

УДК 547.657:547.1-304.2

Н. Ф. Федько, Д. Г. Купріян, В. В. Ведута, Г. В. П'янкова, В. Ф. АнікінОдеський національний університет імені І. І. Мечникова,
кафедра органічної хімії,
вул. Дворянська, 2, 65026, Одеса, Україна**МЕТОДИ СИНТЕЗУ ПОХІДНИХ НАФТАЛІМІДУ
ТА ЇХ ВИКОРИСТАННЯ ЯК АНАЛІТИЧНИХ РЕАГЕНТІВ**

Систематизовані літературні дані про методи отримання заміщених нафталімідів та про їх застосування для флуорометричного визначення малих кількостей неорганічних та органічних сполук.

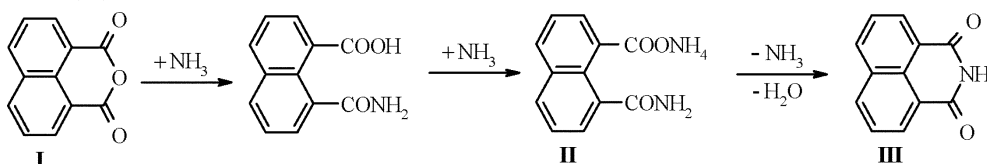
Ключові слова: нафталевий ангідрид, нафталімід, аміноліз, алкілування.

Нафталімід (*1H*-бенз[*de*]ізохінолін-1,3(*2H*)-діон) і його *N*-алкілпохідні знайшли застосування в різних областях науки і техніки завдяки своїм фотохромним властивостям. Крім того, в кінці 80-х років ХХ століття була встановлена здатність заміщених в ароматичному ядрі *N*-алкілнафталімідів до специфічного зв'язування з деякими біологічними речовинами і тканинами, що дозволило використовувати сполуки даного класу в біології і медицині як флуоресцентні зонди при дослідженнях пухлин різних типів та як субстанції протиракових і антивірусних препаратів. З огляду на це, інтерес до заміщених *N*-алкілнафталімідів залишається на достатньо високому рівні і в наш час.

Єдиною оглядовою роботою в вітчизняній літературі, в якій значна увага приділяється нафталіміду та його похідним, є монографія М.М. Дашевського "Аценафтен" [1], яка була видана ще в 1966 р. Метою даної публікації є узагальнення літературних даних за останні 30 років про методи синтезу заміщених нафталімідів та про їх використання як сенсорів на деякі катіони, аніони та органічні молекули.

1. Методи отримання *N*-заміщених нафталімідів

Одним із основних методів отримання *N*-алкілнафталімідів є взаємодія нафталевих ангідридів з первинними амінами. Першою роботою з встановлення стадійності реакції утворення різноманітних нафталімідів була публікація Каришина і Кустола [2]. Ними було встановлено, що ангідрид нафталевої кислоти (**I**) і його моногалогено- і мононітропохідні дуже легко перетворюються в відповідні іміди при нагріванні їх з 15–16%-м водним розчином аміаку до 60–90°C на протязі 25–30 хвилин. Вихід імідів досягає 98%. Перетворення нафталевого ангідриду в цих умовах протікає через амонійну сіль моноаміду нафталевої кислоти (**II**).

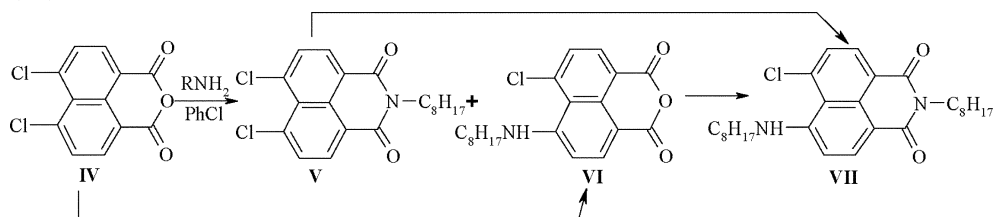


Процес утворення амонійної солі моноаміду нафталевої кислоти (II) енергійно протікає вже при 50–60°C. Ця сіль добре розчинна в воді, але дуже нестійка і при кип'ятінні розчину майже повністю перетворюється в нафталімід (III). При підкисленні розчину солі соляною кислотою випадає в осад моноамід нафталевої кислоти, який при кип'ятінні з водою або висушуванні перетворюється на 96% в нафталевий ангідрид і на 4% в нафталімід. Була також виділена в вільному стані калієва сіль моноаміду нафталевої кислоти. Це підтверджує існування в розчині амонійної солі моноаміду нафталевої кислоти як проміжного продукту в процесі утворення нафталіміду. Аналогічно перебігають реакції з монозаміщеними нафталевими ангідридами.

Внаслідок значно меншої розчинності в воді ангідриди дигалогенонафталевих кислот вони перетворюються в іміди тільки при використанні надлишку водного аміаку і тривалого кип'ятіння. 4,5-Дихлоро- і 4-бромо-5-хлоронафталіміди одержуються з хорошими виходами, якщо проводити реакцію в присутності нітробензолу [2].

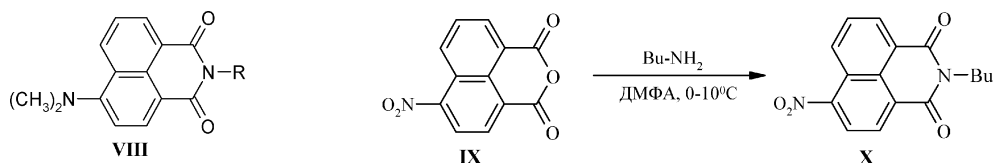
В випадку взаємодії 4- або 4,5-галогено- і нітрозаміщених нафталевих ангідридів з первинними аміносполуками протікають конкурентні реакції ацилювання аміногрупи з утворенням N-алкілгалогенонафталімідів і арилювання з утворенням алкіламінонафталевих ангідридів.

Так, автори роботи [3] встановили, що аміноліз 4,5-дихлоронафталевого ангідриду (IV) октиламіном в хлоробензолі з утворенням 4-октиламіно-N-октил-5-хлоронафталіміду (VII) протікає за двома маршрутами: через утворення N-октил-4,5-дихлоронафталіміду (V) і 4-октиламіно-5-хлоронафталевого ангідриду (VI).

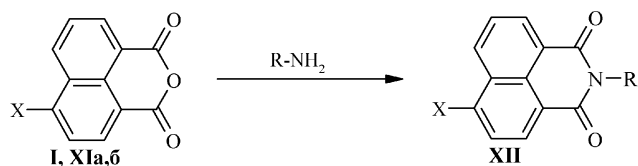


При амінуванні 4-хлоро-, 4-бромо-, 4-нітронафталевих ангідридів і натрієвої солі 4-сульфонафталевого ангідриду алкіламінами в апротонних розчинниках (*o*-дихлоробензол, нітробензол, диметилформамід, гексаметилфосфортриамід, N-метилпіролідон) утворюються як 4-галогено- і нітро-N-алкілнафталіміди, так і 4-алкіламіно-N-алкілнафталіміди [4, 5]. При використанні в якості розчинника ДМФА спостерігалось утворення ще одного продукту реакції нуклеофільного заміщення – 4-диметиламіно-N-алкілнафталіміду (VIII) [4].

Авторам [5] вдалося запобігти протіканню процесу нуклеофільного заміщення і отримати з високим виходом 4-нітро-N-бутилнафталімід (X) при проведенні реакції 4-нітронафталевого ангідриду (IX) з *n*-бутиламіном в диметилформаміді при температурі 0–10°C.



Для проведення амінування нафталевих ангідридів відомі приклади використання як розчинників води, піридину, тетрагідрофурану, толуолу. Так, 4-бромо-*N*-метилнафталімід (**XIIe**) був отриманий при перемішуванні при кімнатній температурі водного розчину метиламіну з 4-бромонафталевим ангідридом (**XIb**) [6]. При нагріванні суспензії нафталевого (**I**) чи 4-хлоронафталевому ангідриду (**XIa**) в воді з надлишком відповідного діаміну чи моноетаноламіну одержані відповідні аміноалкілнафталіміди (**XIIж-и**) та *N*-(β -гідроксіетил)іміди нафталевих кислот (**XIIr, e**) [7-8]. Автори [9, 10] застосували толуол в якості розчинника при проведенні реакції ацилювання аміносполуками 4-хлоронафталевому ангідриду (**XIa**). Виходи імідів (**XIIa-в, д**) склали 75–85%.

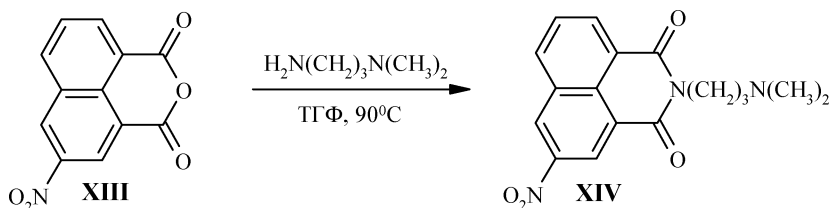


X=H (**I**), Cl (**XIa**), Br (**XIb**)

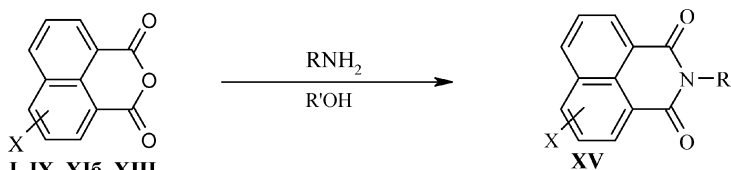
X=Cl, R = *n*-C₄H₉ (**XIIa**), *n*-C₆H₁₃ (**XIIб**), *n*-C₈H₁₇ (**XIIв**),
(CH₂)₂OH (**XIIr**), (CH₂)₂N(C₂H₅)₂ (**XIIд**); X=Br, R=CH₃ (**XIIe**);

X=H, R=(CH₂)₂OH (**XIIe**), (CH₂)₂NH₂ (**XIIж**), (CH₂)₃NH₂ (**XIIз**), (CH₂)₄NH₂ (**XIIи**)

Аміноліз 3-нітронафталевому ангідриду (**XIII**) 3-(диметиламіно)пропіламіном в тетрагідрофурані при 90°C призвів до утворення іміду (**XIV**) [11].



При взаємодії заміщених нафталевих ангідридів з первинними амінами в спиртових розчинах одержуються тільки продукти ацилювання. Так, амінуванням незаміщеного (**I**), 4-бромо- (**XIb**), 3-нітро (**XIII**) і 4-нітронафталевих ангідридів (**IX**) в метанолі [5], етанолі [4, 12-21], ізопропанолі [22], *m*-крезолі [23, 24] первинними амінами були синтезовані відповідні *N*-заміщені нафталіміди (**XV a-з**).



X=H (**I**), 4-Br (**XIb**),
4-NO₂ (**IX**), 3-NO₂ (**XIII**)

X=H, R=CH₂COOH (**XVa**), (CH₂)₅COOH (**XVб**)

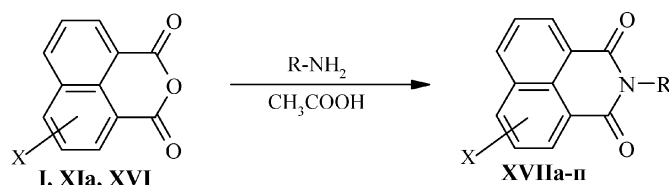
X=4-Br: R=CH₂CH₂OH (**XVв**), CH₂CH₂Ph (**XVr**); *n*-C₃H₇ (**XVд**);

X=4-NO₂: R=*n*-C₄H₉ (**XVe**), *n*-C₁₀H₂₁ (**XVe**), CH₂CH₂NH(CH₃)₂ (**XVж**);

X=3-NO₂, R=(CH₂)₂NH(CH₂)₂OH (**XVз**)

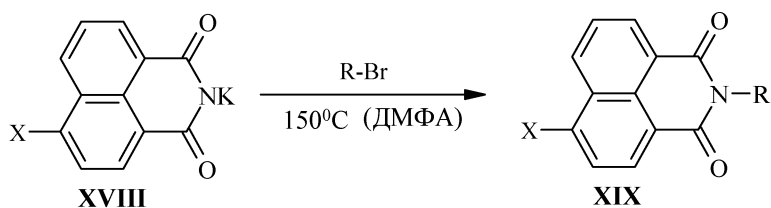
Використання безводної оцтової кислоти як розчинника для отримання *N*-алкілнафталімідів також дозволяє запобігти перебіганню реакції нуклеофільного заміщення в нафталіновому ядрі і одержати алкіліміди з високими виходами

і чистотою. В таких умовах були отримані продукти взаємодії нафталевих ангідридів з аліфатичними, ароматичними амінами, амінокислотами [25–34].



X = H (**I**): R = N=N-C₆H₅ (**XVIIa**), N=N-C₆H₄-OH (**XVIIб**); X = 4-Cl (**XIa**): R = CH₃ (**XVIIв**), *n*-Cl-Ph (**XVIIг**), *o*-CF₃-*n*-Cl-Ph (**XVIIд**); X = 4-NO₂ (**IX**): R = *n*-CH₃Ph (**XVIIе**), *m*-C₆H₁₃Ph (**XVIIє**), *m*-C₅H₁₁OCOPh (**XVIIж**), *n*-CH₃OPh (**XVIIз**), *n*-NO₂Ph (**XVIIи**), X = 3-Br (**XVI**): R = -Gly (**XVIIк**), -Ala (**XVIIл**), -L-Val (**XVIIм**), -L-Leu (**XVIIн**), -DL-Phe (**XVIIо**), -L-Tyr (**XVIIп**)

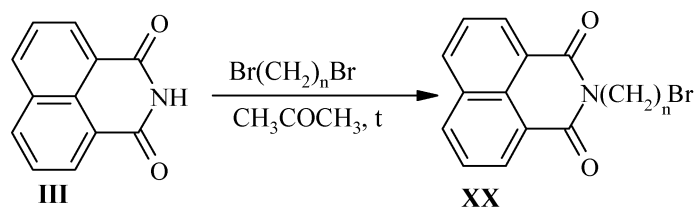
Іншим перспективним методом отримання N-алкілнафталімідів, що дозволяє однозначно запобігти протіканню реакції нуклеофільного заміщення, є алкілювання нафталімідів натрію чи калію галогеноалканами. Так, реакція нафталімідів калію (**XVIII**) з алкілбромідами проводилась в киплячому ДМФА [35] або безпосереднім нагріванням реагентів в запаяних трубках [36].



X = H (**XVIIIa**), Cl (**XVIIIб**), Br (**XVIIIв**)

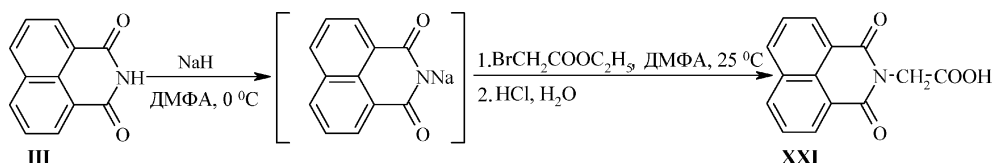
X = H, Cl, Br: R = CH₃ - C₁₂H₂₅

При кип'ятінні нафталімиду (**III**) з дибромоалканами в ацетоні в присутності карбонату калію були отримані відповідні N-бромоалкілнафталімідиди (**XXa-д**) [37].

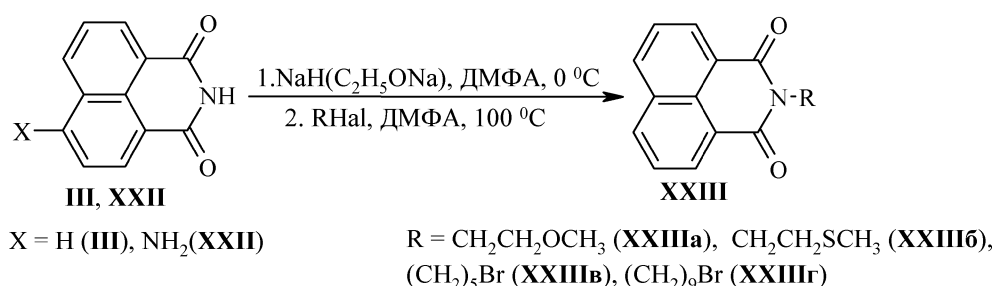


n = 1(**XXa**), 2(**XXб**), 3(**XXв**), 6(**XXг**), 8(**XXд**)

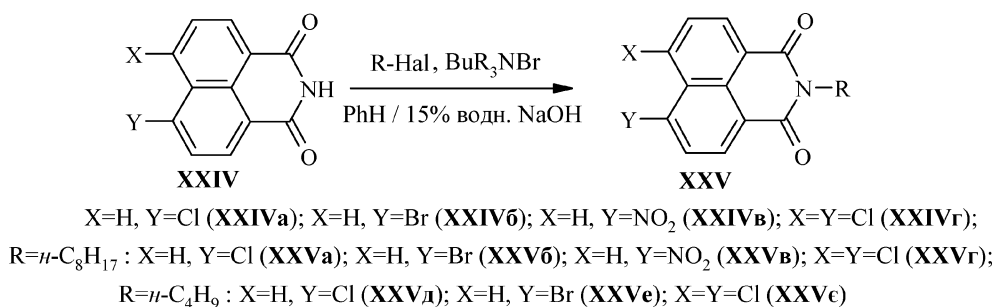
Перемішуванням суспензії нафталімиду (**III**) і гідриду натрію в ДМФА при 0°C, наступному додаванні до суміші етилбромоацетату і проведенні реакції при кімнатній температурі був синтезований N-карбоетоксиметилнафталімід з виходом 98% [38]. Подальша обробка цього продукту соляною кислотою призвела до одержання N-карбоксиметилнафталімиду (**XXI**).



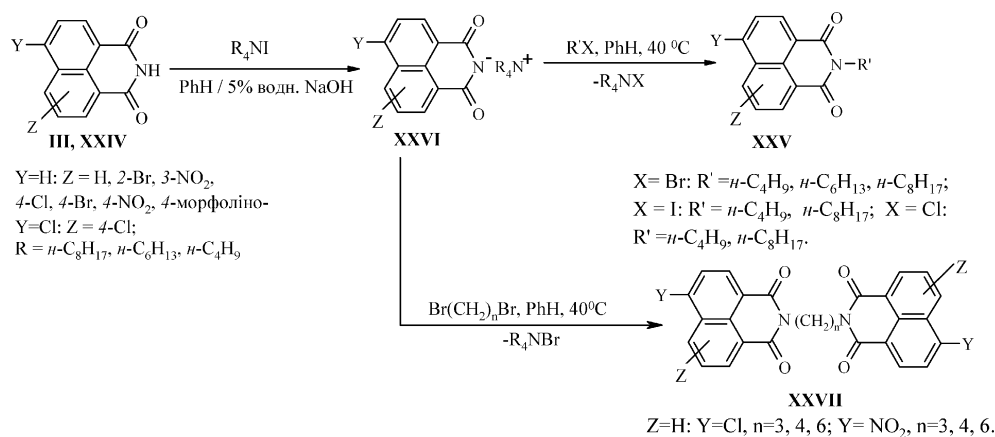
Додаванням до розчину незамішеного (III) або 4-амінонафталіміду (XXII) в ДМФА еквімолярної кількості етоксиду або гідриду натрію, обробкою суміші відповідним алкілгалогенідом і проведенням реакції при 100 °С були отримані відповідні N-заміщені іміди (XXIII) [39–41].



Авторами [42] показано, що галогено- і нітропохідні N-алкілнафталіміди (XXIV) можуть бути одержані з високими виходами алкілуванням відповідних нафталімідів (XXVa-г) в умовах міжфазного каталізу солями тетраалкіламонію.



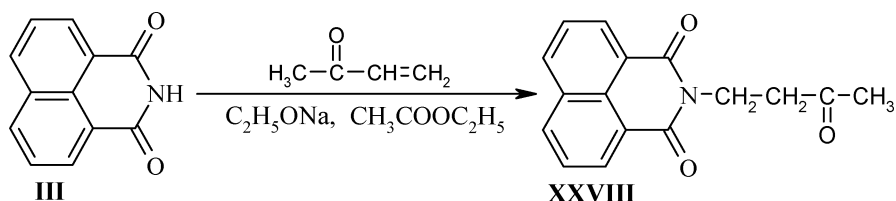
Ефективними нуклеофілами – донорами нафталімідного фрагменту в м'яких умовах виявилися тетраалкіламонійні солі нафталімідів (XXVI), які завдяки високій стійкості імідного циклу в водному лужному середовищі були отримані шляхом обміну аніонів і екстракції цільової солі в органічну фазу з виходами 93–98 %. Взаємодія сполук (XXVI) з алкілюючими агентами проходить за 25-45 хв з майже кількісними виходами N-алкілнафталімідів (XXV) та біс-нафталімідів (XXVII) [43].



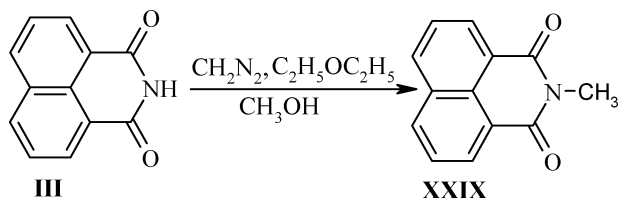
Автори [44] при синтезі N-(2-вінілоксиетил)нафталіміду і N-(2-вініл-оксигексил)нафталіміду з нафталіміду калію і відповідних хлороалкілвінільних етерів в якості каталізатору використовували дибензо-18-краун-6.

В роботі [45] повідомляється про ефективне N-арилування нафталіміду арилборними етерами в хлористому метилені в присутності ацетату купруму (II) та триетиламіну. При співвідношенні імід:етер:ацетат:амін = 1:3:2:3 і кімнатній температурі вихід N-феніл- і N-n-нітрофенілнафталімідів складає 78 % і 43 % відповідно. Реакції проводились в атмосфері кисню і з використанням молекулярних сит (4E) для запобігання гідролізу борних етерів.

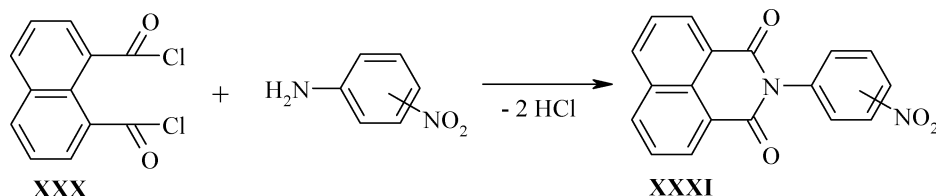
При нагріванні нафталіміду (III) з метилвінілкетонем в етилацетаті в присутності каталітичних кількостей етоксиду натрію був отриманий кетон (XXVIII), який містить N-нафталімідний фрагмент в β-положенні до карбонільної групи [46].



Метод отримання N-метилнафталіміду (XXIX) з використанням діазометану наведений в роботі [47]. Обробка розчину нафталіміду в метанолі етерним розчином діазометану при кімнатній температурі призвела до одержання продукту з виходом 85%.

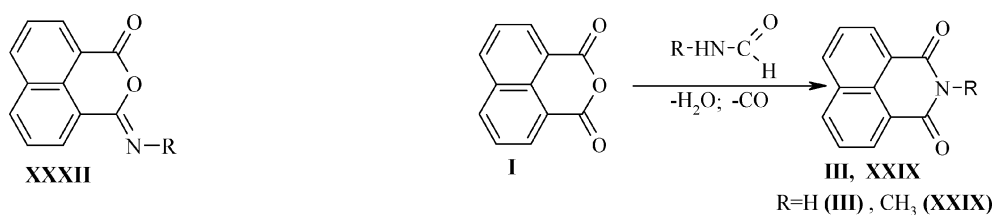


За даними роботи [48] конденсація 1,8-нафтоїлдихлориду (**XXX**) з *o*-, *m*-, *p*-нітроанілінами в бензолі призводить до утворення відповідних *N*-нітрофеніл-нафталімідів (**XXXI**).



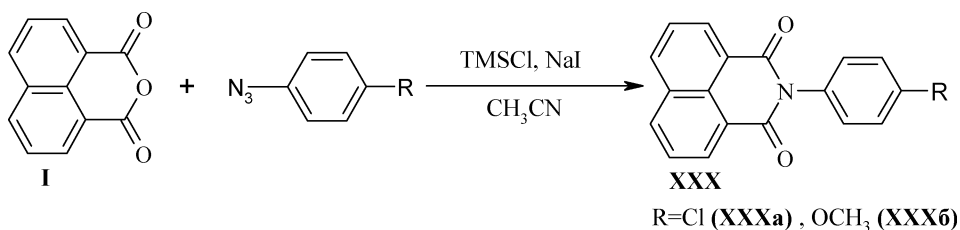
З метою в'яснення дійсної будови продуктів реакції, автори [49] відтворили експеримент роботи [48] і встановили, що в даних умовах відбувається утворення *N*-заміщених ізонафталімідів (**XXXII**), які стійкі до нагрівання та ізомеризуються в відповідні нафталіміди з кількісним виходом тільки під дією просторово утруднених вторинних амінів.

Реакція нафталенового ангідриду (**I**) з надлишком формаміду або *N*-метилформаміду при 120–180°C запропонована авторами [50] як простий і доступний метод синтезу нафталіміду (**III**) і *N*-метилнафталіміду (**XXIX**) відповідно.



Нафталімід та його 4-бромо- і 4-ацетамідопохідні можуть бути отримані з виходами 86–87% при мікрохвильовому опромінюванні суміші відповідного нафталенового ангідриду і формаміду на протязі 2 хв [51].

За даними роботи [52] *N*-фенілзаміщені нафталіміди (**XXXa,б**) можна отримати з відповідних ангідридів і азидів при кімнатній температурі з використанням в якості відновника системи (CH₃)₃SiCl : NaI.

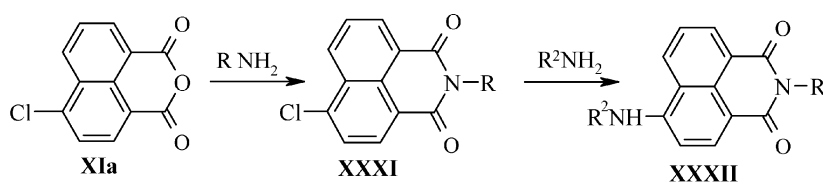


2. Нуклеофільне заміщення в галогено- та нітропохідних нафталіміду

В літературі описане використання реакцій ароматичного нуклеофільного заміщення для синтезу 4- і 4,5-*N*- та *O*-похідних нафталіміду. Показано, що при-

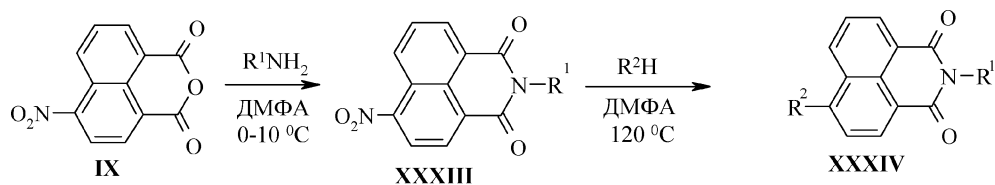
сутність в молекулі нафталіміду карбонільних груп в сумісності з такими типовими відхідними групами в реакціях S_NAg -типу, як нітрогрупа або галоген, буде забезпечувати достатню активацію субстрату [53-55]. При цьому можна чекати задовільних швидкостей процесу з сильними нуклеофілами, наприклад амінами або алкоксидами металів, що і знаходить підтвердження в літературних даних про реакції S_NAg на згаданих субстратах.

Автори [56, 57] синтезували 4-алкіламінопохідні N-заміщених нафталімідів (XXXIIa, б), проводячи аміноліз відповідних N-алкіл-4-хлоронафталімідів (XXXIa-в) первинними амінами в 2-метоксіетанолі або ДМФА. 4-Хлороіміди (XXXIa-в) були отримані ацилюванням аміну 4-хлоронафталевим ангідридом (XIa) в оцтовій кислоті або етанолі.



R=CH₃ (XXXIa), *m*-C₆H₄Cl (XXXIб), C₂H₅ (XXXIв); R²=(CH₂)₂OH (XXXIIa), (CH₂)₂NH₂ (XXXIIб)

Авторами [5] описаний синтез 4-алкіламіно- та 4-діалкіламіно-N-алкілзаміщених нафталімідів взаємодією 4-нітронафталенового ангідриду (IX) з первинними та вторинними амінами в ДМФА при 0-10 °С з наступним перетворенням в аміноіміди (XXXIVa-г) при підвищеній температурі. За дослідженнями авторів, реакційна здатність аліфатичних амінів в даних реакціях нуклеофільного заміщення зменшується при переході від первинних до вторинних амінів, тоді як реакції з ариламинами протікають набагато повільніше і потребують додаткової активації аміногрупи.

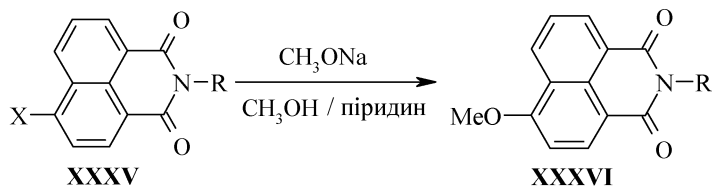


R¹= H (XXXIIIa) : R² = N(C₂H₅)₂ (XXXIVa), NH(CH₂)₂CH₃ (XXXIVб) ;

R¹ = (CH₂)₂CH₃ (XXXIIIб) : R² = N(C₂H₅)₂ (XXXIVв), NH(CH₂)₂CH₃ (XXXIVг)

Похідні нафталіміду, які містять подвійний зв'язок і таким чином можуть полімеризуватися, були отримані взаємодією відповідних N-заміщених 4-нітро- або 4-галогенонафталімідів з аліламіном в ДМФА чи 2-метоксіетанолі при кімнатній температурі [58, 59].

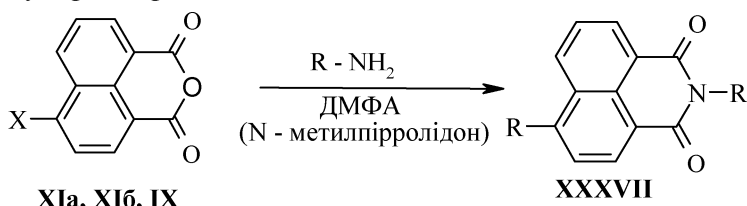
Авторами [60, 61] показана можливість метоксибромовання і метоксиденітрування похідних нафталіміду (XXXVa-г) при дії метоксиду натрію в безводному спирті в присутності піридину або CuSO₄·5H₂O.



X=Br: R=CH₃ (**XXXVa**), C₂H₅ (**XXXVб**) R=CH₃ (**XXXVIa**), C₂H₅ (**XXXVIб**)

X=NO₂: R=CH₃ (**XXXVв**), C₂H₅ (**XXXVг**)

В роботах [4, 62] повідомляється про синтез 4-N-алкіламінопохідних нафталіміду, виходячи із доступних хлоро-, бромо- і нітронафталевих ангідридів. При цьому при реакції первинних амінів з 4-хлоро- (**XIа**) або з 4-бромо-нафталевим (**XIб**) ангідридом в N-метилпірролідоні при 55-110 °С отримувались виключно N-алкіл-4-алкіламінонафталіміди (**XXXVII**). Використання в якості розчинника ДМФА, а в якості субстрату – 4-нітронафталевий ангідрид (**IX**) призводило до забруднення кінцевого N-алкіл-4-алкіламінонафталіміду незначними кількостями N-алкіл-4-нітронафталіміду і N-алкіл-4-диметиламінонафталіміду, тоді як при проведенні синтезу в етанолі реакція нуклеофільного заміщення в ароматичному ядрі не протікала зовсім.

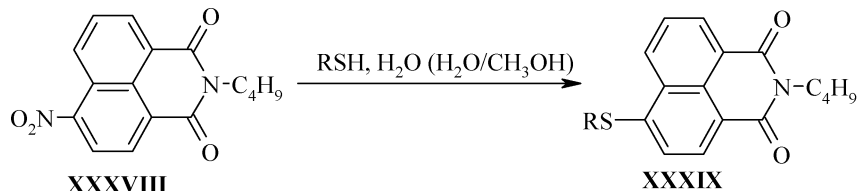


X=Cl (**XIа**), Br (**XIб**), NO₂ (**IX**)

R = (CH₂)_nCH₃, n = 1-9

Можливість проведення нуклеофільного заміщення в 4-галогено-NH-нафталімідах показана авторами [63, 64]. Взаємодією 4-бромонафталіміду з морфоліном або піперидином в 2-метоксіетанолі отримані відповідні 4-морфолініл- і 4-піперидинілнафталіміди, які можуть бути проалкіловані по імідному атому азоту.

4-Гептилтіа- (**XXXIXа**), 4-фенілтіа- (**XXXIXб**) і 4-(2-гідроксіетил)тіа- (**XXXIXв**) N-бутилнафталіміди одержані взаємодією N-бутил-4-нітронафталіміду (**XXXVIII**) з відповідними тіолами в водних та водно-метанольних розчинах [65]. В міцелях гексадецилтриметиламоній хлориду швидкість реакції збільшується в 1.4 і 20 разів для аліфатичних і ароматичних тіолів відповідно.



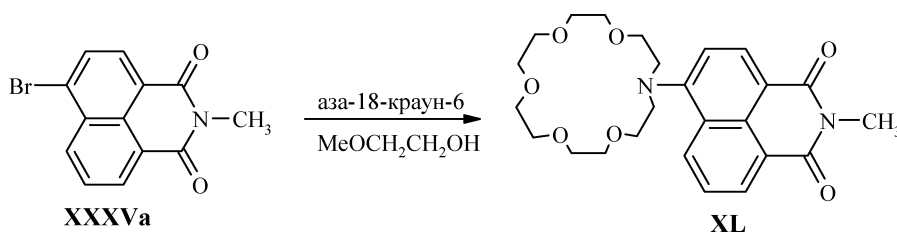
R=н-C₇H₁₅- (**XXXIXа**), Phe- (**XXXIXб**),
HO(CH₂)₂- (**XXXIXв**)

3. Використання похідних нафталіміду як аналітичних реагентів

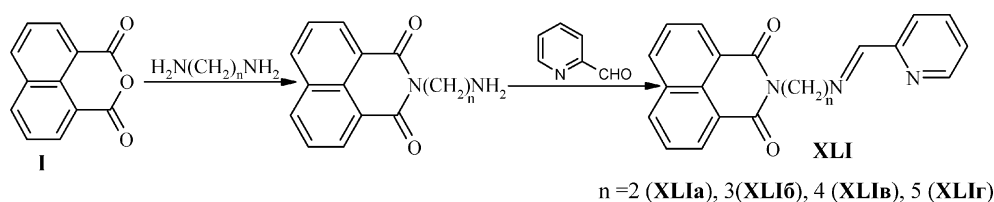
Однією із областей практичного застосування люмінофорів ряду нафталіміду є використання їх для флуориметричного визначення малих кількостей неорганічних та органічних сполук. В наш час ведеться інтенсивний пошук люмінофорів – похідних нафталіміду, які можуть з високою специфічністю зв'язувати певні іони.

Так, встановлено, що водні розчини солей 4-діалкіламінонафталевих кислот утворюють з катіонами срібла малорозчинні в воді осадки, що не флуоресцюють, тоді як з іншими катіонами такі осадки не утворюються. Це дозволяє визначати титриметрично з їх допомогою іони срібла в мідносрібних і кадмієвосрібних сплавах, срібних припоях, причому визначення можна проводити в мутних і забарвлених розчинах. Метод відрізняється точністю, доброю відтворюваністю і простотою визначення [66].

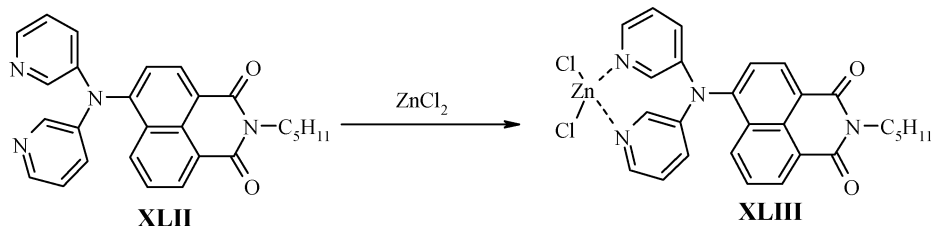
Авторами [6] був отриманий новий краун-етер (**XL**) з нафталімідним фрагментом, який має високу спорідненість до іонів Ca^{2+} і Ba^{2+} . При комплексоутворенні сполуки (**XL**) з даними іонами максимума смуг поглинання і люмінесценції зсуваються в короткохвильову область спектру на 150–200 нм.



Взаємодією нафталенового ангідриду (**I**) з діаміноалканами і наступною конденсацією утворених N-аміноалкілнафталімідів з піридин-2-карбальдегідом отримані основи Шиффа (**XLIIa-g**), які утворюють комплекси різного складу з катіонами перехідних металів, що приводить до збільшення інтенсивності флуоресценції (при взаємодії з Zn^{2+} і Cd^{2+}) або до її гасіння (при взаємодії з Cu^{2+} , Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+}) [67].



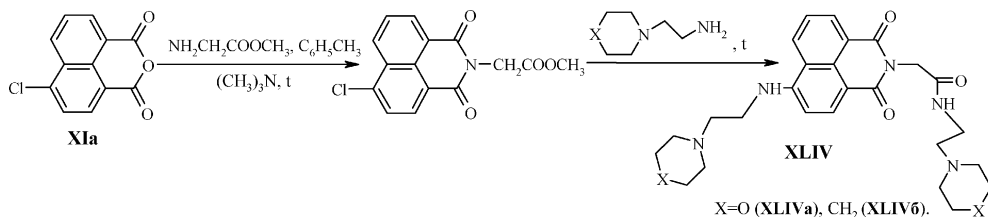
Взаємодія 4-(3,3'-дипіридиламіно)заміщеного нафталіміду (**XLII**) з катіоном Zn^{2+} приводить до утворення комплексу (**XLIII**), для якого в твердому стані спостерігається гіпсохромний зсув полоси флуоресценції на 55 нм, тоді як в розчині в спектрах флуоресценції комплексу не спостерігається змін [68].



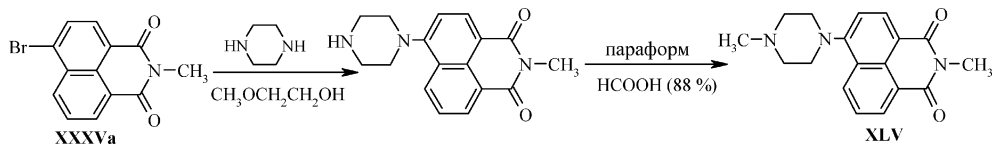
Останнім часом значна увага приділяється так званим флуоросенсорам PIET-типу, тобто молекулярним системам, які складаються з флуоресцентного фрагменту (флуорофору), іонофору – рецептору іонів і лінкери, що ковалентно зв'язані дані фрагменти без кон'югації між ними. Компоненти підбираються таким чином, що в відсутності іону чи молекули “гостя” фотоіндуковане внутрішньомолекулярне перенесення електрону (PIET - Photoinduced intramolecular electron transfer) від рецептора до флуорофора приводить до гасіння флуоресценції (так званий switch-off – стан). Однак, в присутності “гостя” неподілена електронна пара рецептора зв'язується з ним, що приводить до появи флуоресценції (switch-on – стан).

При створенні сенсорів PIET-типу на базі нафталімідного ядра як флуорофору для визначення іонів металів або рН середовища рецептор найчастіше містить третинну аміногрупу, неподілена електронна пара якої взаємодіє з катіоном [69, 70].

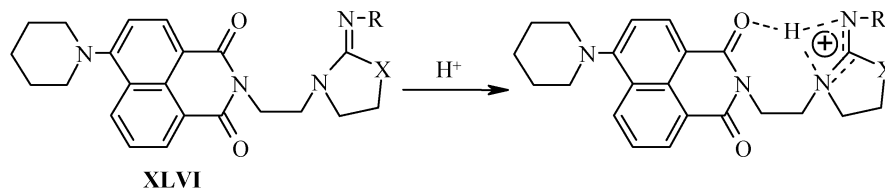
Так, автори роботи [71] пропонують використовувати сполуки (**XLIVa**) і (**XLIVб**) для флуорометричного визначення рН в фізіологічних середовищах:



Флуоресценція N-метил-4-(4-метилпіперазин-1-іл)-нафталіміду (**XLV**), отриманого нуклеофільним заміщенням атома бром у N-метил-4-бромонафталіміді (**XXXVa**) з наступним N-алкілюванням паральдегідом, в водно-метанольному розчині (4:1) зростає в 76.3 разів при зменшенні рН від 11 до 2.3 внаслідок протонування метилованої аміногрупи піперазину, і супроводжується гіпсхромним зсувом максимумів поглинання і флуоресценції біля 20 нм [72].



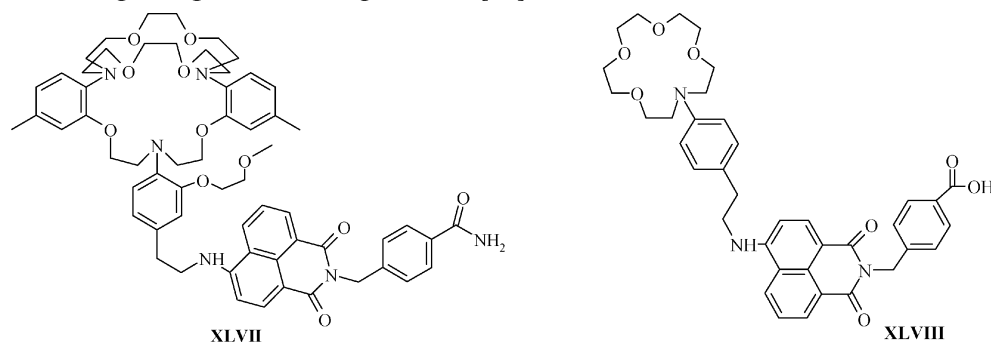
4-Піперидинозаміщені нафталіміди (**XLVIa-в**), які містять 2-імінооксалідиновий чи 2-імінотіазолідиновий фрагмент, з'єднаний з імідним атомом азоту етиленовим ланцюгом, внаслідок утворення водневих зв'язків із слабкими кислотами і гасіння внаслідок цього флуоресценції, можуть застосовуватись як рН сенсори в біологічних системах [73].



XLVI
 X=O: R=Ph (XLVIa), *o*-CF₃Ph (XLVIб);
 X=S: R=Ph (XLVIв)

Синтезований авторами [74] PIET-сенсор (XLVII), який флуоресцює в зеленій області спектру, пропонується для визначення з високою чутливістю і селективністю іонів калію в крові. В якості іонофору, здатного комплексувати з іоном калію, застосований криптанд, так як попередні дослідження з використанням в якості рецептору діаза-18-краун-6 не дали задовільних результатів.

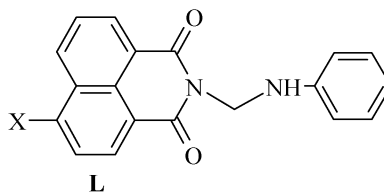
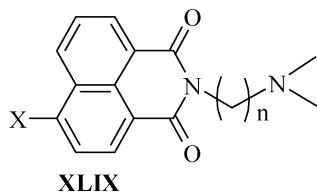
Сполука (XLVIII) показала себе як ефективний флуороіонофор для визначення іонів натрію в фізіологічних розчинах [75].



Актуальною проблемою залишається створення флуоресцентних сенсорів для визначення іонів перехідних і важких металів, так як вони гасять флуоресценцію і, крім того, сильно гідратовані в водних розчинах, що утрудняє їх детектування. Однак в літературі є дані про створення PIET-сенсорів з ядром 4-заміщеного нафталіміду, які флуоресцюють в присутності катіонів Co²⁺, Fe²⁺, Cu²⁺, Cr³⁺, Ni²⁺, Zn²⁺. Доведено, що при використанні в якості флуорофору 4-амінонафталіміду інтенсивність флуоресценції при додаванні зазначених катіонів змінюється мало, але при заміні сильнодонорної аміногрупи на слабодонорну метоксигрупу або електроноакцепторний атом хлору інтенсивність флуоресценції значно збільшується. Так, в присутності іонів Ni²⁺ інтенсивність флуоресценції в ацетонітрилі сполуки (XLIXa) зростає в 1.1 разів, тоді як сполуки (XLIXб) – в 27 разів, а сполуки (XLIXв) – в 380 разів. Зростання довжини лінкеру на одну метиленову групу приводить до зменшення інтенсивності в порівнянні з відповідним флуороіонофором з етиленовим лінкером (в присутності іонів Ni²⁺ спостерігається збільшення інтенсивності флуоресценції в 17 і 130 разів для сполук (XLIXг) і (XLIXд) відповідно) [76-78].

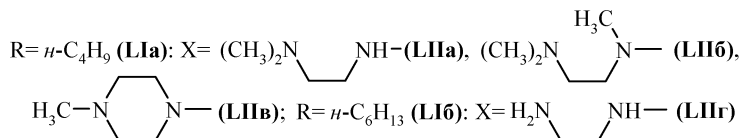
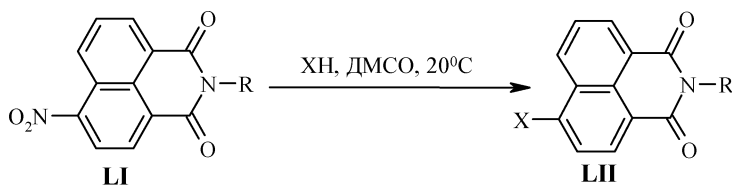
Сполука (Lб) виявилась ефективним сенсором на катіони Fe²⁺ і Zn²⁺ (інтенсивність флуоресценції зростає в 400 і 500 разів відповідно), в той час як

для 4-амінозаміщеного (**La**) інтенсивність флуоресценції для іонів відповідних металів зростає в 20 і 2 разів [79].



n=2: X=NH₂ (**XLIXa**), OCH₃ (**XLIXб**), Cl (**XLIXв**); X=NH₂ (**La**), OCH₃ (**Lб**)
n=3: X=OCH₃ (**XLIXг**), Cl (**XLIXд**)

Інтенсивність флуоресценції сполук (**LIIa-в**), отриманих взаємодією N-бутил- та N-гексил-4-нітронафталевих ангідридів з відповідними амінами при кімнатній температурі, зростає в 25-100 разів при комплексоутворенні з іонами Fe³⁺, Cr³⁺, Cu²⁺, Pb²⁺ [80]. N-Гексил-4-(2-аміноетиламіно)нафталімід (**LIIг**), який автори роботи [81] пропонують використовувати для визначення іону Cu²⁺, є прикладом флуороіонофору, в якому рецептором виступає первинна аміногрупа.

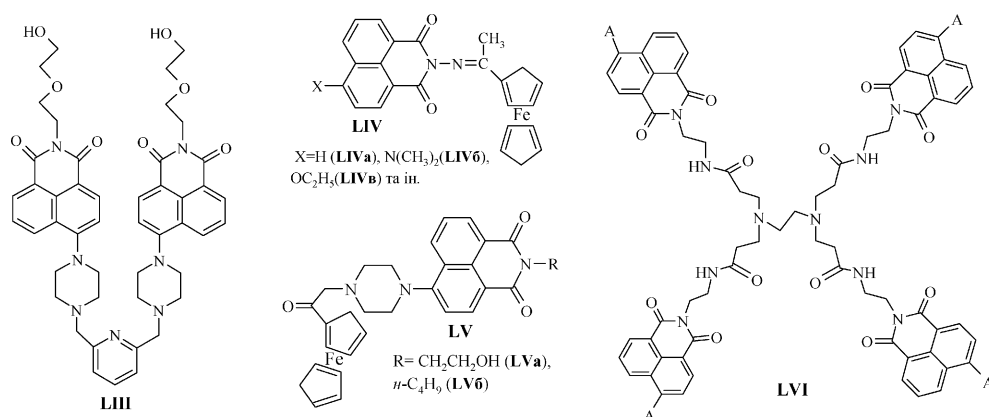


Авторами роботи [82] був синтезований водорозчинний хемосенсор (**LIII**), який складається з двох амінонафталімідних флуорофорів і 2,6-біс(амінометил)піридину як рецептору. Сполука (**LIII**) може перебувати в V-подібній конформації і здатна таким чином селективно зв'язуватися з іонами металів, а атоми азоту 2,6-біс(амінометил)піридину відповідають за взаємодію з іонами і за гасіння флуоресценції в їх відсутності. Проведені вимірювання інтенсивності флуоресценції речовини (**LIII**) при додаванні ряду катіонів важких металів показали, що вона є високоселективним і чутливим сенсором по відношенню до іону Hg²⁺ в водному розчині з нейтральним буфером.

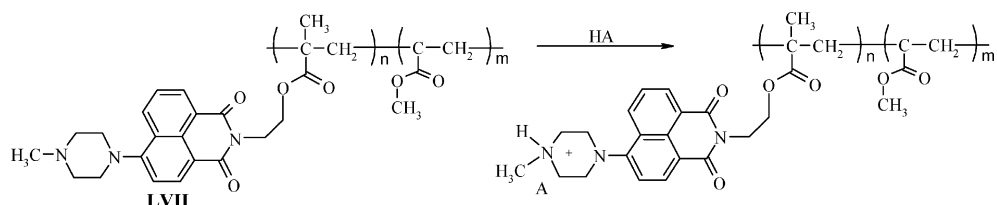
В роботах [83-85] пропонується застосовувати ферроцен-нафталімідні барвники (**LIVa-в**, **LIVa,б**) в якості сенсорів для протонів і речовин-окисників. При окисленні ферроценового фрагменту або протонуванні алкіламіногрупи інтенсивність флуоресценції сполук (**LIVa-в**, **LIVa,б**) зростає в 20-50 разів внаслідок вимикання PIET.

Автори [86-88] синтезували ряд поліамідоамінних дендримерів з ядрами 4-N-заміщеного нафталіміду на периферії молекули. Сполука (**LVI**), яка містить ядра (N,N-диметил)етиламінонафталіміду пропонується для використання в якості сенсору PIET-типу для протонів і іонів перехідних металів в органічних

розчинниках [89]. Протонування аміногруп центральної частини молекули і диметиламіногруп в 4-заміщених фрагментах нафталіміду збільшує інтенсивність флуоресценції в 5.8 разів, а при додаванні іонів Cu^{2+} (до концентрації, в 100 разів більшої від концентрації дендримеру) – в 4.3 рази.

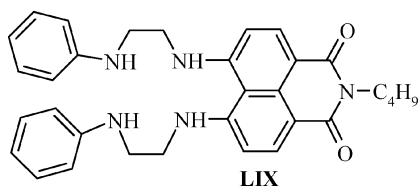
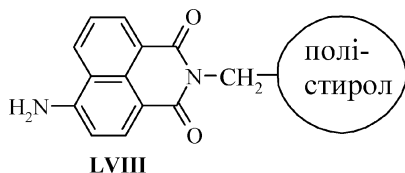


Взаємодією N-(2-гідроксіетил)-4-(4-метилпіперазин-1-іл)нафталіміду з хлорангідридом метакрилової кислоти і подальшою полімеризацією одержаного естеру з метилметакрилатом авторами [90] був отриманий кополімер (**LVII**), інтенсивність флуоресценції якого при протонуванні третинної аміногрупи зростає в 2 рази в твердому стані і більш ніж в 10 разів в розчині ТГФ.

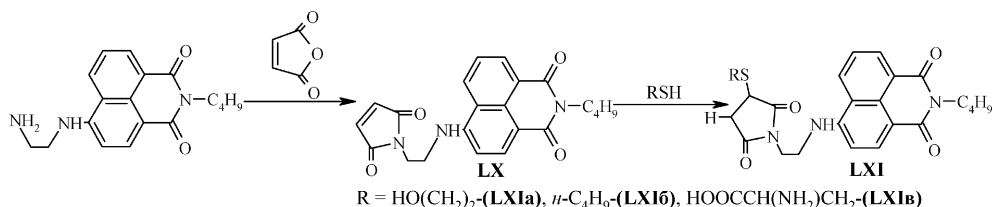


Емульсійна кополімеризація стиролу з 4-аміно-N-вінілнафталімідом в еквімолярному співвідношенні призвела до отримання полімерних монодисперсних мікросфер структури (**LVIII**) з діаметром 70 нм, які можуть використовуватися як флуоросенсори для Cu^{2+} внаслідок взаємодії даного іону з аміногрупою в 4-му положенні нафталімідного фрагменту, що приводить до гасіння флуоресценції полімеру [91].

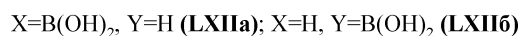
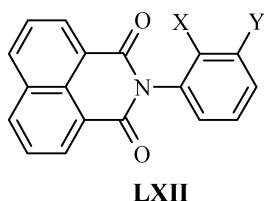
Іонактивних похідних 4,5-дизаміщених нафталімідів відомо мало, що зв'язано перш за все з меншою доступністю вихідних 4,5-дигалогено- та 4,5-динітроннафталевих ангідридів та їх низькою розчинністю в органічних розчинниках. Однак авторам [92] вдалося синтезувати N-бутил-4,5-ди [2-(феніламіно)етиламіно]-нафталімід (**LIX**), використовуючи в якості прекурсор 4-бромо-5-нітроннафталевий ангідрид. Сполука (**LIX**) є колориметричним та флуоресцентним хемосенсором на іон Cu^{2+} . В присутності даного іону колір етанольно-водного розчину (**LIX**) змінюється з жовтуватого до рожевого, і супроводжується зміною кольору флуоресценції – з зеленого до червоного.



В літературі є дані про створення сенсорів на базі нафталімідного ядра не тільки для катіонів металів, але і для молекул органічних речовин. Так, отриманий в роботі [93] 4-заміщений N-бутилнафталімід (**LX**) флуоресціює дуже слабо, що на думку авторів є результатом PIET із НВМО флуорофору після його збудження на НВМО електронodefіцитного подвійного зв'язку maleїнімідного фрагменту. Однак при додаванні до водно-метанольного розчину сполуки (**LX**) тіолів проходить реакція приєднання за Міхаелем, що приводить до значного зростання інтенсивності флуоресценції одержаних сполук (**LXIa-в**). Тому речовина (**LX**) може бути використана в якості сенсору для тіолів.

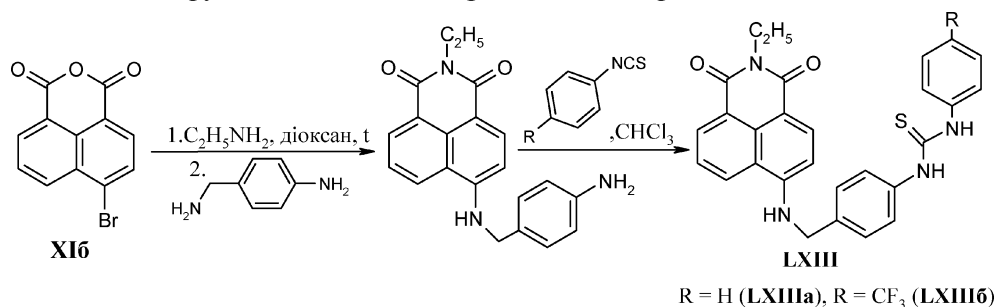


Автори [94] повідомляють про здатність N-фенілнафталімідних структур, які містять в орто- або мета-положенні N-фенільної групи залишок борної кислоти (**LXIIa,б**) виступати в якості сенсорів для моносахаридів. В присутності сахаридів відбувається гасіння флуоресценції сполук (**LXIIa,б**) внаслідок утворення аніонної форми залишку борної кислоти (RB(OH)₃⁻), що в свою чергу викликає PIET.

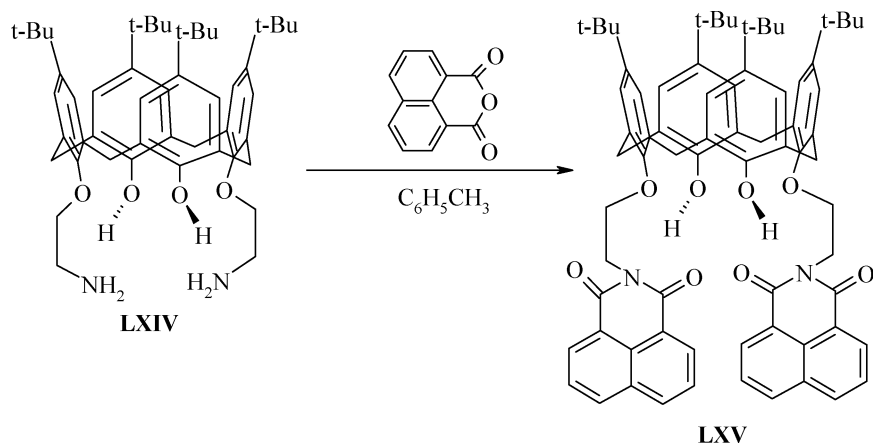


Даних про флуороіонофори, здатних взаємодіяти з аніонами, змінюючи при цьому свої спектрально-люмінесцентні властивості, в літературі мало. Так, описаний синтез двох сенсорів для аніонів (**LXIIIa,б**), які в якості рецептора містять фрагмент заміщеної тіосечовини [95, 96]. На відміну від PIET-сенсорів для визначення катіонів металів, інтенсивність флуоресценції даних сполук при додаванні аніонів F⁻, CH₃COO⁻ і H₂PO₄⁻ (в співвідношенні до сенсору 1:1) не зростає, а зменшується майже до повного гасіння. Автори пояснюють це утворенням комплексу між аніоном і рецептором за допомогою водневих зв'язків і збільшенні внаслідок цього відновлювального потенціалу рецептору, що приводить до гасіння флуоресценції внаслідок PIET. Було також відмічено, що при додаванні 2-2.5 еквівалентів F⁻ до розчину речовин (**LXIIIa,б**) в ДМСО,

колір розчину змінювався від жовтого до пурпурного, що дозволяє використовувати дані сенсори як флуоресцентні і колориметричні при визначенні різних концентрацій аніонів F^- . На простіших нафталімідних системах (4-N-бутиламіно-N-етилнафталіміді і N-бутил-4-N-бутиламінонафталіміді) показано, що зміна спектрів поглинання таких сполук в присутності F^- обумовлена депротонуванням N-алкіламіногрупи в положенні 4 нафталімідного ядра.



Ацилюванням речовини (LXIV) нафталевим ангідридом автори роботи [97] одержали калікс-арен (LXV), модифікований нафталімідними ядрами.



Речовина (LXV) є потенціальним сенсором для численних органічних і неорганічних сполук, так як може формувати з ними водневі зв'язки і змінювати внаслідок цього свої спектральні характеристики.

Література

1. Дашевский М. М. Аценафтен. М.: Химия, 1966. — 460 с.
2. Каршин А. П., Кустол Д. М. К вопросу о синтезе нафталымиды и его производных // Журн. общ. химии. — 1958. — Т. 28, вып. 3. — С. 692–695.
3. Анікін В. Ф., Курряян Д. Г. Особенности аминолита 4,5-дихлоронафталенового ангидрида первичными аминсоединениями // Журн. орг. химии. — 2000. — Т. 36, вып. 11. — С. 1720–1726.
4. The UV-Visible Absorption and Fluorescence of some Substituted 1,8-Naphthalimides and Naphthalic Anhydrides / M. S. Alexiou, V. Tychorpoulson, S. Ghorbanian, J. Tyman, R. G. Brown, P. I. Brittain // J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2. — 1990. — N 5. — P. 837–842.

5. Alexiou M., Tuman J., Wilson I. Nucleophilic displacement of the nitro group in 2- and 4-nitronaphthalic-1,8-anhydrides and their derivatives // *Tetrahedron Lett.* — 1981. — Vol. 22, N 24. — P. 2303–2306.
6. Cosnard F., Wintgens V. A New Fluoroionophore Derived from 4-Amino-N-Methyl-1,8-Naphthalimide // *Tetrahedron Lett.* — 1998. — Vol. 39. — P. 2751–2754.
7. Kim W. S., Oh D. H., Seo K. H. Synthesis and spectral properties of poly(2-1,8-naphthalimidoethylmethacrylate) // *Polymer commun.* — 1988. — Vol. 27. — P. 108–109.
8. Proton-induced fluorescence switching in novel naphthalimide-dansylamide dyads / S. Abad, M. Kluciar, M. A. Miranda, U. Pischel // *J. Org. Chem.* — 2005. — Vol. 70, N 25. — P. 10565–10568.
9. Arenedicarboximide building blocks for fluorescent photoinduced electron transfer pH sensors applicable with different media and communication wavelengths / Daffy I. M., de Silva A. P., Gunaratne H. Q. N., Huber C., Lynch P. I. M., Werner T., Wolfbeis O. S. // *Chem. Eur. J.* — 1988. — Vol. 4, N 9. — P. 1810–1815.
10. 4-Alkylamino-3-bromo-N-alkyl-1,8-naphthalimides: new photochemically activatable antiviral compounds / S.-C. Chang, B. J. Archer, R. E. Utecht, D. E. Lewis // *Bioorg. Med. Chem. Lett.* — 1993. — Vol. 3, N 4. — P. 555–556.
11. A Substituent Constant Analysis of the Interaction of Substituted Naphthalen Monoimides with DNA / S. Yen, N. Yang, D. W. Boykin, W. D. Wilson // *J. Med. Chem.* — 1984. — Vol. 27, N 12. — P. 1677–1682.
12. A novel 1,8-naphthalimide probe: synthesis and interactions with nucleic acid and its precursor / Li H.-T., Z.-Q. Jiang, J. Zheng, X. Wang, Y. Pan, F. Wang, S.-Q. Yu // *Res. Chem. Intermed.* — 2006. — Vol. 32, N 1. — P. 43–57.
13. Le Pape A., Marechal E. Chimie Macromoleculaire. - Synthese de substances macromoleculaires renfermant des motifs monomeres derives de colorants. Synthese de corants copolycondensables derives des anhydrides bromo-4 et amino-4-naphthaliques // *C. R. Acad. Sci. Paris (serie C)*. — 1977. — T. 284. — P. 561–564.
14. Philipova T. Synthesis and Application of Fluorescent Dyes on Basis of 1,8-Naphthalic Carboximides // *J. Prakt. Chem.* — 1994. — Vol. 336. — P. 587–590.
15. Grabtchev I., Konstantinova T., Guitonneau S. Photochemistry of some 1,8-naphthalic anhydride derivatives // *Dyes Pigm.* — 1997. — Vol. 35, N 4. — P. 361–366.
16. Saha S., Samanta A. Influence of the Structure of the Amino Group and Polarity of the Medium on the Photophysical Behavior of 4-Amino-1,8-naphthalimide Derivatives // *J. Phys. Chem.* — 2002. — Vol. 106, N 18. — P. 4763–4771.
17. Wang Y., Chang C.-P., Tian H. Synthesis and luminescence properties of triad compounds with a disulfide bridge // *Dyes Pigm.* — 2002. — Vol. 54, N 3. — P. 265–274.
18. Xu T., Su J., Chen K., Tian H. Synthesis of bis- and tris-1,8-naphthalimides bridged by N-N bonds // *Heterocycl. Commun.* — 1999. — Vol. 5, N 1. — P. 31–36.
19. Synthesis and luminescent properties of some novel naphthalimide dimers / Q.-C. Wang, J. Ren, D.-H. Qu, X.-L. Zhao, K. Chen, H. Tian, P. Erk // *Dyes Pigm.* — 2003. — Vol. 59, N 1. — P. 143–152.
20. Synthesis, biological evaluation and DNA binding properties of novel mono and bisnaphthalimides / M. F. Brana, M. Cacho, A. Ramos, M. T. Dominguez, J. M. Pozuelo, C. Abradelo, M. F. Rey-Stolle, M. Yuste, C. Carrasco, C. Bailly // *Org. Biomol. Chem.* — 2003. — Vol. 1. — P. 648–652.
21. Benzo[thioxanthene] dyes as fluorescent label for DNA hybridization: synthesis and application / P. Mao, X. Qian, H. Zhang, W. Yao // *Dyes Pigm.* — 2004. — Vol. 60, N 1. — P. 9–16.
22. Zee-Cheng R. K., Cheng C. C. N-(Aminoalkyl)imide antineoplastic agents. Synthesis and biological activity // *J. Med. Chem.* — 1985. — Vol. 28, N 9. — P. 143–152.
23. Hayes B., Gupta S., Chang S.-C. Photochemically activated antiviral halogenated 1,8-naphthalimides: synthesis of N,N'-bis-{2-[(5-bromo-2-[1-14C]hexyl-1H-benz[de]isoquinolin-1,3(2H)-dion-6-yl)amino]ethyl}-hexanediamide // *Journal of labelled compounds and radiopharmaceuticals.* — 1996. — Vol. 38, N 7. — P. 607–612.
24. Zheng H. B., Wang Z. Y. Synthesis and Characterization of Poly(ether naphthalimide)s // *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* — 1999. — Vol. 37. — P. 3227–3231.
25. Кулик В. Г. Синтез некоторых амидов и имидов нафталевой кислоты // *Укр. хим. журн.* — 1963. — Т. 29, вып. 5. — С. 521–523.
26. El-Naggar A. M., Zaher M. R., Salem A. A. Synthesis of Biologically Active 3-Bromo-1:8-Naphthalylamino Acid and Dipeptide Derivatives // *Egypt. J. Chem.* — 1982. — Vol. 25, N. 5. — P. 445–451.
27. El-Naggar A. M., Zaher M. R., Salem A. A. Synthesis of Biological Activity of Some New 4-Bromo-1,8-Naphthaloylamino Acids & Dipeptide Derivatives // *Indian J. Chem.* — 1982. — Vol. 21B, N. 12. — P. 1106–1109.

28. *El-Naggar A. M., Ismail I. M., Abd El-Azim F. M.* Synthesis of some 1:8-Naphthalylamino-acids and Dipeptide Derivatives // *Egypt. J. Chem.* — 1981. — Vol. 24, N 2. — P. 127–130.
29. *Qian X., Zhu Z., Chen K.* The Synthesis, Application and Prediction of Stokes Shift in Fluorescent Dyes Derived from 1,8-Naphthalic Anhydride // *Dyes Pigm.* — 1989. — Vol. 11, N 1. — P. 13–20.
30. Синтезы на основе диметилпиразолов. 8. Взаимодействие 3,4- и 4,5-диаминопиразолов с 4-нитро-нафталевым ангидридом / В. П. Перевалов, Л. И. Барышненкова, М. А. Андреева, Б. И. Степанов // *Химия гетероцикл. соединений.* — 1985. — N 8. — С. 1090–1094.
31. *Utsugi K., Takano S.* Luminescent Properties of Doped Organic EL-Diodes Using Naphthalimide Derivative // *J. Electrochem. Soc.* — 1992. — Vol. 139, N 12. — P. 3610–3615.
32. Луговский А. П., Рачкевич В. С., Эрдман М. В. Синтез 4-алкиламинонафталимидов и изучение их люминесцентных и ориентационных свойств в жидкокристаллической матрице. // *Журн. орг. химии.* — 1988. — Т. 24, вып. 3. — С. 625–628.
33. Synthesis and luminescent properties of some novel naphthalimide dimers / Q.-C. Wang, J. Ren, D.-H. Qu, X.-L. Zhao, K. Chen, H. Tian, P. Erk // *Dyes Pigm.* — 2003. — Vol. 59. — P. 143–152.
34. Sulfonated Poly(arylene-co-naphthalimide)s Synthesized by Copolymerization of Primarily Sulfonated Monomer and Fluorinated Naphthalimide Dichlorides as Novel Polymers for Proton Exchange Membranes / Z. Qiu, S. Wu, Z. Li, S. Zhang, W. Xing, C. Liu // *Macromolecules.* — 2006. — Vol. 39, N 19. — P. 6425–6432.
35. *Devereux M. A., Donahoe B.* N-Substituted Imides. II. Potassium Naphthalimide as a Reagent for the Identification of Alkyl Halides // *J. Org. Chem.* — 1960. — Vol. 25, N 3. — P. 457–458.
36. *Каришин А. П., Баклан В. Ф.* N-алкильные производные нафталимида и галоиднафталимидов // *Журн. общ. химии.* — 1959. — Т. 29, N 9. — С. 3048–3050.
37. *Kamal A., Reddy N., Reddy S. K.* Design and synthesis of C-8 linked pyrrolobenzodiazepine–naphthalimide hybrids as anti-tumour agents // *Bioorg. Med. Chem. Lett.* — 2002. — Vol. 12, N 15. — P. 1933–1935.
38. *Takahashi Y., Miyashi T., Yoon U. C.* Mechanistic Studies of the Azomethine Ylide-Forming Photoreactions of N-(Silylmethyl)phthalimides and N-Phthaloylglycine // *J. Am. Chem. Soc.* — 1999. — Vol. 121, N 16. — P. 3926–3932.
39. *Yoon U. C., Kim D. U., Lee C. W.* Novel and efficient azomethine ylide forming photoreactions of N-(Silylmethyl)phthalimides and related acid and alcohol derivatives // *J. Am. Chem. Soc.* — 1995. — Vol. 117, N 10. — P. 2698–2710.
40. Fluorescent markers for hypoxic cells: a study of nitroaromatic compounds, with fluorescent heterocyclic side chains, that undergo bioreductive binding / R. J. Hodgkiss, G. W. Jones, A. Long, R. W. Middleton, J. Parrick, M. R. Stratford, P. Wardman, G. D. Wilson // *J. Med. Chem.* — 1991. — Vol. 34, N 7. — P. 2268–2274.
41. Hypolipidemic activity of cyclic imido alkyl ethers, thioethers, sulfoxides, and sulfones / J. M. Jr. Chapman, J. W. Sr. Sowell, G. Abdalla, I. H. Hall, O. T. Wong // *J. Pharm. Sci.* — 1989. — Vol. 78, N 11. — P. 903–909.
42. *Аникин В. Ф., Курьян Д. Г.* Алкилирование 4- и 4,5-замещенных нафталимидов в условиях межфазного катализа // *Вісник Одеського національного університету. Сер. Хімія.* — 2003. — Т. 8, вип. 4. — С. 235–242.
43. *Аникин В. Ф., Федько Н. Ф.* Тетраалкиламонийные соли нафтимида, его галоген- и нитропроизводных // *Журн. прикл. химии.* — 2006. — Т. 79, вып. 3. — С. 419–423.
44. *Du F.-S., Zhou Y., Li Z.-C., Li F.-M.* Vinyl Monomers Bearing Chromophore Moieties and their Polymers. XII. Synthesis and Fluorescence Behavior of Vinyloxy Monomers Having 1,8-naphthalimide Moiety with Different Spacer Lengths and their Polymers // *Polym. Adv. Technol.* — 2000. — Vol. 11. — P. 798–804.
45. *Chernick E. T., Ahrens M. J., Scheidt K. A.* Copper-promoted N-arylations of cyclic imides within six-membered rings: a facile route to arylene-based organic materials // *J. Org. Chem.* — 2005. — Vol. 70, N 4. — P. 1486–1489.
46. *Hall I. H., Chapman J. M. Jr., Cocolas G. H.* Effects of imide analogs on enzymes required for cholesterol and fatty acid synthesis // *J. Pharm. Sci.* — 1981. — Vol. 70, N 3. — P. 326–328.
47. *Gompper R.* Über den Verlauf der Methylierung von Carbonsäureamiden mit Diazomethan // *Chem. Ber.* — 1960. — Vol. 93, N 187. — P. 198–209.
48. *Хотинский Е. С., Мацкевич Р. М.* Синтез аминофенилимидов нафталевой кислоты // *Труды научно-исследовательского института химии и химического факультета Харьковского государственного университета.* — 1951. — Т. 9. — С. 53–57.
49. *Ганин Э. В., Макаров В. Ф., Никитин В. И.* N-замещенные изонафталимиды. Особенности образования и взаимодействия с аминами // *Журн. орг. химии.* — 1985. — Т. 21, вып. 11. — С. 2415–2423.

50. Schindlbauer H. Zur reaktion von Carbonsaureanhydriden mit Formamid und N-methylformamid // Monatsh. Chem. — 1973. — Vol. 104. — P. 848–853.
51. Peng Y., Song G., Qian X. Imidation of cyclic carboxylic anhydrides under microwave irradiation // Synthetic Commun. — 2001. — Vol. 31, N 12. — P. 1927–1931.
52. Efficient one-pot synthesis of N-substituted phthalimides/naphthalimides from azides and anhydrides by iodotrimethylsilane / A. Kamal, E. Laxman, N. Laxman, N. V. Rao // Tetrahedron Lett. — 1998. — Vol. 39. — P. 8733–8734.
53. Марч Дж. Органическая химия: В 4 т. — М.: Мир, 1987. — Т. 3. — 459 с.
54. Штейнгарц В. Д. Ароматическое нуклеофильное замещение // Соросовский образовательный журнал. — 1996. — № 8. — С. 51–61.
55. Alexiou M. S., Tuman J. H. P. The synthesis of alkylamino-N-alkylnaphthalic-1,8-imides from 2- and 4-nitronaphthalic anhydrides by nitro group displacement // J. Chem. Research (S). — 2000. — P. 206–210.
56. Xuhong Q., Zhonghua Z., Kongchang C. The Synthesis, Application and Prediction of Stokes Shift of Fluorescent Dyes Derived from 1,8-Naphthalic Anhydride // Dyes Pigm. — 1989. — Vol. 11, N 1. — P. 13–20.
57. Banthia S., Samanta A. Influence of structure on the unusual spectral behavior of 4-dialkylamino-1,8-naphthalimide // Chem. Lett. — 2005. — Vol. 34, N 5. — P. 722–723.
58. Bojinov V., Konstantinova T. Synthesis of polymerizable 1,8-naphthalimide dyes containing hindered amine fragment // Dyes Pigm. — 2002. — Vol. 54, N 3. — P. 239–245.
59. Bojinov V., Grabchev I. Synthesis of new polymerizable 1,8-naphthalimide dyes containing a 2-hydroxyphenylbenzotriazole fragment // Dyes Pigm. — 2003. — Vol. 59, N 3. — P. 277–283.
60. Jankowski Z., Stolarski R., Celnik K. Synthesis and Properties of Some 9,10-Dihydro-7H-Imidazo[1,2-b]Benz[d,e]Isoquinolin-7-one Derivatives. // Dyes Pigm. — 1983. — Vol. 5, N 4. — P. 311–317.
61. Protein crosslinking by 1,8-naphthalimides: influence of the 4-substituent / R. J. Woods, J. Zhang, C. R. Green, R. R. Kane // Arcivoc. — 2003. — Vol. 13. — P. 109–113.
62. Banthia S., Sankar M., Samanta A. Photophysical and transition metal ion signaling properties of some 4-amino-1,8-naphthalimide derivatives // Res. Chem. Intermed. — 2005. — Vol. 31, N 1–3. — P. 25–38.
63. Synthesis and fluorescence properties of novel co-facial folded naphthalimide dimers / J. Ren, X.-L. Zhao, Q.-C. Wang, C.-P. Ku, D.-H. Qu, C.-P. Chang, H. Tian // Dyes Pigm. — 2005. — Vol. 64, N 2. — P. 179–186.
64. Highly Fluorescent Contrast for Rewritable Optical Storage Based on Photochromic Bisthiethylene-Bridged Naphthalimide Dimer / G. Jiang, S. Wang, W. Yuan, L. Jiang, Y. Song, H. Tian, D. Zhu // Chem. Mater. — 2006. — Vol. 18, N 2. — P. 235–237.
65. Rate-limiting step and micellar catalysis of the non-classical nitro group nucleophilic substitution by thiols in 4-nitro-N-n-butyl-1,8-naphthalimide / E. R. Triboni, M. J. Politi, I. M. Cuccovia, H. Chaimovich, P. B. Filho // J. Phys. Org. Chem. — 2003. — Vol. 16. — P. 1–10.
66. Шевченко Э. А., Дистанов В. Б., Бланк А. Б. Люминесцентно-титриметрическое определение серебра с солями 4-диалкиламинонафталевых кислот // Заводск. лаборатория. — 1984. — Т. 50, № 6. — С. 5–6.
67. Excimer emission induced by metal ion coordination in 1,8-naphthalimide-tethered iminopyridine ligands / M. Licchelli, A. O. Biroli, A. Poggi, D. Sacchi, C. Sangermani, M. Zema // Dalton Trans. — 2003. — P. 4537–4545.
68. Du P., Li C., Li S. F., Tian H. Novel luminescent metal complexes // Synthetic Metals. — 2003. — Vol. 137, N 1–3. — P. 1131–1132.
69. de Silva A. P., Rice T. E. A small supramolecular system which emulates the unidirectional, path-selective photoinduced electron transfer (PET) of the bacterial photosynthetic reaction centre (PRC) // Chem. Commun. — 1999. — P. 163–164.
70. Bissell R.A.; de Silva A.P.; Gunaratne H.Q.N. Fluorescent PET Sensors // Top. Curr. Chem. — 1993. — Vol. 168. — P. 224–264.
71. Towards the development of controllable and reversible 'on-off' luminescence switching in soft-matter; synthesis and spectroscopic investigation of 1,8-naphthalimide-based PET (photoinduced electron transfer) chemosensors for pH in water-permeable hydrogels / T. Gunnlaugsson, C. P. McCoy, R. J. Morrow, C. Phelan, F. Stomeo // Arcivoc. — 2003. — P. 216–228.
72. Luminescent properties and photo-induced electron transfer of naphthalimides with piperazine substituent / J. Gan, K. Chen, C.-P. Chang, H. Tian // Dyes Pigm. — 2003. — Vol. 57, N 1. — P. 21–28.
73. Novel fluorescent pH sensors based on intramolecular hydrogen bonding ability of naphthalimide / D. Cui, X. Qian, F. Liu, R. Zhang // Org. Lett. — 2004. — Vol. 6, N 16. — P. 2757–2760.

74. *A Fluorescent sensor with high selectivity and sensitivity for potassium in water* / H. He, M. A. Mortellaro, M. J. P. Leiner, R. J. Fraatz, J. K. Tusa // *J. Am. Chem. Soc.* — 2003. — Vol. 125, N 6. — P. 1468–1469.
75. *A Fluorescent chemosensor for sodium based on photoinduced electron transfer* / H. He, M. A. Mortellaro, M. J. P. Leiner, S. T. Young, R. J. Fraatz, J. K. Tusa // *Anal. Chem.* — 2003. — Vol. 75, N 3. — P. 549–552.
76. *Fluorescence Signalling of Transition Metal Ions by Multi-Component Systems Comprising 4-Chloro-1,8-naphthalimide as Fluorophore* / B. Ramachandram, N. B. Sankaran, R. Karmakar, S. Saha, A. Samanta // *Tetrahedron.* — 2000. — Vol. 56, N 36. — P. 7041–7044.
77. *Ramachandram B. Development of efficient fluorosensors for the transition metal ions by tuning of photoinduced electron transfer communication between the components* // *Chem. Lett.* — 2002. — P. 52–53.
78. *Unusually High Fluorescence Enhancement of Some 1,8-Naphthalimide Derivatives Induced by Transition Metal Salts* / B. Ramachandram, G. Saroja, N. B. Sankaran, A. Samanta // *J. Phys. Chem., B.* — 2000. — Vol. 104, N 49. — P. 11824–11832.
79. *Sankaran N.B., Banthia S., Samanta A. Fluorescence signalling of the transition metal ions: Design strategy based on the choice of the fluorophore component* // *Proc. Indian Acad. Sci. (Chem. Sci.)*. — 2002. — Vol. 114, N 6. — P. 539–545.
80. *Xiao Y.; Qian X. Novel highly efficient fluorophores with a peri-effect and strong electron-donating receptors: TICT-promoted PET and signalling response to transition metal cations with low background emission* // *Tetrahedron Lett.* — 2003. — Vol. 44. — P. 2087–2091.
81. *A fluorescent sensor for Cu²⁺ at the sub-ppm level* / K. A. Mitchell, R. G. Brown, D. Yuan, S.-C. Chang, R. E. Utecht, D. E. Lewis // *J. Photochem. Photobiol., A: Chem.* — 1998. — Vol. 115, N 2. — P. 157–161.
82. *Guo X., Qian X., Jia L. A Highly Selective and Sensitive Fluorescent Chemosensor for Hg²⁺ in Neutral Buffer Aqueous Solution* // *J. Am. Chem. Soc.* — 2004. — Vol. 126, N 8. — P. 2272–2273.
83. *Wang Z., Chen K., Tian H. Intramolecular fluorescence quenching in ferrocene-naphthalimide dyads* // *Chem. Lett.* — 1999. — P. 423–424.
84. *Gan J., Tian H., Wang Z. Synthesis and luminescence properties of novel ferrocene–naphthalimides dyads* // *J. Organometal. Chem.* — 2002. — Vol. 645, № 1-2. — P. 168–175.
85. *McGale E. M., Murray R. E., McAdam C. J. Switchable cycloplatinated ferrocenylamine derivatives of acridone, naphthalimide and anthraquinone* // *Inorg. Chim. acta.* — 2003. — Vol. 352. — P. 129–135.
86. *Grabchev I., Chovelon J. M., Bojinov V. Poly(amidoamine) dendrimers peripherally modified with 4-ethylamino-1,8-naphthalimide. Synthesis and photophysical properties* // *Tetrahedron.* — 2003. — Vol. 59, N 48. — P. 9591–9598.
87. *Grabchev I., Bojinov V., Chovelon J. M. Synthesis, photophysical and photochemical properties of fluorescent poly(amidoamine) dendrimers* // *Polymer.* — 2003. — Vol. 44, N 16. — P. 4421–4428.
88. *Brana M. F., Dominguez G., Saez B. Synthesis and antitumour activity of new dendritic polyamines–(imide–DNA-intercalator) conjugates: potent Lck inhibitors* // *Eur. J. Med. Chem.* — 2002. — Vol. 37, N 7. — P. 541–551.
89. *Grabchev I., Qian X., Bojinov V. Synthesis and photophysical properties of 1,8-naphthalimide-labelled PAMAM as PET sensors of protons and of transition metal ions* // *Polymer.* — 2002. — Vol. 43, N 21. — P. 5731–5736.
90. *Positive and negative fluorescent imaging induced by naphthalimide polymers* / H. Tian, J. Gan, K. Chen, J. He, Q. L. Songh, X. Y. Hou // *J. Mater. Chem.* — 2002. — Vol. 12, N 5. — P. 1262–1267.
91. *Xu S., Tu G., Han X. Water-soluble Fluorescent Nanospheres as Fluorosensor for Detection of Cu²⁺* // *Chem. Lett.* — 2003. — Vol. 32, N 10. — P. 916–917.
92. *Xu Z., Qian X., Cui J. Colorimetric and Ratiometric Fluorescent Chemosensor with a Large Red-Shift in Emission: Cu(II)-Only Sensing by Deprotonation of Secondary Amines as Receptor Conjugated to Naphthalimide Fluorophore* // *Org. Lett.* — 2005. — Vol. 7, N 14. — P. 3029–3032.
93. *de Silva A. P. Gunaratne H. Q. N., Gunnlaugsson T. Fluorescent PET reagents for thiols* // *Tetrahedron Lett.* — 1998. — Vol. 39. — P. 5077–5080.
94. *Spectroscopic and Photophysical Characterization of Fluorescent Chemosensors for Monosaccharides Based on N-Phenylboronic Acid Derivatives of 1,8-Naphthalimide* / N. DiCesare, D. P. Adhikari, J. J. Heynekamp, M. D. Heagy, J. R. Lakowicz // *Journal of Fluorescence.* — 2002. — Vol. 12, N 2. — P. 147–154.
95. *Dual responsive chemosensors for anions: the combination of fluorescent PET (Photoinduced electron transfer) and colorimetric chemosensors in a single molecule* / T. Gunnlaugsson, P. E. Kruger, T. C. Lee, R. Parkesh, M. Pfeffer, G. M. Hussey // *Tetrahedron Lett.* — 2003. — Vol. 44, N 35. — P. 6575–6578.

96. Simple naphthalimide based anion sensors: deprotonation induced colour changes and CO₂ fixation / T. Gunnlaugsson, P. E. Kruger, P. Jensen, F. M. Pfeffer, G. M. Hussey // *Tetrahedron Lett.* — 2003. — Vol. 44, N 49. — P. 8909–8913.
97. *Synthesis* of a Naphthalimide Calix[4]arene; a Host Type Fluorophore for Inclusion Compounds in Organic Medium / I. A. Bagatin, A. T. Cruz, H. E. Toma, M. J. Politi, G. J.-F. Demets // *Journal of Inclusion Phenomena and Macrocyclic Chemistry.* — 2005. — Vol. 52. — P. 189–193.

Н. Ф. Федько, Д. Г. Куприян, В. В. Ведута, Г. В. Пьянкова, В. Ф. Аникин

Одесский национальный университет им. И. И. Мечникова,
кафедра органической химии,
ул. Дворянская, 2, 65026, Одесса, Украина

**МЕТОДЫ СИНТЕЗА ПРОИЗВОДНЫХ НАФТАЛИМИДА И ИХ ИСПОЛЬЗОВАНИЕ
В КАЧЕСТВЕ АНАЛИТИЧЕСКИХ РЕАГЕНТОВ**

Резюме

Систематизированы литературные данные о методах синтеза замещенных нафталими-
дов и об их использовании для флуорометрического определения малых количеств не-
органических и органических соединений.

Ключевые слова: нафталевый ангидрид, нафталимид, аминолиз, алкилирование.

N. F. Fed'ko, D. G. Kupriyan, V. V. Veduta, G. V. Pyankova, V. F. Anikin

Odessa National University, Department of Organic Chemistry,
Dvoryanskaya St. 2., Odessa, 65026, Ukraine

**SYNTHETIC METHODS OF 1,8-NAPHTHALIMIDE DERIVATIVES AND THEIR
APPLICATION AS ANALYTIC REAGENTS**

Summary

The literary data concerning preparation methods of 1,8-naphthalimide derivatives and their
use for fluorometric recognition of inorganic and organic compounds have been systematized.

Keywords: naphthalic anhydride, naphthalimide, aminolysis, alkylation.