

УДК 547.83 + 535.37

¹С. Д. Камагуров, ²П. А. Панченко*, ²О.А. Федорова, ²Н.Э. Шепель.¹Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия 125480, Москва, ул. Героев Панфиловцев, д. 20, корп. 1²Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, Москва, Россия 119991, ГСП-1, В 334, ул. Вавилова, д. 28.

*e-mail: pavel@ineos.ac.ru

ОПТИЧЕСКИЕ СЕНСОРЫ НА КАТИОНЫ МЕТАЛЛОВ НА ОСНОВЕ ПРОИЗВОДНЫХ 1,8-НАФТАЛИМИДА, СОДЕРЖАЩИЕ САЛИЦИЛИДЕНИМИНОВЫЙ ФРАГМЕНТ

Предложена схема синтеза катионных оптических сенсоров на основе 4-амино и 4-метокси-1,8-нафталимида, содержащих в качестве рецептора салицилидениминовую группировку, способных к образованию хелатных комплексов с катионами металлов, проявляющих высокую селективность по отношению к катионам: Zn^{2+} , Hg^{2+} , Ca^{2+} , Cu^{2+} . Изучены фотофизические свойства полученных сенсоров, предложен механизм возникновения флуоресцентного отклика.

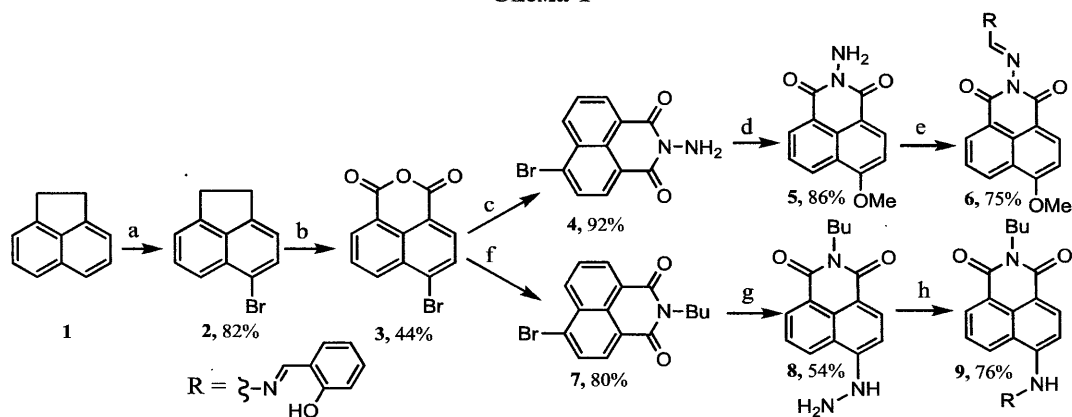
Ключевые слова: флуорофоры; оптические сенсоры; комплексообразование.

Катионный анализ представляет собой важную техническую задачу для промышленности, экологии, а также для проведения медицинских, химических и биохимических исследований. Большую популярность среди многообразия современных физико-химических методов анализа приобрели методы оптической электронной спектроскопии, что обусловлено их относительной простотой и достаточно высокой чувствительностью. Прогресс в катионном анализе был достигнут благодаря созданию оптических хемосенсоров, молекулы, которых содержат две принципиально важные части: 1) рецептор, способный селективно связываться с субстратом, 2) сигнальный фрагмент, который меняет свои спектральные характеристики при комплексообразовании. Хромофорная система имида нафталевой кислоты - 1,8-нафталимида является одной из наиболее популярных платформ для создания молекулярных оптических сенсоров [1]. В данной работе в качестве оптических сенсоров на катионы металлов предложены производные нафталимида **6** и **9** (Схема 1), содержащие, способную к хелатированию рецепторную салицилидениминовую группу в различных положениях хромофорной системы фотоактивного фрагмента: при *N*-имидном атоме азота и в 4-ом положении нафталимидного ядра. Задачей настоящей работы является синтез производных **6** и **9**, изучение их катионо-зависимых оптических свойств, а также влияния положения ионофорного салицилидениминового фрагмента на характер наблюдаемого при комплексообразовании спектрального отклика.

Синтез соединений.

Синтез производных нафталимида **6** и **9** был осуществлен исходя из аценафтена **1** по схеме 1. Бромирование аценафтена **1** проводилось в среде *N,N*-диметилформамида, при комнатной температуре. В качестве бромлирующего агента использовался *N*-бромсукцинимид. В указанных условиях с высоким выходом наблюдалось образование только одного монобромпроизводного **2** [2]. 4-Бромнафталевый ангидрид **3** был получен окислением 4-бромаценафтена **2** бихроматом натрия в среде ледяной уксусной кислоты [3]. Последующее имидирование ангидрида **3** гидразином и бутиламином в этаноле с высоким выходом привело к производному **4** [4] и **7** [5], в которых далее с использованием описанных в литературе методик проводилось нуклеофильное замещение атома брома на метоксигруппу [6] и остаток гидразина [7] соответственно. Заключительная стадия синтеза нафталимидов **6** и **9** состояла в конденсации салицилового альдегида с аминопроизводными **5** и **8** в присутствии *n*-толуолсульфокислоты в качестве катализатора [8]. Следует отметить, что авторами работы [9] было показано, что проведение реакции по пути – е (схема 1), возможно при комнатной температуре в отсутствие кислотного катализа. В указанных условиях время проведения синтеза составляет 16 часов. Структура синтезированных соединений **6** и **9** была доказана с использованием ¹H и ¹³C ЯМР-спектроскопии, масс-спектрометрии, элементного анализа.

Схема 1



Условия синтеза: а) NBS, ДМФА, $T=20^{\circ}\text{C}$, 2 ч; б) $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, AcOH, $T=120^{\circ}\text{C}$, 6 ч; в) $\text{NH}_2\text{-NH}_2$, EtOH, $T=80^{\circ}\text{C}$, 3 ч; д) MeONa, MeOH, $T=80^{\circ}\text{C}$, 5.5 ч; е) салициловый альдегид, MeCN, TsOH, $T=80^{\circ}\text{C}$, 18 ч; ф) Bu-NH₂, EtOH, $T=80^{\circ}\text{C}$, 5 ч; г) $\text{NH}_2\text{-NH}_2$, 2-метоксиэтанол, $T=80^{\circ}\text{C}$, 3.5 ч; б) салициловый альдегид, MeCN, TsOH, $T=80^{\circ}\text{C}$, 10 ч.

Спектральные свойства соединений 6 и 9.

Спектральные свойства соединений 6 и 9 значительно отличаются по положению

длинноволновых полос поглощения и флуоресценции (Рисунок 1).

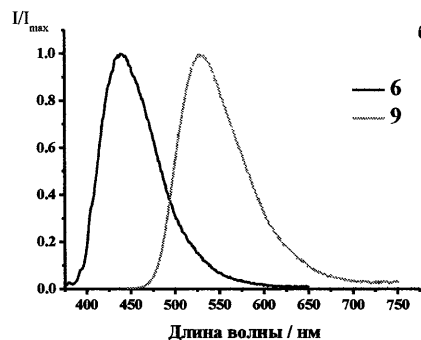
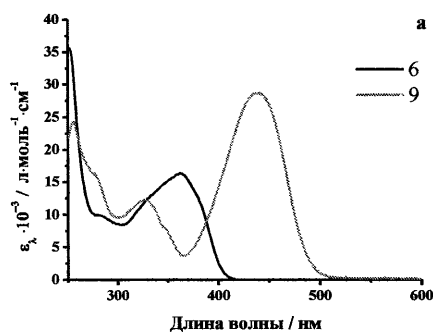


Рисунок 1. Электронные спектры поглощения – а) и флуоресценции – б) соединений 6 и 9 в ацетонитриле. Концентрации соединений: $C_L(6) = 7.4 \cdot 10^{-6}$ М; $C_L(9) = 4.79 \cdot 10^{-6}$ М.

Это различие обусловлено переносом заряда с ЭД-заместителя, находящегося в 4-ом положении нафталимидного ядра на ЭА-дикарбоксиимидный фрагмент, батохромный сдвиг в спектрах поглощения и флуоресценции при переходе от соединения 6 к 9 связан с увеличением силы ЭД-заместителя в положении С-4. Увеличение ЭД-свойств заместителя в 4-ом положении нафталимидного ядра приводит к уменьшению энергии необходимой для внутримолекулярного переноса заряда и, следовательно, длинноволновому сдвигу полосы поглощения. Батохромный сдвиг 9 относительно 6 составляет 80 нм, а батофлорный сдвиг 90 нм (Таблица 1).

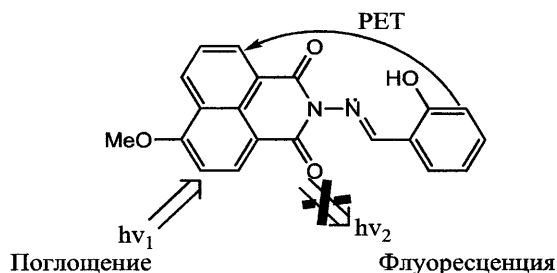
Таблица 1.

Соединение	$\lambda_{\text{abs max}} / \text{нм}$	$\lambda_{\text{fl max}} / \text{нм}$	$\phi^{\text{fl}} / \%$
6	360	438	0.8
9	440	530	43

Соединение 6 демонстрирует низкий уровень флуоресценции - $\phi^{\text{fl}}=0.8$, в то время как 9 имеет квантовый выход - $\phi^{\text{fl}}=43$ (Таблица 1). Низкая интенсивность флуоресценции 6 связана с протеканием фотоиндуцированного переноса

электрона – РЕТ (от англ. Photoinduced Electron Transfer) с рецепторной салицилидениминовой группировки на нафталимидный фрагмент (Схема 2). Эффективность фотоиндуцированного переноса электрона в сенсоре 9, не так высока, как в случае 6, что может быть связано со снижением ЭА-свойств фотовозбужденного флуорофора при замене метоксигруппы на остаток гидразина.

Схема 2



Предположение о снижении эффективности РЕТ-процесса при переходе от 4-метоксипроизводного 6 к 4-аминопроизводному 9, подтверждается данными квантово-химических расчетов, выполненных в программном комплексе МОРАС 2012, с использованием

полуэмпирического метода PM6. На основании квантово-химических расчетов построена энергетическая диаграмма (Рисунок 2), которая демонстрирует процессы, протекающие в нафталиimidном хромофоре при фотовозбуждении. Как видно из диаграммы МО (Рисунок 2) в случае метоксизамещенного сенсора **6** длинноволновый электронный переход реализуется с ВЗМО(-1) на НСМО, расположенных на нафталиimidном фрагменте, фотоиндуцированный перенос электрона на однократно занятую возбужденную ВЗМО(-1) возможен с ВЗМО, локализованной на рецепторном участке молекулы. При переходе от метокси к аминогруппе в 4-ом положении нафталиimidного ядра, (соединение **9**) ситуация меняется: длинноволновый электронный переход осуществляется с ВЗМО на НСМО, следовательно переход с ВЗМО(-1) на расположенную выше ВЗМО маловероятен.

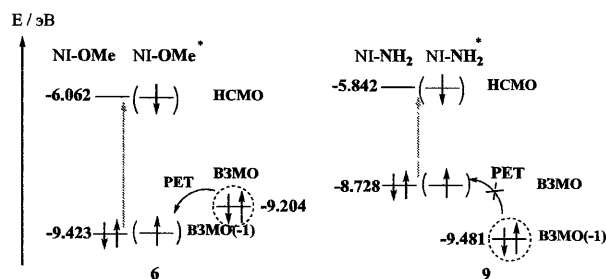


Рисунок 2. Энергетическая диаграмма уровней МО соединений **6** и **9**, орбитали принадлежащие рецепторному аминосалицилиденному участку молекулы выделены пунктиром, стрелками обозначен длинноволновый электронный переход.

Изучение комплексообразования

Изучение комплексообразования лигандов **6** и **9** проводилось с двухзарядными катионами следующих металлов: Ca, Zn, Co, Cu, Cd, Ni, Hg, для исследований использовались кристаллогидраты перхлоратов металлов. В качестве растворителя для проведения спектральных исследований нами был выбран ацетонитрил, который обеспечивает хорошую растворимость перхлоратов металлов и органических лигандов. Целью исследований было выявление селективности сенсоров **6** и **9** по отношению к различным по природе катионам и изучение интенсивности оптических изменений, возникающих при комплексообразовании. На рисунках 3 и 4 представлены гистограммы селективности сенсоров **6** и **9** соответственно, по отношению к вышеуказанным катионам. В качестве параметра оценки селективности и интенсивности спектрального отклика, использовалась величина степени разгорания флуоресценции - (FE). Параметр FE рассчитывался как отношение площадей под кривыми спектров флуоресценции $FE = S/S_0$, где S – площадь под кривой после

добавки раствора соли, S_0 – площадь под кривой спектра флуоресценции свободного лиганда.

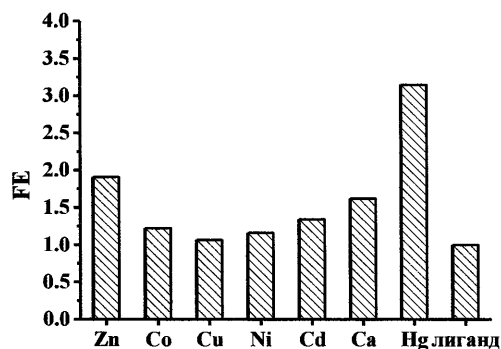


Рисунок 3. Гистограмма селективности сенсора **6**, $C_L(\mathbf{6}) = 7.4 \cdot 10^{-6}$ М; избыток соответствующего перхлората - 50 экв.

При комплексообразовании сенсора **6** наиболее заметные спектральные изменения наблюдаются в случае катионов: Zn^{2+} , Ca^{2+} , Hg^{2+} , причем в случае катионов ртути наблюдается наибольшее разгорание флуоресценции (Рисунок 3), что связано с эффективным подавлением фотоиндуцированного переноса электрона при комплексообразовании. Комплексообразование сенсора **9** с катионами Cu^{2+} сопровождается тушением флуоресценции нафталиimidного хромофора (Рисунок 4), что связано с парамагнитными свойствами катиона Cu^{2+} [6].

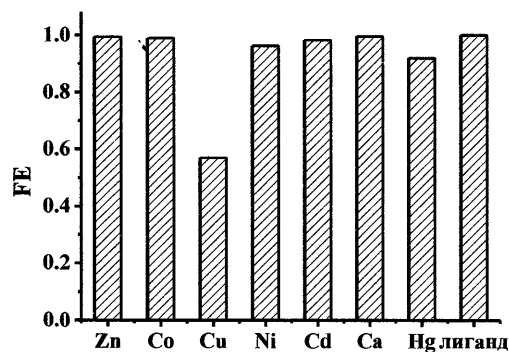


Рисунок 4. Гистограмма селективности сенсора **9**, $C_L(\mathbf{9}) = 4.79 \cdot 10^{-6}$ М; количество соответствующего перхлората – эквивалентное.

Следует заметить, что разгорание флуоресценции является более предпочтительным аналитическим сигналом, чем ее тушение.

Таким образом, в ходе работы было показано, что, в случае сенсора **6** возможно проводить детектирование катионов: Zn^{2+} , Ca^{2+} , Hg^{2+} , используя в качестве аналитического сигнала разгорание флуоресценции, которое реализуется за счет PET-эффекта. Соединение **9** не может выступать в качестве PET-сенсора, однако с его помощью можно детектировать катионы Cu^{2+} , используя тушение флуоресценции.

Камагуров Семен Дмитриевич студент 5-го курса Кафедры химии и технологии биомедицинских препаратов РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва

Панченко Павел Александрович к.х.н., н.с лаборатории Фотоактивных супрамолекулярных систем ИИЭОС РАН, Россия, Москва

Федорова Ольга Анатольевна д.х.н., заведующий лабораторией Фотоактивных супрамолекулярных систем ИИЭОС РАН, Россия, Москва

Шепель Николай Эдуардович к.х.н., н.с лаборатории Фотоактивных супрамолекулярных систем ИИЭОС РАН, Россия, Москва

Литература

1. Mauro Formica, Vieri Fusi, Luca Giorgi, Mauro Micheloni. New fluorescent chemosensors for metal ions in solution // *Coordination Chemistry Reviews*. – 2012. – Vol.256 – P.170 – 192.
2. Sidney D. Ross, Manuel Finkelstein, Raymond C. Petersen. Solvent Effects in the Reactions of N-Bromosuccinimide with Toluene, Fluorene and Acenaphthene; Evidence for a Polar Mechanism in Propylene Carbonate. *J. Am. Chem. Soc.* – 1958. – Vol. 80. – P.4327-4330.
3. Б.М. Красовицкий, Л.М.Афанасиади. Препаративная химия органических люминофоров - Харьков: Фолио, 1997. — 208 с.
4. Prasenjit Mahato, Surdeb Saha, E.Suresh, Rosa Di Liddo, Pier Paolo Parnigotto, Maria Teresa Conconi, Manoj K. Kesharwani, Bishwajit Ganguly, Amitava Das. Ratiometric Detection of Cr³⁺ and Hg²⁺ by a Naphthalimide-Rhodamine Based Fluorescent Probe // *Inorganic Chemistry* – 2012 – Vol.51 – P. 1769-1777.
5. Jiaan Gan, He Tian, Zhaohui Wang, Kongchang Chen, J.Hill, P.A. Lane, M. D. Rahn, A.M.Fox, D.D.C Bradley. Synthesis and luminescence properties of novel ferrocene-naphthalimides dyads. // *Journal of Organometallic Chemistry*. – 2002. – Vol.645 – P.168–175.
6. Hong Yang, Haisheng Song, Yachao Zhu, Shiping Yang. Single chemosensor for multiple analytes: chromogenic and fluorogenic detection for fluoride anions and copper ions // *Tetrahedron Letters* - 2012. – Vol. 53 – P.2026–2029.
7. Zhijun Chen, Limin Wang, Gang Zou, Jun Tang, Xiaofei Cai, Mingshuang Teng, Li Chen. Highly selective fluorescence turn-on chemosensor based on naphthalimide derivatives for detection of copper (II) ions. // *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. – 2013. – Vol.105. – P.57–61.
8. Radoslav Flašík, Henrieta Stankovičová, Anton Gáplovský and Jana Donovalová. Synthesis and Study of Novel Coumarin Derivatives Potentially Utilizable as Memory Media // *Molecules*. – 2009. – Vol.14. – P.4838-4848.
9. B.Leng, L.Zou, J.Jiang, H.Tian. Colorimetric detection of mercuric ion Hg²⁺ in aqueous media using chemodosimeter-functionalized gold nanoparticles // *Sensors and Actuators B*. – 2009. – Vol.140 – P.162-169.

¹Kamagurov Semen Dmitrievich, ²Panchenko Pavel Alexandrovich*, ²Fedorova Olga Anatol'evna, ²Shepel' Nikolay Eduardovich.

¹D.Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia.

²A.N.Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds of Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia.

*e-mail: pavel@ineos.ac.ru

OPTICAL SENSORS FOR METAL CATIONS BASED ON DERIVATIVES OF 1,8-NAPHTHALIMIDE CONTAINING SALICYLIDENIMINE FRAGMENT.

A scheme for synthesis of cationic optical sensors based on the 4-amino and 4-methoxy-1,8-naphthalimide comprising as receptor salicylideneimine moiety capable of forming a chelate with metal cations, exhibiting high selectivity for cations: Zn²⁺, Hg²⁺, Ca²⁺, Cu²⁺. studied the photophysical properties of the sensors, the mechanism of the fluorescent response.

Keywords: fluorophores; optical sensors; complexation