

УДК 547.787.2+535.33/34+541.151.11

СИНТЕЗ И СПЕКТРАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА ПРОИЗВОДНЫХ ПАРА-МЕТОКСИФЛАВОНОЛА С ДОПОЛНИТЕЛЬНЫМИ ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИМИ ФРАГМЕНТАМИ В БЕНЗОЛЬНОМ КОЛЬЦЕ-2

© 2011 Д. А. Свечкарёв, В. Ю. Шарапов, А. О. Дорошенко

Синтезированы ранее неизвестные производные пара-метоксифлавонола с дополнительными гетероциклическими фрагментами в бензольном кольце в положении 2 хромонового бицикла, изучены их спектральные характеристики в растворителях различной полярности. Показано, что полоса флуоресценции фототаутомерной формы практически не чувствительна к полярности среды, в отличие от полосы испускания нормальной формы, демонстрирующей явно выраженный положительный сольватохромный эффект. Проведено квантово-химическое моделирование и сделаны заключения о влиянии введенных гетероциклических фрагментов на спектральные свойства исследуемых производных пара-метоксифлавонола.

Ключевые слова: 3-гидроксихромоны, квантово-химическое моделирование, внутримолекулярный фотоперенос протона, радиометрическая детекция флуоресценции, методика ESSA.

На протяжении последних десятилетий флуоресцентные методы находят широкое применение в современных исследованиях химических и биологических систем. Это обусловлено высокой чувствительностью и селективностью флуоресцентного анализа, а также относительной простотой его аппаратной реализации. Традиционно подобные исследования предполагают выбор соответствующей системы, подбор зонда (вещества, чувствительного к изменениям одного или нескольких критических параметров системы) и мониторинг спектров флуоресценции зонда в зависимости от изменений, происходящих в системе. На практике же, флуоресцентный зонд в той или иной степени обладает чувствительностью к изменениям широкого набора характеристик своего микроокружения, что часто затрудняет интерпретацию полученных данных и маскирует его реакцию на изменение целевого свойства анализируемой системы. Одним из возможных способов решения данной проблемы является увеличение количества информационных сигналов, передаваемых зондом исследователю. Вещества, характеризующиеся многополосными спектрами флуоресценции, являются перспективными для реализации на их основе принципа увеличения числа аналитических сигналов.

Производные 3-гидроксихромоны относятся к классу флавоноидов (природных красителей и физиологически активных веществ [1]), значительная часть которых обладает уникальными спектральными свойствами – в их спектрах флуоресценции наблюдается две четко разрешенные полосы, которые относят к испусканию так называемых нормальной и фототаутомерной форм. Появление последних обусловлено протеканием в возбужденном состоянии процесса внутримолекулярного переноса протона (ВМФПП или ESIPT), движущей силой которого выступает согласованное усиление кислотных свойств протонодонорной и основных свойств протоноакцепторной группировки в S_1^* -состоянии [2]. Процесс фотопереноса протона проявляет высокую чувствительность к изменениям макро- и микрохарактеристик среды, таким образом, по форме и интенсивности спектров флуоресценции ESIPT-зондов оказывается возможным судить о характере изменений, происходящих в изучаемой системе на микроуровне. Введение в молекулу 3-гидроксихромоны заместителей различной природы позволяет в достаточно широких пределах регулировать чувствительность и селективность получаемых таким образом зондов к различным параметрам химических и биологических систем [3].

В данной работе рассматривается серия производных, полученных при введении в боковое бензольное кольцо 4'-метоксизамещенного 3-гидроксихромоны дополнительных гетероциклических фрагментов. Проведен сравнительный анализ спектральных характеристик двух новых производных с родоначальником ряда – 4'-метоксифлавонолом, оценены сольватохромные параметры синтезированных веществ и возможность радиометрической детекции флуоресценции, перспективной с точки зрения их возможного аналитического применения. На основании проведенного квантово-химического моделирования исследуемых соединений сделано заклю-

чение о влиянии введенных в молекулу гетероциклических фрагментов на спектральные свойства производных пара-метоксифлавонола.

Экспериментальная часть

Синтез исследуемых соединений проводился по стандартной методике окислительной циклизации 2'-гидрокси-халконов по Алгару-Флинну-Оямаде [4], которые, в свою очередь, были получены путем альдольно-кетоновой конденсации *орто*-гидроксиацетофенона с соответствующими ароматическими альдегидами. Общая схема синтеза приведена на рисунке 1.

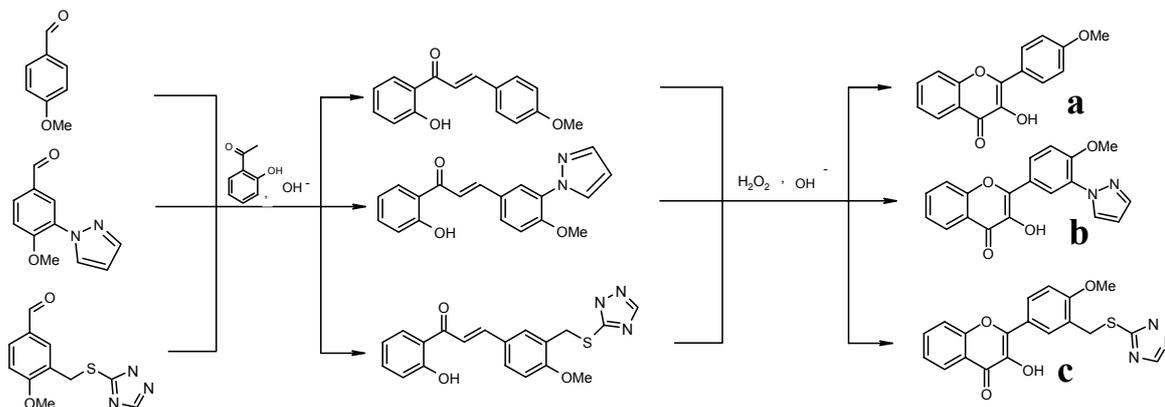


Рис. 1. Общая схема синтеза исследуемых производных пара-метоксифлавонола.

Халконы. 1 г исходного ароматического альдегида растворяют в 5 мл безводного метанола, добавляют стехиометрическое количество *о*-гидроксиацетофенона. Затем к реакционной смеси приливают 2 г 50% водного раствора NaOH. Получившийся раствор тщательно перемешивают. Из реакционной смеси начинает выпадать желтый осадок, при этом сам раствор изменяет цвет со светло-желтого на красный. После выдерживания реакционной смеси в течение суток в темном месте содержимое колбы нейтрализуют 5% раствором HCl до pH=6-7. Выпавший осадок отфильтровывают, промывают небольшим количеством метанола и сушат при комнатной температуре.

3-Гидроксифлавоны а-с. 1 г соответствующего халкона растворяют в 5 мл этанола, добавляют 5 мл 50% раствора NaOH. По каплям приливают 5 мл 35% раствора H₂O₂. При этом наблюдается выделение газа и выпадение неокрашенного хлопьевидного осадка, приводящее в ряде случаев к загустеванию реакционной смеси. При дальнейшем добавлении перекиси выпавший осадок растворяется и образуется гомогенный слабо окрашенный раствор. Для удаления избытка перекиси водорода содержимое колбы кипятят в течение 3-5 минут. Полученный раствор охлаждают до комнатной температуры и нейтрализуют 5% раствором HCl до pH=6-7. Выпавший осадок 3-гидроксифлавоны отфильтровывают, промывают этанолом и сушат. Очистка синтезированных соединений проводилась посредством перекристаллизации из метанола (а, б) и бутанола-1 (с) с контролем по ТСХ (силикагель/метанол-уксусная кислота 9:1 об.).

Строение молекул синтезированных соединений было подтверждено данными ЯМР ¹H (DMSO-d₆, Varian Mercury VX-200, НТК «Институт Монокристаллов» НАН Украины): **а** – 3.82 (s, 3H), 7.08-7.15 (d, 2H), 7.45 (d, 1H), 7.75 (t, 2H), 8.08 (d, 1H), 8.16-8.22 (d, 2H), 9.42 (s, 1H); **б** – 3.90 (s, 3H), 7.22 (d, 1H), 7.45 (t, 2H), 7.62 (d, 1H), 7.72-7.80 (m, 3H), 8.08 (d, 1H), 8.22 (d, 1H), 9.34 (s, broad, 1H); **с** – 3.88 (s, 3H), 4.37 (s, 2H), 7.18 (d, 1H), 7.44 (t, 1H), 7.74 (m, 2H), 8.05-8.20 (m, 3H), 8.40 (s, 1H). В случае последнего соединения сигналы протонов NH и OH-группировок обнаружены не были, вероятно, вследствие H-D обмена при нагревании, которое было необходимо для растворения трудно растворимого в диметилсульфоксиде производного 3-гидроксифлавоны.

Спектры поглощения (спектрофотометр Hitachi U-3210) и флуоресценции (спектрофлуориметр Hitachi F-4010) исследуемых соединений были измерены в семи растворителях различной полярности. Для определения квантовых выходов в качестве стандарта использовался раствор

бисульфата хинина в 0,1 М серной кислоте [5]. Разделение спектров флуоресценции на индивидуальные полосы проводилось с помощью специальной программы, реализующей нелинейный метод наименьших квадратов и итерационный алгоритм Флетчера-Пауэлла с аппроксимацией формы полосы в спектре асимметричной функцией Сиано-Метцлера [6].

Обсуждение результатов

Спектры флуоресценции всех исследованных 3-гидроксихромонов **a-c** состоят из двух полос, что свидетельствует о протекании процесса фотопереноса протона при их электронном возбуждении. Спектральные характеристики исследуемых соединений в ряде растворителей различной полярности и способности к образованию водородных связей приведены в таблице 1.

Таблица 1. Спектральные свойства производных пара-метоксифлавонола **a-c**.

| Соединение | Растворитель | $\nu_{\text{abs}}, \text{cm}^{-1}$ | $\nu_{\text{fl}}^{\text{N}}, \text{cm}^{-1}$ | $\Delta\nu_{\text{ST}}^{\text{N}}, \text{cm}^{-1}$ | $\nu_{\text{fl}}^{\text{T}}, \text{cm}^{-1}$ | $\Delta\nu_{\text{ST}}^{\text{T}}, \text{cm}^{-1}$ | ϕ |
|------------|--------------|------------------------------------|--|--|--|--|--------|
| a | толуол | 28780 | 24320 | 4460 | 18650 | 10130 | 0,2 |
| | 1,4-диоксан | 28000 | 24080 | 3920 | 18530 | 9470 | 0,06 |
| | хлороформ | 28240 | 24060 | 4180 | 18900 | 9340 | 0,055 |
| | ацетон | 27310 | 23820 | 3490 | 18540 | 8770 | 0,025 |
| | ацетонитрил | 27220 | 23720 | 3500 | 18720 | 8500 | 0,02 |
| | этанол | 26980 | 23260 | 3720 | 18780 | 8200 | 0,02 |
| | метанол | 26880 | 23150 | 3730 | 18740 | 8140 | 0,03 |
| b | толуол | 28560 | 23910 | 4650 | 18530 | 10030 | 0,23 |
| | 1,4-диоксан | 28560 | 23070 | 5490 | 18520 | 10040 | 0,12 |
| | хлороформ | 28110 | 22730 | 5380 | 18680 | 9430 | 0,16 |
| | ацетон | 27040 | 23080 | 3960 | 18490 | 8550 | 0,045 |
| | ацетонитрил | 27870 | 23630 | 4240 | 18740 | 9130 | 0,045 |
| | этанол | 27730 | 23360 | 4370 | 18750 | 8980 | 0,04 |
| | метанол | 27500 | 23290 | 4210 | 18700 | 8800 | 0,035 |
| c | толуол | 28360 | 23780 | 4580 | 18610 | 9750 | 0,2 |
| | 1,4-диоксан | 27900 | 23460 | 4440 | 18450 | 9450 | 0,09 |
| | хлороформ | 27850 | 23170 | 4680 | 18830 | 9020 | 0,11 |
| | ацетон | 27800 | 23360 | 4440 | 18450 | 9350 | 0,03 |
| | ацетонитрил | 26820 | 23380 | 3440 | 18660 | 8160 | 0,03 |
| | этанол | 26440 | 23190 | 3250 | 18680 | 7760 | 0,035 |
| | метанол | 26560 | 23030 | 3530 | 18650 | 7910 | 0,03 |

Здесь: ν_{abs} – длинноволновый максимум в спектре поглощения; $\nu_{\text{fl}}^{\text{N}}, \nu_{\text{fl}}^{\text{T}}$ – максимумы флуоресценции нормальной и фототаутомерной форм; $\Delta\nu_{\text{ST}}^{\text{N}}, \Delta\nu_{\text{ST}}^{\text{T}}$ – Стоксов сдвиг флуоресценции нормальной и фототаутомерной форм; ϕ – квантовый выход флуоресценции

Коротковолновая полоса в спектрах флуоресценции **a-c** при 22730–24320 cm^{-1} по аналогии с ранее исследованными производными 3-гидроксихромонона была отнесена к испусканию нормальной формы, а длинноволновая полоса при 18450–18900 cm^{-1} – к испусканию фототаутомера. Поскольку последний не существует в основном состоянии, а образуется в результате химической реакции, происходящей в состоянии S_1^* , его полоса флуоресценции характеризуется аномально высоким Стоксовым сдвигом, достигающим 8500–10100 cm^{-1} . Анализ приведенных данных позволил сделать заключение о небольшом влиянии введенных гетероциклических фрагментов на спектральные характеристики соединений **a-c**, хотя в среднем квантовые выходы флуоресценции модифицированных производных **b** и **c** все-таки, немного выше таковых у исходного метокси-флавонола **a**.

Для оценки влияния растворителя на спектры соединений **a-c**, в качестве величины, характеризующей полярность среды, был выбран нормированный индекс Райхардта E_T^{N} , так как он

позволяет учесть не только универсальные, но и специфические межмолекулярные взаимодействия (в частности, образование водородной связи) [7].

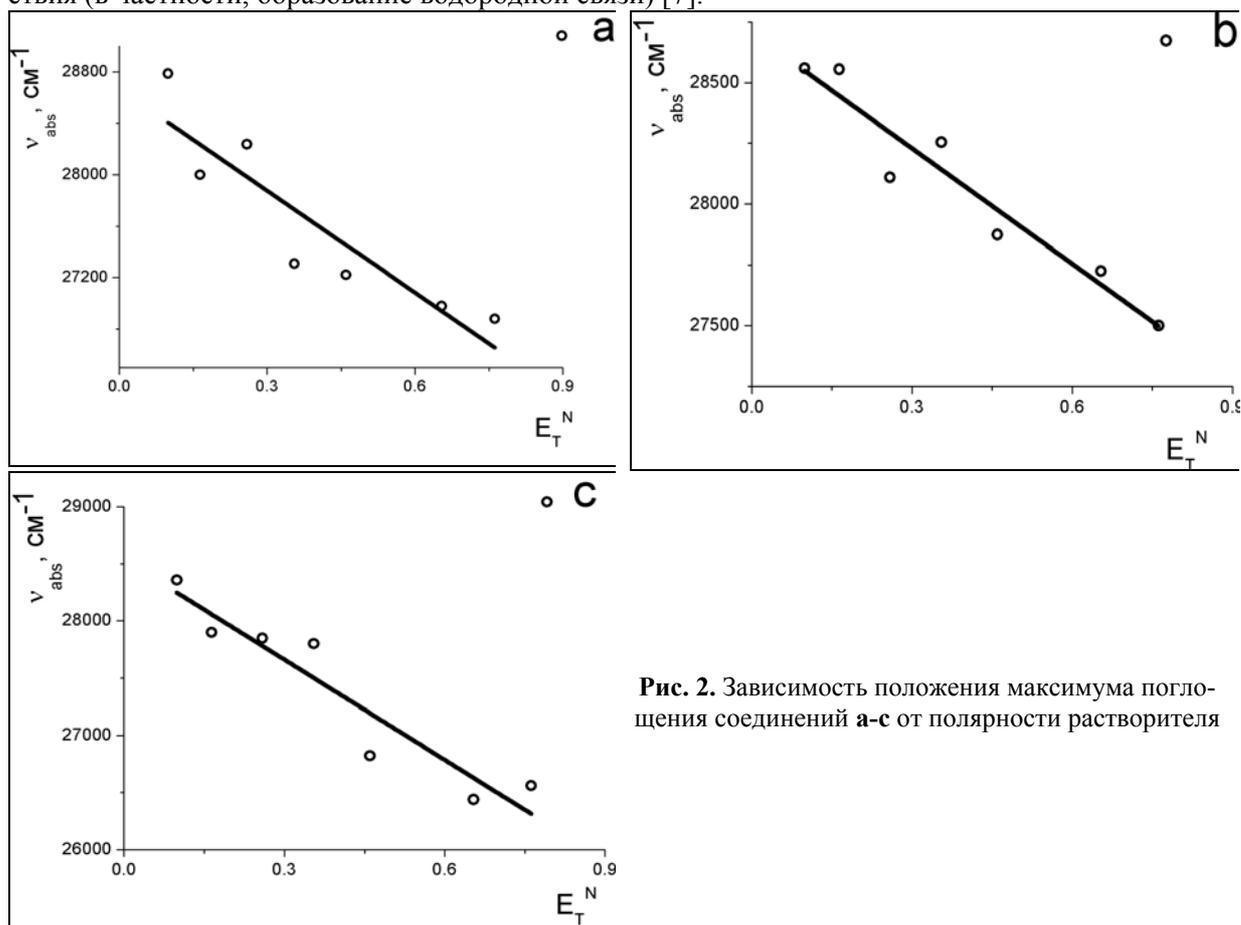


Рис. 2. Зависимость положения максимума поглощения соединений **a-c** от полярности растворителя

Зависимости положения длинноволновой полосы поглощения соединений **a-c** от индекса E_T^N приведены на рисунке 2. Аналогичные графики для положения обеих полос флуоресценции представлены на рисунке 3.

Из рисунка 2 видно, что с увеличением полярности у всех трех соединений прослеживается тенденция к батохромному смещению максимума полосы поглощения, причем данные для протонодонорных растворителей не выпадают из общих зависимостей.

Из данных рисунка 3 следует, что фототаутомерная форма практически очень мало чувствительна к природе растворителя, хотя небольшая тенденция к коротковолновому смещению с ростом E_T^N все-таки прослеживается. Причиной данного явления может служить относительно невысокий дипольный момент электронно-возбужденной таутомерной формы [8]. В то же время, нормальная форма проявляет заметный положительный сольватохромный эффект. Подобное поведение является очень распространенным среди различных представителей 3-гидроксихромонов, хотя в данном ряду также встречаются и производные, обладающие нетипичной для них отрицательной сольватофлуорохромией нормальных форм [9].

Следуя рекомендациям авторов [10] был проведен дополнительный анализ спектральных характеристик 3-гидроксихромонов **a-c**, направленный на выяснение способности этих соединений к радиометрической детекции флуоресценции, которая формирует дополнительный аналитический сигнал флуорофорных молекул с многополосными спектрами испускания. Соот-

ветствующие зависимости $\ln \frac{I_{N^*}}{I_{T^*}}$ от E_T^N приведены на рисунке 4.

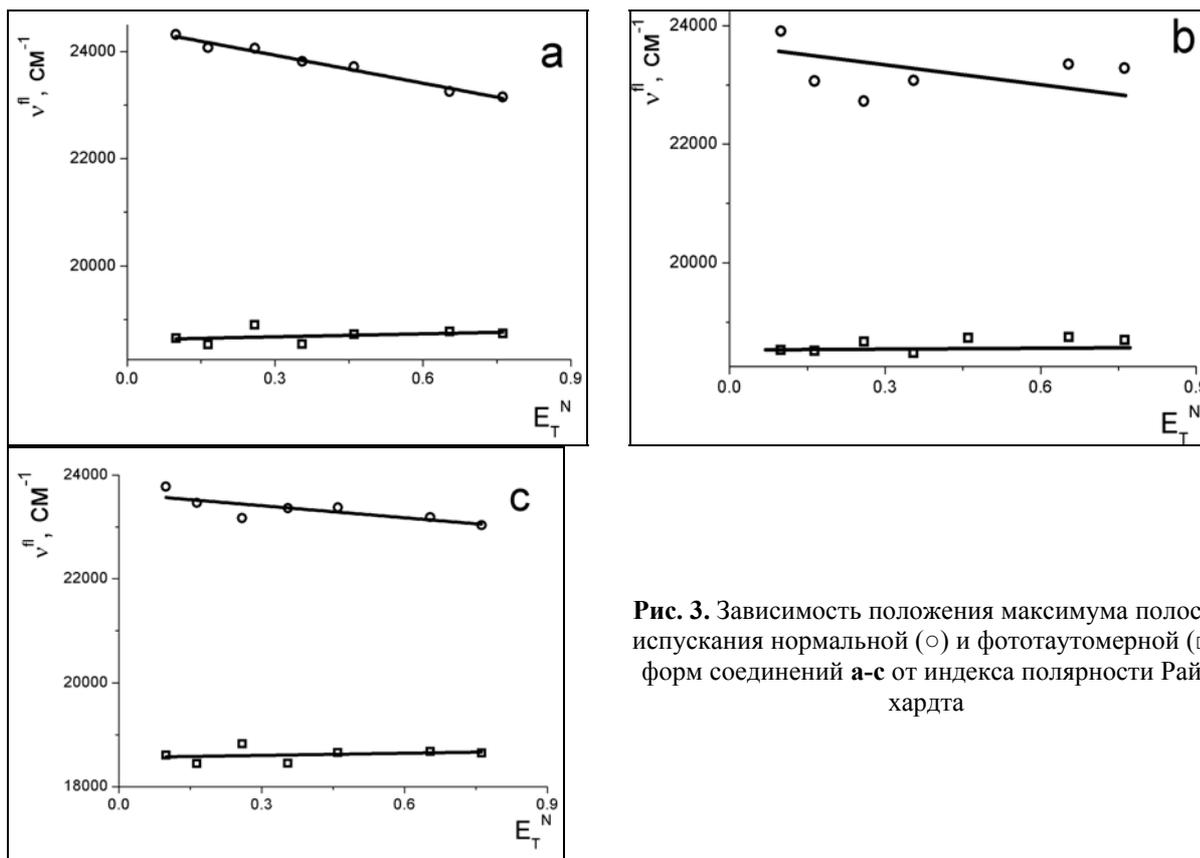


Рис. 3. Зависимость положения максимума полосы испускания нормальной (○) и фототаутомерной (□) форм соединений **a-c** от индекса полярности Райхардта

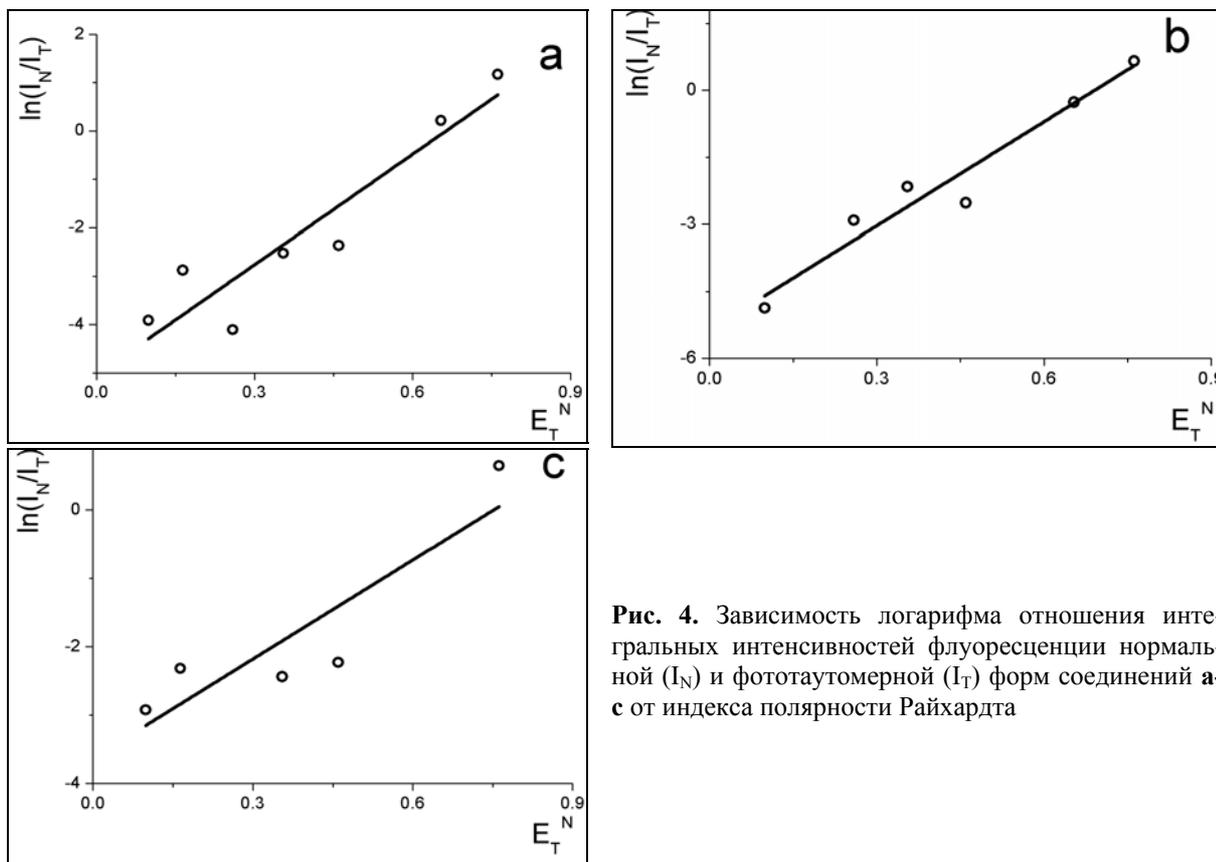


Рис. 4. Зависимость логарифма отношения интегральных интенсивностей флуоресценции нормальной (I_N) и фототаутомерной (I_T) форм соединений **a-c** от индекса полярности Райхардта

Из данных рисунка 4 видно, что с увеличением полярности у всех трех изученных соединений наблюдается тенденция к линейному увеличению логарифма отношения интегральных

интенсивностей с ростом E_T^N . Подобный радиометрический отклик на полярность растворителя может быть связан с относительным увеличением интенсивности флуоресценции нормальной формы, и/или же с уменьшением интенсивности испускания фототаутомерной формы вследствие возможного замедления скорости фотопереноса протона с ростом полярности среды (учитывая существенно более высокий дипольный момент нормальной формы по сравнению с фототаутомером) с одной стороны, и с характерным для большинства ESIPT-молекул тушением флуоресценции фототаутомерных форм в полярных средах [11, 12] с другой.

Для объяснения спектральных свойств нами было проведено квантово-химическое моделирование синтезированных соединений в рамках метода TD/DFT (функционал электронной плотности B3LYP, базис cc-pVDZ) с использованием подхода ESSA [13]. Проведенный расчет достаточно хорошо воспроизводит экспериментальные спектры: рассчитанное положение S_0 - S_1 перехода попадает в интервал между максимумом длинноволновой полосы поглощения в измененных спектрах и положением 00-перехода, оцененным как $(\nu_{\text{abs}} + \nu_{\text{fl}}^N)/2$ по данным таблицы 1.

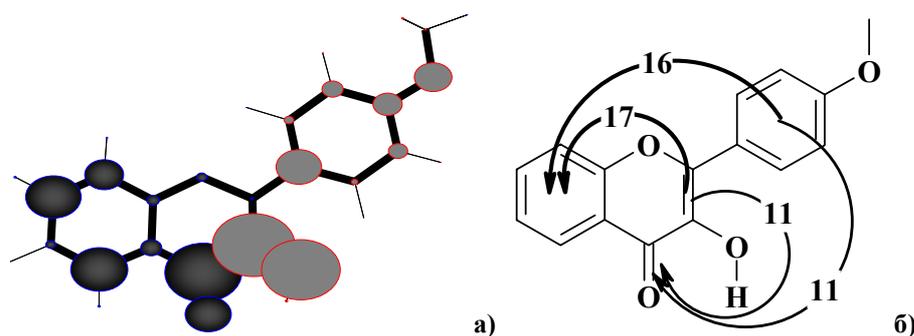


Рис. 5. Перераспределение электронной плотности (а) и числа переноса заряда (б) при возбуждении в молекуле 4-метокси-флавонола (соед. а)
(Черный цвет кругов – увеличение электронной плотности, серый – уменьшение)

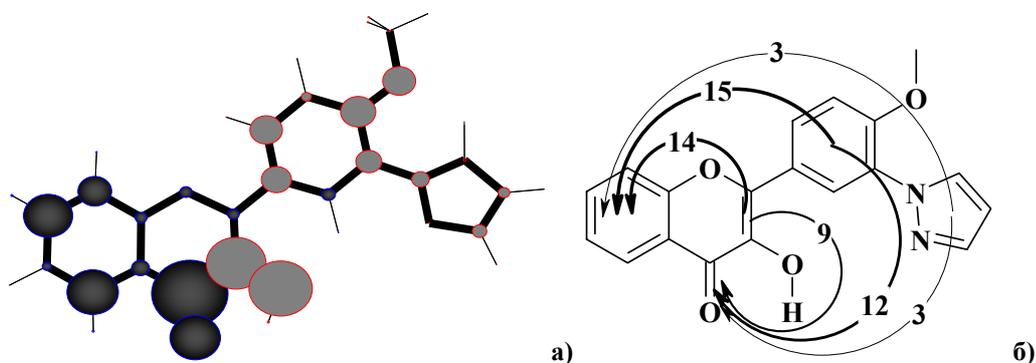


Рис. 6. Перераспределение электронной плотности (а) и числа переноса заряда (б) при возбуждении в молекуле соед. б

Сопоставление результатов моделирования соединений **a-b** подтвердило заключение о небольшой роли пиразольного цикла в формировании нижнего возбужденного состояния соединения **b**, ответственные за испускание флуоресценции и протекание реакции фотопереноса протона, что и не удивительно, поскольку положение, в которое был введен гетероцикл, не находится в прямом полярном сопряжении с электроакцепторным центром молекулы. Несмотря на это, введение пиразольного цикла в молекулу 4-метоксифлавонола должно было несколько повысить интенсивность внутримолекулярного перемещения электронной плотности при возбуждении: разность дипольных моментов возбужденной и невозбужденной молекул возросла на $\sim 2,3$ D и составляла $\Delta\mu(\mathbf{a}) = 13,0$ D, а $\Delta\mu(\mathbf{b}) = 15,3$ D. При этом главные направления перераспределения электронной плотности при переходе молекулы в возбужденное состояние остались в целом неизменными: с электронодонорного метокси-замещенного бензольного кольца в положении 2 на аннелированное бензольное кольцо хромонового бицикла и кар-

бонильную группу. В обоих случаях наблюдается существенное обогащение электронной плотностью в возбужденном состоянии карбонильной группы и уменьшение электронной плотности на гидроксильной группе и атоме углерода хромонового бицикла, к которому она присоединена. Это обстоятельство позволяет предсказать для обоих рассматриваемых производных высокую скорость реакции внутримолекулярного фотопереноса протона, движущей силой которой выступает согласованное изменение кислотно-основных свойств вышеупомянутых группировок в возбужденном состоянии.

В случае введения в молекулу метокси-флавонола меркапто-триазольной группы изменение размеров π -системы главного хромофорного фрагмента молекулы не происходит, т.к. сопряжение с введенным гетероциклом отсутствует. Это подтверждают данные проведенного расчета: общая локализация нижнего возбужденного состояния на меркапто-триазольном фрагменте закономерно оказывается незначительной (Рис. 7), его участие в общем перераспределении электронной плотности в молекуле при формировании нижнего возбужденного синглетного состояния также невелико даже в сравнении с рассмотренным ранее пиразольным производным. Разность дипольных моментов возбужденной и невозбужденной молекул возросла на 0,2 D и составила у соединения с $\Delta\mu(c) = 13.2 D$

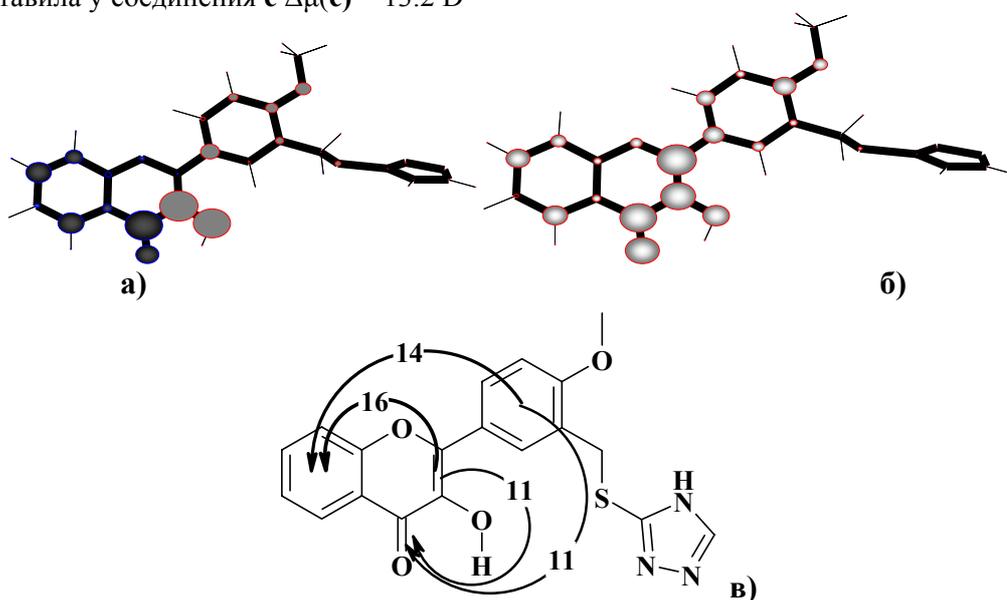


Рис. 7. Перераспределение электронной плотности при возбуждении (а,в) и локализация электронного возбуждения б) в молекуле с (для б) радиусы кругов на диаграмме пропорциональны числам локализации возбуждения на атоме)

Обратило на себя внимание второе синглетное возбужденное состояние, для перехода в которое оказалась характерной низкая сила осциллятора и приблизительно равномерное распределение чисел локализации электронного возбуждения по молекулярному фрагменту 4'-метоксифлавонола с необычно высоким участием несопряженного с главным хромофором молекулы меркапто-триазольного фрагмента (рисунок 8).

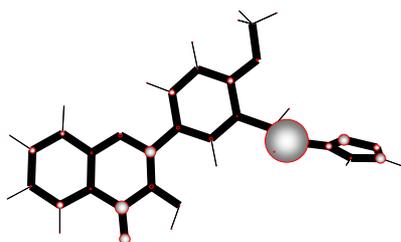


Рис. 8. Локализация электронно-возбужденного состояния S_2^* молекулы с

Для малоинтенсивного электронного перехода $S_0-S_2^*$ также было отмечено существенное увеличение дипольного момента молекулы, достигающее, согласно данным расчета, почти 37

Д. Все вышеперечисленное позволяет рассматривать данный электронный переход как переход с внутримолекулярным переносом заряда между несопряженными друг с другом хромофорными фрагментами рассматриваемой бихромофорной молекулы. Возбужденное состояние, полученное в результате такого электронного перехода является «смешанным» или «перекрестным», поскольку в его формировании принимают участие заполненные молекулярные орбитали одного и вакантные орбитали – другого хромофорного фрагмента [14-16].

Подобное «перекрестное» возбужденное состояние было обнаружено нами также и в системе триплетных уровней рассматриваемой молекулы. Локализация рассчитанного электронного перехода $S_0-T_4^*$, числа переноса заряда и суммарное увеличение дипольного момента были практически такими же, как и для «родственного» синглет-синглетного перехода $S_0-S_2^*$. Синглет-триплетное расщепление для обсуждаемых возбужденных состояний «перекрестного» типа оказалось крайне низким, около 80 см^{-1} . Это должно обусловить очень высокую скорость интеркомбинационного перехода между ними, даже если их спин-орбитальная связь не очень значительна. Скорость подобного безызлучательного перехода будет существенно возрастать, если спин-орбитальное взаимодействие возбужденных состояний «перекрестного» типа будет более сильным. Полярность растворителя должна способствовать реализации подобного механизма, поскольку «перекрестные» возбужденные состояния имеют природу состояний с переносом заряда. Таким образом, в обсуждаемой молекуле может существовать дополнительный канал безызлучательного рассеивания энергии электронного возбуждения с участием состояний «перекрестного» типа [17]. Как показывают наши экспериментальные данные, вероятность реализации обсуждаемого внутримолекулярного механизма безызлучательной дезактивации невысока, хотя определенное снижение квантового выхода соединения **c** по сравнению с **b** все-таки имеет место.

В результате проведенных исследований можно сделать заключение, что все три соединения характеризуются близкими спектральными свойствами, а именно демонстрируют выраженный сольватохромизм и обеспечивают возможность радиометрической детекции флуоресценции. При введении в структуру *para*-метоксифлавонола пиразольного кольца обнаруживается некоторое повышение разности дипольных моментов возбужденной и невозбужденной нормальной форм, не снижающее вероятности реакции внутримолекулярного фотопереноса протона. В случае введения в молекулу метокси-флавонола меркапто-триазольной группы главный хромофорный фрагмент молекулы не претерпевает изменений, однако при этом возникают дополнительные каналы безызлучательного рассеивания энергии электронного возбуждения с участием синглетных и триплетных возбужденных состояний «перекрестного» типа. Как и ожидалось, введение в систему 3-гидроксихромола дополнительных гетероциклических фрагментов, находящегося в неактивном положении или же не сопряженных с основным хромофором за счет наличия насыщенной мостиковой группы, существенно не влияет на спектральные свойства получаемых таким образом продуктов. Это позволяет проводить функционализацию представителей ряда 3-гидроксихромола без значительных изменений их оптических характеристик.

Література / References

1. The Science of Flavonoids / Ed. E. Grotevald. – New York: Springer, 2006, 274 p.
2. Sytnik A., Gormin D., Kasha M. Interplay between excited-state intramolecular proton transfer and charge transfer in flavonols and their use as protein-binding-site fluorescent probes // Proc. Natl. Acad. Sci. USA. – 1994. – V. 91. – P. 11968-11972
3. Guharay J., Sengupta P. K. Excited-state proton transfer and dual fluorescence of robinetin in different environments // Spectrochim. Acta, Part A. – 1997. – V. 53. – P. 905-912
4. Algar J., Flynn J. New synthesis of flavonols // Proc. Royal Irish Acad. – 1934. – V. B42. – P. 1-8.
5. Melhuish W. H. Absolute spectrofluorometry // J. Res. Nat. Bur. Stand. USA. – 1972. – V. 76A, № 6. – P. 547-560
6. Siano D. B., Metzler D. E. Band shapes of the electronic spectra of complex molecules // J. Chem. Phys. – 1969. – V. 51, № 5. – P. 1856-1861

7. *Reichardt C.* Solvatochromic dyes as solvent polarity indicators // *Chem. Rev.* – 1994. – V. 94. – P. 2319-2358
8. *Kloppfer W.* Intramolecular proton transfer in electronically excited molecules // *Adv. Photochem.* – 1977. – V. 10. – P. 311-358
9. *Свечкарёв Д.А., Карпушина Г.В., Дорошенко А.О.* Синтез и спектральные свойства новых люминесцентных соединений с реакцией внутримолекулярного фотопереноса протона – производных 2-(N-метилизохинолон-1(2H)-4-ил)-3-гидроксихромона // *Вісник ХНУ. Хім.* – 2007. – Вып. 15(38), № 770. – С. 201-207
Svechkarëv D.A., Karpushina G.V., Doroshenko A.O. Synthesis and spectral properties of new luminescent compounds with intramolecular proton phototransfer reaction – derivatives of 2-(N-methylisoquinolon-4-yl)-3-hydroxychromone // *Visnyk KhNU. Chem.* – 2007. – Iss. 15(38), No 770. – P. 201-207
10. *Klymchenko A., Demchenko A.* Multiparametric probing of intermolecular interactions with fluorescent dye exhibiting excited state intramolecular proton transfer // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2003. – V. 5. – P. 461-468
11. *Дорошенко А. О., Посохов Е. А., Шершуков В. М., Митина В. Г., Пономарев О. А.* Реакция внутримолекулярного фотопереноса протона в возбужденном состоянии в ряду орто-оксипроизводных 2,5-диариллоксазола // *Химия высоких энергий.* – 1997. – Т. 31, № 6. – С.428-435
Doroshenko A.O., Posokhov E.A., Shershukov V.M., Mitina V.G., Ponomarev O.A. Intramolecular proton-transfer reaction in an excited state in a series of ortho-hydroxy derivatives of 2,5-diaryloxazole // *High Energ. Chem.* – 1997. – V. 31. – P. 388-394
12. *Doroshenko A. O., Posokhov E. A., Verezubova A. A., Ptyagina L. M.* Excited state intramolecular proton transfer reaction and luminescent properties of the ortho-hydroxy derivatives of 2,5-diphenyl-1,3,4-oxadiazole // *J. Physical Organic Chemistry.* – 2000. – V. 13. – P. 253-265
13. *Luzanov A.V., Zhikol O.A.* Electron invariants and excited state structural analysis for electronic transitions within CIS, RPA and TDDFT models // *Int. J. Quant. Chem.* – 2008. – V. 110. – P. 902-924
14. *Svinarev N.V., Kopylova T.N., Galeeva A.I., Artyukhov V.Y., Maier G.V.* Deactivation of electron-excitation energy in biofluorophors // *Opt. i Spektr.* – 1990. – V. 68. – P. 349-353
15. *Maier G.V., Kopylova T.N., Artyukhov V.Y., Samsonova L.G., Karyov A.V., Rib N.R., Park G.D.* Effects of intramolecular energy-transfer on spectro-luminescent and lasing properties of bifluorophores molecules // *Opt. i Spektr.* – 1993. – V. 75. – P. 337-343
16. *Vasil'eva N.Y., Sokolova I.V., Samsonova L.G., Kopylova T.N., Mayer G.V.* Nature of the electron excited states and energy transfer in bichromophore coumarin molecules // *J. Fluor.* – 1999. – V. 9. – P. 17-25
17. *Doroshenko A.O., Skripkina V.T., Schershukov V.M., Ponomaryov O.A.* Fluorescence quenching in bichromophoric systems with nonconjugated chromophores: 5-substituted derivatives of 1,3,5-triaryl-2-pyrazoline // *J. Fluor.* – 1997. – V. 7. – P. 131-138

Поступила в редакцию 27 июня 2011 г.

Д. А. Свечкарёв, В. Ю. Шарапов, А. О. Дорошенко. Синтез і спектральні властивості похідних пара-метоксифлавонолу із додатковими гетероциклічними фрагментами у бензольному кільці-2.

Синтезовані раніше невідомі похідні пара-метоксифлавонолу із додатковими гетероциклічними фрагментами у бензольному кільці в положенні 2 хромонового біциклу, вивчені їх спектральні характеристики в розчинниках різної полярності. Показано, що смуга флуоресценції фототаутомерної форми є практично нечутливою до полярності середовища, на відміну від смуги випромінювання нормальної форми, яка демонструє явно виражений позитивний сольватохромний ефект. Проведено квантово-хімічне моделювання і зроблено висновок про вплив введених гетероциклічних фрагментів на спектральні властивості досліджуваних похідних пара-метоксифлавонолу.

Ключові слова: 3-гідроксичромони, квантово-хімічне моделювання, внутрішньомолекулярний фотоперенос протона, раціометрична детекція флуоресценції, методика ESSA.

D. A. Svechkarev, V. Y. Sharapov, A. O. Doroshenko. Synthesis and spectral properties of derivatives of p-metoxyflavonol with the additional heterocyclic moieties in the benzene ring-2.

New derivatives of p-metoxyflavonol with the additional heterocyclic moieties in the benzene ring in position 2 of chromone bicycle were synthesized. Spectral properties of the title compounds were investigated in solvents of different polarity. It was revealed that phototautomeric form fluorescence band is almost insensitive to media polarity on the contrary to that of the normal form demonstrating positive solvatochromic effect. Quantum-chemical simulations were performed and appropriate conclusions were made about the influence of side substituent modification on properties of p-metoxyflavonol.

Key words: 3-hydroxychromones, quantum-chemical simulations, ESIPT, ratiometric fluorescence detection, ESSA approach.

Kharkov University Bulletin. 2011. № 976. Chemical Series. Issue 20(43).