



ХИМИКОТЕХНОЛОГИЧЕН И МЕТАЛУРГИЧЕН

УНИВЕРСИТЕТ СОФИЯ

Катедра “Органичен синтез и горива”

Невена Васкова Маринова

**Дизайн и синтез на сензорни флуоресцентни
нафталимидни арилетерни антени с логически
свойства**

А В Т О Р Е Ф Е Р А Т

за присъждане на научната и образователна степен “Доктор“

Научна специалност: 5.10 Химични технологии
(Технология на финия органичен и биохимичен синтез)

София, 2015



**ХИМИКОТЕХНОЛОГИЧЕН И МЕТАЛУРГИЧЕН
УНИВЕРСИТЕТ СОФИЯ**
Катедра “Органичен синтез и горива”

Невена Васкова Маринова

**Дизайн и синтез на сензорни флуоресцентни
нафталимидни арилетерни антени с логически
свойства**

А В Т О Р Е Ф Е Р А Т

за придобиване на образователната и научна степен „доктор”
по научна специалност 5.10 Химични технологии (Технология на финия органичен и
биохимичен синтез)

Научен ръководител: проф. дхн. Владимир Божинов

Научно жури:

1. проф. д-р. Емилия Найденова - председател
2. проф. д-р. Иво Грабчев - рецензент
3. проф. дхн. Теменужка Константинова - рецензент
4. проф. дхн. Владимир Божинов
5. проф. дхн. Петър Николов

..

София, 2015

Дисертационният труд е изложен на 119 страници и съдържа 86 фигури, 16 схеми и 12 таблици. Цитирани са 137 литературни източника.

Дисертационният труд е обсъден и насочен за защита на разширен катедрен съвет на катедра “Органичен синтез и горива” при Химикотехнологичен и металургичен университет – София, състоял се на 25.06.2015г.

Защитата на дисертационния труд ще се състои на 14. 10. 2015 от 14 часа на заседание в зала 439, ХТМУ-София

Материалите са на разположение на интересувашите се на интернет страницата на ХТМУ и в отдел „Научни дейности”, стая 406, етаж 4, сграда „А” на ХТМУ.

СПИСЪК С ИЗПОЛЗВАНИТЕ СЪКРАЩЕНИЯ

<u>Съкращение</u>	Значение
ICT	Вътрешномолекулен пренос на заряд (Internal Charge Transfer)
In	Вход (Input)
НОМО	Най-високата заета молекулна орбитала
Out	Изход (Output)
TICT	Вътрешномолекулен пренос на заряд с усукване на структурата (Twisted Internal Charge Transfer)
E _a	Електрон-акцептор
E _d	Електрон-донор
ЕТ	Енергиен трансфер
ЛУ	Логически устройства
МЛУ	Молекулни логически устройства
НИ	Нафталимид (ен)
ПАМАМ	Полиамидоаминен
ТСХ	Тънкослойна хроматография
ФГ	Флуоресцентно гасене
ФЕТ (PET)	Фотоиндуциран електронен трансфер (Photoinduced electron transfer)
ФРЕТ (FRET)	Фьорстър резонансен енергиен трансфер (Förster resonance energy transfer)
ФУ	Флуоресцентно усилване

I.	ВЪВЕДЕНИЕ.....	6
II.	РЕЗУЛТАТИ И ОБСЪЖДАНЕ	8
1.	Синтез и свойства на синьо-емитиращи нафталимидни флуорофори	8
1.1.	Синтез на синьо-емитиращ нафталимиден флуорофор с активна група в заместителя в <i>N</i> -позиция на нафталимидното ядро	8
1.2.	Синтез на синьо-емитиращи нафталимидни сензори с активна група в заместителя в позиция <i>C</i> -4 на нафталимидното ядро	9
1.3.	Фотофизични характеристики на синьоемитиращи флуорофори 4,7,8,9	9
1.4.	Сензорни свойства на НИ 7	12
1.5.	Ефект на 4-фенокси заместителя върху свойствата на съединения 7 и 8	13
2.	Синтез и свойства на жълто-емитиращи нафталимидни флуорофори.....	16
2.1.	Синтез на жълто-емитиращи нафталимидни флуорофори.....	16
2.2.	Фотофизични свойства на жълто-емитиращи нафталимидни флуорофори	17
2.3.	Сензорни свойства на съединения 11, 12 и 13	18
3.	Синтез и свойства на нафталимидни бихромофорни системи.....	21
3.1.	Синтез и свойства на донорно-акцепторна бихромофорна система 14	21
3.1.1.	Синтез на донорно-акцепторна бихромофорна система 14.....	21
3.1.2.	Фотофизични свойства и енергиен трансфер в бихромофорна система 14.....	22
3.1.3.	Сензорни свойства на бихромофорна система 14	24
3.2.	Синтез и свойства на донорно-акцепторни бихромофорни системи 15, 16 и 17	25
3.2.1.	Синтез на донорно-акцепторни бихромофорни системи 15, 16 и 17	25
3.2.2.	Фотофизични свойства и енергиен трансфер в донорно-акцепторни бихромофорни системи 15, 16 и 17.....	26
3.2.3.	Сензорни свойства на донорно-акцепторни бихромофорни системи 15, 16 и 17	29
4.	Синтез и свойства на синьо-емитиращи нафталимидни дендрони	32
4.1.	Синтез на синьо-емитиращи бутилнафталимиден дендрон 19 и сензорен дендрон 20	32
4.2.	Фотофизични свойства на дендрони 18 и 20	33
4.3.	Сензорни свойства на дендрони 18 и 20.....	34
5.	Синтез и свойства на нафталимидни светлоулавящи антени.....	34
5.1.	Синтез на нафталимидни антени 21, 22 и 23	35
5.2.	Фотофизични свойства на антени 21, 22 и 23	35
5.3.	Сензорни и светлоулавящи свойства на антени 21, 22 и 23	37
6.	Прилагане на синтезираните съединения като молекулни логически устройства.....	41
III.	ИЗВОДИ И НАУЧНИ ПРИНОСИ	46

I. ВЪВЕДЕНИЕ

Сферата на приложение на молекулните сензори е изключително широка. На практика всяка природна или синтетична молекула в заобикалящата ни среда трябва да бъде анализирана, а процесите в които тя участва - изучени. Съществува нарастваща нужда за контрол и мониторинг на огромен набор съединения в околната среда, особено на тези, свързани със замърсяването. В човешкото тяло се извършват хиляди процеси, протичащи при различни условия, в които вземат участие различни молекули, йони, макромолекули и др. и все още не са изучени. Новосинтезирани съединения също трябва да бъдат изследвани и селектирани като потенциални биологично активни вещества или като неефективни или опасни съединения. Науката има нужда от правилен подход за получаване на необходимата информация и този подход все по-осезаемо се съсредоточава в употребата на молекулни сензори.

Флуоресцентната спектроскопия е мощен инструмент за конструиране на сензори. Тя се характеризира с изключително висока чувствителност, която може да достигне и до детекция на единична молекула, и бърз сигнал, който често може да бъде разчетен дори с просто око. Но най-голямото ѝ предимство е възможността тя да бъде прилагана в най-разнообразни системи благодарение на практически безкрайния набор от флуоресцентни молекулни сензори, продукт на финия органичен синтез. Освен за детекция на химически агенти в твърда, течна и газообразна фаза тя може да бъде прилагана и в живи организми за следене на процеси или анализ на определени характеристики на живата среда. Това е възможно благодарение на факта, че флуоресцентният сигнал може да бъде регистриран от разстояние чрез неинвазивни техники.

Конструирането на флуоресцентни сензори е базирано на използването на процеси, които в следствие на междумолекулно взаимодействие на рецептора с мишената променят свойствата на сензора в широк диапазон. При това става възможно преминаването му между „изключено” и „включено” състояние и/или обратно. Такъв процес е фотоиндуцираният електронен трансфер (ФЕТ), който е най-използваният подход при дизайна на флуоресцентни сензори. Флуоресцентно-резонансният енергиен трансфер между флуорофори (ФРЕТ) и антенният ефект са в основата на процеса фотосинтеза, който е пример за оползотворяване на слънчевата светлина и добиване на полезна енергия от нея. ФРЕТ е и широко застъпен в молекулните сензори, защото позволява допълнителна настройка на свойствата и обогатява действието на сензора. Особено атрактивно е използването на няколко стратегии за сензорен дизайн в една молекула, което води до получаването на „интелигентни сензори”, различаващи една измежду много специфични мишени, или даващи сигнал само при наличието на определена комбинация от мишени.

От друга страна, способността на флуоресцентните сензори да превключват между „включено“ и „изключено“ състояние допуска те да бъдат разглеждани и като бинарни елементи, което позволява да се направи връзка между молекулите и програмирането - връзка, която е навременна и необходима за съвременното общество, силно зависимо от компютърните технологии. Така от две десетилетия насам молекулните сензори могат да изпълняват и логически операции и да изграждат логически устройства с нано размери. Молекулната логика е реалност, прогресът в тази област е вдъхновяващ.

Успехът на молекулните сензори сигурно нямаше да е толкова впечатляващ ако не беше изключителното разнообразие от флуоресцентни молекули, което позволява конструирането и прилагане на сензори за най-различни среди, условия и мишени. Един такъв пример са базираните на 1,8-нафталимид флуорофори. Притежаващи отлични флуоресцентни характеристики и висока светлостабилност, тези молекули са

традиционно прилагани като багрила за полимерни и текстилни материали от десетилетия. Те се използват успешно и в редица модерни направления като органични светодиоди, течно-кристални дисплеи, лазерни технологии и др. Логично, те намират приложение и като флуоресцентни сензори. Благодарение на възможността за сравнително лесно модифициране, 1,8-нафталимидите са готови да отговорят на нуждите на сензорния дизайн.

Във връзка с изложеното до тук ние си поставихме за цел дизайн, синтез и изследване на 1,8-нафталимидни сензорни антени с логическо поведение, базирани на арилтерна архитектура.

За постигане на поставената цел бях дефинирани следните задачи:

1. Дизайн и синтез на ФЕТ сензорни бихромофорни системи съдържащи син НИ донор и жълт НИ акцептор свързани посредством арилтерен мост;

1.1. Синтез на изолираните флуорофори изграждащи бихромофорните системи;

1.2. Синтез на бихромофорни системи съдържащи син НИ донор и ФЕТ сензорен жълт НИ акцептор свързани посредством арилтерен мост в *N* - позиция на донора;

1.3. Синтез на бихромофорни системи съдържащи син НИ донор и ФЕТ сензорен жълт НИ акцептор свързани посредством арилтерен мост в позиция *C-4* на донора;

2. Фотофизично изследване на синтезираните мононафталимиди и бихромофорни системи;

2.1. Установяване ефекта на арилтерния фрагмент върху фотофизичните свойства на изолираните НИ флуорофори;

2.2. Изследване на енергийния трансфер и сензорните свойства на бихромофорните системи;

3. Дизайн, синтез и фотофизично изследване на НИ арилтерни антени с повишена абсорбционна способност и сензорни свойства;

4. Прилагане на синтезираните съединения като молекулни логически устройства.

II. РЕЗУЛТАТИ И ОБСЪЖДАНЕ

Първата стъпка от изследването на целевите нафталиמידни бихромофорни системи и светлоулавящи антени беше да се синтезират и изследват отделните компоненти, които ги изграждат - донорните и акцепторните флуорофори. При дизайна на целевите съединения се съобразихме с изискването за оптимално спектрално припокриване между донорната емисия и абсорбцията на акцептора. По тази причина флуорофорите, изграждащи целевите съединения, са синьо-емитиращи нафталимиди като енергийни донори и жълтозелени нафталимиди като енергийни акцептори. Тъй като абсорбционните и емисионните характеристики на нафталимидите зависят от заместителя в позиция С-4 на нафталиמידното ядро, за получаването на донорните фрагменти беше необходимо да се синтезират 4-алкокси и 4-фенокси заместени нафталимиди. Акцепторните жълто-зелени нафталиמידни фрагменти от своя страна съдържат аминогрупа в позиция С-4. На практика прикачването на акцептора към донора би могло да стане както от към имидния заместител (заместителя в *N*-позиция), така и към заместителя в 4-та позиция на НИ, в зависимост от това къде е разположена активната група за свързване. За свързването им посредством арилетерен мост е необходима активна алкохолна група, която в последствие се заменя с бромов атом.

1. Синтез и свойства на синьо-емитиращи нафталиמידни флуорофори

1.1. Синтез на синьо-емитиращ нафталиמידен флуорофор с активна група в заместителя в *N*-позиция на нафталиמידното ядро

По аналогия с вече известни светлоулавящи антени на базата на 1,8-нафталимиди, първоначалната стратегия на която се спряхме беше базирана на синтез на донорни фрагменти, при които арилетерният мост може да се свърже към заместителя в *N*-позиция на НИ. За целта е необходима свободна хидроксилна група на заместителя в *N*-позиция. Синтезът на целевия флуорофор **4** е показан на **Схема 3**. Стартовото съединение 4-нитро нафталов анхидрид **1**, беше синтезирано по известна в литературата методика[1]. На първия етап реагент **1** взаимодейства с етаноламин при кипене в среда на етанол до получаването на 4-нитро-1,8-нафталиמיד **2**.

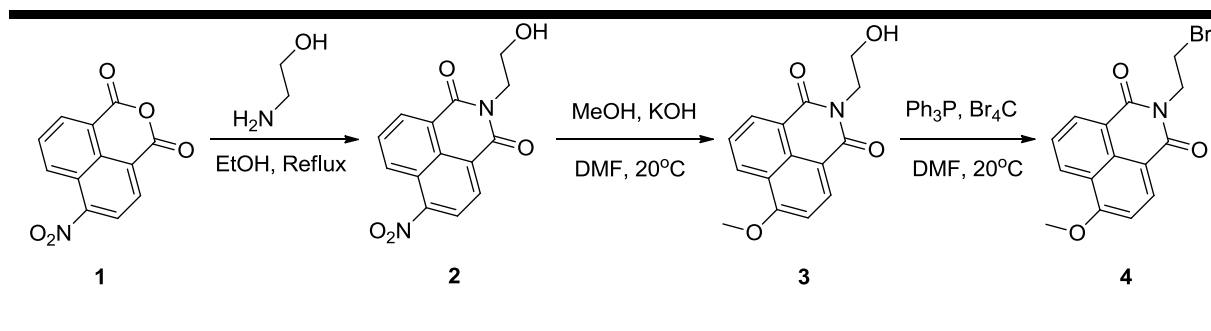


Схема 1. Синтез на синьо-емитиращ нафталиמיד **4**.

За получаване на желаните абсорбционно-емисионни характеристики беше необходимо въвеждането на алкокси или фенокси заместител в позиция С-4. Въвеждането на такъв донорен заместител може да бъде осъществено чрез заместване на акцепторни заместители, предварително въведени в позиция С-4. Повечето методи за синтез на 4-алкокси-1,8-нафталимидите представляват нуклеофилна ароматна субституция на халогени или нитрогрупа с алкоксиращи агенти[2]. Особеностите на тази реакция са, че при заместване на халоген често е необходим катализатор[3]–[5]. Заместването на нитрогрупа в позиция С-4 с метокси или етокси група може да бъде

осъществено при по-меки условия ако се използва ултразвук[6]. Недостатък на този метод е дългото реакционно време, което може да доведе до нежелано разлагане на продукта.

Добре известен факт е, че заместването на нитрогрупата в позиция С-4 на нафталимида с аминогрупа може лесно да бъде осъществено на стайна температура в ДМФ, като това е един от най-често използваните методи за синтез на 4-амино НИ[7]. За това за нас представляваше интерес да синтезираме целевия 4-алкокси НИ при подобни меки условия. Синтезът, който прилагаме за първи път, за получаване на 4-метокси НИ се води при меки реакционни условия (стайна температура), без да са необходими големи излишъци на алкален агент или междуфазов катализатор. Целевите продукти се изолират лесно в чист вид и с висок добив. По този начин беше получен синьо емитиращ НИ **3** при взаимодействие на 4-нитро-НИ **2** с алкохолат, който е генериран непосредствено преди реакцията при разтваряне на калиева основа в метанол. Полученият продукт **3** беше изолиран след изливане във вода и пречистен чрез прекристализация. Следващата стъпка беше функционализацията на **3** до бромопроизводно чрез взаимодействие с трифенилфосфин и тетрабромометан, при което хидроксилната група се замества с Br-атом (реакция на Аппел).

Синтезираните продукти са охарактеризирани и доказани с температури на топене (т.т.), ТСХ *R_f* стойности, елементарен анализ, ИЧ, UV/Vis, флуоресцентни и ¹H ЯМР спектри.

1.2. Синтез на синьо-емитиращи нафталимидни сензори с активна група в заместителя в позиция С-4 на нафталимидното ядро

След като беше установено, че нитрогрупата в нафталимидното ядро може лесно да бъде заместена при стайна температура с алкокси заместител, ние решихме да опитаме стратегия за заместването ѝ с фенокси производно, какъвто всъщност е и самият арилетерен мост на целевите антени. По този начин бихме могли в една стъпка да осъществим синтеза на синьо-емитиращите донорни фрагменти и свързването им с останалата част от целевите съединения. За пълно изследване на свойствата на този вид донорни флуорофори беше необходимо да се синтезират синьоемитиращи 1,8-НИ, съдържащи фенокси заместител в позиция С-4. Целевите съединения **7** и **8** са показани на **Схема 2**. Съединение **7** съдържа допълнително ФЕТ фрагмент в *N*-позиция за получаване на сензорни свойства. За придобиване на по-пълна представа за ефекта на фенокси заместителя в позиция С-4, за нас представляваше интерес и получаването на още едно сравнително съединение **9** с метокси заместител в 4-та позиция на НИ ядро.

От изходният 4-нитро-1,8-нафталов анхидрид **1** при ацилиране на съответния амин в среда на етанол бяха получени междинните нафталимиди **5** и **6**. Нитрогрупата в тези съединения беше заместена със съответната фенокси или метокси група при стайна температура, като заместването практически приключва в рамките на 2 часа. Целевите продукти бяха изолирани в хроматографски чист вид и охарактеризирани и доказани с т.т., ТСХ *R_f* стойности, елементарен анализ, ИЧ, UV/Vis, флуоресцентни, ¹H и ¹³C ЯМР спектри.

1.3. Фотофизични характеристики на синьоемитиращи флуорофори 4,7,8,9

Абсорбционно-емисионните характеристики на НИ са в пряка връзка с характера на заместителя в позиция С-4 на НИ ядро. Абсорбцията на фотон от молекулата води до взаимодействие с пренос на заряд между заместителя в позиция С-4 и акцепторната имидна групировка. Като цяло, НИ производни съдържащи 4-алкокси и 4-фенокси заместители са безцветни съединения, с абсорбционен максимум при около 360 nm и притежаващи синя флуоресценция.

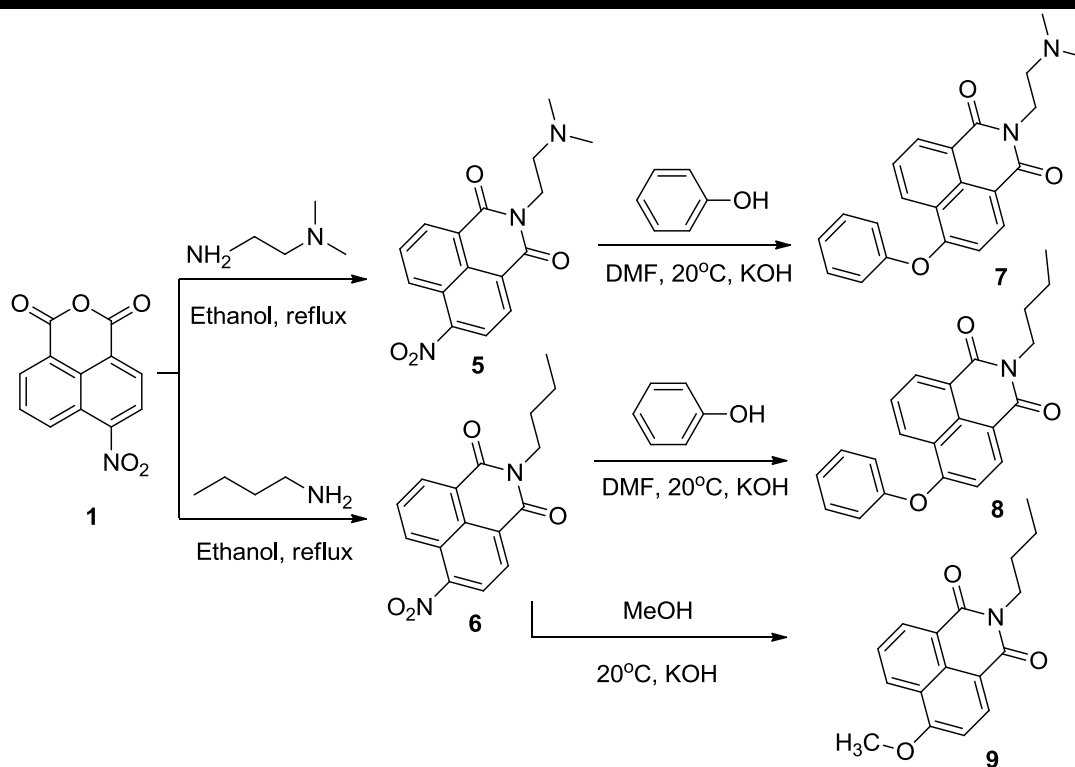


Схема 2. Синтез на съединения 7, 8 и 9.

Фотофизичните характеристики на флуорофори **4**, **7**, **8** и **9** снети в различни разтворители са показани в **Таблица 1А** и **Таблица 3Б**. Всички съединения са безцветни с характерния за 4-окси заместени НИ абсорбционен максимум около 360 nm[8], [9]. Съединенията също притежават моларен екстинкционен коефициент на най-дълговълновата абсорбционна ивица над 10000 L mol⁻¹ cm⁻¹, характерен за ивица вследствие на ICT[10], [11].

Флуорофорите притежават характерната за 4-алкокси и фенокси производните на нафталимида синя флуоресценция вследствие на трансфер на заряд от електронодонорната група в позиция С-4 към карбонилните групи[12]. Квантовият добив на съединенията беше снет в различни по полярност и характер разтворители и беше изчислен по **Уравнение 6**.

$$\Phi_f = \Phi_{ref} \left(\frac{S_{sample}}{S_{ref}} \right) \left(\frac{A_{ref}}{A_{sample}} \right) \left(\frac{n_{sample}^2}{n_{ref}^2} \right) \quad (6)$$

Очаквано, квантовият добив на сензорното съединение **7** беше силно занижен във всички разтворители в сравнение с останалите НИ, които не съдържат сензорен фрагмент. Този ефект най-вероятно се дължи на присъствието на сензорен ФЕТ фрагмент в молекулата на **7**, който гаси флуоресценцията ѝ (**Схема 3**).

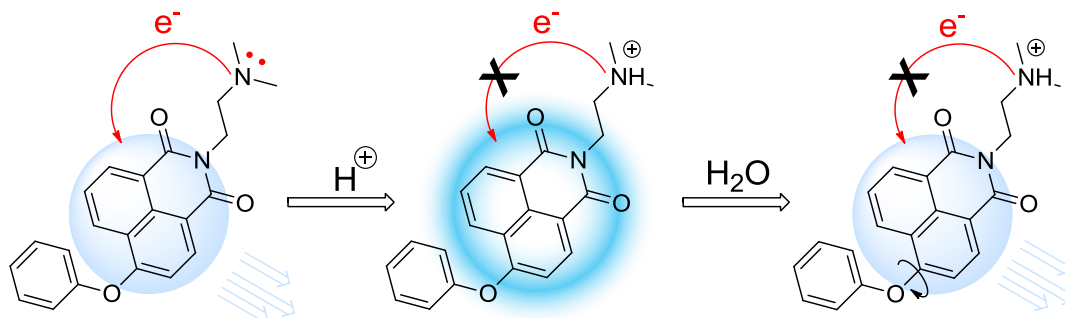


Схема 3. Сензорни свойства на съединение 7.

Друг интересен ефект който наблюдавахме, беше, че квантовият добив на 4-фенокси заместеният нафталимид **8** беше силно занижен в полярни разтворители, като дори достига стойности ~ 0.01 в метанол и етанол. Този феномен е в съответствие с докладвани в литературата данни, като най-вероятната причина за драматичното намаление на квантовия добив в полярни протонни разтворители се дължи на образуването на водородна връзка при специфично взаимодействие между молекулите на разтворителя и фенокси заместителя[13]. Друга възможна причина е специфичното взаимодействие на фенокси заместителя с разтворителя, като при това възниква ТІСТ състояние в следствие на усукване на 4-фенокси заместителя спрямо равнината на НИ, което да води до ефективно гасене на флуоресценцията[14].

Стоксовото отместване на съединенията в различните разтворители, изчислено по **Уравнение 7**, съответства на литературните данни за този вид съединения[15], [16].

$$(\nu_A - \nu_F) = \left(\frac{1}{\lambda_A} - \frac{1}{\lambda_F} \right) \times 10^7 \quad (7)$$

Нарастването на Стоксовото отместване в полярни разтворители е типично за НИ[16], [17] и се дължи на факта, че след преминаване във възбудено състояние диполният момент на молекулата на НИ нараства и тя е по-добре стабилизирана в полярна среда, което от своя страна води до батохромно отместване на флуоресцентния максимум.

Таблица 1А. Абсорбционни и флуоресцентни максимуми на съединения 4, 7, 8 и 9 в различни по полярност разтворители

Съединение	λ_A (nm) ^{a,b)}				λ_F (nm)			
	4	7	8	9	4	7	8	9
Разтворител								
Толуен	-	360	360	360	-	419	419	421
Диоксан	-	358	356	358	-	425	419	423
Хлороформ	366	366	364	364	430	429	425	429
Ацетон	-	358	360	360	-	429	423	431
Етанол	-	364	362	364	-	433	433	439
Метанол	366	360	362	366	449	439	437	443
Ацетонитрил	-	360	358	362	-	439	429	433
ДМФ	364	360	360	364	440	429	431	434

a) Моларен екстинкционен коефициент ϵ на съединение **4** в ДМФ $16902 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$

b) Моларен екстинкционен коефициент $\epsilon = 12512 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ за съединение **7**; $13077 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ съединение **8** и $11672 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ съединение **9** в хлороформ.

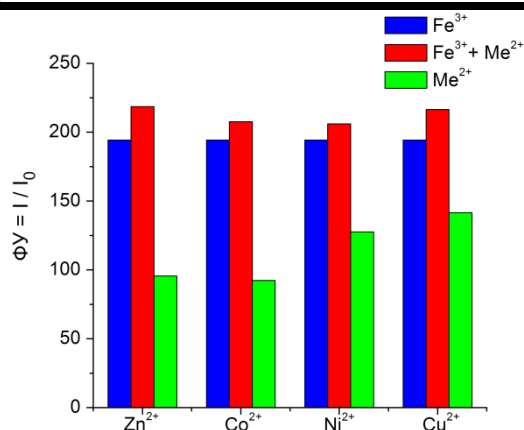
Таблица 3Б. Квантови добиви и Стоксово отместване на 4, 7, 8 и 9 в различни по полялност разтворители

Разтворител Съединение	Φ_F				$\nu_A - \nu_F$ (cm ⁻¹)			
	4	7	8	9	4	7	8	9
Толуен	-	0.004	0.529	0.920	-	3929	3929	4030
Диоксан	-	0.088	0.685	0.871	-	4404	4241	4298
Хлороформ	0.521	0.305	0.692	0.879	4067	4007	3943	4157
Ацетон	-	0.099	0.303	0.868	-	4618	4143	4565
Етанол	-	0.017	0.036	0.869	-	4362	4514	4673
Метанол	0.453	0.006	0.012	0.872	5050	4978	4720	4724
Ацетонитрил	-	0.005	0.213	0.818	-	4978	4618	4514
ДМФ	0.423	0.003	0.122	0.775	4748	4462	4565	4442

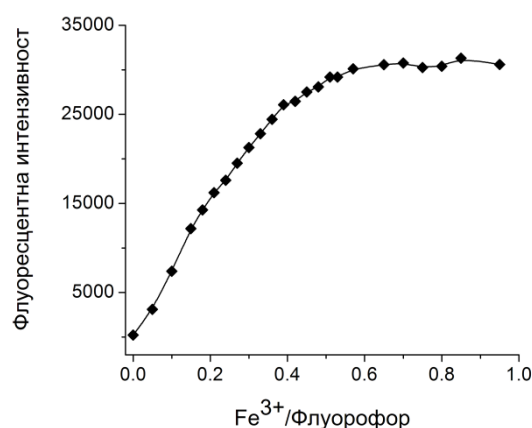
1.4. Сензорни свойства на НИ 7

Съединение 7 беше проектирано като ФЕТ флуоресцентен сензор който е чувствителен към метални катиони и протони. Поради това представляваше интерес изследването на сензорните му свойства към тези мишени. Изследването беше проведено в диоксан за да се избегне гасящият ефект на заместителя в позиция С-4 в полярни разтворители. При подкиселяване на разтвор на сензор 7 в диоксан със солна киселина флуоресцентната емисия се повиши 47 пъти (Фиг. 3) в резултат на протонирането на третичния аминорецептор, което от своя страна блокира ФЕТ процеса (Схема 3).

На Фиг. 1 е показана промяната на усилването на флуоресцентната емисия в присъствието на различни метални катиони. Флуоресцентната емисия на съединение 7 както се очакваше се повиши значително в присъствие на металните йони, вследствие на координирането на метала с рецепторния фрагмент, възпрепятствайки гасящия ФЕТ процес.



Фиг. 1. Флуоресцентно усилване на съединение 7 (2×10^{-5} M) в присъствието на 0.5 екв. Fe³⁺ (сини колони), 0.5 екв. Me²⁺ (зелени колони), 0.5 екв. Fe³⁺ и 0.5 екв. Me²⁺ (червени колони).



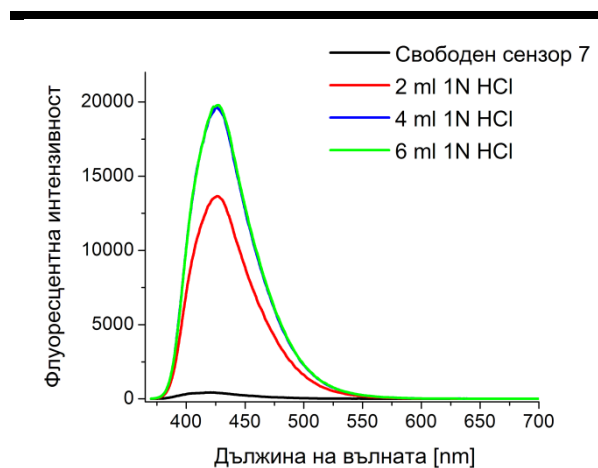
Фиг. 2. Промяна на флуоресцентната емисия в присъствие на желязо

Флуоресцентното усилване ($\Phi У = I/I_0$) е отношението на максималната флуоресцентна емисия след добавянето на метала към минималната емисионна интензивност на свободния сензор. Степента на флуоресцентното усилване зависи от характера на металния катион. При идентични условия след добавяне на 0.5 екв. от Fe^{3+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} и Co^{2+} , най-високото флуоресцентно усилване беше наблюдавано в присъствието на Fe^{3+} ($\Phi У=194$)

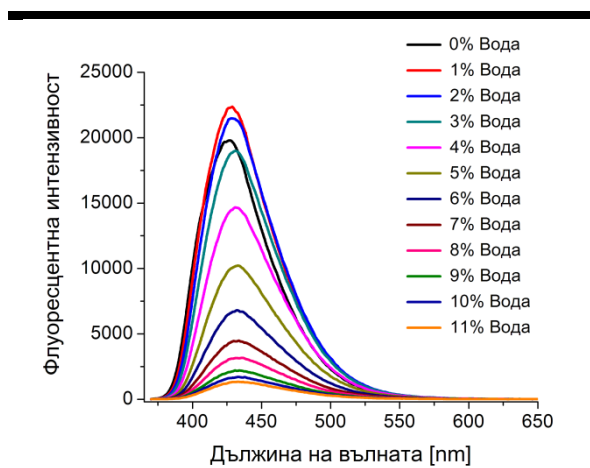
Беше проведен и експеримент при който първо бяха добавени 0.5 екв. Fe^{+3} към разтвор на **7**, след което 0.5 екв. от йони на друг метал като в този случай емисионното усилване беше подобно на $\Phi У$ само в присъствието на желязни йони. Този резултат показва, че съединение притежава по-силно изразена чувствителност към Fe^{3+} йони и в присъствие не други йони. Титрувалната крива, показана на **Фиг. 2** предполага съотношение метал:лиганд = 1:2.

1.5. Ефект на 4-фенокси заместителя върху свойствата на съединения **7** и **8**

Тъй като се очакваше, че **НИ 7** да бъде чувствителен и към полярни и протонни разтворители поради наличието на фенокси заместител в позиция С-4, за нас представляваше интерес изследването на свойствата му в присъствие на такъв разтворител. За тази цел разтвор на съединение **7** в подкиселен диоксан беше титруван с дестилирана вода. Добавянето на вода (0-11% v/v) очаквано намали флуоресцентната емисия (**Фиг. 4**), като максималното флуоресцентно гасене ($\Phi Г = I_0/I$), което беше наблюдавано беше при добавяне на 11 % вода е $\Phi Г=13$.

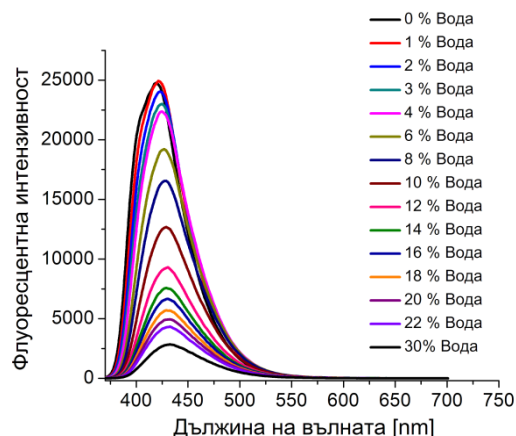


Фиг. 3. Усилване на флуоресцентната емисия на съединение **7** (10 ml диоксан, 2×10^{-5} M) в присъствието на протони ($\lambda_{ex} = 360$ nm)

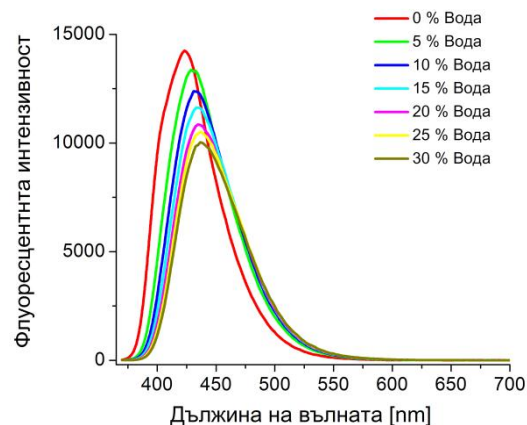


Фиг. 4. Гасене на флуоресценцията на подкиселен разтвор на **7** в диоксан при добавяне на вода ($\lambda_{ex} = 360$ nm)

Титруване с вода в диоксан беше проведено и с референтни съединения **8** и **9**, резултатите са показани на **Фиг. 5** и **Фиг. 6**. При титруването на разтвор на **8** с вода беше наблюдавано гасене от същия порядък както при **7**, като при добавяне на 30 % вода наблюдаваното гасене беше $\Phi Г=10.2$. Съединение **9**, в което отсъства фенокси заместителя, показва незначително гасене на флуоресцентния сигнал ($\Phi Г=1.4$) след добавяне на 30 % v/v вода и батохромно отместване на емисионния максимум.

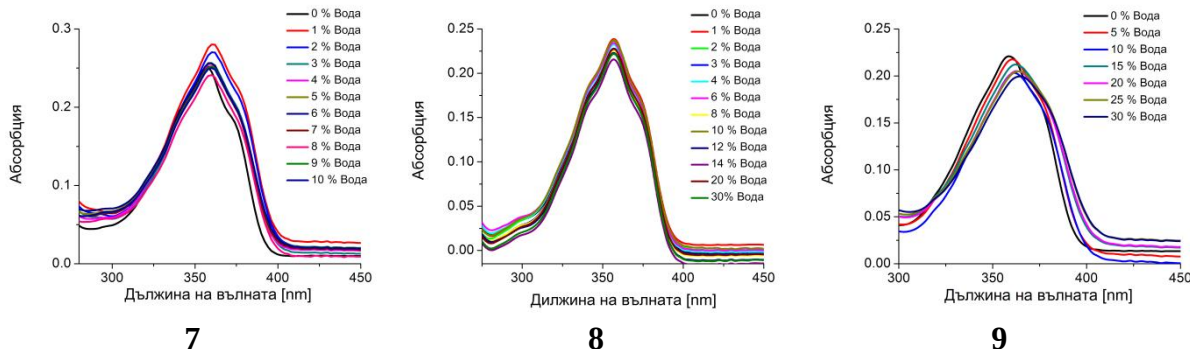


Фиг. 5. Гасене на флуоресценцията на разтвор на 8 в диоксан при добавяне на вода ($\lambda_{ex} = 360 \text{ nm}$)



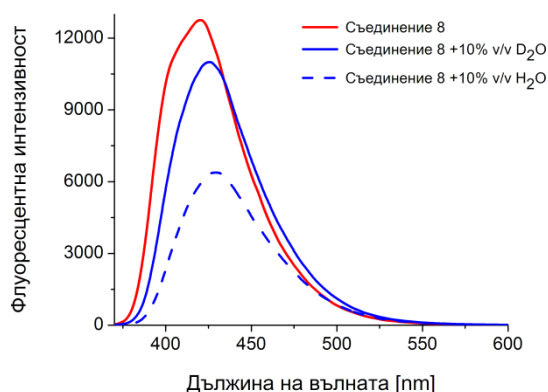
Фиг. 6. Гасене на флуоресценцията на разтвор на 9 в диоксан при добавяне на вода ($\lambda_{ex} = 360 \text{ nm}$)

При провеждането на този експеримент абсорбционните свойства на съединенията също бяха следени. Абсорбционните спектри на НИ 7 и 8 не търпят значителни промени по време на титруването с вода (Фиг. 7). Съединение 9 показва батохромно отместване и на абсорбционния максимум, което е индикация за възникването на агрегационни процеси.



Фиг. 7. Ефект на вода върху абсорбционните спектри на съединения 7, 8 и 9 в диоксан

За да демонстрираме, че флуоресцентните промени при 4-фенокси съдържащите НИ се дължат на специфично взаимодействие на флуорофора с молекулите на средата, като например образуване на водородни връзки, а не са в следствие само на релаксация на възбуденото състояние поради полярността на разтворителя, проведехме сравнителен експеримент на гасене под действие на вода и тежка вода. При добавяне на еднакво количество вода и тежка вода (10 % v/v) към идентичен разтвор на 8 в диоксан се наблюдава забележима разлика в ефекта на гасене (Фиг. 8). Наблюдаваният изотопен ефект показва, че гасенето при 4-фенокси съединенията е резултат на специфично взаимодействие със средата и не е в следствие само на полярната среда.

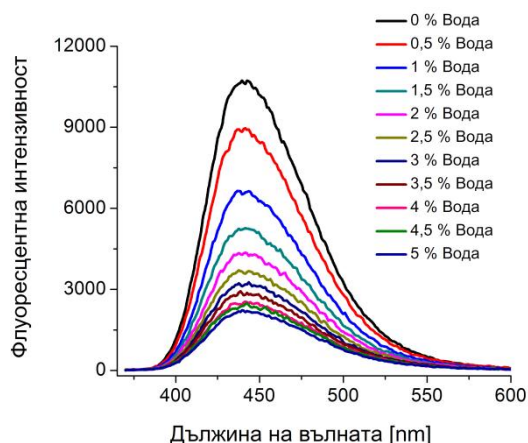


Фиг. 8. Ефект на 10 % v/v вода и тежка вода върху флуоресценцията на 8 в среда от диоксан

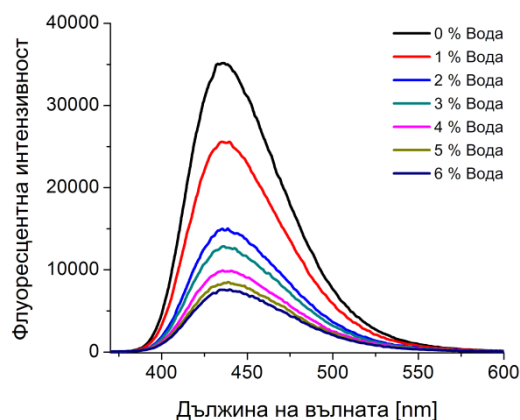
разлика от 7 и 8, лекият спад на флуоресценцията при НИ 9 е в следствие на агрегационни процеси.

Интересните свойства на НИ 7 и 8 могат да бъдат използвани за детекция на вода в различни разтворители. Едно такова приложение е показано на **Фиг. 9** и **Фиг. 10**, където разтвори на съединения 7 и 8 в ледена оцетна киселина бяха титрувани с вода. Флуоресценцията на двете съединения намаля повече от 4 пъти след добавяне на малко количество вода. Това показва, че НИ 7 и 8 могат да бъдат успешно прилагани като сензори за вода в оцетна киселина в диапазона 0-3%.

Направените анализи на свойствата на съединения 7, 8 и 9 показват, че 4-фенокси заместените НИ могат да бъдат успешно прилагани като сензори за вода в органични разтворители, благодарение на възникващият ТІСТ ефект при 4-фенокси заместителя. Такъв ефект не се наблюдава при 4-алкокси НИ. За първи път при съединение 7 са комбинирани ФЕТ рецептор и ТІСТ рецептор в една молекула с цел обогатяване на сензорните ѝ свойства, като тя може да служи за сензор за вода в концентрирана киселина[18].



Фиг. 9. Ефект на вода върху флуоресцентната емисия на 7 в ледена оцетна киселина (2×10^{-5} M)



Фиг. 10. Ефект на вода върху флуоресцентната емисия на 8 в ледена оцетна киселина (2×10^{-5} M)

2. Синтез и свойства на жълто-емитиращи нафталимидни флуорофори

2.1. Синтез на жълто-емитиращи нафталимидни флуорофори

Дизайнът на акцепторните НИ фрагменти беше съобразен с необходимостта те в следствие да бъдат свързани с донорния фрагмент посредством арилетерна връзка. По тази причина първа стъпка към синтеза на целевите жълто-зелени флуорофори беше получаването на нафталимид, съдържащ фенолна група, която би могла в следствие лесно да образува арилетерна връзка с дендрона. За получаване на жълто-емитиращи НИ беше необходимо да се въведат amino заместители в 4-та позиция на НИ ядро. Синтезът на целевите флуорофори **11**, **12** и **13** е показан на **Схема 4**.

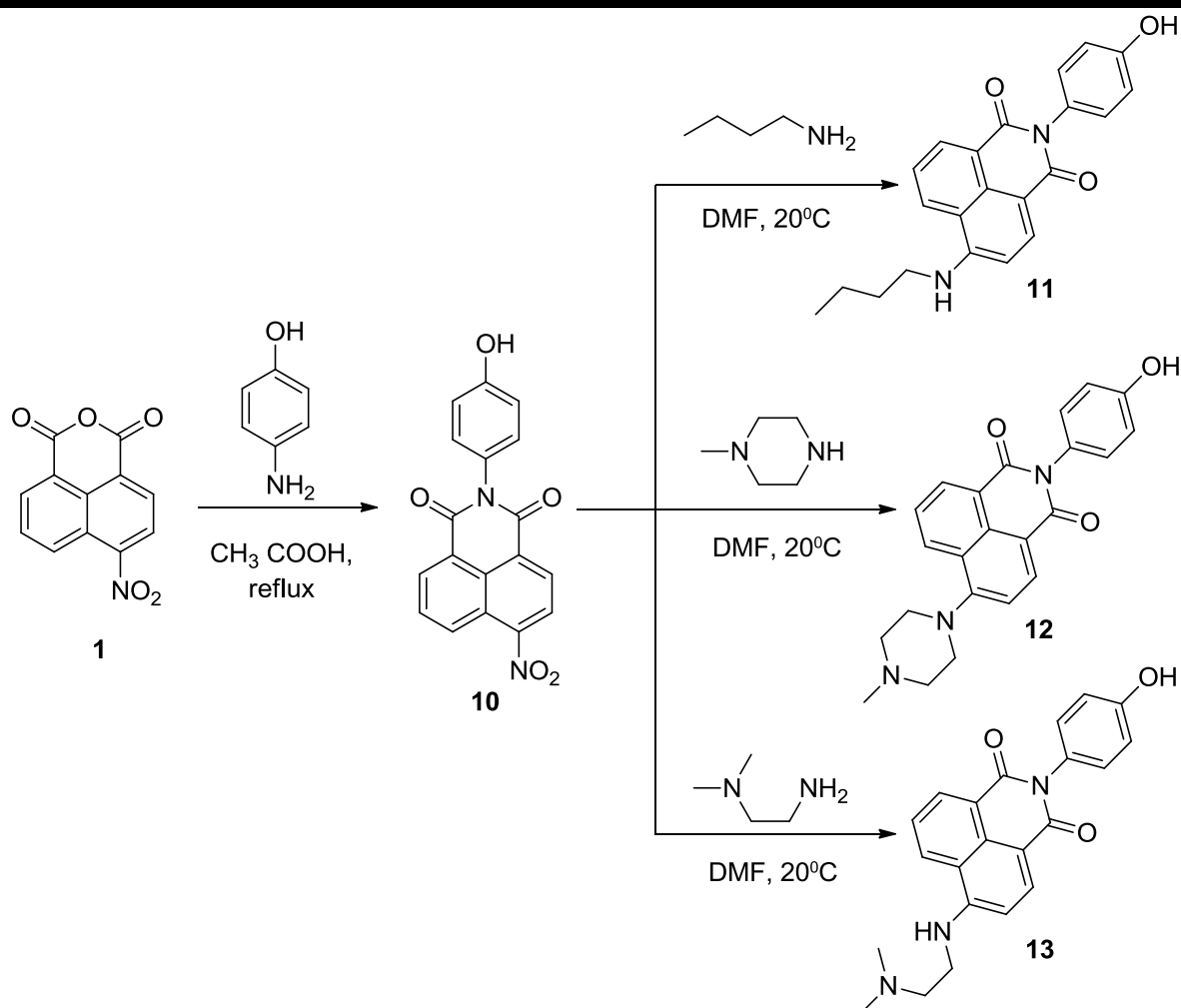


Схема 4. Синтез на жълто-емитиращи нафталимидни флуорофори **11, **12** и **13****

За нас представляваше интерес да се синтезират и изследват три жълто-емитиращи НИ флуорофора, като два от тях, съединения **12** и **13**, съдържат третични аминогрупи като ФЕТ сензорен фрагменти, а съединение **11** беше проектирано като референтно съединение.

На първия етап изходният НИ **1** реагира с *p*-аминофенол в среда на ледена оцетна киселина при кипене. Изпадналата след охлаждане утайка беше обработена с разтвор на калиев карбонат за отстраняване на nereагиралия anhidрид. На следващия етап нитрогрупата в позиция C-4 беше заменена с алкиламиногрупа в реакция на

нуклеофилно заместване в среда на ДМФ. За получаването на НИ **11** междинен продукт **10** взаимодейства с бутиламин. Аналогично за получаване на съединение **12** беше въведен сензорният *N*-метилпиперазинов фрагмент. Съединение **13** беше получено при взаимодействие на **10** с *N,N*-диметилетилендиамин.

Синтезираните продукти са охарактеризирани и доказани с температури на топене (т. т.), ТСХ *R_f* стойности, елементен анализ, ИЧ, UV/Vis, флуоресцентни и ¹H ЯМР спектри.

Съединения **11** и **13** показват максимум на абсорбция в региона 428-444 nm, характерен за 4-амино заместени НИ и притежават интензивен жълт цвят. Абсорбцията на съединение **12** е изместена към по-къси вълни, като максимумът е на границата между УВ и видимата област 398-400 nm. Това хипсохромно отместване на абсорбционния максимум на 4-пиперазинил-1,8-НИ е вече описано в литературата и най-вероятно се дължи на сили на отблъскване между между 4-аминогрупата и третичната аминогрупа в пиперазиновия заместител, което дестабилизира възбуденото състояние и енергията необходима за достигането му нараства[17], [19].

2.2. Фотофизични свойства на жълто-емитиращи нафталимидни флуорофори

Фотофизичните характеристики на флуорофори **11,12** и **13** са показани в Таблица 4А и 4Б.

Таблица 4А. Абсорбционни и емисионни максимуми на 11, 12 и 13

Съединение	λ_A (nm) ^{a)}			λ_F (nm)		
	11	12	13	11	12	13
Разтворител						
Хлороформ	428	400	430	497	500	498
Етанол	444	398	434	535	525	521
Ацетонитрил	430	398	430	518	521	516
ДМФ	438	400	436	520	518	523

а) Моларен екстинкционен коефициент $\varepsilon = 13491 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ за съединение **11**; $16902 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ съединение **12** и $12747 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ съединение **13** в ДМФ

Таблица 4Б Квантов добив и стоксово отместване на 11, 12 и 13

Съединение	Φ_F			$\nu_A - \nu_F(\text{cm}^{-1})$		
	11	12	13	11	12	13
Разтворител						
Хлороформ	0.673	0.127	0.457	3244	5000	3175
Етанол	0.291	0.013	0.048	3831	6078	3848
Ацетонитрил	0.360	0.019	0.036	3951	5932	3876
ДМФ	0.408	0.011	0.092	3600	5695	3815

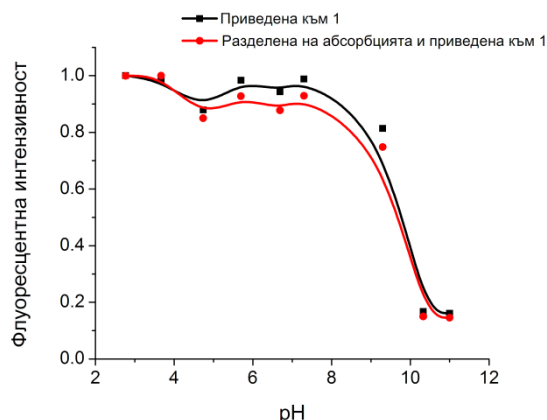
Всички съединения показват батохромно отместване на абсорбционния максимум в полярни разтворители, което е характерно за съединения с π, π^* преход. Моларните екстинкционни коефициенти също са в рамките на нормалното за НИ. Съединенията имат флуоресцентен максимум в жълто-зеления диапазон, който се отмества батохромно с нарастване на полярността на разтворителя. Квантовият добив на **12** и **13** е силно занижен в сравнение с този на НИ **11**. Най-вероятната причина е наличието на ФЕТ сензорен фрагмент, който води до ефективно гасене на флуоресценцията в тези молекули.

Заниженият квантовият добив на референтен НИ **11** в полярни разтворители, е характерен за НИ и се дължи на по-добра стабилизация на молекулата във възбудено

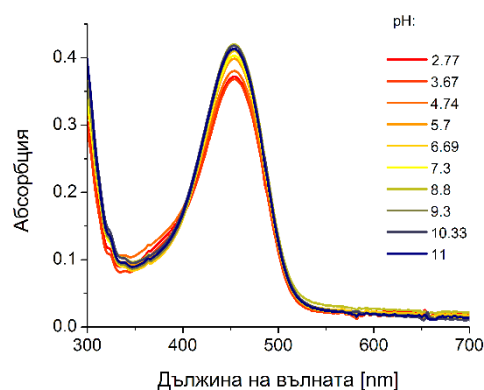
състояние в полярна среда. Стоксовите отмествания на флуорофорите също са в рамките на нормалното за 1,8-НИ.

2.3. Сензорни свойства на съединения 11, 12 и 13

Наличието на третичен аминов ФЕТ фрагмент в структурата на **12** и **13** ги прави ефективни флуоресцентни сензори за детекция на протони и метални катиони. За изследване на сензорните свойства на тези НИ беше проведено титруване в среда вода : ДМФ = 4:1 от рН 2 до рН 8. Съединение **11** беше проектирано като референтно съединение, в което отсъства третичната аминогрупа и поради това не се очакваше то да има сензорни свойства. Флуоресцентните промени на **11** при титруването са показани на **Фиг. 11**.



Фиг. 11. Ефект на рН върху флуоресценцията на съединение **11** в среда от вода : ДМФ = 4:1 ($\lambda_{\text{ex}} = 420\text{nm}$, $\lambda_{\text{em}} = 555\text{ nm}$).



Фиг. 12. Абсорбционни спектри на **11** в вода : ДМФ = 4:1 при различни стойности на рН

Неочаквано, при преминаване от алкална в кисела среда флуоресцентната му интензивност нарасна почти 7 пъти ($\Phi_U = 6.9$). Това интересно поведение на НИ **11** най-вероятно е породено от ФЕТ ефект от фенолатния анион, който се генерира в алкална среда към флуорофора, което води до ефективно гасене на флуоресцентния сигнал. Такъв ФЕТ ефект е описан в литературата[20] и е добре познат при флуорофори производни на бордипирометанови багрила[21]–[23], но доклади за НИ са все още рядкост[24]. При преминаване към неутрална и кисела среда и неутрализация на фенолатния анион до фенол ФЕТ ефекта е блокиран, при което флуоресценцията на **11** се възстановява (**Схема 5**). На **Фиг. 12** са показани абсорбционните промени на **11** при титруване в рН интервал от 11 до 2. Съединението показва по-висока абсорбция в алкална среда поради повишена разтворимост благодарение на фенолната група. Към кисела среда абсорбционната интензивност леко намалява, като не се наблюдава отместване на абсорбционния пик.

Както става ясно съединение **11** е способно да действа като сензор за протони въпреки, че в неговата структура отсъства третичен аминов ФЕТ фрагмент. Изчислената стойност по **Уравнение 8** на pK_a за рН интервала 8-10 възлиза на $pK_a = 9.21$. При привеждане към еднаква абсорбция се наблюдава слабо отместване на pK_a стойността към по-ниско рН ($pK_a = 9.13$), което е в съответствие с наблюдаваните абсорбционни промени. Изчислената стойност на pK_a е в нормите за pK_a на заместен фенол във водна среда ($pK_a = 10$ за незаместен фенол)[25].

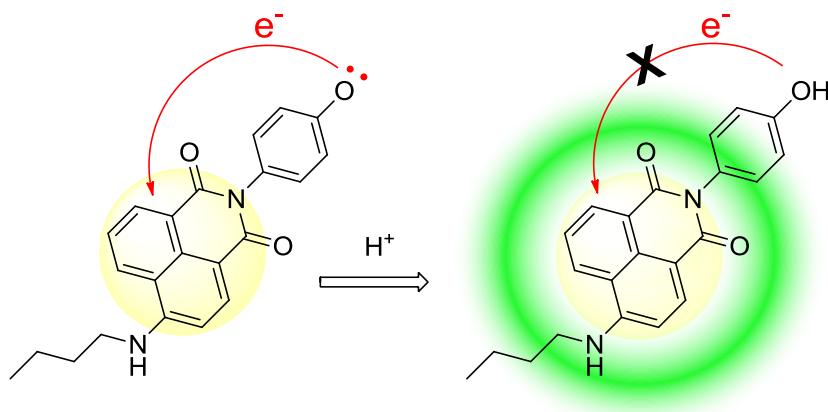
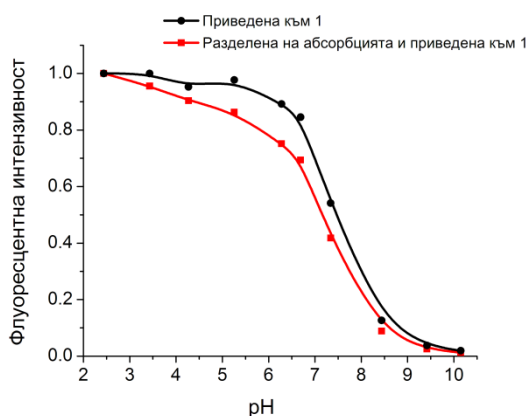


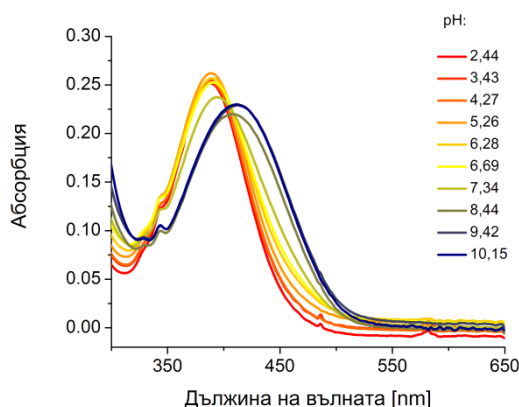
Схема 5. ФЕТ ефект от фенолатната група в съединение 11

$$\log[(I_{Fmax}-I_F)/(I_F-I_{Fmin})] = pH - pK_a \quad (8)$$

Съединения **12** и **13** съдържат едновременно третичен ФЕТ рецепторен фрагмент в позиция С-4 и фенолатен фрагмент в *N*-позиция. От анализа на съединение **11** стана ясно, че подобно на третичната аминогрупа и фенолатната може да упражнява гасящ ФЕТ ефект в алкална среда. При тази ситуация в съединения **12** и **13** се очаква приоритетно да протича термодинамично по-изгодния процес, който е ФЕТ ефектът от третичната аминогрупа разположена в позиция С-4, а гасенето от фенолата е блокирано. За изследването на **12** и **13** беше проведено титруване на разтвор на сензорите в среда от вода : ДМФ = 4:1 с разредена солна киселина в рН интервал от 10 до 2. От титрувалната крива, показана на **Фиг. 13** ясно се вижда, че флуоресценцията на НИ **12** е силно зависима от рН на средата като за рН 10 тя е напълно загасена.



Фиг. 13. Ефект на рН върху флуоресценцията на съединение **12** в среда от вода : ДМФ = 4:1 ($\lambda_{ex} = 420\text{nm}$, $\lambda_{em} = 535\text{nm}$)



Фиг. 14. Абсорбционни спектри на **12** в среда от вода : ДМФ = 4:1 при различни стойности на рН.

При преминаване от алкална към кисела среда флуоресцентният сигнал постепенно се усилва и интензитетът му нараства повече от 50 пъти ($\Phi_U = 52$). Това усилване е многократно по-голямо от наблюдаваното в съединение **11**, което е очаквано, тъй като вероятността за ФЕТ процес от заместител в позиция С-4 е по-голяма от колкото

от ФЕТ фрагмент в *N*-позиция. При свързване на рецептора с анализ (протони) окислителният му потенциал нараства, което прави ФЕТ процеса невъзможен и флуоресценцията на съединението се възстановява (Схема 6).

От **Фиг. 13** се вижда, че флуорофорът преминава от изключено към включено състояние в рН интервала 8.5 – 6.5. Изчислената стойност на pK_a за рН между 4 и 10 възлиза на 7.45, което е в съответствие с литературните данни за подобни съединения[26]. На **Фиг. 13** е показана и тирувалната крива след привеждане към еднаква абсорбция. pK_a стойността за нея е 7.18. Малката разлика между двете равновесни константи се дължи на факта, че абсорбцията в точката на възбуждане нараства от кисела към алкална среда поради хипсохромното отместване на абсорбционния пик. След привеждане към еднаква оптична плътност този ефект е премахнат и pK_a се отмества към по-ниски стойности.

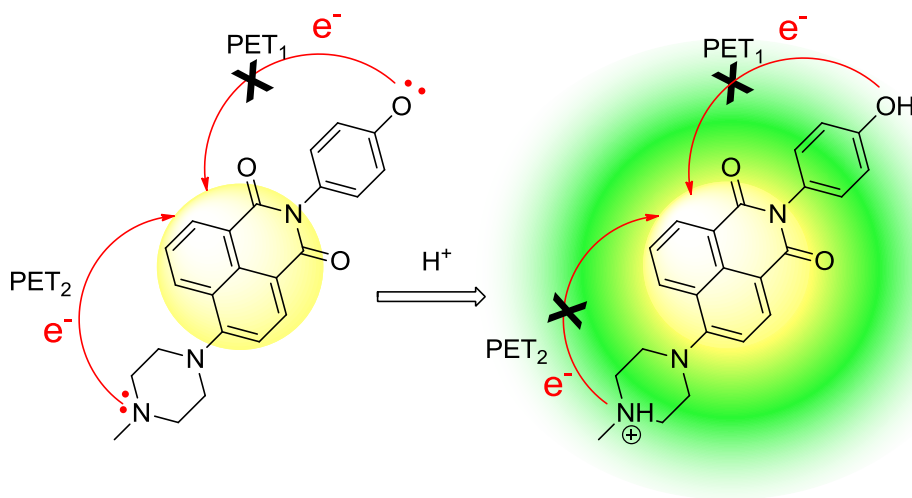


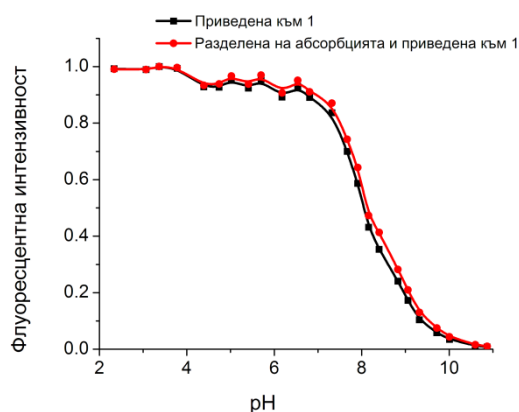
Схема 6. Гасене на флуоресценцията на 12 вследствие на ФЕТ от третичната аминогрупа

Абсорбционният промени на съединение **12** са показани на **Фиг. 14**. При преминаване от алкална към кисела среда абсорбционният максимум се отмества хипсохромно с около 20 nm, за разлика от абсорбцията на референтно съединение **11**, която въпреки, че променя своята интензивност не се отмества. Причините за този ефект са две. Първо, протонирането на третичния амин рецептор води до слабо взаимодействие на отблъскване с 4-аминогрупата на флуорофорната система дестабилизираща структурата и изместващо прехода към по-голяма енергия. От друга страна в силно кисела среда поляризацията на НИ е частично намалена поради протониране на ароматната 4-аминогрупа[17].

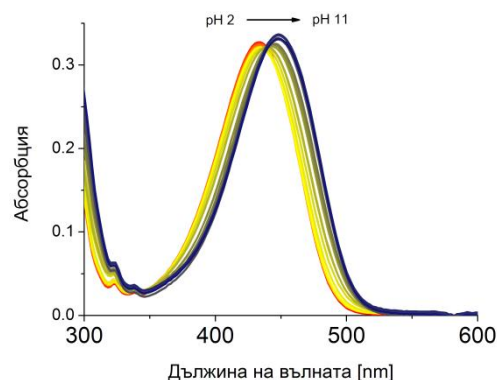
Съединение **13** съдържа рецепторна третична аминогрупа при заместителя в позиция С-4 на НИ ядро и фенолна група при заместителя в *N*-позиция. При титруване на разтвор на **13** в среда вода : ДМФ = 4:1 от алкална към кисела среда съединението премина от изключено във включено състояние като флуоресцентният сигнал се усили над 75 пъти ($\Phi_U = 75.2$, **Фиг. 15**). Причината за това е протонирането на аминорецептора, който блокира ФЕТ процеса на гасене и флуоресценцията на НИ се възстановява. (Схема 6).

Изчислената равновесна константа за рН интервала 7-10 възлиза на $pK_a = 8.27$, а след привеждане към еднаква оптична плътност $pK_a = 8.36$. Разликата в двете константи се дължи на абсорбционните промени на **13** (**Фиг. 16**), а именно нарастване на

абсорбцията в точката на възбуждане при преминаване към кисела среда в следствие на хипсохромното отместване на абсорбционния пик. Тези промени, както и при *N*-метилпиперазиновото производно **12**, са вследствие на протониране на ароматната аминогрупа в позиция С-4 и намаляване на донорния ѝ характер, а от там и на поляризацията на НИ фрагмент. Забелязва се и малка вариация в интензитета на пика, което говори за промяна в разтворимостта при различно рН, дължащо се на наличието на фенолна група. В алкална среда тя се йонизира, което благоприятства разтворимостта и води до леко повишаване на абсорбцията.



Фиг. 15. Ефект на рН върху флуоресценцията на съединение 13 в среда от вода : ДМФ = 4:1 ($\lambda_{\text{ex}} = 420\text{nm}$, $\lambda_{\text{em}} = 530\text{nm}$)



Фиг. 16. Абсорбционни спектри на 13 среда от вода : ДМФ = 4:1 при различни стойности на рН

Синтезираните жълто-емитиращи НИ са флуоресцентни ФЕТ рН сензори, които благодарение на различните рецепторни фрагменти, които ги изграждат, работят в различен рН интервал. 9.21, 7.45 и 8.27. Това обуславя и разнообразното им потенциално приложение. Така например, съединение 11 би могло да бъде прилагано за рН определяне в по-алкална среда, НИ **12** във физиологичния диапазон, а НИ **13** в урина.

3. Синтез и свойства на нафталиמידни бихромофорни системи

3.1. Синтез и свойства на донорно-акцепторна бихромофорна система 14

Съединение **14** беше проектирано като бихромофорна система, съдържаща синьо-емитиращ 1,8 НИ донорен фрагмент, който след абсорбция да предава енергията си на възбуждане на жълто-зелено емитиращ 4-амино НИ акцепторен флуорофор. Донорният и акцепторният фрагмент са свързани посредством арилтерен мост разположен в *N*-позиция на донорния нафталиמיד. В допълнение акцепторният флуорофор, изграждащ система **14**, съдържа ФЕТ сензорен фрагмент.

3.1.1. Синтез на донорно-акцепторна бихромофорна система 14

Донорният и акцепторен нафталимиди **4** и **12** бяха свързани посредством арилтерна връзка (Схема 7) при взаимодействие по Уилямсън в условия на МФК. Целевата бихромофорна система е проектирана и получена според първоначалната стратегия за разполагане на активна група за свързване на донорния НИ в *N*-позиция.

Синтезираният продукт е охарактеризиран и доказан с температури на топене (т. т.), ТСХ *R_f* стойности, елементарен анализ, UV/Vis, флуоресцентни и ^1H ЯМР спектри.

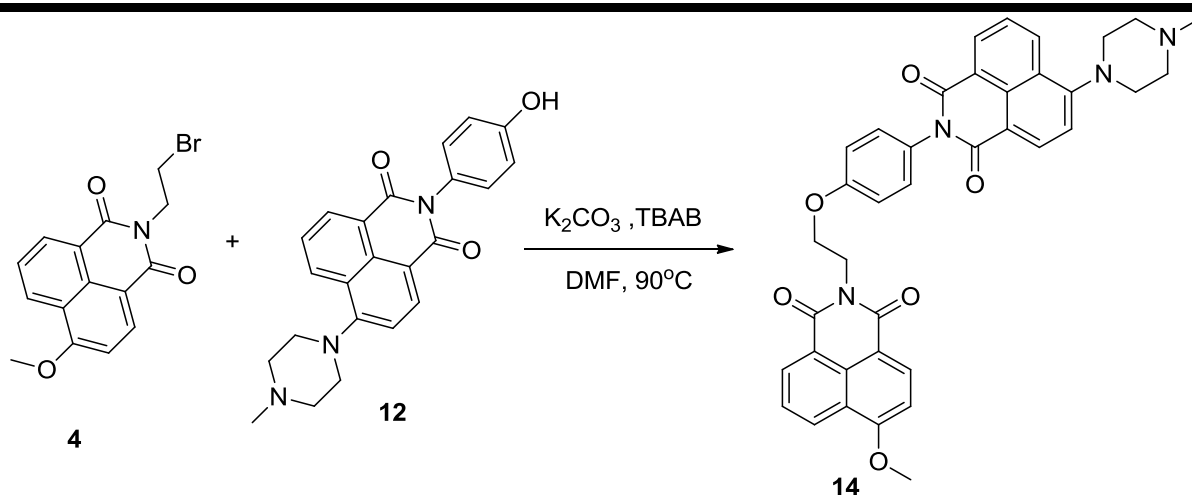


Схема 7. Синтез на бихромофорна система 14

3.1.2. Фотофизични свойства и енергиен трансфер в бихромофорна система 14

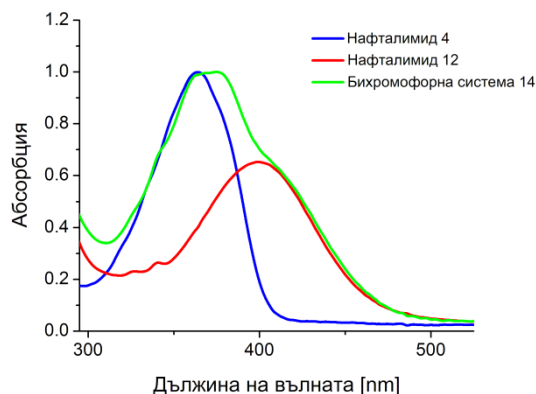
Фотофизичните характеристики на съединение **14** са показани в Таблица 5.

Абсорбционният спектър на съединение **14**, показан на Фиг. 17, се състои от абсорбционните ивици на изграждащите го флуорофори. Максимумите на изграждащите го ивици съответстват на абсорбционните максимуми на индивидуалните флуорофори, поради което може да се счита, че няма допълнителни взаимодействия между флуорофорите и абсорбционните свойства на **14** като цяло не се отличават съществено от тези на донорния и акцепторния фрагмент. Моларният екстинкционен коефициент и за двата фрагмента е над $10000 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$, което е очаквано за НИ флуорофори.

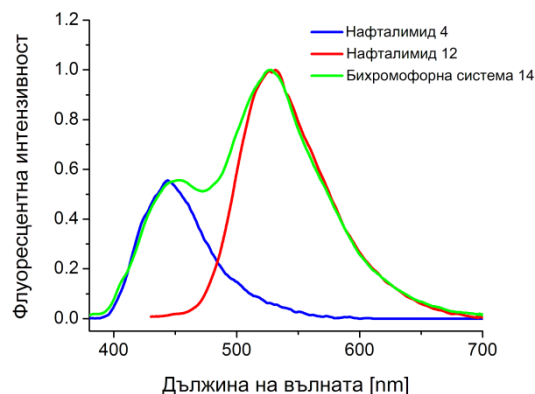
Таблица 5. Фотофизични характеристики на бихромофорна система 14

Бихромофорна система 14	$\lambda_A \text{ (nm)}^a$		$\lambda_F \text{ (nm)}$		Φ_F	ЕТ (%)
	донор	акцептор	донор	акцептор	$\lambda_{ex} = 360$	
Хлороформ	366	400	429	504	0.092	98.6
Метанол	364	402	455	525	0.018	96
ДМФ	362	398	420	527	0.012	99.3

Флуоресцентния спектър на **14** в ДМФ при възбуждане в региона на максимална абсорбция на донора ($\lambda_{ex} = 360 \text{ nm}$), също показва два флуоресцентни пика, идентични с емисията на НИ **4** и **12** (Фиг. 18), с максимуми, съответстващи на флуоресцентните максимуми на индивидуалните флуорофори. Въз основа на това, може да се направи извода, че Стоксовото отместване за всеки от фрагментите, участващи в бихромофорната система също не се отличава от това на свободните НИ **4** и **12**.



Фиг. 17. Нормализирани абсорбционни спектри на НИ 4 и 12 и бихромофорна система 14 в ДМФ

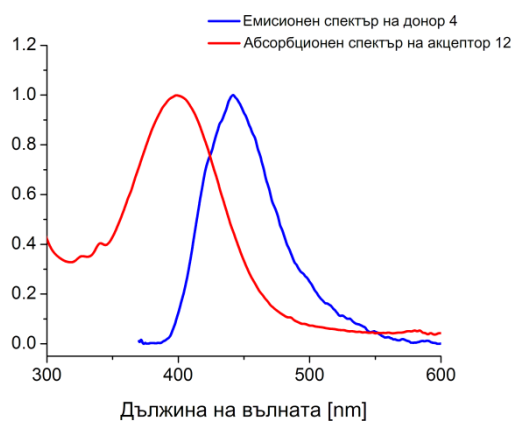


Фиг. 18. Нормализирани флуоресцентни спектри на НИ 4 ($\lambda_{ex} = 360 \text{ nm}$), НИ 12 ($\lambda_{ex} = 420 \text{ nm}$) и бихромофорна система 14 ($\lambda_{ex} = 360 \text{ nm}$)

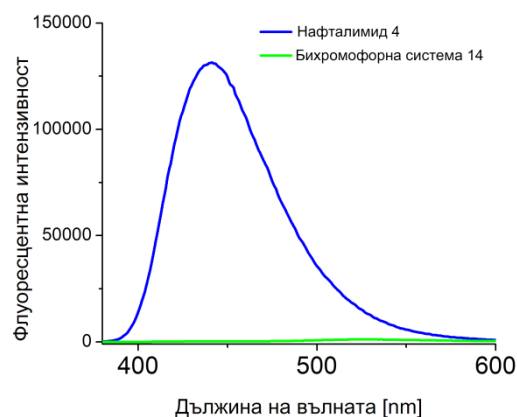
Квантовият добив на бихромофорна система е очаквано нисък. Това е така поради наличието на ФЕТ фрагмент в акцепторния флуорофор, което води до ефективно гасене на флуоресценцията му.

Основно изискване за постигане на максимален енергиен трансфер е доброто спектрално припокриване между емисията на донора и абсорбцията на акцептора. Друг критичен параметър е разстоянието между донора и акцептора. Енергийният трансфер (E_T) в донорно-акцепторната система **14**, беше изчислен по **Уравнение 9**, където F_{DA} и F_D са флуоресцентните емисии съответно на донорния фрагмент в бихромофорната система и на свободния донорен фрагмент нормализирани спрямо оптичните им плътности (**Фиг. 20**). Енергийният трансфер в различните разтворители (**Таблица 5**) се отличава с висока ефективност. Освен спектралното припокриване, друга причина за това е и малкото разстояние между донора и акцептора.

$$E_T = 1 - (F_{DA} / F_D) \quad (9)$$



Фиг. 19. Емисионен спектър на донор 4 и абсорбционен спектър на акцептор 12



Фиг. 20. Нормализирани спрямо оптичните им плътности флуоресцентни спектри на донор 4 и бихромофорна система 14 ($\lambda_{ex} = 360 \text{ nm}$)

3.1.3. Сензорни свойства на бихромофорна система 14

Съединение **14** беше проектирано като бихромофорна сензорна система, чувствителна към протони и метални катиони. Промените на флуоресценцията на съединение **14** като функция на рН на средата в разтворител вода : ДМФ (4:1 v/v) са показани на **Фиг. 21**. В алкална среда флуоресценцията на съединението е напълно загасена, тъй като ефективен ФЕТ процес от третичната аминогрупа към акцепторния флуорофор гаси неговата емисия. При подкиселяване на средата флуоресцентния сигнал на системата се възстановява постепенно. Причината за това е, че в присъствие на аналит, който се свързва със свободната електронна двойка на аминогрупата, ФЕТ процесът се блокира и флуоресценцията се възстановява (**Схема 8**).

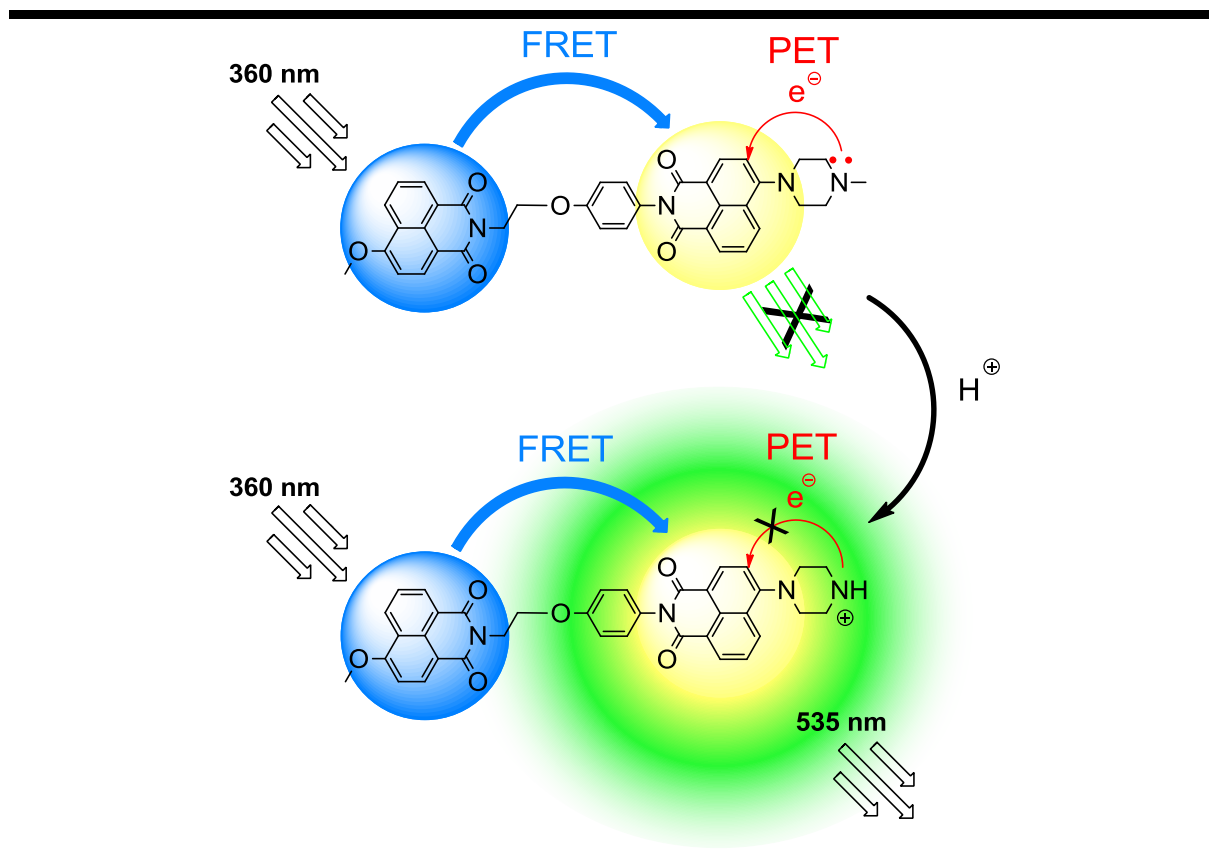
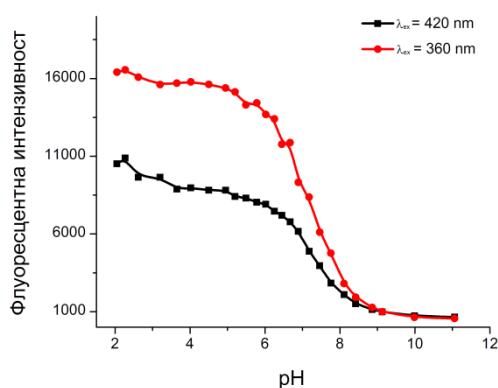


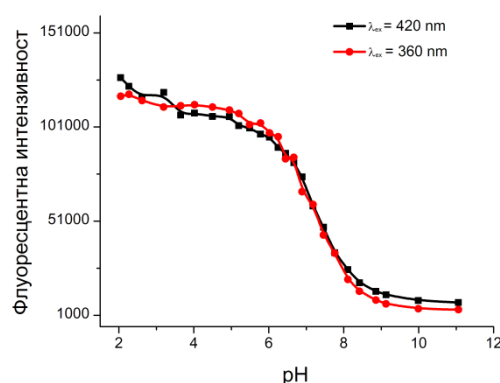
Схема 8. ФРЕТ и ФЕТ процеси при бихромофорна система 14

Флуоресцентната емисия на акцепторния флуорофор в система **14** при възбуждане от енергийния трансфер от донора ($\lambda_{\text{ex}} = 360\text{nm}$) е 1.5 пъти по-силна от флуоресцентната емисия при възбуждане директно в акцепторния НИ ($\lambda_{\text{ex}} = 420\text{ nm}$). Това е така тъй като при 360 nm съединението е способно да абсорбира по-голямо количество енергия от колкото при 420 nm и съответства на разликата в оптичните плътности на **14** при 360 и 420 nm.

След привеждане към еднаква оптична плътност (**Фиг. 22**) титрувалните криви са много сходни, което демонстрира, че сензорните свойства на донорно-акцепторната система **14** са свързани единствено с акцепторния НИ, който съдържа ФЕТ фрагмент. Освен това титрувалната крива от възбуждане директно в акцепторния фрагмент е идентична с титрувалната крива от възбуждане в 360 nm нормализирана спрямо оптичната плътност, което показва, че по време на титруването отсъстват абсорбционни промени.



Фиг. 21. Ефект на рН върху флуоресценцията на съединение 14 в среда от Вода : ДМФ = 4:1 (λ_{ex} = 360 и 420nm, λ_{em} = 535nm).



Фиг. 22. Флуоресцентни промени на съединение 14 като функция от рН на средата, приведени към една и съща оптична плътност (λ_{ex} = 360 и 420nm, λ_{em} = 535nm)

Изчисленото флуоресцентното усилване на **14** е повече от 29 пъти. pK_a стойността на бихромофорната система възлиза на $pK_a = 7.12$, като тя е малко към по кисело рН в сравнение с pK_a стойността на свободния акцептор **12** ($pK_a = 7.45$). Причината за тази разлика е наличието на ароматна хидроксилна група в **12**, което води до по-добра разтворимост на съединението в алкална среда и измества неговата pK_a стойност към по-високо рН[27].

3.2. Синтез и свойства на донорно-акцепторни бихромофорни системи **15**, **16** и **17**

3.2.1. Синтез на донорно-акцепторни бихромофорни системи **15**, **16** и **17**

Синтезът на НИ бихромофорни системи **15**, **16** и **17** беше осъществен прилагайки новия подход, който беше използван за получаването на съединения **4**, **7**, **8** и **9**, а именно заместване на нитрогрупата с фенокси заместител при стайна температура. След изясняване на точните реакционни условия и след като установихме, че тази реакция протича лесно с високи добиви, за нас представляваше интерес прилагането и за синтезирането на целевите нафталимидни донорно-акцепторни системи. Така чрез директно заместване на нитрогрупата на донорния НИ с фенокси групата от акцепторния НИ, бихме могли да съчетаем в една реакция синтеза на донорния фрагмент (замяната на нитрогрупата в НИ с фенокси води до появата на синя флуоресценция) и свързването му с акцепторния фрагмент. Синтезът на целевите продукти **15**, **16** и **17** е показан на **Схема 9**. Трите бихромофорни системи се получават по идентичен начин при взаимодействие на 4-нитро НИ **6** съответно със НИ **11**, **12** и **13**. Реакцията протича, като към разтвор на **6** се прибавя предварително приготвен разтвор на съответния жълт НИ и КОН, в който на практика е генериран нуклеофила – фенолатен йон. След края на реакцията целевите продукти са изолирани след изливане във вода и пречистени с препаративна тънкослойна хроматография.

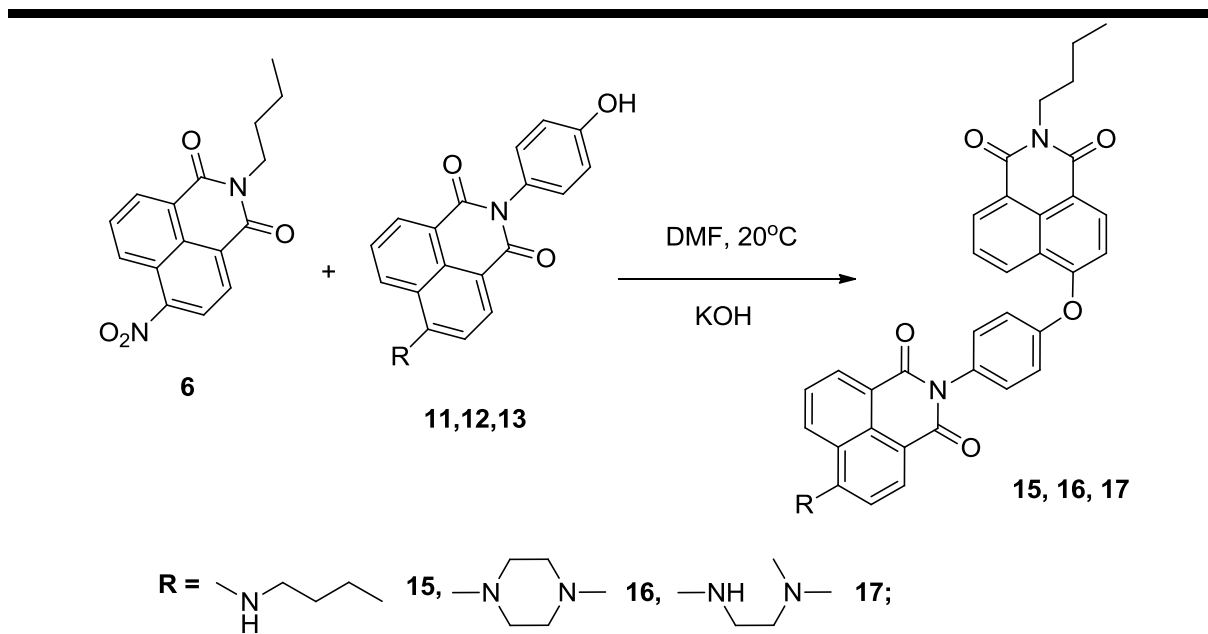


Схема 9. Синтез на бихромофорни системи 15, 16, 17.

Синтезираните продукти са охарактеризирани и доказани с температури на топене (т. т.), ТСХ *R_f* стойности, елементен анализ, UV/Vis, флуоресцентни и ¹H ЯМР спектри.

3.2.2. Фотофизични свойства и енергиен трансфер в донорно-акцепторни бихромофорни системи 15, 16 и 17

Донорно-акцепторни съединения **15,16** и **17** бяха проектирани като бихромофорни системи, в които донорен НИ флуорофор абсорбиращ УВ светлина, предава енергията си на възбуждане на акцепторен НИ флуорофор и като резултат се наблюдава емисия само на акцепторния фрагмент. Жълтите акцепторни флуорофори **11, 12** и **13** бяха предварително синтезирани и изследвани. Синият флуорофор се получава в последната стъпка на реакцията при свързването му към жълтия НИ, а като референтен флуорофор за анализа на новите съединения използвахме съединение **8**, тъй като съдържа същата 4-фенокси-1,8-НИ хромофорна система, която се получава в изследваните системи. Бихромофорни системи **16** и **17** съдържат също така ФЕТ рецепторен фрагмент – третичен амин, поради което за тях се очакват сензорни свойства към протони и метални катиони и нисък квантов добив в отсъствие на аналит.

Фотофизичните характеристики на бихромофорните системи са показани в Таблица 6, Таблица 7 и Таблица 8.

Таблица 6. Фотофизични характеристики на бихромофорна система 15

Бихромофорна система 15	λ_A (nm) ^{a)}		λ_F (nm)	Φ_F	ЕТ (%)
	донор	акцептор	акцептор	$\lambda_{ex} = 360$	
Хлороформ	364	428	495	0.379	98.6
Диоксан	358	424	495	0.324	98.9
Ацетонитрил	358	430	518	0.262	96.4
Етанол	360	442	532	0.218	89
ДМФ	360	440	521	0.221	92.8

а) Моларни екстинкционни коефициенти: $\epsilon_{(\text{донор})} = 16563 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ и $\epsilon_{(\text{акцептор})} = 12450 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ в ДМФ

Таблица 7. Фотофизични характеристики на бихромофорна система 16

Бихромофорна система 16	λ_A (nm) ^{a)}		λ_F (nm)	Φ_F	ET(%)
	донор	акцептор	акцептор	$\lambda_{ex} = 360$	
Хлороформ	366	400	506	0.062	99.7
Диоксан	360	396	450	0.060	99.8
Ацетонитрил	362	396	514	0.007	99.5
Етанол	360	402	511	0.029	96
ДМФ	364	402	522	0.004	99.1

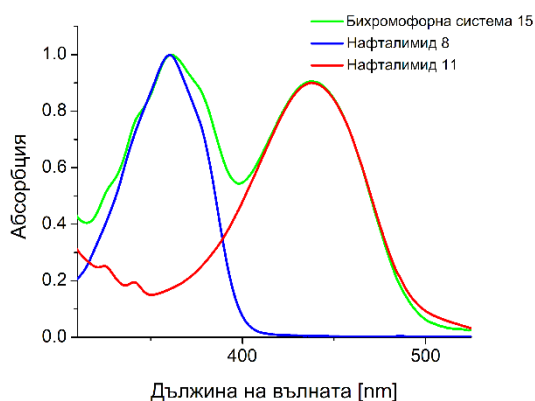
а) Молареният екстинкционен коефициент $\varepsilon_{(донор)} = 21750 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ в ДМФ

Таблица 8. Фотофизични характеристики на бихромофорна система 17

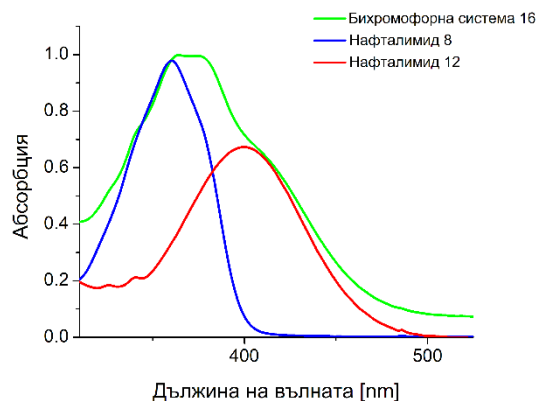
Бихромофорна система 17	λ_A (nm) ^{a)}		λ_F (nm)	Φ_F	ET(%)
	донор	акцептор	акцептор	$\lambda_{ex} = 360$	
Хлороформ	366	430	502	0.391	99.9
Диоксан	360	424	498	0.447	99.9
Ацетонитрил	366	432	525	0.012	99.8
Етанол	360	438	522	0.017	99.6
ДМФ	364	438	532	0.007	99.9

а) Моларни екстинкционни коефициенти: $\varepsilon_{(донор)} = 13452 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ и $\varepsilon_{(акцептор)} = 15763 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ в ДМФ

Абсорбционните спектри на бихромофорните системи съдържат две абсорбционни ивици – на донорния и акцепторния НИ (Фиг. 23, Фиг. 24, Фиг. 25). При съединения 15 и 17 могат ясно да се различат абсорбционните пикове на съставлящите ги флуорофори, което позволява и снемането на два максимума на абсорбция.

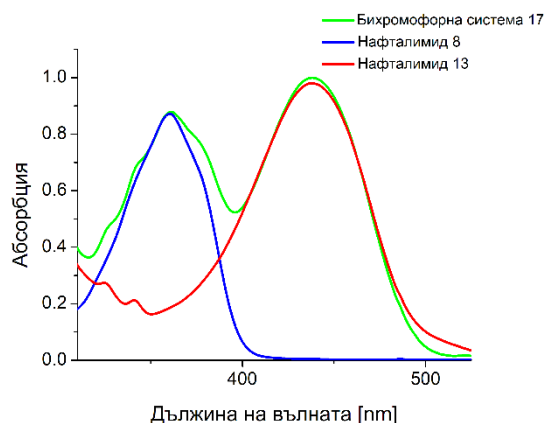


Фиг. 23. Абсорбционен спектър на бихромофорна система 15 в ДМФ, съдържащ ивиците на изграждащите го флуорофори

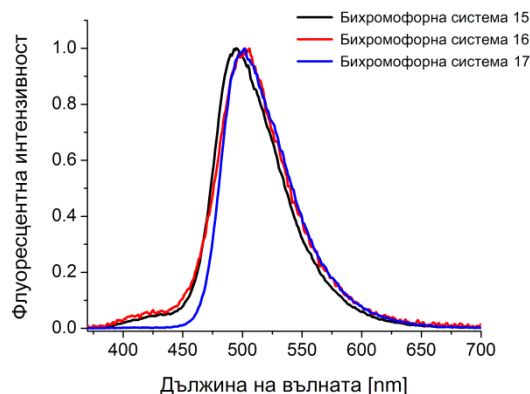


Фиг. 24. Абсорбционен спектър на бихромофорна система 16 в ДМФ, ивиците на изграждащите го флуорофори частично се припокриват

Абсорбционният спектър на 16 много наподобява този на съединение 14, което е очаквано, тъй като и двете съединения съдържат един и същ акцепторен фрагмент, а фотофизичните характеристики на изграждащите ги донори са еднакви. Абсорбционните ивици на съставлящите го флуорофори се припокриват частично, но ясно се вижда, че абсорбционните им максимуми съответстват на тези на свободните НИ 8 и 12. Всички стойности на ε са в нормите за НИ.



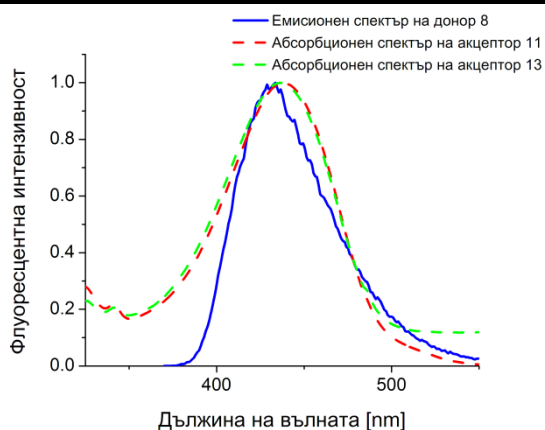
Фиг. 25. Абсорбционен спектър на бихромофорна система 17 в ДМФ, съдържащ ивиците на изграждащите го флуорофори



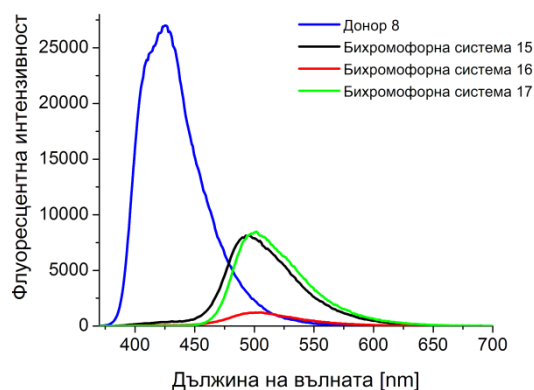
Фиг. 26. Флуоресцентни спектри на бихромофорните системи в хлороформ приведени към 1

Флуоресцентните спектри на **15**, **16** и **17** също показват наличие на два флуоресцентни фрагмента при възбуждане в областта на максимална абсорбция на донора (**Фиг. 26**). Единият е донорният фрагмент с емисия при около 420 nm, а вторият е акцепторния фрагмент с емисия в жълто зелената област.

Аналогично на бихромофорната система **14**, флуоресценцията на донорния НИ и в трите бихромофорни системи е силно загасена като най-вероятната причина за това е ефективен енергиен трансфер от донора към акцептора, при което се наблюдава емисия само от акцепторния фрагмент. Доброто спектралното припокриването на емисията на донора с абсорбцията на акцептора за системите (**Фиг. 27**, **Фиг. 19**) и близкото им пространствено разположение са предпоставки за очакване на ефективен енергиен трансфер в тези бихромофорни системи.



Фиг. 27. Спектрално припокриване между емисията на донорния флуорофор и абсорбцията на акцепторните флуорофори, изграждащи бихромофорните системи



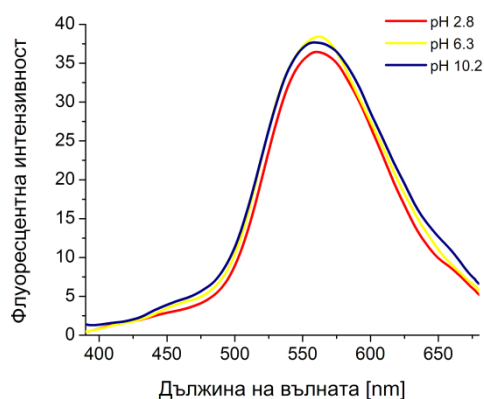
Фиг. 28. Флуоресцентни спектри на донорния фрагмент и бихромофорните системи в хлороформ, приведени към еднаква оптична плътност

Квантовите добиви на система **15** при възбуждане в областта на максимална абсорбция на донора в различни разтворители показва, че флуоресценцията на донорния

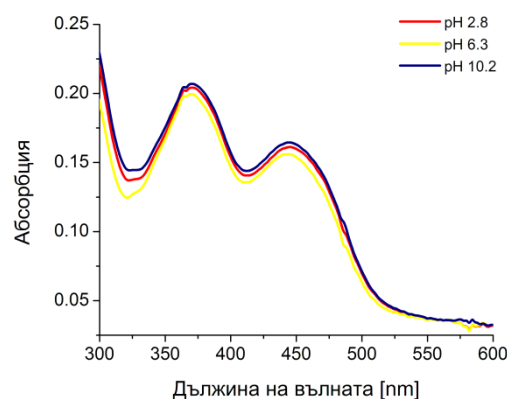
фрагмент не е напълно загасена в полярни разтворители, за разлика от референтен НИ **8**, дори достига 0.2 в етанол. За сравнение, квантовия добив на НИ **8** в етанол е 0.036, което показва, че квантовият добив на 4-фенокси заместените НИ, освен от разтворителя, зависи и от средата на заобикалящите го заместители[14] и възможността за постигане на по-голяма „твърдост“ на структурата. Енергийния трансфер, изчислен по **Уравнение 9**, в различните разтворители и за трите системи е показан в **Таблица 6**, **Таблица 7** и **Таблица 8**. Като цяло, той е с висока ефективност почти във всички разтворители, над 99%. Малко по-ниските стойности на ЕТ в някои разтворители, като етанол, най-вероятно се дължат на конформация неблагоприятстваща енергийния трансфер.

3.2.3. Сензорни свойства на донорно-акцепторни бихромофорни системи **15**, **16** и **17**

Съединения **16** и **17** съдържат сензорни акцепторни флуорофори с ФЕТ рецепторен фрагмент. Сензорните им свойства към протони бяха изследвани при титруване от рН 10 към рН 2 в среда от вода : ДМФ = 3:1. Бихромофорна система **15** не съдържа сензорен фрагмент, за това тя беше изследвано като референтно съединение. При титруване от алкална към кисела среда, за нас представляваше интерес да следим абсорбционните и флуоресцентните промени. От показаните на **Фиг. 29** спектри се вижда, че флуоресценцията на НИ **15** остава непроменена в различно рН. Абсорбцията, подобно на тази на НИ **11**, също не показва значителни промени (**Фиг. 30**).

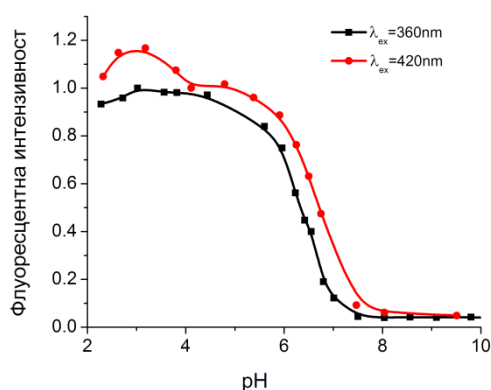


Фиг. 29. Емисионни спектри на бихромофорна система **15** ($\lambda_{\text{ex}} = 360 \text{ nm}$) в среда от вода : ДМФ = 3:1, приведени към еднаква оптична плътност

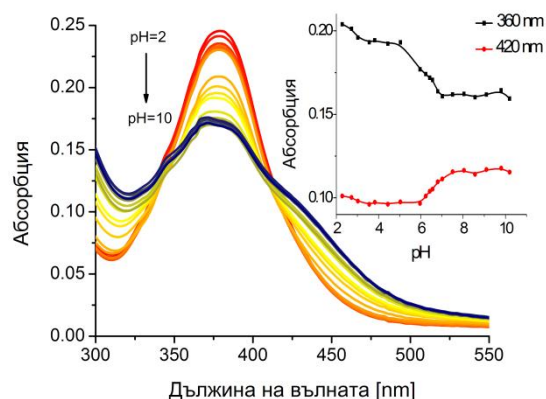


Фиг. 30. Абсорбционни спектри на бихромофорна система **15** в среда от вода : ДМФ = 3:1 при различно рН

Съединение **16** съдържа *N*-метилпиперазинов сензорен фрагмент, а съединение **17** - *N,N*-диметилетилендиаминов сензорен фрагмент, които гасят флуоресценцията на акцепторния флуорофор. Нормализираните им спрямо абсорбцията титрувални криви са показани **Фиг. 31** и **Фиг. 33**.

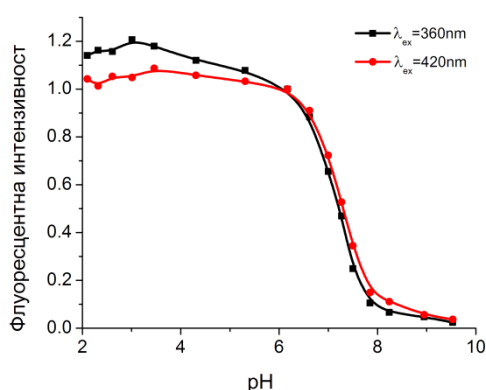


Фиг. 31. Ефект на рН върху флуоресценцията на съединение 16 в среда от вода : ДМФ = 3:1 (λ_{ex} = 360 и 420nm, λ_{em} = 525nm).

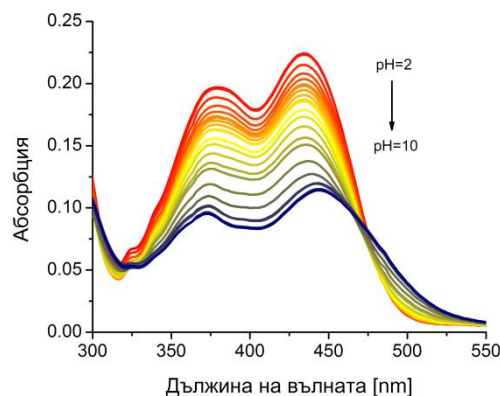


Фиг. 32. Абсорбционни спектри на 16 при различно рН; Малка графика показва абсорбционните промени като функция от рН при 360 и 420 nm

При преминаване от алкална в кисела среда НИ система **16** повиши флуоресценцията си повече от 23 пъти. Аналогично е и поведението на сензор **17**, като наблюдаваното флуоресцентно усилване е $\Phi U = 49$. Причината е в протонирането на третичния аминов рецептор, което блокира ФЕТ ефекта и флуоресценцията на съединението се възстановява. Усилването на флуоресцентната интензивност на **16** е съизмеримо с това на бихромофорна система **14**, тъй като и двете системи съдържат еднакви рецепторни флуорофори.



Фиг. 33. Ефект на рН върху флуоресценцията на съединение 17 в среда от вода : ДМФ = 3:1 (λ_{ex} = 360 и 420nm, λ_{em} = 529nm)



Фиг. 34. Абсорбционни спектри на бихромофорна система 17 при различно рН в среда от вода : ДМФ = 3:1

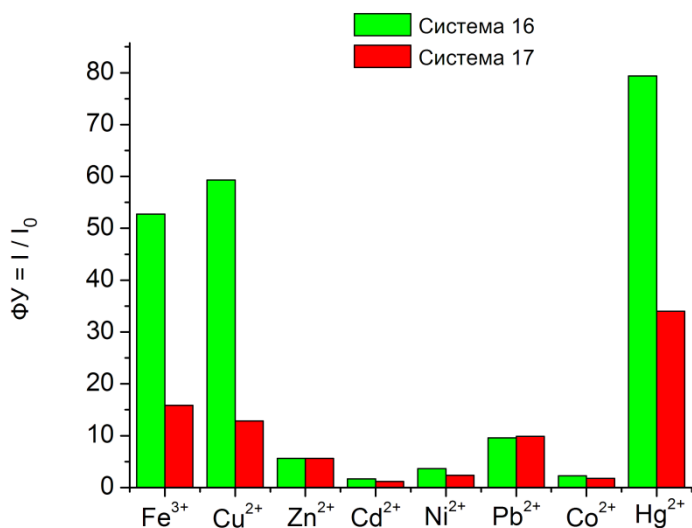
Изчислените стойности за pK_a на сензор **16** възлизат на $pK_a = 6.21$ за $\lambda_{ex} = 360$ nm и за $pK_a = 6.6$ $\lambda_{ex} = 420$ nm, а за сензор **17** за $pK_a = 7$ за $\lambda_{ex} = 360$ nm и за $pK_a = 7.17$ $\lambda_{ex} = 420$ nm. Тази разлика в pK_a стойностите в зависимост от дължината на възбуждане, е породена от промяната в абсорбционната интензивност в точката на възбуждане по време на титруването. Промените в абсорбцията в точките на възбуждане, показани на **Фиг. 32**, са в следствие на агрегация в алкална среда. Индикация за това също е и

батохромното отместване на абсорбционния пик на акцепторния фрагмент, подобно на вече коментираните промени в абсорбцията на съединение **9**. Това е особено видно за съединение **16**, където в кисела среда, абсорбционният му спектър изглежда като един сравнително тесен пик при около 380 nm, т.е. двата съставлящи го пика са се припокрили в голяма степен. В алкална среда абсорбционният спектър на **16** се уширява, като абсорбцията на акцепторния фрагмент се отмества батохромно. По този начин, освен протонирането на рецепторния фрагмент, което е основната причина за повишаване на емисията, се наблюдава и синхронно нарастване на абсорбцията при 360 nm при преминаване към кисела среда. Така натрупването на тези два ефекта води до отместването на pK_a стойностите към по-кисела среда при облъчване на системата в 360 nm.

За бихромофона система **17** разликата между pK_a е по-малка поради факта, че абсорбционната интензивност намалява синхронно и при двете дължини на вълните, което е определящо за наблюдаваната разлика в pK_a (**Фиг. 33**, **Фиг. 34**) и отново е вследствие на агрегация.

Сензорните свойства на съединения **15** и **16** към различни метални катиони бяха изследвани в среда от ДМФ. От резултатите, показани на **Фиг. 35**, се вижда, че и за двете съединения най-високо флуоресцентно усилване се наблюдава в присъствие на Hg^{2+} . Усилването като цяло е по-високо за съединение **16**, съдържащо пиперазинов фрагмент - $\Phi U = 79$, докато съединение **17** показва най-високо $\Phi U = 34$ в присъствие на Hg^{2+} . Сензор **16** също показва повишена чувствителност към Fe^{3+} и Cu^{2+} , а сензор **17** и към Pb^{2+} .

Бихроморфните системи бяха изследвани и при титруване с вода в оцетна киселина, подобно на мононафталимид **7**. Флуоресцентното гасене, което се наблюдава и за трите съединения беше по малко от 1.2, което още веднъж показва, че ТІСТ ефекта, присъщ на мононафталимиди **7** и **8**, е блокиран в системи **11**, **12** и **13** поради свързването на фенокси заместителя с втори обемен заместител, в следствие на което се получава по-твърда структура.



Фиг. 35. Флуоресцентно усилване на бихромофорни системи **16** и **17** (2×10^{-5} М в ДМФ) в присъствието на 10 екв. от различни метални катиони

В заключение може да се каже, че новосинтезираните бихромофорни системи **14**, **15**, **16** и **17** представляват изцяло нафталиמידни донорно-акцепторни ФРЕТ системи, които за първи път са свързани посредством арилетерен мост. Благодарение на комбинацията от ФРЕТ и ФЕТ, съединения **14**, **16** и **17** действат като ефективни флуоресцентни рН сензори, при които е възможно възбуждането им през донорен фрагмент (360 nm) или директно в сензорния флуорофор (420 nm) в зависимост от нуждите на изследването. Възбуждането посредством ФРЕТ осигурява максимално разделяне на абсорбцията и емисията, което както вече беше коментирано, е от съществено значение за работата на флуоресцентните сензори и позволява контрол на сензорното действие на акцептора и през донорния фрагмент. Този вид системи са особено подходящи за сензорни приложения, защото с тях могат да бъдат избегнати проблеми като автофлуоресценция и разсейване на светлината в различни биологични и индустриални среди.

4. Синтез и свойства на синьо-емитиращи нафталиמידни дендрони

Основното предназначение на светлоулавящите антени е да абсорбират колкото може повече светлина и да предават енергията ѝ на един централен акцептор. За това за нас представляваше интерес синтез на антени с повишен абсорбционен потенциал, които да съдържат два донорни флуорофора. За целта бяха проектирани дендрони със синьо-емитиращи НИ флуорофори в ролята на енергийни донори.

4.1. Синтез на синьо-емитиращи бутилнафталимиден дендрон **19** и сензорен дендрон **20**

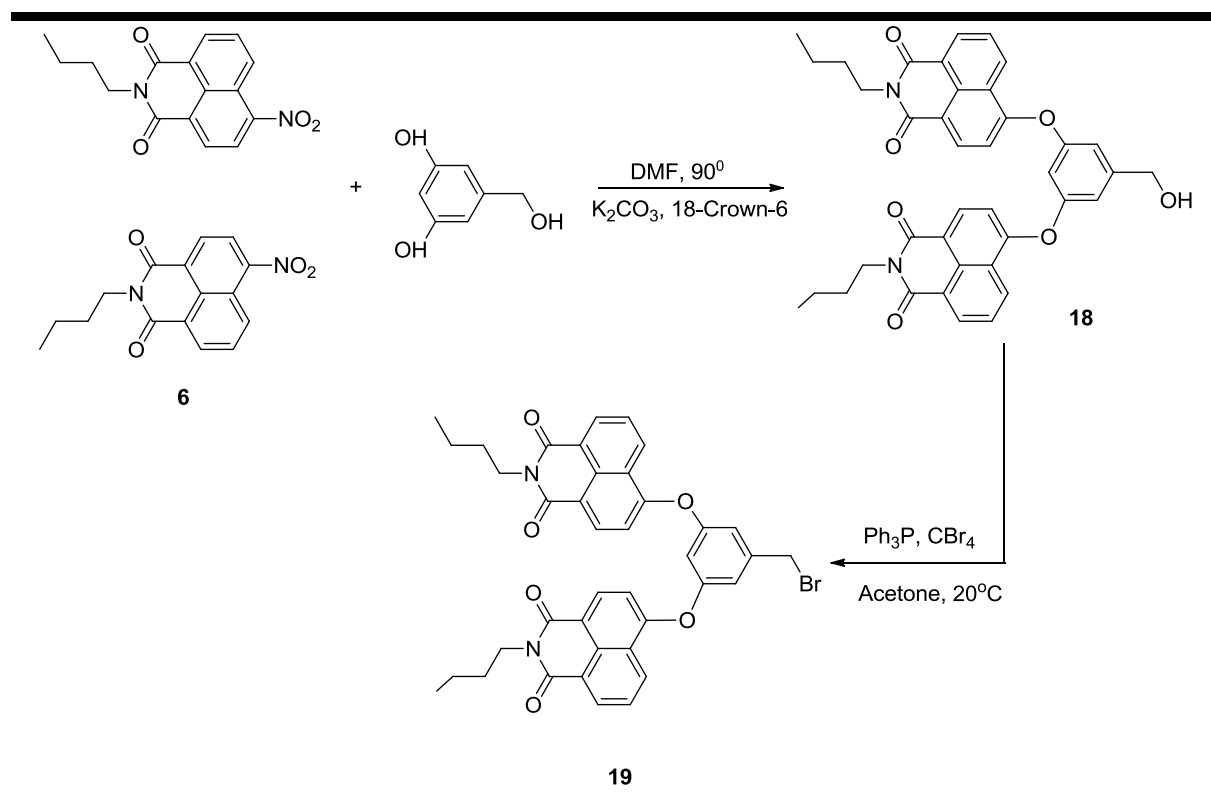


Схема 10. Синтез на нафталимиден дендрон **19**

Синтезът на бутилнафталимиден дендрон **19** е показан на **Схема 10**. На първия етап две молекули НИ **6** взаимодействат с фенолните групи на 3,5-дихидроксибензилов алкохол до получаване на хомодендрон **18**. Заместването на нитрогрупата беше

проведено с по-мек алкален агент калиев карбонат, вместо както до сега с КОН, като целта беше алкохолната на група 3,5-дихидроксibenзиловия алкохол да остане неактивна. За това реакцията трябваше да бъде водена при нагриване в условия на междуфазов катализ. На следващият етап алкохолната група беше заместена с Br заместител по реакция на Апел.

Интерес представляваше също така синтезът на сензорен дендрон, който съдържа ФЕТ рецепторни фрагменти и е чувствителен към протони и метални катиони. Синтезът му е аналогичен на този на дендрон **18** и е показан на **Схема 11**.

Синтезираните продукти са охарактеризирани и доказани с температури на топене (т. т.), ТСХ *R_f* стойности, елементарен анализ, UV/Vis, флуоресцентни и ¹H ЯМР спектри.

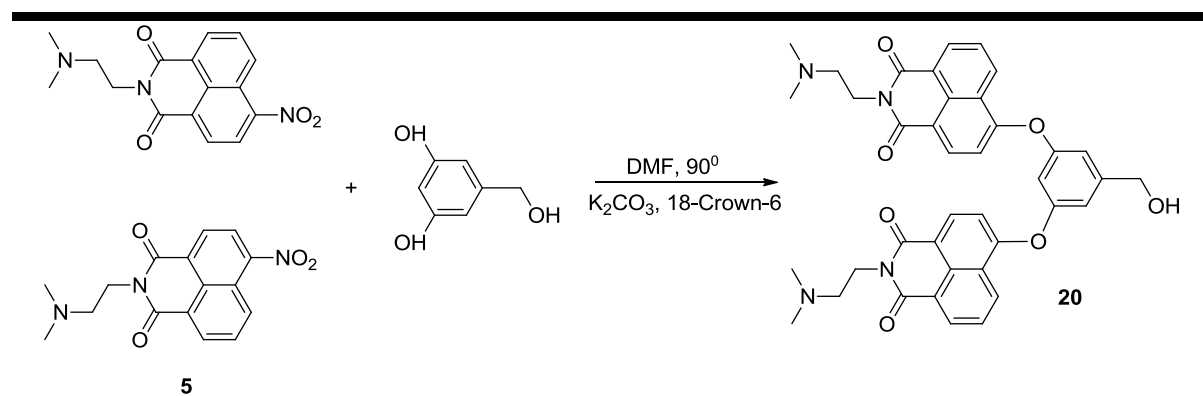


Схема 11. Синтез на сензорен нафталимиден дендрон 20

4.2. Фотофизични свойства на дендрони **18** и **20**

Фотофизичните характеристики на дендрони **18** и **20** са показани в **Таблица 9**.

Таблица 9. Фотофизични характеристики на нафталимидни дендрони **18 и **20****

Съединение	λ_A (nm) ^{a)}		λ_F (nm)		Φ_F		$\nu_A - \nu_F$ (cm ⁻¹)	
	18	20	18	20	18	20	18	20
Разтворител								
Толуен	358	358	414	423	0.596	0.021	3749	4298
Диоксан	356	356	416	418	0.587	0.050	4034	4166
Хлороформ	360	362	421	427	0.532	0.034	4047	4205
Ацетон	356	358	423	428	0.069	0.009	4455	4574
Етанол	360	360	429	429	0.026	0.021	4462	4462
Метанол	360	360	433	438	0.006	0.061	4667	4978
Ацетонитрил	358	358	429	438	0.052	0.032	4618	4720
ДМФ	360	358	429	433	0.029	0.030	4462	4822

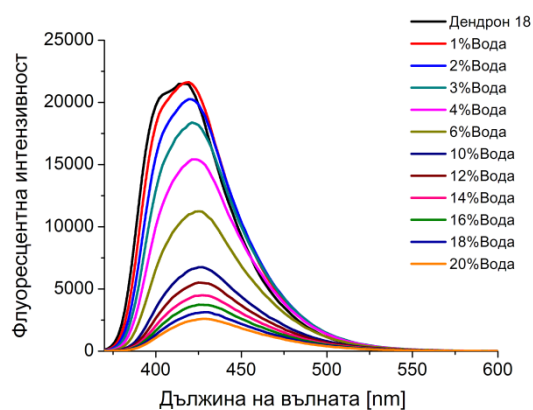
а) Моларни екстинкционни коефициенти: съединение **18** $\epsilon = 23500$ l mol⁻¹ cm⁻¹ и съединение **20** $\epsilon = 28250$ l mol⁻¹ cm⁻¹ в хлороформ

Абсорбционните и емисионни маскимуми, както и моларните екстинкционни коефициенти на **18** и **20** са в рамките на нормалното за 4-оксизаместени НИ. Квантовият добив на **18** е силно зависим от природата на разтворителя подобно на НИ **8** поради възникващият ТІСТ при фенокси заместителя в позиция С-4. Квантовият добив на **20** е очаквано нисък, тъй като флуоресценцията му е загасена в следствие на ФЕТ от

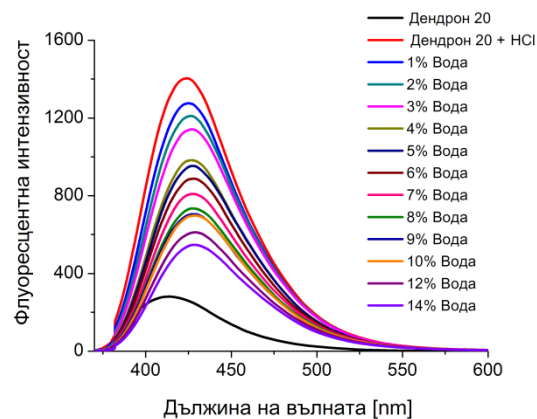
сензорната третичната аминогрупа. Стоксовото отместване на **18** и **20** показва типичното за НИ нарастване в полярни разтворители, дължащо се на релаксация на флуорофора сред молекулите на разтворителя.

4.3. Сензорни свойства на дендрони **18** и **20**

НИ **18** съдържа 4-фенокси заместител, който предполага чувствителност към средата. По тази причина за нас представляваше интерес да изследваме сензорните му свойства към вода като полярен компонент в неполярна среда от диоксан. От резултатите, показани на **Фиг. 36**, се вижда, че при титруване с вода в диапазона 0-20 % v/v флуоресценцията на сензор **18** се понижава драстично ($\Phi\Gamma = 8.8$). Абсорбцията на съединение **18** по време на титруването не се променя съществено, подобно на НИ **8**. Причините за флуоресцентното гасене, както и за чувствителността на флуоресценцията на **18** към средата от разтворител е възникването на ТІСТ при фенокси заместителя. $\Phi\Gamma$ на дендрон**18** е по-малко от $\Phi\Gamma$ на мононафталимид **8**, като най-вероятната причинна за това е намалена възможност за ротация на фенокси скелета в дендрона.



Фиг. 36. Гасене на флуоресценцията на разтвор на **18** в диоксан при добавяне на вода ($\lambda_{ex} = 360 \text{ nm}$)



Фиг. 37. Гасене на флуоресценцията на разтвор на **20** в подкиселен диоксан при добавяне на вода ($\lambda_{ex} = 360 \text{ nm}$)

НИ **20** съдържа третичен амин ФЕТ рецептор, чувствителен към протони и метални катиони. Тъй като съдържа и 4-фенокси заместител, който гаси флуоресцентния му сигнал в полярна среда в следствие на ТІСТ, неговите сензорни свойства към протони бяха изследвани в среда от диоксан. Първо флуоресценцията му беше „включена” с добавяне на малко количество солна киселина, при което наблюдавахме флуоресцентно усилване $\Phi\Gamma = 5$ (**Фиг. 37**). При последващото титруване на разтвора с вода флуоресценцията на НИ **20** намаля около 2.5 пъти ($\Phi\Gamma = 2.6$).

Интересните свойства на този дендрон показват потенциал за бъдещето му включване като донорен фрагмент в светлоулавяща система, което би позволило сензорен контрол на флуоресцентния сигнал през периферията.

5. Синтез и свойства на нафталимидни светлоулавящи антени

Целевите нафталимидни светлоулавящи антени бяха проектирани по аналогия с бихромофорните системи **15**, **16** и **17**. Тъй като в антените имахме за цел увеличаване на абсорбционната способност, в тяхната структура включихме два енергийни донорни нафталимида фрагмента. Акцепторните флуорофори, които ги изграждат са НИ **11**, и сензорни НИ **12** и **13**. Комбинирането на високоефективен ФРЕТ и ФЕТ процеси в една молекула напомня природните светлофокусиращи комплекси, което прави тези

съединения много атрактивни не само за сензорни приложения, но и за приложения във възобновяемите енергийни технологии[28], [29].

5.1. Синтез на нафталиמידни антени 21, 22 и 23

НИ антени 21, 22 и 23 бяха синтезирани по идентичен начин при реакция на бром-функционален дендрон 19 със съответния акцепторен НИ 11, 12 и 13 (Схема 12). Реакцията беше водена при меки условия на стайна температура, при което образувалият се под действието на КОН фенолат встъпва в реакция на нуклеофилно заместване на бромния заместител от дендрона.

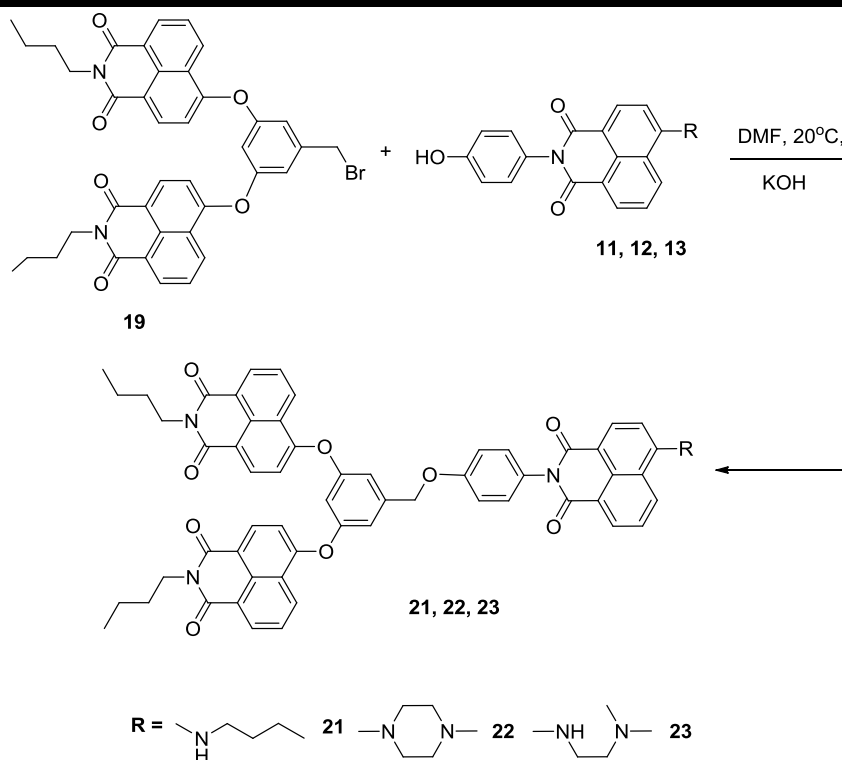


Схема 12. Синтез на нафталиמידни антени 21, 22 и 23

Синтезираните продукти са охарактеризирани и доказани с температури на топене, ТСХ *R_f* стойности, елементарен анализ, UV/Vis, флуоресцентни и ¹H ЯМР спектри.

5.2. Фотофизични свойства на антени 21, 22 и 23

Фотофизичните характеристики на светлоулавящи антени 21, 22 и 23 са дадени в Таблица 10, Таблица 11 и Таблица 12.

Таблица 10. Фотофизични характеристики на антена 21

Светлоулавяща антена 21	λ_A (nm) ^{a)}		λ_F (nm)	Φ_F	ET
	донор	акцептор	акцептор	$\lambda_{ex} = 360$	
Хлороформ	360	426	493	0.292	98.5
Ацетонитрил	356	430	520	0.175	90.8
Етанол*	360	444	530	-	-
ДМФ	360	438	524	0.113	92.9

а) Моларен екстинкционен коефициент $\epsilon_{(донор)} = 24\,820\text{ l mol}^{-1}\text{ cm}^{-1}$ в ДМФ

Таблица 11. Фотофизични характеристики на антена 22

Светлоулавяща антена 22	λ_A (nm) ^{a)}		λ_F (nm)	Φ_F	ЕТ (%)
	донор	акцептор	акцептор	$\lambda_{ex} = 360$	
Хлороформ	362	396	490	0.146	99.1
Ацетонитрил	358	400	516	0.071	94.5
Етанол*	360	404	525	-	-
ДМФ	360	402	514	0.013	91.0

а) Моларен екстинкционен коефициент $\varepsilon_{(донор)} = 28\,650\text{ l mol}^{-1}\text{ cm}^{-1}$ в ДМФ

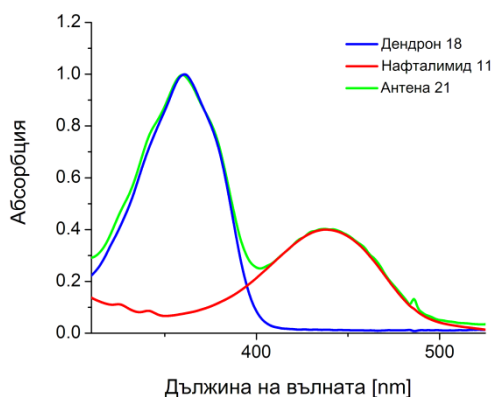
*поради ниска разтворимост абсорбцията не може да бъде отчетена с точност

Таблица 12. Фотофизични характеристики на антена 23

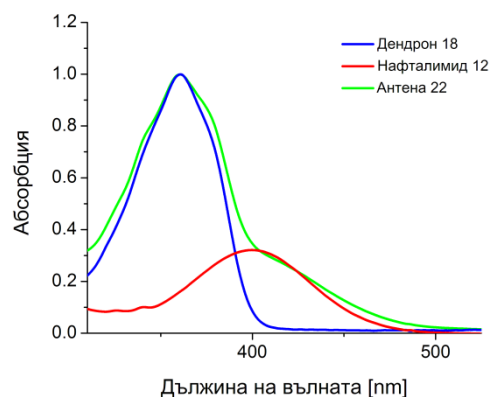
Светлоулавяща антена 23	λ_A (nm) ^{a)}		λ_F (nm)	Φ_F	ЕТ (%)
	донор	акцептор	акцептор	$\lambda_{ex} = 360$	
Хлороформ	362	426	497	0.333	99.4
Ацетонитрил	358	430	512	0.019	99.4
Етанол	360	436	527	0.027	97.1
ДМФ	360	430	515	0.032	99.1

а) Моларен екстинкционен коефициент $\varepsilon_{(донор)} = 24\,310\text{ l mol}^{-1}\text{ cm}^{-1}$ в ДМФ

Абсорбционните спектри и на трите съединения са изградени от ивиците на изграждащите ги донорни и акцепторни флуорофори (Фиг. 38, Фиг. 39 и Фиг. 40). За антени 21 и 23 могат да бъдат ясно отчетени и максимумите на абсорбция на отделните фрагменти, които ги изграждат. Максимумите на абсорбция и моларните екстинкционни коефициенти са в нормата за нафталимиди.



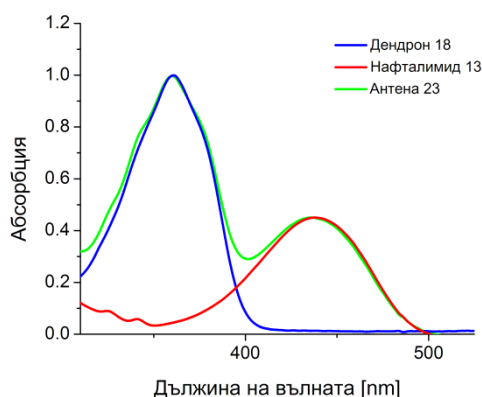
Фиг. 38. Абсорбционен спектър на светлоулавяща антена 21 в ДМФ състоящ се от абсорбционните ивици на донорният и акцепторен фрагменти



Фиг. 39. Абсорбционен спектър на светлоулавяща антена 22 в ДМФ състоящ се от абсорбционните ивици на донорният и акцепторен фрагменти

Флуоресцентните спектри също съдържат две ивици – на донорните и акцепторни флуорофори. Флуоресцентната интензивност на синьо-емитиращите донори е силно

загасена в поради ефективен енергиен трансфер към акцепторния нафталимид, в следствие на което се наблюдава само неговата емисия.



Фиг. 40. Абсорбционен спектър на светлоулавяща антена 23 в ДМФ състоящ се от абсорбционните ивици на донорният и акцепторен фрагменти

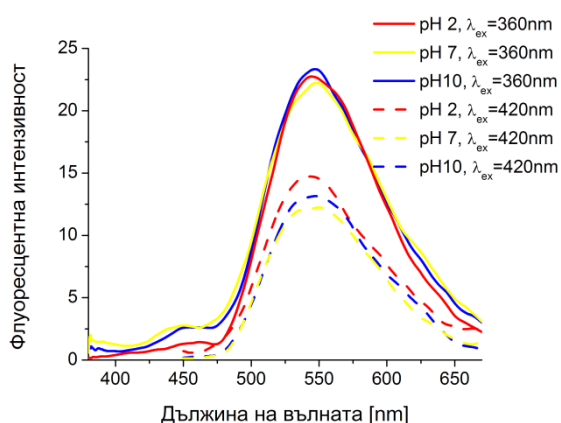
Съединения **22** и **23** съдържат и ФЕТ рецепторен фрагмент, което от своя страна води до драстично намаление на квантовият добив и на акцепторният им фрагмент.

Енергийният трансфер в системите, както се вижда отново е изключително ефективен и показва най-високи стойности в хлороформ – 98.5-99%.

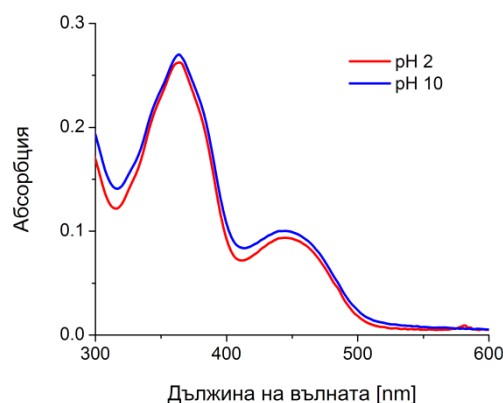
5.3. Сензорни и светлоулавящи свойства на антени **21**, **22** и **23**

Съединения **22** и **23** съдържат ФЕТ рецепторен третичен амин, който е чувствителен към протони и метални катиони. В отсъствие на аналит флуоресценцията на тези системи е напълно загасена. За антена **21**, която не съдържа ФЕТ рецепторен фрагмент не се очакваха флуоресцентни промени при различни рН стойности.

Сензорните свойства на съединенията към протони бяха изследвани в среда вода : ДМФ = 1:1. При титруване от рН 10 до рН 2 флуоресценцията на антена **21**, която не съдържа гасящ ФЕТ рецептор, остана непроменена в широк рН диапазон (**Фиг. 41**). Абсорбционните характеристики на съединението, показани на **Фиг. 42** също не се променят съществено при различно рН на средата.



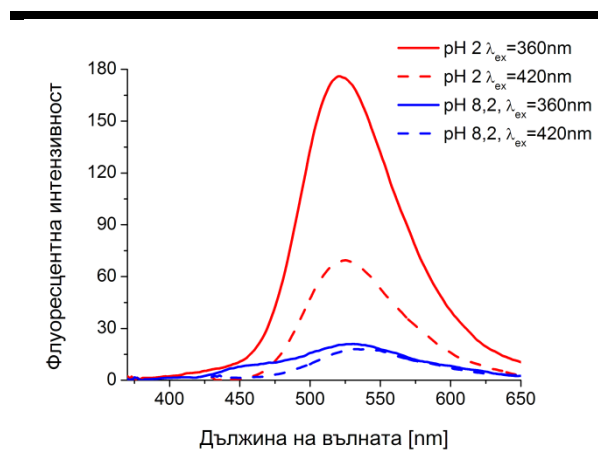
Фиг. 41. Флуоресцентни спектри на антена 21 при различно рН след възбуждане през донорните фрагменти и директно в акцепторния флуорофор среда вода : ДМФ = 1:1



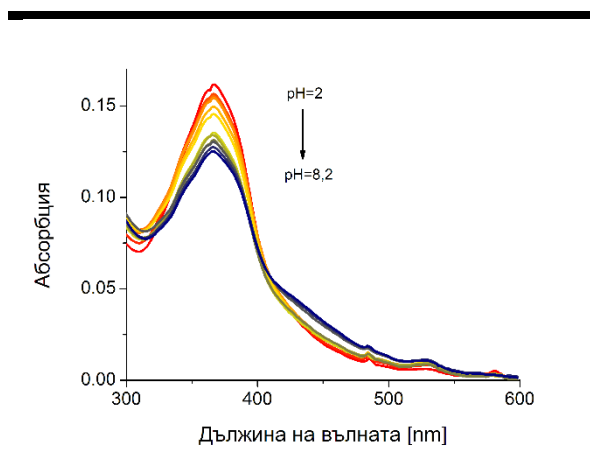
Фиг. 42. Абсорбционни спектри на антена 21 при различно рН в среда вода : ДМФ = 1:1

За изследване на светлоулавящите свойства на **21**, съединението беше възбудено при две дължини на вълните, съответстващи на максимална абсорбция на донорните и акцепторния фрагменти, като и в двата случая се наблюдаваше емисия само от акцепторния НИ. Флуоресцентният сигнал на акцепторното ядро при възбуждане посредством ФРЕТ от донорните фрагменти е 1.6 пъти по-силен от възбуждане директно в ядрото. Причината за това е високоефективния ФРЕТ от двата донорни фрагмента към централния НИ, като по този начин молекулата действа като енергиен концентратор, при който енергията на възбуждане на донорите се предава на един акцептор. Този резултат демонстрира високия светлоулавящ потенциал на новосинтезираното съединение.

Квантовият добив на сензорни антени **21** и **22** е силно намален поради гасящ ФЕТ процес в централния акцепторен флуорофор. При преминаване от pH ~ 8 до pH ~ 2 в среда от вода : ДМФ = 1:1 флуоресцентната емисия на съединение **22** премина от изключено във включено състояние и нарасна над 8 пъти (ФУ = 8.3, Фиг. 43).



Фиг. 43. Флуоресцентни спектри на антена 22 при различно pH след възбуждане през донорните фрагменти и директно в акцепторния флуорофор в среда вода : ДМФ = 1:1



Фиг. 44. Абсорбционни спектри на антена 22 при различно pH в среда вода : ДМФ = 1:1

Причината за това е протониране на третичния аминов рецептор в кисела среда, което блокира ФЕТ процеса и флуоресценцията на системата се възстановява (Схема 13). Абсорбционните промени по време на изследването са показани на Фиг. 44. Подобно на бихромофорна система **16**, и тук при преминаване от алкална към кисела среда се наблюдава отместване на ивицата на 4-пиперазинил нафталимидния акцептор към по-големи дължини на вълните. Прави впечатление и засилена агрегация в алкална среда.

Антенa **22** също показва 2.5 пъти по-висока флуоресцентна интензивност на централния акцептор при облъчване през донорните флуорофори чрез ФРЕТ, в сравнение с облъчване директно в акцептора (Фиг. 43). Този резултат е в съответствие с разликата в абсорбционната интензивност при двете дължини на облъчване и ясно показва високата светлоулавяща способност на новата антена.

Флуоресцентната интензивност на сензорна антена **23**, съдържаща диметилетилендиаминов рецептор, нарасна 17 пъти при преминаване от алкална към кисела среда (Фиг. 45). Причината отново е в протонирането на третичния амин, което възпрепятства ФЕТ процеса. Абсорбционните промени на сензор **23** при преминаване от алкална в кисела среда са показани на Фиг. 46. Както се вижда, в алкална среда отново

се наблюдава агрегация, съпроводена с батохромно отместване на абсорбционния максимум на акцептора.

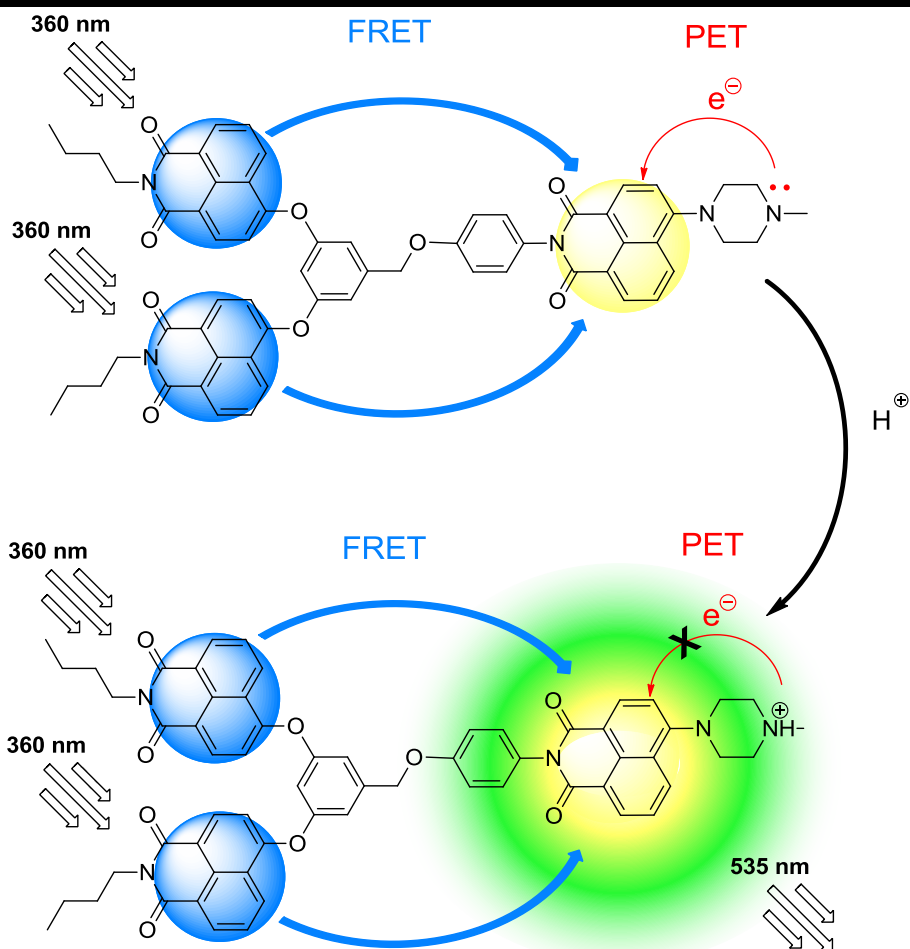
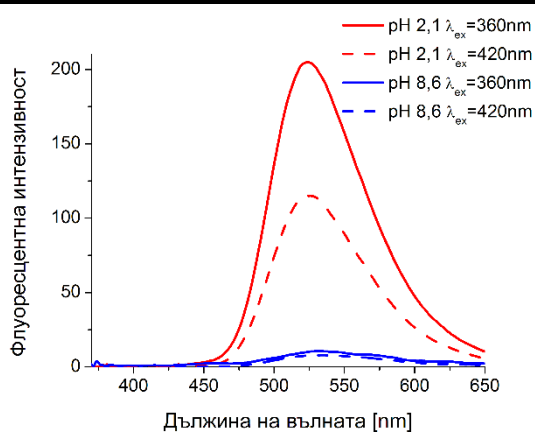
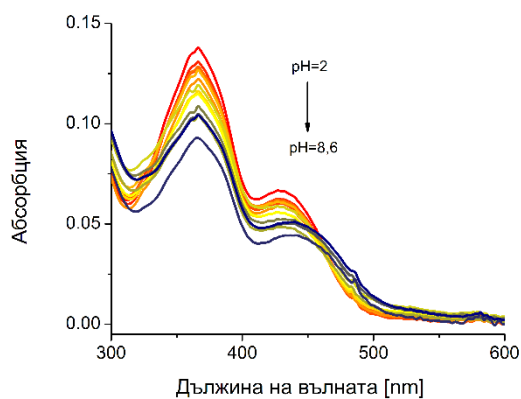


Схема 13. Сензорна антена 22



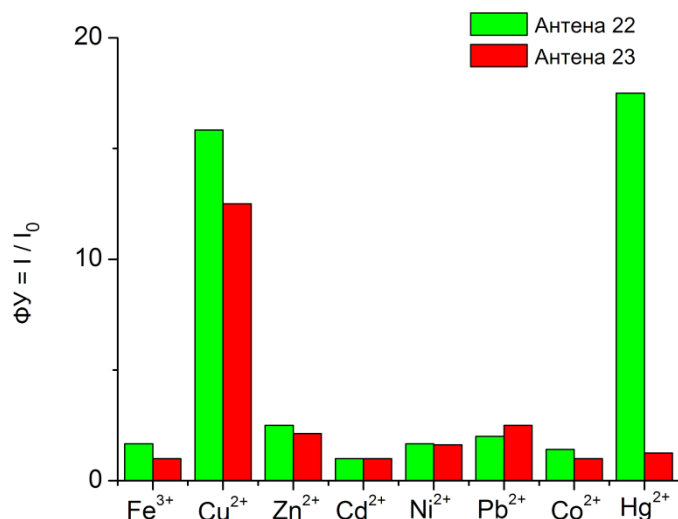
Фиг. 45. Флуоресцентни спектри на антена 23 при различно рН след възбуждане през донорните фрагменти и директно в акцепторния флуорофор среда вода : ДМФ = 1:1



Фиг. 46. Абсорбционни спектри на антена 23 при различно рН в среда вода : ДМФ = 1:1

Подобно на антени **21** и **22**, сенсibiliзираната емисия на антена **23** е 1.6 пъти по-висока от директната емисия на централния нафталимид. Този резултат ясно показва повишената способност на периферията в антена **23** да улавя фотони и да трансферира енергията си на възбуждане към централния акцептор. Освен това, наличието на ФЕТ фрагмент в структурите на **22** и **23** води до възникване и на електронен трансфер в централния акцептор след възбуждането му. Благодарение на това си свойство новите съединения биха могли да бъдат прилагани като светлоулавящи комплекси в процесите на оползотворяване на слънчевата светлина.

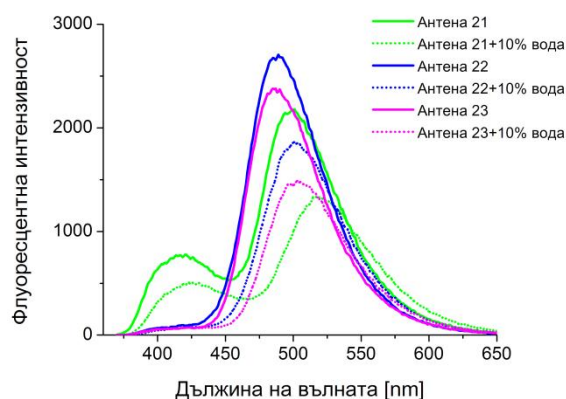
Сензорните свойства към метални катиони бяха изследвани в среда от ДМФ в присъствие на 10 еквивалента от различни йони. Резултатите са показани на **Фиг. 47**. Както се вижда, при антена **22** най-голямо флуоресцентно усилване се наблюдава при комплексообразуване на третичния аминов рецептор с Hg^{2+} и Cu^{2+} - флуоресценцията му нараства съответно 17 и 16 пъти в присъствие на 10 еквивалента от съответния метал. Антена **23** показва висока селективност към Cu^{2+} и усилва сигнала си повече от 12 пъти в присъствие на 10 екв. Cu^{2+} йони. Освен това, при това съединение чувствителността към Fe^{3+} е ниска, за разлика от бихромофорните системи **15** и **16**. Селективността в съединение **23** се дължи на дендрона, изграждащ антената, който формира специфична микросреда около рецептора и позволява достъп до него само на определена мишена.



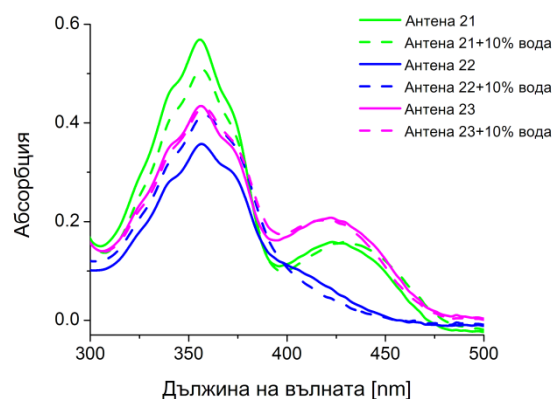
Фиг. 47. Флуоресцентно усилване на антени **22** и **23** (2×10^{-5} М в ДМФ) в присъствието на съответно 10 екв. от различни метални катиони

Антена **21**, както и подкиселените форми на антени **22** и **23** бяха титрувани с вода за да се установи дали при тях се наблюдава ефект на гасене в следствие на ТІСТ от 4-фенокси заместителя. От резултатите, показани на **Фиг. 48** се вижда, че флуоресценцията на антените при възбуждане в периферията се гаси около 1.5 пъти след добавяне на 10% v/v вода.

На **Фиг. 49** са показани абсорбционните промени на трите съединения преди и след добавяне на вода. Флуоресцентното гасене при новите антени е от порядъка на гасенето наблюдавано при НИ **9**. Въз основа на това може да бъде направен извода, че ТІСТ ефекта, който се наблюдава в изграждащия ги дендрон **18**, тук не се осъществява най-вероятно поради повишаване твърдостта на молекулата.



Фиг. 48. Флуоресцентни спектри на антени 21, 22 и 23 в диоксан преди и след добавяне на 10% v/v вода. Разтворите на 22 и 23 бяха предварително подкиселени.



Фиг. 49. Абсорбционни спектри на антени 21, 22 и 23 в диоксан преди и след добавяне на 10% v/v вода

От абсорбционните промени на **21**, показани на **Фиг. 49**, се вижда, че при него, както и при **НИ 9**, гасненето е породено основно от агрегация. При системи **22** и **23** най-вероятната причина за наблюдаваното гасене е релаксация със средата.

В заключение може да се каже, че новосинтезираните антени **21**, **22**, и **23** представляват изцяло нафталимидни светлоулавящи комплекси, свързани посредством арилетерен мост, които притежават висок светлоулавящ потенциал. Подобна периферна и централна функционализация с НИ върху арилетерен мост се прави за първи път. Две от новите антени притежават сензорни свойства и могат да служат за детекция на протони и метални катиони благодарение на чувствителните си акцепторни флуорофори. Антените притежават сравнително по-твърда структура от изграждащият ги дендрон, което възпрепятства ТІСТ ефекта при 4-фенокси заместителите.

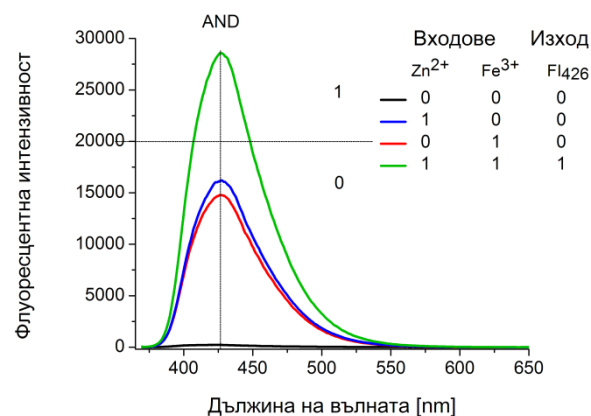
6. Прилагане на синтезираните съединения като молекулни логически устройства

Всяко от синтезираните съединения, което може да променя контролирано някои от характеристиките си, като квантов добив и/или позиция на абсорбционните и емисионни максимуми в присъствие на аналит и/или под действието на промяна в средата, би могло да изпълнява логически операции на молекулно ниво. ЛУ получават сигнал на вход, който преобразуват и го подават на изход. Стойностите на входните и изходни сигнали в бинарната (двоична) система могат да бъдат 1 и 0, съответстващи на присъствие или отсъствие на аналит (**Вход**) или съответно емисия (**Изход**). Дали стойността на сигналите е 1 или 0 се определя от прагова концентрация за химичните входи и прагова флуоресценция за оптичен изход флуоресценция. Сигнали над праговете имат стойност 1, а под тях 0. Праговите стойности са зададени и са съобразени с целта на изследването, за което ще бъде прилагано съответното МЛУ.

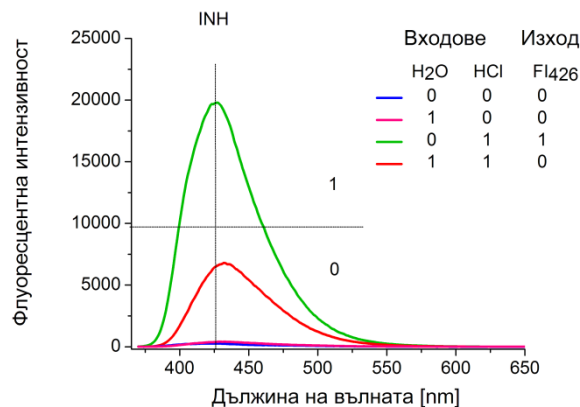
Най-простите логически операции с един вход и един изход мога да бъдат изпълнени от всички сензорни съединения в настоящата работа. Така например функции YES и NOT могат лесно да бъдат постигнати със съединения съдържащи третичната аминогрупа, чувствителна към протони. При наличие на протони на **Вход** (сигнал 1) и изходния флуоресцентен сигнал е 1. Функция NOT може да бъде получена, ако на

включен сензор например му се добавят OH^- , което ще доведе до сигнал 0 на изход при наличие на 1 на вход.

Комбинацията от няколко различни по вид рецепторни фрагмента в една молекула, като ФЕТ и ТІСТ, както и чувствителността им към различни аналити, разширява възможността тези молекули да бъдат прилагани като по-сложни молекулни логически устройства. По този начин, съединение **7** например, лесно може да изпълнява разнообразни логически операции с два химически входа и един оптичен изход – флуоресцентна емисия например. Функция AND може да бъде постигната с логически входове Zn^{2+} и Fe^{3+} и оптичен изход емисионна интензивност при 426 nm (**Фиг. 50**). При добавяне на 0.5 екв. от Zn^{2+} (**Вход₁**) ФЕТ ефекта от третичния аминов рецептор е частично блокиран, което води до повишаване на флуоресцентния сигнал, но това повишаване не е достатъчно за достигане на праговата флуоресценция и получаване сигнал 1 на **Изход** флуоресценция при 426 nm. Аналогичен е резултатът и при наличие на 0.2 екв. от Fe^{3+} йони (**Вход₂**). При стойност 1 и на двата входа (наличие едновременно на 0.5 екв. от Zn^{2+} и 0.2 екв. от Fe^{3+} в разтвора) ФЕТ ефекта от аминорецепторът е напълно блокиран и флуоресцентният сигнал е над зададения праг, т.е. оптичният изход на ЛУ има стойност 1.



Фиг. 50. Логическа функция AND, с химични входове Zn^{2+} (0.5 екв.) и Fe^{3+} (0.2 екв.) в разтвор на **7** в диоксан (2×10^{-5} M), $\lambda_{\text{ex}} = 360$ nm.



Фиг. 51. Логическа функция INHIBIT с химично входове вода (6 % v/v) HCl (6 μl 0.1N) в 10 ml разтвор на **7** в диоксан (2×10^{-5} M), $\lambda_{\text{ex}} = 360$ nm.

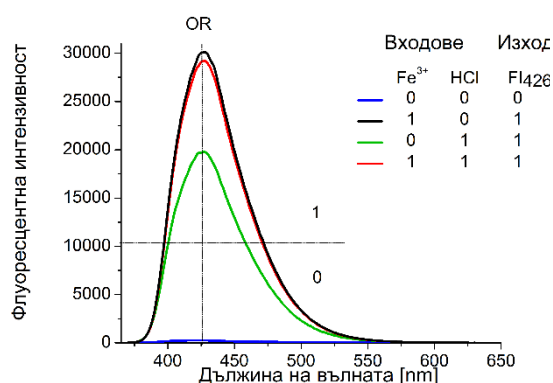
Действието на фенокси заместителя в присъствието на аналит вода води до гасене на флуоресцентния сигнал. Благодарение на това съединение **7** може да изпълнява една от най-трудните за постигане функции в молекулната логика, а именно INHIBIT. При тази функция само един от входовете дава сигнал 1 на изход, а при „включване“ и от втория вход, действието на първия е дезактивирано (инхибирано) и сигнала на изход е изключен 0. Функцията може да бъде постигната с химични **Вход₁** вода и **Вход₂** HCl, и **Изход** флуоресценция при 426 nm. При добавяне на вода (6% v/v, **Вход₁**) флуоресцентният сигнал остава непроменен (нисък, изход 0). При добавяне на 6 μl HCl ФЕТ рецепторът се протонира, флуоресценцията на съединението се възстановява и изходния сигнал е 1. При наличие и на двата входа в системата, едновременно присъствие на 6 μl HCl и 6% v/v вода, флуоресцентният сигнал остава нисък, тъй като въпреки блокирания ФЕТ в следствие на протонирането на аминорецептора, водата действа гасящо на съединение **7**, поради ТІСТ ефекта на фенокси заместителя и сигналът на изход остава под прага – със стойност 0 (**Фиг. 51**). Това поведение на сензор **7** позволява използването му не само за детекция на киселина, но и за определяне дали тя

е концентрирана или разрежена - сигналът ще бъде 1 само при наличие на киселина с концентрация не по-ниска от праговата. В присъствие на по-разредена киселина флуоресцентният сигнал ще бъде 0 заради гасящият ефект на водата в киселината. Праговата стойност в предложеното молекулно устройство може да бъде настройвана в зависимост от нужната ни минимална концентрация. По този начин за пръв път е илюстрирана възможността за практическо прилагане на молекулен логически апарат опериращ едновременно чрез ФЕТ и TICT рецепторни фрагменти[18]. В докладваните до момента разработки на сходни молекулни логически апарати не се споменава за практическо приложение на съединенията поради гасящото действие на водата, което блокира практическия ефект на ФЕТ рецептора

Логическа функция OR с химични входове 0.5 екв. Fe^{3+} и 6 μl 0.1N HCl за съединение 7 е показана на **Фиг. 52**. При тази функция стойността на сигнала на **Изход** е 1, когато има поне един входен сигнал 1 при който и да е от входовете. 0.5 екв. Fe^{3+} водят до усилване на флуоресцентния сигнал в системата (изходен сигнал 1). HCl също блокира ФЕТ процеса, усилва флуоресценцията и дава изходен сигнал 1. Присъствието и на двата компонента едновременно също води до 1 на изход.

Въз основа на получените резултати върху логическото поведение на 7 може да се заключи, че това просто съединение е в състояние да действа като комбинаторна логическа верига с 5 входа и един изход, което може да се обобщи чрез представената електронна **Схема 14**.

Освен това чрез акумулиране на киселина като входящи сигнали могат да бъдат получени и логическите функции XOR и NAND. Логическата функция XOR или изключващо ИЛИ дава изходен сигнал 1 при налични 1 или на единия вход, или на другия, но не и на двата (**Фиг. 53**). При съединение 7 тя може да бъде постигната с два еднакви химични входове - разрежена солна киселина. **Вход₁** - 160 μl 0.002 N HCl, води до флуоресцентно усилване поради възпрепятстване на ФЕТ ефекта. Така сигналът на изход флуоресценцията при 426 nm е 1. Аналогично при **Вход₂** - 220 μl от киселината, сигналът на изход е отново 1. При наличие и на двата входа в системата, въпреки блокирания ФЕТ, флуоресцентният сигнал остава нисък, тъй като започва да доминира гасящият ефекта на общото количество вода вкарано в системата с киселината. Така при едновременно присъствие на 160 и 220 μl 0.002 N HCl сигналът на изход пада под праговият и остава 0 (**Фиг. 51**).



Фиг. 52. Логическа операция OR с два химични входа Fe^{3+} (0.5 екв.) и HCl (6 μl 0.1N) в разтвор на сензор 7 в диоксан (1×10^{-5} M) $\lambda_{\text{ex}} = 360$ nm

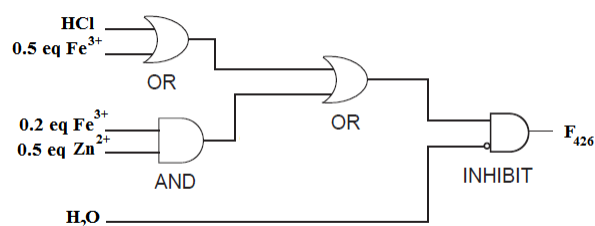
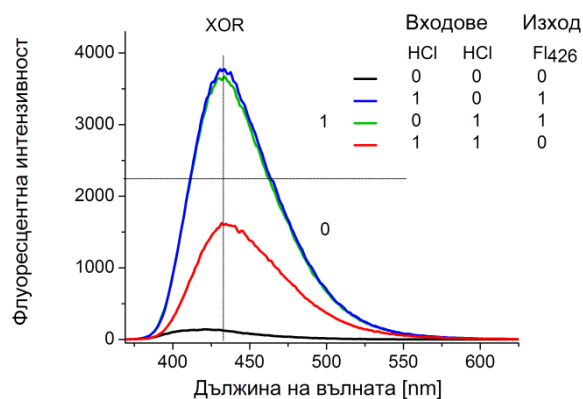
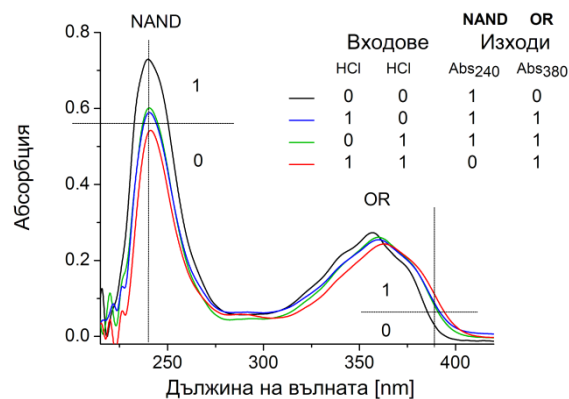


Схема 14. Електронна схема на функциите, изпълнявани от съединение 7

Вариациите в абсорбционните спектри също биха могли да бъдат кодирани като двоични сигнали и интерпретирани като логически функции. За демонстрация на това на **Фиг. 54** са показани абсорбционните спектри на **7** преди и след добавяне последователно на 160 и 220 μl разредена солна киселина.

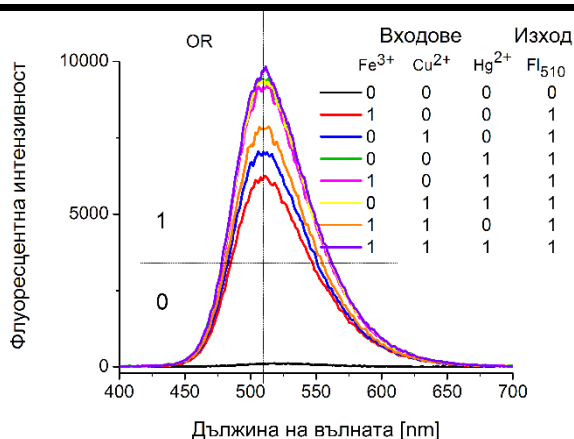


Фиг. 53. Логическа операция XOR химични входове: HCl (160 μl , 0.002 N) и HCl (220 μl 0.002 N), в 2 ml разтвор на **7** в диоксан (2×10^{-5} M) $\lambda_{\text{ex}} = 360$ nm

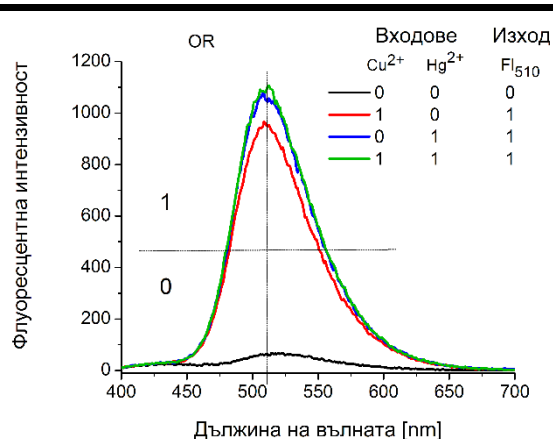


Фиг. 54. Абсорбционни спектри на 7 (2×10^{-5} M) в среда от диоксан. Логически операции NAND и OR с химични входове HCl (160 μl , 0.002 N) и HCl (220 μl 0.002 N)

Функции NAND и OR могат да бъдат получени поради намаляване на абсорбцията при 240 nm и едновременно батохромно отместване на абсорбцията при 384 nm. По този начин съединение **7** може да действа и като логическо устройство с два входа и няколко оптични изхода – флуоресценция и абсорбция при две дължини на вълните.



Фиг. 55. Логическа операция OR с три химични входа Fe³⁺ Cu²⁺ и Pb²⁺ (10 экв.) в разтвор на бихромофорна система **16** в ДМФ (1×10^{-5} M) $\lambda_{\text{ex}} = 360$ nm



Фиг. 56. Логическа операция OR с два химични входа Cu²⁺ и Pb²⁺ (10 экв.) в разтвор на антена **22** в ДМФ (1×10^{-5} M) $\lambda_{\text{ex}} = 360$ nm

Функция OR с три входа може да бъде получена със съединение **16** при използване на химични входове 10 экв. от съответно Fe³⁺, Cu²⁺ и Pb²⁺ и оптичен изход флуоресценция при 510 nm, показана на **Фиг. 55**. При входен сигнал 1 на Вход₁ (10 экв.

Fe^{3+}), изходният сигнал (флуоресценция при 510 nm) е 1 поради възпрепятстване на ФЕТ процеса в следствие на координирането на третичния аминов рецептор с металния катион. Същото е поведението на устройството при стойност 1 на **Вход₂** (10 екв. Cu^{2+}) или **Вход₃** (10 екв. Pb^{2+}). Едновременното присъствие на 2 или 3 входа в системата също води до изход 1 (висок флуоресцентен сигнал).

Такава функция има приложение когато например е важно да се знае има ли присъствие на метал с променлива валентност в дадена система, тогава съединение **16** би могло да отговори логически с ДА или НЕ.

Подобен пример е показан на **Фиг. 56**, където е демонстрирано как антена **22** може да изпълнява функция OR с два химични входа – 10 екв. съответно Cu^{2+} и Pb^{2+} , и оптичен изход флуоресценция при 510 nm. При стойност 1 на **Вход₁** флуоресцентният сигнал се усилва и стойността на изход е 1. Същият е резултатът и при налична стойност 1 на **Вход₂**. Присъствието едновременно и на двата входа в системата също дава сигнал 1 на изход. Съединението може да дава информация за присъствието на един от тези два тежки метала.

Показаните примери за логически операции изпълнявани от някои от новосинтезираните съединения далеч не са изчерпателни. Съществуват множество възможности за прилагането на тези и останалите нови съединения като различни МЛУ. Демонстрираните функции целят разкриване потенциала на съединенията за приложението им като логически устройства на молекулно ниво и разширяване на вече коментираните сензорни свойства на съединенията.

III. ИЗВОДИ И НАУЧНИ ПРИНОСИ

1. За първи път беше проведено заместване на нитрогрупата в позиция С-4 в нафталимидното ядро с алкокси и фенокси заместители при меки условия на стайна температура, без необходимост от междуфазов катализатор, ултразвук или големи излишъци на алкален агент за получаване на синьо-емитиращи 4-алкокси и 4-фенокси заместени 1,8-нафталимиди. Синтезираните съединения се характеризират с висок добив и степен на чистота. По този начин бяха получени четири сини 1,8-нафталимидни флуорофори, два от които могат да служат като сензори за вода в органични разтворители благодарение на ТІСТ ефект от 4-фенокси заместителя. Едно от съединенията е и нов ФЕТ сензор за протони и метални катиони. Новото съединение показва 47-кратно флуоресцентно усилване на сигнала в присъствие на киселина и 194-кратно усилване в присъствие на 0.5 екв. Fe^{3+} йони.

2. Синтезирани и изследвани са 3 жълто-емитиращи 4-амино-*N*-хидроксифенил-1,8-нафталимидни флуорофори, два от които са нови ФЕТ сензори за протони. Новият 4-(*N*-метилпиперазинил)-1,8-нафталимид показва флуоресцентно усилване над 52 пъти, а новият 4-(2-*N,N*-диметиламиноетиламино-*N*-(4-хидроксифенил)-1,8-нафталимид над 72 пъти при преход от алкална към кисела среда. При 4-бутиламино-1,8-нафталимидното производно, в което отсъства третичен аминов фрагмент, изненадващо беше наблюдаван ФЕТ от фенолатната група към флуорофора в алкална среда, което прави съединението перспективен рН сензор за алкалния диапазон. Такъв ФЕТ ефект от фенолатен анион, разположен в *N*-позиция към 4-амино-1,8-нафталимиден флуорофор се докладва за първи път.

3. За първи път са синтезирани и изследвани бихромофорни донорно-акцепторни системи, съдържащи 4-фенокси-1,8-нафталимиден донорен фрагмент и 4-амино-1,8-нафталимиден акцептор, свързани посредством арилетерен мост. Съединенията се характеризират с високоефективен енергиен трансфер, благодарение на доброто спектрално припокриване и близкото пространствено разположение между донора и акцептора. Три от бихромофороните системи съдържат в 4-аминоакцептора сензорен ФЕТ фрагмент, което ги прави ефективни хемосензори за протони и метални катиони. Бихромофорните системи съдържащи *N*-метилпиперазинов сензорен фрагмент показват съответно 29 и 23 кратно усилване на флуоресцентния си сигнал при преход от алкална към кисела среда, а 4-диметиламиноетиламино производното – 49 пъти. Две от антените показват сензорна активност и към йони на метали с променлива валентност. Благодарение на ефективния ФРЕТ между донорния и акцепторен фрагмент бихромофорните системи могат да бъдат възбуджани както директно в сензорния фрагмент, така и чрез енергиен трансфер от донорните фрагменти, което позволява контрол на сензорното действие на акцептора и през донорния фрагмент.

4. Синтезирани са два нови нафталимидни дендорна, съдържащи синьо-емитиращи 4-фенокси-1,8-нафталимидни флуорофори, свързани посредством арилетерен фрагмент. Двете съединения показват чувствителност към вода благодарение на 4-фенокси заместителя, включен в структурата им, което ги прави сензори за вода в органични разтворители. Освен това един от дендроните съдържа и ФЕТ рецепторни третични аминокрупи, придаващи му сензорни свойства към протони.

5. За първи път са синтезирани изцяло 1,8-нафталимидни светлоулавящи антени върху арилетерен скелет, които съдържат 4-фенокси-1,8-нафталимидни донори и 4-амино-1,8-нафталимидни акцептори. Две от новите антени съдържат и ФЕТ рецепторен фрагмент, разположен в акцепторния флуорофор и функционират като сензори за протони и метални катиони. Флуоресцентната интензивност на антената, съдържаща *N*-метилпиперазинов фрагмент се повишава 8.3 пъти при преминаване от

алкална в кисела среда, а на *N,N*-диметилетилендиамин съдържащата - 17 пъти. Една от новите антени притежава изразена селективност към Cu^{2+} йони. Съединенията притежават висок светлофокусиращ потенциал и показват съответно 1.6, 2.5 и 1.6 пъти по-висока флуоресцентна емисия при възбуждане през периферията в сравнение с директно възбуждане в акцепторния флуорофор. Комбинацията от високоефективен ФРЕТ и ФЕТ в новосинтезираните антени ги прави и перспективен фоточувствителен материал за превръщане на слънчевата светлина в електрохимичен потенциал в слънчеви клетки.

6. Установено е, че гасящият TICT ефект от 4-фенокси заместителя, наблюдаван в индивидуалните 1,8-нафталимидни флуорофори, намалява своята сила при свързването на нафталимидите в дендрони, и съвсем изчезва при новите бихромофорни системи и антени, като това най-вероятно се дължи на достигането до конформационно по-твърда структура, затрудняваща ротацията на 4-фенокси заместителя.

7. Поради интересните си свойства, новите съединения могат да изпълняват и логическите функции AND, INHIBIT, XOR, OR и NAND с два химични входа и OR с три химични входа. Показаните логически операции разкриват високия потенциал на съединенията за прилагането им като логически устройства на молекулно ниво и разширява техните сензорни свойства.

8. За първи път е илюстрирана възможността за практическо прилагане на молекулен логически апарат, опериращ едновременно чрез ФЕТ и TICT рецепторни фрагменти при съединение *N*-(2-*N,N*-диметиламиноетиламино)-4-(фенилокси)-1,8-нафталимид **7**. Комбинацията от гасящият TICT ефект на 4-фенокси заместителя и ФЕТ би могла да бъде използвана за детекция на киселина и определяне на нейната концентрация.

СПИСЪК

на научните публикации на инж. Невена Маринова, включени в дисертационния труд

1. N. V. Marinova, N. I. Georgiev, and V. B. Bojinov, “**Design, synthesis and pH sensing properties of novel 1,8-naphthalimide-based bichromophoric system**,” *J. Photochem. Photobiol. A Chem.*, vol. 222, no. 1, pp. 132–140, Jul. 2011. (Импакт Фактор* 2.291)
2. N. V. Marinova, N. I. Georgiev, and V. B. Bojinov, “**Facile synthesis, sensor activity and logic behaviour of 4-aryloxy substituted 1,8-naphthalimide**,” *J. Photochem. Photobiol. A Chem.*, vol. 254, pp. 54–61, Feb. 2013. (Импакт Фактор* 2.291)

* Impact Factor 2013, ISI Journal Citation Report 2014

Част от резултатите са докладвани на:

1. Nevena Marinova, Nikolai Georgiev, Silviya Milenkova, Vladimir Bojinov, Design and synthesis of novel fluorescent 1,8-naphthalimide light harvesting dendrons – effect of dendron bone, VI-та научна постерна сесия за студенти, докторанти и млади учени, ХТМУ-София, 2009.
2. Nevena Marinova, Nikolai Georgiev, Vladimir Bojinov, **Design, synthesis and energy transfer of novel bichromophoric system based on 1,8-naphthalimide** VII-ма научна постерна сесия за млади учени, ХТМУ-София, 2010.
3. Nevena Marinova, Nikolai Georgiev, Vladimir Bojinov, **Design, synthesis and sensor activity of novel 1,8-naphthalimide based bichromophoric system**, *International Conference on Molecular Sensors and Molecular Logic Gates, October 21-25 2010, Antalya, Turkey*
4. Margarita Dimitrova, Karina Radoilova, Nevena Marinova, Vladimir Bojinov, **Design, synthesis and energy transfer of novel light-harvesting antenna based on 1,8-naphthalimide** VIII -ма научна постерна сесия за студенти, докторанти и млади учени, ХТМУ-София, 2011.
5. Virginia Vineva, Bilyana Krastanova Nevena Marinova, Vladimir Bojinov, **Synthesis of a novel Functional polyarylether fluorescent denrimer**, VIII -ма научна постерна сесия за студенти, докторанти и млади учени, ХТМУ-София, 2011.
6. Nevena Marinova, Vladimir Bojinov, **A novel PET based fluorescent sensor for protons and transition metal ions**, *Seventh National Conference on Chemistry, International Conference on Green Technologies and Environmental Protection 26–29 May 2011, Sofia, Bulgaria*

7. N. Marinova, .N. Georgiev and V. Bojinov, **Facile synthesis, properties and sensor activity of 4-aryloxy substituted 1,8-naphthalimides**, *IUPAC 7th International Conference on Novel Materials and Synthesis (NMS-VII) & 21st International Symposium on Fine Chemistry and Functional Polymers (FCFP-XXI), Shanghai, 16-21 October, 2011*
8. V. Bojinov, N. Georgiev, N. Marinova, **Densign and synthesis of fluorescence sensing and light-harvesting molecular devices**, *IUPAC 7th International Conference on Novel Materials and Synthesis (NMS-VII) & 21st International Symposium on Fine Chemistry and Functional Polymers (FCFP-XXI), Shanghai, 16-21 October, 2011*

СПРАВКА

за забелязаните цитати върху публикациите, включени в
дисертационния труд

-
1. N. V. Marinova, N. I. Georgiev, and V. B. Bojinov, “**Design, synthesis and pH sensing properties of novel 1,8-naphthalimide-based bichromophoric system,**” *J. Photochem. Photobiol. A Chem.*, vol. 222, no. 1, pp. 132–140, Jul. 2011.
-
1. F. Doria, M. Nadai, G. Sattin, L. Pasotti, S. Richter, M. Freccero. **Water soluble extended naphthalene diimides as pH fluorescent sensors and G-quadruplex ligands.** *Org. Biomol. Chem.* **10** (19), 3830-3840 (2012).
 2. N. Saleh, J. Graham, A. Afaneh, Y.A. Al-Soud, G. Schreckenbach, F.T. Esmadi. **Pteridine-based fluorescent pH sensors designed for physiological applications.** *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **247**, 63-73 (2012).
 3. P. Srivastava, R. Ali, S. S. Razi, M. Shahid, A. Misra. **Thiourea based molecular dyad (ANTU): Fluorogenic Hg²⁺ selective chemodosimeter exhibiting blue-green fluorescence in aqueous-ethanol environment.** *Sensors Actuators B: Chemical* **181**, 584-595 (2013).
 4. P. Bairi, P. Chakraborty, B. Roy, A.K. Nandi. **Sensing of Hg²⁺ and Ag⁺ through a pH dependent FRET system: Fabrication of molecular logic gates.** *Sensors Actuators B: Chemical* **193**, 349-355 (2014).
 5. S. Rouhani, F. Nahavandifard. **Molecular imprinting-based fluorescent optosensor using a polymerizable 1,8-naphthalimide dye as a fluorescence functional monomer.** *Sensors Actuators B: Chemical* **197**, 185-192 (2014).
 6. Z. Xu, Q. Mei, J. Weng, W. Huang. **Synthesis, characterization and properties of covalently linked porphyrin-naphthalimide pentamer and its metal complexes.** *J. Molec. Str.* **1074**, 687-694 (2014).
 7. H.-R. Cheng, Y. Qian. **Synthesis and intramolecular FRET of perylenediimide-naphthalimide dendrons.** *Dyes Pigm.* **112**, 317-326 (2014).
 8. B. Ventura, A. Bertocco, D. Braga, L. Catalano, S. d’Agostino, F. Grepioni, P. Taddei. **Luminescence properties of 1,8-naphthalimide derivatives in solution, in their crystals, and in co-crystals: Toward room-temperature phosphorescence from organic materials.** *J. Phys. Chem. C* **118** (32), 18646-18658 (2014).
 9. Z. Liu, Y. Qi, C. Guo, Y. Zhao, X. Yang, M. Pei, G. Zhang. **Novel fluorescent sensors based on benzimidazo[2,1a]benz[de] isoquinoline-7-one-12-carboxylic acid for Cu²⁺.** *RSC Adv.* **4** (100), 56863-56869 (2014).
 10. J.-H. Ye, Z. Wang, J. Li, Y. Bai, W. Zhang, W. He. **A novel triple-mode fluorescent pH probe from monomer emission to aggregation-induced emission.** *RSC Adv.* **5** (12), 8912-8917 (2015).
 11. Z. Liu, C. Peng, C. Guo, Y. Zhao, X. Yang, M. Pei, G. Zhang. **Novel fluorescent and colorimetric pH sensors derived from benzimidazo[2,1a]benz[de]isoquinoline-7-one-12-carboxylic acid.** *Tetrahedron* **71** (18), 2736-2742 (2015).

12. Z. Xu, Q. Mei, Q. Hua, R. Tian, J. Weng, Y. Shi, W. Huang. **Synthesis, characterization, energy transfer and photophysical properties of ethynyl bridge linked porphyrin-naphthalimide pentamer and its metal complexes.** *J. Molec. Str.* **1094**, 1-8 (2015).

2. N. V. Marinova, N. I. Georgiev, and V. B. Bojinov, “**Facile synthesis, sensor activity and logic behaviour of 4-aryloxy substituted 1,8-naphthalimide,**” *J. Photochem. Photobiol. A Chem.*, vol. 254, pp. 54–61, Feb. 2013.

13. H. Ulla, B. Garudachari, M. Satyanarayan, G. Umesh, A. Isloor. **Blue organic light emitting materials: Synthesis and characterization of novel 1,8-naphthalimide derivatives.** *Opt. Mater.* **36** (3), 704-711 (2014).
14. F. Yu, Y. Wang, W. Zhu, Y. Huang, M. Yang, H. Ai, Z. Lu. **A novel fluorescent pH probe with valuable pKa based on a twisted intramolecular charge transfer mechanism, and its applications in cell imaging.** *RSC Adv.* **4** (69), 36849-36853 (2014).
15. H. Ulla, M. R. Kiran, B. Garudachari, M. N. Satyanarayan, G. Umesh, A. M. Isloor. **Blue emitting halogen-phenoxy substituted 1,8-naphthalimides for potential organic light emitting diode applications.** *Opt. Mater.* **37**, 311-321 (2014).
16. S. Rouhani, S. Haghgoo. **A novel fluorescence nanosensor based on 1,8-naphthalimide-thiophene doped silica nanoparticles, and its application to the determination of methamphetamine.** *Sensors Actuators B: Chemical* **209**, 957-965 (2015).

СПИСЪК

на научните публикации на инж. Невена Маринова извън
дисертационния труд

1. N. I. Georgiev, V. B. Bojinov, and N. Marinova, **“Novel PAMAM light-harvesting antennae based on 1,8-naphthalimide: Synthesis, energy transfer, photophysical and pH sensing properties,”** *Sensors Actuators B Chem.*, vol. 150, no. 2, pp. 655–666, Oct. 2010. (Импакт Фактор* 3.84)
2. V. B. Bojinov, N. I. Georgiev, and N. V. Marinova, **“Design and synthesis of highly photostable fluorescence sensing 1,8-naphthalimide-based dyes containing s-triazine UV absorber and HALS units,”** *Sensors Actuators B Chem.*, vol. 148, no. 1, pp. 6–16, Jun. 2010. (Импакт Фактор* 3.84)
3. W. Tress, N. Marinova, O. Inganäs, M. K. Nazeeruddin, S. M. Zakeeruddin, and M. Graetzel, **“Predicting the Open-Circuit Voltage of CH₃NH₃PbI₃ Perovskite Solar Cells Using Electroluminescence and Photovoltaic Quantum Efficiency Spectra: the Role of Radiative and Non-Radiative Recombination,”** *Adv. Energy Mater.*, vol. 5, no. 3, p. n/a–n/a, Sep. 2014. (Импакт Фактор* 14.385)
4. W. Tress, N. Marinova, T. Moehl, S. M. Zakeeruddin, N. Mohammad K., and M. Grätzel, **“Understanding the rate-dependent J-V hysteresis, slow time component, and aging in CH₃NH₃PbI₃ perovskite solar cells: the role of a compensated electric field,”** *Energy Environ. Sci.*, Jan. 2015. (Импакт Фактор* 15.49)
5. N. Marinova, W. Tress, R. Humphry-Baker, M. I. Dar, V. Bojinov, S. M. Zakeeruddin, M. K. Nazeeruddin, and M. Grätzel, **“Light Harvesting and Charge Recombination in CH₃NH₃PbI₃ Perovskite Solar Cells Studied by Hole Transport Layer Thickness Variation,”** *ACS Nano*, vol. 9, no. 4, pp. 4200–9, Apr. 2015. (Импакт Фактор* 12.033)
6. W. Tress, N. Marinova, O. Inganäs, M. K. Nazeeruddin, S. M. Zakeeruddin, and M. Graetzel, **“The role of the hole-transport layer in perovskite solar cells - reducing recombination and increasing absorption,”** in *2014 IEEE 40th Photovoltaic Specialist Conference (PVSC)*, 2014, pp. 1563–1566.

Публикациите извън дисертационния труд са цитирани общо 49 пъти.

Литература:

- [1] K. K. Dubey, R. K. Singh, and K. Misra, "A novel bifunctional fluorescent tag for use in molecular biology," *Indian J Chem*, vol. 34B, pp. 876–878, 1995.
- [2] H. Xiao, M. Chen, G. Shi, L. Wang, H. Yin, and C. Mei, "A novel fluorescent molecule based on 1,8-naphthalimide: synthesis, spectral properties, and application in cell imaging," *Res. Chem. Intermed.*, vol. 36, no. 9, pp. 1021–1026, Nov. 2010.
- [3] N. I. Georgiev and V. B. Bojinov, "The design and synthesis of a novel 1,8-naphthalimide PAMAM light-harvesting dendron with fluorescence 'off-on' switching core," *Dye. Pigment.*, vol. 84, no. 3, pp. 249–256, Mar. 2010.
- [4] R. Badugu, "Fluorescence sensor design for transition metal ions: the role of the PIET interaction efficiency," *J. Fluoresc.*, vol. 15, no. 1, pp. 71–83, Jan. 2005.
- [5] Y. Sun, S. Wei, C. Yin, L. Liu, C. Hu, Y. Zhao, Y. Ye, X. Hu, and J. Fan, "Synthesis and spectroscopic characterization of 4-butoxyethoxy-N-octadecyl-1,8-naphthalimide as a new fluorescent probe for the determination of proteins," *Bioorg. Med. Chem. Lett.*, vol. 21, no. 12, pp. 3798–804, Jun. 2011.
- [6] E. R. Triboni, R. G. S. Berlinck, M. J. Politi, and P. Berci, "Synthesis of 4-alkoxy-N-substituted-1,8-naphthalimides," *J. Chem. Res.*, vol. 2004, no. 7, pp. 508–509, Jul. 2004.
- [7] V. B. Bojinov and T. N. Konstantinova, "Fluorescent 4-(2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-ylamino)-1,8-naphthalimide pH chemosensor based on photoinduced electron transfer," *Sensors Actuators B Chem.*, vol. 123, no. 2, pp. 869–876, May 2007.
- [8] Y. Wang, X. Zhang, B. Han, J. Peng, S. Hou, Y. Huang, H. Sun, M. Xie, and Z. Lu, "The synthesis and photoluminescence characteristics of novel blue light-emitting naphthalimide derivatives," *Dye. Pigment.*, vol. 86, no. 2, pp. 190–196, Jul. 2010.
- [9] V. B. Bojinov, I. P. Panova, and J.-M. Chovelon, "Novel blue emitting tetra- and pentamethylpiperidin-4-yloxy-1,8-naphthalimides as photoinduced electron transfer based sensors for transition metal ions and protons," *Sensors Actuators B Chem.*, vol. 135, no. 1, pp. 172–180, Dec. 2008.
- [10] N. I. Georgiev, V. B. Bojinov, and N. Marinova, "Novel PAMAM light-harvesting antennae based on 1,8-naphthalimide: Synthesis, energy transfer, photophysical and pH sensing properties," *Sensors Actuators B Chem.*, vol. 150, no. 2, pp. 655–666, Oct. 2010.
- [11] I. Grabchev, I. Moneva, V. Bojinov, and S. Guittouneau, "Synthesis and properties of fluorescent 1,8-naphthalimide dyes for application in liquid crystal displays," *J. Mater. Chem.*, vol. 10, no. 6, pp. 1291–1296, Jan. 2000.
- [12] I. Grabchev, C. Petkov, and V. Bojinov, "1,8-Naphthalimides as Blue Emitting Fluorophores for Polymer Materials," *Macromol. Mater. Eng.*, vol. 287, no. 12, pp. 904–908, Dec. 2002.

- [13] J. L. Magalhães, R. V. Pereira, E. R. Triboni, P. Berci Filho, M. H. Gehlen, and F. C. Nart, "Solvent effect on the photophysical properties of 4-phenoxy-N-methyl-1,8-naphthalimide," *J. Photochem. Photobiol. A Chem.*, vol. 183, no. 1–2, pp. 165–170, Sep. 2006.
- [14] F. Yu, Y. Wang, W. Zhu, Y. Huang, M. Yang, H. Ai, and Z. Lu, "A novel fluorescent pH probe with valuable pK_a based on a twisted intramolecular charge transfer mechanism, and its applications in cell imaging," *RSC Adv.*, vol. 4, no. 69, p. 36849, Aug. 2014.
- [15] N. I. Georgiev, V. B. Bojinov, and P. S. Nikolov, "Design and synthesis of a novel pH sensitive core and peripherally 1,8-naphthalimide-labeled PAMAM dendron as light harvesting antenna," *Dye. Pigment.*, vol. 81, no. 1, pp. 18–26, Apr. 2009.
- [16] V. B. Bojinov, I. P. Panova, D. B. Simeonov, and N. I. Georgiev, "Synthesis and sensor activity of photostable blue emitting 1,8-naphthalimides containing s-triazine UV absorber and HALS fragments," *J. Photochem. Photobiol. A Chem.*, vol. 210, no. 2–3, pp. 89–99, Feb. 2010.
- [17] V. B. Bojinov, N. I. Georgiev, and N. V. Marinova, "Design and synthesis of highly photostable fluorescence sensing 1,8-naphthalimide-based dyes containing s-triazine UV absorber and HALS units," *Sensors Actuators B Chem.*, vol. 148, no. 1, pp. 6–16, Jun. 2010.
- [18] N. V. Marinova, N. I. Georgiev, and V. B. Bojinov, "Facile synthesis, sensor activity and logic behaviour of 4-aryloxy substituted 1,8-naphthalimide," *J. Photochem. Photobiol. A Chem.*, vol. 254, pp. 54–61, Feb. 2013.
- [19] J. Gan, K. Chen, C.-P. Chang, and H. Tian, "Luminescent properties and photo-induced electron transfer of naphthalimides with piperazine substituent," *Dye. Pigment.*, vol. 57, no. 1, pp. 21–28, Apr. 2003.
- [20] D. Aigner, S. A. Freunberger, M. Wilkening, R. Saf, S. M. Borisov, and I. Klimant, "Enhancing photoinduced electron transfer efficiency of fluorescent pH-probes with halogenated phenols.," *Anal. Chem.*, vol. 86, no. 18, pp. 9293–300, Sep. 2014.
- [21] A. Coskun, E. Deniz, and E. U. Akkaya, "Effective PET and ICT switching of boradiazaindacene emission: a unimolecular, emission-mode, molecular half-subtractor with reconfigurable logic gates.," *Org. Lett.*, vol. 7, no. 23, pp. 5187–9, Nov. 2005.
- [22] M. Baruah, W. Qin, N. Basarić, W. M. De Borggraeve, and N. Boens, "BODIPY-based hydroxyaryl derivatives as fluorescent pH probes.," *J. Org. Chem.*, vol. 70, no. 10, pp. 4152–7, May 2005.
- [23] T. Gareis, C. Huber, O. S. Wolfbeis, and J. Daub, "Phenol/phenolate-dependent on/off switching of the luminescence of 4,4-difluoro-4-bora-3a,4a-diaza-s-indacenes," *Chem. Commun.*, no. 18, pp. 1717–1718, Sep. 1997.

- [24] J. Qi, D.-Y. Liu, X. Liu, S. Guan, F. Shi, H. Chang, H. He, and G. Yang, "Novel Fluorescent pH Sensors for Broad-Range pH Measurement Based on a Single Fluorophore.," *Anal. Chem.*, Apr. 2015.
- [25] K. C. Gross and P. G. Seybold, "Substituent effects on the physical properties and pKa of phenol," *Int. J. Quantum Chem.*, vol. 85, no. 4–5, pp. 569–579, 2001.
- [26] V. B. Bojinov, N. I. Georgiev, and P. Bosch, "Design and synthesis of highly photostable yellow-green emitting 1,8-naphthalimides as fluorescent sensors for metal cations and protons.," *J. Fluoresc.*, vol. 19, no. 1, pp. 127–39, Jan. 2009.
- [27] N. V. Marinova, N. I. Georgiev, and V. B. Bojinov, "Design, synthesis and pH sensing properties of novel 1,8-naphthalimide-based bichromophoric system," *J. Photochem. Photobiol. A Chem.*, vol. 222, no. 1, pp. 132–140, Jul. 2011.
- [28] K. R. Justin Thomas, A. L. Thompson, A. V. Sivakumar, C. J. Bardeen, and S. Thayumanavan, "Energy and electron transfer in bifunctional non-conjugated dendrimers.," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 127, no. 1, pp. 373–83, Jan. 2005.
- [29] D. M. Guldi, A. Swartz, C. Luo, R. Gómez, J. L. Segura, and N. Martín, "Rigid Dendritic Donor–Acceptor Ensembles: Control over Energy and Electron Transduction," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 124, no. 36, pp. 10875–10886, Sep. 2002.