

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
имени М.В. ЛОМОНОСОВА

ХИМИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ

На правах рукописи



Ощепков Александр Сергеевич

**Синтез, оптические и комплексообразующие свойства
полиаминозамещенных и краун-эфир-содержащих
производных 1,8-нафталимида**

02.00.03 – органическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Москва 2017

Работа выполнена на кафедре химии нефти и органического катализа
Химического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова.

Научный руководитель: **Федорова Ольга Анатольевна**
доктор химических наук, профессор

Официальные оппоненты: **Травень Валерий Федорович**
доктор химических наук, профессор
Федеральное государственное бюджетное
образовательное учреждение высшего
профессионального образования «Российский химико-
технологический университет имени Д.И. Менделеева»,
заведующий кафедрой органической химии

Аверин Алексей Дмитриевич
доктор химических наук
Федеральное государственное бюджетное
образовательное учреждение высшего образования
«Московский государственный университет имени
М.В. Ломоносова», ведущий научный сотрудник
кафедры органической химии Химического факультета

Перекалин Дмитрий Сергеевич
доктор химических наук
Федеральное государственное бюджетное учреждение
науки Институт элементоорганических соединений им.
А.Н. Несмеянова Российской академии наук (ИНЭОС
РАН), старший научный сотрудник Отдела
металлоорганических соединений, 102 Лаборатории пи-
комплексов переходных металлов (ЛПКПМ)

Защита состоится «22» ноября 2017 г. в 12:00 часов на заседании диссертационного совета МГУ.02.01. при Московском государственном университете имени М.В. Ломоносова по адресу: 119991, г. Москва, Ленинские горы, д. 1, стр. 3, Химический факультет МГУ, аудитория 446.

E-mail: tvn@org.chem.msu.ru

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке МГУ имени М.В. Ломоносова по адресу: г. Москва, Ломоносовский проспект, д. 27 и на сайте Химического факультета и на сайте ИАС «ИСТИНА»: <https://istina.msu.ru/dissertation/76785206/>

Автореферат разослан « ____ » _____ 2017 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета МГУ.02.01
доктор химических наук



Магдесиева Т.В.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы

Дизайн и синтез молекулярных систем абиотической природы, способных распознавать различные молекулы и анионы, представляют значительный интерес в современной химии. Детектирование катионов металлов, например, применяется в таких областях, как диагностика и лечение заболеваний, клиническая токсикология, оценка техногенного загрязнения окружающей среды, контроль и утилизация промышленных отходов. В тоже время, существует множество экологических и биомедицинских причин для разработки аналитических сенсоров на анионы, особенно на оксоанионы, т.к. подобные анионы принимают участие в различных биохимических процессах внутри живых организмов и могут быть вредны и даже губительны при определенных концентрациях. В области оптического катионного анализа существует большое количество примеров оптических сенсоров. Для анионов примеры оптических сенсоров немногочисленны. Тем не менее, проблема разработки новых флуоресцентных сенсоров остается актуальной задачей в связи с развитием новых технических возможностей аналитического оборудования, а также новых открывающихся задач в экологии, биохимии и медицине по разработке искусственных рецепторов на анионы, сопряженных с флуоресцентными или хромофорными группами. Особенно привлекательными являются новые флуороионофоры, которые могут быть с использованием химических или физических методов введены в состав сенсорного материала. Такой материал может быть использован в качестве основных компонентов при разработке тест-полосок, портативных оптоволоконных устройств, индикаторов.

Одной из наиболее перспективных оптических платформ для создания флуоресцентных сенсоров является 1,8-нафталимид. Данный класс соединений уже нашел широкое практическое применение в качестве флуоресцентных маркеров в биохимическом анализе, сенсорах. Это обусловлено как синтетической доступностью производных 1,8-нафталимидов, так и их перспективными оптическими характеристиками (интенсивное поглощение, высокие квантовые выходы флуоресценции, высокая фотостабильность, чувствительность фотофизических характеристик к внешнему окружению и природе вводимых заместителей).

В настоящей диссертационной работе основное внимание уделено разработке двух типов замещенных нафталимидов – аминзамещенным и краунсодержащим. Макроциклические флуоресцентные рецепторы разрабатывались в качестве молекулярных сенсоров на катионы металлов. Привлекательной особенностью полиаминовых рецепторов является то, что структура потенциального «хозяина» для аниона при связывании может достаточно легко изменяться и, при желании сами молекулы «хозяина» можно модифицировать. Также структурные параметры для высокоселективного распознавания могут быть оптимизированы, например: «жесткость» структуры хозяина, конформация, расположение и число центров связывания в молекуле. Между тем, недостаток знаний о сенсорных свойствах и процессах, происходящих в полиаминовых рецепторах, модифицированных красителем, при связывании с определяемым анионом, затрудняет разработку высокоселективных флуоресцентных сенсоров на анионы.

Цель работы

Разработка методов синтеза производных 1,8- нафталимида, содержащих полиамино- и краун-эфирные группы в составе N-заместителя и в 4-ом положении нафталинового ядра молекулы. Изучение процесса комплексообразования краунсодержащих нафталимидов с катионами металлов и анализ оптического сигнала, возникающего при связывании с катионами металлов. Изучение связывания анионов с полиаминсодержащими производными 1,8-нафталимида, определение структуры

образующихся комплексов и оптических эффектов, возникающих при связывании анионов.

Научная новизна работы

В настоящей работе предложен простой и эффективный метод введения амино- и азакраун-замещенных арилов в качестве N-заместителя в молекулу 1,8-нафталимида. Метод отличается простой синтетической процедурой, легкостью выделения конечных продуктов, образованием единственного продукта моноарилрования. Метод не требует предварительной защиты аминогрупп. В отличие от металл-катализируемого аминирования не требуется использования катализаторов, инертной атмосферы, полного отсутствия влаги в реагентах и растворителях.

Предложены два подхода к получению аза- и тиакраунсодержащих N-арил-1,8-нафталимидов, позволяющие получать флуорофоры, содержащие макроциклы с различным содержанием атомов кислорода, серы и азота, с хорошими выходами. Показаны достоинства и недостатки обоих методов, что позволяет выбрать оптимальный путь синтеза в зависимости от природы и количества гетероатомов в составе макроцикла.

Для синтезированных краунсодержащих соединений впервые проанализированы селективность комплексообразования и флуоресцентные отклики, сопровождающие связывание катионов.

Разработаны методы получения полиаминосодержащих нафталимидов с количественными выходами, обладающих хорошей растворимостью в воде. Предложены структуры образующих комплексов, проанализирована селективность и оптические эффекты при связывании анионов.

Практическая ценность

Получены новые аза- и тиакраунсодержащие N-арил-1,8-нафталимиды, демонстрирующие свойства флуоресцентных сенсоров на катионы металлов в органических и водных растворах. На новые соединения был получен патент.

Впервые получены мономеры на основе краунсодержащих 1,8-нафталимидов для получения флуоресцентных криогелей. Показано, что сенсорные свойства флуоресцентных рецепторов сохраняются при переходе от органических растворов к полимерным гелям на основе N,N-диметилакриламида. На новые аллилсодержащие 1,8-нафталимиды и гели на их основе подана заявка на патент.

Обнаружена высокая селективность полиаминсодержащих нафталимидов по отношению к пирофосфат - аниону в водных буферных растворах. Предложены структуры образующихся комплексов и механизмы наблюдаемых оптических эффектов. Результаты данной работы могут являться важным вкладом в понимание сенсорных свойств полиаминных хемосенсоров в водных средах.

Личный вклад автора

Автор диссертации участвовал в систематизации литературных данных, обсуждении задач и постановке новых целей, решаемых в данной работе, подготовке и проведении синтезов, разделении и анализе реакционных смесей, установлении структур полученных продуктов, регистрации и анализе спектров ЯМР (^1H , ^{13}C), проведении титрования оптическими и потенциометрическими методами для определения констант комплексообразования, интерпретации полученных экспериментальных данных, квантово-химических расчетов, формулировке основных научных выводов, подготовке материалов к опубликованию и представлению докладов по теме диссертации на конференциях.

Данная работа выполнена при финансовой поддержке грантов РФФИ № 16-33-00617 мол-а, РФФИ №14-03-31932 мол-а, РФФИ №14-03-93105 НЦНИЛ_а, РФФИ №15-03-04705 А, РФФИ № 16-53-12042 ННИО-а, DAAD STIBET III Matching Funds 2016, DAAD 2017 Projekt International Promovieren an der TU Chemnitz“ (gefördert vom DAAD aus Mitteln des Bundesministeriums für Bildung und Forschung (BMBF)), а также фонда содействия развитию малых форм предприятий в научно-технической сфере (№ 379

ГУ1/2013 и № 5886 ГУ2/2015) по теме «разработка технологии эффективных супрамолекулярных детекторов для проведения экспресс-анализа, способных качественно и количественно определять содержание как жизненноважных, так и токсичных веществ в различных средах»

Автор выражает особую благодарность проф., д.х.н. Анисимову А.В. (Химический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова), проф., д.х.н. Федорову Ю.В., д.х.н. Лозинскому В.И., к.х.н. Ощепкову М. С., м.н.с. Ощепковой М.В., к.х.н. Панченко П.А. (ИНЭОС РАН), Prof.Kataev E. A., Shumilova T. A. (Technische Universität Chemnitz, Germany) за участие в постановке экспериментов и обсуждении полученных результатов на разных этапах работы.

Положения, выносимые на защиту

Получение азакраун-эфир замещенных N-арил-1,8-нафталимидов из ангидрида 1,8-нафталиндикарбоновой кислоты и 4-фтор-аминобензола и азакраун-замещенного 4-фторбензола.

Два подхода к синтезу аза- и тиакраун-содержащих N-фенил-1,8-нафталимидов.

Комплексообразование и оптические свойства краунсодержащих N-фенил-1,8-нафталимидов и их комплексов.

Методы получения 1,8-нафталимидов, содержащих полиаминозаместители в 4-ом положении нафталинового ядра и в составе N-фенил-заместителя.

Изучение оптических свойств и комплексообразования полиаминозамещенных нафталимидов с оксоанионами в водных буферных растворах.

Апробация работы

Основные результаты работы были представлены на следующих конференциях: International Congress on Organic Chemistry (dedicated to the 150-th anniversary of the Butlerov's Theory of Chemical Structure of Organic Compounds, September 18-23, 2011); Студенческая стендовая сессия-2011 ИНЭОС РАН; XIX, XX, XXI, XXII, XXIII, XXIV Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов»-2012, 2013, 2014, 2015, 2016, 2017; Выставка Инновационный потенциал молодежи города Москвы 2015г; IV, VI Международная школа конференция по краун-соединениям, порфиринам и фталоцианинам, Туапсе 2012, 2016; 18 Международный салон промышленной собственности «Архимед 2015 г.» в Москве; VIII Международный конгресс молодых ученых по химии и химической технологии (МКХТ-2012); VI, VII Молодежная конференция ИОХ РАН, (посвященная 80-летию со дня основания ИОХ РАН) 2014, 2016; VII Всероссийская Каргинская Конференция «Полимеры — 2017»; 1st International Cararica Conference on Chromogenic and Emissive Materials.

Благодаря результатам данной работы автор был награжден дипломом за научное исследование в области химии и химической технологии (МКХТ); стал победителем программы «Участник молодежного научно-инновационного конкурса» («УМНИК»); победителем конкурса Инновационный потенциал молодежи города Москвы (третье место) за проект «Флуоресцентные сенсоры на катионы»; награжден золотой медалью хорватского союза изобретателей за высокий уровень изобретения, выставленного на Международном салоне промышленной собственности «Архимед 2015 г.» в г. Москве; награжден золотой медалью Решением Международного Жюри за разработку «Флуоресцентные сенсоры для мониторинга окружающей среды» (XVIII Московский международный салон изобретений и инновационных технологий).

Публикации. По материалам диссертации опубликованы 10 статей из них 4 входят в список ВАК, 1 патент РФ, 1 заявка на патент РФ и тезисы 13 докладов на конференциях.

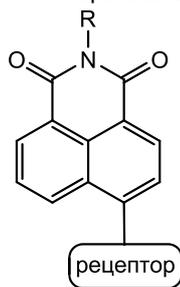
Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, обзора литературы, обсуждения результатов, экспериментальной части, выводов, списка литературы. Материал диссертации изложен на 167 страницах машинописного текста, содержит 11 таблиц, 37 рисунков, 77 схем. Список цитируемой литературы включает 168 наименований.

Основное содержание работы

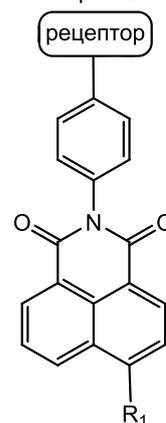
В данной работе координирующие группы были введены как в качестве N-заместителя, так и в 4-ое положение нафталинового остатка нафталимида (схема 1). Положение рецепторной группы в наших молекулах определяет механизм возникновения оптического сигнала. Так, свободные лиганды демонстрируют невысокий уровень флуоресценции, что связано с протеканием эффективных процессов переноса электрона в случае производных, содержащих в качестве N-заместителя фенильное ядро с рецепторной группой, и переноса заряда в случае расположения рецептора в 4-ом положении нафталинового ядра. Комплексообразование по рецептору приводит к затруднению процессов внутримолекулярного распределения заряда/внутримолекулярному переносу электрона и возникновению флуоресценции как конкурирующего процесса (схема 1). При этом комплексообразование в производном нафталимида с рецептором в 4-ом положении нафталинового ядра приводит к значительным сдвигам в спектрах поглощения и флуоресценции, а также увеличению интенсивности флуоресценции. В случае второго типа производных должно наблюдаться разгорание флуоресценции без спектральных смещений.

Схема 1

Смещение полос поглощения и флуоресценции, разгорание флуоресценции при комплексообразовании



Разгорание флуоресценции при комплексообразовании



1. Синтез фенилазакраун-эфиров и ациклических аналогов арилированием азакраун-эфиров и их аналогов нитрофторбензолом

Реакцию аминирования *para*-нитрофторбензола проводили кипячением реагентов в среде ацетонитрила в присутствии или отсутствии оснований – карбонатов щелочных металлов (схема 2). Мы проанализировали выходы краунсодержащих продуктов в присутствии карбонатов калия и натрия, чтобы определить, проявляется ли в данной реакции темплатный эффект. Полученные данные представлены в таблице 1. Данные таблицы 1 прежде всего указывают на высокие выходы продуктов **1-7**, в случае соединения **8** меньшие выходы связаны со стерическими факторами, возникающими вследствие экранирования вторичного атома азота третбутильными группами. Из чего можно сделать вывод, что данный метод является подходящим для синтеза арилзамещенных азакраун-эфиров с различной комбинацией гетероатомов азота и кислорода. В случае модельных соединений пиперидина **1** и морфолина **2**, а также циклама **6** и циклена **7** присутствие основания не оказывает существенного влияния на выход продукта аминирования. Напротив, в макроциклах, комбинирующих атомы кислорода и азота, в отсутствие основания аминирование не наблюдалось. По-видимому, близкое окружение атомами кислорода снижает основность макроциклического азота до такой степени, что становится невозможно протекание аминирования. При добавлении

карбонатов в случае кислородсодержащих макроциклов может происходить координация катионов по такому краун-эфиру. Это облегчает распад соли и активацию карбонат-аниона в качестве основания.

Схема 2

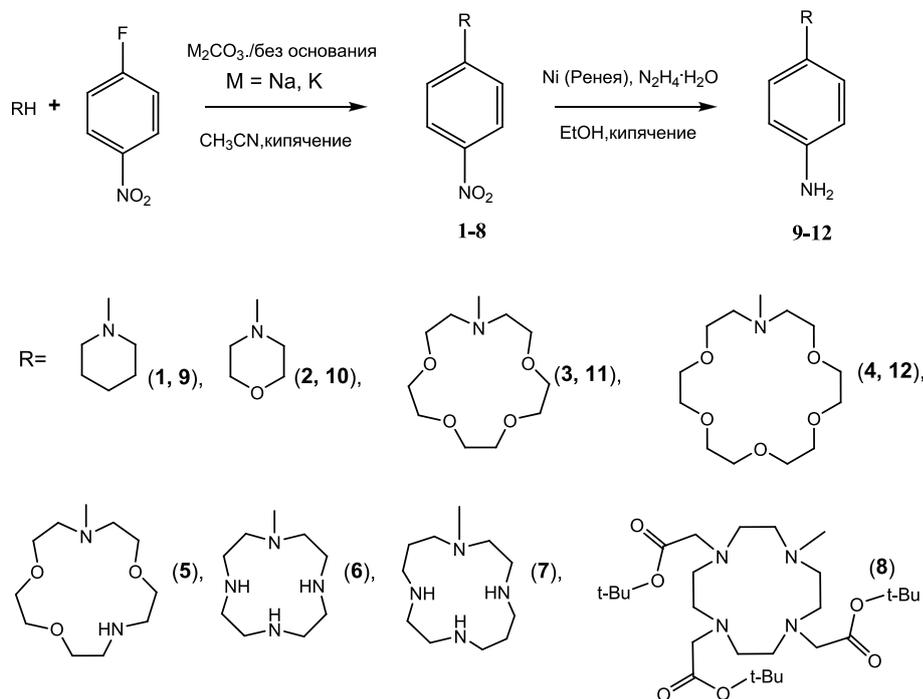


Таблица 1. Время реакции аминирования 1-фтор-4-нитробензолаи выходы соединений **1-8**, ацетонитрил, 78⁰С.

Продукт	Время реакции аминирования	Выходы продуктов	
		Без основания	K ₂ CO ₃
1	25	64	84
2	25	70	88
3	25	0	52
4	25	0	67*
5	25	0	59
6	8	84	68
7	8	81	73
8	8	32	28

*Выход **4** в присутствии Na₂CO₃ составил 64%.

Еще одной отличительной особенностью рассматриваемой реакции является протекание моноарилрования. В описанных условиях реакции с диазкраун-эфиром, цикламом и цикленом образование ди- и полизамещения не наблюдалось. Использование до двухкратного избытка *para*-нитрофторбензола также не приводило к появлению диарилпроизводных. Вероятно, для полиарилрования необходимы более жесткие условия. Получение продукта моноарилрования открывает возможность введения дополнительных заместителей в состав азакраун-соединений. Это значительно модифицирует свойства макроциклов.

На примере соединений **9-12** было показано, что нитрогруппа в составе арилзамещенных производных может с высокими выходами быть восстановлена до

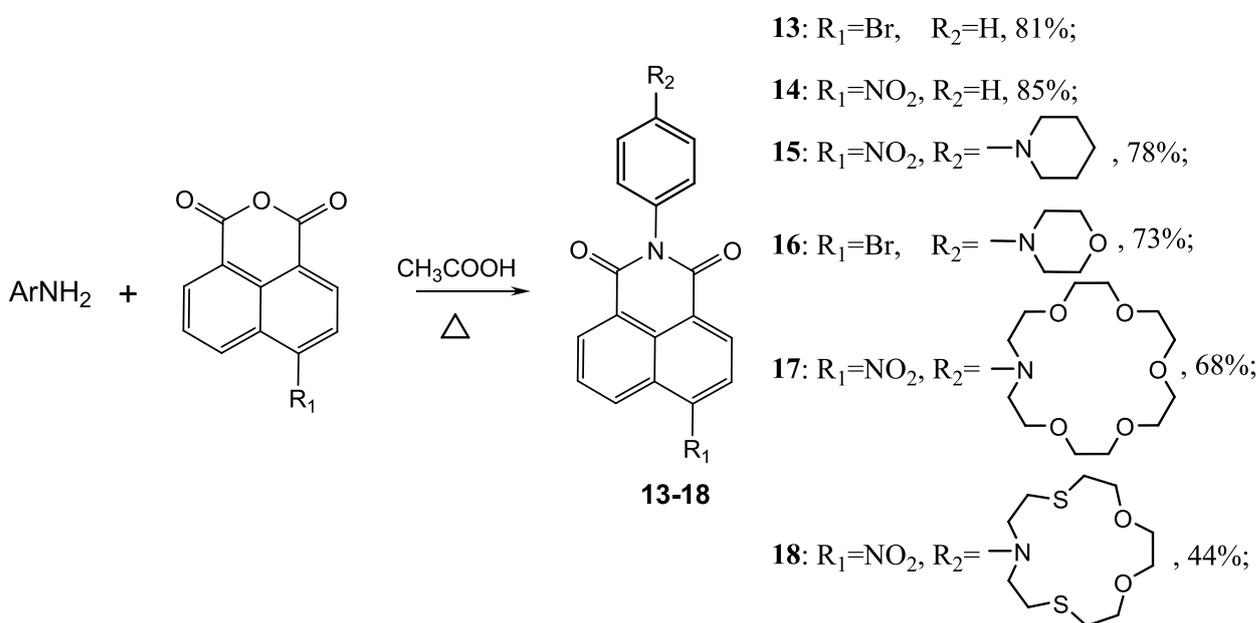
аминогруппы. Наличие функциональной аминогруппы открывает возможность дальнейшей модификации соединений с целью получения разнообразных производных.

2. Синтез производных 1,8-нафталимидов, содержащих азакраун-эфир в составе N-арильной группы

2.1. Синтез производных 1,8-нафталимидов, содержащих N-фенилазакраун-эфир

Ключевой стадией в синтезе N-арилзамещенных нафталимидов является ацилирование первичных ароматических аминов 4-нитронафталевым ангидридом или 4-бромнафталевым ангидридом (схема 3). Наличие электрооакцепторного заместителя в 4-ом положении нафталинового ядра делает 4-нитронафталевым или 4-бромнафталевым ангидриды хорошими ацилирующими агентами. Ацилирование аминов бензольного ряда 4-замещенным нафталевым ангидридом проводилось при кипячении в 80% уксусной кислоте, продукты получены с хорошими и высокими выходами.

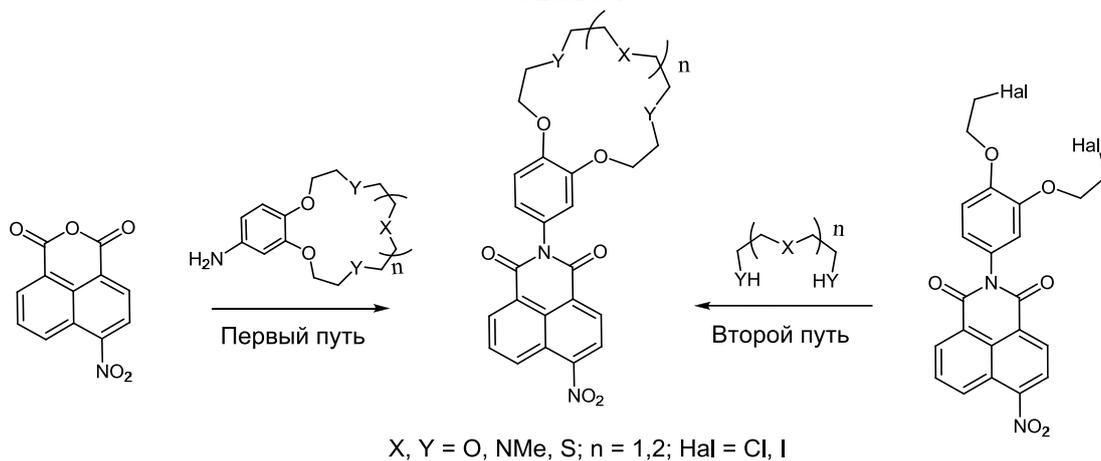
Схема 3



2.2. Синтеза аза- и тиакраун-содержащих производных 1,8-нафталимидов методами макроциклизации и ацилированием краун-содержащих анилинов

В нашем исследовании мы сравнили два пути синтеза тиа- и азакраунэфирных производных нафталимида (схема 4).

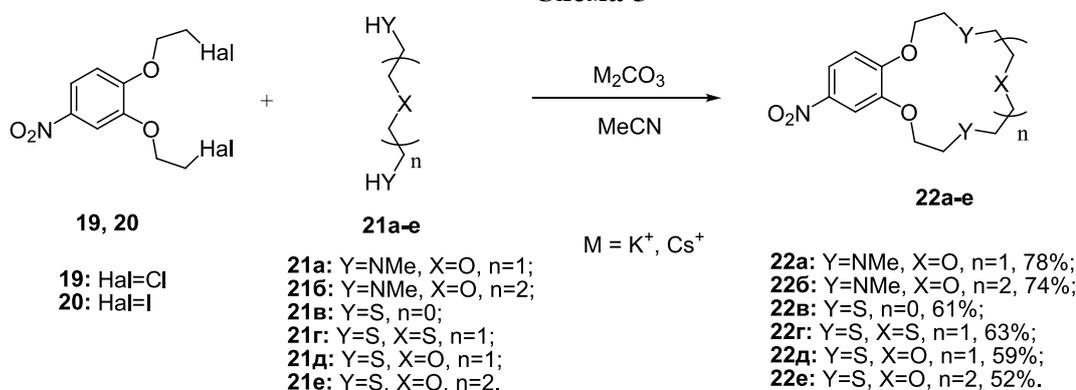
Схема 4



В первом случае целевые краунсодержащие нафталимиды были получены по реакции имидирования нафталиевого ангидрида краунсодержащими анилинами. Во втором случае ключевой стадией является реакция макроциклизации N-[1,2-бис(2-галогенэтоксифенил)нафталимидных производных с терминальными тиолами или метиламинами.

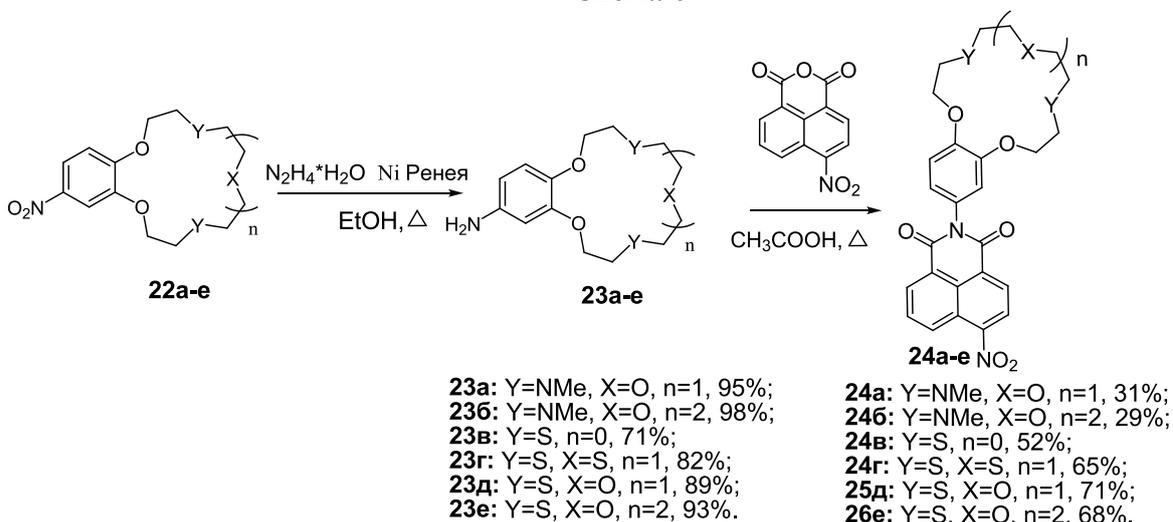
По первому пути осуществлялась следующая последовательность реакций: 1) синтез 4-нитробензокраунэфиров по реакции макроциклизации 1,2-бис(2-галогенэтоксифенил)-4-нитробензолов с соответствующими терминальными тиолами или метиламинами (схема 5); 2) восстановление нитропроизводных до соответствующих анилинов (схема 6); 3) ацилирование краунсодержащих анилинов 4-нитро-1,8-нафталиевым ангидридом с получением целевых краунсодержащих производных нафталимида. Реакцию конденсации 1,2-бис(2-галогенэтоксифенил)-4-нитробензолов **19** и **20** с терминальными (окса)алкандиаминами **21a** и **21б** или (окса)алкандитиолами **21в-е** в присутствии карбонатов щелочных металлов (M_2CO_3) осуществляли в ацетонитриле с получением соответствующих нитробензокраун-эфиров **22a-е** с выходами 52-78% (схема 5).

Схема 5



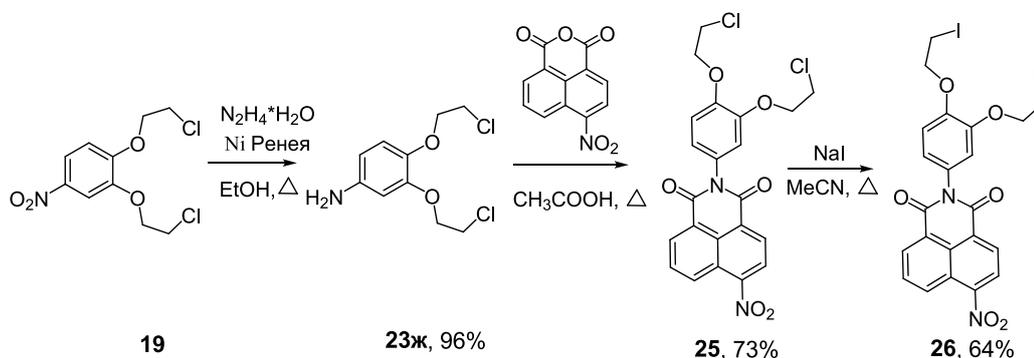
Для получения азакраун-эфиров **22a,б** с хорошими выходами в качестве реагентов были выбраны 1,2-бис(2-иодэтоксифенил)-4-нитробензол **20** и K_2CO_3 . Соединения **22в-е** были успешно получены из 1,2-бис(2-хлорэтоксифенил)-4-нитробензола **19** в присутствии Cs_2CO_3 (природа галогена практически не оказывала влияния на выходы тиакраунсоединений). В обоих случаях использование высокого разбавления в реакциях не было обязательным, поскольку не оказывало значительного влияния на выход целевых продуктов. Восстановление нитробензокраунэфиров **22a-е** осуществляли гидразин-гидратом, используя в качестве катализатора свежеприготовленный никель Ренея. N-арил-1,8-нафталимиды **24a-е** в ходе проведения реакции ацилирования были получены с хорошими или высокими выходами (схема 6).

Схема 6



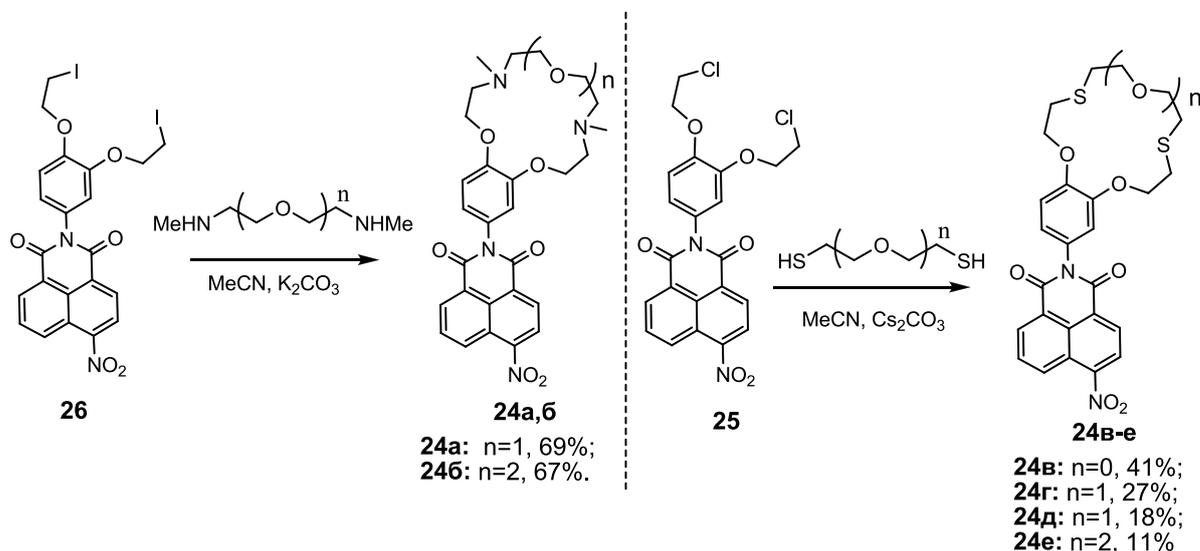
Также как и первый путь синтеза соединений **24а-е**, второй путь включает в себя три стадии. Необходимый для синтеза 1,2-бис(2-хлорэтокси)-4-нитронафталимид **25** был синтезирован в две стадии (схема 7). Реакцию иодирования **25** осуществили с иодидом натрия в сухом ацетонитриле, получив соединение **26** с выходом 64%.

Схема 7



На конечной стадии проводилась макроциклизация **25** и **26** с ациклическими α,ω -(окса)алкандитиолами и α,ω -(окса)алкан-N-метиламинами (схема 8), ведущая к получению целевых соединений **24а-е**. Реакция макроциклизации для получения соединений **24а-е**, проводилась аналогично реакциями, описанными выше для бензокраун-эфиров **22а-е**. Так, мы использовали карбонат калия для синтеза азакраун-эфирных производных **24а,б** и карбонат цезия для тиакраунсоединений **24в-е**. С хорошими выходами были получены азакраун-эфирсодержащие соединения **24а,б** и с умеренными **24в-е**. Важно отметить, что реакция макроциклизации с азакраунэфирсодержащими нафталимидами **24а,б** успешно протекала при комнатной температуре.

Схема 8

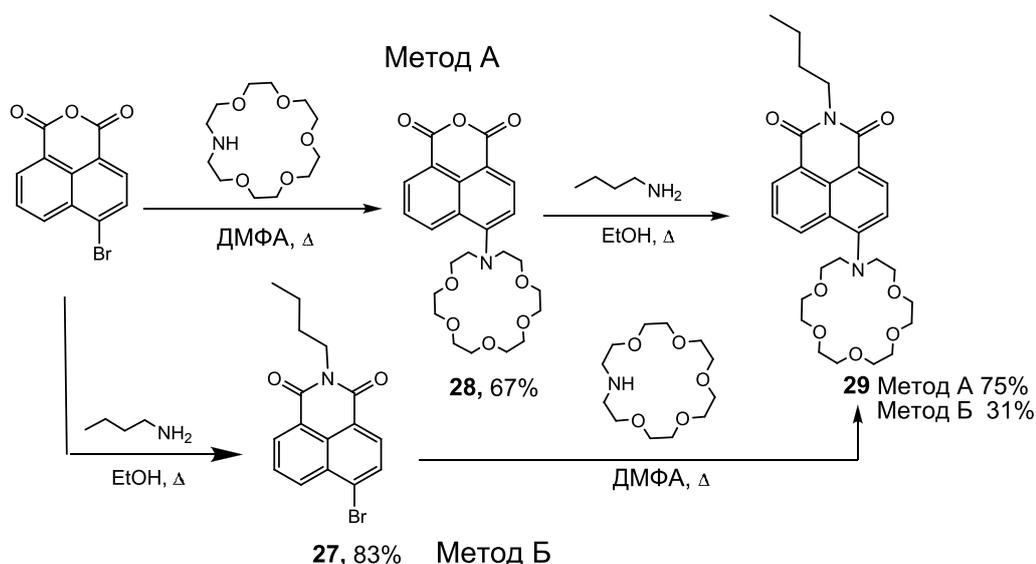


Таким образом мы можем заключить, что оба пути синтеза могут использоваться для получения N-фенил-1,8-нафталимидов, содержащих как тиа- так и азакраун-эфирные группы. Первый путь получения посредством имидирования нафталиевого ангидрида краунсодержащими анилинами демонстрирует лучшие выходы для бензотиакраун-нафталимидных производных **24в-е**. Второй путь показывает более высокие выходы для бензоазакраунэфирсодержащих нафталимидов **24а,б**. Мягкие условия реакции макроциклизации в случае соединений **24а,б** позволяют использовать данный метод для синтеза азакраун-эфир-содержащих нафталимидов, имеющих функциональные заместители в структуре молекулы, неустойчивые в жестких условиях синтеза.

3. Синтез производных 1,8-нафталимида, имеющих азакраун-эфир в четвертом положении нафталинового ядра

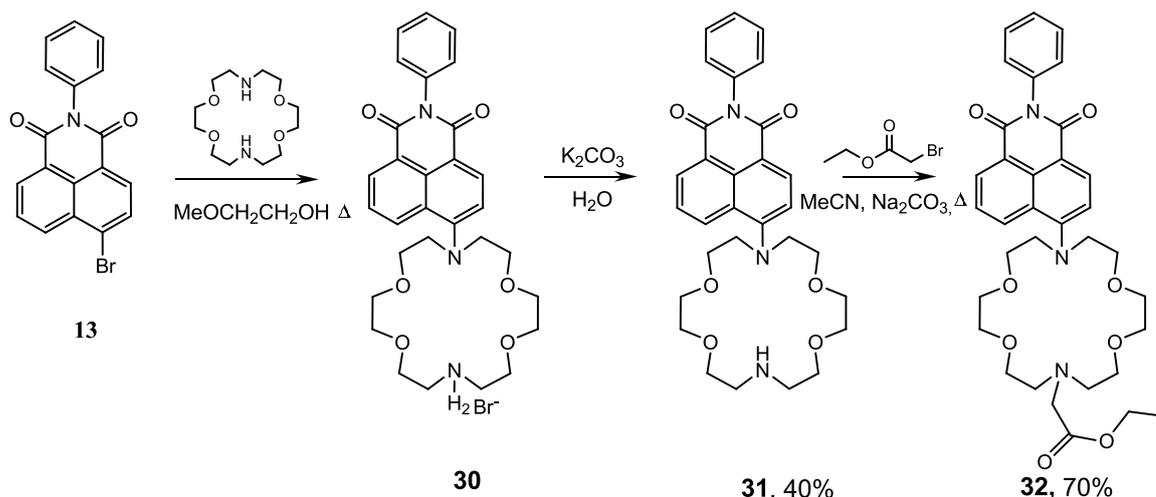
В данной работе нами изучена возможность замещения атома брома в 4-ом положении нафталинового ядра в составе ангидрида нафталиевой кислоты, а также последующее аминирование краун-содержащего ангидрида с получением соответствующего нафталимида **29** (схема 9). Одновременно мы провели получение того же самого соединения **29** методом, описанным в литературе: получение бромсодержащего нафталимида и последующее замещение в нем брома на азакраун-эфирный остаток. В обоих случаях реакция замещения брома на азакраун-эфир проводилась в ДМФА, а ацилирование н-бутиламина ангидридом нафталиндикарбоновой кислоты кипячением в этаноле. Показано, что выход целевого продукта вдвое выше в методе А по сравнению с выходом по методу Б.

Схема 9



Для получения соединения **32** проведен следующий синтез (схема 10).

Схема 10



Синтез соединения **31** проводили в среде моноглима в инертной атмосфере аргона. Продукт реакции образуется в виде гидробромида, отщепление бромистого водорода происходило в присутствии карбоната калия. Свободный атом азота диазакраун-эфирной группы в **31** был замещен остатком этилового эфира уксусной кислоты. Данный заместитель может участвовать в комплексообразовании, способствуя увеличению прочности образующегося комплекса.

Изучение спектрально-люминесцентных свойств нафталимида **31** и его комплексов с катионами металлов

Длинноволновая полоса в спектрах поглощения производного нафталимида **31** связана с переносом заряда с атома азота азакраун-эфирной группы на карбонильные группы *перу*-карбоксоимидной группировки, его поглощение наблюдается в области 400 нм, флуоресценция слабая ($\phi_{\text{флуор}}=0,063$) вследствие интенсивного конкурирующего процесса – внутримолекулярного переноса заряда в возбужденном состоянии. Это в работе подтверждено также квантово-химическими расчетами.

Комплексообразование лиганда **31** изучалось в ацетонитрильном растворе, который хорошо растворяет как органический лиганд, так и неорганические соли. Для достижения максимально эффективного связывания в качестве катионов использовались двухзарядные катионы щелочноземельных и переходных металлов в виде перхлоратов: $\text{Ca}(\text{ClO}_4)_2$, $\text{Ag}(\text{ClO}_4)_2$, $\text{Hg}(\text{ClO}_4)_2$ и $\text{Zn}(\text{ClO}_4)_2$. Наблюдаемые спектральные изменения относительно невелики. Объяснением небольших спектральных эффектов, наблюдаемых при комплексообразовании, может быть то, что координация катиона металла преимущественно осуществляется по периферийному атому азота краун-эфира, не связанному с нафталиновым ядром. Влияние на атом азота, связанного с ароматическим ядром, может быть только электростатическим из-за присутствия катиона в полости макроцикла.

На основе данных спектрофотометрического титрования и с использованием программы SpecFit было рассчитано значение константы устойчивости комплекса состава $\mathbf{31} \cdot \text{Ca}^{2+}$, которое составило $\lg \beta_{\text{ML}} = 5.36 \pm 0.01$. Интенсивность флуоресценции при добавлении катиона Ca^{2+} возрастает, т.к. при связывании катиона донорные свойства атома азота ослабляются. Это приводит к затруднению процесса переноса заряда и возрастанию конкурентного процесса флуоресценции. Изменения в спектре флуоресценции, наблюдаемые при титровании раствором соли $\text{Ca}(\text{ClO}_4)_2$, представлены на рисунке 1.

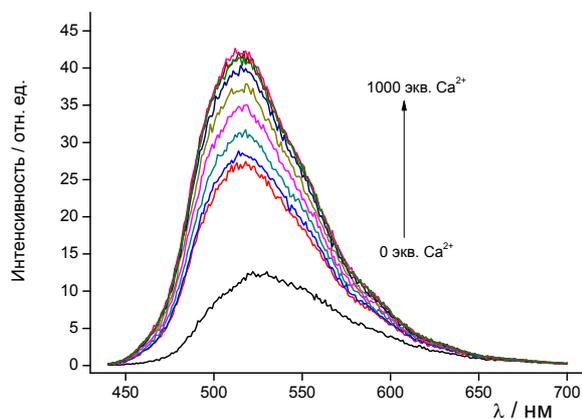


Рисунок 1. Спектрофлуориметрическое титрование раствора соединения **31** в ацетонитриле перхлоратом кальция. Общая концентрация лиганда $C_L = 1 \cdot 10^{-5}$ моль/л, $\lambda_{\text{ex}} = 420$ нм.

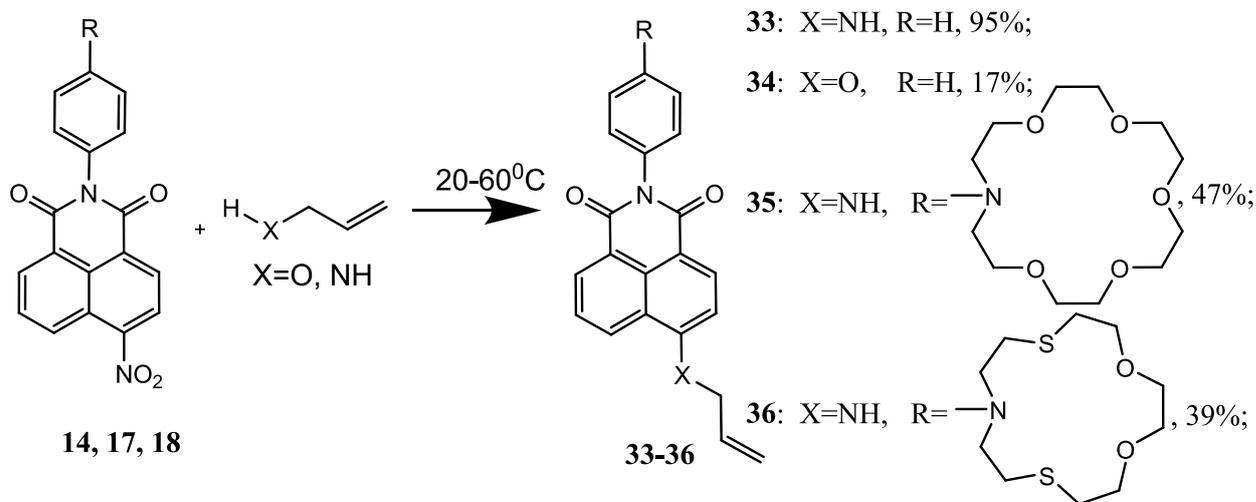
Интенсивность флуоресценции возросла относительно свободного лиганда в 4,3 раза, а смещение максимума флуоресценции при $\lambda_{\text{возб}}=420$ нм произошло в гипсохромную область от $\lambda_{\text{max}}^{\text{флуор}}=530$ нм (0 экв Ca^{2+}) до $\lambda_{\text{max}}^{\text{флуор}}=519$ нм (200 экв Ca^{2+}) и составило 11 нм.

4. Синтез аллилзамещенных производных нафталимидов – компонентов флуоресцентных криогелей

В настоящей работе были разработаны производные 1,8-нафталимида, пригодные для получения новых флуоресцентных гелей. На основе производного азакраун-содержащего 1,8-нафталимида **35** (схема 11) и N,N-диметилакриламида получены сополимеры, изучение влияния условий синтеза на свойства образующихся материалов и произведена оценка изменения их оптических характеристик при комплексообразовании с катионами металлов.

Для введения аллильной группы в 4-ое положение нафталинового ядра были использованы методы замещения нитрогруппы аллиловым спиртом или аллиламином (схема 11). Следует отметить, что не содержащие краун-эфирной группы производные нафталимида были синтезированы для подбора условий проведения полимеризации и изучения флуоресцентных свойств полученных полимеров.

Схема 11



На основе синтезированных производных 1,8-нафталимида **33**, **34**, **35** и N,N-диметилакриламида сотрудниками лаборатории криохимии биополимеров ИХЭОС РАН были получены новые флуоресцентные гели сополимеров (рисунок 2). Показано, что введение нафталимидных компонент не препятствует получению криогелей из N,N-диметилакриламида (ДМА). Гели, полученные на основе аллиламинов **33** и **35** демонстрируют более высокий уровень флуоресценции по сравнению с гелем, полученным на основе аллилового спирта **34**. Различие в интенсивности флуоресценции между гелями на основе **33** и **35** объясняется описанным ранее в данной работе влиянием краун-эфирной группы и хорошо согласуется с флуоресцентными свойствами исходных нафталимидных производных.



Рисунок 2. Фотографии: А-набухшего в воде криогеля, синтезированного сополимеризацией ДМА и **33**; Б-набухшего в воде криогеля, синтезированного сополимеризацией ДМА и **34**; В-набухшего в воде криогеля, синтезированного сополимеризацией ДМА и **35**.

Наиболее подробно был изучен криогель, полученный на основе соединения **35**. Синтез флуоресцентного геля проводили сополимеризацией ДМА и мономера **35**, растворенных в формамиде. Выход гель-фракции составил 75%. Степень набухания геля в формамиде 35 г ФА/г полимера, в воде 37 г H₂O/г полимера, в ацетонитриле – 18г ацетонитрила/г полимера. Полученный гель имел следующие оптические характеристики: $\lambda_{\text{max}}^{\text{abs}} = 424$ нм и $\lambda_{\text{max}}^{\text{fl}} = 522$ нм в среде ацетонитрила. При анализе интенсивности флуоресценции полученного сополимера и промывных вод было установлено, что в реакцию сополимеризации вступало 42% флуоресцентного мономера.

К набухшему в ацетонитриле гелю порциями добавляли расчетное количество раствора перхлората магния (II), никеля (II), меди (II), цинка(II), кадмия (II), кальция(II), ртути (II), серебра (I), свинца (II) и бария (II), регистрируя в интервале длин волн 250–750 нм спектры флуоресценции исходного набухшего геля и геля после добавления соли металла. При комплексообразовании краунсодержащих частей сополимерных гелей с ионами кальция и бария происходило увеличение интенсивности флуоресценции (рисунок 3), но не так значительно, как в случае растворов мономера **35**. По-видимому, различие сенсорных свойств мономера **35** и геля связано с тем, что диметилкарбамидные группы полимерной цепи конкурируют с краун-эфиром за образование координационной связи с катионом бария. Соответственно, для достижения максимального оптического отклика в геле по сравнению с мономером **35** необходима более высокая концентрация соли в растворе.

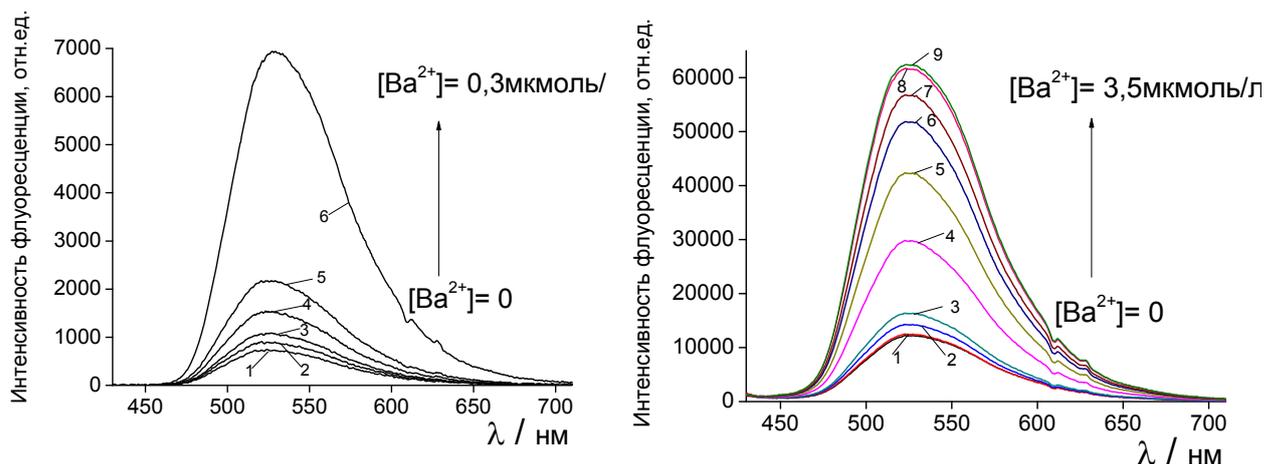


Рисунок 3. Изменение интенсивности флуоресценции соединения **35** (слева) геля В (справа) при добавлении перхлората бария в ацетонитриле

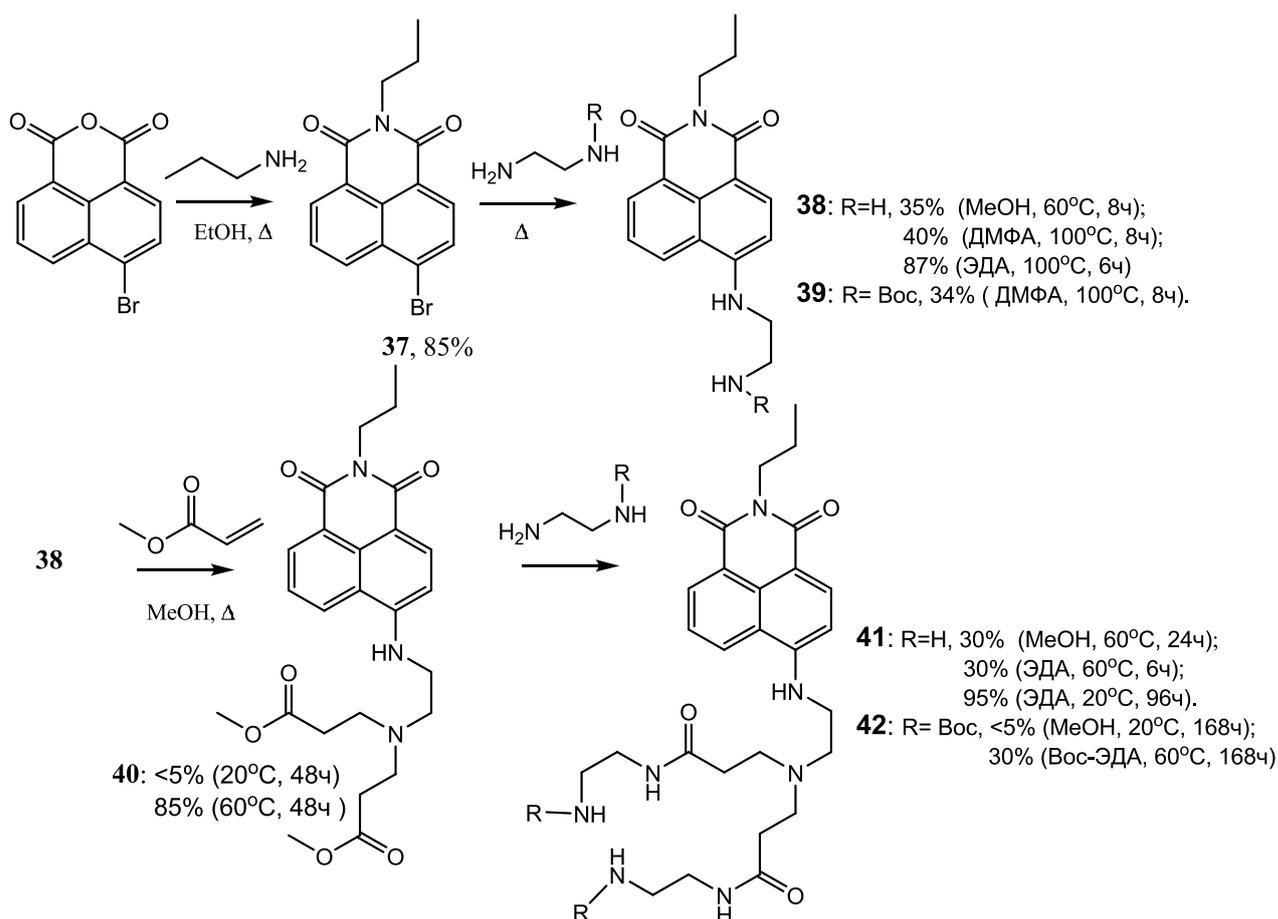
Еще одним фактором, снижающим способность геля к комплексообразованию, может являться кулоновское отталкивание положительно заряженных катионов металла. При достижении критического положительного заряда полимер не может больше связывать катионы, и часть ионофорных групп остается не задействованной в комплексообразовании. Это приводит к тому, что изменение интенсивности флуоресценции при добавлении катионов металлов для геля ниже, чем для мономера.

5. Синтез и исследование нафталимид-содержащих сенсоров на анионы

5.1. Синтез анионных рецепторов с использованием в качестве реагента этилендиамина

Общая схема синтеза анионного рецептора, содержащего координирующий центр в 4-ом положении нафталинового ядра, представлена на схеме 12.

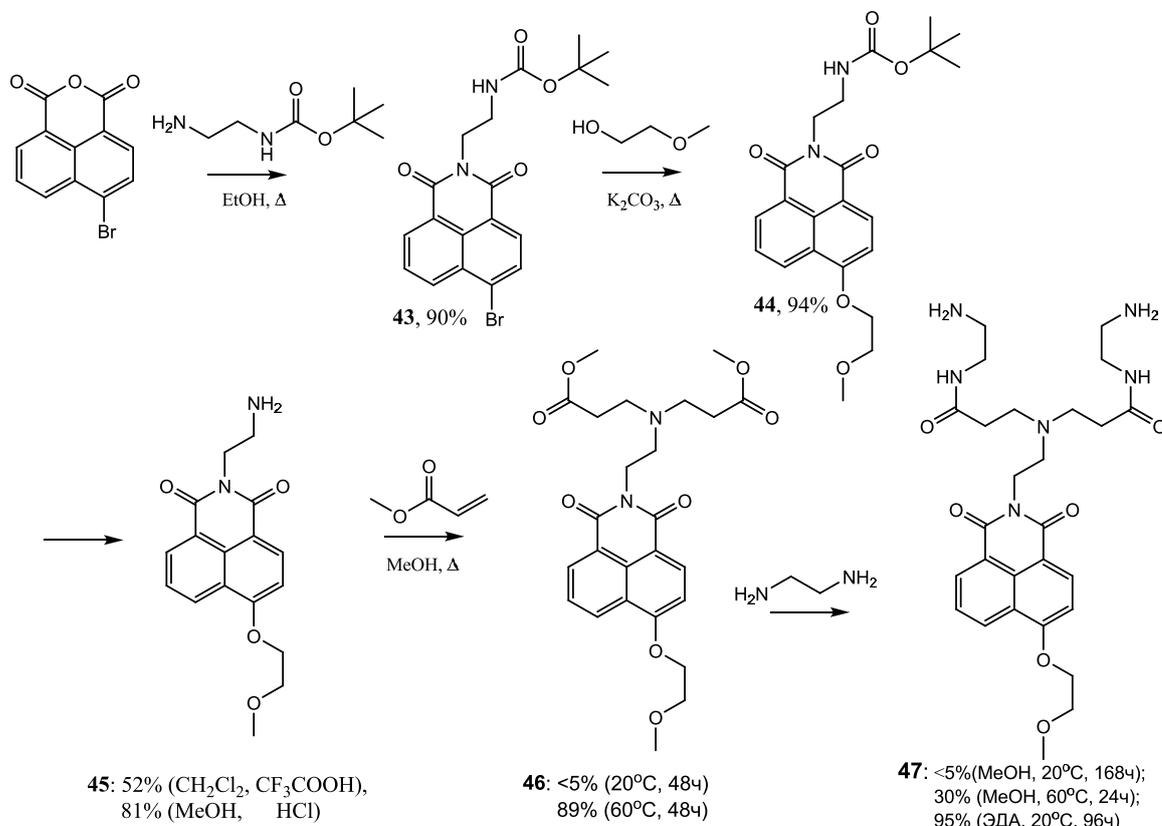
Схема 12



На первой стадии мы проводили реакцию ацилирования первичных аминов 4-бром-нафталиевым ангидридом при кипячении в этаноле (схема 12). Следующей стадией было введение донорного заместителя в четвертое положение нафталимидного ядра. В случае **37** для этих целей был использован этилендиамин. Были опробованы различные условия проведения реакции. Лучшие выходы образования соединения **38** наблюдали при использовании этилендиамина в качестве реагента и растворителя. Следующей стадией являлась реакция взаимодействия первичных аминогрупп соединений **38** с метиловым эфиром акриловой кислоты, которая успешно протекала при температуре 60°C в течение 48ч. На финальной стадии был произведен синтез соединений **41**, содержащих в качестве терминальных, группы этилендиамина (схема 12). Основной задачей при синтезе целевых соединений **41**, **47** было достижение высоких выходов, поскольку разделение смеси, содержащей большое количество разнообразных по строению веществ с функциональными первичными и вторичными аминами, представляет собой сложную задачу. Поэтому на этой стадии было опробовано различных условий получения целевых соединений, а также использовался незащищенный и бок-защищенный этилендиамин. Оптимальными условиями получения соединений **41**, **47** оказались комнатная температура и использование в качестве растворителя, основания и реагента этилендиамина.

Для получения молекулы с аналогичной рецепторной группой, расположенной в качестве N-арильного заместителя, были осуществлены синтезы, представленные на схеме 13. Как видно из представленных схем 12 и 13, для получения обоих типов флуоресцентных рецепторов были использованы аналогичные превращения.

Схема 13



5.2. Синтез анионных рецепторов на основе трис(2-аминоэтил)амин

Синтез соединений был начат с коммерчески доступного 4-бром-нафталиевого ангидрида (схема 14). Данное соединение имеет два реакционных центра- ангидридный и атом брома в 4-ом положении. Ангидридный реакционный центр оказался значительно более реакционноспособен, чем это описывалось ранее в литературе. Так, реакция ди-Вос-защищенного триамина **49** в этаноле привела к образованию соединения **50**.

Далее бром в четвертом положении был замещен на электронодонорную группу – метиловый эфир этиленгликоля. Соединение **52** было получено с хорошим выходом и продемонстрировало превосходную растворимость в воде, в особенности в области низких значений pH, где существует в виде протонированной формы.

Введение полиаминного заместителя в 4-ое положение можно осуществить двумя путями (схема 15). По первому пути вначале синтезировали соединение **54**, затем его вводили в реакцию с ди-Вос-защищенным диэтилентриамином, получая после снятия защитных групп целевое соединение **55**. К сожалению, реакция с ди-Вос-защищенным диэтилентриамином протекает сравнительно медленно и лишь с выходом 25%. Поэтому был разработан альтернативный путь синтеза соединения **55**. Оказалось, что реакция соединения **37** в большом избытке амина **48** без использования растворителя приводит к целевому продукту **55** (полученному после многократной экстракции) с выходом 96%. Благодаря данному обстоятельству, соединение **55** можно синтезировать в граммовых количествах. Восстановительное аминирование **55** с небольшим избытком Вос-защищенного 3-амино-пропаналя привело к образованию **56**, который был переведен в **57** использованием соляной кислоты.

Схема 14

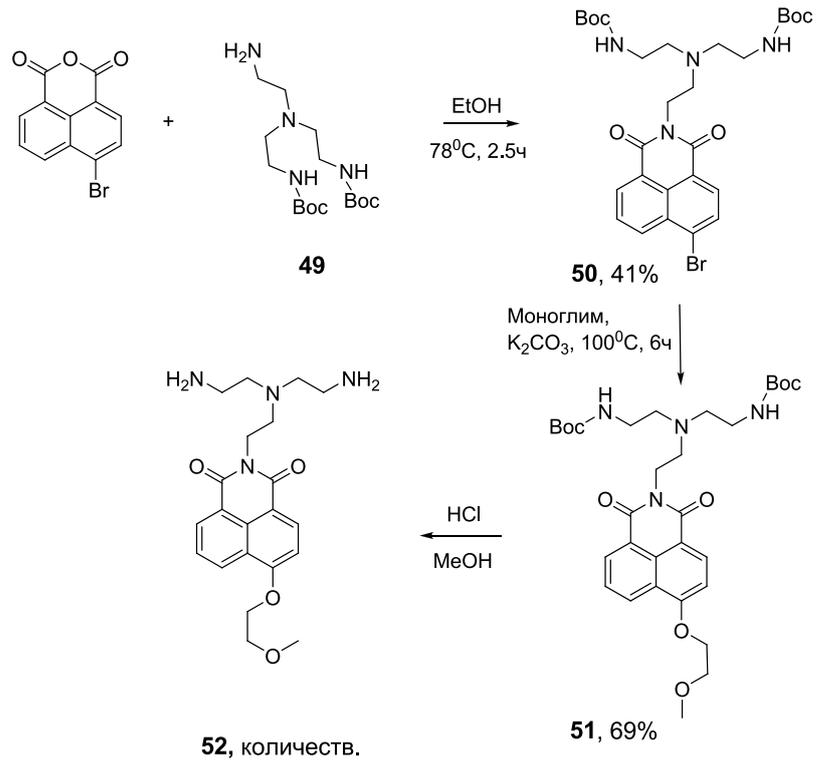
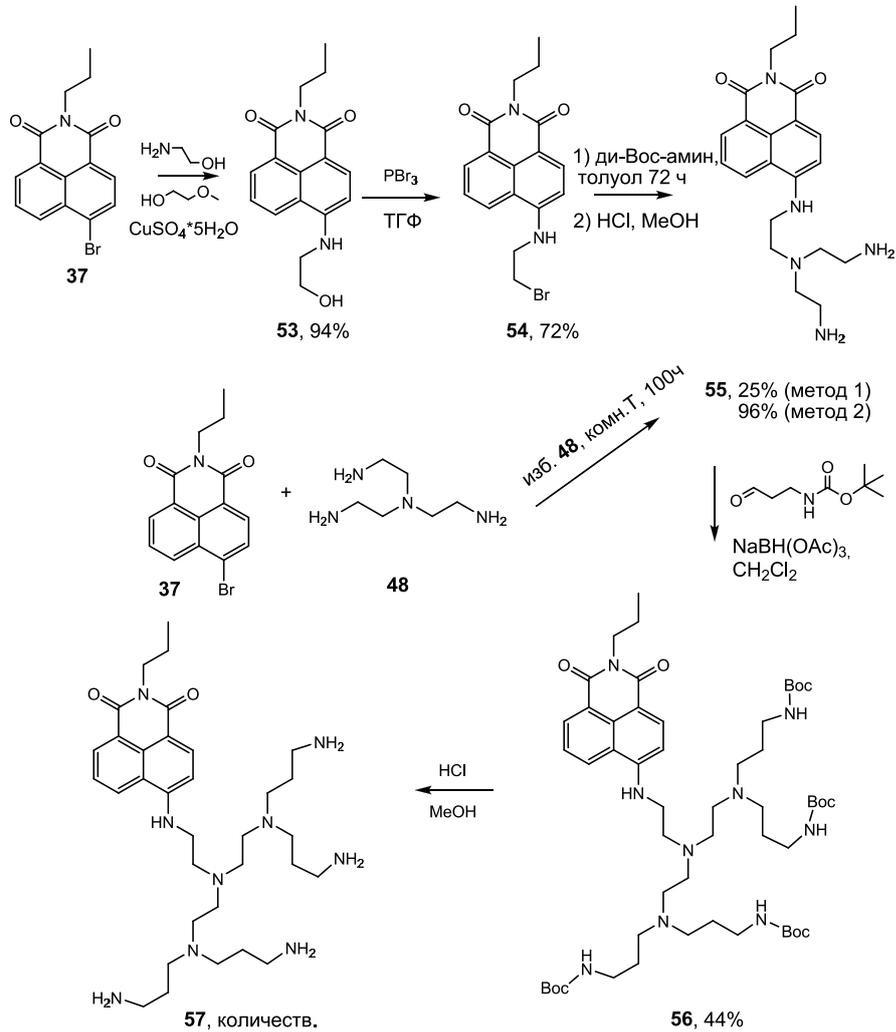
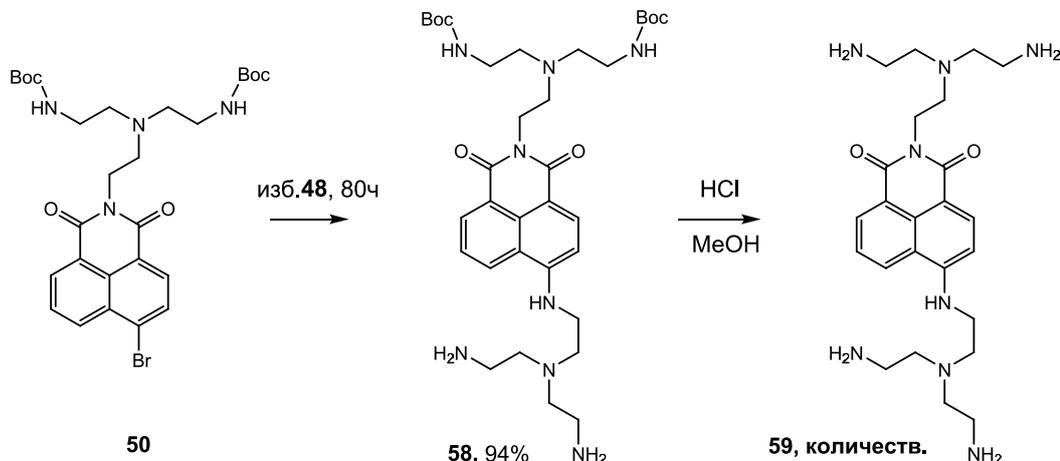


Схема 15



Получение бис-замещенного производного **59** с количественным выходом было осуществлено аминированием соединения **50** в избытке амина **48** с выходом 94% (схема 16) и последующей реакцией снятия защитных групп.

Схема 16



5.3. Изучение комплексообразования анионных рецепторов

Комплексообразование с протонами и зависимость флуоресценции от кислотности среды. На первой стадии исследования было изучено изменение флуоресценции рецепторов **52**, **55**, **57** и **59** при протонировании. Комплексообразование рецепторов с протоном изучалось с использованием метода потенциометрического титрования в присутствии 0.1M NaClO₄ (слабокоординирующий анион, способный стабилизировать ионную силу раствора) (таблица 2).

Таблица 2. Константы протонирования ($\log K_{li}$) в 0.1M NaClO₄ водном растворе при 23°C

K_{li}	52	55	57	59
K_{11}	9.90±0.08	10.50±0.03	11.74±0.14	12.55±0.13
K_{12}	8.23±0.11	8.78±0.25	10.33±0.19	9.92±0.10
K_{13}	3.91±0.30	4.43±0.28	9.72±0.27	10.14±0.10
K_{14}			8.96±0.33	8.03±0.45
K_{15}			6.14±0.35	6.07±0.50
K_{16}			3.37±0.82	4.02±0.45
K_{17}			2.82±0.95	

Константы протонирования рецепторов оказались типичными для производных триамина **48**, известных в литературе. Первичные аминогруппы протонируются первыми, затем происходит протонирование третичных аминогрупп.

Наложение диаграммы распределения протонированных форм и изменение интенсивности флуоресценции относительно pH (рисунок 3) дает ответ на вопрос, какая из протонированных форм ответственна за разгорание флуоресценции. В качестве примера на рисунке 3 продемонстрирована диаграмма для соединения **55**, которая подтверждает, что присоединение второго протона к первичным аминногруппам приводит к разгоранию флуоресценции. Это может означать, что перенос электрона с первичной аминогруппы обуславливает протекание PET-процесса, ответственного за отсутствие

флуоресценции свободного рецептора. Протонирование этой группы блокирует перенос электрона, что приводит к разгоранию флуоресценции.

Аналогичные исследования были проведены для соединений **52**, **57**, **59**.

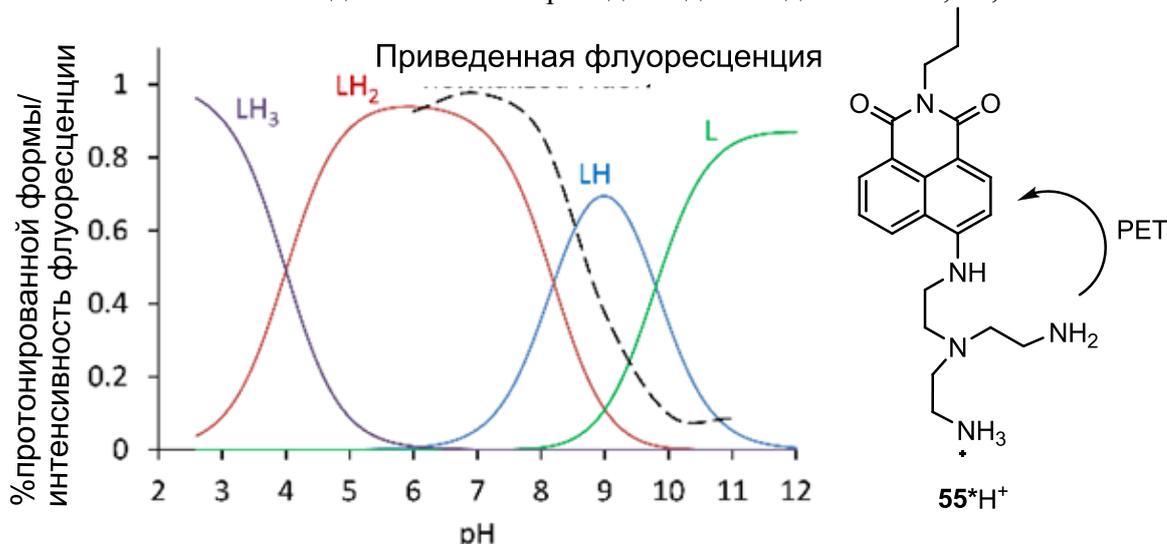


Рисунок 3. Наложение диаграммы распределения форм лиганда от pH и изменение интенсивности флуоресценции относительно pH **55**.

Для всех соединений были получены данные зависимости интенсивности флуоресценции свободного лиганда и в присутствии оксоанионов NaNO_3 , NaClO_4 , Na_2SO_4 , NaH_2PO_4 , $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$, NaHCO_3 в области pH 3.0-10.0. Как показали исследования, сульфат- и пирофосфат-анионы оказывают наибольшее влияние на флуоресценцию рецепторов, остальные протестированные анионы не демонстрировали значительных изменений в спектрах флуоресценции. При этом спектральные изменения наблюдаются в области pH 7.0-10.0 в случае соединений **52**, **55**, **59**, в области pH 4.0-7.0 в случае **57**. Данные указывают интервал pH, при котором следует проводить анализ комплексообразования с анионами.

*Определение констант связывания анионов соединений **52**, **55**, **57**, **59**.* Измерение констант комплексообразования проводили методом потенциометрического титрования в присутствии 10 эквивалентов аниона в 0.1M растворе NaClO_4 . Присутствие сульфат- и пирофосфат-анионов смещало кривые pH титрования относительно кривых титрования без аниона, что свидетельствовало о формировании комплекса. Полученные экспериментальные данные были обработаны с использованием программы Nupquad 2006. В качестве примера приведены полученные потенциометрические данные для **55** на рисунке 4. Рассчитанные на основе потенциометрических данных константы комплексообразования представлены в таблице 3.

Добавление анионов в раствор исследованных лигандов приводило к изменению в спектрах поглощения и флуоресценции. Для расчета констант комплексообразования оптическим методом было проведено титрование. Обработка данных титрования проводилась с использованием программы NupSpec. Полученные по двум методам значения констант имеют близкие значения. Так, например, две константы связывания сульфат-аниона рецептором **57** имеют значения $\log K = 4.25 \pm 0.04$ (поглощение) и $\log K = 4.96 \pm 0.10$ (флуоресценция), константы связывания пирофосфат-аниона с рецептором **57** имеют близкие между собой значения $\log K = 4.50 \pm 0.04$ (поглощение) и $\log K = 5.10 \pm 0.10$ (флуоресценция) и демонстрируют более прочное связывание пирофосфат-аниона по сравнению с сульфат-анионом. Рассчитанные из данных флуоресцентного титрования константы устойчивости комплексов с пирофосфат-анионом на несколько порядков ниже, полученных данных из потенциометрического титрования. Такое большое различие объясняется тем, что в последнем методе константы устойчивости рассчитывались при анализе комплексообразования в широком диапазоне pH, тогда как во флуоресцентном

методе измерения проводились при фиксированном значении рН и в избытке конкурентного ацетат-аниона.

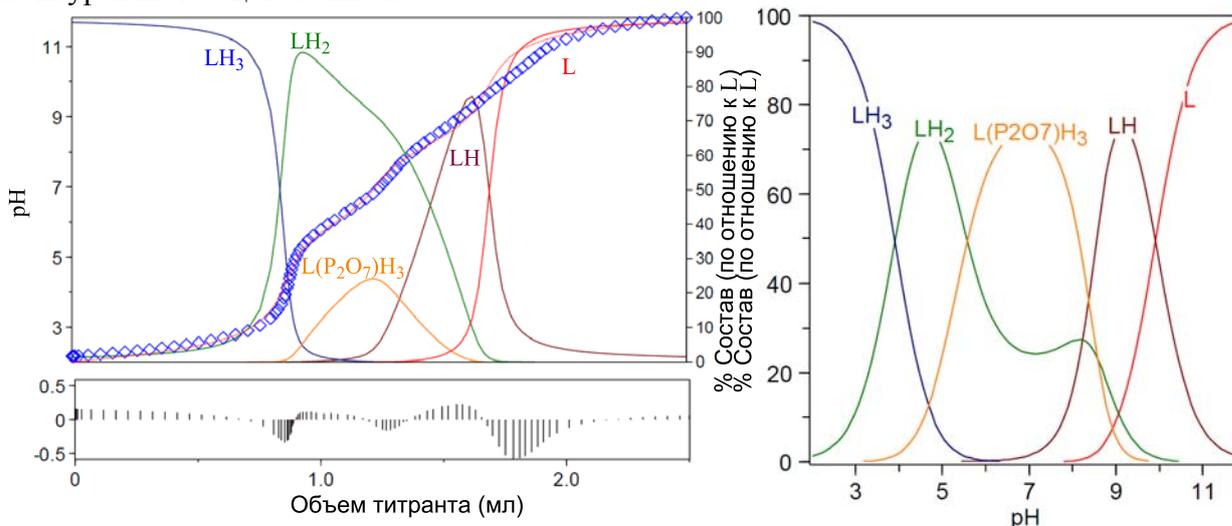


Рисунок 4. Кривая титрований рецептора **55** в присутствии 10 эквивалентов пирофосфата натрия, полученные из эксперимента (синие ромбы), расчетная кривая (красная пунктирная линия) и состав образующихся комплексов при различных значениях рН.

Таблица 3. Константы устойчивости (logK) для соединений **52**, **55**, **57**, **59**, полученные из данных потенциметрического титрования при 23°C

Соединение/ Константа	52	55	57	59
$[\text{LH}_3\text{SO}_4]^+ / [\text{LH}_3][\text{SO}_4^{2-}]$	[a]	[a]	[a]	[a]
$[\text{LH}_3\text{P}_2\text{O}_7] / [\text{LH}_3][\text{P}_2\text{O}_7^{4-}]$	6.49±0.12	6.26±0.20	[a]	[a]
$[\text{LH}_5\text{P}_2\text{O}_7]^+ / [\text{LH}_5][\text{P}_2\text{O}_7^{4-}]$	–	–	4.96±0.14	5.41±0.09
$[\text{LH}_6\text{P}_2\text{O}_7]^{2+} / [\text{LH}_6][\text{P}_2\text{O}_7^{4-}]$	–	–	7.36±0.20	8.31±0.34
$[\text{LH}_5\text{SO}_4]^{3+} / [\text{LH}_5][\text{SO}_4^{2-}]$	–	–	2.17±0.10	[a]
$[\text{LH}_6\text{SO}_4]^{4+} / [\text{LH}_6][\text{SO}_4^{2-}]$	–	–	2.85±0.10	[a]

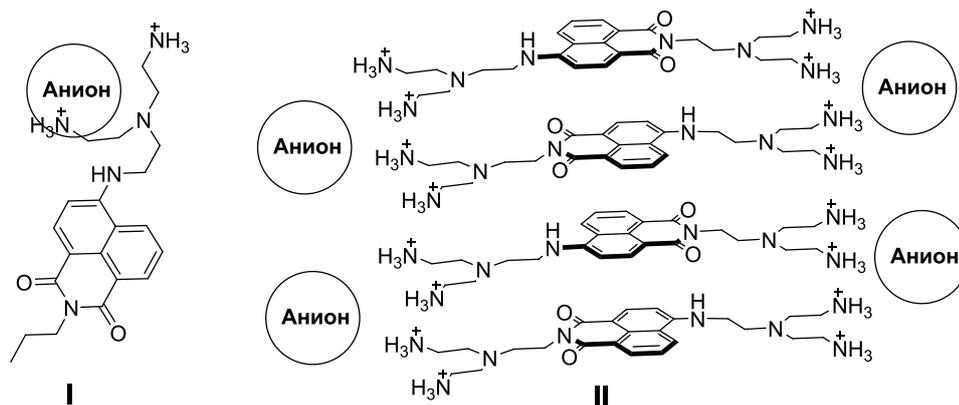
[a] образование соответствующего комплекса не наблюдалось

Для соединений **52**, **55** и **59** более подробно было изучено комплексообразование с пирофосфат-анионом. В случае соединения **52** связывание с пирофосфат-анионом сопровождалось разгоранием флуоресценции. Соединения **55** и **59** демонстрировали три различных флуоресцентных отклика на связывание пирофосфат-аниона при различных значениях рН. Наиболее ярко это наблюдалось для соединения **59** в области рН 8.0-9.0. Добавление пирофосфат-аниона к раствору соединения **59** при рН 8.0 вызывало тушение флуоресценции, тогда как при рН 9.0 мы наблюдали ее разгорание. Титрование

пирофосфат-анионом при pH 8.6 не приводило к каким-либо изменениям в спектрах флуоресценции. Для анализа наблюдаемых явлений были проведено детальное рассмотрение процесса связывания анионов при различной кислотности среды с использованием титрования методами ЯМР- и оптической спектроскопии.

Суммируя полученные данные можно предположить, что нафталиимид содержащие полиаммониевые рецепторы способны взаимодействовать с пирофосфат-анионами по двум различным механизмам (I и II на схеме 17). Оба механизма включают координацию аниона с положительно заряженными аммонийными группами. По первому механизму координация аниона сопровождается протонированием амино-групп нафталиимидного рецептора, участвующих в процессе внутримолекулярного переноса электрона (PET-процессе). Это протонирование делает PET-процесс невозможным, что приводит к разгоранию флуоресценции лиганда в составе комплекса. Данный механизм реализуется в случае лиганда **57** в области изменений pH 2-12 и в случае рецепторов **55** и **59** при pH выше 8.6. По второму механизму для лигандов **55** и **59** при pH ниже 8.6. координация аниона вызывает агрегацию молекул рецептора, что приводит к сильному тушению флуоресценции нафталиимида. В случае лиганда **59** при pH 8.6 в спектрах флуоресценции не наблюдается видимых изменений, что, видимо, объясняется конкуренцией процессов комплексообразования, одновременно протекающих по двум механизмам.

Схема 17



Мы предполагаем, что в агрегатах молекулы расположены как «голова-к-хвосту» для уменьшения суммарного дипольного момента. Ориентация такого рода наблюдается в структуре кристаллов производных нафталиимида. Поскольку пирофосфат-анион имеет достаточно высокий отрицательный заряд (-3) или (-4) при pH 8.0-9.0, то возможно расположение анионов в агрегатах нафталиимидов, представленное на схеме 17.

Таким образом, лиганды **52**, **55**, и **59** возможно использовать для флуоресцентного определения пирофосфат-анион при основных значениях pH (pH 8.0-9.0), а лиганд **57**- при pH 5.6. Константы комплексообразования рецепторов с пирофосфат-анионом находятся в интервале 10^3 - 10^5M^{-1} в трис-буфере. Поскольку рецепторы обладают pH-зависимыми сенсорными свойствами, подходящее для проведения анализа значение pH может быть установлено перед непосредственным определением содержания пирофосфат-аниона в реальных объектах. В большинстве случаев добавление пирофосфат-аниона к раствору лиганда приводит к разгоранию флуоресценции, связанному с протонированием рецептора в комплексе. Результаты данной работы могут являться важным вкладом в понимание сенсорных свойств полиаминных хемосенсоров в водных средах.

Выводы

1. Разработан простой и эффективный метод введения амино- и азакраун-замещенных арилов в качестве N-заместителя в молекулу 1,8-нафталимида. Метод отличается простой синтетической процедурой, легкостью выделения конечных продуктов, образованием единственного продукта моноарилрования.
2. Разработаны два пути синтеза для получения N-фенил-1,8-нафталимидов, содержащих тиа- и азакраун-эфирные группы. Первый путь получения включает имидирование нафталиевого ангидрида краун-содержащими анилинами и демонстрирует лучшие выходы для бензотиакраун-нафталимидных производных. По второму пути ключевой стадией является реакция макроциклизации N-[1,2-бис(2-галогенэтокси)фенил]нафталимидных производных с терминальными тиолами или метиламинами, этот путь показывает более высокие выходы для бензоазакраун-эфир-содержащих нафталимидов.
3. Впервые показана возможность замещения атома брома в 4-ом положении нафталинового ядра в составе ангидрида нафталиевой кислоты азакраун-эфиром и последующего его аминирования с получением нафталимида с азакраун-эфиром в 4-ом положении нафталинового ядра. Показано, что полученные соединения проявляют свойства флуоресцентных комплексонов.
4. Предложены методы получения 1,8-нафталимидов, содержащих полиаминные группы в составе N-заместителя и в 4-ом положении нафталинового ядра. Изучение комплексообразования полученных полиамин-содержащих нафталимидов с оксоанионами (NO_3^- , ClO_4^- , SO_4^{2-} , H_2PO_4^- , $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$, HCO_3^-) в водных растворах выявило их селективность к пирофосфат-аниону.
5. Впервые предложены условия получения краун-содержащих аллильных производных 1,8-нафталимида, способных участвовать в процессах сополимеризации с N,N-диметилакриламидом с образованием полимерных гелей. Показано, что краун-содержащие производные нафталимида сохраняют свойства флуоресцентных рецепторов по отношению к катионам кальция и бария в составе полимерных гелей.

Основное содержание диссертации изложено в следующих публикациях:

Статьи:

1. Oshchepkov A.S., Mittapalli R.R., Fedorova O.A., Kataev E.A. Naphthalimide-based polyammonium chemosensors for anions: study of binding properties and sensing mechanisms // Chemistry – A European Journal. – 2017. – V.23. – P. 9657-9665.
2. Oshchepkov A.S., Oshchepkov M.S., Arkhipova A.N., Panchenko P.A., Fedorova O.A. Synthesis of 4-Nitro-N-phenyl-1,8-naphthalimide Annulated to Thia- and Azacrown Ether Moieties. // Synthesis. – 2017. – V.49. – P 2231–2240.
3. Ощепков А. С., Ощепков М.С., Анисимов А. В., Федорова О. А. Синтез 4-нитро- и 4-аминофенилазакраун-соединений // Макрогетероциклы. - 2015. – Т.8. - №3.- С.290-293.
4. Ощепкова М.В., Ощепков А.С., Заборина О.Е., Федорова О.А., Федоров Ю.В., Лозинский В.И. флуоресцентные криогели на основе сополимеров N,N-диметилакриламида и аллилпроизводных 1,8-нафталимида // Высокомолекулярные соединения. Серия Б. – 2015. – Т. 57. – С. 437–443.
5. Федорова О.А., Федоров Ю.В., Панченко П.А., Сергеева А.Н., Ощепков М.С., Ощепков А.С. 4-замещенные N-Арил-1,8-нафталимиды, проявляющие свойства флуоресцентных сенсоров на катионы металлов, и способы их получения. Патент РФ № 2515195 10.05.2014 Бюл. №13.
6. Федоров Ю.В., Федорова О.А., Ощепков А.С., Ощепков М.С., Ощепкова М.В., Лозинский В.И., Архипова А.Н., Панченко П.А. Азакраунсодержащие N-арил-1,8-нафталимиды и способ их получения. Заявка на патент № 2017-101918.

7. Ощепков А.С., Ощепков М.С., Панченко П.А., Анисимов А.В., Федоров Ю.В., Федорова О.А. 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). – С.69-73.
8. Ощепкова М.В., Суханова Е.М., Ощепков А.С., Колосова О.Ю., Заборина О.Е., Федорова О.А., Лозинский В.И., Федоров Ю.В. Разработка метода введения органических флуорофоров на основе 1,8- нафталимида в состав полимерных криогелей // Успехи в химии и химической технологии: сб. науч. тр. М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева. – 2013. – Т.27. – №3 (143). – С.127-131.
9. Мутасова А.Д., Ощепков М.С., Ощепков А.С., Федорова О.А. Два подхода к синтезу бензотриаза-15- краун-5-эфира // Успехи в химии и химической технологии: сб. науч. тр. М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева. – 2014. – Т.28. – №9 (158). – С.80-82.
10. Ощепков А.С., Ощепкова М.В., Федорова О.А. Синтез производных нафталимидов, содержащих рецепторный фрагмент на основе ди(гидроксиэтил)амин // Успехи в химии и химической технологии: сб. науч. тр. М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева. – 2015. – Т.29. - №1 (160). – С.93-95.
11. Ощепков А. С., Ощепков М. С., Федорова О.А. Модельные платформы для создания оптических сенсоров // Успехи в химии и химической технологии: сб. науч. тр. М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева. – 2015. – Т.29. – №1 (160). – С.96-98.
12. Зубенко А.Д., Сараева А.Г., Фомина А.А., Устимова М.А., Ощепков М.С., Ощепков А.С. Синтез новых комплексонов для катионов тяжелых и переходных металлов на основе бензоазакраун-эфиров // Успехи в химии и химической технологии: сб. науч. тр. М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева. – 2016. – Т.30.– №11 (180). – С.39-40.

Тезисы конференций:

1. Oshchepkov A.S., Fedorova O.A. Synthesis and sensor properties of naphthalimide derivatives containing diaza-18-crown-6 ether moiety // International Congress on Organic Chemistry dedicated to the 150-th anniversary of the Butlerov's Theory of Chemical Structure of Organic Compounds: Book of Abstracts – Kazan, Russia. – 2011. – P. 490.
2. Ощепков А.С., Ощепков М.С., Панченко П.А. Синтез и сенсорные свойства нафталимидов, содержащих диаза-18-краун-6 эфирный фрагмент // Материалы Международного научного форума «Ломоносов-2012» [Электронный ресурс] – Москва, МАКС Пресс, 2012. – 1 электрон.опт. диск (CD-ROM). – С. 365
3. Ощепков А.С., Ощепков М.С., Панченко П.А. Диазакраунсодержащие нафталимиды. Синтез и фотофизические свойства // IV Международная молодежная школа-конференция по физической химии краун-соединений, порфиринов и фталоцианинов. Сборник тезисов. – Туапсе, Россия. – 2012. – С. 52.
4. Ощепков А.С., Ощепков М.С. Синтез и исследование спектральных свойств диазакраунсодержащих производных N-арил-1,8-нафталимида // Материалы Международного научного форума «Ломоносов-2013» [Электронный ресурс] – Москва: МАКС Пресс, 2013. – 1 электрон.опт. диск (CD-ROM).
5. Ощепков А.С., Сараева А.Г., Ощепков М.С., Федорова О.А., Синтез новых бензоазакраун-соединений // VI Молодежная конференция ИОХ РАН, посвященная 80-летию со дня основания ИОХ РАН. Сборник тезисов докладов. – Москва: МАКС Пресс. – 2014. – С. 60.
6. Ощепков А.С., Ощепков М.С., Синтез фениламино-азакраун-соединений // Материалы Международного научного форума «Ломоносов-2014» [Электронный ресурс] – Москва: МАКС Пресс, 2014. – 1 электрон.опт. диск (CD-ROM)
7. Oshchepkov A.S., Oshchepkov M.S., Fedorova O.A. Crown-containing naphthalimides: highly effective fluorescent sensors for metal cations //1st International Caparica Conference on Chromogenic and Emissive Materials. Book of Abstracts – Caparica - Almada, Portugal. – 2014. – P. 306.

8. Ощепков А.С., Ощепков М.С. Синтез 4-нитро- и 4-аминофенилазакраун-соединений // Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов-2015»: матер. конф. Москва. – 2015.
9. Ощепков А.С., Ощепкова М.В. Синтез модельных платформ для создания оптических сенсоров // Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов-2016»: матер.конф. Москва. – 2016.
10. Зубенко А. Д., Ощепков А.С., Федорова О.А.Разработка новых бифункциональных комплексонов на основе азакраун-эфиров для катионов тяжелых металлов и радионуклидов // VI Международная конференция по физической химии краун-соединений, порфиринов и фталоцианинов. Сборник тезисов. – Туапсе, Россия. – 2016. – С. 32.
11. Ткаченко С.В., Ощепков М.С., Ощепков А.С. Пути синтеза бензокраунсодержащих 1,8-нафталимидов // Материалы Международного молодежного научного форума «Ломоносов-2017» — М.: МАКС Пресс. – 2017.
12. Ощепков А.С., Ткаченко С.В. , Ощепкова М.В. Синтез бензокраунсодержащих 1,8-нафталимидов и изучение процесса комплексообразования с катионами металлов // VII Молодежная конференция ИОХ РАН. Сборник тезисов докладов. – Москва: МАКС Пресс, 2017. – С. 144.
13. Ощепкова М.В., Ощепков А.С., Лозинский В.И. Новые гели на основе N,N-диметилакриламида, содержащие флуорофорные группировки // VII Всероссийская Каргинская Конференция «Полимеры — 2017». Сборник тезисов. – Москва, Россия. – 2017. – С. 315.