

УДК 547;542.06;541.65./654

СИНТЕЗ І ФІЗИКО-ХІМІЧНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОХІДНИХ ГЕКСАГІДРОДИЦИКЛОПЕНТАНО[*b,e*]ПІРИДИНІВ

Люмінофори органічної природи знаходять широке застосування як сенсibilізатори, активні середовища рідинних лазерів [1-2], флуоресцентні мітки і зонди у медико-біологічних дослідженнях, де за їх допомогою вирішують цілий ряд прикладних та наукових задач [3].

Одним з важливих напрямків використання органічних люмінофорів є створення на їх основі флуоресцентних зондів для вивчення рідинних систем у тому числі - клітин і клітинних складових [4-6]. Для цієї мети перспективними є ті люмінофори, спектральні характеристики яких чутливі до зміни фізико-хімічних параметрів середовища. Одним з перспективних класів таких флуоресцентних барвників є гексагідроциклопентано[*b,e*]піридині.

Вибір об'єктів дослідження був зумовлений прагненням одержати сполуки з інтенсивною флуоресценцією і виражену сольватохромією. Вдосконалюючи структуру таких флуоресцентних барвників, існує можливість створення високочутливих іонних сенсорів та кислотно-основних індикаторів, рН-переходи яких знаходяться в середньому, так званому "фізіологічному" інтервалі рН, від 5 до 8 одиниць. Це дозволило б використати їх як зонди для визначення полярності мікрооточення, а також як флуоресцентні сенсори кислотності середовища.

Літературні дані щодо синтезу дициклопентано[*b,e*]піридинового кільця шляхом конденсації альдегідів та кетонів з аміаком та амінами нечисленні.

Вперше така конденсація була описана Чичибабіним [7-10], проте виходи цільових продуктів були досить низькими (10-15%). Власне синтез 8-арил-диариліден-1,2,3,5,6,7-дициклопентано[*b,e*]піридинів описаний у 1977 р. [11-14]. Дані сполуки були одержані конденсацією ароматичних альдегідів, циклопентанону та ацетату амонію у мольному співвідношенні 2:2:1. Нами даним методом було синтезовано шість сполук, де Ar = Ph, 4-MeC₆H₄, 2- та 4-ClC₆H₄, 2- та 4-MeOC₆H₄, з виходами 15-25%. (Схема 1).

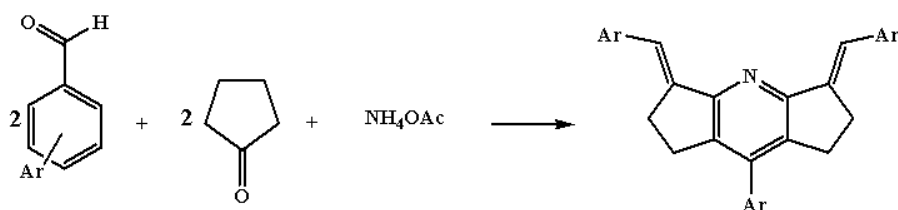


Схема 1

Слід зазначити, що при багаторазових спробах синтезу гексагідроциклопентано[*b,e*]піридинів згідно [13, 14], методика відтворювалась не завжди, а виходи не перевищували 10-17%. На основі аналізу даних хромато-мас-спектрометрії реакційної маси методика синтезу дициклопентано[*b,e*]піридинів було вдосконалено. При збільшенні кількості альдегіду в конденсації з циклопентаном та ацетатом амонію до мольного співвідношення 3:2:1 та використанні м'якого окисника при 70-80°C виходи продуктів реакції підвищувалися до 40-50%.

З метою вивчення флуоресцентних властивостей та подальшої розробки йон- і рН-чутливих сенсорів нами було проведено модифікацію структури дициклопентано[*b,e*]піридинів хімічними методами та синтезовані амінометильні, алкільні та ацильні похідні.

Виявлено, що електронодонорні замісники в *para*-положеннях ароматичних циклів посилюють сольватохромні властивості дициклопентано[*b,e*]піридинів, значно збільшуючи поляризацію молекули у збудженому стані [16-17]. Отже, на основі цих сполук можливе створення флуоресцентних зондів у тому разі, коли сенсорні групи розмістити у *para*-положеннях ароматичних циклів молекули. Найзручнішими для перевірки даної ідеї є тригідроксисполуки **1** та **2**, процес депротонування яких веде до появи

негативного заряду на сенсорних групах і тому може викликати виразні зміни в спектрах флуоресценції. Спектральні зміни протилежного характеру повинні викликати позитивно заряджені амонійні групи в місцях розташування сенсорних груп. Ці міркування спонукали нас до синтезу амінометильних, алкіл- та ацилпохідних дициклопентанопіридинів з метою наступного флуориметричного вивчення їх кислотно-основних властивостей у водних розчинах.

З використанням методики, наведеної в [18], нами було проведено ацилювання сполук **1** та **2** за допомогою таких ацилюючих реагентів як 1-циклогексанкарбонілхлорид, 4-метокси-1-бензенкарбонілхлорид, оцтовий ангідрид та 2-фуранкарбонілхлорид. Ацилювання сполук **4.1a-4.4b**; **4.8г-4.9г** проводились у розчині діоксану з використанням триетиламіну як основи, а сполук **4.5в-4.7в** – у розчині піридину. Як очікувалося, дана реакція проходить досить швидко, за 10-20 хв., а ацилпохідні гексагідродидциклопентано[*b,e*]піридинів утворюються з виходами 80-92%. (Схема 2).

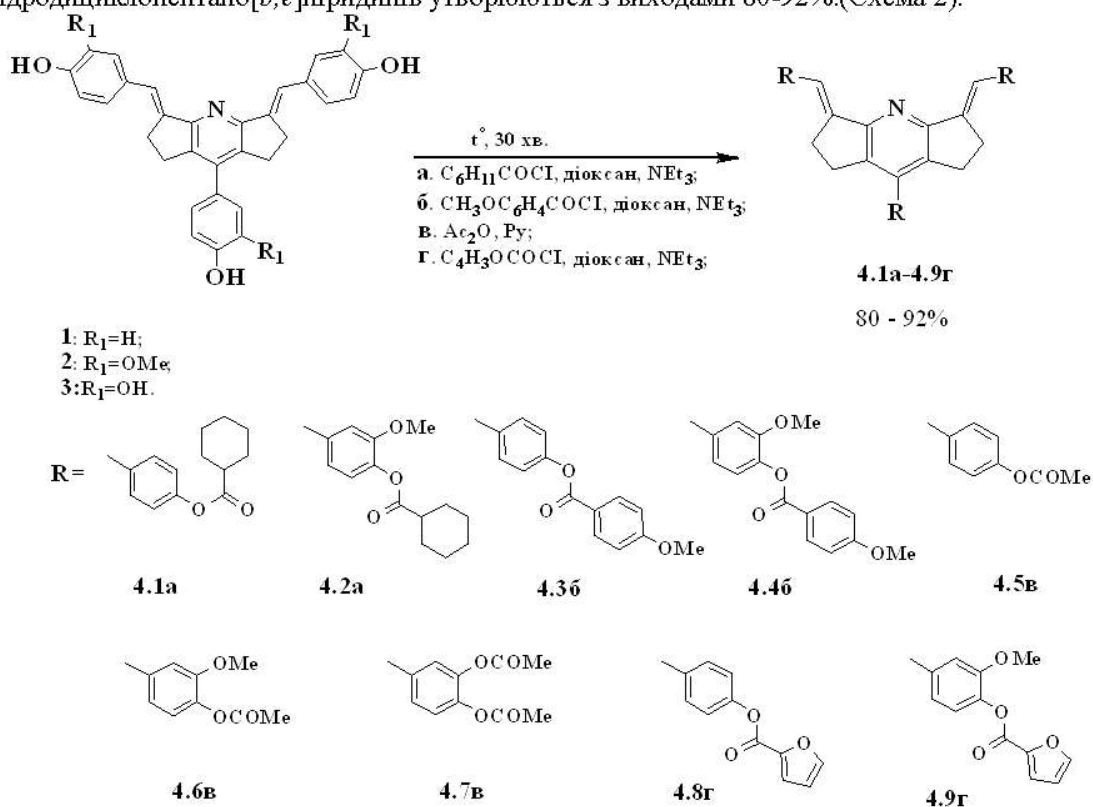


Схема 2

Характеристики сполук **4.1a-4.9г** представлені в табл. 1

Спектри ЯМР 1H сполук **4.1a-4.9г** характеризуються появою сигналів ацильних залишків та зникненням сигналу гідроксильних груп (однопротонні синглети в області 9.21-9.27 м.ч.). Для сполук **4.3б-4.4б** характерна поява сигналів ароматичних протонів (трьох фенільних ядер) в ділянці 7.06-8.09 м.ч., та сигналів метоксигруп – 3.90 м.ч., а для сполук **4.8г-4.9г** – сигналів тіофенових протонів при 6.72-7.98 м.ч. В ІЧ спектрах ацилпохідних спостерігається інтенсивна смуга коливань $\nu_{C=O}$ при 1682-1725 cm^{-1} [15].

Алкілювання гексагідродидциклопентано[*b,e*]піридинів **1**, **2**, **3** проводили за допомогою бензилхлориду, метилового естеру бромцтової кислоти, етилійодиду та пентилійодиду [18], в результаті чого було одержано сполуки **5.1a-5.7г**.

Введення трьох алкільних залишків можливе лише за умов використання чотирикратного мольного надлишку алкілюючого агенту. Використання еквімолярної кількості алкілюючого агенту супроводжується утворенням незначних кількостей продуктів неповного алкілювання. Так, в спектрі ЯМР 1H продуктів, виділених з реакційної суміші, поряд з вихідною сполукою **5.4б** присутні моно-, ди- та триалкілпохідні. Виходи триалкілпохідних не перевищують 53%. (Схема 3.)

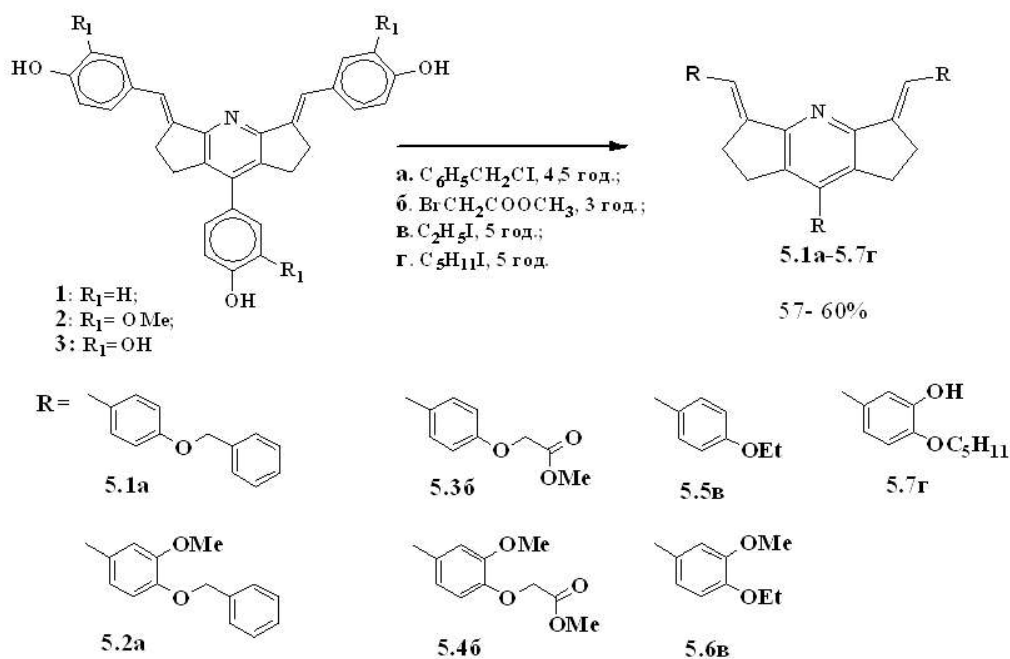


Схема 3

Характеристики сполук **5.1а-5.7г** наведені в табл. 1

В спектрах ЯМР 1H алкілпохідних **5.1а-5.7г**, як і у випадку ацильованих продуктів, не спостерігається сигналів гідроксильних груп. Для сполук **5.1а-5.2а** характерні сигнали протонів трьох фенільних ядер в ділянці 7.30-7.35 м.ч, та шести аліфатичних протонів при 3.90 м.ч. Сполуки **5.3б-5.9г** характеризуються наявністю сигналів аліфатичних протонів етильних та пентильних фрагментів в ділянці 1.15-1.40 м.ч, та груп $(-OCH_2)$ при 4.87 м.ч. (Рис. 1.)

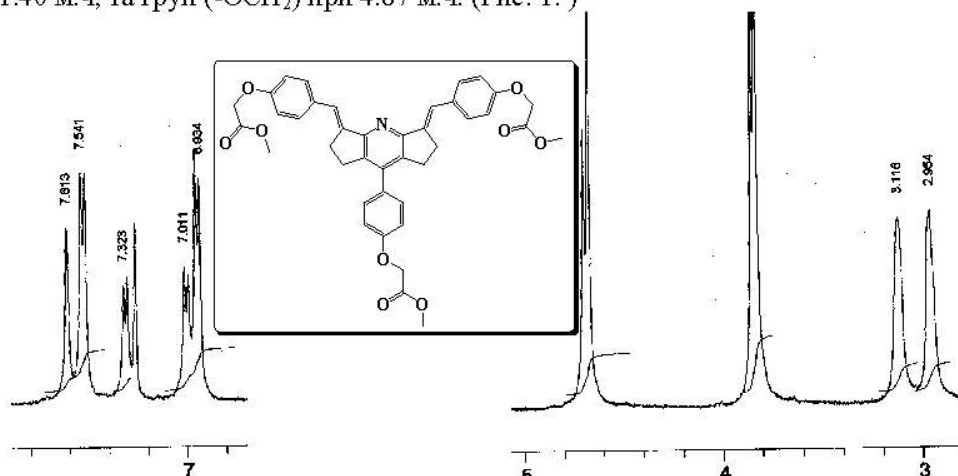


Рис. 1. Спектр 1H -ЯМР сполуки **5.3б**

Висока ліпофільність молекул синтезованих сполук зумовлює їх низьку розчинність у воді і високу здатність до агрегації у водних розчинах. Тому наступним етапом роботи було створення на їх основі флуоресцентного індикатора, що має добру розчинність у водному середовищі, а саме – синтез карбоксильних похідних гексагідродидциклопентано[*b,e*]піридинів.

2-(4-(8-(4-Карбоксиметокси-3-*R*-феніл)-5-[(*E*)-1-(4-карбоксиметокси-3-*R*-феніл)метиліден]-1,2,3,5,6,7-гексагідродидциклопентано[*b,e*]піридин-3-іліденметил)-2-*R*-фенокси)оцтові кислоти **6.1-6.2** синтезували з алкільованих похідних **7.3б-7.4б** кип'ятінням у водному розчині NaOH (2%) з наступною нейтралізацією (Схема 4.). Одержані кислоти - кристалічні речовини червоного кольору.

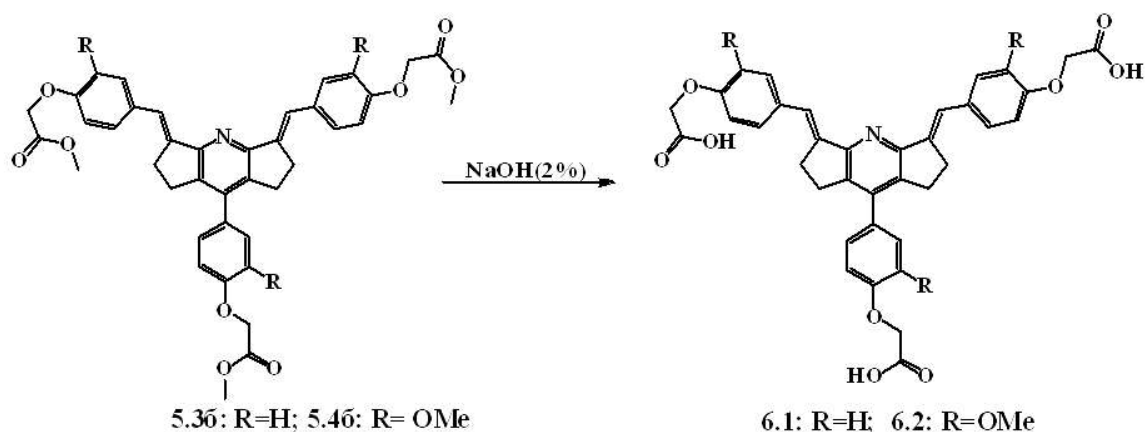


Схема 4

В спектрах ЯМР ^1H кислот **6.1-6.2** зникають характерні сигнали метокси-груп вихідних естерів і з'являються сигнали гідроксильних протонів при 11.96 м.ч. (рис. 2).

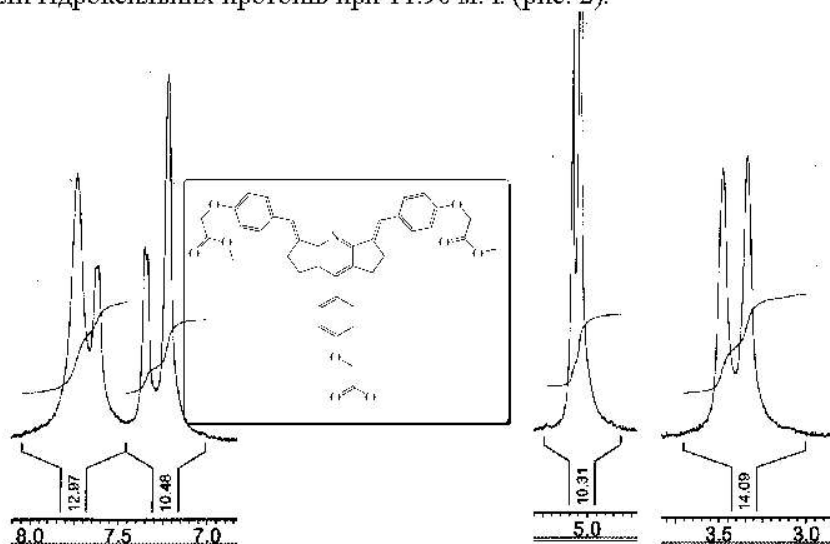


Рис. 2. Спектр ^1H -ЯМР сполуки **6.1**

В ІЧ спектрах даних сполук спостерігається інтенсивна смуга коливань $\nu_{\text{C=O}}$ (1685-1728 cm^{-1}), частота яких дещо знижена порівняно з такою ж для вихідних естерів.

Експериментальна частина

Температури плавлення виміряні на малогабаритному нагрівальному столі типу Боєціус зі спостережним пристроєм РНМК 05 фірми VEB Analytik. Спектри ЯМР ^1H зняті на спектрометрі Varian Mercury (400 мГц, зовнішній стандарт – ТМС). Мас-спектри отримані на детекторі TMD (Thermabeam Mass Detector) хромато-мас-системи “Waters Integrity System” (США). Тонкошарова хроматографія (ТШХ) була проведена на пластинках Silufol UV - 254 у системі хлороформ-метанол, 9:1.

Розчинники для спектрофотометричних досліджень очищали і зневоднювали за методикою [15]. Контроль за проходженням реакції та чистотою синтезованих сполук проводився методом ТШХ на силікагелі-60, F-254, 5×20 см (Selecto Scientific, USA) в суміші хлороформ-метанол (98:2, 9:1, 85:15, v/v) із застосуванням УФ-детектора з опроміненням при 254 та 356 нм.

Загальна методика синтезу ацильних похідних дициклопентано[*b,e*]піридинів **4.1a-4.9t**

1-Циклогексилкарбонілокси-4-3,5-ді[(*E*)-1-(4-циклогексилкарбонілоксифеніл)метиліден]-1,2,3,5,6,7-гексагідродиициклопента[*b,e*]-8-іл-бензен **4.1a.**

До 0.2 г (0.436 ммоль) сполуки **1** в діоксані додають 0.25 мл триетиламіну та 0.24 мл (1.74 ммоль) 1-циклогексанкарбоніл хлориду. Суміш нагрівають впродовж 20-40 хв., контролюючи повноту проходження реакції хроматографічно. Реакційну суміш охолоджують і виливають в 300 мл суміші конц. HCl та води (1:3). Утворений осад продукту **4.1a** відфільтровують, промивають водою, сушать.

Загальна методика синтезу алкілпохідних дициклопентано[*b,e*]піридинів 5.1a-5.7г
8-(4-Бензилоксифеніл)-3,5-ді[(*E*)-1-(4-бензилоксифеніл)метиліден]-1,2,3,5,6,7-гексагідродициклопентано[*b,e*]піридин 5.1a.

0.20 г (0.0004 моль) сполуки 1 розчиняють в колбі зі зворотним холодильником при перемішуванні в 50 мл абсолютного ацетону. Після закипання суміші в колбу додають 2 г прожареного K_2CO_3 і 0.25 мл (0.0016 моль) бензилхлориду. Час завершення реакції визначають хроматографічно, в даному випадку 4 год. Суміш охолоджують і виливають в 170 мл дистильованої води і 30 мл HCl. Осад відфільтровують, промивають водою до нейтральної реакції, сушать.

Характеристики та спектральні дані одержаних сполук представлені в табл. 1

Таблиця 1

Виходи, температури топлення та характеристики ЯМР 1H спектрів ацильних, алкільних та полікарбоксільних похідних гексагідродициклопентано[*b,e*]піридинів

Сполука	Вихід, %	Формула	T _{топл.} , °C	Сигнали в спектрах ЯМР 1H , δ , м.ч, J _{HH} , Гц		
				Замісники в положенні 3 і 5	Замісник в положенні 8	Метиленові групи
1	2	3	4	5	6	7
4.1a	88	C ₅₂ H ₅₃ NO ₆	159	7.87-7.91 м, 2H(Н-олефін); 7.08 д, J=8, 4H(Н-2,6); 7.60 д, J=8, 4H(Н-3,5); 3.03-3.13 м, 2H(1-CH-); 2.02 м, 8H(2,6-CH ₂ -); 1.80 м, 8H(3,5-CH ₂ -); 1.27-1.37 м, 4H(4-CH ₂ -)	7.18 д, J=8, 2H(Н-2,6); 7.51 д, J=8, 2H(Н-3,5); 2.57 м, 1H(Н-CH); 1.69 м, 2H(2,6-CH ₂); 1.56 м, 2H(3,5-CH ₂); 1.27-1.37 м, 2H(4-CH ₂)	3.05-3.13 м, 4H; 2.97-3.05 м, 4H
4.2a	86	C ₅₅ H ₆₁ NO ₉	198	7.58 ш.с, 2H(Н-олефін); 7.17 с, 2H(Н-2); 7.01 д, J=6, 2H(Н-6); 7.25 д, J=6, 2H(Н-5); 3.86 с, 6H(-OCH ₃); 3.08 м, 2H(1-CH-); 2.08 м, 8H(2,6-CH ₂ -); 1.81 м, 8H(3,5-CH ₂ -); 1.38 м, 4H(4-CH ₂ -)	7.01 с, 1H(Н-2); 7.10 д, J=6, 1H(Н-6); 7.15 м, 1H(Н-5); 3.82 с, 3H(-OCH ₃); 2.58 м, 1H(Н-CH); 1.69 м, 2H(2,6-CH ₂); 1.58 м, 2H(3,5-CH ₂); 1.38 м, 2H(4-CH ₂)	3.08-3.16 м, 4H; 2.98-3.06 м, 4H
4.3б	82	C ₅₅ H ₄₃ NO ₉	154	7.57-7.59 м, 2H(Н-олефін); 7.68 д, J=8, 4H(Н-2,6(3-5)); 7.31 д, J=8, 4H(Н-3,5(3-5)); 8.10 д, J=8, 4H(Н-2,6(3-5)); 7.13 д, J=8, 4H(Н-3,5(3-5)); 3.88 с, 6H(-OCH ₃)	7.63 д, J=8, 2H(Н-2,6(8)); 7.42 д, J=8, 2H(Н-3,5(8)); 8.13 д, J=8, 2H(Н-2,6(8)); 7.15 д, J=8, 2H(Н-3,5(8)); 3.88 с, 3H(-OCH ₃)	3.09-3.17 м, 4H; 2.96-3.04 м, 4H
4.4б	87	C ₅₈ H ₄₉ NO ₁₂	150	7.64 ш.с, 2H(Н-олефін); 7.32 с, 2H(Н-2(3-5)); 7.25 д, J=8, 2H(Н-6(3-5)); 7.07 д, J=8, 2H(Н-5); 3.88 с, 6H(-OCH ₃ (3-5)); 8.09 д, J=8, 4H(Н-2,6(3-5)); 7.06 д, 4H(Н-3,5(3-5)); 3.90 с, 6H(-OCH ₃ (3-5))	7.08 с, 1H(Н-2(8)); 7.16 д, J=8, 1H(Н-6(8)); 7.07 д, J=8, 1H(Н-5); 3.84 с, 3H(-OCH ₃ (8)); 8.07 д, J=8, 2H(Н-2,6(8)); 7.05 д, 2H(Н-3,5(8)); 3.84 с, 3H(-OCH ₃ (8))	3.14-3.22 м, 4H; 3.05-3.13 м, 4H
4.5в	80	C ₃₇ H ₃₁ NO ₆	229	7.57-7.59 м, 2H(Н-олефін); 7.60 д, J=8, 4H(Н-2, Н-6); 7.14 д, J=8, 4H(Н-3, Н-5); 2.29 с, 6H(CH ₃)	7.48 д, J=8, 2H(Н-2, Н-6); 7.21 д, J=8, 2H(Н-3, Н-5); 2.31 с, 3H(CH ₃)	3.05-3.13 м, 4H; 2.97-3.05 м, 4H
4.6в	81	C ₄₀ H ₃₇ NO ₉	180	7.57-7.59 м, 2H(Н-олефін); 7.26 с, 2H(Н-2); 7.18 д, J=8, 2H(Н-6); 7.03 д, J=8, 2H(Н-5); 3.88 с, 6H(OCH ₃); 2.28 с, 6H(CH ₃)	7.01 с, 1H(Н-2); 7.15 д, J=8, 1H(Н-6); 7.01 д, J=8, 1H(Н-5); 3.85 с, 6H(OCH ₃); 2.30 с, 6H(CH ₃)	3.09-3.17 м, 4H; 2.98-3.06 м, 4H
4.7в	62	C ₄₃ H ₃₇ NO ₁₂	263	7.71 с, 2H(Н-олефін); 7.39 с, 2H(Н-2); 7.42 д, 2H(Н-6); 7.22 д, 2H(Н-5)	7.39 с, 1H(Н-2); 7.42 д, 1H(Н-6); 7.22 д, 1H(Н-5)	2.90-3.07 м, 4H; 3.07-3.25 м, 4H
4.8г	82	C ₄₆ H ₃₁ NO ₉	162	7.60 ш.с., 2H(Н-олефін); 7.25 д, J=8, 4H(Н-2,6); 7.64 д, J=8, 4H(Н-3,5); 7.98 ш.с., 2H(Н-3, тіофен); 7.46 ш.с., 2H(Н-5, тіофен); 6.72 ш.с., 2H(Н-4, тіофен)	7.34 д, J=8, 2H(Н-2,6); 7.54 д, J=8, 2H(Н-3,5); 7.97 ш.с., 1H(Н-3, тіофен); 7.48 д, 1H(Н-5, тіофен); 6.72 ш.с., 1H(Н-4, тіофен)	3.10-3.18 м, 4H; 3.02-3.10 м, 4H
4.9г	78	C ₄₉ H ₃₇ NO ₁₂	174	7.63 ш.с., 2H(Н-олефін); 7.45 с, 2H(Н-2); 7.33 д, J=8, 2H(Н-5); 7.18 д, J=8, 2H(Н-6); 3.89 с, 6H(OCH ₃); 7.96 ш.с., 2H(Н-3, тіофен); 7.45 ш.с., 2H(Н-5, тіофен); 6.72 ш.с., 2H(Н-4, тіофен)	7.40 с, 1H(Н-2); 7.44 д, J=8, 1H(Н-5); 7.18 д, J=8, 1H(Н-6); 3.85 с, 3H(OCH ₃); 7.96 ш.с., 1H(Н-3, тіофен); 7.45 ш.с., 1H(Н-5, тіофен); 6.72 ш.с., 1H(Н-4, тіофен)	3.13-3.21 м, 4H; 3.02-3.10 м, 4H

Продовження таблиці 1

1	2	3	4	5	6	7
5.1a	53	C ₅₂ H ₄₃ NO ₃	143	7.61 с, 2H(Н-олефін); 7.24 д, J=8, 4H(Н-2,6); 7.64 д, J=8, 4H(Н-3,5); 3.90 с, 4H(-OCH ₂ -); 7.06 м, 8H(2,6-CH ₂); 8.09 м, 8H(3,5-CH ₂); 7.06 м, 4H(4-CH ₂)	7.33 д, J=8, 2H(Н-2,6); 7.52 д, J=8, 2H(Н-3,5); 3.90 с, 2H(-OCH ₂ -); 7.33 м, 4H(2,6-CH ₂); 7.52 м, 4H(3,5-CH ₂); 7.06 м, 2H(4-CH ₂)	3.04-3.12 м, 4H; 2.95-3.03 м, 4H
5.2a	48	C ₅₅ H ₄₉ NO ₆	161	7.10 ш.с., 2H(Н-олефін); 6.87 с, 2H(Н-2); 7.04 д, 2H(Н-6); 6.83 д, 2H(Н-5); 4.66 с, 4H(-OCH ₂ -); 3.83 с, 6H(-O-CH ₃); 7.35 м, 8H(2,6-CH ₂); 7.39 м, 8H(3,5-CH ₂); 7.30 м, 4H(4-CH ₂)	6.98 с, 1H(Н-2); 7.06 д, 1H(Н-6); 6.81 д, 1H(Н-5); 4.66 с, 2H(-OCH ₂ -); 3.87 с, 3H(-O-CH ₃); 7.33 м, 4H(2,6-CH ₂); 7.40 м, 4H(3,5-CH ₂); 7.36 м, 2H(4-CH ₂)	3.05-3.13 м, 4H; 2.96-3.02 м, 4H
5.3.б	52	C ₄₀ H ₃₇ NO ₉	175	7.61 ш.с., 2H(Н-олефін); 6.93 д, J=8, 4H(Н-2,6); 7.54 д, J=8, 4H(Н-3,5); 4.67 с, 4H(-O-CH ₂ -); 3.83 с, 6H(-OCH ₃)	7.01 д, J=8, 2H(Н-2,6); 7.32 д, J=8, 2H(Н-3,5); 4.68 с, 2H(-O-CH ₂ -); 3.85 с, 3H(-OCH ₃)	3.04-3.12 м, 4H; 2.95-3.03 м, 4H
5.4.б	48	C ₄₃ H ₄₃ NO ₁₂	164	7.49 ш.с., 2H(Н-олефін); 7.16 с, 2H(Н-2); 6.89 д, J=8, 2H(Н-5); 7.09 д, J=8, 2H(Н-6); 3.75 с, 6H(-OCH ₃); 3.89 с, 6H(-COOCH ₂); 4.73 с, 4H(-O-CH ₂ -)	7.04 с, 1H(Н-2); 6.87 д, J=8, 1H(Н-5); 6.93 д, J=8, 1H(Н-6); 3.78 с, 3H(-OCH ₃); 3.85 с, 3H(-COOCH ₂); 4.74 с, 2H(-O-CH ₂ -)	3.04-3.12 м, 4H; 2.95-3.01 м, 4H
5.5.в	50	C ₃₇ H ₃₇ NO ₃	166	7.80-7.84 м, 2H(Н-олефін); 7.02 д, J=8, 4H(Н-3,5); 7.50 д, J=8, 4H(Н-2,6); 4.08 м, 4H(-O-CH ₂ -); 1.41 м, 6H(-CH ₂ -CH ₃)	7.02 д, J=8, 2H(Н-3,5); 7.42 д, J=8, 4H(Н-2,6); 4.06 м, 2H(-O-CH ₂ -); 1.42 м, 3H(-CH ₂ -CH ₃)	3.05-3.13 м, 4H; 2.96-3.04 м, 4H
5.6.в	54	C ₄₀ H ₄₃ NO ₆	186	7.48 ш.с., 2H(Н-олефін); 7.12 с, 2H(Н-2); 6.91 д, J=8, 2H(Н-5); 7.09 д, J=8, 2H(Н-6); 4.06 м, 4H(-O-CH ₂ -); 1.40 м, 6H(-CH ₂ -CH ₃)	6.94 с, 1H(Н-2); 6.90 д, J=8, 1H(Н-5); 6.96 д, J=8, 1H(Н-6); 4.06 м, 2H(-O-CH ₂ -); 1.43 м, 3H(-CH ₂ -CH ₃)	3.05-3.13 м, 4H; 2.95-3.03 м, 4H
5.7г	37	C ₄₆ H ₄₉ NO ₆	233	8.56-8.62 с, 2H(OH); 7.96 ш.с., 2H(Н-олефін); 8.37 с, 2H(Н-2); 8.26 д, J=8, 2H(Н-6); 7.46 д, J=8, 2H(Н-5); 4.65 т, 4H(-CH ₂ (CH ₂) ₂ CH ₃); 1.99 м, 4H(-CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃); 1.66 м, 4H((CH ₂) ₂ CH ₂ CH ₃); 1.15 т, 6H((CH ₂) ₃ CH ₃)	8.53 с, 1H(OH); 7.80 с, 1H(Н-2); 7.52 д, J=8, 1H(Н-6); 7.33 д, J=8, 1H(Н-5); 4.62 т, 2H(-CH ₂ (CH ₂) ₂ CH ₃); 1.94 м, 2H(CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃); 1.69 м, 2H((CH ₂) ₂ CH ₂ CH ₃); 1.10 т, 3H((CH ₂) ₃ CH ₃)	3.44-3.52 м, 4H; 3.30-3.38 м, 4H
6.1	72	C ₃₇ H ₃₁ NO ₉	191	7.60 с, 2H(Н-олефін); 7.22 д, J=8, 4H(Н-2,6); 7.73 д, J=8, 4H(Н-3,5); 5.04 с, 4H(-O-CH ₂ -)	7.62 д, J=8, 2H(Н-2,6); 7.35 д, J=8, 2H(Н-3,5); 5.09 с, 2H(-O-CH ₂ -)	3.40-3.48 м, 4H; 3.26-3.34 м, 4H
6.2	69	C ₃₈ H ₃₅ NO ₁₂	189	7.80 ш.с., 2H(Н-олефін); 7.21 ш.с., 2H(Н-2); 7.31 д, J=8, 2H(Н-5); 7.44 д, J=8, 2H(Н-6); 4.22 с, 6H(-OCH ₃); 5.12 с, 4H(-O-CH ₂)	7.31 ш.с., 1H(Н-2); 7.44 д, J=8, 2H(Н-5,6); 4.22 с, 3H(-OCH ₃); 5.17 с, 2H(-O-CH ₂)	3.45-3.53 м, 4H; 3.31-3.39 м, 4H

РЕЗЮМЕ

З метою вивчення флуоресцентних властивостей та подальшої розробки йон- і рН-чутливих сенсорів синтезовані похідні 8-арил-3,5-ди[(E)-1-ариліден]-1,2,3,5,6,7-гексагідродидциклопентано[b,e]-піридинів з різноманітними замісниками в положеннях - 3, 5, 8 піридинового кільця; амінометильні, алкільні та ацильні похідні-1,2,3,5,6,7-гексагідродидциклопентано[b,e]піридинів.

РЕЗЮМЕ

С целью изучения флуоресцентных свойств и последующей разработки ион- и рН-чувствительных сенсоров синтезированы производные 8-арил-3,5-ди[(E)-1-ариліден]-1,2,3,5,6,7-гексагідродидциклопентано[b,e]піридинов с заместителями в положениях - 3, 5, 8 піридинового кольца; аминометильные, алкильные и ацильные производные-1,2,3,5,6,7-гексагідродидциклопентано[b,e]піридинов.

SUMMARY

With the objective of studying the fluorescent properties and developing new types of ion- and pH sensitive sensors the 8-aryl-3,5-di[(E)-1-arylidene]-1,2,3,5,6,7-hexahydrobicyclopenta[*b,e*]pyridine derivatives with different substituents in positions 3, 5, 8 of pyridinium ring; aminomethyl-, alkyl- and acyl-derivatives of 1,2,3,5,6,7-hexahydrobicyclopenta[*b,e*]pyridines were synthesized.

ЛІТЕРАТУРА

1. Lakowicz J. R. Topics in Fluorescence Spectroscopy / J. R. Lakowicz. – N-Y.: Plenum Press, 1994. – Vol. 4. [Probe Design and Chemical Sensing (Ed.)]. – 520 p.
2. Valeur B. Molecular fluorescence / B. Valeur. – Weinheim: Wiley VCH, 2002. – 408 p.
3. Добрецов Г. Е. Флуоресцентные зонды в исследовании биологических мембран / Г. Е. Добрецов. – М.: Наука, 1989. – 278 с.
4. *Bis*-Azacrown Derivative of Di-Benzylidene-Cyclopentanone as Alkali Earth Ion Chelating Probe: Spectroscopic Properties, Proton Accepting ability and Complex Formation with Mg²⁺ and Ba²⁺ Ions / A. O. Doroshenko, A. V. Grigorovich, E. A. Posokhov [et al.] // Molecular Engineering. – 1999. – Vol. 8. – P. 199–215.
5. Complex formation between azacrown derivatives of dibenzylidenecyclopentanone and alkali-earth metal ions / A. O. Doroshenko, A. V. Grigorovich, E. A. Posokhov [et al.] // Russian Chemical Bulletin, International Edition. – 2001. – Vol. 50, № 3. – P. 404–412.
6. Bands separation in fluorescence spectra of ketocyanine dyes: evidence for their complex formation with monohydric alcohols / V. G. Pivovarenko, A. V. Klueva, A. O. Doroshenko [et al.] // Chemical Physics Letters. – 2000. – Vol. 325. – P. 389–398.
7. Чичибабин А. Е. Конденсация уксусного альдегида с аммиаком в присутствии окиси алюминия / А. Е. Чичибабин, П. А. Мошкин, Л. С. Тяжелова // Журнал Русского химического общества. – 1920. – №54. – С. 413-526.
8. Чичибабин А. Е. Конденсация альдегидов и циклических кетонов с аммиаком / А. Е. Чичибабин, Д. И. Орочко // Журнал Русского химического общества. – 1930. – №62. – С. 1201-1223.
9. Tchitchibabine A. E. Us syntheses dans la serie de la pyridine / A. E. Tchitchibabine // Bulletin de la Societe Chimique de France. – 1936. – Vol. 5, №3. – P. 762–782.
10. Tchitchibabine A. E. Sur les reactions de condensation des aldehydes et cetonnes avec l'ammoniaque en bases pyridiques. Condensation des aldehydes acetique et crotonique / A. E. Tchitchibabine // Bulletin de la Societe Chimique de France. – 1937. – Vol. 5, №4. – P. 1826–1838.
11. Baliah V. Synthesis of some –3-azabicyclo[3.3.1]nonanes / V. Baliah, R. Jeyaraman // Indian Journal of Chemistry Section B: Organic Chemistry including Medicinal Chemistry. – 1971. – Vol. 9. – P. 1020–1021.
12. Baliah V. Synthesis of some azabicyclic ketones / V. Baliah, R. Jeyaraman, R. Usha // Indian Journal of Chemistry Section B: Organic Chemistry including Medicinal Chemistry. – 1977. – Vol. 15B. – P. 90–98.
13. Baliah V. Synthesis of some azabicyclooctene derivatives through a selective Hofmann degradation of 2,4-diphenyl-3-azabicyclo[3.3.1]nonan-5-one / V. Baliah, R. Jeyaraman // Indian Journal of Chemistry Section B: Organic Chemistry including Medicinal Chemistry. – 1977. – Vol. 15B. – P. 791–797.
14. Baliah V. 8-Aryl-3,5-diarylidene-1,2,6,7-tetrahydrobicyclopenta[*b,e*]pyridines by the Condensation of Cyclopentanone with Substituted Benzaldehydes in the Presence of Ammonium Acetate / V. Baliah, R. Jeyaraman // Indian Journal of Chemistry Section B: Organic Chemistry including Medicinal Chemistry. – 1977. – Vol. 15B. – P. 797–799.
15. Structurally rigid 2,6-distyrylpyridines – a new class of fluorescent dyes. 1. Synthesis, steric constitution and spectral properties / V. G. Pivovarenko, A. V. Grygorovych, V. F. Valuk [et al.] // Journal of Fluorescence. – 2003. – Vol. 13, № 6. – P. 479–487.
16. 3,5-Диарилідендидіклопентано[*b,e*]піридини – новий клас флуоресцентних барвників. 2. Синтез і визначення конформації в розчинах. Триазакраун- та гексаамінометилзаміщені похідні / В. Ф. Валюк, О. В. Григорович, А. О. Дорошенко [та ін.] // Ukrainica Bioorganica Acta. – 2004. – Vol. 1. – P. 79–89.

Поступило до редакції 19.06.2009 р.