

РАЗРАБОТКА И ИССЛЕДОВАНИЕ НОВЫХ КОМПЛЕКСОНОВ ДЛЯ КАТИОННОГО И БИОХИМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА НА ОСНОВЕ АЗАКРАУН-ЭФИРОВ

Федорова О. А.,¹⁻³ Первалов В. П.,² Ощепков М. С.,² Хорошутин А. В.,¹
Рахманов Э. В.,¹ Федоров Ю. В.,³ Анисимов А. В.¹

¹*Химический факультет МГУ имени М. В. Ломоносова, кафедра химии нефти и органического катализа, лаборатория углеводородов нефти.*

²*Российский химико-технологический университет им. Д.И.Менделеева*

³*Институт элементоорганической химии им. А. Н. Несмеянова РАН*

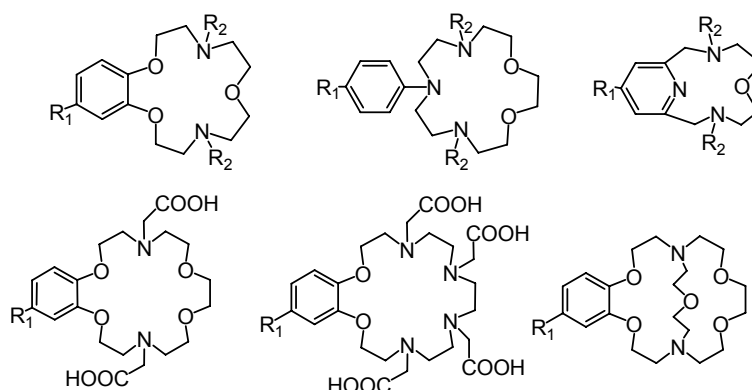
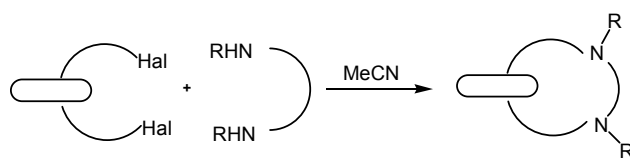
Краун-эфиры с успехом применяются в органическом синтезе (межфазный катализ, синтез полимеров), в аналитической химии, в фотоуправляемых химических процессах; в медицине как детоксиканты (процессы хелатотерапии); в моделировании веществ, похожих на ферменты (построение энантиоселективных моделей ферментов); в изучении трансмембранного переноса ионов (создание синтетических ионофоров); в качестве синтетических рецепторов в процессах молекулярного распознавания. В последнее время также обнаружено, что краун-соединения проявляют выраженную антимуtagenную и антиоксидантную активность.

Разработка новых методов синтеза подобных соединений в мягких условиях позволяет значительно расширить возможности получения широкого круга замещенных азакраун-соединений и введение их в состав функциональных систем.

На кафедре химии нефти и органического катализа в лаборатории углеводородов нефти в течение ряда лет проводится разработка новых подходов к фенил- и бензоазакраун-эфирам, а также их производным. В рамках проводимых исследований подбираются мягкие условия проведения конденсации линейных предшественников в азамacroцикл (комнатная температура, отсутствие основных реагентов), позволяющие использовать сложные по структуре линейные предшественники без их разрушения и модификации.

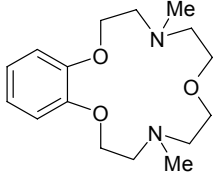
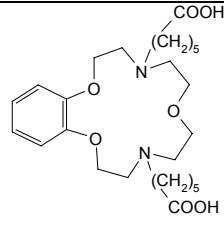
Для исследования реакции конденсации синтеза проводились в присутствии или отсутствии карбоната щелочного металла в условиях высокого разбавления или концентрированных растворах реагентов. Во всех случаях проведения конденсации наблюдались сравнимо высокие выходы продуктов реакций, которые не зависят от условий проведения реакции.

Вариация структуры диаминов, использование в реакции конденсации дитозильных производных вместо диiodидов свидетельствуют о возможности получения диазакраун-эфирных соединений различного строения. Следует отметить, что реакция конденсации отличается легкостью выделения и высокой чистотой целевого продукта.



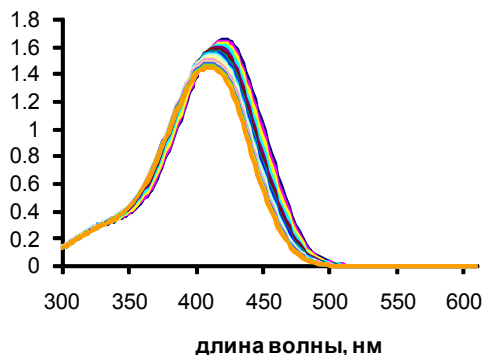
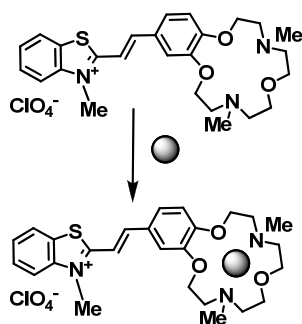
$R_1 = \text{H, HCO}; R_2 = \text{H, Me}$

Были измерены константы устойчивости комплексов синтезированных краун-эфиров с катионами металлов в водной среде методом потенциометрического титрования. Исследования продемонстрировали способность краун-эфиров образовывать комплексы с широким кругом катионов металлов. Введение дополнительных карбоксильных лигандов в состав макроцикла значительно увеличивает константы комплексообразования.

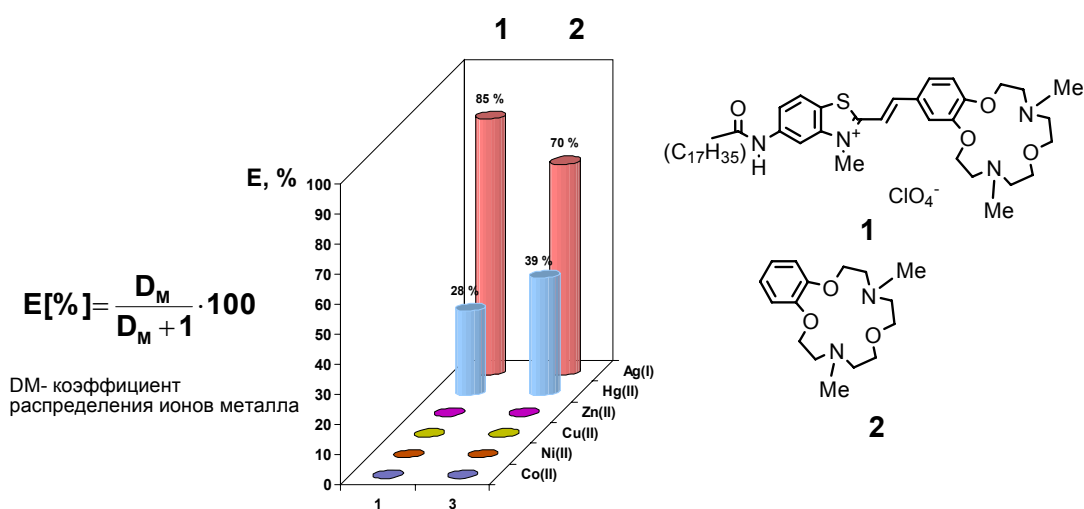
Катион			Состав комплекса
Zn^{+2}	-	5.84 ± 0.05	$\text{L} : \text{Zn}^{2+}$
Cd^{+2}	4.71 ± 0.01	6.60 ± 0.02	$\text{L} : \text{Cd}^{2+}$
Cu^{+2}	5.77 ± 0.02	8.06 ± 0.02	$\text{L} : \text{Cu}^{2+}$
Ni^{+2}	3.49 ± 0.07	5.07 ± 0.07 9.09 ± 0.10	$\text{L} : \text{Ni}^{2+}$ $\text{L} : 2\text{Ni}^{2+}$
Ag^+	3.96 ± 0.06	-	$\text{L} : \text{Ag}^+$
Pb^{+2}	5.24 ± 0.02	-	$\text{L} : \text{Pb}^+$
Mg^{+2}	4.92 ± 0.02	-	$\text{L} : \text{Mg}^{2+}$

Наличие хромофорного фрагмента в составе азакраун-эфира позволяет проводить исследование комплексообразования методом спектрофотометрического титрования. Введение длинного алкильного заместителя в состав азакраунсодержащего красителя позволяет использовать его для исследования экстракция катионов металлов из воды в органическую фазу.

Электронные спектры поглощения лиганда при различной концентрации перхлората кальция



Экстракция солей металлов из водной фазы в дихлорметан



Представленный проект включает завершённый цикл исследований от разработки синтеза новых соединений, исследование их структуры, комплексообразующих свойств, а также испытание перспективных соединений из числа синтезированных в практических системах по экстракции солей металлов, флуоресцентном катионном промышленном, экологическом и биохимическом анализе.

Полученные в проекте результаты могут быть предложены на фирмы, занимающиеся разработкой ион-селективных электродов, оптических комплексонов для катионного промышленного анализа, передвижных экологических лабораторий («Аквилон», Москва, «Эконикс», Москва, «Биохиммак», Москва,) а также в качестве флуоресцентных сенсоров для иммуно-флуоресцентного анализа на биологическом микрочипе («ОМ-БИОЧИП», Москва).