

УДК 547.425.7' 576

А. С. Ощепков^{1*}, М. С. Ощепков², О.А. Федорова³¹ Химический факультет Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия² Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева, Москва, Россия, 125480, Москва, ул. Героев Панфиловцев, д. 20, корп. 1³ Институт элементоорганических соединений имени А.Н. Несмеянова, Москва, Россия, 119991, Москва, ул. Вавилова д. 28e-mail: Alexandr.Oshch@mail.ru**МОДЕЛЬНЫЕ ПЛАТФОРМЫ ДЛЯ СОЗДАНИЯ ОПТИЧЕСКИХ СЕНСОРОВ****Аннотация**

В настоящей работе были выполнены синтетические работы, связанные с разработкой условий получения нафталимидов с азот-содержащими заместителями - сенсоров на катионы металлов. Пиперидиновые и морфолиновые производные являются упрощенными моделями азакраун-эфиров. Они были использованы для отыскания условий введения азот-содержащих заместителей в состав нафталимида введены как в качестве N-заместителя, так и в 4-ое положение нафталимида. Полученные данные демонстрируют принципиальную возможность создания азакраунэфир содержащих нафталимидов – рецепторов на катионы металлов с хорошими выходами, используя сравнительно простой синтез.

Ключевые слова: нафталимиды, гетероциклические соединения, 1-фтор-4-нитробензол.

Производные 1,8-нафталимида могут представлять собой основу для разработки оптических сенсорных устройств [1]. Они демонстрируют спектры поглощения и флуоресценции в видимой области. Подходящее расположение рецепторного фрагмента может обеспечить флуоресцентный отклик на процесс связывания с катионом металла [2]. В то же время к настоящему времени флуоресцентных комплексонов на катионы металла, обладающих достаточным для практического применения уровнем характеристик не получено.

В настоящей работе были выполнены синтетические работы, связанные с разработкой условий получения нафталимидов с азот-содержащими заместителями, являющимися модельными при синтезе азакраун-эфир содержащих производных нафталимида. Нафталимиды, имеющие краун-эфирные фрагменты, являются рецепторами на катионы металлов. Преимуществом азакраун-соединений является их способностью к координации разнообразных по природе катионов металлов в водной среде [3]. Это обстоятельство делает оптические активные производные азакраун-соединений важными для разработки удобных методов анализа промышленных сточных вод и биологических жидкостей.

В данной работе азот-содержащие фрагменты были введены как в качестве N-заместителя, так и в 4-ое положение нафталимида (схема 1).

Пиперидиновые и морфолиновые производные являются упрощенными моделями азакраун-эфиров. Они были использованы для отыскания условий введения азот-содержащих заместителей в состав нафталимида.

Разработанный в данной работе подход к синтезу нафталимидов, имеющих азот-содержащие заместители в N-арильном фрагменте, представлен на схеме 2. На первой стадии нами был получен

азот-содержащий 4-нитробензол, который после восстановления в замещенный анилин вводился в реакцию с ангидридом 1,8-динафталиевой кислоты.

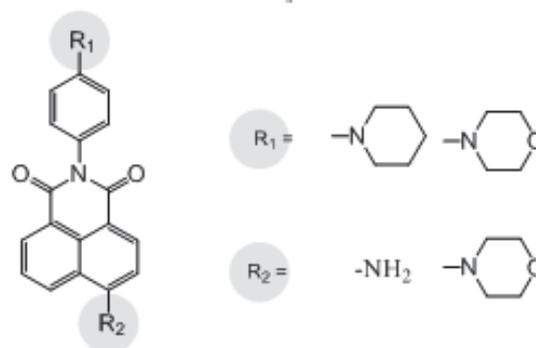


Схема 1.

Реакцию аминирования *para*-нитрофторбензола проводили кипячением реагентов в среде ацетонитрила в присутствии карбоната калия. Растворы, содержащие продукты, были отфильтрованы от карбоната щелочного металла и упарены на ротационном испарителе. Морфолин и пиперидин были использованы нами в качестве модельных соединений для выяснения закономерностей протекания реакции.

Нитрозамещенные производные 1-2 были восстановлены гидразин-гидратом в присутствии Ni-Ренея (схема 2).

В данной работе нами использовалось ацилирование аминов бензольного ряда 4-нитрозамещенным нафталевым ангидридом при кипячении в 80% уксусной кислоте. В таких условиях были проведены реакции с 4-пиперидиноанилином 3 и 4-морфолинанилином 4 (схема 2). Обе реакции протекали с высокими выходами, замещенные N-арилнафталимиды образовались с выходами 78% и 75% соответственно. Полученные нитропроизводные были восстановлены до аминопроизводных под

действием гидразин-гидрата в присутствии катализатора никеля Ренея. Аминопроизводные 1,8-нафталимидов демонстрируют лучшие по сравнению с нитропроизводными нафталимида

флуоресцентными характеристиками. Восстановление также протекало с высокими выходами (схема 2).

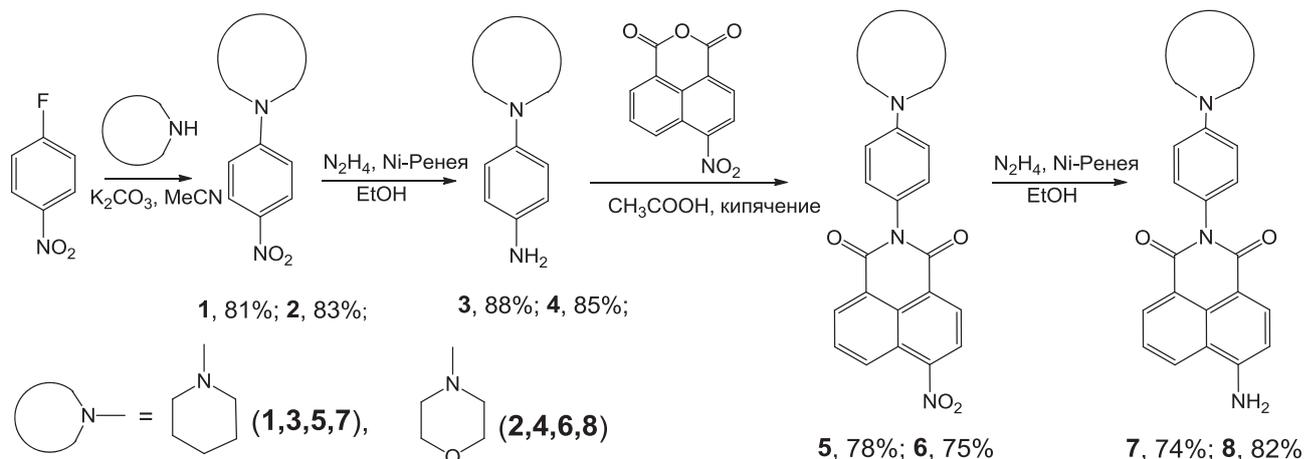


Схема 2.

В случае *para*-морфолиноанилина в качестве ацилирующего агента также был использован 4-бромнафталевый ангидрид (схема 3). Нафталимид **9** образовался с высоким выходом, что подтверждает возможность эффективного использования и 4-бромнафталевого ангидрида в качестве ацилирующего агента. Атом брома в 4-ом положении нафталинового ядра может быть замещен

на азотсодержащий фрагмент. В нашем случае такая реакция была проведена кипячением **9** с морфолином в ДМФА. С достаточно хорошим выходом было получено производное нафталимида **10**, имеющее азот-содержащие заместители как в 4-ом положении нафталинового фрагмента нафталимида, так и в составе N-арильного фрагмента.

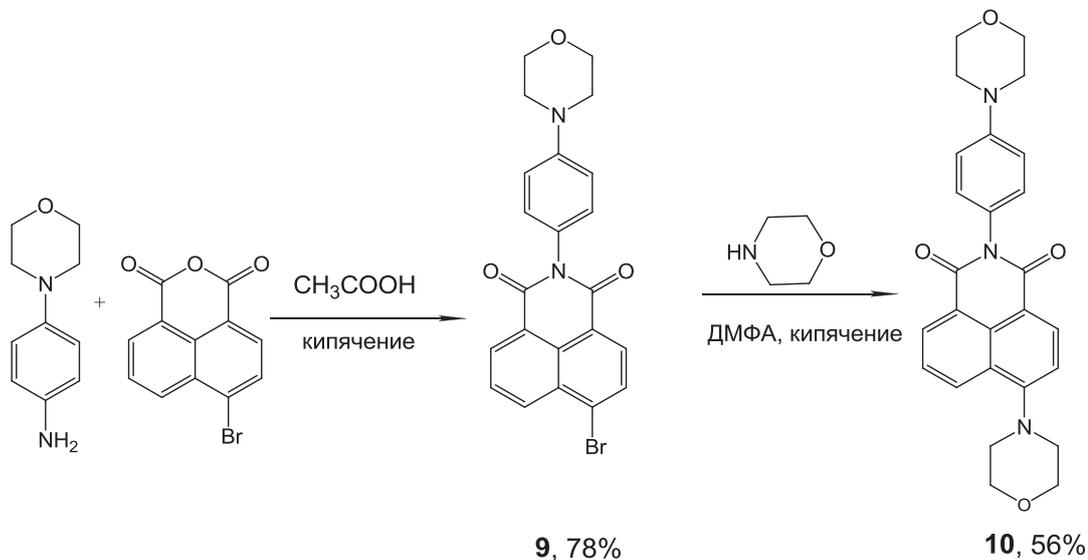


Схема 3.

Таким образом, в настоящей работе были предложены условия аминирования *para*-нитрофторбензола, позволяющего с высокими выходами получать нитробензолы, имеющие в *para*-положении циклические азот-содержащие заместители. На основе аминозамещенных анилинов получен ряд нафталимидов, азотсодержащих заместителей в N-арильном фрагменте. Полученные данные демонстрируют принципиальную возможность создания азакраунэфир содержащих

нафталимидов – рецепторов на катионы металлов, используя сравнительно простой синтез и с хорошими выходами.

Данная работа была выполнена при поддержке программы «УМНИК» Фонда содействия развитию малых форм предприятий в научно-технической сфере по договору № 5886 ГУ2/2015 от 11 июня 2015г.

Ощепков Александр Сергеевич аспирант химического факультета МГУ им. М. В. Ломоносова, Россия, Москва

Ощепков Максим Сергеевич к.х.н., доцент кафедры химии и технологии биомедицинских препаратов РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва

Федорова Ольга Анатольевна д.х.н., профессор зав. лабораторией ЛФСМС ИНЭОС РАН

Литература

1. О.А. Федорова, Ю.В. Федоров, П.А. Панченко, А.Н. Сергеева, М.С. Ощепков, А.С. Ощепков 4-замещенные N-Арил-1,8-нафталимиды, проявляющие свойства флуоресцентных сенсоров на катионы металлов, и способы их получения. RU Patent № 2515195 С1, С07D 411/10, С07D 413/10, С07D 273/08, С09К 11/06 10.05.2014 Бюл. №13
2. А.С. Ощепков, М.С. Ощепков, П.А. Панченко, А.В. Анисимов, Ю.В. Федоров, О.А. Федорова. Синтез и спектрально-люминесцентные свойства азакраун-содержащих нафталимидов и их комплексов с катионами металлов // Успехи в химии и химической технологии: сб. науч. тр. М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева.- 2011. – Т. XXV.- №4 (120).- стр.69-73. ISSN:1506-2017
3. М.С. Ощепков, В.П. Перевалов, Л.Г. Кузьмина, А.В. Анисимов, О.А. Федорова. *Изв. АН, Сер. хим.*, 2011, 3, 468-475.

Oshchepkov Aleksandr Sergeevich¹, Oshchepkov Maksim Sergeevich², Ol`ga Anatol`evna. Fedorova³

1 Chemistry Department, M. V. Lomonosov Moscow State University, Leninskie gori, 119992 Moscow, Russia

2 Mendeleev University of Chemistry and Technology of Russia, Miusskaya sqr., 9, 125047, Moscow, Russia

3 A. N. Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds of Russian Academy of Sciences, Vavilova, 28, 119991, Moscow, Russia

e-mail: Alexandr.Oshch@mail.ru

MODEL PLATFORMS FOR CREATION OF OPTICAL SENSORS

Abstract

In the present work we proposed the conditions for introducing of aza-containing derivatives in N-aryl position and in 4-th position of naphthalimide – potential sensor on metal cations. In our research we have analyzed arylation reaction of model compounds morpholine, piperidine – simplify models of crown- ethers.

As a result simple and effective method for obtaining N-aryl substituted naphthalimide was realized. Two-substituted naphthalimide, which has morfoline moiety in N-aryl position and in 4-th position was also synthesized. These facts demonstrate principle possibility of creation crown containing naphthalimides with a help of comparably simple synthesis with good yields.

Key words: naphthalimides, heterocyclic derivatives, 1-fluoro-4-nitrobenzene