

Новая пуш-пульная система на основе 4,5,6-три(гет)арил-пиримидина, содержащего карбазольные заместители: синтез и исследование сенсорных свойств для обнаружения нитроароматических соединений

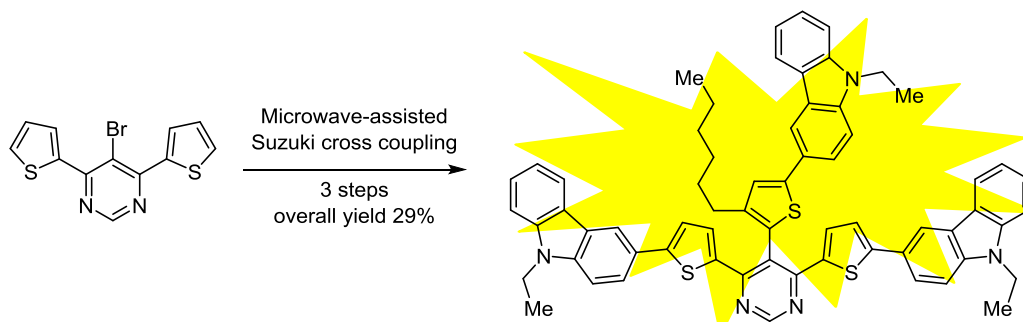
Егор В. Вербицкий^{1,2*}, Анна А. Баранова², Константин О. Хохлов², Юлия А. Яковлева², Роман Д. Чувашов², Григорий А. Ким¹, Евгений В. Моисейкин², Екатерина М. Династия¹, Геннадий Л. Русинов^{1,2}, Олег Н. Чупахин^{1,2}, Валерий Н. Чарушин^{1,2}

¹ Институт органического синтеза им. И. Я. Постовского УрО РАН, ул. Софьи Ковалевской, 22 / Академическая, 20, Екатеринбург 620990, Россия; e-mail: Verbitsky@ios.uran.ru

² Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б. Н. Ельцина, ул. Мира, 19, Екатеринбург 620002, Россия; e-mail: valery-charushin-562@yandex.ru

Поступило 10.04.2018

Принято 22.05.2018



С использованием последовательных промотируемых микроволновым излучением реакций кросс-сочетания Сузуки и бромирования *N*-бромсукцинимидом синтезирован 3,3'-(5,5'-{5-[5-(9-этил-9*H*-карбазол-3-ил)-3-гексилтиофен-2-ил]пиримидин-4,6-диил}-бис(тиофен-5,2-диил)бис(9-этил-9*H*-карбазол). Исследованы оптические свойства полученного соединения, а также возможность применения его в качестве сенсора нитроароматических соединений в ацетонитрильных растворах и в газовой фазе.

Ключевые слова: нитроароматические взрывчатые вещества, пиримидин, 9-этил-9*H*-карбазол, сенсоры, тушение флуоресценции.

Международный терроризм угрожает национальной безопасности многих государств. Использование террористами взрывчатых веществ приводит к человеческим жертвам и разрушениям, поэтому обнаружение взрывчатых материалов является чрезвычайно актуальным. Наиболее распространенными взрывчатыми веществами являются нитроароматические соединения. Обычно их обнаруживают с помощью различных инструментальных методов анализа, таких как хромато-масс-спектрометрия, спектрометрия ионной подвижности в переменном электрическом поле, детектирование микроскопических частиц с помощью инфракрасного излучения.^{1–3} Эти методы являются не только дорогостоящими, но и весьма трудоемкими и не пригодными для экспрессного и эффективного обнаружения взрывчатых веществ в полевых условиях.

Поэтому перспективной задачей является разработка экспресс-методов для обнаружения взрывчатых веществ. Одним из путей решения этой проблемы является использование портативных детекторов, способных обнаруживать низкие концентрации паров такого рода соединений в воздухе.⁴ Примером портативного детектора является выпускаемый в России мобильный детектор взрывчатых веществ "Заслон-М"* для прямого обнаружения взрывчатых веществ в режиме реального времени на месте использования (файл сопроводительных материалов рис. S1).⁵ Принцип

* Мобильный детектор взрывчатых веществ "Заслон-М" является модернизированной версией ранее выпускаемого мобильного детектора нитроароматических взрывчатых соединений "Нитроскан" (НПО "Интермолекулярные системы безопасности", г. Екатеринбург, Россия, <http://nitroscan.pro>), снятого с производства.

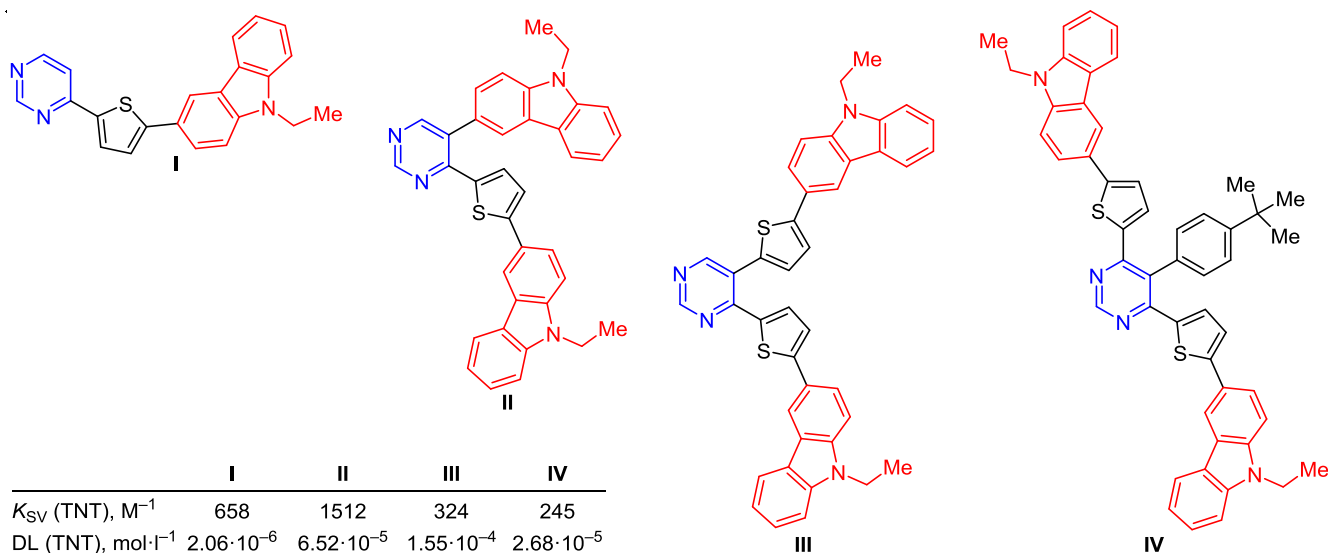


Рисунок 1. Примеры пуш-пульных систем на основе пиримидина с карбазольными заместителями, а также значения констант тушения флуоресценции (K_{SV}) и пределов обнаружения (DL) для раствора 2,4,6-тринитротолуола (TNT) в MeCN.

его действия основан на тушении флуоресценции сенсорного материала в присутствии паров взрывчатых веществ. Такой метод является одним из наиболее перспективных в обнаружении следовых количеств взрывчатых веществ, благодаря своей высокой чувствительности, селективности, простоте и низкой стоимости.^{6–9}

Органические флуорофоры, обычно используемые для создания сенсоров, представляют собой сопряженные органические полимеры или малые π -электроноизбыточные молекулы. В частности, флуоресцентные органические молекулы и полимеры, содержащие сопряженный карбазольный фрагмент, были успешно использованы как перспективные хемосенсоры нитроароматических соединений.^{10–18}

Кроме того, было показано, что линейные и V-образные пуш-пульные системы на основе пиримидина с карбазольным заместителем являются многообещающими сенсорными материалами для определения различных нитроароматических соединений по принципу тушения флуоресценции (рис. 1, соединения I–IV).^{19–22}

Целью данного исследования был синтез новой пуш-пульной системы на основе 4,5,6-три(гет)арилпиримидина, содержащего три 9-этил-9*H*-карбазольных заместителя, а также изучение ее фотофизических и сенсорных свойств для определения нитроароматических соединений в растворе и в газовой фазе. Предполагалось, что введение третьего карбазольного фрагмента должно способствовать улучшению чувствительности флуорофора по отношению к аналитам за счет увеличения числа центров связывания с нитросоединением. Использование тиофенового линкера, содержащего гексильную группу, обусловлено необходимостью повышения растворимости целевого флуорофора в органических растворителях, снижение которой характерно для подобного рода пуш-пульных систем типа III и IV с усложнением их структуры.

Синтез целевой структуры флуорофора 6 был осуществлен с использованием последовательности

реакций кросс-сочетания Сузуки и бромирования *N*-бромсукцинимидом (схема 1). В качестве исходного соединения был использован 5-бром-4,6-ди(тиофен-2-ил)пиримидин (1),²³ легко образующийся в результате двух последовательных реакций нуклеофильного ароматического замещения водорода (реакции S_N^H)²⁴ из 5-бромпиримидина и тиофена. Структура промежуточного соединения 3 однозначно установлена с использованием данных РСА (рис. 2). Следует особо отметить, что реакции кросс-сочетания как соединений 1 и 2, так и соединений 4 и 5 проводили в условиях микроволновой активации, при этом время реакции во всех случаях не превышало 25 мин. Выход целевого флуорофора 3,3'-(5,5'-{5-[5-(9-этил-9*H*-карбазол-3-ил)-3-гексилтиофен-2-ил]пиримидин-4,6-диил} бис(тиофен-5,2-диил))бис(9-этил-9*H*-карбазола) (6) составил 56%, а суммарный выход по трем стадиям – 29% (схема 1).

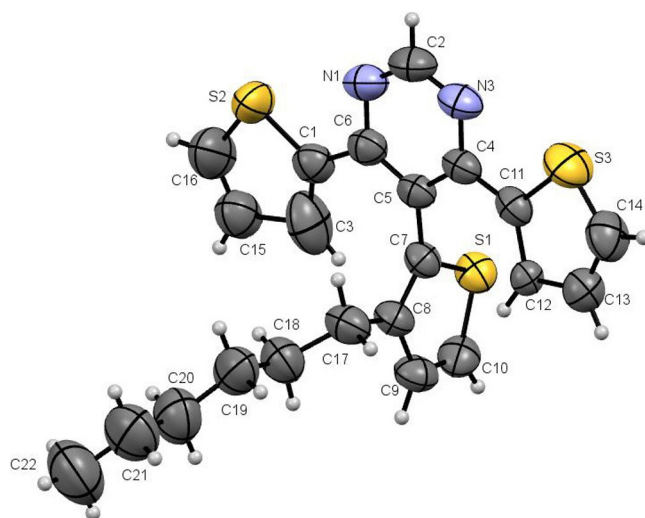
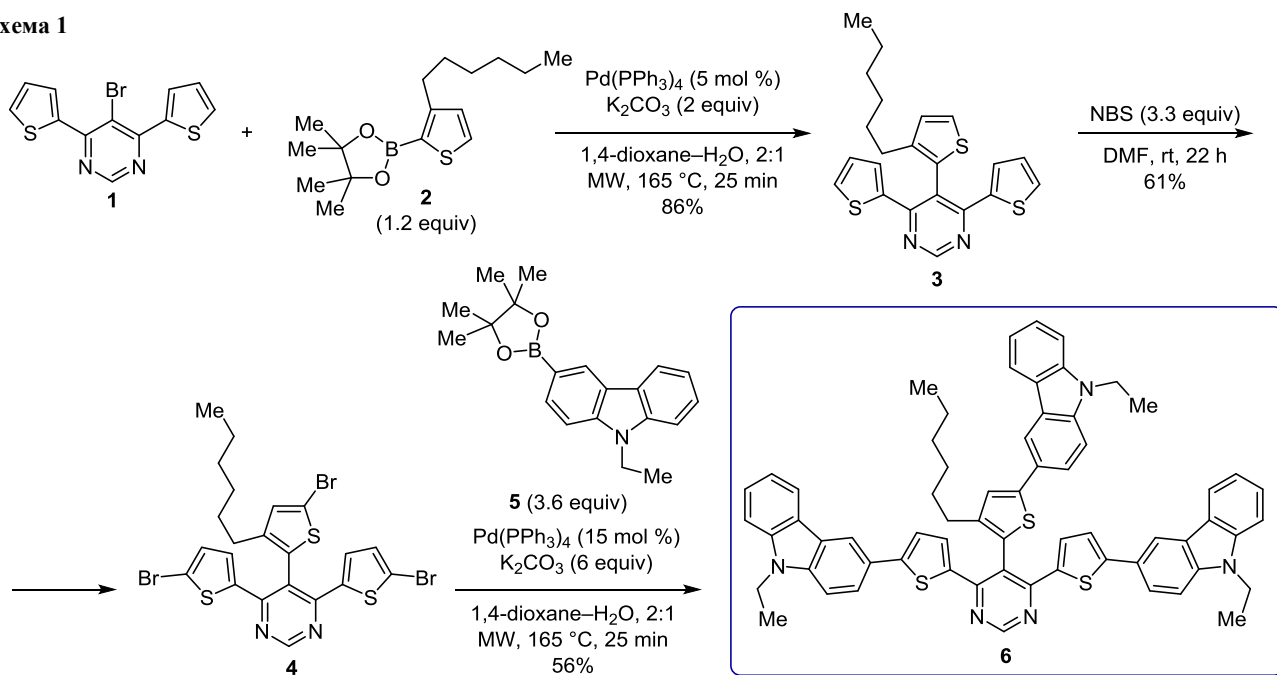


Рисунок 2. Молекулярное строение соединения 3 в представлении атомов эллипсоидами тепловых колебаний с 50% вероятностью.

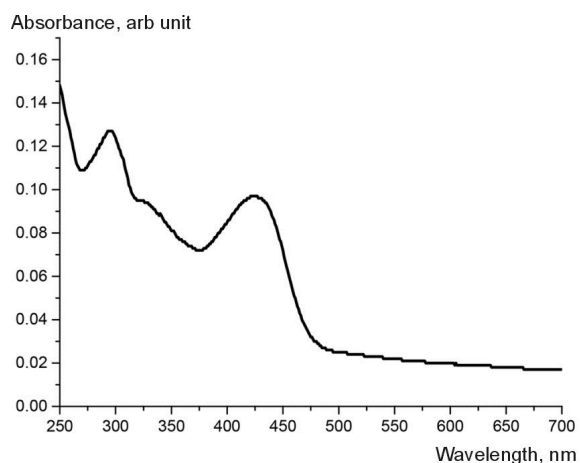
Схема 1



Далее были изучены фотофизические свойства полученного флуорофора **6** (рис. 3 и 4). Соединение **6** проявляет ярко выраженные люминесцентные свойства с высоким значением Стоксова сдвига 4935 cm^{-1} :

| | |
|---|-------------|
| Поглощение, λ_{max} , нм (ϵ , л·моль $^{-1}$ ·см $^{-1}$) | 427 (98000) |
| Флуоресценция | |
| возбуждение, λ_{max} , нм | 427 |
| испускание, λ_{max} , нм | 541 |
| относительный квантовый выход люминесценции Φ , % | 6 |

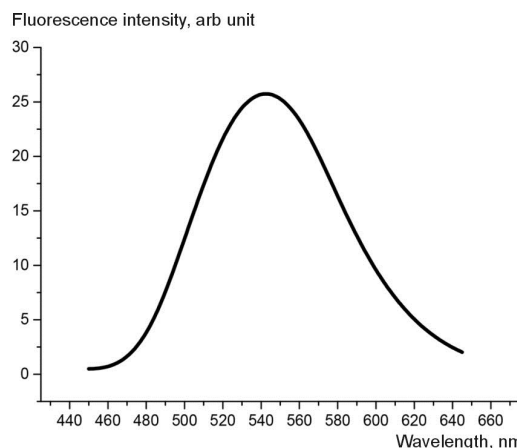
С целью изучения способности полученной на основе пиримидиновой платформы пуш-пульной системы соединения **6** обнаруживать нитроароматические взрывчатые вещества и 2,3-диметил-2,3-динитробутан (DDBu) – общепринятый маркер, обязательный по закону для всех коммерческих пластиковых взрывчатых веществах стран НАТО, было выполнено флуоресцентное титрование с использованием растворов нитросоединений в концентрациях от $5 \cdot 10^{-7}$ до $1 \cdot 10^{-5}$ М (рис. 5).

Рисунок 3. УФ спектр флуорофора **6** в растворе MeCN.

Нами проведены эксперименты по тушению флуоресценции пиримидина **6** в присутствии анализируемых взрывчатых веществ в различных концентрациях при длине волны возбуждения 427 нм (файл сопроводительных материалов рис. S2). Все нитроароматические соединения выступают в качестве тушителей флуоресценции соединения **6**. Среди них наиболее эффективными тушителями являются пикриновая и стифниновая кислоты. Остальные нитросоединения продемонстрировали приблизительно одинаковый уровень чувствительности – 10^{-4} моль/л.

Данный флуорофор демонстрирует селективную и чувствительную реакцию на 2,4-динитрофенол, пикриновую кислоту (PA) и стифниновую кислоту (SA), вызывая тушение от 82 до 85% излучения от первоначального, когда концентрации определяемых нитроароматических соединений достигают $2 \cdot 10^{-6}$ моль/л (рис. 6).

Для оценки эффективности соединения **6** определяют константы Штерна–Фольмера (Stern–Volmer) –

Рисунок 4. Спектр флуоресценции флуорофора **6** при λ_{exc} 427 нм в растворе MeCN.

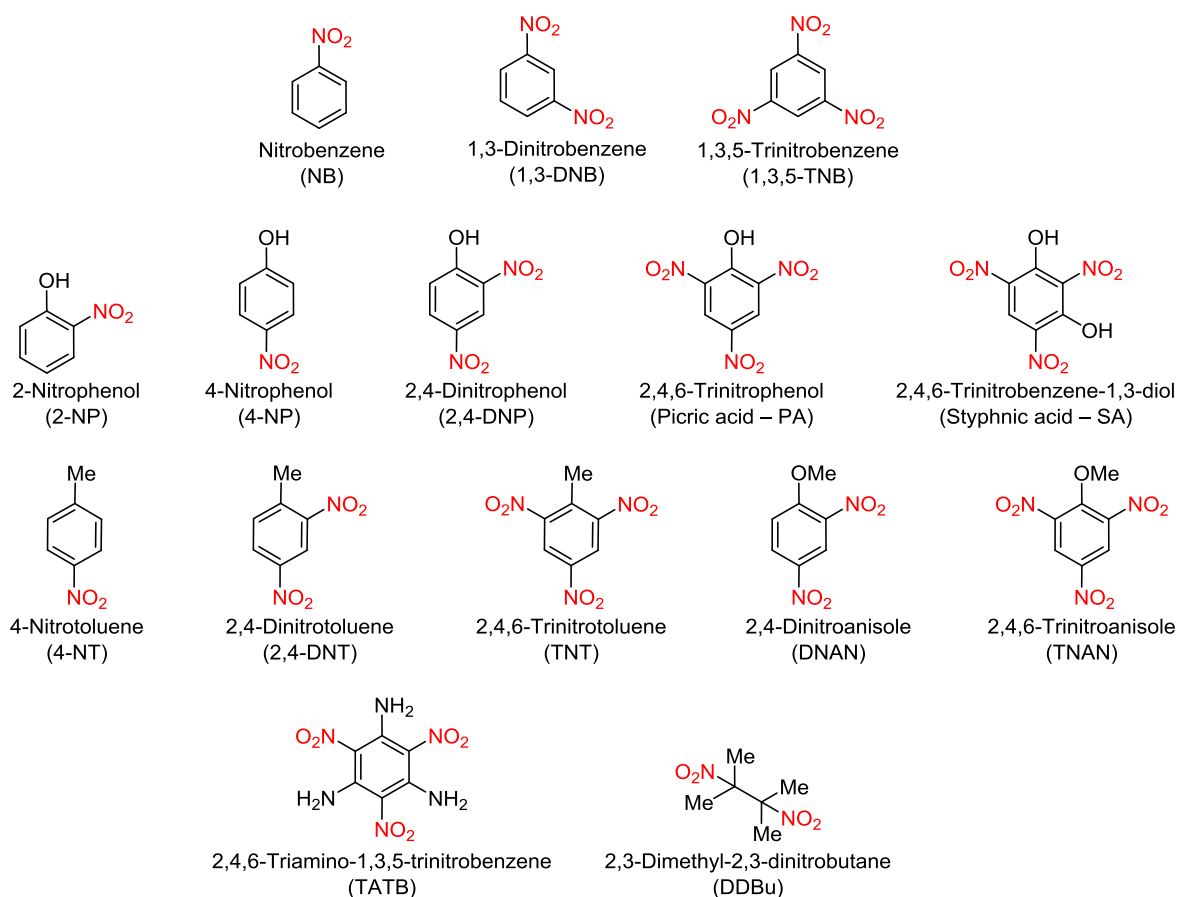


Рисунок 5. Структуры тушителей флуоресценции – нитроароматических соединений и 2,3-диметил-2,3-динитробутана (DDBu).

K_{SV} , и пределы обнаружения нитроароматического соединения (detection limit) – DL. Константа Штерна–Фольмера – константа тушения, она же константа ассоциации полученного комплекса предлагаемого соединения с нитроароматическим соединением, выражается уравнением:

$$I_0/I = 1 + K_{SV}[Q],$$

где I_0 и I – интенсивность флуоресценции до и после добавления нитроароматического соединения (quencher); $[Q]$ – концентрация нитроароматического соединения, моль/л; K_{SV} – значение константы, л/моль.

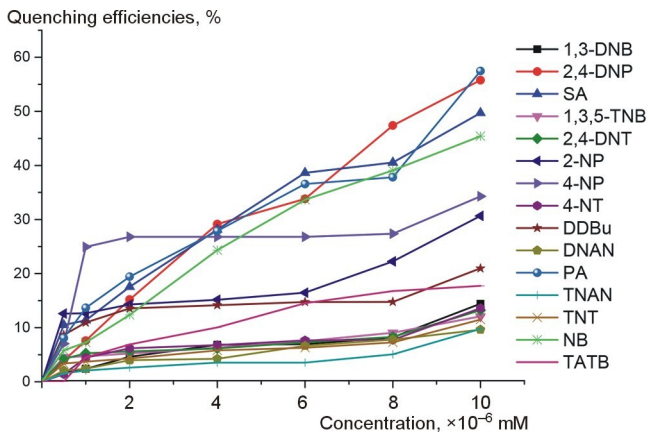


Рисунок 6. График зависимости эффективности тушения флуоресценции раствора соединения **6** ($C = 1 \cdot 10^{-6}$ М) в MeCN от концентрации добавляемых нитроароматических соединений.

Полученные данные, а именно чрезвычайно высокие значения констант Штерна–Фольмера, а также наилучшие пределы обнаружения, подтверждают селективность флуорофора **6** в отношении фенольных нитроароматических соединений (2,4-динитрофенола, пикриновой и стифниновой кислот) по сравнению с нефенольными производными (табл. 1).

Таблица 1. Значения констант тушения флуоресценции (K_{SV}) и пределов обнаружения (DL) нитросоединений для соединения **6**

| Нитросоединение | K_{SV} , л/моль | DL, моль/л |
|-----------------|-------------------|----------------------|
| NB | 83213 | $1.04 \cdot 10^{-4}$ |
| 1,3-DNB | 16847 | $5.12 \cdot 10^{-4}$ |
| 1,3,5-TNB | 13747 | $6.27 \cdot 10^{-4}$ |
| 2-NP | 44248 | $1.95 \cdot 10^{-4}$ |
| 4-NP | 52194 | $1.65 \cdot 10^{-4}$ |
| 2,4-DNP | 126098 | $6.83 \cdot 10^{-5}$ |
| PA | 135068 | $6.38 \cdot 10^{-5}$ |
| SA | 98813 | $8.72 \cdot 10^{-5}$ |
| 4-NT | 15743 | $5.47 \cdot 10^{-4}$ |
| 2,4-DNT | 15270 | $5.64 \cdot 10^{-4}$ |
| TNT | 12986 | $6.64 \cdot 10^{-4}$ |
| DNAN | 10652 | $8.09 \cdot 10^{-4}$ |
| TNAN | 10841 | $7.95 \cdot 10^{-4}$ |
| TATB | 21571 | $4.00 \cdot 10^{-4}$ |
| DDBu | 26544 | $3.25 \cdot 10^{-4}$ |

Эти результаты свидетельствуют о том, что наличие фенольного фрагмента в детектируемой молекуле очень важно, поскольку гидроксильная группа способна к донорно-акцепторному взаимодействию с атомами азота молекулы рецептора. Кроме того, нитрогруппы в бензольном цикле играют две ключевые роли: во-первых, они влияют на общую электронодефицитность π -системы, а во-вторых, они контролируют кислотность фенольного фрагмента, который является очень важным для образования водородных связей. В случае 2,4-DNP, PA и SA наличие нескольких нитрогрупп обеспечивают максимально дефицитную π -систему и наиболее сильное взаимодействие группы OH с атомами азота для содействия процессу тушения люминесценции. Другими словами, повышение эффективности тушения наблюдается с увеличением кислотности аналитов, а сдвиги в максимумах эмиссии при добавлении фенольных нитросоединений предполагают наличие сильных электростатических взаимодействий между аналитом и рецептором **6**, которых не наблюдалось в присутствии других нитросоединений.

Важно отметить, что в реальной жизни детектирование взрывчатых веществ редко выполняется в растворах, обычно приходится иметь дело со следовыми количествами в парах или на поверхностях. Наибольшая чувствительность по отношению к TNT предьявляется при детектировании воздуха, окружающего людей, объекты или подозрительные контейнеры. Это необходимо, поскольку у нитроароматических соединений низкое давление паров с концентрациями в воздухе 180 млрд^{-1} (для 2,4-DNT) и 10 млрд^{-1} (для TNT).²⁵ Многие самодельные взрывные устройства изготавливаются с использованием нечистого TNT, в котором основной примесью является 2,4-DNT, используемый в качестве исходного материала для синтеза TNT. Эти характеристики позволяют перейти от растворов к детектированию в твердом состоянии, необходимому для использования в реальных условиях.

В данной работе новый сенсор на целлюлозной основе, пропитанный флуорофором **6**, был использован для обнаружения насыщенных паров 2,4-DNT и TNT в герметичном перчаточном боксе ($0.8 \times 0.6 \times 0.4 \text{ м}$), содержащем в одном случае 50 г 2,4-DNT, а в другом – 100 мг TNT. Взрывчатое вещество оставили в боксе на 1 день при комнатной температуре. После этого оригинальный мобильный детектор нитроароматических взрывчатых веществ "Заслон-М" (ООО "ЭнергоСпецКомплектСервис", г. Мытищи, Московская область, Россия) с сенсором на основе соединения **6** был помещен в перчаточный бокс, содержащий насыщенные пары нитроароматического соединения. В течение 50 с происходило максимальное падение флуоресценции сенсора, после чего "Заслон-М" вынимали из перчаточного бокса и продували воздухом, при этом происходило частичное восстановление интенсивности люминесценции сенсорного элемента. Процесс детектирования и обнаружения повторили 5 раз, полученные результаты представлены на рис. 7.

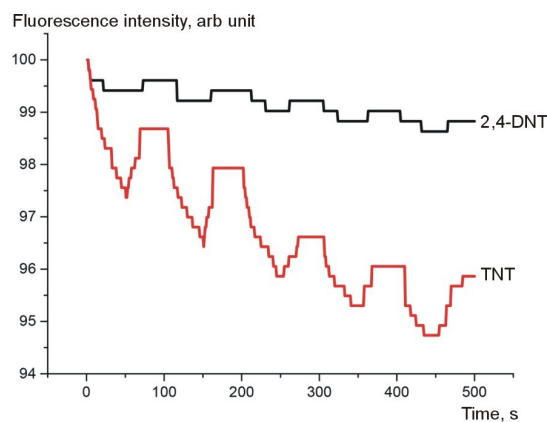


Рисунок 7. График восстановления флуоресценции сенсора на основе соединения **6** в мобильном детекторе взрывчатых веществ "Заслон-М" при экспозиции насыщенными парами 2,4-DNT и TNT.

Как видно по рис. 7, интенсивность люминесценции падает с каждым циклом, однако следует отметить, что за 5 первых циклов ее значение упало лишь до 95.6%. Таким образом, флуорофор **6** имеет большую чувствительность к парам TNT, чем к 2,4-DNT.

Более глубокое понимание механизма тушения флуоресценции флуорофора **6** при воздействии паров взрывчатых веществ было получено из расчетов *ab initio*. Оптимизация геометрии флуорофора **6** и расчет энергий граничных орбиталей (файл сопроводительных материалов рис. S3 и табл. S1), выполненные с использованием теории функционала плотности в газовой фазе в базе B3LYP/6-31+G*, показали, что значения ВЗМО и НСМО для соединения **6** составляют -5.18 и -1.78 эВ соответственно. Значения энергий граничных орбиталей для нитроароматических соединений, вычисленные аналогичным образом, лежат в диапазоне от -6.93 до -9.06 эВ и от -2.32 до -3.99 эВ для ВЗМО и НСМО соответственно. Это указывает на возможность фотоиндуцированного переноса электронов между молекулами пиримидина **6** и нитросоединения, что приводит к гашению флуоресценции первого. Движущей силой для фотоиндуцированного переноса электронов между флуорофором **6** и тушителями в данном случае является разница в энергиях НСМО, которая, например, в случае DNT и TNT составляет 1.29 и 1.78 эВ соответственно (рис. 8).

Кроме того, исходя из сравнения значений НСМО для различных нитроароматических соединений (рис. 8) и констант Штерна–Фольмера (табл. 1), можно сделать следующие выводы: во-первых, при введении в молекулу тушителя донорного заместителя энергия НСМО уменьшается; во-вторых, наблюдается корреляция между изменением значений НСМО и K_{SV} – с уменьшением значения энергии НСМО значение констант Штерна–Фольмера, как правило, увеличивается. Объяснением данного факта может быть уменьшение разницы энергий НСМО для соединения **6** и нитроароматического соединения, облегчающее фотоиндуцированный перенос электронов в результате образования более прочного нефлуоресцентного комплекса.

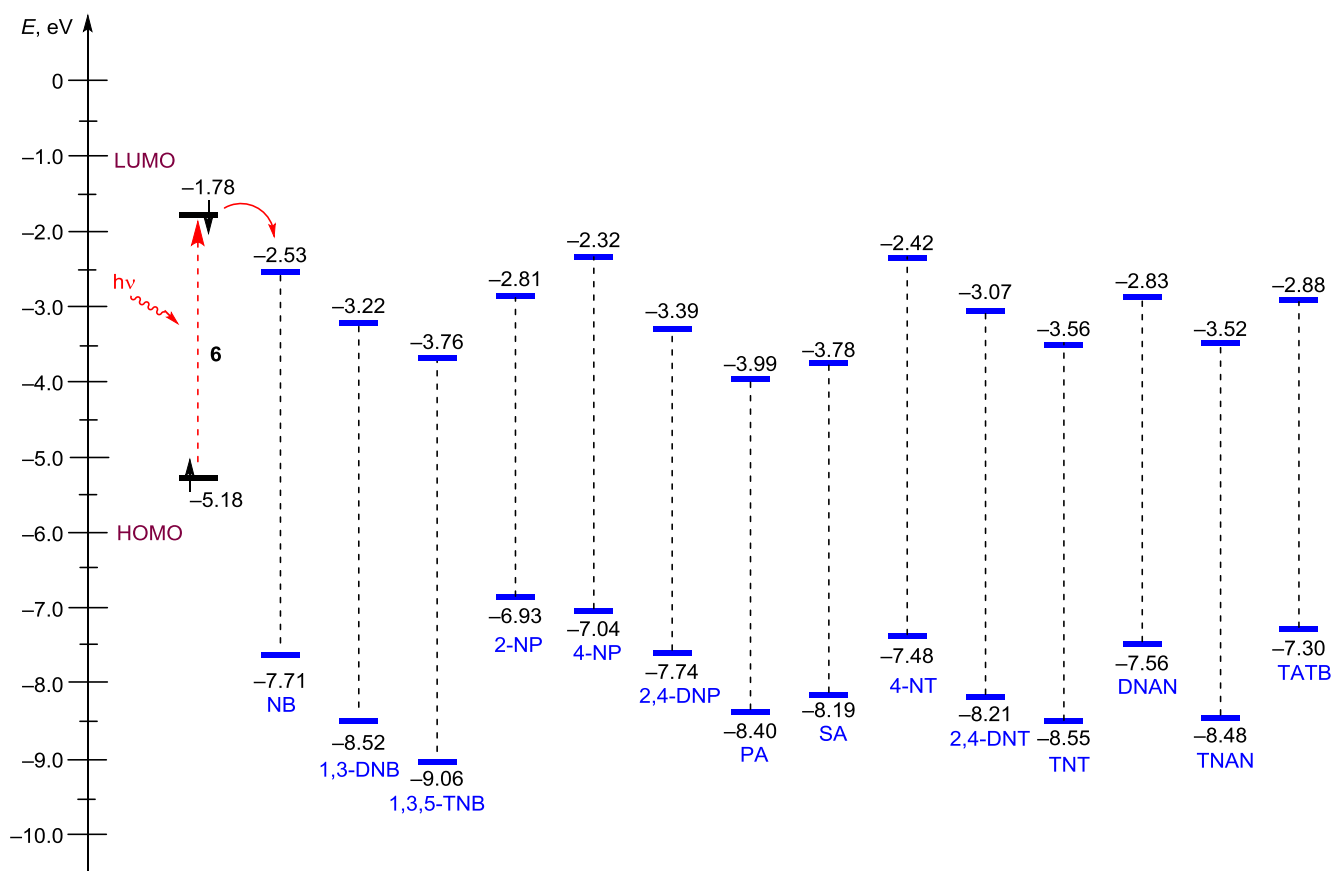


Рисунок 8. Диаграмма энергетических уровней (ВЗМО и НСМО) флуорофора **6** и нитроароматических соединений.

Таким образом, нами предложен удобный метод синтеза нового флуорофора на основе 4,5,6-три(гет)арилпиримидина и трех донорных карбазольных фрагментов с использованием серии последовательных промотируемых микроволновым излучением реакций кросс-сочетания Сузуки. Установлено, что полученный флуорофор обладает селективным откликом в виде тушения флуоресценции при воздействии на него нитроароматических соединений. Кроме того, полученное соединение показало хорошую эффективность в качестве сенсорного элемента для оригинального детектора паров взрывчатых веществ "Заслон-М".

Экспериментальная часть

ИК спектры зарегистрированы на FT-IR спектрометре PerkinElmer Spectrum One в тонком слое с использованием приставки неполного внутреннего отражения. УФ спектры зарегистрированы на приборе UV-2401 PC (Shimadzu) для растворов соединений в MeCN, концентрация 10^{-5} М. Спектры возбуждения и испускания записаны на спектрофлуориметре Hitachi F-7000 при комнатной температуре. Спектры ЯМР ^1H и ^{13}C записаны на спектрометре Bruker Avance III-500 (500 и 126 МГц соответственно) в CDCl_3 , внутренний стандарт ТМС. Хромато-масс-спектры записаны на хроматографе-масс-спектрометре Agilent GC 7890A MS 5975C Inert XL EI/CI с квадрупольным масс-спектрометрическим детектором и с кварцевой капил-

лярной колонкой HP-5MS, 30 м × 0.25 мм, толщина пленки 0.25 мкм, ионизация ЭУ (70 эВ) при сканировании по полному ионному току в интервале m/z 20–1000; газ-носитель – гелий, деление потока 1:50, расход через колонку 1.0 мл/мин; температура колонки: начальная 40 °С (выдержка 3 мин), программирование со скоростью 10 °С/мин до 290 °С (выдержка 20 мин), температура испарителя 250 °С, температура источника 230 °С, квадруполь 150 °С, переходной камеры 280 °С. Растворы образцов концентрацией 3–4 мг/мл приготовлены в ТГФ. Масс-спектры высокого разрешения зарегистрированы на спектрометре Bruker maXis Impact HD (ионизация электрораспылением). Температуры плавления определены на комбинированных столиках Voetius и не исправлены.

Все микроволновые эксперименты выполнены в одномодовой микроволновой системе Discover (CEM) с рабочей частотой 2.45 ГГц и диапазоном мощности микроволнового излучения от 0 до 300 Вт, в реакционной пробирке емкостью 10 мл с герметичной тефлоновой пробкой. Контроль за температурой реакций осуществлен с применением встроенного ИК сенсора по внешней поверхности реакционного сосуда. 1,4-Диоксан и вода для микроволновых синтезов предварительно дегазированы продуванием аргона в течение 1 ч.

Флеш-хроматография выполнена с использованием силикагеля Kieselgel 60, 0.040–0.063 мм (230–400 меш). Контроль за ходом реакций и чистотой продуктов осуще-

ствлен методом ТСХ на пластинах Sorbfil, проявление в УФ свете.

Пинаконовые эфиры 3-гексилтиофен-2-борной кислоты (2) и 9-этил-9*H*-карбазол-3-борной кислоты (5) коммерческие (Alfa Aesar).

5-(3-Гексилтиофен-2-ил)-4,6-ди(тиофен-2-ил)пиримидин (3). Раствор 276 мг (2.0 ммоль) K_2CO_3 в 2 мл H_2O добавляют к смеси 323 мг (1.0 ммоль) 5-бром-4,6-ди(тиофен-2-ил)пиримидина (1), 359 мкл (1.2 ммоль) пинаколового эфира 3-гексилтиофен-2-борной кислоты (2) и 58 мг (5 моль. %) $Pd(PPh_3)_4$ в 4 мл 1,4-диоксана. Полученную реакционную смесь облучают 25 мин микроволновым излучением при 165 °С (250 Вт), растворитель отгоняют при пониженном давлении, остаток очищают методом колоночной хроматографии на силикагеле, элюент $EtOAc$ –гексан, 1:5. Выход 353 мг (86%), желто-бежевый порошок, т. пл. 90–91 °С. Спектр ЯМР 1H , δ , м. д. (J , Гц): 9.08 (1H, с, N пиримидин); 7.60 (1 H, д, $J = 5.2$, N тиофен); 7.44 (2H, д, д, $J = 5.0$, $J = 0.9$, N тиофен); 7.17 (1H, д, $J = 5.2$, N тиофен); 6.94 (2H, д, д, $J = 5.0$, $J = 4.0$, N тиофен); 6.89 (2H, д, д, $J = 4.0$, $J = 0.9$, N тиофен); 2.25–2.22 (2H, м, CH_2); 1.38–1.32 (2H, м, CH_2); 1.15–1.01 (6H, м, CH_2); 0.76 (3H, т, $J = 7.1$, CH_3). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д.: 159.6; 157.2; 142.8; 141.6; 131.3; 131.2; 130.2; 129.7; 128.1; 127.9; 117.8; 31.9; 29.1 (2C); 28.7; 22.4; 14.0. ГЖХ: t_R 32.23 мин. Масс-спектр, m/z ($I_{отн}$, %): 410 $[M]^+$ (100). Найдено, m/z : 411.1025 $[M+H]^+$. $C_{22}H_{23}N_2S_3$. Вычислено, m/z : 411.1018.

5-(5-Бром-3-гексилтиофен-2-ил)-4,6-бис(5-бромтиофен-2-ил)пиримидин (4). К раствору 300 мг (0.73 ммоль) соединения 3 в 5 мл ДМФА добавляют 429 мг (2.41 ммоль) *N*-бромсукцинимид. Полученный раствор перемешивают в течение 22 ч при комнатной температуре. Реакционную смесь разбавляют водой. Образовавшийся осадок отфильтровывают, промывают водой, сушат, очищают методом колоночной хроматографии на силикагеле, элюент $EtOAc$ –гексан, 1:5. Выход 395 мг (61%), темно-желтый порошок, т. пл. 125–127 °С. Спектр ЯМР 1H , δ , м. д. (J , Гц): 8.98 (1H, с, N пиримидин); 7.15 (1H, с, N тиофен); 6.95 (2H, д, $J = 4.2$, N тиофен); 6.75 (2H, д, $J = 4.2$, N тиофен); 2.21–2.17 (2H, м, CH_2); 1.39–1.31 (2H, м, CH_2); 1.17–1.03 (6H, м, CH_2); 0.79 (3H, т, $J = 7.0$, CH_3). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д.: 158.7; 157.6; 144.2; 142.8; 132.5; 131.5; 131.3; 130.8; 120.2; 115.8; 115.0; 31.3; 29.1; 29.0; 28.8; 22.4; 14.0. ГЖХ: t_R 50.42 мин. Масс-спектр, m/z ($I_{отн}$, %): 648 $[M]^+$ (100). Найдено, m/z : 648.8293 $[M(^{81}Br)+H]^+$. $C_{22}H_{20}Br_3N_2S_3$. Вычислено, m/z : 648.8298.

3,3'-(5,5'-{5-[5-(9-этил-9*H*-карбазол-3-ил)-3-гексилтиофен-2-ил]пиримидин-4,6-диил}бис(тиофен-5,2-диил))-бис(9-этил-9*H*-карбазол) (6). Раствор 166 мг (1.2 ммоль) K_2CO_3 в 2 мл H_2O добавляют к смеси 129 мг (0.2 ммоль) 5-(5-бром-3-гексилтиофен-2-ил)-4,6-бис(5-бромтиофен-2-ил)пиримидина (4), 231 мг (0.72 ммоль) пинаколового эфира 9-этил-9*H*-карбазол-3-борной кислоты (5) и 35 мг (15 моль. %) $Pd(PPh_3)_4$ в 4 мл 1,4-диоксана. Полученную реакционную смесь облучают в течение 25 мин микроволновым излучением при 165 °С (250 Вт),

растворитель отгоняют при пониженном давлении, очищают методом колоночной хроматографии на силикагеле, элюент $EtOAc$ –гексан, 1:3. Выход 111 мг (56%), темно-желтый порошок, т. пл. 150–152 °С. Спектр ЯМР 1H , δ , м. д. (J , Гц): 9.11 (1H, с, N пиримидин); 8.49 (1H, д, $J = 1.4$, N Ar); 8.36 (2H, д, $J = 1.3$, N Ar); 8.18 (1H, д, $J = 7.7$, N Ar); 8.04 (2H, д, $J = 7.7$, N Ar); 7.87 (1H, д, д, $J = 8.5$, $J = 1.6$, N Ar); 7.74 (2H, д, д, $J = 8.5$, $J = 1.6$, N Ar); 7.53 (1H, с, N Ar); 7.50 (1H, д, $J = 7.8$, N Ar); 7.47–7.44 (4H, м, N Ar); 7.39–7.36 (4H, м, N Ar); 7.27 (1H, д, $J = 7.4$, N Ar); 7.22–7.17 (4H, м, N Ar); 7.01 (2H, д, $J = 4.1$, N Ar); 4.41 (2H, к, $J = 7.2$, CH_2CH_3); 4.34 (4H, к, $J = 7.1$, CH_2CH_3); 2.41–2.38 (2H, м, CH_2); 1.58–1.52 (3H, м, CH_2); 1.46 (3H, т, $J = 7.2$, CH_3); 1.42 (6H, т, $J = 7.2$, CH_3); 1.25–1.20 (2H, м, CH_2); 1.17–1.11 (3H, м, CH_2); 0.75 (3H, т, $J = 6.9$, CH_3). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д.: 159.5; 157.4; 151.1; 147.8; 143.4; 140.5; 140.4; 140.0 (2C); 139.9; 139.8; 132.6; 126.1; 124.1; 123.5; 123.4; 122.9; 120.7; 120.6; 119.3; 119.2; 118.1; 108.8; 108.7 (2C); 37.7 (2C); 31.5; 29.4; 29.3; 29.2; 22.5; 14.0; 13.8 (2C). Найдено, m/z : 990.3693 $[M+H]^+$. $C_{64}H_{56}N_5S_3$. Вычислено, m/z : 990.3692.

Рентгеноструктурное исследование соединения 3 выполнено на автоматическом четырехкружном дифрактометре Xcalibur S с CCD-детектором по стандартной процедуре ($\lambda CuK\alpha$, графитовый монохроматор, φ - и ω -сканирование с шагом 1 град., 295(2) К). Кристаллы соединения 3 получены из гексана. Анализ соединения 3 проведен для фрагмента призмы размером $0.42 \times 0.31 \times 0.11$ мм. Структура расшифрована и уточнена с использованием пакета программ SHELXTL²⁶ методом полноматричного МНК по F^2 . Положения неводородных атомов рассчитаны в анизотропном приближении. Атомы водорода групп СН локализованы по пикам пространственного распределения электронной плотности и включены в уточнение в изотропном приближении по модели "наездник" с зависимыми тепловыми параметрами. Полный набор рентгеноструктурных данных для соединения 3 депонирован в Кембриджском банке структурных данных (депонент CCDC 1836015).

Квантово-химические расчеты выполнены с использованием теории функционала плотности в газовой фазе в базисе B3LYP/6-31+G* с использованием программного пакета Orca 4.01.²⁷

Исследования тушения флуоресценции соединения 6 выполнены в MeCN. Для каждого аналита (нитроароматического соединения) использована следующая стандартная процедура испытания: 2.5 мл раствора флуорофора 6 ($1.0 \cdot 10^{-6}$ моль/л) помещают в кварцевую кювету стандартного размера, а затем проводят измерение флуоресценции. Вначале записывают спектр флуоресценции чистого флуорофора в отсутствие аналита. После этого в кювету добавляют различные количества аналита. Каждый раз после полного смешения аналита и флуорофора записывают спектр флуоресценции. На основании полученных точек строят зависимость значений I_0/I для тушения системы от концентрации аналита-"тушителя" ($[Q]$), которая описывается уравнением Штерна–Фольмера.

Изготовление сенсорного элемента на основе флуорофора 6 для прибора "Заслон-М". Для изготовления сенсора в качестве пористой подложки была использована промышленная сухая салфетка без красителей на основе нетканого волокна (70% древесной пульпы, 30% полипропилена) производства Kunshan Yichen Clean Material Co., Ltd.. Кусок нетканого материала (50 мм в диаметре) погружают в раствор флуорофора 6 с концентрацией $1.0 \cdot 10^{-3}$ М на 5 мин. Затем нетканый материал с иммобилизованным флуорофором вынимают из раствора и сушат при 70–80 °С в течение 30 мин. Полученный таким образом сенсорный материал помещают в картридж, который состоит из соединенных между собой по контуру двух частей из пластмассы (днища и крышки), выполненных в виде рамки.

Файл сопроводительных материалов, содержащий данные исследований тушения флуоресценции, данные расчетов предела обнаружения флуорофора 6, данные расчетов энергетических уровней (ВЗМО и НСМО) флуорофора 6 и нитроароматических соединений, а также спектры ЯМР ^1H и ^{13}C синтезированных соединений, доступен на сайте журнала <http://hgs.osi.lv>.

Исследование (синтетическая часть и доказательство структур соединений) поддержано Российским фондом фундаментальных исследований (грант 17-03-00011-А).

В. Н. Чарушин благодарен за финансовую поддержку Уральскому отделению Российской академии наук (программа № 18-3-3-20).

Работа выполнена с использованием оборудования Центра коллективного пользования "Спектроскопия и анализ органических соединений" и суперкомпьютера "Уран" ИММ УрО РАН.

Список литературы

- Moore, D. S. *Rev. Sci. Instrum.* **2004**, 75, 2499.
- Thomas, S. W.; Joly, G. D.; Swager, T. M. *Chem. Rev.* **2007**, 107, 1339.
- Zyryanov, G. V.; Kочuk, D. S.; Kovalev, I. S.; Nosova, E. V.; Rusinov, V. L.; Chupakhin, O. N. *Russ. Chem. Rev.* **2014**, 83, 783. [*Успехи химии* **2014**, 83, 783.]
- Giannoukos, S.; Brkiæ, B.; Taylor, S.; Marshall, A.; Verbeck, G. F. *Chem. Rev.* **2016**, 116, 8146.
- <http://escs-zaslon.ru/>
- Germain, M. E.; Knapp, M. J. *Chem. Soc. Rev.* **2009**, 38, 2543.
- Peng, Y.; Zhang, A.-J.; Dong, M.; Wang, Y.-W. *Chem. Commun.* **2011**, 47, 4505.
- Bhalla, V.; Gupta, A.; Kumar, M. *Org. Lett.* **2012**, 14, 3112.
- Roy, B.; Bar, A. K.; Gole, B.; Mukherjee, P. S. *J. Org. Chem.* **2013**, 78, 1306.
- Zhang, C.; Che, Y.; Yang, X.; Bunes, B. R.; Zang, L. *Chem. Commun.* **2010**, 46, 5560.
- Tang, G.; Chen, S. S. Y.; Shaw, P. E.; Hegedus, K.; Wang, X.; Burn, P. L.; Meredith, P. *Polym. Chem.* **2011**, 2, 2360.
- Shaw, P. E.; Cavaye, H.; Chen, S. S. Y.; James, M.; Gentle, I. R.; Burn, P. L. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2013**, 15, 9845.
- Kartha, K. K.; Sandeep, A.; Nair, V. C.; Takeuchi, M.; Ajayaghosh, A. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2014**, 16, 18896.
- Hong, G.; Qian, C.; Xue, P.; Liu, X.; Wang, Q.; Liu, M.; Gong, P.; Lu, R. *Eur. J. Org. Chem.* **2014**, 6155.
- Gong, P.; Sun, J.; Xue, P.; Qian, C.; Zhang, Z.; Sun, J.; Lu, R. *Dyes Pigm.* **2015**, 118, 27.
- Hong, G.; Sun, J.; Qian, C.; Xue, P.; Gong, P.; Zhang, Z.; Lu, R. *J. Mater. Chem. C* **2015**, 3, 2371.
- Räupke, A.; Palma-Cando, A.; Shkura, E.; Teckhausen, P.; Polywka, A.; Görrn, P.; Scherf, U.; Riedl, T. *Sci. Rep.* **2016**, 6, article number: 29118.
- Chua, M. H.; Zhou, H.; Lin, T. T.; Wu, J.; Xu, J. W. *J. Polym. Sci. A: Polym. Chem.* **2017**, 55, 672.
- Verbitskiy, E. V.; Baranova, A. A.; Lugovik, K. I.; Shafikov, M. Z.; Khokhlov, K. O.; Cheprakova, E. M.; Rusinov, G. L.; Chupakhin, O. N.; Charushin, V. N. *Anal. Bioanal. Chem.* **2016**, 408, 4093.
- Verbitskiy, E. V.; Baranova, A. A.; Lugovik, K. I.; Khokhlov, K. O.; Cheprakova, E. M.; Shafikov, M. Z.; Rusinov, G. L.; Chupakhin, O. N.; Charushin, V. N. *Dyes Pigm.* **2017**, 137, 360.
- Verbitskiy, E. V.; Baranova, A. A.; Lugovik, K. I.; Khokhlov, K. O.; Cheprakova, E. M.; Rusinov, G. L.; Chupakhin, O. N.; Charushin, V. N. *ARKIVOC* **2016**, (iii), 360.
- Verbitskiy, E. V.; Baranova, A. A.; Yakovleva, Y. A.; Chuvashov, R. D.; Khokhlov, K. O.; Dinastiya, E. M.; Rusinov, G. L.; Chupakhin, O. N.; Charushin, V. N. *ARKIVOC* **2017**, (v), 341.
- Verbitskiy, E. V.; Cheprakova, E. M.; Makarova, N. I.; Dorogan, I. V.; Metelitsa, A. V.; Minkin, V. I.; Slepukhin, P. A.; Svalova, T. S.; Ivanova, A. V.; Kozitsina, A. N.; Rusinov, G. L.; Chupakhin, O. N.; Charushin, V. N. *Eur. J. Org. Chem.* **2016**, 1420.
- (a) Chupakhin, O. N.; Charushin, V. N.; van der Plas, H. C. *Nucleophilic Aromatic Substitution of Hydrogen*; Academic Press: San Diego, 1994. (b) Charushin, V. N.; Chupakhin, O. N. *Pure Appl. Chem.* **2004**, 76, 1621. (c) Makosza, M.; Wojciechowski, K. *Chem. Rev.* **2004**, 104, 2631. (d) Charushin, V. N.; Chupakhin, O. N. *Mendeleev Commun.* **2007**, 17, 249. (e) Makosza, M. *Chem. Soc. Rev.* **2010**, 39, 2855. (f) *Metal-Free C–H Functionalization of Aromatics: Nucleophilic Displacement of Hydrogen*; Charushin, V. N., Chupakhin, O. N., Eds.; Springer, 2014, p. 1. (g) Chupakhin, O. N.; Charushin, V. N. *Tetrahedron Lett.* **2016**, 57, 2665.
- Östmark, H.; Wallin, S.; Ang, H. G. *Propellants, Explos., Pyrotech.* **2012**, 37, 12.
- Sheldrick, G. M.; *Acta Crystallogr., Sect. A* **2008**, A64, 112.
- Neese, F. *Wiley Interdiscip. Rev. Comput. Mol. Sci.* **2012**, 2, 73.