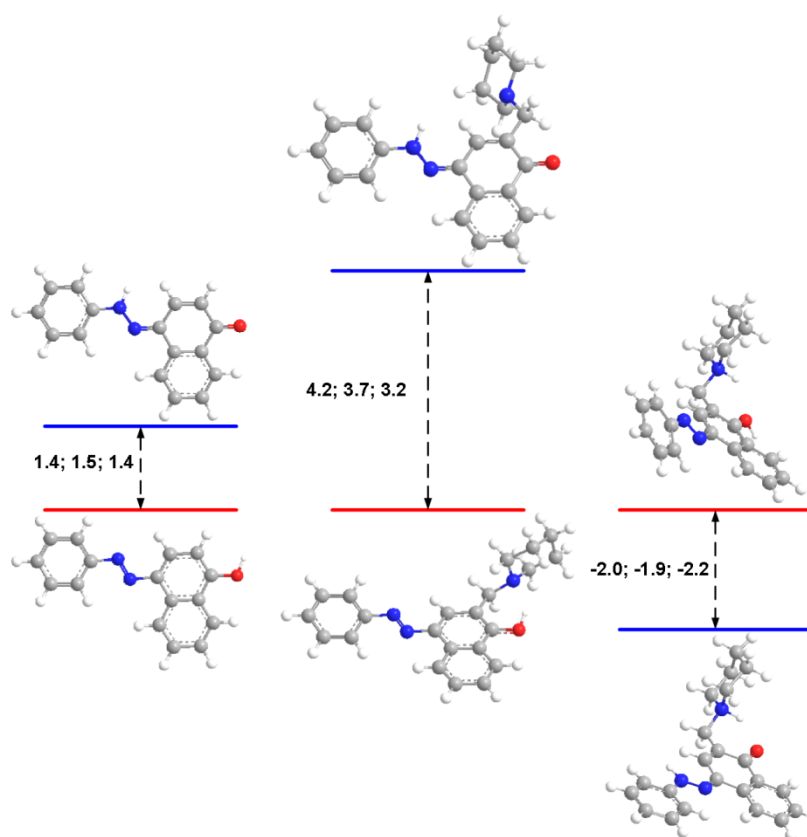


Схема 2.1. Изследвани тавтомерни равновесия.

^{****} Относителните енергии в газова фаза се определят като: $\Delta E = E_K - E_E$, $\Delta \Delta G = \Delta G_K - \Delta G_E$. Отрицателните стойности съответстват на по-стабилната кето форма и обратно (Фигура 2.1).



Фигура 2.1. Промяна на относителната енергия (HF/6-31G**) при тавтомерите на **2.1**, **2.3** и протонираната форма на **2.3** в газова фаза. Стойностите на ΔE , $\Delta E+ZPE$ и $\Delta\Delta G$ са представени в ккал/мол.

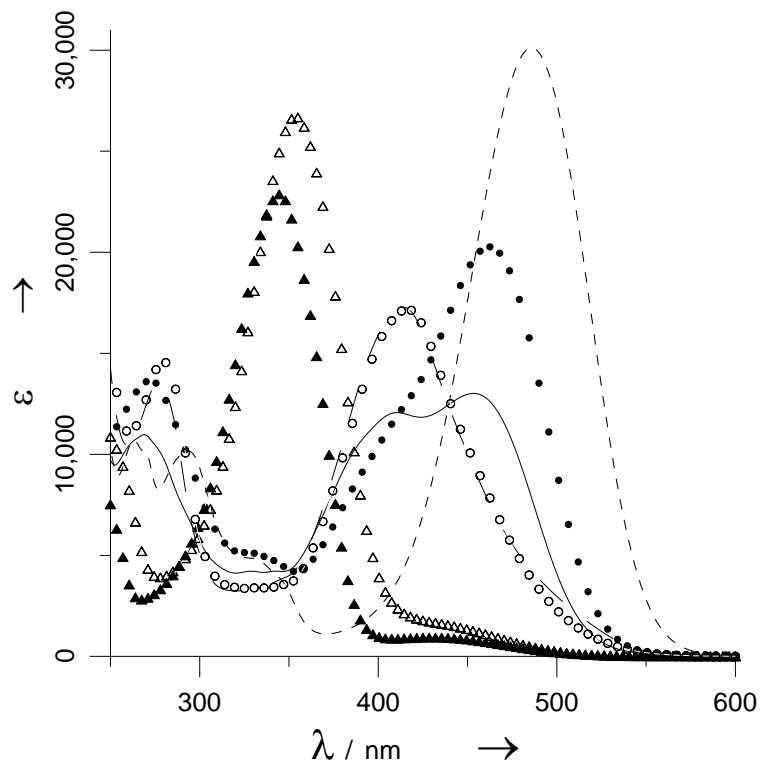


Фигура 2.2. Промяна на относителната енергия (HF/6-31G**) при тавтомерите на **2.2**, **2.4** и протонираната форма на **2.4** в газова фаза. Стойностите на ΔE , $\Delta E+ZPE$ и $\Delta\Delta G$ са представени в ккал/мол.

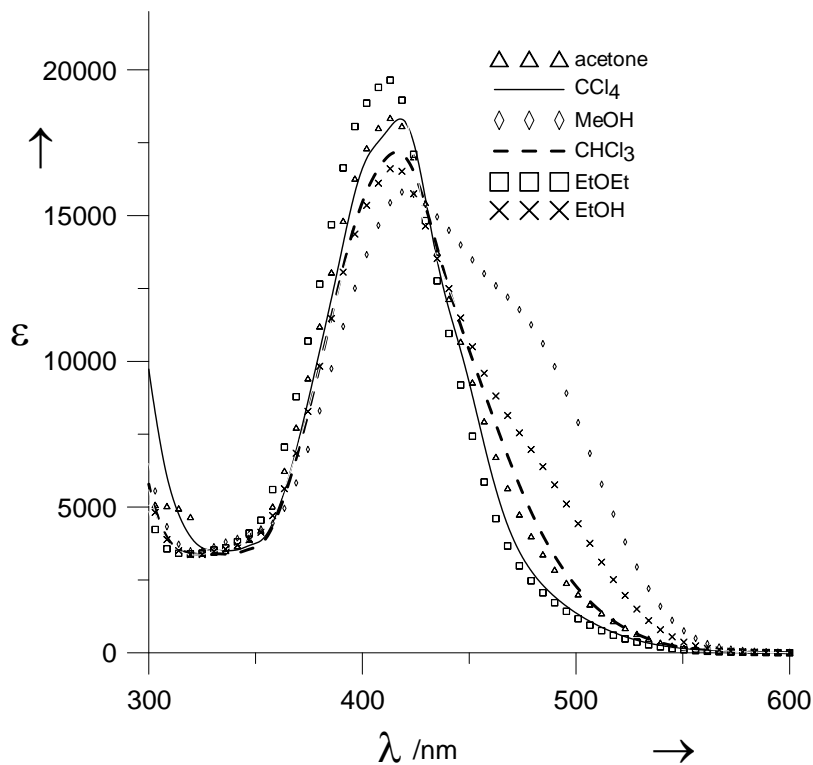
теория HF/6-31G**, която дава добри резултати при този тип съединения [10]. Енергетичната разлика при 2.1 е голяма, което отговаря на отсъствието на кето тавтомер, докато при 2.2 по-малката енергетична разлика обяснява наличието и на двете форми в разтвор (Фигура 2.2).

Както се вижда, добавянето на пиперидинов остатък (т.нар. антена) при съединения 2.3 и 2.4, отмества тавтомерното равновесие към съответната енолна форма, поради образуване на вътрешномолекулна водородна връзка с пиперидиновия азотен атом.

Абсорбционните спектри в различни разтворители (Фигура 2.3 и и 2.4) и изчислените тавтомерни константи (Таблица 2.1), напълно



Фигура 2.3. Абсорбционни спектри на 2.1, 2.2, 2.3 и 2.4 в различни разтворители: 2.1 (▲▲▲) и 2.3 (ΔΔΔ) в ацетонитрил, 2.2 в ацетонитрил (—) и хлороформ (●●●), 2.4 в ацетонитрил (---) и хлороформ (○○○), 2.4H⁺ в ацетонитрил (- - -).



Фигура 2.4. Абсорбционни спектри на 2.4 в различни разтворители.

съответстват на квантово-химичните пресмятания (Фигури 2.1 и 2.2).

Таблица 2.1. Тавтомерни константи ($K_T = [K]/[E]$)^[a] на **2.2** и **2.4** в избрани разтворители при стайна температура.

	I ^[a]	II	III	IV	V	VI
2.2	0.09	1.34	0.37	0.20	0.49	0.57
	(1.41) ^[б]	(-0.16)	(0.57)	(0.94)	(0.41)	(0.32)
2.4	<0.005	0.08	0.04	0.17	0.43	0.08
	(>3)	(1.48)	(1.89)	(1.03)	(0.49)	(1.48)

[a] разтворители (диелектрична константа): I – циклохексан (2.02), II – хлороформ (4.90), III – ацетон (20.7), IV – абс. етанол (24.5), V – метанол (32.6), VI – ацетонитрил (36.6). [б] изчислени ΔG стойности в ккал/мол.

Данните представени в Таблица 2.1 ясно показват, че в ацетон, хлороформ и ацетонитрил, съединение **2.2** съществува като тавтомерна смес, докато съединение **2.4** е изцяло в енолната си форма. В разтворители със съизмерими електрон донорни и електрон акцепторни свойства (напр. алкохоли или вода) кето формата присъства в еднаква степен при **2.2** и **2.4**.

От резултатите представени на Фигура 2.2 беше направен изводът, че

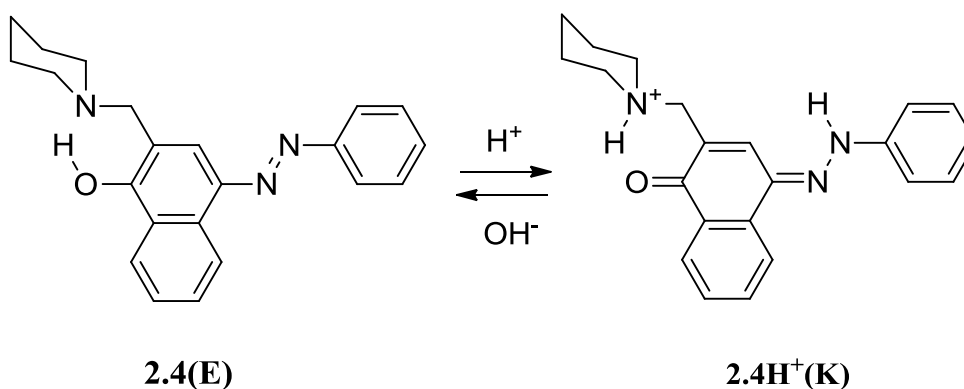


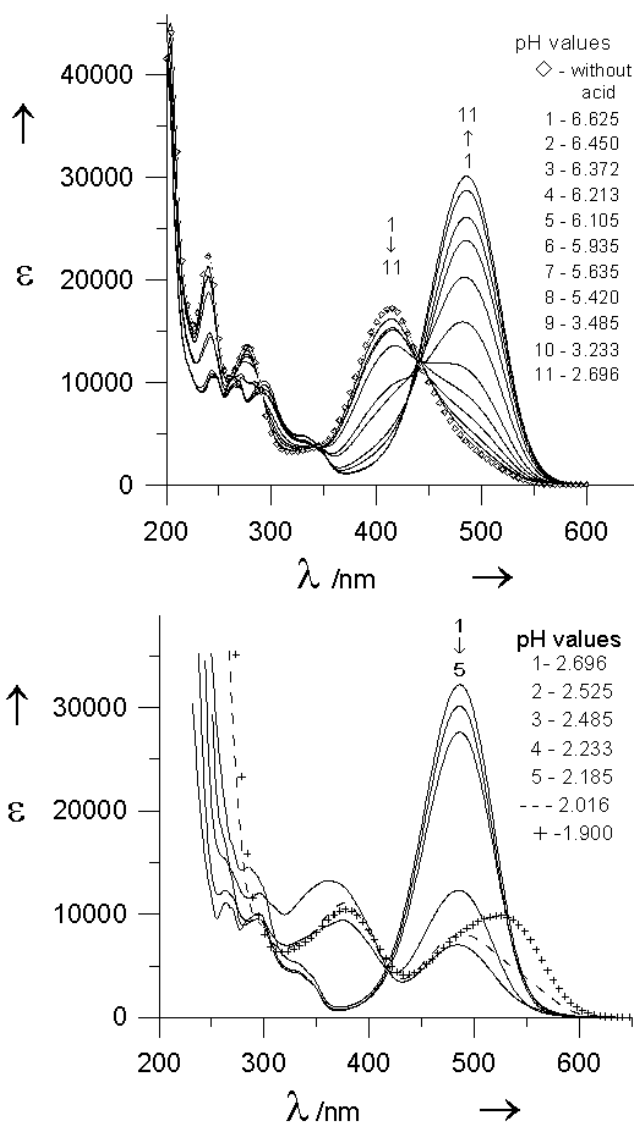
Схема 2.2. Протониране на **2.4** в AcCN.

протонирането на азотния атом в пиперидиновия остатък (Схема 2.2), е подходящ

метод за контролирано “превключване“ на тавтомерното равновесие от чиста енолна към чиста кето форма. Вижда се, че относителната енергия се променя от 4.2 ккал/мол при непротонираното до -2.0 ккал/мол при протонираното съединение, което означава, че кето формата се стабилизира чрез образуване на водородна връзка между протонирания азотен атом от пиперидиновия пръстен и кислородния атом от карбонилната група.

От абсорбционните спектри на **2.4** и **2.4H⁺** в ацетонитрил, показани на Фигура 2.5 (горе) се вижда, че

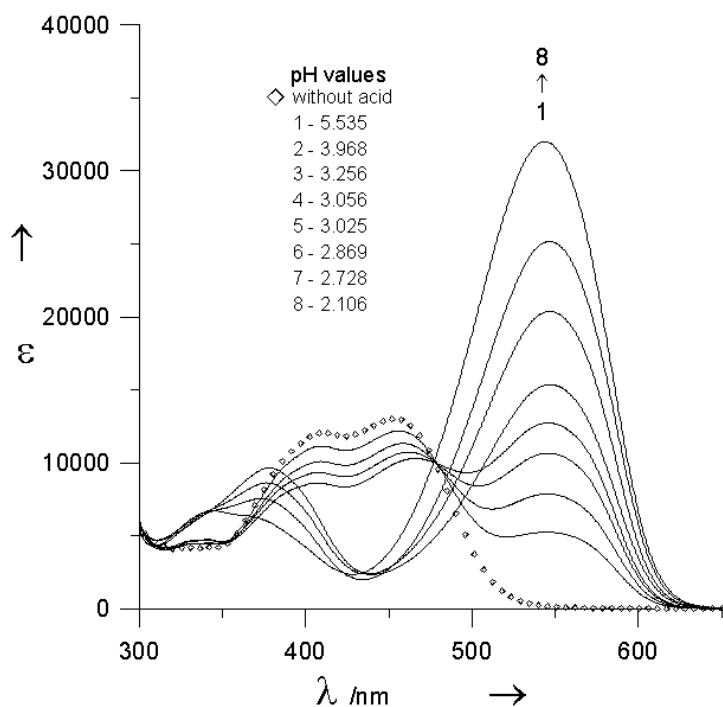
равновесието наистина се отмества от енолната към кето формата. Спрегнатата киселина **2.4H⁺** ($pK_a = 5.9 \pm 0.1$), притежава абсорбционна ивица при 480 нм с удвоена моларна абсорбируемост, в сравнение с ивицата на **2.4**. По-нататъшното добавяне на киселина ($pH < 3$) води до протониране на тавтомерния фрагмент, при което се наблюдава нов максимум при 540 нм (Фигура 2.5 - долу). Това се потвърждава от същата ивица, регистрирана при добавяне на киселина към разтвор на съединение **2.2** (Фигура 2.6).



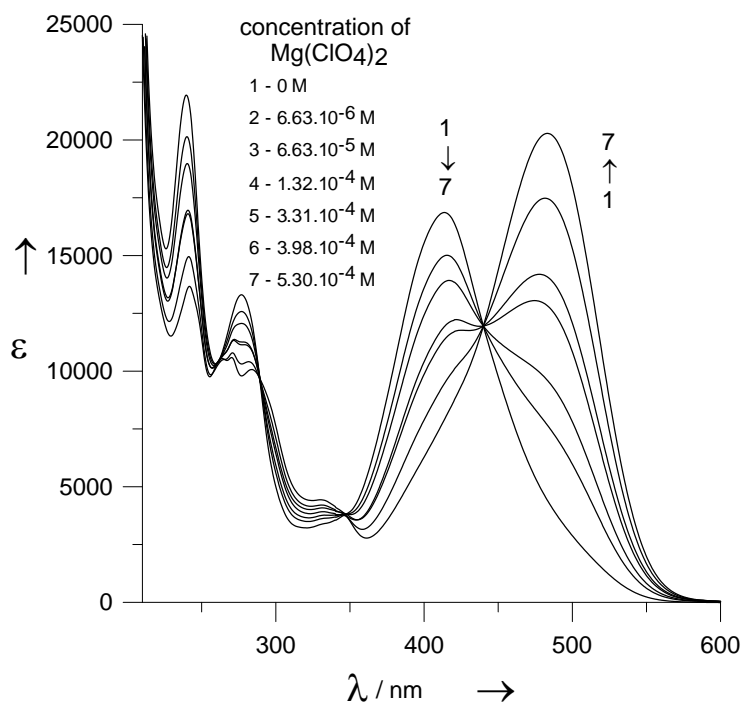
Фигура 2.5. Протониране на **2.4** в AcCN с добавяне на H₂SO₄.

Абсорбционните спектри на **2.4** и **2.4H⁺** в ацетонитрил са почти идентични с тези на чистите енолна и кето форми на **2.2**, определени с хемометричната процедура в етанол [11]. Абсорбционните максимуми на **2.2E** и **2.2K**, съответно при 407 нм ($\epsilon = 15500 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) и 480 нм ($\epsilon = 34400 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$), отговарят на спектралните максимуми на **2.4** ($\lambda_{\text{max}} = 413 \text{ нм}$, $\epsilon = 15600 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) и **2.4H⁺** ($\lambda_{\text{max}} = 486 \text{ нм}$, $\epsilon = 31400 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) в ацетонитрил. Тези резултати превръщат **2.4** в подходящо тавтомерно устройство, при което е възможно контролирано отместване (“превключване“) на тавтомерното равновесие чрез добавяне на киселина/основа.

Спектрофотометрично беше изследвано и комплексообразуването на **2.4** с алкални и алкалоземни метални перхлорати (Фигура 2.7). Съответните стабилитетни константи на комплексите представени в Таблица 2.2 са сравнително ниски и се вижда, че комплексообразуващата способност рязко намалява с увеличаване на йонния радиус на метала.



Фигура 2.6. Протониране на **2.2** в AcCN с добавяне на H₂SO₄.



Фигура 2.7. Типично спектрофотометрично титруване на **2.4** с Mg(ClO₄)₂ в сух ацетонитрил.

Таблица 2.2. Стабилитетни константи ($\log\beta$) на комплексите^[a] на **2.4** с алкални и алкалоземни метални йони (като перхлорати) в сух ацетонитрил.

	Li ⁺	Na ⁺	K ⁺	Be ²⁺ ^[б]	Mg ²⁺	Ca ²⁺
2.4	0.63 ±0.08	~-0.5	-	2.30 ±0.03	3.43 ±0.13 ^[в]	~1.0±

[a] изчислени с използване на спектрите на **2.4** и **2.4H⁺** за сравнение. [б] като сулфат в смес AcCN/H₂O в съотношение 1:1. [в] няма комплекс в съотношение AcCN:H₂O = 1:1.

От спектрална гледна точка (Фигура 2.7), образуването на комплекс е съпроводено с появата на ивица при 486 nm, на същото място, където абсорбира и протонираната форма **2.4H⁺**, и изчезване на ивицата на енолната форма при 413 nm. Поради ниската растворимост на BeSO₄ в сух AcCN, използван поради неналичността на перхлорат, беше невъзможно да се изчисли стабилитетната константа, но беше наблюдавано образуване на комплекс в смес ацетонитрил/вода в съотношение 1:1, подсказващо потенциално голяма стабилитетна константа в AcCN. Ивица за комплекс не беше наблюдаван в същото съотношение ацетонитрил/вода с използване на Mg(ClO₄)₂ до pMe стойност 1.5.

Механизмът на протонен пренос е описан подробно в предишната глава. На тази база успяхме да направим сравнителни изследвания на съединения **2.1**, **2.2**, **2.3** и **2.4**. Въвеждането на подвижен пиперидинов фрагмент, подпомага протонния пренос, като повишава стойността на K_{II}

= $k_2 + k_3$ (Таблица 2.3 и Схема 2.3). Предполага се, че азотният атом от пиперидиновия пръстен, изпълнява ролята на т.нар. “протонен кран“, описан при 7-хидрокси-8-(N-морфолинометил)хинолин **1.23** [12].

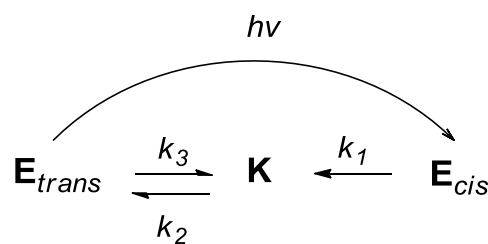


Схема 2.3. Кинетична схема на релаксацията в излишък от E_{cis} , получена чрез импулсна фотолиза.

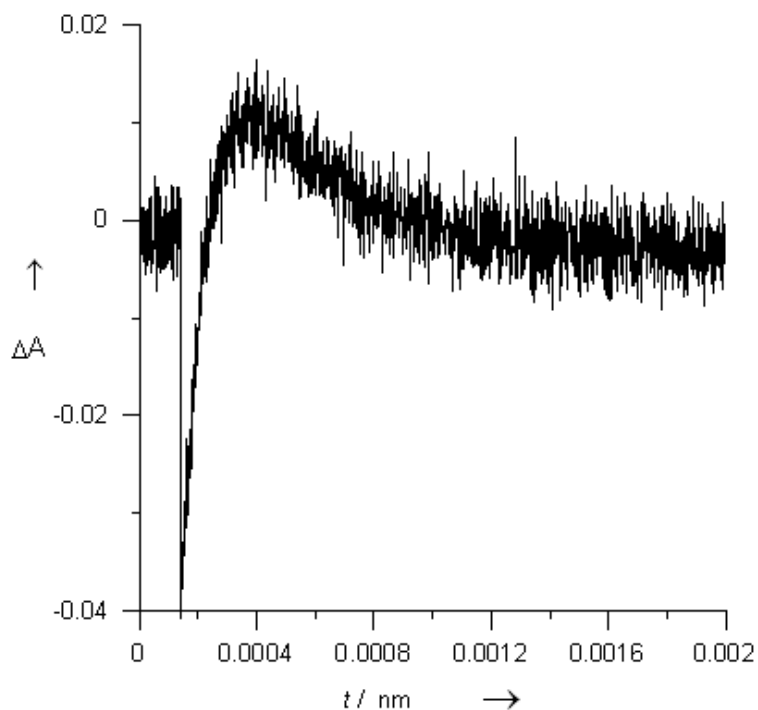
Таблица 2.3. Скоростни константи на съединения **2.1**, **2.2**, **2.3** и **2.4** в метанол.

Съединение	$k_I / \text{сек}^{-1}$	$k_{II} / \text{сек}^{-1}$	$\lambda_{\text{абс}} / \text{нм}$
2.1	$2.78 \pm 0.04 \times 10^2$	$2.00 \pm 0.07 \times 10^2$	500
2.2	[a]	$2.40 \pm 0.02 \times 10^0$	425
2.3	[a]	$3.62 \pm 0.05 \times 10^2$	425
2.4	$1.12 \pm 0.04 \times 10^4$	$3.21 \pm 0.15 \times 10^5$	500

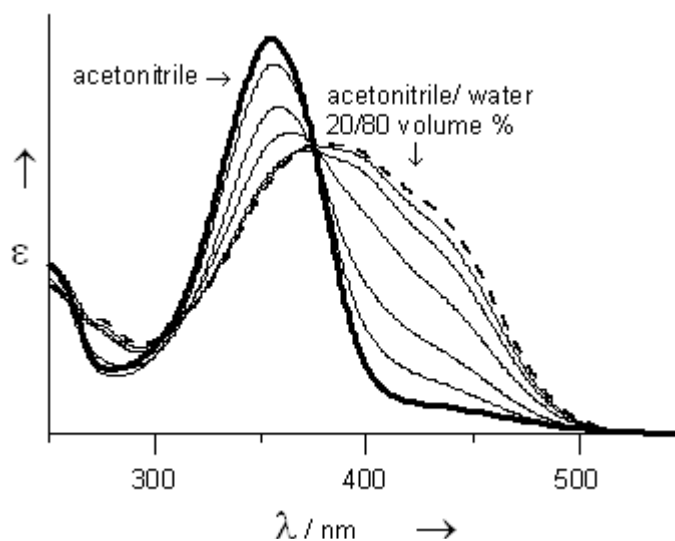
[a] прекалено бърз процес, за да бъде измерен с наличната апаратура.

Типичната кинетична крива на съединение **2.4** в метанол е показана на Фигура 2.8. В началото протича бърз процес на акумулиране на кето тавтомера, последван от по-бавен процес на връщане към равновесно положение. Улесненият протонен пренос, се доказва и при отместването на тавтомерното равновесие при **2.3** с добавяне на вода (Фигура 2.9), което не може да се постигне при съединение **2.1**.

Чрез добавяне на подвижен пиперидинов фрагмент към съединение **2.2**, успяхме да демонстрираме концепцията за



Фигура 2.8. Времева зависимост при кратковременна абсорбционна спектроскопия на разтвор на съединение **2.4** в метанол при 500 нм.

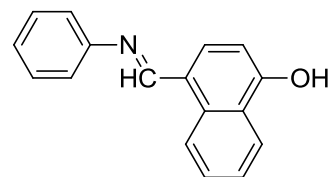


Фигура 2.9. Постепенно добавяне на вода към разтвор на **2.3** в AcN: от 0% вода към 80% вода.

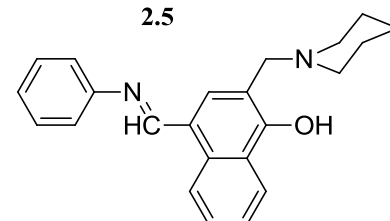
успешно работещ тавтомерен превключвател, при който чрез протониране или комплексообразване е възможно контролирано отместване на тавтомерното равновесие в различни разтворители.

2.2. Контролирано отместване на тавтомерното равновесие при 4-((фенилимино)метил)нафтален-1-ол.

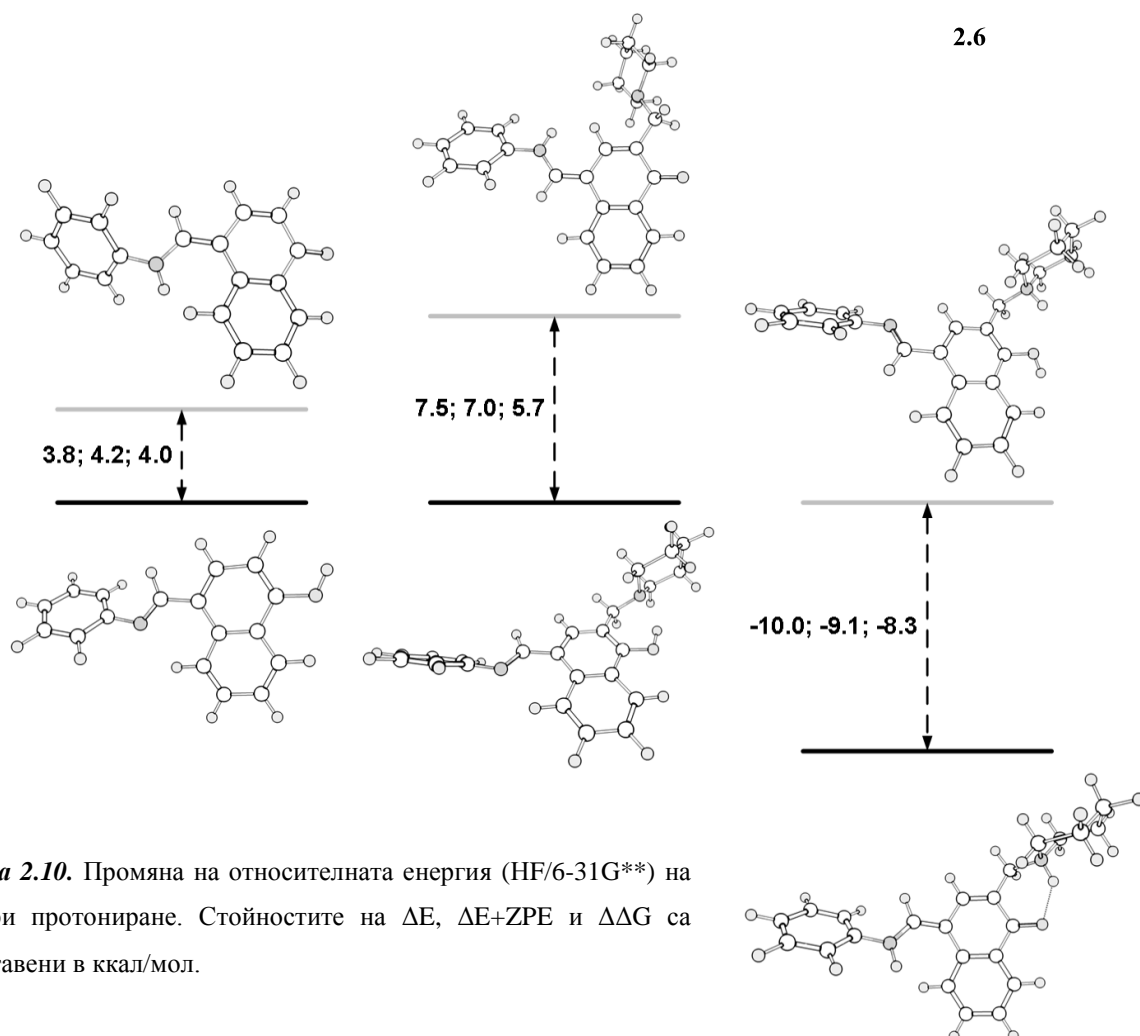
Позовавайки се на резултатите описани до сега, решихме да изследваме и аналога на азабагрилото **2.4** - 4-((фенилимино)метил)нафтален-1-ол **2.6**, като очаквахме промяна не само в абсорбционните спектри, но и регистриране на флуоресценция, тъй като кето формите на



2.5



2.6



Фигура 2.10. Промяна на относителната енергия (HF/6-31G**) на **2.6** при протониране. Стойностите на ΔE , $\Delta E+ZPE$ и $\Delta \Delta G$ са представени в ккал/мол.

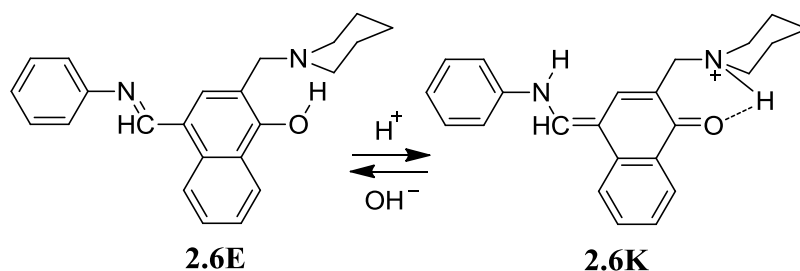
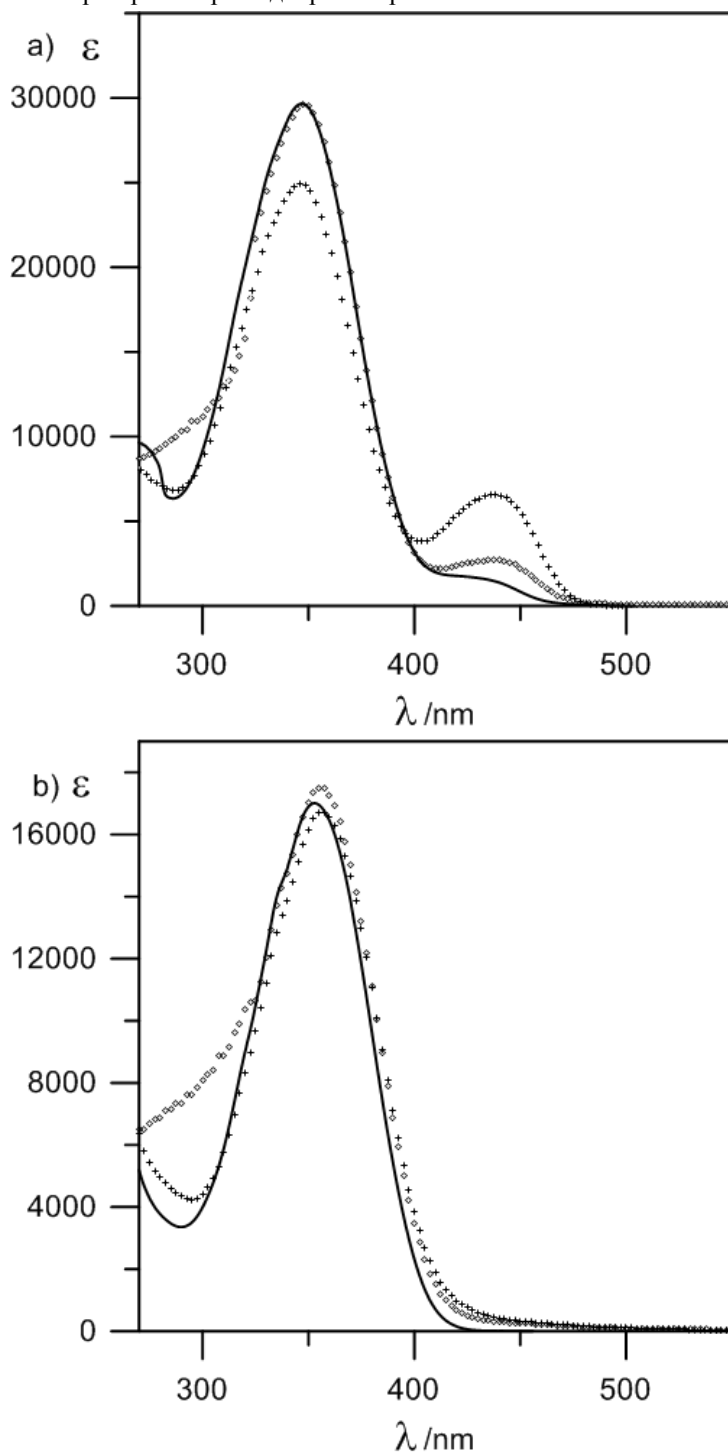


Схема 2.4. Тавтомерно равновесие на **2.6** при протониране/депротониране.

Шифовите бази проявяват флуоресцентни свойства, което е фундаментално невъзможно при азобагрилата.

Квантово-химичните пресмятания, показани на Фигура 2.10, обясняват очакваното „превключване“ на тавтомерното равновесие при **2.6** при протониране/депротониране (схема 2.4). Ясно се вижда, че в сравнение с **2.5**, пиперидиновия остатък, стабилизира енолната форма **2.6E**, което се постига чрез образуване на вътрешномолекулна водородна връзка $\text{OH}^- \cdots \text{N}_{\text{пиперидин}}$. Протонирането на азотния атом предизвиква образуване на нова водородна връзка $\text{C}=\text{O}^- \cdots \text{HN}^+_{\text{пиперидин}}$, която отмества равновесието към кето формата **2.6K**.

Теоретичните резултати се подкрепят от абсорбционните спектри на **2.5** и **2.6** показани на Фигура 2.11. На

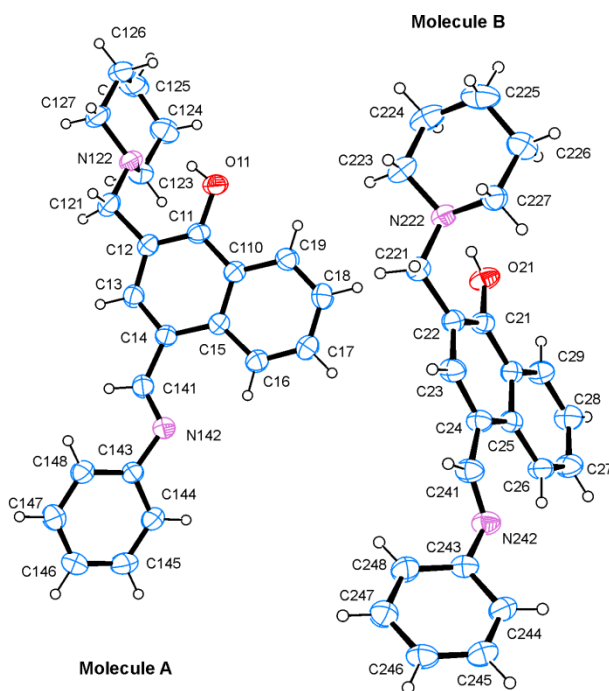


Фигура 2.11. Абсорбционни спектри на **2.5** (а) и **2.6** (б) в различни разтворители - циклохексан и толуен (линия), ацетонитрил (кръстчета) и ацетон (ромбчета).

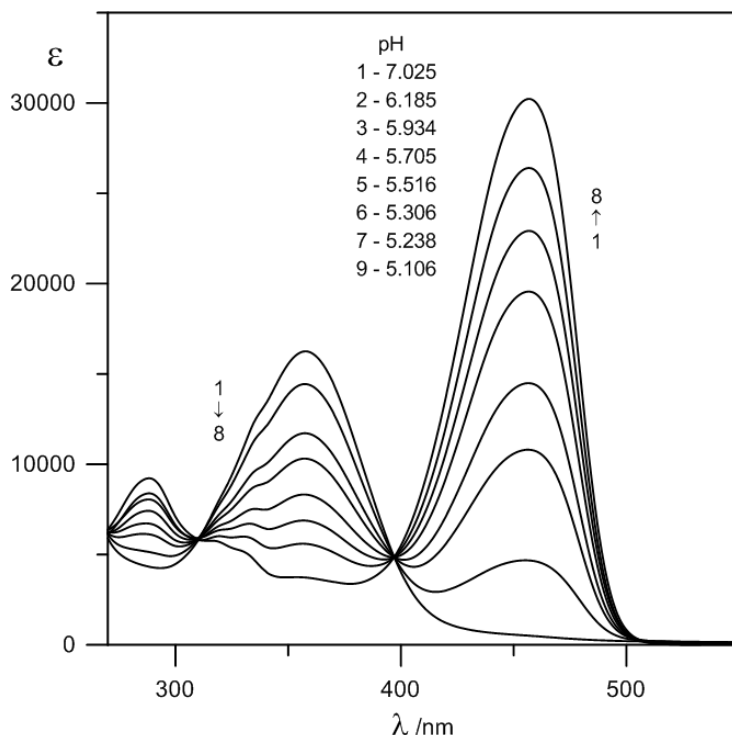
Фигура 2.11а и двете тавтомерни форми на **2.5** се виждат ясно; енолната при ~ 350 нм и кето формата при ~ 440 нм. Вторият максимум е резултат от тенденцията за образуване на димери на кето формата в разтвор [13]. При **2.6** само енолната форма присъства в разтвор (Фигура 2.11b), което потвърждава теоретичния модел показан на Фигура 2.10. В този случай, както и при **2.2**, изключение са само алкохолите, най-вероятно поради способността им да разкъсат връзката $\text{OH}^- - \text{N}_{\text{пиперидин}}$ и да образуват стабилни мостови солвати.

Енолната форма на **2.6** в твърдо състояние е потвърдена с монокристална дифрактометрия (Фигура 2.12). Отново се вижда, че енолният тавтомер се стабилизира от вътрешномолекулярна водородна връзка $\text{O11} - \text{H} - \text{N122}$ и $\text{O21} - \text{H} - \text{N222}$.

Протонирането на пиперидиновия азотен атом е подходящо средство за отместване на тавтомерното равновесие от чиста енолна към чиста кето форма, както беше показано на Фигура 2.10 и Схема 2.4. Както се вижда от Фигура 2.13,



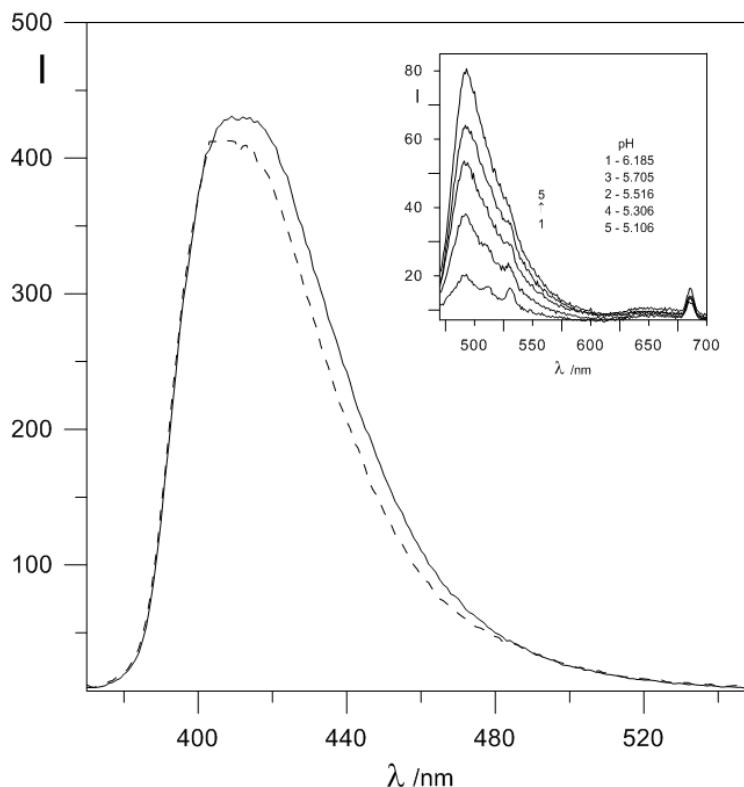
Фигура 2.12. Рентгено-структурен анализ на **2.6**.



Фигура 2.13 Протониране на **2.6** в ацетонитрил.

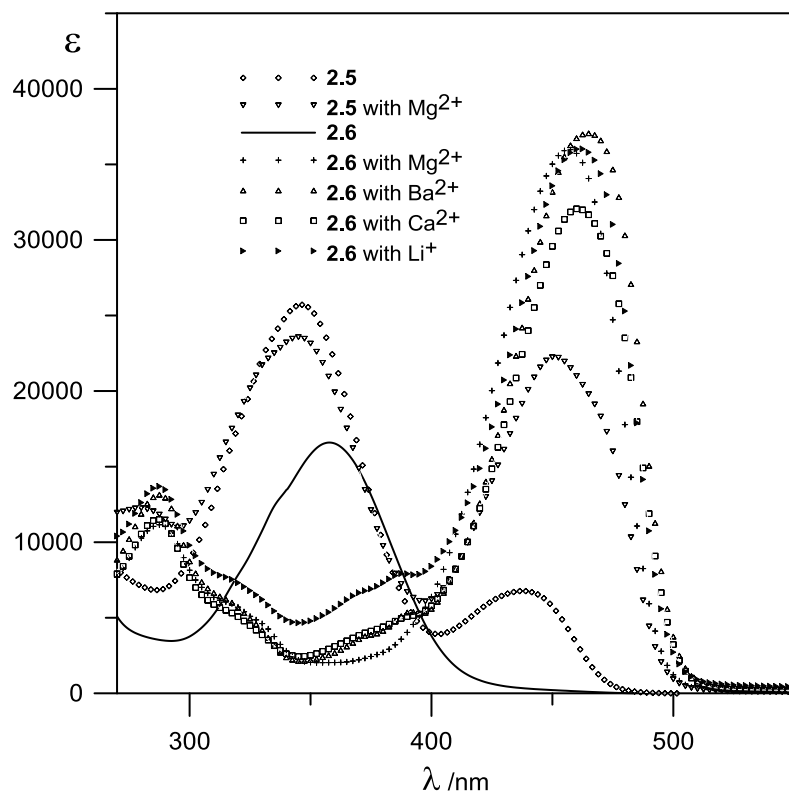
протонирането се извършва лесно ($pK_a = 5.5 \pm 0.3$) и води до намаление на интензитета на ивицата на енолната форма при 340 нм и до поява на интензивната ивица на кето тавтомера при 540 нм. Този преход е контролиран и обратим, позволявайки да се определи съотношението на тавтомерите във всеки един момент от протонирането.

При възбуждане в неутрална среда в максимума на енолната форма, съединение **2.6** излъчва при 410 нм. Същото се наблюдава и при възбуждане на **2.5** при същите условия. Стоксовото отместване е около 4000 cm^{-1} , твърде малко за да се дължи на протонен пренос във възбудено състояние, както е при Шифови бази, притежаващи вътрешномолекулни водородни връзки [14]. Както се вижда от Фигура 2.14, при протониране ивицата се изостря и леко се отмества късовълново като едновременно се появява и нискоинтензивна ивица при 500 нм, която се увеличава пропорционално с повишаване на концентрацията на киселината. Очевидно, тя принадлежи на кето формата, защото ясно се вижда и при възбуждане при 460 нм. Това е още едно доказателство, че протонирането на **2.6**, предизвиква отместване на тавтомерното равновесие, което води до появата на нов емисионен максимум на кето тавтомера.



Фигура 2.14. Емисионни спектри при протониране на **2.6** в сух ацетонитрил при възбуждане при 360 нм (права линия $pH = 6.185$ и пунктир $pH = 5.705$) и вътре при възбуждане при 460 нм.

Според изследванията на Herzfeld и Nagy [15], добавянето CaCl_2 в абсолютен етанол води до промяна в положението на тавтомерното равновесие при някои Шифови бази, осигурявайки още един начин за контролирането му. Въпреки опитите им да открият на какво точно се дължи този ефект, засега този феномен остава загадка. Изследваната от нас Шифова база се оказва, че също проявява този ефект при добавяне на различни алкални и алкалоземни перхлорати. Както се вижда от Фигура 2.15 добавянето на сол



Фигура 2.15. Абсорбционни спектри на **2.5** и **2.6** в сух ацетонитрил с максимално добавяне на $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2 - \text{pMe} = 0.15$, $\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2 - \text{pMe} = 0.09$, $\text{Ca}(\text{ClO}_4)_2 - \text{pMe} = 0.15$, $\text{LiClO}_4 - \text{pMe} = 0.15$.

в ацетонитрил води до еднакъв ефект при **2.5** и **2.6**. Очевидно солта не образува комплекси чрез използване на кухината, образувана от пиперидиновия фрагмент с $\text{C}-\text{OH}/\text{C}=\text{O}$ групата, както се наблюдава при **2.4**, защото е налице същата спектрална промяна в интензивностите на енолната (намаление) и кето (увеличение) форма, независимо от структурата на съединението, концентрацията и вида на добавяната сол. Допълнително, за разлика от съединение **2.4** не се наблюдават промени в положението на дълговълновата ивица в зависимост от вида на метала. Тези факти са указание, че спектралните промени не са в резултат на образуване на комплекс.

Според нас този процес не може да се дължи и на депротониране на Шифовата база, защото спектърът на депротонираното съединение притежава интензивна ивица при 550 nm. Може да се каже, че процесът не се дължи на дисоциация на солта, защото

добавянето на метална сол води до по-голяма промяна в тавтомерното равновесие в разтворители, при които тази дисоциация е слаба. Във вода или разтворители съдържащи значително количество вода, този ефект не се наблюдава. Следователно само недисоциираните йонни съединения засилват ефекта на разтворителя, като спомагат за стабилизирането на кето формата, но точният механизъм остава неясен.

2.3. Контролирано отместване на тавтомерното равновесие чрез добавяне на метални йони (тавтомерен коронен етер).

Досегашните резултати насочиха изследванията в посока модифициране на системата домакин-гост, чрез замяна на пиперидиновия фрагмент с аза-коронен етер с цел подобряване на комплексообразуващата способност.

Като първи обект бе получен 2-((1,4,7,10-тетраокса-13-азациклопентадекан-13-ил)метил)-4-(фенилдиазенил)нафтален-1-ол **2.7** (Схема 2.5) и бяха изследвани тавтомерните му предпочитания и комплексообразуващи свойства. Доколкото ни е известно, това е първият пример за оптичен сензор, притежаващ т.нар. активна странична ръка (от англ. side arm), предизвикващ значителен батохромен и хиперхромен ефект при протониране и комплексообразуване. Както беше описано в предишната глава, тавтомерното равновесие при съединение **2.2**, може да се отмести към енолната или кето форма с промяна на полярността на разтворителя, но чистите

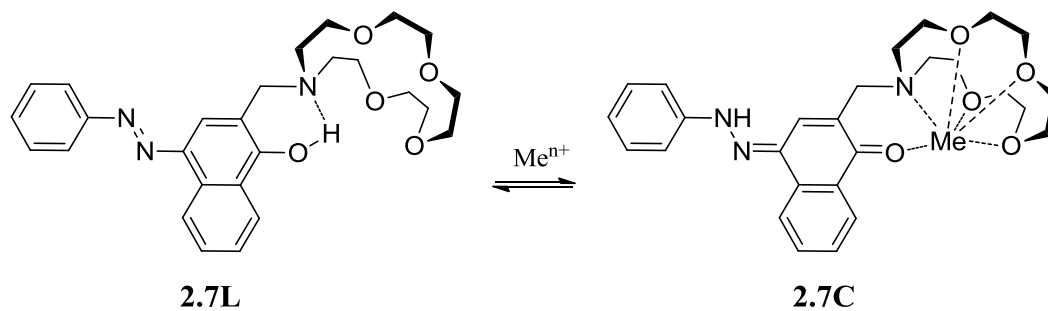
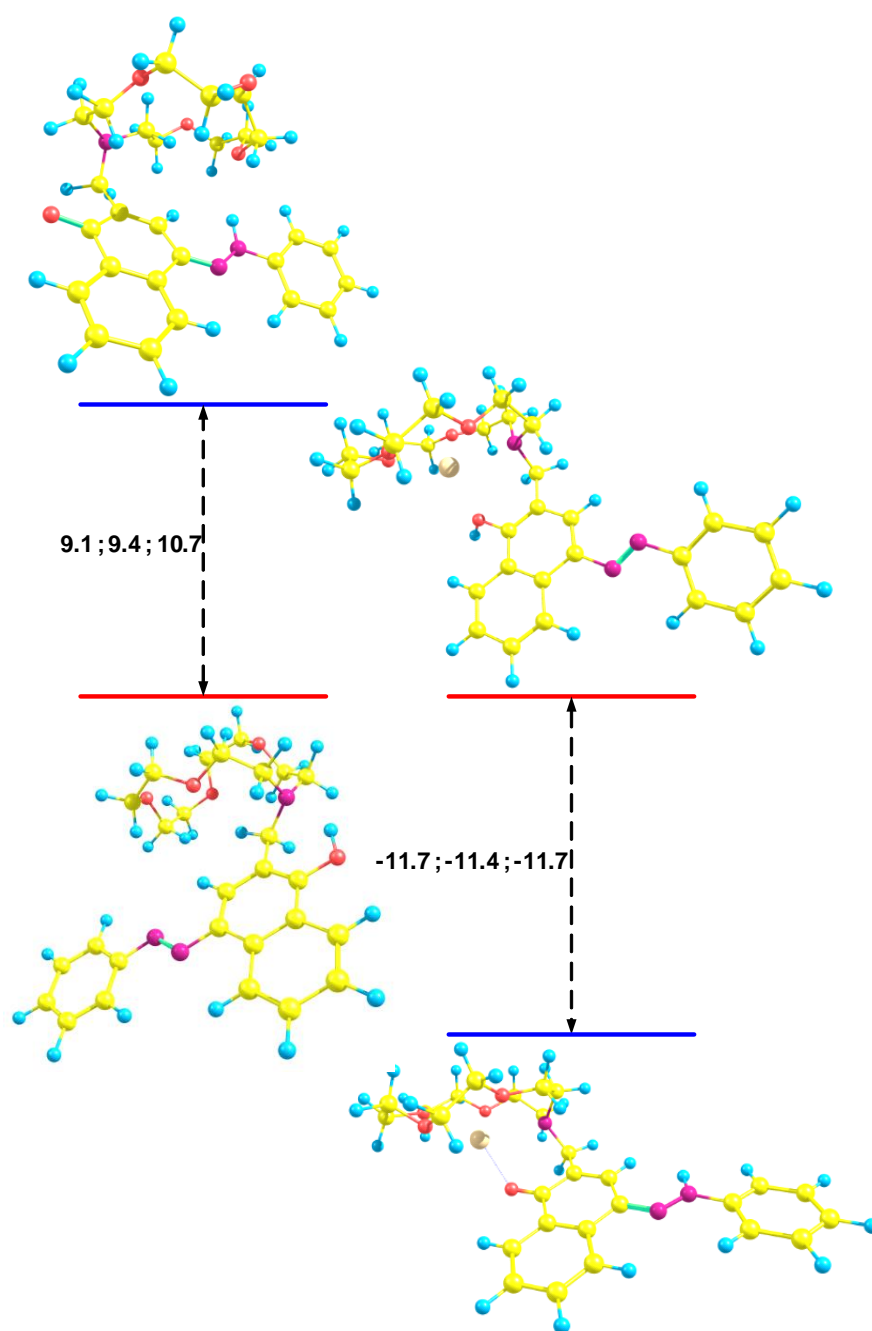


Схема 2.5. Комплексообразуване при съединение **2.7**.

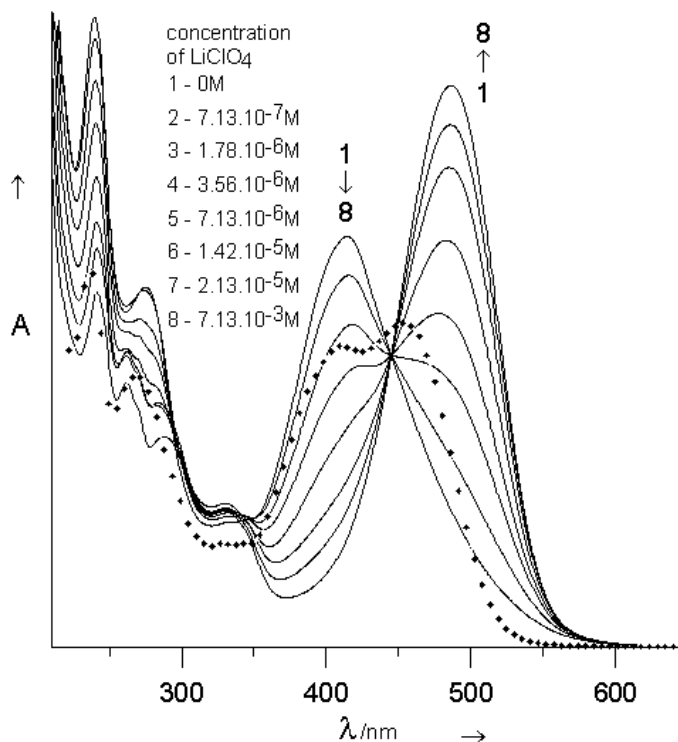
форми не могат да се наблюдават в разтвор при никакви условия, заради енергетичната разлика от 1.5 ккал/мол (Фигура 2.2). Според квантово-химичните изчисления (Фигура 2.16), въвеждането в молекулата на фрагмент от аза-коронен етер тип, ще доведе до стабилизиране на енолната форма чрез образуване на водородна връзка между хидроксилната група от тавтомерния елемент и азотния атом от макроцикъла.



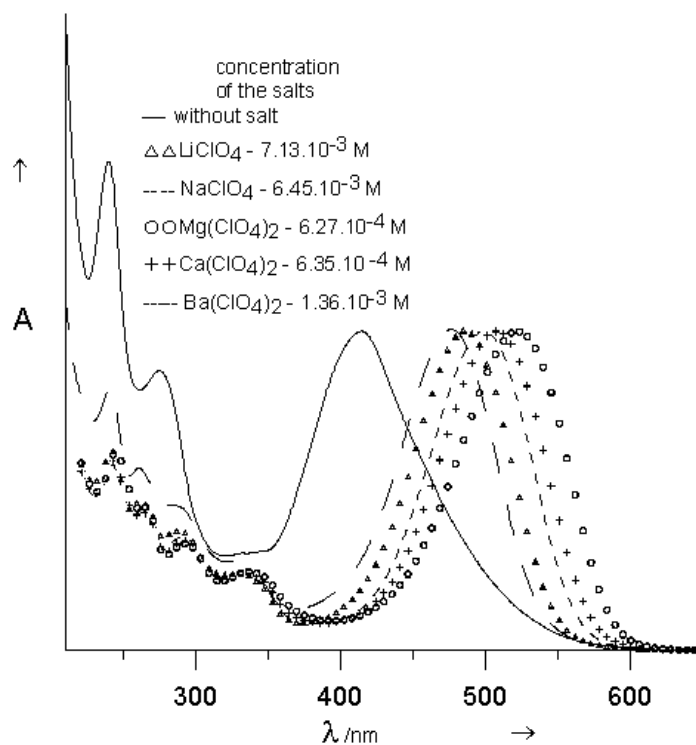
Фигура 2.16. Промяна на относителната енергия (HF/6-31G**) при тавтомерите на **2.7**. Стойностите на ΔE , $\Delta E+ZPE$ и $\Delta \Delta G$ са представени в ккал/мол.

Комплексообразването напълно би отместило тавтомерното равновесие към кето формата, тъй като металните йони взаимодействат по-силно с карбонилната група на кето формата, отколкото с хидроксилната група на енолната форма. Сравнението на

абсорбционните спектри на съединения **2.2** и **2.7** (Фигура 2.17), показват че тавтомерното равновесие при **2.7** е напълно отместено към енолната форма с абсорбционен максимум при 410 нм, докато при **2.2** тавтомерното равновесие е изключително зависимо от вида на разтворителя и в разтвор винаги се наблюдават две ивици (при 410 нм за енолната форма и при 480 нм за кето формата). На Фигура 2.17 са показани абсорбционните спектри на съединение **2.7** в сух ацетонитрил и с добавяне на LiClO_4 . Ясно се вижда, че в резултат на комплексообразването, тавтомерното равновесие се е отместило към кето формата, което е съпроводено със значително батохромно отместване (71 нм) и повишена интензивност на максимума при 486 нм. Следователно, новият лиганд



Фигура 2.17. Спектрофотометрично титруване на **2.7** с постепенно увеличаване на концентрацията на LiClO_4 в сух ацетонитрил; за сравнение е представен и спектъра на **2.2** (****).

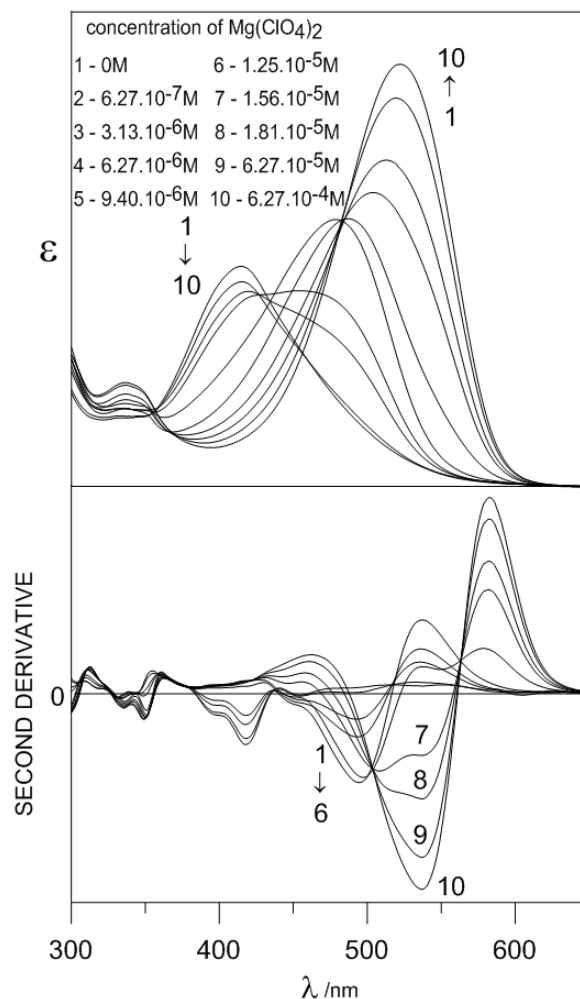


Фигура 2.18. Нормализирани абсорбционни спектри на **2.7** (—) в сух ацетонитрил и крайните комплекси с някои алкални и алкалоземни метални йони.

използва преноса на тавтомерен протон за преобразуване на сигнала.

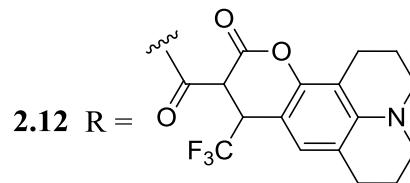
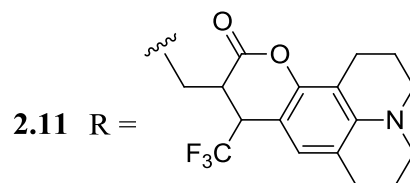
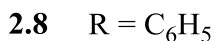
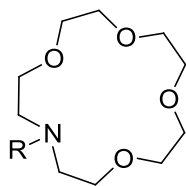
Комплексообразователната способност на съединение **2.7** с някои алкални и алкалоземни метални йони и нормализираните крайни комплекси с максимална добавка на съответната сол (в зависимост от максималната разтворимост в сух ацетонитрил) са показани на Фигура 2.18. Наблюдават се различни спектрални промени в зависимост от вида на прибавяната сол. При добавяне на LiClO_4 и NaClO_4 , предположихме образуване на комплекс в съотношение метал:лиганд = 1:1, поради повишаване на един единствен абсорбционен максимум (Фигура 2.17), съответстващ на отместване на тавтомерното равновесие към кето формата.

При добавяне на $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$ и $\text{Ca}(\text{ClO}_4)_2$, първоначално се наблюдава ивицата на комплекса в съотношение 1:1 (Фигура 2.19). При последващо добавяне на метална сол, се появява втора още по-дълговълново отместена ивица, съответстваща на образуване на комплекс в съотношение 2:2. При добавка на $\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2$, се наблюдава директно образуване на комплекс 2:2. При тези условия беше невъзможно да се изчислят стабилитетните константи на комплексите с калций, магнезий и барий в съотношение 1:1.



Фигура 2.19. Абсорбционни спектри на **2.7** в сух АсN с постепенно увеличаване на концентрацията на $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$ (горе) и съответните втори производни (долу).

Интересно е да се отбележи фактът, че при всички използвани соли (с изключение на $\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2$), тавтомерното равновесие се отмества към кето формата,



което се изразява в спектрално отместване с около 70 нм. Това означава, че металният йон взаимодейства с карбонилната група и стабилизира **2.7К** формата. По-нататъшното прибавяне на метален йон предизвиква формиране на комплекс 2:2. В случая на Na^+ това става при много голям излишък на металната сол, а при прибавяне на Li^+ никога не се наблюдава.

Изчислените стабилитетни константи и максималните спектрални отмествания на съответните комплекси са представени в Таблица 2.4. Както се вижда, комплексообразуването води до значително “червено“ отместване, което варира в зависимост от вида на металния йон и съотношението метал/лиганд в образувания комплекс. Разликата в стабилитетните константи при **2.7** в зависимост от размера на катиона не е толкова голяма колкото при **2.8** (Таблица 2.5). Например, **2.7** проявява висока комплексообразуваща способност към Li^+ и Mg^{2+} , което не съответства с размера на кухината на A15C5 . При **2.8** разликата между стабилитетните константи с Ca^{2+} и Ba^{2+} е един порядък, докато стабилитетните константи на **2.7** със същите йони са със сходни стойности. Обяснението на тези факти се крие в размера на кухината, образувана от карбонилната група и страничната ръка (метиленовата група с аза-коронен етер), което позволява два типа захват на металния катион:

- малък размер – между тавтомерната карбонилна група, азотния атом от макроцикъла и някои от съседните му кислородни атома;

- голям размер – между тавтомерната карбонилна група и цялата корона.

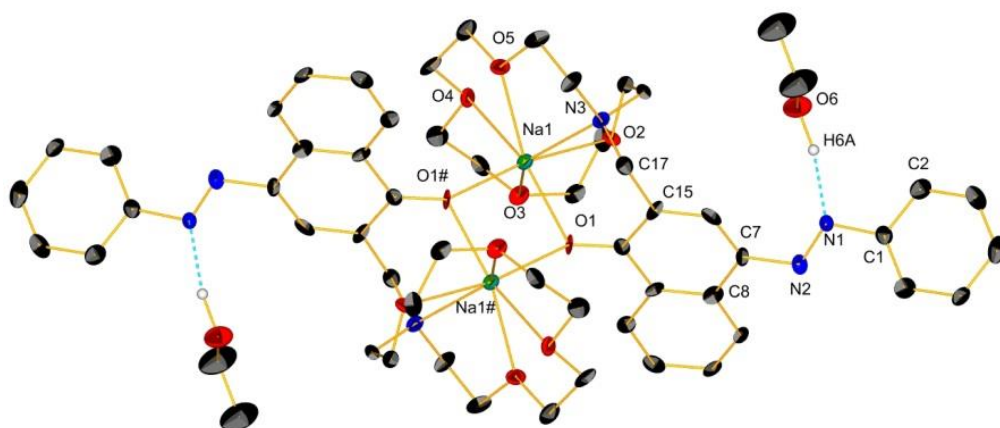
Таблица 2.4. Абсорбционни максимуми, спектрални отмествания и стабилитетни константи на комплексите на **2.7** в сух AcCN.

Метален йон	Тип комплекс	$\lambda_{\text{макс}}$ комплекс [нм]	$\Delta\lambda$ [нм]	$\log \beta$
Li ⁺	1:1	486	71	5.28 ± 0.16
Mg ²⁺	1:1 2:2	492 522	77 107	- 14.1 ± 0.3
Na ⁺	1:1 2:2	476 518	61 103	4.21 ± 0.05 -
Ca ²⁺	1:1 2:2	491 509	76 94	- 15.3 ± 0.4
Ba ²⁺	1:1 2:2	- 500	- 85	- 15.2 ± 0.04

Таблица 2.5. Стабилитетни константи ($\log \beta$) на комплекси в съотношение 1:1 на съединения **2.8** - **2.12**.

Метален йон	Разтворител	2.8	2.9 [16]	2.10	2.11	2.12 [17]
Li ⁺	AcCN				6.2±0.2	4.05±0.05
Mg ²⁺	AcCN	2.5±0.3			6.20±0.05	4.3±0.1
Na ⁺	AcCN MeOH	2.4±0.1	3.22	4.33	5.10±0.04	
Ca ²⁺	AcCN MeOH	4.84±0.03	2.86	3.78	6.7±0.1	3.97±0.07
K ⁺	AcCN MeOH		3.0	4.20	4.20±0.01	
Ba ²⁺	AcCN	3.70±0.05			6.74±0.08	

Допълнителна роля играе и високата базичност на азотния атом. Малкият размер на кухината позволява комплексообразуване с малки по размер катиони (Mg²⁺, Li⁺), което



Фигура 2.20. Рентгено-структурен анализ на **2.7K-Na** комплекс, някои Н атоми са пропуснати за яснота.

не е типично за A15C5. Този извод е подкрепен от ниската комплексообразуваща способност към алкални метални йони на **2.4**, моделен аналог на **2.7** с пиперидинов фрагмент. Големият размер на кухината позволява здраво захващане с по-големи по размер катиони, но за сметка на намаление на селективността. Въпреки това, както се вижда от Фигура 2.18 и Таблица 2.4, разликите в спектралните ивици на комплексите позволява откриването на всеки един от изследваните катиони. Интересно е да се сравни комплексообразуващата способност на съединение **2.7**, с тази на съединения **2.8-2.12**, които също имат коронен фрагмент. Ако приемем съединение **2.9** за типичен представител на съединение с коронен макроцикъл, то **2.10** ще е съединение с пасивна странична ръка, при което стабилитетната константа нараства с един порядък. Съединения **2.11** и **2.12**, притежаващи странична карбонилна група, имат високи стабилитетни константи при образуване на комплекси в съотношение 1:1. Причините за образуване на комплекси в съотношение 2:2 при съединение **2.7** са неясни и до сега, но рентгено-структурният анализ на съединение **2.7K-Na** (Фигура 2.20) ясно показва, че

тавтомерната карбонилна група взаимодейства с Na^+ , по същия начин както и при **2.11** и **2.12**. Структурата на хромофорната част обяснява по-малката здравина на връзката при карбонилната група при **2.7** в сравнение с **2.11**. Съединение **2.11** има структура със строго изразена електрон донорна и електрон акцепторна част, при което електрон акцепторният характер на карбонилната група се засилва от катиона при комплексообразуването. При съединение **2.7**, електрон донорния характер на тавтомерната -NH- група намалява от заобикалящите заместители, които влияят на комплексообразуващата способност на остатъка с карбонилната група. Очевидно, простият механизъм на пренос на заряд не може да обясни “червеното” отместване при **2.7K-Me** – преносът на заряд при **2.11** и преносът на протон при **2.7**, отместват спектралната ивица на комплекса на различно място – от 57 нм при **2.11** [18] до 107 нм при **2.7** (при образуване на магнезиев комплекс).

Така получените резултати ясно показват, че изследваните съединения могат да се използват като нови лиганди, използващи тавтомерния пренос на протон в хромофорната си част за преобразувател на сигнала.

2.4. Влияние на аниона върху тавтомерното равновесие на разработения молекулен превключвател.

По-нататъшните изследвания се насочиха към модифициране на „превключването“ на тавтомерното равновесие, чрез добавяне на електрон акцепторни заместители към фенилното ядро – съединения **2.13** - **2.16**. Тези съединения са много подходящи за изучаване на лимитиращите фактори при концептуалната идея за контролирано тавтомерно превръщане, защото обединяват две противоположни тенденции на неутралните тавтомерни молекули – стабилизиране на енолната форма чрез образуване на водородна връзка с антената и стабилизация на кето формата чрез

електронните ефекти на нитро и циано заместителите във фенолното ядро. Важно е да се има предвид, че от експерименталните данни в разтвор, наличието на тези заместители води до отместване на равновесието към кето тавтомера при моделните тавтомерни съединения **2.13** и **2.14** (Схема 2.6) [19].

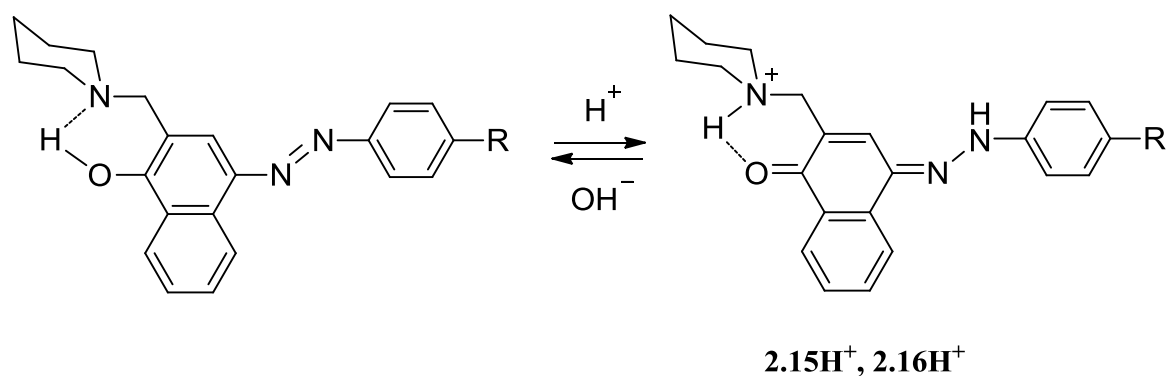
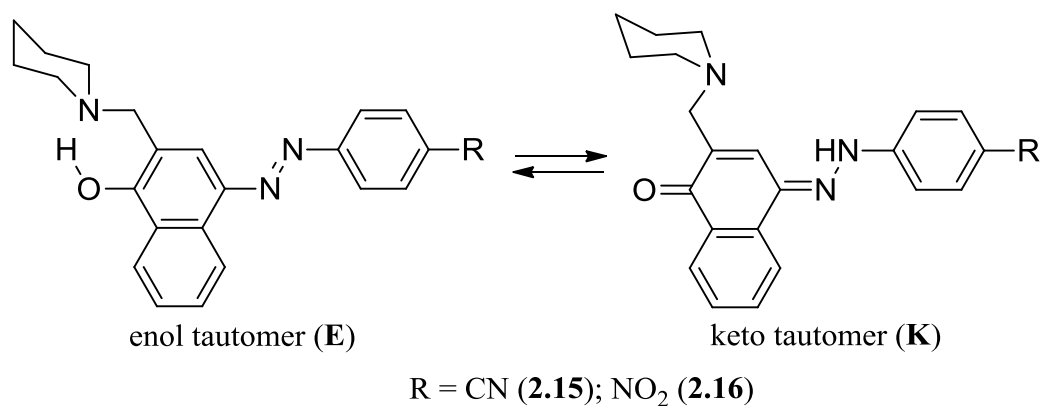
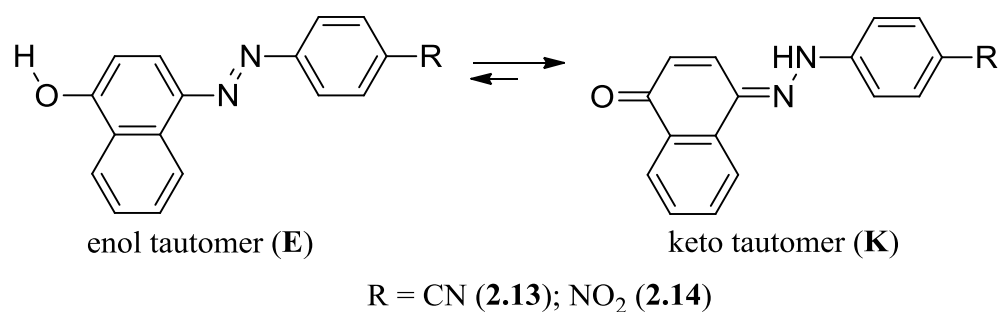
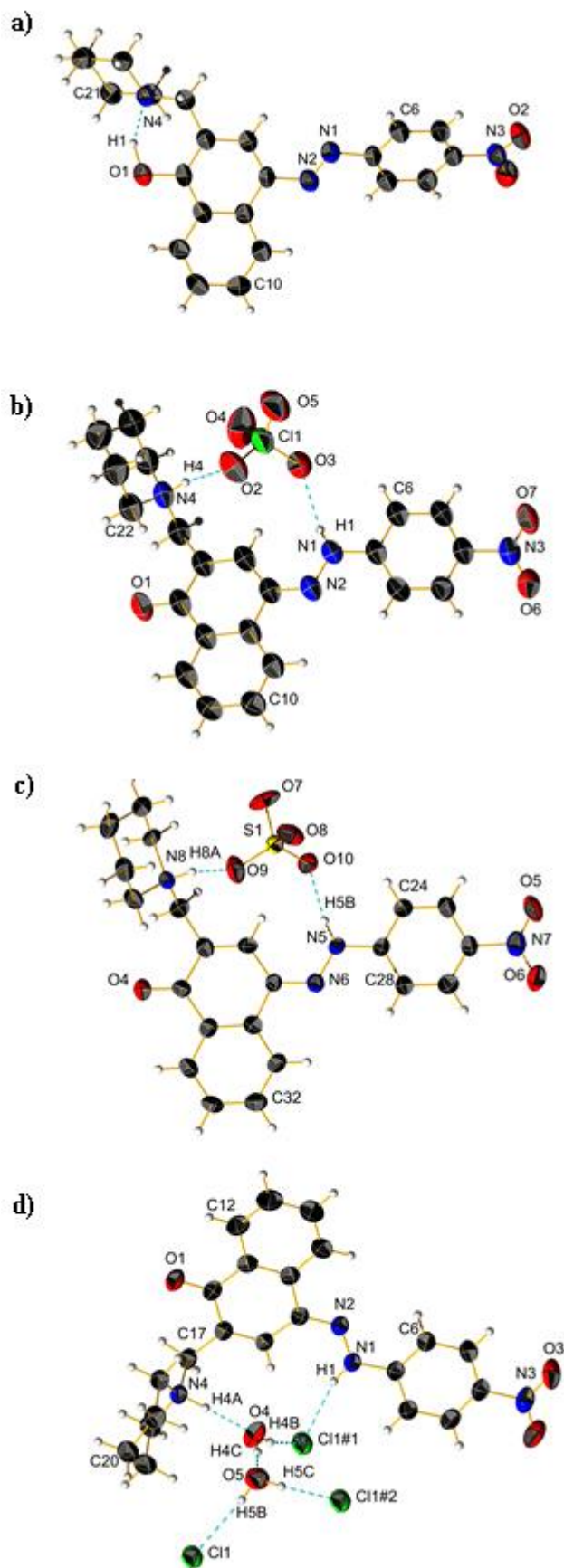
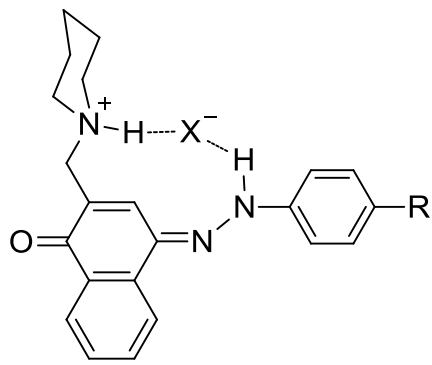


Схема 2.6. Изследвани тавтомерни равновесия (горе) и „превключване“ при протониране/депротониране (долу) при съединения **2.15** и **2.16**.

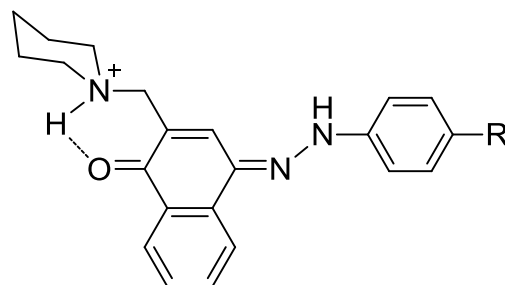
Съединения **2.15** и **2.16**, бяха изолирани в твърдо състояние като енолни форми (пример за това е Фигура 2.21a). Тази структура ясно показва силният ефект на страничната верига (т.нар. антена), който надделява над ефекта на нитро групата. Но най-интересните и неочаквани резултати се получиха от изолираните кристали на протонираните форми. Както се вижда от фигура 2.21b, когато се използва перхлорна киселина за протониране на **2.16**, тавтомерното равновесие се отмества към кето формата, но не поради образуване на водородна връзка между протонираната антена и карбонилната група на кето формата, което се очаква от Схема 2.7. Изненадващо в този случай, анионът играе ролята на свързващ мост между NH групата на кето формата и протонирания азотен атом от пиперидиновия остатък. Същият резултат беше получен и при



Фигура 2.21. Рентгено-структурен анализ на **2.16**: а) енолна форма и кето форми получени с добавяне на б) перхлорна; в) сярна и д) солна киселини.



2.15HX, 2.16HX

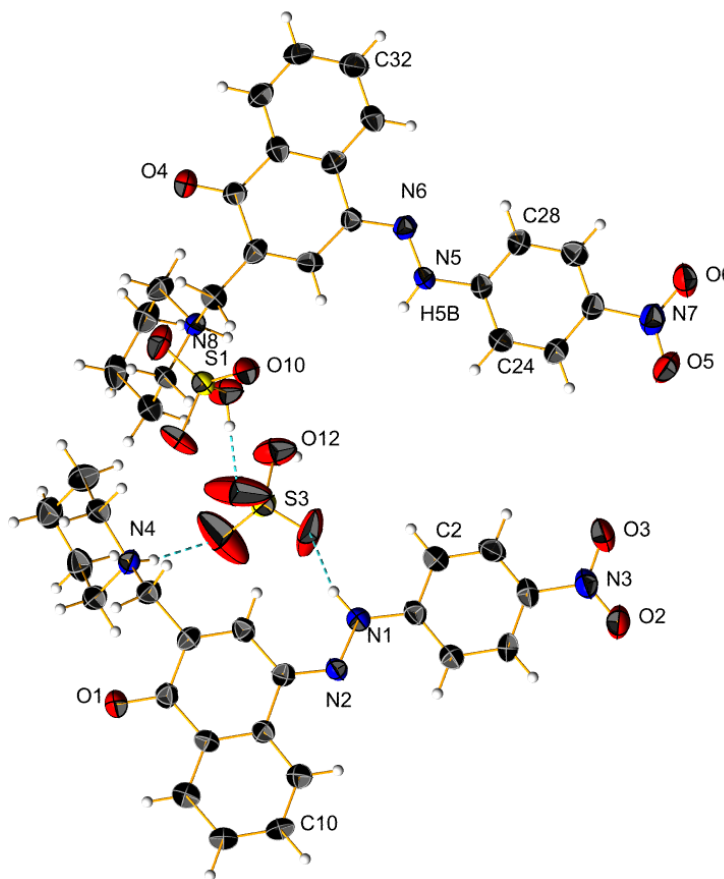


2.15H⁺, 2.16H⁺

Схема 2.7. Възможни структури на кето формата при протониране на 2.14 и 2.15.

протониране със сярна киселина (Фигура 2.21c), като вторият протон от киселината не участва при протониране на азосъединението. Посредством него киселината димеризира, образувайки комплекс с две молекули багрило (Фигура 2.22).

На пръв поглед, стабилизирането на кето тавтомера от аниона може да се дължи на специфичната структура на двата противойона



Фигура 2.22. Рентгено-структурен анализ на 2.16.

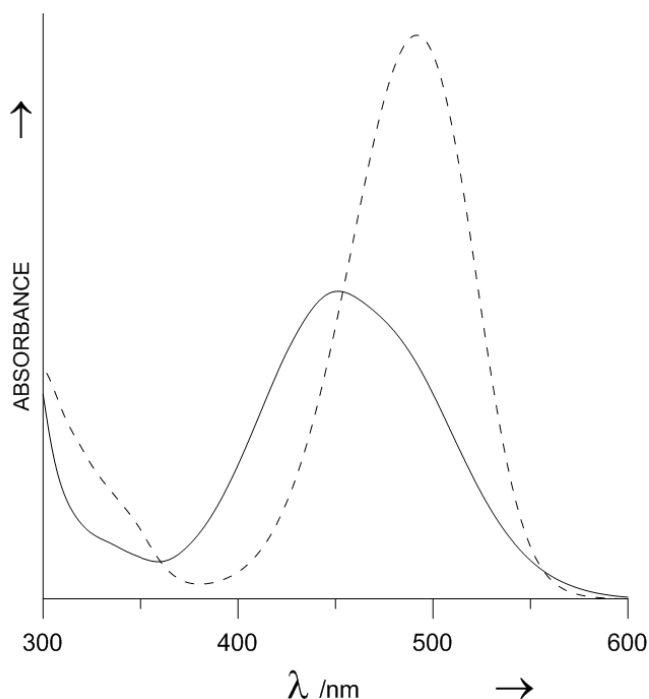
(ClO₄⁻ и HSO₄⁻), която улеснява образуването на водородна връзка чрез кислородните им атоми, но както се вижда от фигура 2.21d, същият резултат се получава и при протониране със солна киселина. В този случай вътремолекулярния мост се образува с участието и на две молекули вода. Следователно при всички случаи на протониране,

противойонът стабилизира кето формата и предизвиква „превключващо“ действие свързано със захващането му (Схема 2.22).

Същият ефект се наблюдава и при протониране на съединение **2.14** с H_2SO_4 и HClO_4 независимо от използвания разтворител. В същото време не успяхме да изолираме кристали от протонираната форма на **2.4**, което е указание, че образуването на комплекса при **2.15** и **2.16** вероятно се улеснява от електрон акцепторните заместители.

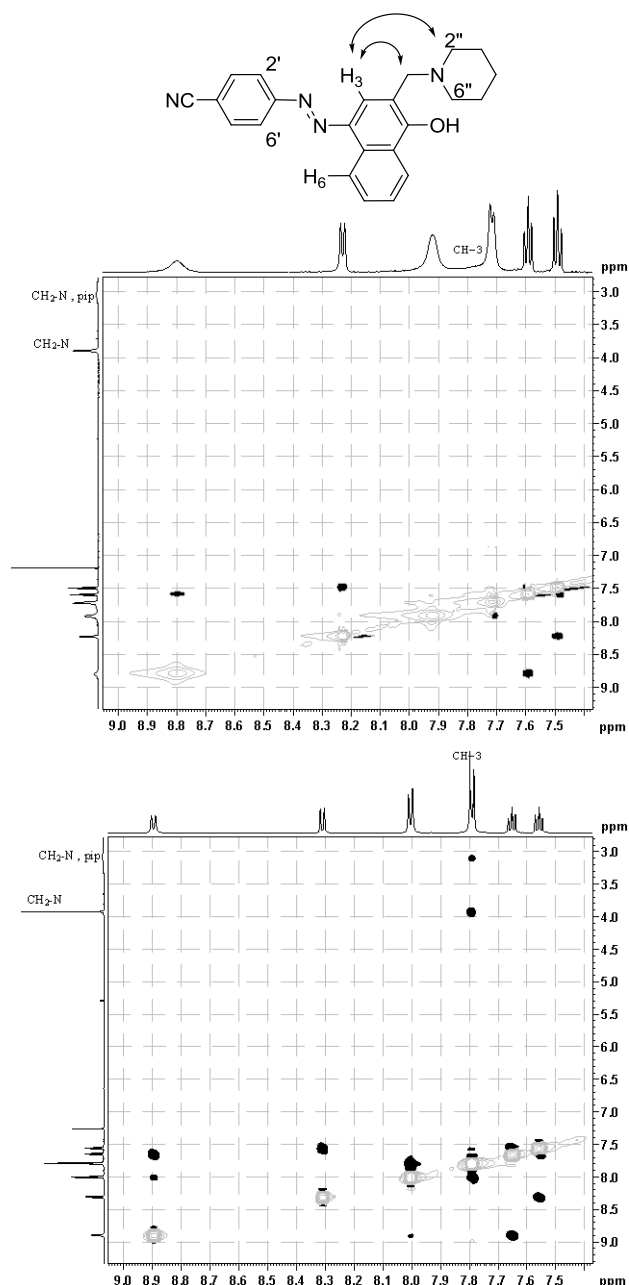
Интересно беше да разберем, дали „превключването“ на тавтомерното равновесие чрез захващане на аниона протича и в разтвор. За съжаление спектроскопията във видимата и ултравиолетова област може да регистрира само отместването на тавтомерното равновесие от неутралната енолна форма към протонирана кето форма (Фигура 2.23), без разграничаване на протонираната кето форма (**2.15H⁺** и **2.16H⁺**) от кето формата на комплекса (**2.15HX** и **2.16HX**). Наблюдаваните спектрални промени са идентични и положението на новата ивица, принадлежаща на протонираното съединение не зависи от природата на добавената киселина - H_2SO_4 , HClO_4 , HCl , CH_3COOH или HOOC-COOH .

Предпочетеното пространствено разположение на лиганда **2.15** и неговата 1:1 сол с оксалова киселина бяха изследвани и с ЯМР спектроскопия. Спектрите на свободния лиганд в деутериран хлороформ при стайна температура



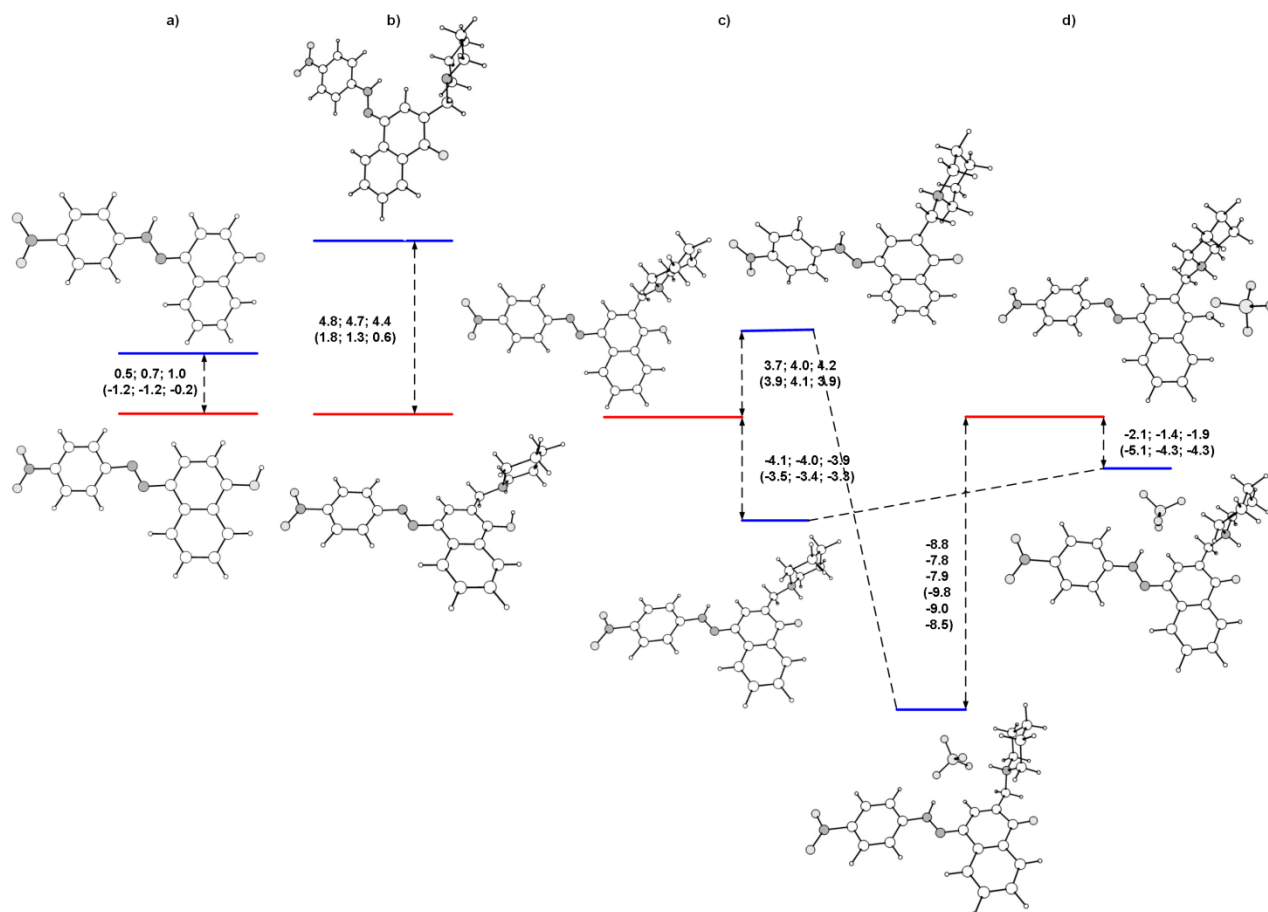
Фигура 2.23. Абсорбционни спектри на **2.15** в хлороформ, при протониране с оксалова киселина.

показаха остри и добре оформени сигнали, характерни за чист енолен тавтомер. За разлика от тях, част от сигналите в спектрите на солта са уширени в резултат от бавен обмен между две състояния. Тези сигнали принадлежат на СН-6 и на протоните от 4-CNPh фрагмент, които са в близост до азо-групата (2' и 6'), което е указание, че въртенето около C_q-N връзките е частично затруднено. Последното може да се дължи на взаимодействието на азотния атом с киселината, водещо до относително фиксирана конформация. От друга страна, взаимодействията на синглетата за СН-3 в NOESY



Фигура 2.24. NOESY спектри на лиганда (долу) и комплекса на **2.15** в съотношение 1:1 с оксалова киселина в деутериран хлороформ.

експериментите дава допълнителна информация за предпочетената конформация в



Фигура 2.25. Промяна на относителната енергия (M06-2X/def2TZVP и в скобите HF/6-31G**) при моделното съединение (a), тавтомерите (b), протонираните им форми (c) и перхлорен анионен комплекс (d) на **2.16**. Стойностите на ΔE , $\Delta E + ZPE$ и $\Delta \Delta G$ са представени в ккал/мол.

разтвор. Както се вижда от Фигура 2.24 (долу), в спектъра на свободния лиганд, където страничната верига е подвижна, се наблюдават ясни взаимодействия на CH-3 с мостовата CH₂ група и с двете CH₂-N групи от пиперидиновия пръстен (2^{''} и 6^{''}), докато нито едното не се проявява в спектъра на солта (Фигура 2.24 (горе)). Последното е указание за отдалечеността на тези протони в пространството в предпочетената конформация на солта в разтвор, което е в пълно съответствие с кристалографските данни.

Съединения **2.15** и **2.16** бяха изследвани и квантово-химично като обобщените резултати при съединение **2.16** са показани на Фигура 2.25.

Малката енергетична разлика при моделното съединение без пиперидинов остатък (Фигура 2.25a), положителна при използване на M06-2X и отрицателна при HF, обяснява съществуването на двете тавтомерни форми в газова фаза и неполярни разтворители [20], с малък превес на по-полярната **К**-форма в разтвор, дължащо се на влиянието на електрон акцепторния заместител във фенилното ядро. Добавянето на пиперидинов фрагмент увеличава енергетичната разлика между тавтомерите, стабилизирайки енолната форма (Фигура 2.25b). Както се вижда от Фигура 2.25c, протонирането на азотния атом от пиперидиновия фрагмент е подходящо средство за отместване на тавтомерното равновесие от енолна към кето форма, стабилизирайки последната с ~ 4 ккал/мол чрез образуване на вътрешномолекулна водородна връзка. Втората протонирана кето форма – с пиперидиновия остатък насочен срещу скелета на азобагрилото е по-нестабилна от енолната форма с ~ 3.8 ккал/мол. Ситуацията рязко се променя, при образуването на мостови комплекс с противойона (Фигура 2.25d). В случая по-нестабилната кето форма от Фигура 2.25c става по-стабилна (с ~ 8 ккал/мол сравнена с комплекса на енолната форма и с ~ 6 ккал/мол сравнена с другия комплекс на кето формата), защото перхлоратния анион формира мост между NH групата на кето формата и протонирания азотен атом от пиперидиновия цикъл. По-този начин квантово-химичните изчисления много добре потвърждават експерименталните кристалографски резултати.

2.5. Отместване на тавтомерното равновесие чрез моделиране на ефекта на заместителя във фенилното ядро.

Изследвани бяха тавтомерните свойства на съединения **2.17**, **2.18** и **2.19** (Схема 2.8), за да се оцени влиянието на заместителя във фенилното ядро върху

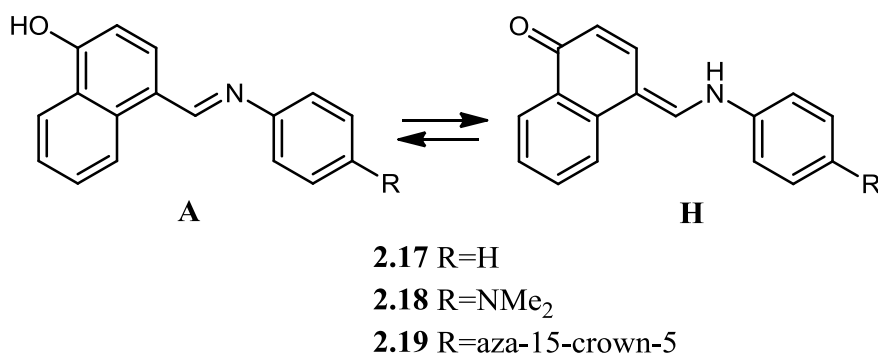
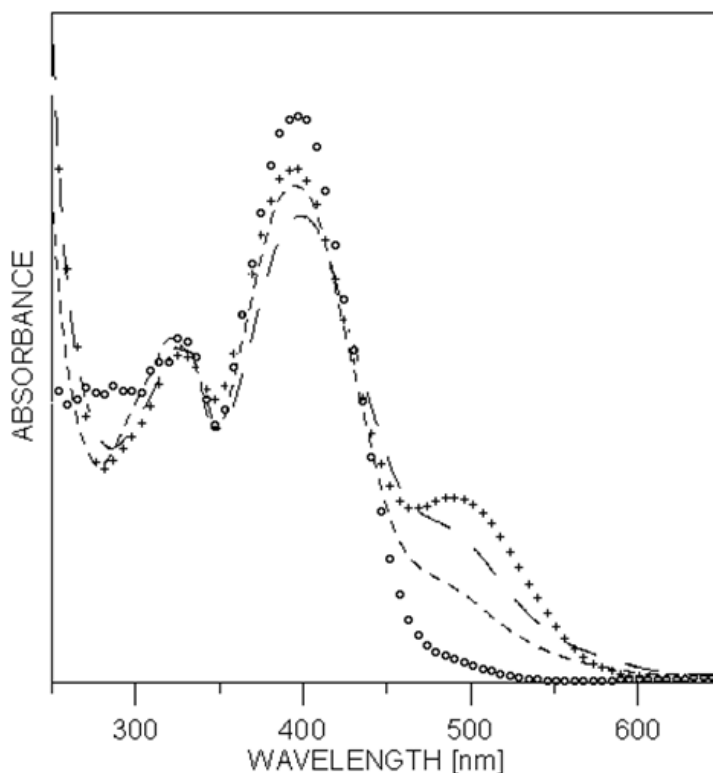
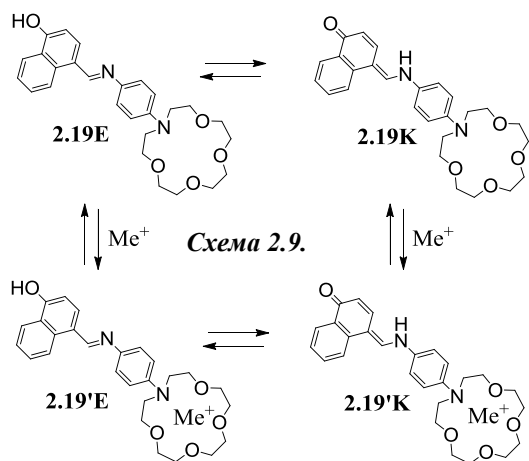


Схема 2.8. Тавтомерно равновесие при съединения **2.17**, **2.18** и **2.19**.

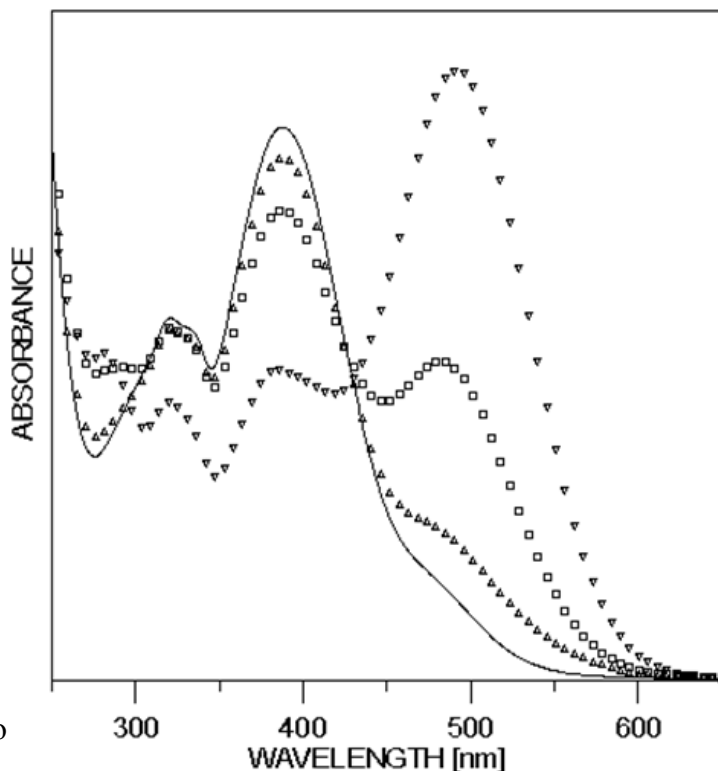
тавтомерното равновесие в неутрална среда и при комплексообразуване. Както можеше да се очаква, спектралните свойства на **2.19** като свободен лиганд съвпаднаха с тези на **2.18**. От Фигура 2.26 ясно се вижда, че в ацетон присъства само енолната форма (E) (Схема 2.8), притежаваща изразена ивица при 400 нм. В протоно донорни и/или полярни разтворители се наблюдава ниско интензивната ивица на кето тавтомера (K) при 500 нм. Като цяло процентното съдържание на кето формата е ниско, както и при съответните азнафтолови аналози с електрон донорни заместители във фенилното ядро.



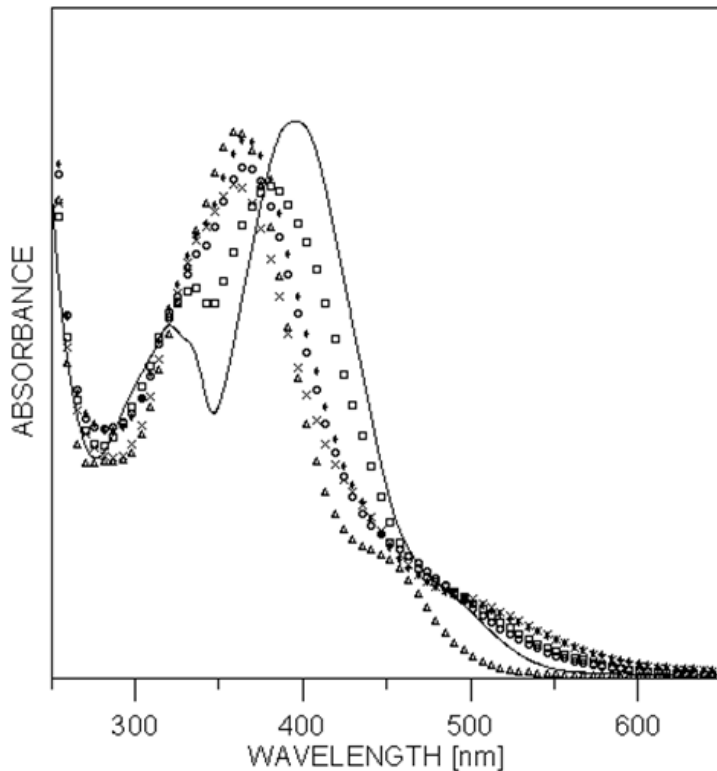
Фигура 2.26. Абсорбционни спектри на **2.18** ($c = 1.90 \cdot 10^{-5}$ мол/л) в етанол (++++), хлороформ (----), ацетон (o o o) и ацетонитрил (.....).

Herzfeld и Nagy [8], показват, че добавянето на калциев дихлорид в абсолютен етанол при някои Шифови бази води до отместване на положението на тавтомерното равновесие. Подобен ефект се наблюдава и при прибавяне на алкални или алкалоземни метални йони. Както се вижда от Фигура 2.27, добавянето на натриев, стронциев или магнезиев перхлорат към разтвор на **2.18**, води до промяна в интензитета на максимумите на Е- (намаление) и К- (увеличение) формите. Тавтомерното равновесие е най-чувствително към прибавяне на магнезиеви йони към разтвор в сух ацетонитрил и също така отместването на равновесието настъпва едва след няколко дни.

Въз основа на резултатите получени за съединение **2.18**, при съединение **2.19** се очакваше



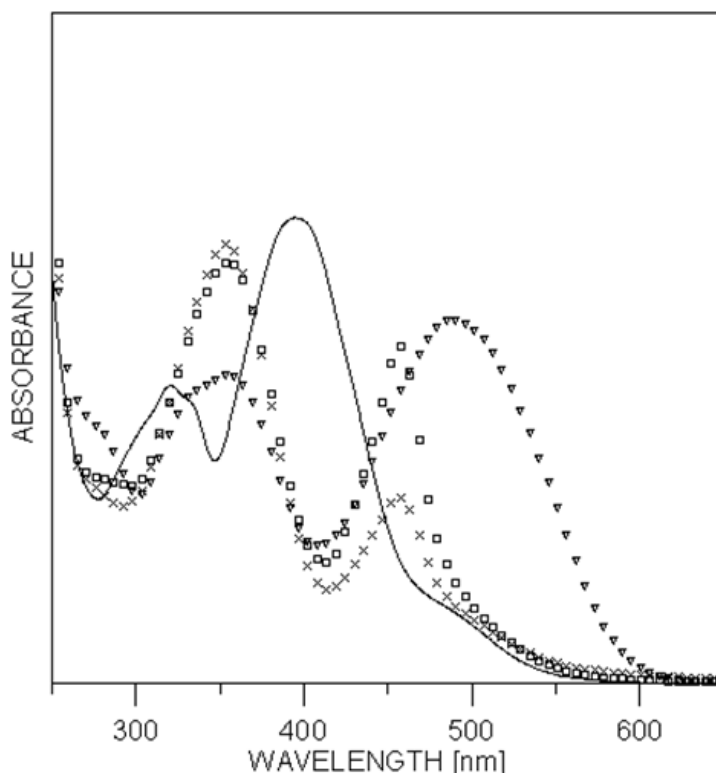
Фигура 2.27. Абсорбционни спектри на **2.18** в сух ацетонитрил (—, $c = 6.90 \cdot 10^{-5}$ мол/л), с добавяне на $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$ ($\nabla\nabla\nabla$, $c = 2.15 \cdot 10^{-6}$ мол/л), $\text{Sr}(\text{ClO}_4)_2$ ($\square\square\square$, $c = 8.50 \cdot 10^{-5}$ мол/л) и NaClO_4 ($\triangle\triangle\triangle$, $c = 3.13 \cdot 10^{-5}$ мол/л).



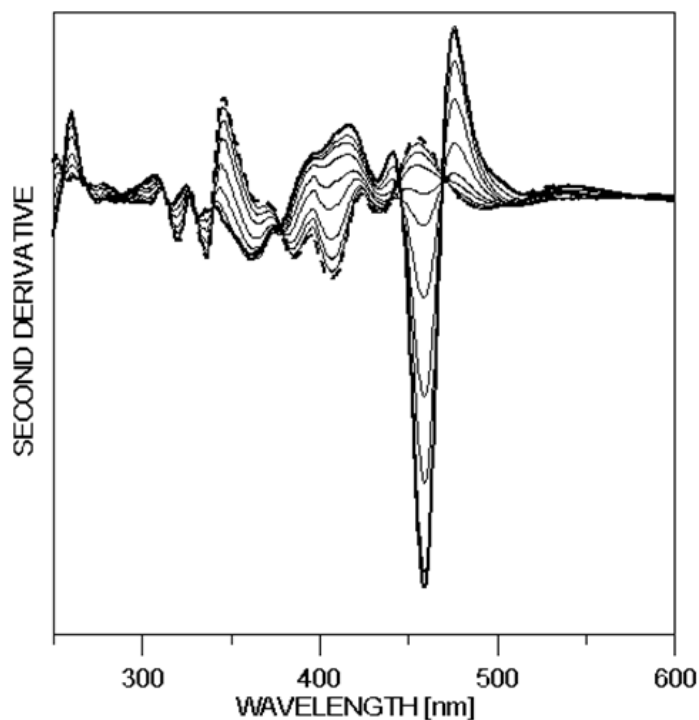
Фигура 2.28. Образуване на комплекс по схема 2.9: Абсорбционни спектри на **2.19** в сух ацетонитрил (—, $c = 1.72 \cdot 10^{-5}$ мол/л), с добавяне на LiClO_4 ($\circ\circ\circ$, $c = 1.85 \cdot 10^{-4}$ мол/л), $\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2$ ($\blacklozenge\blacklozenge$, $c = 2.30 \cdot 10^{-5}$ мол/л), $\text{Ca}(\text{ClO}_4)_2$ ($\times\times\times$, $c = 3.06 \cdot 10^{-6}$ мол/л), $\text{Sr}(\text{ClO}_4)_2$ ($\square\square\square$, $c = 4.10 \cdot 10^{-6}$ мол/л) и NaClO_4 ($\triangle\triangle\triangle$, $c = 9.80 \cdot 10^{-4}$ мол/л).

последователно да се наблюдават следните два конкурентни процеса при добавяне на перхлоратната сол - образуване на комплекс с участието на аза-15-корона-5 фрагмента и отместване на тавтомерното равновесие към К-формата (Схема 2.9). И наистина, спектралните промени бяха различни при съответните метални перхлорати:

- без спектрални промени - Ve^{2+} ;
- поява и покачване на интензитета на ивиците при 360 и 460 нм (Фигура 2.27) - Li^+ и Na^+ ;
- първоначална поява и последващо намаление на интензитета на ивицата при 360 нм и повишение на максимума при 460 нм с продължаващо добавяне на солта (Фигури 2.27 и 2.29) - Ca^{2+} , Sr^{2+} и Ba^{2+} ;
- повишение на интензитета на вече съществуващия максимум на кето тавтомера при 500 нм, т.е. няма комплексообразуване



Фигура 2.29. Промяна на тавтомерното равновесие между 2.3'Е и 2.3'К (схема 2.9): Абсорбционни спектри на 2.19 в сух ацетонитрил (—, $c = 2.60 \cdot 10^{-5}$ мол/л), с добавяне $\text{Ca}(\text{ClO}_4)_2$ ($\times \times \times$, $c = 3.06 \cdot 10^{-6}$ мол/л), $\text{Sr}(\text{ClO}_4)_2$ ($\square \square \square$, $c = 4.10 \cdot 10^{-5}$ мол/л) и $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$ ($\nabla \nabla \nabla$, $c = 9.90 \cdot 10^{-5}$ мол/л).



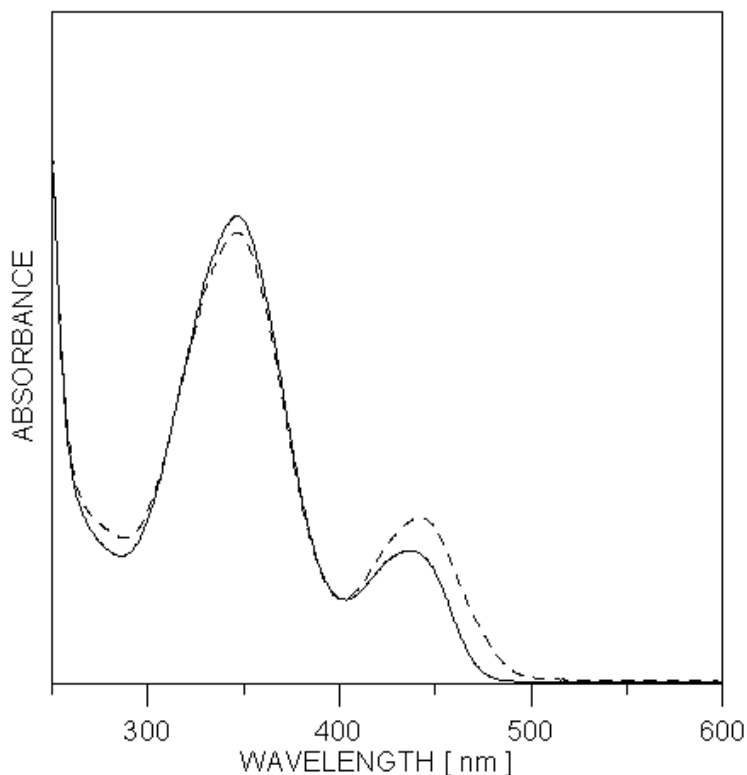
Фигура 2.30. Втори производни на спектрите на 2.19 в сух ацетонитрил (- - -, $c = 3.20 \cdot 10^{-5}$ мол/л) и с последователно добавяне на $\text{Sr}(\text{ClO}_4)_2$ $c = 2.00 \cdot 10^{-7}$; $4.00 \cdot 10^{-7}$; $8.00 \cdot 10^{-7}$; $2.00 \cdot 10^{-6}$; $4.10 \cdot 10^{-6}$; $8.10 \cdot 10^{-6}$; $2.43 \cdot 10^{-5}$; $4.00 \cdot 10^{-5}$; $8.10 \cdot 10^{-5}$; $1.62 \cdot 10^{-4}$ mol/l (—).

(Фигури 2.27 и 2.29) – Mg^{2+} .

Първоначално спектралните промени при всички метални йони, освен Mg^{2+} , са еднакви (Фигура 2.28) – поява на нови ивици при 360 и 460 нм и повишение на интензитета им с добавяне на солта. Едновременно с това има намаление на интензитета на съществуващите ивици при 400 и 500 нм, което се вижда от вторите производни на спектрите на **2.19**, показани на Фигура 2.30.

При продължаване на добавянето на перхлората при Ca^{2+} , Sr^{2+} и Ba^{2+} , интензитета на ивицата при 360 нм достига максимума си и започва да се понижава, като в същото време ивицата при 460 нм се повишава (Фигура 2.29). На основата на тези спектрални резултати може да се предположи, че комплексообразуването предхожда промяната в тавтомерното равновесие (схема 2.9). Първоначално, при добавяне на солта, двата тавтомера

на съединение **2.19**, индивидуално свързват металния йон без това да води до промяна в тавтомерното равновесие. Азотният атом от коронния етер е част от комплекса, което води до ефективното му изключване от спрежението на хромофорната тавтомерна система. По този начин абсорбционните спектри на комплексиралите тавтомери би трябвало да съвпадат с тези на съединение **2.17**, при което няма заместител във



Фигура 2.31. Абсорбционни спектри на **2.17** в сух ацетонитрил (—, $c = 4.50 \cdot 10^{-4}$ мол/л) и с добавяне на $Sr(ClO_4)_2$ (- - -, $c = 6.68 \cdot 10^{-5}$ мол/л).

фенилното ядро. Наистина това е така както се вижда от Фигура 2.31 – абсорбционните максимуми на **2.17** в сух ацетонитрил са при 360 (на енолната форма) и при 460 нм (на кето формата), като добавянето на $\text{Sr}(\text{ClO}_4)_2$ повишава съдържанието на кето тавтомера. След като **2.19** се изразходи като свободен лиганд, излишъкът от металната сол води до отместване на тавтомерното равновесие към кето тавтомерния комплекс **2.19'Н**. В случай на Li^+ и Na^+ перхлорат процесът на комплексообразуване е ограничен, поради слабата им възможност за свързване с коронния фрагмент [21]. При Ca^{2+} , Sr^{2+} и Ba^{2+} , чиито размер съответства на кухината на коронния етер, ефективното комплексообразуване води до пълното изчерпване на лиганда и отместване на тавтомерното равновесие от комплексообразувалия тавтомер **2.19'А** към **2.19'Н**.

За съжаление сложността на тези процеси, както и достигане на равновесие след време, а не веднага, не позволява прецизното изчисляване на съответните равновесни и стабилитетни константи. Като цяло може да се направи изводът, че комплексообразуващата способност на новосинтезирания лиганд **2.19** към алкалоземни метални йони е по-голяма отколкото към алкалните. Кривите, показани на Фигура 2.28, показват че максималната промяна е достигната при добавяне на съответната сол с максимална концентрация и доказват, че комплексообразуването е настъпило и може да се използва като индикатор за свързващата способност на лиганда към съответния метален йон. На базата на тези заключения, металните йони може да се наредят в следния ред на нарастване на стабилитетните константи $\text{Na}^+ < \text{Li}^+ < \text{Ba}^{2+} < \text{Sr}^{2+} \approx \text{Ca}^{2+}$ [2,22]. От своя страна тези резултати показват, че при съединение **2.19** не може да се постигне контролирано тавтомерно превръщане и следователно то не е подходящо за молекулен превключвател.

Литература:

1. A.Lapworth, A.Hann, *J.Chem.Soc.*, **81**, 1508 (1902).
2. A.Aviram Eds., *Molecular Electronics-Science and Technology*, American Institute of Physics (1991).
3. R.R.Birge Eds., *Molecular and Biomolecular Electronics*, American Chemical Society (1991).
4. A.Aviram, M.A.Ratner, Annals of the New York Academy of Sciences, **852**, *Molecular Electronics: Science and Technology*, the New York Academy of Sciences, New York (1998).
5. A.Aviram, M.A.Ratner, *Chem. Phys. Lett.*, **29**, 277 (1974).
6. A.Aviram, *J. Am. Chem. Soc.*, **110**, 5687 (1988).
7. J.J.Hopfield, J.Nelson, D.Beratan, *Science*, **241**, 817 (1988); J.Green, J.Choi, A.Boukai, Y.Bunimovich, E.Johnston-Halperin, E.DeIonno, Y.Luo, B.Sheriff, K.Xu, Y.Shin, H.-R.Tseng, J.Stoddart, J.Heath, *Nature*, **445**, 414 (2007).
8. J.N.Ospenson, *Acta Chem. Scand.*, **5**, 491 (1951).
9. W.M.F.Fabian, L.Antonov, D.Nedeltcheva, F.S.Kamounah, P.J.Taylor, *J. Phys. Chem.*, **37**, 7603 (2004).
10. D.Nedeltcheva, L.Antonov, A.Lycka, B.Damyanova, S.Popov, *Curr. Org. Chem.*, **13**, 217 (2009). I.Sheikhshoie, W.M.F.Fabian, *Curr. Org. Chem.*, **13**, 147 (2009).
11. S.Stoyanov, L.Antonov, B.Soloveytchik, V.Petrova, *Dyes and Pigments*, **2**, 149-158, (1994); L.Antonov, D.Nedeltcheva, *Chem. Soc. Rev.*, **29**, 217-227, (2000); L.Antonov, S.Stoyanov, *Anal. Chim. Acta*, **3**, 225 (1995).
12. C.J.Jalink, A.H.Huizer, C.A.G.O.Varma, *J.Chem. Soc. Faraday Trans.*, **88**, 1643 (1992); E.J.A. de Bekker, A.Pugzlys, C.A.G.O.Varma., *J.Phys.Chem.*, **105A**, 399 (2001).
13. F.S.Kamounah, L.Antonov, V.Petrov, G.van der Zwan, *J.Phys.Org.Chem.*, **20**, 313 (2007).

14. D.Nedeltcheva, L.Antonov, A.Lycka, B.Damyanova, S.Popov, *Curr. Org. Chem.*, **13**, 217 (2009); H.Joshi, F.S.Kamounah, G.van der Zwan, C.Gooijer, L.Antonov, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 2303 (2001); R.M.Claramunt, C.Lopez, M.D.Santa Maria, D.Sanz, J.Elguero, *Progr. NMR Spectrom.*, **49**, 169 (2006); E.Kleinpeter, *Adv. Mol. Struct. Res.*, **6**, 97 (2000); J.Elguero, A.R.Katritzky, O.V.Denisko, *Adv. Heterocycl. Chem.*, **76**, 1 (2000); J.Elguero, C.Marzin, A.R.Katritzky, P.Linda, *Tautomerism of Heterocycles, Supplement 1, Adv. Heterocycl. Chem.*, Acad. Press, New York (1976).
15. R.Herzfeld, P.Nagy, *Curr. Org. Chem.*, **5**, 373 (2001).
16. Y.Inoue, Y.Liu, T.Hakushi, B *Cation Binding by Macrocycles*; Y.Inoue, G.Gokel, Eds.; Marcel Dekker: New York, Глава 1 (1990).
17. J.-L.Habib Jiwan, C.Branger, J.-P.Soumillion, B.Valeur, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, **116**, 127 (1998).
18. J. Bourson, J. Pouget & B. Valeur, *J. Phys. Chem.*, **97**, 4552 (1993).
19. J.Schreiber, J.Socha & K.Rothschein, *Collect. Czech. Chem. Commun.*, **35**, 857 (1970); S.Kishimoto, S.Kitahara, O.Manabe & H.Hiyama, *J. Org. Chem.*, **43**, 3882 (1978); St.Stoyanov, L.Antonov, B.Soloveytchik, & V.Petrova, *Dyes and Pigments*, **26**, 149 (1994).
20. D.Nedeltcheva, L.Antonov, A.Lycka, B.Damyanova, S.Popov, *Curr. Org. Chem.*, **13**, 217 (2009).
21. B.Valeur, I.Leray, *Coord. Chem. Rev.*, **205**, 3 (2000); A.P.de Silva, D.B.Fox, A.J.M.Huxley, T.S.Moody, *Coord. Chem. Rev.*, **205**, 41 (2000); K.Rurack, U.Resch-Genger, *Chem. Soc. Rev.*, **31**, 116 (2002).
22. M.Mitewa, N.Mateeva, L.Antonov, *Quimica Analitica*, **16**, S153 (1997).

ИЗВОДИ

Въз основа на описаното в настоящата дисертация могат да бъдат направени следните изводи:

1. Показана е принципната възможност за разработване на молекулни превключватели на базата на тавтомерни съединения, което се постига чрез контролирано отместване на тавтомерното равновесие, демонстрирано с примера на 4-(фенилдиазенил)-2-(пиперидин-1-илметил)нафтален-1-ол.
2. Чрез импулсна фотолиза е показано, че добавянето на пиперидинов цикъл в съединения 4-(фенилдиазенил)фенол и 4-(фенилдиазенил)нафтален-1-ол води до повишаване на скоростта на протонен пренос. Пиперидиновият фрагмент играе ролята на протонен „кран“, който прехвърля протона от кислородния към азотния атом на тавтомерния скелет.
3. Изследвана е комплексообразуващата способност на 4-(фенилдиазенил)-2-(пиперидин-1-илметил)нафтален-1-ол и 2-((1,4,7,10-тетраокса-13-азациклопентадекан-13-ил)метил)-4-(фенилдиазенил)нафтален-1-ол. При второто съединение е измерена по-висока комплексообразуваща способност в сравнение с класическите хромофор съдържащи коронни етери. Комплексообразуването е съпроводено с отчетлив батохромен (от жълт към червен цвят) и хиперхромен ефект.
4. За първи път е изследвана ролята на аниона върху тавтомерното равновесие при съединения 4-((4-нитрофенил)диазенил)-2-(пиперидин-1-илметил)нафтален-1-ол и 4-((4-цианофенил)диазенил)-2-(пиперидин-1-илметил)нафтален-1-ол. Доказано е чрез рентгено-структурен анализ, ЯМР-спектроскопия и квантово-химични

изчисления, че анионът формира вътрешномолекулна мостова структура, с което стабилизира кето тавтомера.

5. Постигнато е контролирано отместване на тавтомерното равновесие при 2-(пиперидин-1-илметил)-4-((фенилимино)метил)нафтален-1-ол, което се изразява в промяна на абсорбционните и флуоресцентни характеристики при протониране.

Списък с публикации описани в дисертацията:

1. L.Antonov, V.Deneva, S.Simeonov, V.Kurteva, D.Nedeltcheva and J.Wirz, Exploiting tautomerism for switching and signaling, *Angewandte Chemie International Edition*, **48**, 7875 (2009) (impact factor 13.45).
2. L.Antonov, V.Kurteva, S.Simeonov, V.Deneva, A.Crochet and K.M.Fromm, Tautocrowns: a concept for a sensing molecule with an active side-arm, *Tetrahedron*, **66**, 4292 (2010) (impact factor 2.58).
3. V.Deneva, N.Burdzhiev, E.Stanoeva and L.Antonov, Tautocrowns: azacrown moiety conjugated to a tautomeric Schiff base, *Spectroscopy Letters*, **43**, 22 (2010) (impact factor 0.72).
4. V.Deneva, Y.Manolova, L.Lubenov, V.Kurteva, F.S.Kamounah, R.Nikolova, B.Shivachev, L.Antonov, Controlled shift in the tautomeric equilibrium of 4-((phenylimino)methyl)naphthalen-1-ol, *Journal of Molecular Structure*, **1036**, 267 (2013) (impact factor 1.61).
5. L.Antonov, V.Deneva, V.Kurteva, D.Nedeltcheva, A.Crochet, K.M.Fromm, Exploiting Tautomerism for Switching and Signaling – The “Hidden” Counter Ion Effect, (2013) (under preparation).

Списък с цитати:

по публикация 1:

1. H. Y. Lee, X. Song, H. Park, M.-H. Baik, D. Lee, Torsionally responsive C_3 -symmetric azo dyes: azo-hydrazone tautomerism, conformational switching, and application for chemical sensing, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 12133-12144.
2. I. Alkorta, J. Elguero, P. L. A. Popelier, Thermodynamic and kinetic effects of Lewis acid complexation on a Schiff base present in two tautomeric forms, *J. Phys. Org. Chem.* **2011**, *24*, 744-750.
3. I. Alkorta, J. Elguero, Modeling the allosteric effect: modification of the tautomerism by intermolecular interactions and extension to molecular wires, *Struct. Chem.* **2011**, *22*, 707-715.
4. M. Geni, H. Ihmels, Selective colorimetric detection of Hg^{2+} and Mg^{2+} with crown ether substituted *N*-aryl-9-aminobenzo[*b*]quinolizinium derivatives, *Eur. J. Org. Chem.* **2011**, 4145-4153.

5. A. R. Todorov, M. Nieger, J. Helaja, Tautomeric switching and metal-cation sensing of ligand-equipped 4-hydroxy-/4-oxo-1,4-dihydroquinolines, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 7269-7277.
6. S. A. Hameed, S. K. Alrouby, R. Hilal, Design of molecular switching and signaling based on proton transfer in 2-hydroxy Schiff bases: a computational study, *J. Mol. Model.* **2013**, *19*, 559-569.
7. Y. Izawa, C. Zheng, S. S. Stahl, Aerobic oxidative Heck/dehydrogenation reactions of cyclohexenones: efficient access to meta-substituted phenols, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 3672-3675.

по публикации 2:

1. M. Tian, H. Ihmels, Selective colorimetric detection of Hg²⁺ and Mg²⁺ with crown ether substituted *N*-aryl-9-aminobenzo[*b*]quinolizinium derivatives, *Eur. J. Org. Chem.* **2011**, 4145-4153.
2. G. R. Newkome, Eight-membered and larger rings, In *Progress in Heterocyclic Chemistry*, G. W. Gribble, J. Joule, Eds.; Elsevier Ltd., **2011**, Vol. 23, Chapter 8, 505-524.
3. M. Zarei, A. Jarrahpour, Green and efficient synthesis of azo Schiff bases, *Iranian J. Sci. Technol.* **2011**, *A3*, 235-242.
4. Q. Zhang, J. Xu, Two chemosensors based on the fluorescent group armed-azacrown ether, *Acta Chim. Sinica* **2011**, *69*, 2287-2292.
5. A. R. Todorov, M. Nieger, J. Helaja, Tautomeric switching and metal-cation sensing of ligand-equipped 4-hydroxy-/4-oxo-1,4-dihydroquinolines, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 7269-7277.
6. H. H. Eissa, Synthesis and characterization of new azo-schiff bases and study biological activity, *J. Curr. Res. Sci.* **2013**, *1*, 96-103.

Списък с участия в научни конференции:

1. Tautocrowns – exploiting the tautomerism for switching and signalling purposes (устен доклад). L.Antonov, V.Deneva, S.Simeonov & V.Kurteva 20th Italian-Spanish Congress on Thermodynamic of Metal Complexes, Pisa (Italy), 7-11.06.2009.
2. Smart switches based on proton transfer (устен доклад). L.Antonov, V.Deneva, S.Simeonov, V.Kurteva, D.Nedeltcheva & J.Wirz 18th International Conference “Horizons in Hydrogen Bonded Research”, Paris (France), 14-18.09.2009.
3. From fundamental study of tautomeric dyes to smart tautomeric switching/signalling systems (постер). L.Antonov, V.Kurteva, V.Deneva & M.Nikiforova 8th Chemistry Conference, Koprivshtitsa (Bulgaria), 18-19.06.2010.
4. Tautomerism in naphthol based azo-and azometine compounds: from fundamental study to smart switching/signaling systems (постер). L.Antonov, V.Kurteva, V.Deneva, M.Nikiforova & J.Wirz 23rd IUPAC Symposium on Photochemistry, Ferrara (Italy), 11-16.07.2010.
5. Exploiting tautomerism for switching and signalling purposes in sensitive molecules (постер). V.Deneva, S.Simeonov, M.Nikiforova, V.Kurteva, L.Antonov & K.Fromm 11th National Crystallographic Symposium, Sofia (Bulgaria), 21-23.10.2010.
6. Switching the tautomerism in 1-phenylazo-4-naphthol-effect of the substituents in the phenyl ring (постер). V.Deneva, S.Simeonov, A.Chrochet, L.Antonov, V.Kurteva & K.Fromm International summer school, Sofia (Bulgaria), 21.-23.05.2012.
7. Solid state tautomerism in substituted 1-phenylazo-4-naphthol (постер). V.Deneva, S.Simeonov, A.Crochet, L.Antonov, V.Kurteva & K.Fromm Workshop on crystal engineering in supramolecular chemistry, Fribourg (Switzerland), 23.-25.07.2012.
8. Controlled shift in the tautomeric equilibrium of 4-((phenylimino)methyl)naphthalene-1-ol (постер). V. Deneva, Y. Manolova, L. Lubenov, V. Kuteva, F.S. Kamounah, R. Nikolova, B. Shivachev, L. Antonov, Workshop on sensing applications of supramolecular chemistry, Plovdiv (Bulgaria), 25-28.03.2013.