

УДК 547.83 + 535.31

Полякова А.С., Панченко П.А., Фёдоров Ю.В., Фёдорова О.А.

СИНТЕЗ И СЕНСОРНЫЕ СВОЙСТВА ПРОИЗВОДНОГО ДИТИАКРАУНСОДЕРЖАЩЕГО 4-МЕТОКСИ-1,8-НАФТАЛИМИДА**Полякова Анна Сергеевна***, студентка 5 курса факультета нефтегазохимии и полимерных материалов, e-mail: ania.poliakova@mail.ru;Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия
125047, Москва, Миусская площадь, д. 9**Панченко Павел Александрович**, к.х.н., с.н.с, Институт элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова РАН (ИНЭОС РАН), Москва**Фёдоров Юрий Викторович** д.х.н., в.н.с., ИНЭОС РАН, Москва**Фёдорова Ольга Анатольевна** д.х.н., профессор, заведующая лабораторией Фотоактивных супрамолекулярных систем ИНЭОС РАН, Москва;
119334, Москва, ул. Вавилова, д 28

Разработка оптических сенсоров на катионы представляет собой важную задачу современной химии. В данной работе описан синтез и сенсорные свойства производного 1,8-нафталимида, содержащего краун-эфирный рецептор и метокси-группу в 4 положении нафталимидного ядра, который может использоваться в качестве сенсора на катионы ртути.

Ключевые слова: оптические сенсоры, нафталимид, краун-эфир.**SYNTHESIS AND SENSOR PROPERTIES OF DITHIACROWN-CONTAINING DERIVATIVE OF 4-METHOXY-1,8-NAPHTHALIMIDE**Polyakova A.S.¹, Panchenko P.A.², Fedorov U.V.², Fedorova O.A.²¹Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia²A. N. Nesmeyanov Institute of Organoelement compounds of Russian Academy of Sciences (INEOS RAS), Moscow, Russia.

The development of optical sensors for cations is an important task of modern chemistry. This paper describes the synthesis and sensory properties of the 1,8-naphthalimide derivative containing a crown ether receptor and a methoxy group at the 4 position of the naphthalimide nucleus, which can be used as a sensor for mercury cations.

Key words: optical sensors, naphthalimide, crown ether.

Одной из актуальных задач химического анализа является детектирование катионов металлов в объектах окружающей среды и биологических системах. Большой прогресс в данном направлении был достигнут благодаря созданию оптических хемосенсоров, молекулы которых содержат две принципиально важные части: 1) рецептор, способный селективно связываться с субстратом, 2) сигнальный фрагмент, меняющий свои спектральные характеристики при комплексообразовании [1]. Часто в качестве сигнального элемента выступают производные 1,8-нафталимида, которые интенсивно поглощают и флуоресцируют в видимой области спектра, обладают высокой термо- и светостойкостью.

В данной работе был выполнен синтез соединения 7, в котором в качестве флуорофора выступает

остаток 4-метокси-1,8-нафталимида, а рецептором служит фрагмент N-фенилазидитиа-15-краун-5-эфира (схема 1). Стадия макроциклизации соединения 2 проводилась в этиловом спирте в присутствии карбоната цезия по описанной методике [2]. Дальнейшее введение amino-группы в фенильное ядро осуществлялось путем нитрозирования соединения 3 с последующим восстановлением гидразином. Ключевой стадией синтеза являлось имидирование 4-нитро-нафталенового ангидрида продуктом восстановления 5. Завершала цепочку реакция нуклеофильного замещения нитро-группы соединения 6 на метокси-группу под действием едкого кали при кипячении в метаноле. Очистка продукта 7 осуществлялась методом флэш-хроматографии.

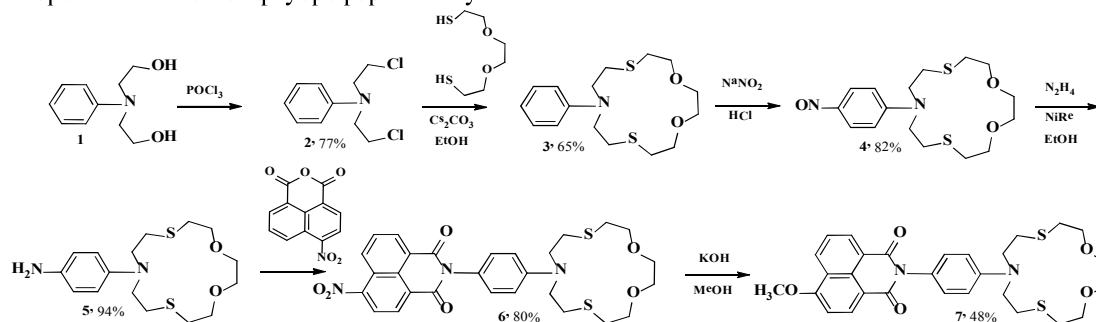


Схема 1

В ходе исследования были изучены спектральные характеристики соединения **7** (рис. 1). Оно имеет максимум поглощения при 375 нм ($\epsilon_{\lambda} = 27\,067$ л/моль·см), данная полоса связана с переходом с переносом заряда с метокси-группы на карбонильную группу имидного остатка, полосу флуоресценции с максимумом в области 466 нм и достаточно низкий квантовый выход, который составляет $5 \cdot 10^{-4}$. По-видимому, это связано с безызлучательным процессом фотоиндуцированного переноса электрона (PET) с атома азота краун-эфирного фрагмента на нафталимидную часть молекулы.

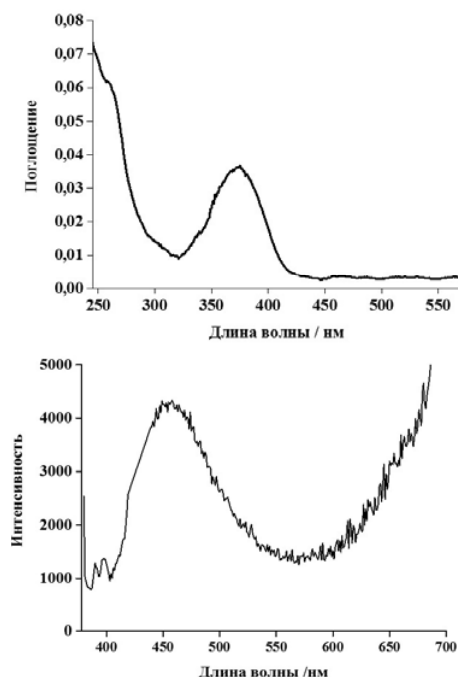


Рис. 1. Спектры поглощения и флуоресценции соединения **7** соотв. ($1,33 \cdot 10^{-6}$ М) в смеси вода – метанол (40%_{об.} CH_3OH).

На основании квантово-химических расчетов, выполненных в программном комплексе МОРАС 2012, с использованием полуэмпирического метода PM6, была построена энергетическая диаграмма граничных орбиталей сенсора **7**, которая подтверждает возможность протекания PET-процесса (рис.2). На представленной диаграмме показано, что НСМО локализована в нафталимидной части молекулы, а ВЗМО на рецепторном фрагменте. Переход, соответствующий длинноволновой полосе поглощения, соответствует переходу электрона с ВЗМО(-3) на орбиталь НСМО. По данным диаграммы видно, что возможен термодинамически выгодный PET-процесс с орбитали ВЗМО на однократнозанятую орбиталь ВЗМО(-3). По-видимому, этот процесс является конкурирующим по отношению к излучательному каналу релаксации возбужденного состояния.

На следующем этапе работы были изучены сенсорные свойства синтезированного производного **7** по отношению к катионам металлов различной природы. В качестве растворителя использовалась

бинарная смесь метанол – вода (40 об. % метанола). Как известно, многие соли переходных металлов в водной среде подвергаются гидролизу по катиону, что приводит к уменьшению pH раствора. Атом азота макроциклического рецептора способен протонироваться в кислой среде. Получается, что невозможно точно сказать является ли разгорание флуоресценции результатом комплексообразования или протонирования лиганда. Поэтому перед исследованием комплексообразования необходимо было изучить влияние pH среды на спектры флуоресценции соединения **7**.

Из данных, представленных на рис. 3 видно, что интенсивность остается на приблизительно одинаковом уровне от pH 12 до 4,3 после чего, наблюдается значительное разгорание флуоресценции. Это обусловлено подавлением PET-процесса при протонировании атома азота азокраун-эфирного рецептора. Для дальнейшей работы было выбрано оптимальное значение pH (4,3), при котором лиганд не протонирован, а большинство катионов металлов находятся в виде свободных ионов.

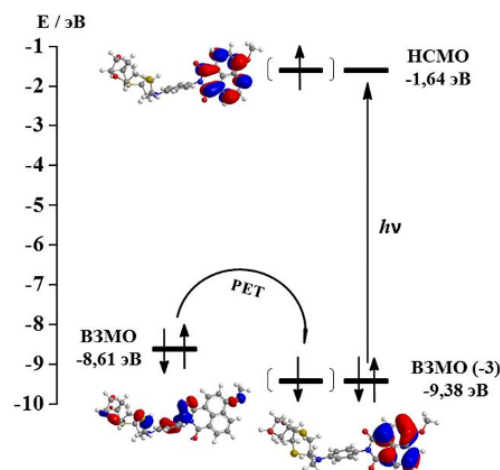


Рис. 2. Энергетическая диаграмма уровней МО соединения **7**

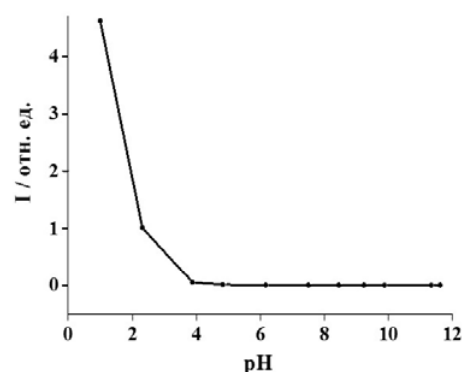


Рис.3. Зависимость интенсивности флуоресценции соединения **7** ($5,0 \cdot 10^{-6}$ М) от pH среды (фосфатно-цитратный буфер, 6,7 мМ) в смеси вода–метанол (40%_{об.} CH_3OH).

Комплексообразование соединения **7** изучалось с рядом катионов 2-х зарядных металлов и серебра. При добавлении в раствор сенсора **7** указанных катионов, разгорание флуоресценции наблюдалось только в присутствии Hg^{2+} , Ag^+ , Cu^{2+} (рис.4). По-видимому, разгорание флуоресценции связано с подавлением РЕТ-процесса при координации катиона по краун-эфирному фрагменту. Из рис.5 видно, что данный сенсор показывает наибольшую селективность к катионам ртути, причем интенсивность флуоресценции комплекса с ионами Hg^{2+} мало изменяется в присутствии даже пяти эквивалентов катионов других металлов. Исключение составляют ионы серебра, в случае которых наблюдается значительное уменьшение интенсивности флуоресценции (рис.5).

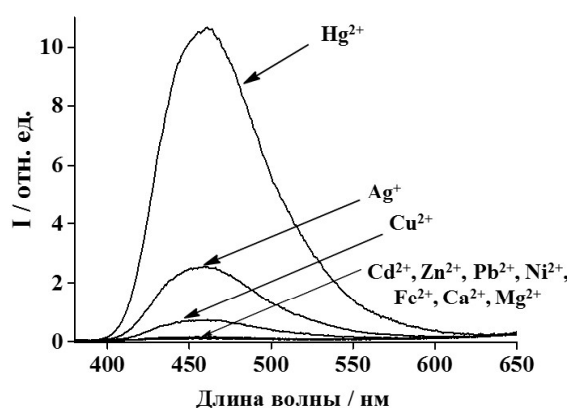


Рис.4. Интенсивность флуоресценции при добавлении 1 экв. соответствующего металла (ацетатный буфер, 5мМ, рН 4,3)

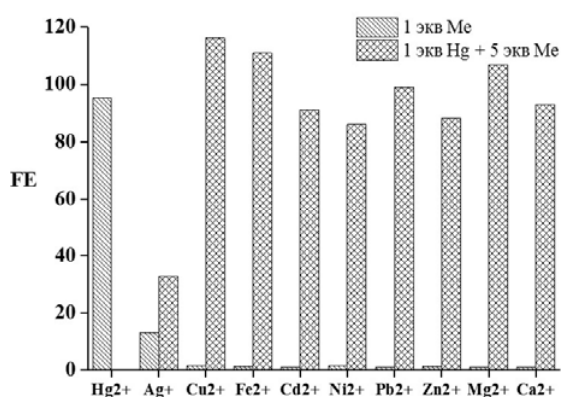


Рис. 5. Степень разгорания флуоресценции FE (Fluorescence Enhancement) соединения **7** ($5.0 \cdot 10^{-6}$ М) в присутствии катионов металлов в смеси вода – метанол (40%_{об.} CH_3OH) при рН 4.3 (ацетатный буфер, 5 мМ). Значения взяты при длине волны 458 нм. Длина волны возбуждения 374 нм. $\text{FE} = I/I_0$, где I и I_0 – интенсивность флуоресценции при длине волны 458 нм после и до добавления катиона.

Сенсор **7** демонстрировал линейную зависимость между интенсивностью флуоресценции и количеством эквивалентов ртути в растворе в интервале концентраций Hg^{2+} $0,17 \cdot 10^{-6}$ – $2,66 \cdot 10^{-6}$ М (при концентрации лиганда **7** равной $3,33 \cdot 10^{-6}$ М). С использованием метода стандартного отклонения при низких концентрациях [3], был рассчитан предел обнаружения катионов ртути. Его значение составило 7,9 нМ. Это значение допустимо к ПДК ртути в сточных водах, которое составляет 25 нМ [4].

Таким образом, в результате проведенной работы было показано, что соединение **7** обладает свойствами флуоресцентного РЕТ-сенсора и способно контрастно увеличивать интенсивность флуоресценции при комплексообразовании за счет подавления РЕТ-процесса. Данный сенсор может быть использован для определения ионов Hg^{2+} в водном растворе в присутствии следующих катионов: Cd^{2+} , Zn^{2+} , Pb^{2+} , Ni^{2+} , Fe^{2+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} , однако наличие катионов Ag^+ и Cu^{2+} мешает данному определению.

Данная работа выполнена при поддержке гранта Президента РФ МК-57.02.2018.3.

Список литературы

1. Панченко П.А., Федорова О.А., Федоров Ю.В. Флуоресцентные и колориметрические хемосенсоры на катионы на основе производных 1,8-нафталимида: принципы дизайна и механизмы возникновения оптического сигнала // Успехи химии. 2014, № 83(2), с. 155-156.
2. Рубцов М.В., Байчиков А.Г. Синтетические химико-фармацевтические препараты // М.: Медицина. 1971, с. 67.
3. Spectrochim Acta A. 2009, № 73, с. 687-693.
4. Данные о ПДК ртути. URL: <https://ru.wikipedia.org/wiki/Ртуть> (дата обращения: 10.05.2018).