

УДК 547.83 + 535.31

Игнатов П.А., Захарко М.А., Панченко П.А., Фёдорова О.А.

## РАЗРАБОТКА ОПТИЧЕСКОГО СЕНСОРА НА АНИОНЫ НА ОСНОВЕ АЗОМЕТИНОВОГО ПРОИЗВОДНОГО 1,8-НАФТАЛИМИДА

**Игнатов Павел Андреевич**, студент 4-го курса факультета нефтегазохимии и полимерных материалов, e-mail: [ignatov\\_pash@mail.ru](mailto:ignatov_pash@mail.ru) ;

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия  
125480, Москва, ул. Героев Панфиловцев, д. 20

**Захарко Марина Александровна**, аспирант, ИНЭОС РАН, Москва;

**Панченко Павел Александрович**, к.х.н., с.н.с., ИНЭОС РАН, Москва;

**Фёдорова Ольга Анатольевна**, д.х.н., профессор, заведующая лабораторией Фотоактивных супрамолекулярных систем ИНЭОС РАН, Москва;

Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, Москва, Россия  
119991, Москва, ул. Вавилова, д. 28.

*Разработка оптических сенсоров на анионы представляет собой важную задачу современной химии. В данной работе описан подход к синтезу азометинового производного 1,8-нафталимида, содержащий салицилидениминовый рецептор в 4 положении нафталимидного ядра.*

**Ключевые слова:** флуорофоры, нафталимид, оптические сенсоры

## DESIGNING OF AN OPTICAL SENSOR FOR ANIONS BASED ON THE AZOMETHINE DERIVATIVE OF 1,8-NAPHTHALIMIDE

Ignatov P.A.\*, Zakharko M.A., Panchenko P.A., Fedorova O.A.

\*D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia

A. N. Nesmeyanov Institute of Organoelement compounds of Russian Academy of Sciences (INEOS RAS), Moscow, Russia.

*The development of optical sensors for anions is an important task of modern chemistry. This paper describes an approach to the synthesis of the azomethine derivative of 1,8-naphthalimide containing a salicylideneimine receptor in the 4 position of the naphthalimide nucleus.*

**Keywords:** fluorophores, naphthalimide, optical sensors

Качественное и количественное определение содержания анионов представляет собой важную техническую задачу для промышленности, экологии, а также для проведения медицинских, химических и биохимических исследований. Особое место среди многочисленных методов анализа физических свойств субстратов благодаря высокой чувствительности занимают методы оптической спектроскопии, поэтому разработка флуоресцентных и колориметрических анионных сенсоров является важной задачей современной химии. В целом, дизайн анионных сенсоров, по сравнению с катионными, представляет собой более сложную задачу, так как необходимо учитывать распределение электронной плотности и геометрию целевых анионов.

При создании анионных сенсоров используется два подхода: в первом из них флуорофор и рецептор соединены с помощью спейсера, что обеспечивает разобщение между этими компонентами в основном состоянии. В качестве спейсера обычно выступает насыщенная углеродная цепочка. Рецептор у такого сенсора является донором электронов (D), а флуорофор – акцептором (A). При возбуждении флуорофора электрон с ВЗМО переходит на НСМО; при этом осуществляется фотоиндуцированный перенос электрона (PET (от англ. - Photoinduced

Electron Transfer)) с ВЗМО рецептора на однократно занятую НСМО флуорофора, что обуславливает тушение флуоресценции последнего. После присоединения аниона к рецептору уровень энергии его ВЗМО становится ниже уровня ВЗМО флуорофора, и в результате PET-эффект не реализуется и сенсор начинает флуоресцировать.

При использовании второго подхода один или несколько атомов рецептора, участвующих в связывании аниона, входят в состав  $\pi$ -системы флуорофора. В данном подходе наиболее часто используются флуорофоры с ЭД и ЭА группами, находящимися в сопряжении с рецепторной частью сенсора. Связывание рецептора с анионом вызывает изменение эффективности процесса переноса заряда внутри молекулы, поэтому аналитическим сигналом данного типа сенсоров является изменение длины волны поглощаемого и испускаемого излучения. Наблюдаемые спектральные эффекты связаны с увеличением или уменьшением энергии, требуемой для переноса электронной плотности между донорной (D) или акцепторной (A) группой в сопряженной системе флуорофора. Такой тип сенсоров в литературе обозначается как: «ICT» (от англ. Intramolecular Charge Transfer - внутримолекулярный перенос заряда).

Производные нафталимида часто используются в качестве компонентов оптических молекулярных устройств, благодаря их высокой термо- и фотостабильности, интенсивной флуоресценции в видимой области, а также возможности тонкой подстройки фотофизических характеристик путем введения в состав молекулы заместителей, способных участвовать в процессах переноса электрона / энергии. В качестве рецептора нами был выбран салицилидениминовый фрагмент, так как из литературных данных известно, что наличие подобного сайта связывания обеспечивает высокую селективность по отношению к гидросульфат аниону. Так в работе [1] был описан сенсор **1** (схема 1), демонстрирующий тринадцатикратное разгорание флуоресценции в присутствии гидросульфат иона и незначительный отклик на ионы галогенов, ацетат, фосфат, нитрат и гидроксид ионами. Авторами работы было показано, что высокая селективность обеспечивается благодаря водородной связи между протоном гидроксильной группы и иминовым атомом азота.



Схема 1

### Синтез соединений

Синтез 4-метокси производного нафталимида **5** был осуществлен исходя из 4-бромнафталевого ангидрида по схеме 2. N-бутил-4-бромнафталимида - **1** был получен при кипячении 4-бромнафталевого

ангидрида с бутиламино в среде этилового спирта в течение 5 часов. Затем с использованием описанных в литературе методик [2] проводилось нуклеофильное замещение атома брома на метоксигруппу (путь b-c, схема 2). Нитрование соединения **2**, проводилось под действием нитрата натрия в среде концентрированной серной кислоты при пониженной температуре. Метод получения соединения **3**, заключающийся в использовании обратной последовательности стадий замены метокси-группы и бромирования (путь f-g, схема 2), приводит к меньшему суммарному выходу **3** по двум стадиям, что связано с низким выходом реакции нитрования N-бутил-4-бромнафталимида-**1** в условиях, аналогичных нитрованию **3**. Низкий выход в данной реакции может быть связан с совместным дезактивирующим влиянием перикарбоксимидной группировки и атома брома на реакции электрофильного замещения в 3-е положение нафталимидного ядра, а также с протеканием побочных процессов. Последующее нуклеофильное замещение брома на метоксигруппу в соединении **6** с умеренным выходом приводит к соединению **3**.

Далее был получен N-бутил-3-амино-4-метоксинафталимида - **4** при восстановлении **3** хлоридом двухвалентного олова в кислой среде. Последующее кипячение амина **4** с салициловым альдегидом в условиях катализа п-толуолсульфокислотой (TsOH) (схема 3) не сопровождалось образованием продукта реакции – анализ методом ТСХ. Проведение реакции в присутствии каталитических количеств серной кислоты (схема 3), приводит к образованию продукта реакции.

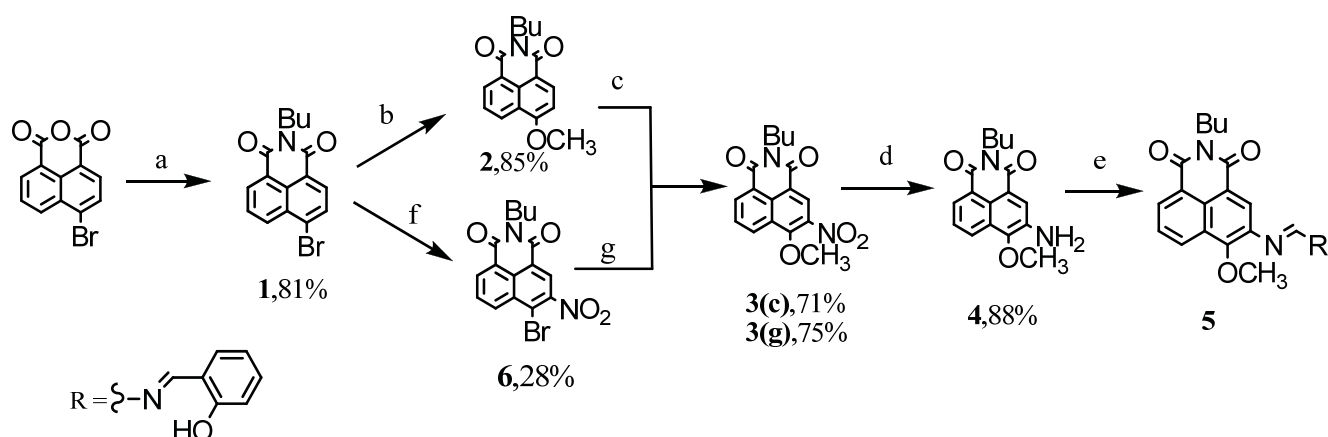


Схема 2. Условия синтеза: а) Bu-NH<sub>2</sub>, EtOH, T=80°C, 5 ч; б) CH<sub>3</sub>ONa, MeOH, T=70°C, 6 ч; в) NaNO<sub>3</sub>, T= -20°C, 3 ч; д) SnCl<sub>2</sub> / HCl, EtOH, T=80°C, 10 мин; е) EtOH / H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (кат.), салициловый альдегид; ф) NaNO<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, T= -20°C, 3 ч; г) CH<sub>3</sub>ONa, MeOH, T=70°C, 30 мин.

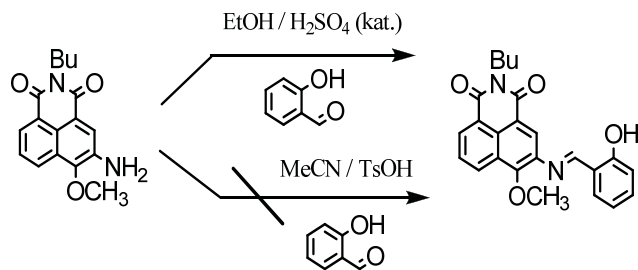


Схема 3

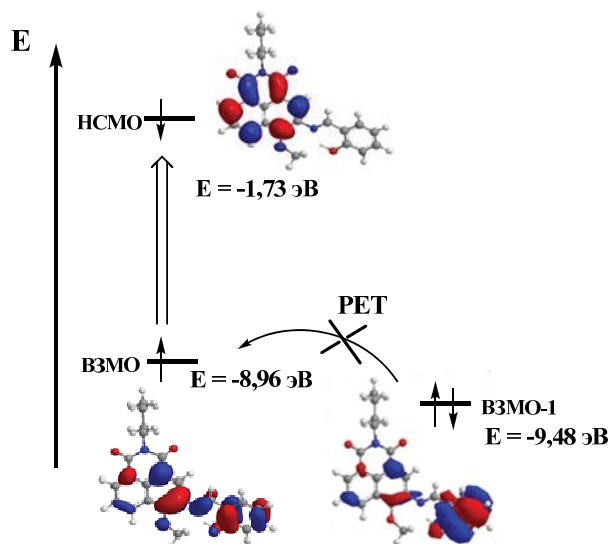


Рисунок 1. Энергетическая диаграмма уровней МО соединения 6.

На основании квантово-химических расчетов, выполненных в программном комплексе МОРАС 2012, с использованием полуэмпирического метода PM6, была построена энергетическая диаграмма граничных орбиталей сенсора 6 (Рисунок 1).

Как видно из представленной диаграммы, низшая свободная молекулярная орбиталь локализована в нафталимидной части молекулы. Длинноволновый электронный переход на неё осуществляется с ВЗМО, электронная плотность которой распределена между нафталимидной и рецепторной частями молекулы. При этом на салицилидениминовом фрагменте молекулы локализована орбиталь ВЗМО-1, фотоиндуцированный перенос электрона с которой маловероятен, так как она располагается ниже по энергии относительно граничных орбиталей флуорофора. Таким образом, PET-процесс представляет собой менее вероятный канал релаксации возбужденного состояния. Для данного сенсора в качестве механизма генерации оптического отклика мы предполагаем ICT-процесс.

Исследование выполнено при финансовой поддержке гранта РФФИ № 16-53-12042.

#### Список литературы

1. H. Kim, S. Bhuniya et al., Chem. Commun., 2009, 7128–7130.
2. H. Yang, H. Song, Y. Zhu, S. Yang. Tetrahedron Letters, 2012, 2026 – 2029.