

УДК 547.83+535.37

Харченко Д.С., Панченко П.А., Федорова О.А.

КОМПЛЕКСООБРАЗУЮЩИЕ СВОЙСТВА N-ФЕНИЛАЗАДИТИА-15-КРАУН-5-ЭФИРСОДЕРЖАЩЕГО ПРОИЗВОДНОГО 4-АМИНОНАФТАЛИМИДА С КАТИОНАМИ МЕТАЛЛОВ

Харченко Дарья Сергеевна, студент 4 курса факультета нефтегазохимии и полимерных материалов;

Панченко Павел Александрович, к.х.н., старший научный сотрудник лаборатории фотоактивных супрамолекулярных систем, e-mail: pavel@ineos.ac.ru;

Институт элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова Российской академии наук, Россия, 119991, Москва, ул. Вавилова, 28.

Федорова Ольга Анатольевна, д.х.н., профессор, заведующая лабораторией фотоактивных супрамолекулярных систем, Институт элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова Российской академии наук, Москва, Россия.

Разработка и исследование оптических сенсоров на катионы является активно развивающимся направлением супрамолекулярной химии. В настоящей работе исследованы оптические эффекты при комплексообразовании производного 4-амино-1,8-нафталимида, содержащего азадитиа-15-краун-5-эфирный рецептор в составе N-арильного заместителя при имидном атоме азота нафталимидного ядра, с катионами металлов в водной среде. Связывание катиона Hg^{2+} приводит к значительному разгоранию флуоресценции, обусловленному подавлением процесса фотоиндуцированного переноса электрона (Photoinduced Electron Transfer). Сенсор обладает хорошей селективностью по отношению к катионам ртути(II), а также достаточно низким пределом обнаружения, что делает его пригодным для практического применения.

Ключевые слова: сенсор, 1,8-нафталиимид, краун-эфир, катион ртути, флуоресценция, фотоиндуцированный перенос электрона.

COMPLEXING PROPERTIES OF 4-AMINONAPHTHALIMIDE CONTAINING AZADITHIA-15-CROWN-5 ETHER MOIETY WITH METAL CATIONS

Kharchenko D.S., Panchenko P.A., Fedorova O.A.

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

Design and study of optical sensors for detecting cations are rapidly developing areas of supramolecular chemistry. In this paper we investigated the optical effects which 4-aminonaphthalimide containing azadithia-15-crown-5 ether moiety shows when complexing with metal cations in aqueous medium. A significant fluorescence enhancement is observed when the ligand coordinates with Hg^{2+} ion. This optical effect is a result of inhibition of photoinduced electron transfer process. Sensor has a good selectivity towards mercuric ions and its detection limit is small enough, so it is suitable for practical use.

Keywords: sensor, 1,8-naphthalimide, crown compound, mercuric ion, fluorescence, photoinduced electron transfer (PET).

Одним из наиболее популярных хромофоров, используемых для создания сенсоров на катионы металлов, является 1,8-нафталиимид. Соединения данного типа получили широкое распространение благодаря таким свойствам, как фотостабильность, термостабильность, интенсивное поглощение и флуоресценция в видимой и УФ областях [1]. У исследуемого сенсора роль рецептора выполняет краун-эфирный фрагмент. На данный момент известно немного примеров сенсоров на основе нафталимида, содержащих краун-эфирный рецептор.

Обсуждение полученных результатов

Для анализа спектральных свойств соединения 1 (рис. 1а) и аналогичного соединения, не содержащего краун-эфирный фрагмент (соединение 2, рис. 1а) были записаны спектры поглощения и флуоресценции этих соединений в смеси вода – метанол (объемное соотношение 1.5 : 1), а также в чистом метаноле. В спектрах поглощения присутствует длинноволновая полоса, связанная с переносом заряда с электронодонорной аминогруппы на карбонильные группы карбоксимидной группировки. Спектры поглощения и флуоресценции соединения 1 в метаноле представлены на рис. 1б.

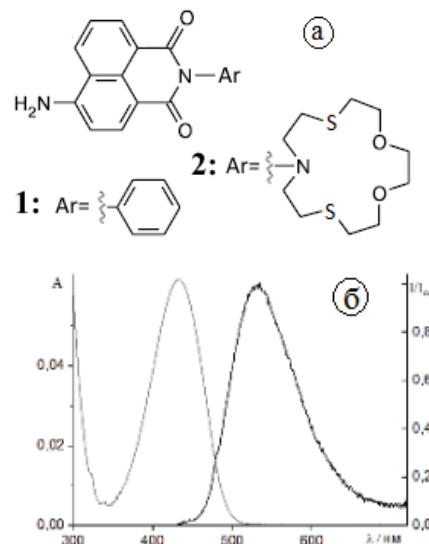


Рис. 1. а) Структурные формулы соединений 1 и 2. б) Спектры поглощения и флуоресценции соединения 1 в метаноле.

Спектральные характеристики соединений 1 и 2 в метаноле и в смеси вода-метанол приведены в таблице 1.

Таблица 1. Спектральные характеристики соединений 1 и 2 в метаноле и в смеси вода – метанол (v/v = 1.5 : 1).

Соединение (в метаноле)	$\lambda_{\max}^{\text{abs}}$, нм	$\epsilon_{\lambda_{\max}} \cdot 10^{-3}$, л·моль ⁻¹ · см ⁻¹	$\lambda_{\max}^{\text{fl}}$ (λ_{ex}), нм	ϕ^{fl}	Соединение (в смеси вода - метанол)	$\lambda_{\max}^{\text{abs}}$, нм	$\epsilon_{\lambda_{\max}} \cdot 10^{-3}$, л·моль ⁻¹ · см ⁻¹	$\lambda_{\max}^{\text{fl}}$ (λ_{ex}), нм	ϕ^{fl}
1	434	15,4	533	0,0073	1	439	10,9	526	0,015
2	435	13,5	540	0,27	2	436	13,2	545	0,18

Квантовые выходы флуоресценции (ϕ^{fl}) измерялись по методике из [2]. Квантовый выход соединения 2 (в смеси метанол-вода) в 12 раз превысил значение квантового выхода соединения 1. Для объяснения различия квантовых выходов были проведены квантово-химические расчёты методом PM6 в программном комплексе МОРАС. Энергетическая диаграмма, составленная по результатам расчётов, приведена на рис. 2.

Как видно из данной диаграммы, локальная ВЗМО N-арильного заместителя в соединении 1 располагается выше по энергии, чем однократно занятая орбиталь остатка 4-аминонафталимида. По этой причине перенос электрона является термодинамически выгодным. То есть происходит процесс безызлучательной дезактивации возбуждённого состояния, конкурирующий с флуоресценцией, что и обуславливает низкий уровень флуоресценции соединения 1. Для сравнения, в соединении 2, не содержащем краун-эфирного фрагмента, локальная ВЗМО N-арильного заместителя обладает более низкой энергией, чем орбиталь 4-аминонафталимидного остатка. Поэтому переноса электрона не наблюдается и соединение интенсивно флуоресцирует. Из сказанного выше можно сделать вывод о принципиальной возможности переключения процесса РЕТ при образовании комплексов с катионами, в которых происходит полный или частичный выход неподелённой электронной пары атома азота из сопряжения с ароматическим ядром.

Т.к. возможно протонирование лиганда, далее было исследовано влияние рН среды на оптические свойства соединения 1 (для этого

использовался фосфат-цитратный буфер [3]). Выяснилось, что при увеличении кислотности спектр поглощения приближается к нормальному виду, пропадает второй длинноволновый максимум. Также при увеличении кислотности возрастает интенсивность флуоресценции, что обусловлено подавлением процесса РЕТ при протонировании атома азота азакраун-эфирного рецептора. По итогам изучения влияния рН для дальнейшего исследования был выбран рН=4,7, где практически нет протонирования лиганда. Для поддержания рН=4,7 использовался ацетатный буфер [4].

Далее было изучено связывание с катионами Hg^{2+} , Cu^{2+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} , Fe^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} . Добавление катиона Hg^{2+} вызвало значительное разгорание флуоресценции, в то время как связывание катионов остальных металлов не вызвало практически никакого оптического отклика. Степени разгорания флуоресценции показаны на диаграмме (рис. 3).

Также была изучена селективность комплексообразования лиганда 1 с катионами ртути (II). Результаты можно наблюдать на рис. 3а. Показано, что добавление к комплексу лиганда со ртутью катионов других металлов вызывает лишь небольшое уменьшение интенсивности флуоресценции, что в целом не мешает детектированию ионов ртути. Исключением является катион Cu^{2+} , вызвавший несколько большее уменьшение интенсивности флуоресценции по сравнению с другими катионами. Следовательно, в присутствии Cu^{2+} детектирование ртути будет затруднено.

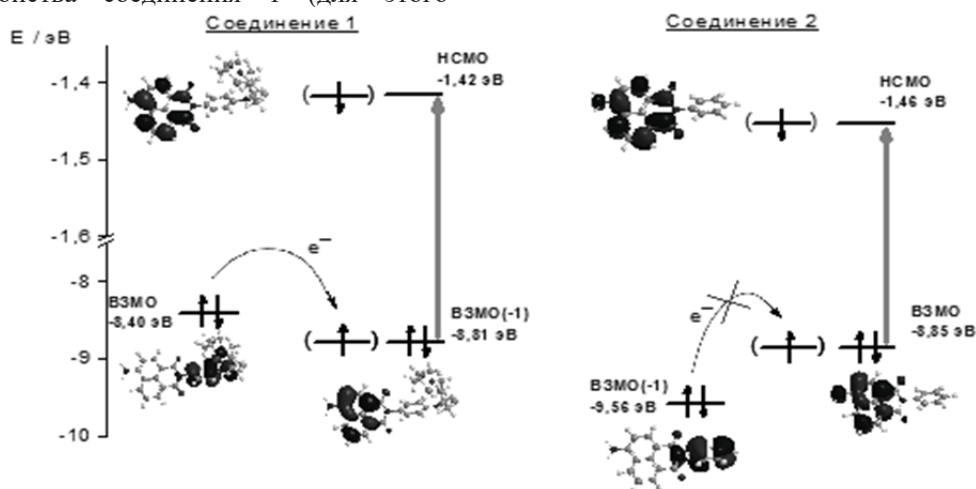


Рис. 2. Энергетические уровни и распределение электронной плотности в граничных молекулярных орбиталях соединений 1 (слева) и 2 (справа). Орбитали, указанные в скобках, соответствуют фотовозбужденному фрагменту нафталимида. Серые вертикальные стрелки показывают длинноволновый электронный переход с переносом заряда в нафталимидном хромофоре.

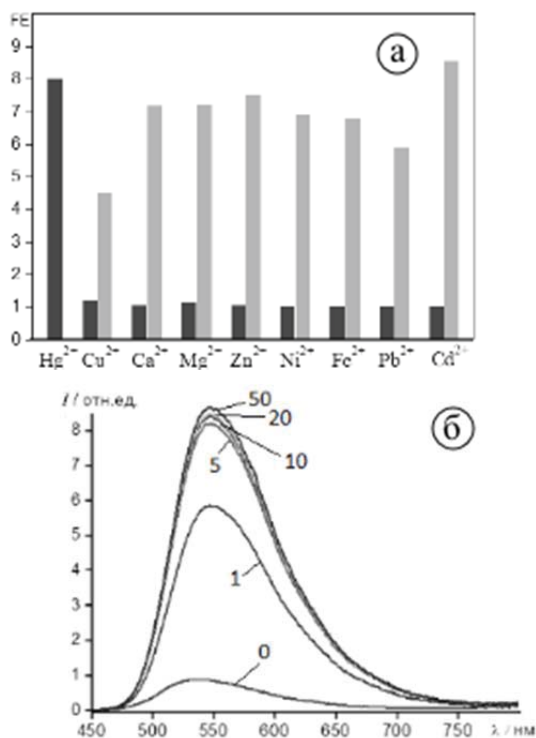


Рис. 3. а) Степень разгорания флуоресценции (FE) соединения 1 ($2.0 \cdot 10^{-6}$ М) в присутствии катионов металлов в смеси вода – метанол ($v/v = 1.5:1$) при pH 4.7 (ацетатный буфер, 5 мМ). Тёмно-серые столбцы соответствуют степени разгорания флуоресценции при добавлении 1 экв. перхлората металла, светло-серые столбцы – степени разгорания флуоресценции в присутствии 1 экв. перхлората ртути и 5 эквивалентов перхлората соответствующего металла. Значения взяты при длине волны 550 нм. Длина волны возбуждения 420 нм. б) Спектры флуоресценции соединения 1 при добавлении различных количеств перхлората ртути (в ацетатном буфере). Численные обозначения спектров (0, 1, 5, 10, 20, 50) соответствуют добавленному количеству эквивалентов перхлората ртути. Длина волны возбуждения 420 нм. Концентрация соединения в растворе $2.0 \cdot 10^{-6}$ М.

Далее было более детально исследовано комплексобразование с катионами ртути. Записаны спектры флуоресценции соединения 1 при добавлении различных количеств перхлората ртути: 1, 5, 10, 20 и 50 эквивалентов (рис. 3б). Возрастание интенсивности флуоресценции связано с подавлением процесса фотоиндуцированного переноса электрона (PET) при связывании катиона ртути.

Константу устойчивости образующегося комплекса определяли с помощью метода

спектрофлуориметрического титрования [5]. Расчёты проводили в программе SPECFIT. Логарифм константы устойчивости комплекса 1:1 составил $5,74 \pm 0,01$, то есть комплекс весьма устойчив.

Мы рассчитали предел обнаружения ртути с использованием сенсора 1. Он составил $2,62 \cdot 10^{-8}$ моль/л. Это значение достаточно близко к ПДК ртути в сточных водах, которое составляет 25 нМ [6].

Таким образом, обнаружено, что в соединении 1 происходит тушение флуоресценции за счёт PET-процесса, следовательно, данное соединение может быть использовано как PET-сенсор на катионы металлов. Показано, что соединение 1 является селективным сенсором на катионы ртути (II) в присутствии других двухзарядных катионов (Ca^{2+} , Mg^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} , Fe^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+}), а катион Cu^{2+} затрудняет детектирование. Также показано, что предел обнаружения близок к ПДК ртути в сточных водах, что указывает на практическую значимость изученного в данной работе сенсора.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ № 15-03-04705.

Список литературы

1. Красовицкий Б.М., Болотин Б.М. Органические люминофоры. – 2-е изд. перераб. – М.: Химия, 1984. – 336 с., ил.
2. Федоров Ю.В., Федорова О.А., Панченко П.А. Современные фотометрические методы анализа органических веществ. – М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2015. – 36 с.
3. Рабинович В.А., Хавин З.Я. Краткий химический справочник. Л.: Химия. – 1977. – 376 с.
4. Калькулятор ацетатного буфера. URL: <http://clymer.altervista.org/buffers/acetic.html> (дата обращения: 28.03.2017)
5. Beck M., Nagypál I. Chemistry of Complex Equilibria. – New York, John Wiley and Sons, 1990.
6. Данные о ПДК ртути. URL: <https://ru.wikipedia.org/wiki/Ртуть> (дата обращения: 25.05.2017)