

## Внутри– и межслойный перенос энергии в планарных системах на основе дифильных производных нафталимида

С. Л. Селектор,<sup>@a</sup> Л. Б. Богданова,<sup>a</sup> А. В. Шокуров,<sup>a</sup> П. А. Панченко,<sup>b</sup>  
О. А. Федорова,<sup>b</sup> В. В. Арсланов<sup>a</sup>

Посвящается член–корреспонденту РАН Оскару Иосифовичу Койфману  
по случаю его 70–летнего юбилея

<sup>a</sup>Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физической химии и электрохимии им. А. Н. Фрумкина РАН, 119071 Москва, Россия

<sup>b</sup>Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, 119991 Москва, Россия

<sup>@E-mail</sup>: sofs@list.ru

*В настоящей работе рассматривается возможность усиления информационного сигнала тонкопленочного чувствительного элемента сенсора на основе дифильного краунсодержащего производного 4-(ациламино)-1,8-нафталимида за счет использования процесса резонансного переноса энергии фотовозбуждения. Информационным сигналом в такой системе служит флуоресценция флуорофора-акцептора (4-алкиламино-1,8-нафталимида), получающего возбуждение в результате безызлучательного переноса энергии от флуорофора-донора (краунсодержащее производное 4-(ациламино)-1,8-нафталимида), краун-эфирный фрагмент которого «занят» координационными взаимодействиями с определяемым катионом и потому не участвует в быстрой релаксации возбуждения по механизму фотоиндуцированного переноса электрона. Для этого проведен синтез новых дифильных производных нафталимида, исследованы условия получения на их основе стабильных монослоев и пленок Ленгмюра-Блоджетт. Установлено, что азадитиа-краун-замещенный дифильный флуороионофор в монослоях на межфазной границе воздух/водные растворы перхлоратов ртути и серебра сохраняет известную для его растворов способность к эффективному связыванию катионов  $Ag^+$  и  $Hg^{2+}$ . Описанный принцип генерации флуоресцентного сигнала с использованием смешанного монослоя, содержащего донорно-акцепторную пару, позволяет повысить величину оптического отклика монослоя на присутствие определяемых катионов в 2,5 раза. Однако интенсивность флуоресценции монослоя остается слишком низкой. Для оптимизации условий протекания процесса переноса энергии в практически более важных твердотельных сенсорных элементах изучен механизм безызлучательного переноса энергии фотовозбуждения в формируемой методом Ленгмюра-Блоджетт (ЛБ) многослойной тонкопленочной системе на основе дифильных производных нафталимида. Показано, что эта задача может быть решена путем регулирования расстояния между донорными и акцепторными слоями ПЛБ. Экспериментально определена оптимальная толщина разделяющего слоя стеариновой кислоты, которая для данной системы составила около 7 нм. Полученные результаты открывают широкие перспективы повышения эффективности считывания информационного сигнала, что должно найти применение при разработке чувствительных элементов сенсорных устройств.*

**Ключевые слова:** Резонансный перенос энергии, флуоресценция, 1,8-нафталимида, краун-эфир, сенсор, пленки Ленгмюра-Блоджетт.

## Intra- and Interlayer Energy Transfer in Planar Systems Based on Amphiphilic Naphthalimide Derivatives

Sofiya L. Selektor,<sup>a@</sup> Ludmila B. Bogdanova,<sup>a</sup> Alexander V. Shokurov,<sup>a</sup>  
Pavel A. Panchenko,<sup>b</sup> Olga A. Fedorova,<sup>b</sup> and Vladimir V. Arslanov<sup>a</sup>

Dedicated to the Corresponding member of Russian Academy of Sciences Oscar I. Koifman  
on the occasion of his 70<sup>th</sup> Birthday

<sup>a</sup>A.N. Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry, 119071 Moscow, Russia

<sup>b</sup>A.N. Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds, 119991 Moscow, Russia

@Corresponding author E-mail: sofs@list.ru

*The present work considers the possibility of increasing the information signal of thin-film sensitive element of the sensor based on amphiphilic crown substituted derivative of 4-(acylamino)-1,8-naphthalimide via employment of resonance photoexcitation energy transfer process. In such system, information signal is the fluorescence of acceptor fluorophore (4-alkylamino-1,8-naphthalimide), which is excited upon non-radiative transfer of the energy from excited donor fluorophore (crown containing derivative of 4-(acylamino)-1,8-naphthalimide), crown ether fragment of which is "occupied" by coordination interaction with specific cation and thus does not participate in rapid relaxation of the excitation by the photoinduced electron transfer mechanism. For realization of this goal, the synthesis of novel amphiphilic naphthalimide derivatives is carried out; conditions for obtaining of stable monolayers and Langmuir-Blodgett films based on them are studied. It is established that azadithia-crown substituted amphiphilic fluoroionophore in monolayers at air/mercury and silver perchlorate aqueous solutions interface retains the ability for efficient binding of Ag<sup>+</sup> and Hg<sup>2+</sup> known for its solutions. Described principle of generation of fluorescent signal using mixed monolayer containing the donor-acceptor couple allows one to increase the value of optical response of the monolayer to the presence of assessed cations by 2.5 times. However, the monolayer fluorescence intensity remains too low for practical application. In order to optimize the conditions of the energy transfer process in more practically important solid-state sensory elements we studied the mechanism of non-radiative photoexcitation energy transfer in the multilayer thin-film system based on amphiphilic naphthalimide derivatives obtained by Langmuir-Blodgett (LB) technique. It is shown that this problem can be solved by regulation of the distance between donor and acceptor layers of LBF. Optimal thickness of the separating layer of stearic acid, which for this system amounted to 7 nm, was determined experimentally. Obtained results open up new perspectives for increase of the information signal reading efficiency, which should find application in development of sensitive elements of sensor devices.*

**Keywords:** Resonance energy transfer, fluorescence, 1,8-naphthalimide, crown ethers, sensors, Langmuir-Blodgett films.

### Введение

Производные 1,8-нафталимида представляют собой важный класс органических люминофоров, которые находят широкое применение в качестве оптических отбеливателей,<sup>[1]</sup> лазерных красителей,<sup>[2]</sup> элементов солнечных батарей,<sup>[3]</sup> флуоресцентных маркеров в биологии,<sup>[4]</sup> электролюминесцентных материалов,<sup>[5]</sup> противоопухолевых препаратов,<sup>[6]</sup> реагентов для люминесцентной дефектоскопии.<sup>[7]</sup>

Фотофизические свойства производных нафталимида привлекают значительное внимание исследователей не только благодаря своим функциональным характеристикам. Наличие у нафталимидного ядра электроноакцепторных свойств в возбужденном состоянии делает эти соединения удобными моделями для изучения распространенных в живой природе процессов фотоиндуцированного переноса электрона,<sup>[8,9]</sup> а также процес-

сов безызлучательного резонансного переноса энергии электронного возбуждения по механизму Г. Фёрстера (Forster Resonance Energy Transfer, FRET).<sup>[10-16]</sup> В связи с этим большой интерес представляют возможности исследования механизмов FRET-процессов, открывающиеся при использовании модельных бисхромовых систем, состоящих из высокоорганизованных мономолекулярных слоев соединений данного типа, с контролируемыми условиями сборки. Однако большинство опубликованных в этой области работ направлено на изучение процессов переноса энергии между производными нафталимида в растворах,<sup>[1-13,15,16]</sup> где FRET-эффект реализуется в ковалентно связанных бисхромовых системах,<sup>[11-16]</sup> что существенно усложняет синтез необходимых соединений. Только единичные работы посвящены вопросам формирования организованных тонких пленок на основе производных нафталимида.<sup>[17-19]</sup> При этом в указанной группе публикаций для обеспечения возможности пере-

носа пленок на твердые подложки авторы прибегают к помощи растекателей, придающих системе необходимые поверхностно-активные свойства. Использование для получения стабильных монослоев и пленок Ленгмюра-Блоджетт (ПЛБ) дифильных производных нафталимида с длинноцепочечными алкильными заместителями до настоящего времени в литературе не описано.

Модификация молекул данного типа люминофоров путем введения ионофорных групп открывает новые перспективы для применения производных нафталимида в чувствительных элементах флуоресцентных сенсоров на катионы металлов, подробный анализ принципов работы которых приведен в обзоре [15]. Немаловажные преимущества использования FRET-процесса для создания флуоресцентных сенсоров связаны с возможностью ратиометрического определения концентрации аналита, [20,21] а также с усилением оптического отклика при комплексообразовании. [22] В общем случае механизм функционирования сенсорной FRET-системы заключается в том, что связывание рецептора с анализируемым субстратом обеспечивает модуляцию эффективности переноса энергии вследствие изменения степени перекрытия спектров поглощения и эмиссии двух хромофоров, изменения расстояния между ними, а также за счет усиления или ингибирования других процессов, составляющих в фотовозбужденном состоянии конкуренцию FRET-взаимодействию. [15]

Особенно перспективным представляется развиваемое в работах [14,16,23-25] направление, связанное с дизайном и синтезом бифункциональных молекул, содержащих остаток нафталимида и краун-эфирный фрагмент в таком сочетании, при котором координация катионов краун-эфирным рецептором приводит к изменению оптических характеристик флуорофора. В основанной на таком принципе сенсорной системе, предложенной в [14], регистрация отклика рецепторного элемента на связывание катиона  $\text{Ca}^{2+}$  аза-краун-эфирной группой осуществляется с использованием безызлучательного переноса энергии от краун-содержащего донорного флуорофора к незамещенному акцептору. В подавляющем большинстве случаев для практического применения таких систем необходимо перевести процесс распознавания из объема раствора на границу раздела анализируемый раствор/сенсорный элемент.

В свете изложенного в данной работе была поставлена задача разработки подходов к созданию на основе производных нафталимида тонкопленочных чувствительных элементов сенсоров на катионы токсичных металлов. Для этого были синтезированы алкилированные дифильные производные нафталимида, исследованы условия получения на их основе стабильных монослоев и пленок Ленгмюра-Блоджетт, изучены рецепторные свойства получаемых планарных систем и проведена сравнительная оценка способов регистрации их оптического отклика. Новые синтезированные соединения представляют собой дифильные аналоги компонентов ионофорной донорно-акцепторной пары, описанной в работе [14] – алкилированные 4-амино- и 4-(ацил)амино-производные нафталимида: ионофорное краун-замещенное донорное соединение DC, его некраунированный аналог – соединение D и незамещенный

акцепторный флуорофор А (соединения **4b**, **4a** и **5a** на Схеме 1, соответственно).

## Экспериментальная часть

### Получение изотерм сжатия и формирование ПЛБ

Зависимости поверхностного давления ( $\pi$ ) от молекулярной площади монослоя ( $A$ ) получали с помощью установки KSV Mini (Финляндия) (длина – 36.4 см, ширина – 7.5 см). Материал ванны Ленгмюра – тефлон, барьеров – полиацеталь. Регистрацию изотерм сжатия монослоев осуществляли с помощью автоматизированных весов Ленгмюра и платиновой измерительной пластинки Вильгельми. Растворы олигоптофенов в хлороформе наносили на поверхность субфазы из микропипетки (Gilson “Distriman”) порциями по 2 мкл, в шахматном порядке для равномерного распределения вещества по всей поверхности ванны. Точность дозирования составляла 0.02 мкл. Монослой выдерживали в течение 15 минут для испарения растворителя с поверхности субфазы, а затем сжимали со скоростью 10 мм/мин. Пленки Ленгмюра-Блоджетт формировали вертикальным переносом монослоя с поверхности субфазы на твердую подложку со скоростью 5 мм/мин. Перенос проводили при давлении 20-30 мН/м. При переносе монослоев на твердые подложки постоянное значение поверхностного давления в монослое поддерживалось автоматически с помощью системы обратной связи.

### Электронная спектроскопия

Получение электронных спектров поглощения растворов и ПЛБ I и II, сформированных на кварцевых подложках, осуществляли в диапазоне длин волн 190÷900 нм с помощью спектрофотометра UV 2450 PC «Shimadzu» (Япония). Погрешность измерений составляет  $\pm 0.3$  нм. В данной установке использовались специальные держатели, позволяющие закреплять исследуемые пластинки в фиксированном положении.

Дифференциальные спектры отражения монослоев I и II на водной субфазе в процессе сжатия получены по разработанной ранее методике, описанной в [26]. Измерения проводили с помощью оптоволоконного спектрофотометра «AvaSpec-2048» (Нидерланды) с высокой фотометрической чувствительностью в спектральном диапазоне 236-800 нм и оптическим разрешением от 0.04 нм. Для этого рефлектометрический пробник UV/VIS с диаметром волокна 400 мкм, объединенный с 6-волоконным облучающим кабелем, располагали перпендикулярно исследуемой поверхности на расстоянии 2-3 мм от монослоя. В качестве базовой линии использовали сигнал, отраженный от поверхности субфазы непосредственно перед нанесением монослоя.

### Флуоресцентная спектроскопия

Стационарные спектры испускания были записаны с помощью спектрофлуориметра Fluoromax-3 (Jobin Yvon, Франция) с взаимно-перпендикулярной конфигурацией пучка света возбуждения и направления регистрации люминесценции. Длина волны возбуждающего света задавалась каждый раз равной длине волны максимума полосы поглощения соответствующего раствора или ПЛБ.

Спектры флуоресценции монослоев олигоптофенов в процессе сжатия получены с помощью оптоволоконного спектрофотометра «AvaSpec-2048» (Нидерланды) с использованием дополнительных светодиодов, полоса испускания которых подбиралась максимально близкой к основной полосе поглощения молекул красителя в монослое. Светодиоды размещали непосредственно над монослоем так, чтобы

угол падения возбуждающего света на поверхность субфазы составлял 45 градусов.

### Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия

Исследования поверхности кварцевых пластин с ПЛБ I методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии проводили с помощью установки LAS-3000 (Riber) по методике, описанной в [27]. Измерения проведены в ЦНИГРИ к.г.-м.н. Ю.В. Щегольковым.

### <sup>1</sup>H ЯМР спектроскопия

Спектры <sup>1</sup>H ЯМР были зарегистрированы на спектрометре Avance 300 фирмы Bruker. Химические сдвиги ядер <sup>1</sup>H определялись с точностью 0.01 м.д. относительно остаточных сигналов растворителей и пересчитывались к внутреннему стандарту (TMS), КССВ измерялись с точностью 0.1 Гц. Для отнесения сигналов протонов нафталимидного ядра Н(2)–Н(3) и Н(5)–Н(7) в производных нафталимида **2b**, **3b**, **4a-b** и **5a** использовались данные теоретических расчетов, проведенных в программном комплексе ACD/Labs 6.0.

### Масс-спектроскопия

Масс-спектры электронного удара были записаны на приборе Finnigan Polaris Q (ионная ловушка). Энергия ионизирующих электронов 70 эВ. Образцы соединений в виде 1 масс. % раствора в CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> или CHCl<sub>3</sub> (0.2 мкл) загружались в кварцевые микроампулы, которые вставлялись в обогреваемый накопчик штанги прямого ввода. Съемка термомасс-спектрограмм осуществлялась в процессе ступенчатого (через 50 °С) нагрева ампул от 50 до 150 °С. Перед проведением нагрева образцов в том же диапазоне температур обычно снималась термомасс-спектрограмма пустой ампулы, подтверждающая отсутствие каких-либо загрязнений ампулы и штанги.

Масс-спектры в условиях электрораспыления при атмосферном давлении (метод ИЭР) регистрировали в режиме полного сканирования масс положительных ионов на тандемном динамическом масс-спектрометре Finnigan LCQ Advantage (США), оборудованном масс-анализатором с октапольной ионной ловушкой, насосом MS Surveyor, автосамплером Surveyor, генератором азота Schmidlin-Lab (Германия) и системой сбора и обработки данных с использованием программы Xcalibur Version 1.3 фирмы Finnigan. Температура трансферного капилляра 200 °С, напряжение поля между иглой и противозлектродом 3 кВ. Образцы с концентрацией порядка 10<sup>-4</sup>–10<sup>-5</sup> моль/л в растворе ацетонитрила (Panera, HPLC-gradientgrade) вводили в ионный источник (прямой ввод) со скоростью потока 50 мкл/мин через инжектор Reodyne с петлей на 20 мкл. Теоретический расчет масс-спектров производился с использованием программы Isotope Viewer Version 1.0, встроенной в программный пакет Xcalibur.

### Синтез дифильных флуорофоров

Температуры плавления определялись в капиллярах на приборе Mel-temp и не корректировались. Элементный анализ был проведен в лаборатории микроанализа ИНЭОС РАН. Контроль за ходом реакции и индивидуальностью полученных соединений осуществлялся методом ТСХ на пластинках DC-AlufolienKieselgel 60 F254 (фирма Merck). Колоночная хроматография проводилась с использованием силикагеля Kieselgel 60, размер частиц 0.063–0.200 мм (Merck). Синтез соединений **2a** и **3a** из 4-нитронафталяевого ангидрида **1** был описан ранее.<sup>[28]</sup> Краунсодержащий ариламин **6b** был получен восстановлением *N*-(4-нитрозофенил)азадитиа-15-краун-5-эфира в соответствии с методикой, предложенной для восстановле-

ния *N*-(4-нитрозофенил)аза-15-краун-5-эфира.<sup>[25]</sup> Для синтеза *N*-(4-нитрозофенил)азадитиа-15-краун-5-эфира использовался метод, описанный в работе<sup>[29]</sup>. Хлорангидрид стеариновой кислоты был получен из стеариновой кислоты и тионилхлорида и использовался для ацилирования 4-аминопроизводных нафталимида без предварительной очистки. Скелетный никелевый катализатор (никель Ренея) был приготовлен по методике, взятой из руководства<sup>[30]</sup>.

**Соединение 2b.** К суспензии 298 мг (1.226 ммоль) 4-нитронафталяевого ангидрида **1** в 4 мл 80%-й водной уксусной кислоты прибавляют 600 мг азакраунсодержащего ариламина **6a** (получен непосредственно перед синтезом, введен в реакцию без предварительной очистки). Реакционную массу нагревают до кипения, выдерживают при кипении 1.5 часа, охлаждают до комнатной температуры. Выпавший осадок 4-нитропроизводного *N*-арилнафталимида отфильтровывают, промывают на фильтре горячим 10% раствором Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, водой и этиловым спиртом. Продукт высушивают при 80 °С. Выход **2b** 528 мг (76%). Т. пл. 259–262 °С. <sup>1</sup>H ЯМР (300.13 МГц, ДМСО-*d*<sub>6</sub>, 24 °С) δ м.д. (J/Гц): 2.72–2.93 (м, 8H, 4×CH<sub>2</sub>S), 3.56–3.77 (м, 12H, 4×CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>S, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O), 6.71 (д, 1H, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, <sup>3</sup>J = 8.9), 7.15 (д, 1H, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, <sup>3</sup>J = 8.9), 8.12 (дд, 1H, H(6), <sup>3</sup>J = 7.3, <sup>3</sup>J = 6.8), 8.58 (д, 1H, H(3), <sup>3</sup>J = 8.1), 8.60 (д, 1H, H(2), <sup>3</sup>J = 8.1), 8.63 (д, 1H, H(7), <sup>3</sup>J = 7.3), 8.75 (д, 1H, H(5), <sup>3</sup>J = 8.6). Масс-спектр (ИЭР), вычислено, *m/z*: 568.16; найдено: 568.04 ([M+H]<sup>+</sup>), 590.06 ([M+Na]<sup>+</sup>). Найдено (%): C, 59.32; H, 5.19; N, 7.39. C<sub>28</sub>H<sub>29</sub>N<sub>3</sub>O<sub>6</sub>S<sub>2</sub>. Вычислено (%): C, 59.24; H, 5.15; N, 7.40.

**Соединение 3b.** К раствору 200 мг (0.353 ммоль) 4-нитропроизводного нафталимида **2b** в 13 мл 1,4-диоксана, нагретому до 90 °С, прибавляют 1.5 мл 100% гидразин-гидрата. В полученный раствор при интенсивном перемешивании порциями в течение 30 мин вносят скелетный никелевый катализатор, приготовленный из 0.9 г сплава Ni-Al (массовая доля никеля 50%). Реакционную массу выдерживают при 90 °С в течение 1 часа, охлаждают до комнатной температуры, катализатор отфильтровывают, фильтрат упаривают в вакууме. Остаток хроматографируют на колонке из силикагеля, используя в качестве элюента градиентную смесь бензол-этанол. Выход продукта 69 мг (37%). Т. пл. 279 °С с разл. <sup>1</sup>H ЯМР (300.13 МГц, ДМСО-*d*<sub>6</sub>, 24 °С) δ м.д. (J/Гц): 2.68–2.94 (м, 8H, 4×CH<sub>2</sub>S), 3.52–3.79 (м, 12H, 4×CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>S, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O), 6.67 (д, 2H, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, <sup>3</sup>J = 8.7), 6.86 (д, 1H, H(3), <sup>3</sup>J = 8.3), 7.04 (д, 1H, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, <sup>3</sup>J = 8.7), 7.44 (уш. с, 2H, NH<sub>2</sub>), 7.61–7.72 (м, 1H, H(6)), 8.18 (д, 1H, H(2), <sup>3</sup>J = 8.3), 8.41 (д, 1H, H(7), <sup>3</sup>J = 7.3), 8.64 (д, 1H, H(5), <sup>3</sup>J = 8.5). Масс-спектр (ИЭР), вычислено, *m/z*: 538.18; найдено: 538.08 ([M+H]<sup>+</sup>), 560.09 ([M+Na]<sup>+</sup>). Найдено (%): C, 62.61; H, 5.83; N, 7.76. C<sub>28</sub>H<sub>31</sub>N<sub>3</sub>O<sub>4</sub>S<sub>2</sub>. Вычислено (%): C, 62.54; H, 5.81; N, 7.81.

**Соединение 4a.** 151 мг (0.532 ммоль) стеариновой кислоты кипятят в течение 2 часов в 1.0 мл тионил хлорида, после чего SOCl<sub>2</sub> отгоняют в вакууме, остаток растворяют в 2.0 мл свежеперегнанного над натрием 1,4-диоксана. В полученный раствор при перемешивании вносят 51 мг (0.177 ммоль) 4-амино-*N*-фенил-1,8-нафталимида. Реакционную массу выдерживают при кипячении в течение 4 часов, после чего охлаждают до комнатной температуры. Выпавший белый осадок отфильтровывают, промывают на фильтре три раза этиловым спиртом, высушивают при 80 °С. Выход продукта 62 мг (63%). Т. пл. 207–208 °С (из бензола). <sup>1</sup>H ЯМР (300.13 МГц, ДМСО-*d*<sub>6</sub>, 21 °С) δ м.д. (J/Гц): 0.84 (т, 3H, CH<sub>3</sub>, <sup>3</sup>J = 6.4), 1.22 (уш. с, 28H, CH<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>14</sub>), 1.62–1.74 (м, 2H, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CO), 2.59 (т, 2H, CH<sub>2</sub>CO, <sup>3</sup>J = 7.5), 7.34–7.41 (м, 2H, H(10), H(14)), 7.43–7.56 (м, 3H, H(11), H(12), H(13)), 7.88–7.97 (м, 1H, H(6)), 8.33 (д, 1H, H(3), <sup>3</sup>J = 8.3), 8.49 (д, 1H, H(2), <sup>3</sup>J = 8.3), 8.54 (д, 1H, H(7), <sup>3</sup>J = 7.2), 8.73 (д, 1H, H(5), <sup>3</sup>J = 8.5), 10.40 (уш. с, 1H, NHCO). Масс-спектр, *m/z* (*I*, %): 555 (6), 554 ([M]<sup>+</sup>) (18), 553 (5), 329 (10), 289 (33), 288 (100), 287 (35), 243 (5), 195 (5), 170 (4). Найдено (%): C, 77.92; H, 8.33; N, 5.01. C<sub>36</sub>H<sub>46</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Вычислено (%): C, 77.94; H, 8.36; N, 5.05.

**Соединение 4b.** 25 мг (0.088 ммоль) стеариновой кислоты кипятят в течение 2 часов в 0.5 мл тионилхлорида, после чего  $\text{SOCl}_2$  отгоняют в вакууме, остаток растворяют в 0.6 мл безводного пиридина (Aldrich). В полученный раствор при перемешивании вносят 26 мг (0.048 ммоль) 4-аминопроизводного нафталимида **3b**. Реакционную массу перемешивают 3 часа при 60 °С, разбавляют дистиллированной водой, выпавший осадок отфильтровывают, промывают на фильтровальной и этиловым спиртом. Полученный продукт хроматографируют на колонке из силикагеля, используя в качестве элюента градиентную смесь бензол-этанол. Выход продукта 14 мг (36%). Т. пл. 159-162 °С.  $^1\text{H}$  ЯМР (300.13 МГц,  $\text{CDCl}_3$ , 25 °С)  $\delta$  м.д. ( $J$ /Гц): 0.87 (т, 3H,  $\text{CH}_3$ ,  $^3J = 6.6$ ), 1.24 (уш. с, 28H,  $\text{CH}_2(\text{CH}_2)_{14}$ ), 1.73-1.89 (м, 2H,  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CO}$ ), 2.54 (т, 2H,  $\text{CH}_2\text{CO}$ ,  $^3J = 7.5$ ), 2.70-2.81 (м, 4H,  $2 \times \text{CH}_2\text{S}$ ), 2.82-2.96 (м, 4H,  $2 \times \text{CH}_2\text{S}$ ), 3.54-3.70 (м, 8H,  $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}$ ,  $2 \times \text{CH}_2\text{CH}_2\text{S}$ ), 3.75-3.87 (м, 4H,  $2 \times \text{CH}_2\text{CH}_2\text{S}$ ), 6.67 (д, 2H,  $\text{C}_6\text{H}_4$ ,  $^3J = 8.8$ ), 7.10 (д, 2H,  $\text{C}_6\text{H}_4$ ,  $^3J = 8.8$ ), 7.66-7.78 (м, 1H, H(6)), 8.06 (уш. с, 1H,  $\text{NHCO}$ ), 8.19 (д, 1H, H(3),  $^3J = 8.4$ ), 8.40 (д, 1H, H(2),  $^3J = 8.4$ ), 8.55-8.66 (м, 2H, H(5), H(7)). Масс-спектр (ИЭР), вычислено,  $m/z$ : 804.44; найдено: 804.60 ( $[\text{M}+\text{H}]^+$ ). Найдено (%): C, 68.75; H, 8.14; N, 5.27.  $\text{C}_{46}\text{H}_{65}\text{N}_3\text{O}_5\text{S}_2$ . Вычислено (%): C, 68.70; H, 8.15; N, 5.23.

**Соединение 5a.** Смесь 100 мг (0.314 ммоль) 4-нитро-*N*-фенил-1,8-нафталимида **2a**, 279 мг (1.036 ммоль) 1-гептадециламина и 3.0 мл безводного ДМФА (Aldrich) выдерживают при перемешивании при 60 °С в атмосфере аргона в течение 7 часов. Реакционную массу разбавляют 30 мл дистиллированной воды. Полученную суспензию экстрагируют хлороформом, экстракт высушивают над безводным сульфатом магния и упаривают в вакууме. Остаток хроматографируют на колонке из силикагеля, используя в качестве элюента градиентную смесь бензол-этанол. Выход продукта 130 мг (77%). Т. пл. 104-107 °С.  $^1\text{H}$  ЯМР (300.13 МГц,  $\text{DMCO}-d_6$ , 37 °С)  $\delta$  м.д. ( $J$ /Гц): 0.85 (т, 3H,  $\text{CH}_3$ ,  $^3J = 6.4$ ), 1.12-1.55 (м, 28H,  $\text{CH}_2(\text{CH}_2)_{15}$ ), 1.66-1.81 (м, 2H,  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}$ ), 3.31-3.49 (м, 2H,  $\text{CH}_2\text{NH}$ ), 6.81 (д, 1H, H(3),  $^3J = 8.6$ ), 7.22-7.36 (м, 2H, Ph), 7.38-7.57 (м, 3H, Ph), 7.65-7.81 (м, 2H, H(6), NH), 8.27 (д, 1H, H(2),  $^3J = 8.6$ ), 8.44 (д, 1H, H(7),  $^3J = 7.4$ ), 8.75 (д, 1H, H(5),  $^3J = 8.7$ ). Масс-спектр,  $m/z$  ( $I$ , %): 541 (22), 540 ( $[\text{M}]^+$ ) (59), 539 (21), 316 (16), 315 (51), 302 (49), 301 (63), 289 (31), 288 (52), 182 (100). Найдено (%): C, 79.92; H, 8.91; N, 5.23.  $\text{C}_{36}\text{H}_{46}\text{N}_2\text{O}_3$ . Вычислено (%): C, 79.96; H, 8.95; N, 5.18.

**Соединение 6b.** К нагретому до кипения раствору 700 мг (1.966 ммоль) *N*-(4-нитрозофенил)азадитиа-15-краун-5-эфира в 13.0 мл этанола добавляют 1.0 мл 100% гидразин-гидрата, после чего порциями при перемешивании вносят скелетный никелевый катализатор, приготовленный из 0.5 г сплава никеля с алюминием (массовая доля никеля 50%). После добавления всего катализатора реакционную массу выдерживают при кипении 1 час, катализатор отфильтровывают, фильтрат упаривают в вакууме. Образовавшийся после отгонки растворителя маслообразный остаток массой 600 мг представлял собой загрязненный примесями целевой продукт реакции **6a**, который без предварительной очистки использовался на последующей стадии взаимодействия с ангидридом **1**.  $^1\text{H}$  ЯМР (300.13 МГц,  $\text{CDCl}_3$ , 20 °С)  $\delta$  м.д. ( $J$ /Гц): 2.70-2.79 (м, 4H,  $2 \times \text{CH}_2\text{S}$ ), 2.81-2.91 (м, 4H,  $2 \times \text{CH}_2\text{S}$ ), 3.45-3.56 (м, 4H,  $2 \times \text{SCH}_2\text{CH}_2$ ), 3.63 (с, 4H,  $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}$ ), 3.75-3.83 (м, 4H,  $2 \times \text{SCH}_2\text{CH}_2$ ), 6.55 (д, 2H,  $\text{C}_6\text{H}_4$ ,  $^3J = 8.9$ ), 6.64 (д, 2H,  $\text{C}_6\text{H}_4$ ,  $^3J = 8.9$ ).

## Результаты и обсуждение

### Синтез соединений

Синтез производных нафталимида **4a-b** (соединения D и DC) и **5a** (соединение A), содержащих липофильные алкильные заместители, был осуществлен по Схеме 1. Для получения 4-(ациламино)замещенных **4a-b** 4-аминонафталимида **3a-b** подвергались ацилированию хлорангидридом стеариновой кислоты в среде безводного органического растворителя (пиридин, 1,4-диоксан). Введение алкиламиногруппы в нафталиновое ядро при синтезе соединения **5a** осуществлялось по реакции нуклеофильного замещения при взаимодействии 4-нитропроизводного **2a** с 1-гептадециламином в ДМФА. В качестве исходного соединения для синтеза промежуточных соединений **2a-b** и **3a-b** использовался 4-нитронафталевый ангидрид, который на первой стадии подвергался имидированию ароматическими аминами **6a-b**, после чего проводилось восстановление нитрогруппы. Следует сказать, что в случае азакраунсодержа-

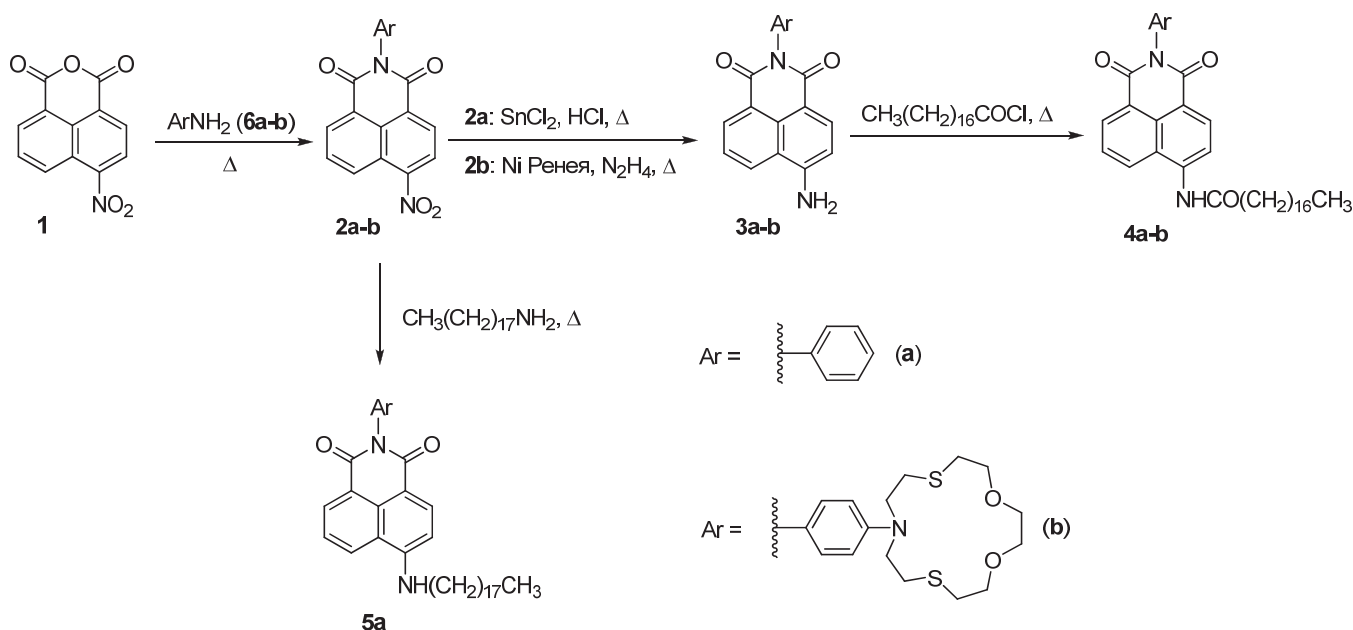
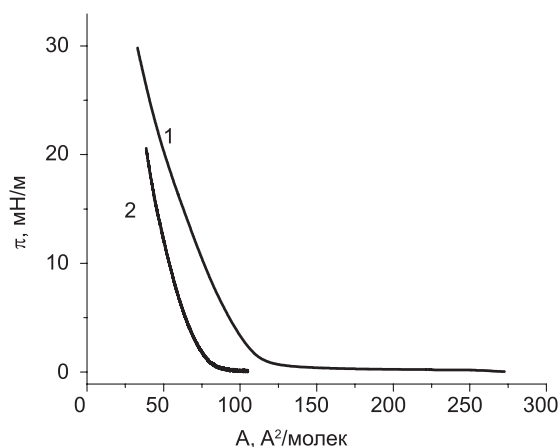


Схема 1.

шего производного **2b** в качестве восстановителя был выбран никель Ренея в спиртовом растворе гидразин-гидрата, а не  $\text{SnCl}_2$ , как в случае **2a**. Как было показано нами ранее,<sup>[16]</sup> восстановление хлоридом олова(II) в кислой среде азакраунсодержащих производных 4-нитронафталимида не приводит к высокому выходу целевого соединения, поскольку осложняется вступлением атома хлора в *орто*-положение к аминогруппе.

На первом этапе экспериментальных исследований была предпринята попытка разработки тонкопленочного чувствительного элемента сенсора на основе дифильного краун-замещенного соединения DC (**4b**). Для этого с помощью изотерм сжатия, электронных спектров отражения и спектров флуоресценции монослоев Ленгмюра и ПЛБ исследованы физико-химические свойства монослоев флуороионофора DC на межфазной поверхности воздух/вода.

Возможность формирования стабильных монослоев краун-содержащего флуороионофора DC была изучена на основании анализа полученных с помощью поверхностных весов Ленгмюра изотерм сжатия монослоев DC на водной субфазе при различных условиях формирования. На Рисунке 1 приведены примеры изотерм сжатия монослоя, сформированного на деионизированной воде при нанесении 40 мкл (1) и 100 мкл (2) раствора DC в хлороформе. В зависимости от количества формирующего раствора, наносимого на поверхность субфазы, или в зависимости от площади, предоставляемой каждой молекуле исследуемого соединения для растекания, при измерениях было выявлено 2 типа поведения монослоев DC. Если предоставленная площадь превышала  $200 \text{ \AA}^2$  на молекулу, то рост давления на изотермах начинался при средней площади  $120\text{-}140 \text{ \AA}^2/\text{молек}$ . Воспроизводимость изотерм, полученных при дальнейшем снижении концентрации и количества формирующего раствора, свидетельствует о полном растекании компонентов раствора по поверхности субфазы и формировании в рассматриваемых условиях истинного монослоя. Если же предоставленная площадь оказывалась ниже  $200 \text{ \AA}^2$  на 1 молекулу, то рост поверхностного давления при сжатии монослоя начинался при значительно меньших площадях ( $80\text{-}95 \text{ \AA}^2/\text{молек}$ ). Такое поведение может быть обусловлено непол-



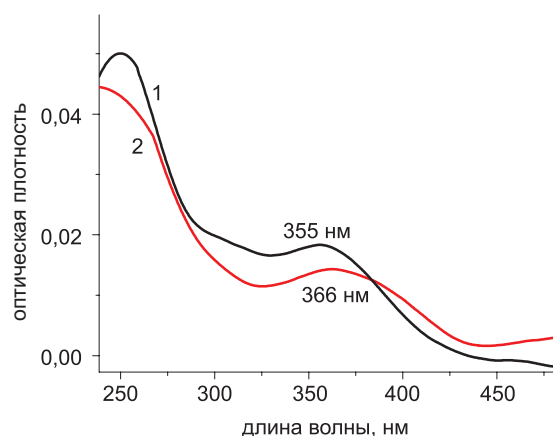
**Рисунок 1.** Изотермы сжатия монослоя DC на водной субфазе при наносимом объеме: 40 мкл (1) и 100 мкл (2), концентрация DC  $3.7 \cdot 10^{-4}$  М.

ным растеканием монослоя по поверхности субфазы и частичной вертикальной ориентацией флуорофорной части молекулы. Полученные результаты позволили выбрать условия нанесения формирующего раствора ( $125 \text{ мкл } 2 \cdot 10^{-4} \text{ М}$  раствора для ванны площадью  $243 \text{ см}^2$ ), обеспечивающие формирование истинного монослоя DC. Высокие значения давления разрушения и относительно большие предельные площади монослоев свидетельствуют об упорядоченности этих планарных систем.

Как было показано,<sup>[16]</sup> связывание не модифицированного алкильной цепочкой аналога соединения DC с комплементарными катионами металлов в растворах приводит к многократному разгоранию флуоресценции. Механизм такого разгорания описан в <sup>[16]</sup> и заключается в том, что интенсивность флуоресценции производных нафталимида в значительной степени зависит от электронодонорных свойств ароматического фрагмента, связанного с имидным атомом азота нафталимидного ядра. Наличие остатка аза-15-краун-5-эфира в составе *N*-арильного заместителя приводит к низкому уровню флуоресценции по сравнению с некраунированным аналогом, что обусловлено протеканием фотоиндуцированного процесса переноса электрона, составляющего в возбужденном состоянии конкуренцию излучательному каналу релаксации. Уменьшение электронодонорных свойств атомов азота, связанного с бензольным ядром, при комплексообразовании по краун-эфирному рецептору в таких условиях должно приводить к разгоранию флуоресценции нафталимидного хромофора.

Для изучения рецепторной способности дитиа-азакраун-эфирного фрагмента по отношению к катионам  $\text{Ag}^+$  и  $\text{Hg}^{2+}$  в ультратонких пленках на поверхности раздела воздух/вода, монослои DC были сформированы на субфазах, содержащих указанные катионы в различных концентрациях ( $10^{-5}\text{-}10^{-2}$  М).

Спектральные *in situ* исследования монослоев DC на субфазах различного состава показали, что взаимодействие краун-эфирного фрагмента с катионами ртути и серебра приводит к батохромному смещению основной полосы поглощения флуороионофора на  $10\text{-}15 \text{ нм}$  по сравнению с монослоем на деионизированной воде (Рисунок 2). Аналогичные спектральные сдвиги зарегистри-



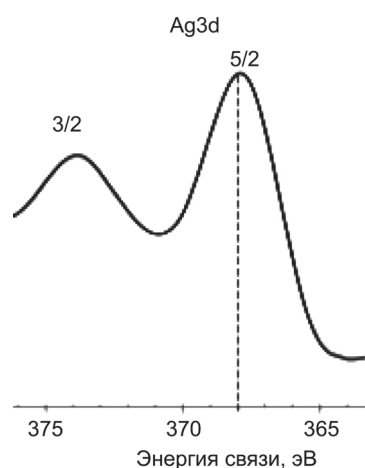
**Рисунок 2.** Спектры поглощения монослоя DC при давлении 10 мН/м на деионизированной воде (1) и на 1мМ растворе перхлората серебра.

стрированы в <sup>[16]</sup> при связывании катионов серебра краун-эфирными группами недифильного аналога соединения DC в органическом растворителе.

Кроме того, присутствие катионов серебра в соотношениях, близких к стехиометрическим (6 катионов на 3 атома азота в составе краун-эфирных групп) в ПЛБ, перенесенных с растворов  $\text{AgClO}_4$  подтверждено методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) (Таблица 1, Рисунок 2). Это свидетельствует о том, что в данных системах при контакте компонентов монослоя с водной субфазой, содержащей соль серебра, формируются устойчивые комплексы, которые не распадаются при переносе монослоев исследуемого флуороионофора на твердые подложки. Иными словами, также как и в системе, описанной в <sup>[31]</sup>, аза-дитиа-краун-эфирные группы флуороионофора сохраняют способность к эффективному связыванию катионов в монослоях на межфазной границе воздух/вода.

**Таблица 1.** Атомные концентрации компонентов в ПЛБ DC, перенесенной с субфазы, содержащей перхлорат серебра.

№№	Атомные концентрации, %			
	C	O	N	Ag
1	59,4	35	4,8	0,8



**Рисунок 3.** РФЭС-Спектр ПЛБ DC, перенесенной с раствора перхлората серебра.

Однако регистрация спектров флуоресценции монослоев на катион-содержащих субфазах выявила низкий флуоресцентный отклик флуороионофора при взаимодействии с катионами ртути и серебра в организованной ультратонкой пленке на поверхности воды. В присутствии катионов  $\text{Ag}^+$  и  $\text{Hg}^{2+}$  флуоресценция монослоя флуороионофора DC незначительно возрастает по сравнению с монослоем на деионизированной воде, но ее величина остается слишком низкой и непригодна для практического использования. По-видимому, на межфазной поверхности воздух/вода в условиях частичного погружения полярных краун-эфирных групп в водную субфазу происходит изменение распределения энергетических уровней молекулярных орбиталей в комплексах исследуемого флуороионофора с катионами металлов, в результате чего в них сохраняется возможность быстрой безызлучательной релаксации возбужденного состояния за счет фотоиндуцированного переноса электрона.

В связи с этим на втором этапе данной работы была поставлена задача повышения конкурентоспособности информационного сигнала за счет использования FRET-процесса (более быстрого по сравнению с флуоресценцией, безызлучательного канала релаксации фотовозбуждения) для регистрации отклика сенсорного элемента на присутствие определяемых катионов.

Оценка эффективности предлагаемого подхода были проведена на примере модельной системы, в которой роль чувствительного элемента выполняет смешанный монослой, содержащий кроме ионофорного краун-замещенного донорного соединения DC незамещенный акцепторный флуорофор А. В качестве информационного сигнала в такой системе используется флуоресценция акцептора, получающего возбуждение при безызлучательном переносе на него энергии от возбужденного донора, краун-эфирный фрагмент которого «занят» координационными взаимодействиями с определяемым катионом и потому не участвует в быстрой релаксации возбуждения по механизму фотоиндуцированного переноса электрона.<sup>[14,16,28]</sup>

Как известно, главным условием безызлучательного переноса энергии по механизму Фёрстера от донора, находящегося в возбужденном состоянии, на акцептор через диполь-дипольное взаимодействие между молекулами является необходимость перекрытия спектров испускания донора (DC) и поглощения

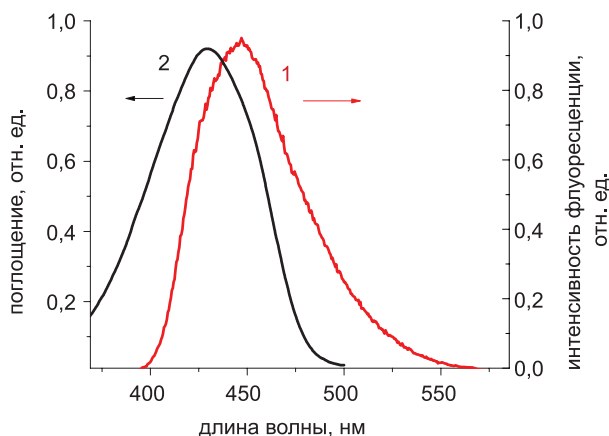
**Таблица 2.** Интенсивность флуоресценции монослоев (отн. ед.) при фотовозбуждении (поверхностное давление 10 мН/м).

Состав субфазы → Состав Монослоя ↓	Деионизированная вода	$10^{-3}$ М раствор $\text{AgClO}_4$	$10^{-3}$ М раствор $\text{Hg}(\text{ClO}_4)_2$
Монослой DC $\lambda_{\text{возб}} = 370$ нм $\lambda_{\text{фл}} = 450$ нм	≈20	≈ 100	≈ 80
Смешанный монослой DC+A $\lambda_{\text{возб}} = 350$ нм $\lambda_{\text{фл}} = 530$ нм	≈20	≈ 260	≈ 220
Монослой D $\lambda_{\text{возб}} = 370$ нм $\lambda_{\text{фл}} = 450$ нм	≈ 11000	≈ 11000	≈ 11000

акцептора (А). Из данных, представленных на Рисунке 4 видно, что спектр испускания донорного флуорофора (алкилированный азадитиакраун-замещенный 4-(ацил)-амино-нафталимид) хорошо перекрывается со спектром поглощения второго соединения (алкилированный 4-амино-нафталимид).

Измерения показали (Таблица 2), что такой принцип регистрации позволяет повысить величину информационного сигнала в 2.5 раза. Однако интенсивность флуоресценции монослоя при этом остается слишком низкой для практического применения разрабатываемой системы в сенсорных устройствах.

Так как в планарных системах эффективность межслойного переноса энергии может быть существенно выше эффективности этого процесса в смешанном монослое,<sup>[32,33]</sup> то следующий этап исследований был посвящен изучению механизма безызлучательного переноса энергии фотовозбуждения в формируемой методом ЛБ модельной многослойной тонкопленочной системе на основе дифильных производных нафталимида для оптимизации условий протекания этого процесса в сенсорных устройствах. Донорным компонентом в данном случае служило соединение D – незамещенный аналог соединения DC (Рисунок 1). Подчеркнем, что спектральные характеристики соединений DC и D практически совпадают, как и для их немодифицированных аналогов,<sup>[28]</sup> но D при этом имеет высокий квантовый выход флуоресценции независимо от присутствия/отсутствия катионов в окружающей среде (Таблица 2), что делает его удобным модельным компонентом.

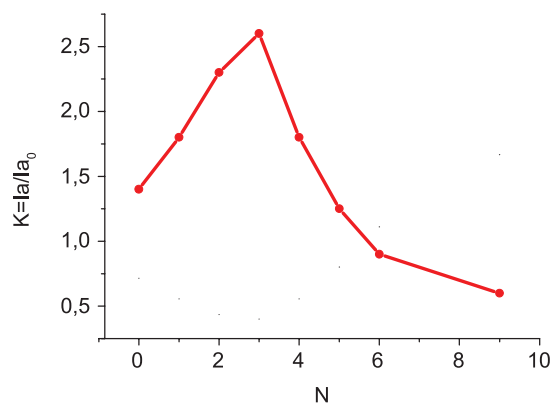


**Рисунок 4.** Перекрывание спектра испускания растворов донора (D) – 1, ( $\lambda_{\text{возб}}=370$  нм) и спектра поглощения акцептора (А) – 2. Концентрация растворов в хлороформе  $C=3.7 \cdot 10^{-5}$  М

Как известно, на эффективность переноса энергии по Фёрстеровскому механизму влияют как ориентация флуорофоров, так и расстояние между взаимодействующими молекулами. Для изучения зависимости эффективности переноса энергии от расстояния между донорными и акцепторными молекулами монослоя, перенесенные на твердую подложку (кварц), были разделены разным количеством слоев стеариновой кислоты (СК), которая не имеет полос поглощения в исследуемой области спектра. Каждый слой стеариновой кислоты,

перенесенный при давлении 20 мН/м, представляет собой барьер, разделяющий донорный и акцепторный слои на расстояние около 2.3 нм. При этом необходимо учитывать, что при увеличении числа разделяющих слоев регистрируемая интенсивность флуоресценции донорного слоя, расположенного на подложке, снижается не только за счет переноса энергии, но и в результате рассеяния излучения в спейсере. Поэтому использование спектра флуоресценции донорного компонента системы для оценки эффективности переноса энергии было бы некорректно.

Для сравнения эффективности передачи энергии в системах с различным числом разделяющих слоев был введен коэффициент  $K=I_{a_{340}}/I_{a_{450}}$ , где  $I_{a_{450}}$  – интенсивность флуоресценции исследуемой ПЛБ при возбуждении светом с длиной волны  $\lambda=450$  нм (т. е. интенсивность собственной флуоресценции акцептора, так как донор на этой длине волны практически не поглощает (Рисунок 2) и соответственно не флуоресцирует,  $I_{a_{340}}$  – интенсивность флуоресценции исследуемой ПЛБ на полосе испускания акцептора, измеренная в тех же условиях при возбуждении светом с длиной волны  $\lambda=340$  нм. При такой обработке результатов экспериментальных измерений было впервые обнаружено, что зависимость эффективности безызлучательного переноса энергии в многослойной пленке с разделенными монослоями донорного и акцепторного флуорофоров от расстояния между этими монослоями носит экстремальный характер, и наиболее эффективный перенос наблюдается при толщине разделяющего слоя около 7 нм (Рисунок 5). По-видимому, восходящая ветвь кривой может быть связана с ненулевой вероятностью обратного процесса переноса энергии (от получившего возбуждение акцепторного слоя на донорный), эффективность которого быстро снижается с ростом расстояния между компонентами донорно-акцепторной пары.



**Рисунок 5.** Зависимость величины  $K$  от числа барьерных слоев стеариновой кислоты между донорным и акцепторным монослоями ( $N$ ). Перенос ПЛБ осуществлялся при давлении 20 мН/м.

Отметим, что в литературе встречаются публикации, авторы которых указывают на участие углеводородных гидрофобных фрагментов дифильных молекул в процессе безызлучательного переноса энергии, но



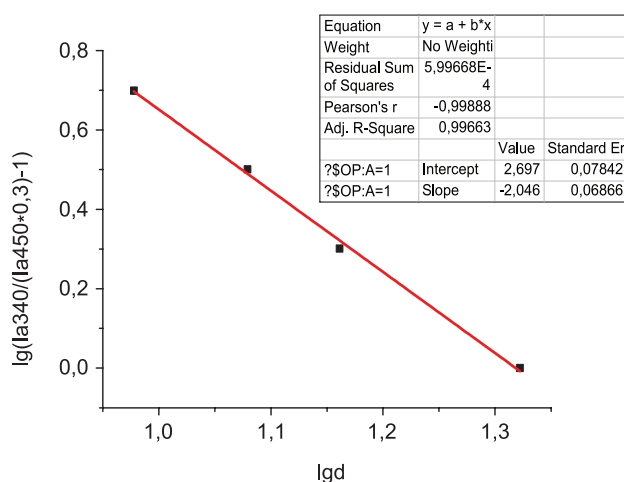
механизм такого участия практически не обсуждается.<sup>[34,35]</sup> Кроме того, в работе<sup>[36]</sup> описывается подобный эффект, обнаруженный при разработке органического светоизлучающего диода, в котором роль эмиттеров выполняет монослой полупроводниковых коллоидных квантовых точек CdSe/CdS. Согласно полученным авторами экспериментальным данным положение монослоя непосредственно на границе *p-n* перехода не является оптимальным. Более эффективна, с точки зрения повышения внешнего квантового выхода, оказалась геометрия многослойного устройства, при которой монослой квантовых точек смещен относительно границы *p-n* перехода на некоторое расстояние *l* вглубь слоя органического полупроводника *p*-типа.

Для оценки характера зависимости эффективности переноса энергии от толщины разделяющего слоя при 9.5 нм ≤ *d* ≤ 21 нм (*m* ≥ 4) был использован подход, аналогичный описанному в работах<sup>[32,33]</sup>. В соответствии с моделью Фёрстера, если размеры области, в которой делокализован возбужденный донорный слой, велики по сравнению с расстоянием между донорным и акцепторным слоями, уменьшение эффективности передачи энергии с расстоянием происходит по квадратичной зависимости. Расчет в данном случае проводился по величине относительной интенсивности флуоресценции акцептора  $I_{a_{340}}/I_{a_{340}}^0$ , где  $I_{a_{340}}$  – регистрируемая интенсивность флуоресценции многослойной ПЛБ, а  $I_{a_{340}}^0$  – интенсивность флуоресценции акцепторного слоя исследуемой ПЛБ в отсутствие донорного компонента (индексом <sup>0</sup> обозначены условия, исключающие перенос энергии, нижний индекс – длина волны возбуждения).

С учетом экспериментально установленной величины соотношения интенсивностей флуоресценции индивидуальных ПЛБ А при длинах волн возбуждения 340 и 450 нм:  $I_{a_{340}}/I_{a_{450}}^0 = n \approx 0.3$ , теоретическая зависимость может быть приведена к виду:

$$\lg(I_{a_{340}}/I_{a_{450}}^0 n - 1) = klgd_0 - klgd,$$

где  $d_0$  – так называемое Фёрстеровское расстояние.



**Рисунок 6.** Зависимость величины  $\lg(K/n-1)$  от логарифма расстояния  $\lg d$  между монослоями флуорофоров D и A (толщины разделяющего слоя СК).

Тангенс угла наклона прямой, аппроксимирующей эту зависимость в координатах  $\lg(I_{a_{340}}/I_{a_{450}}^0 n - 1) - \lg d$ , оказался равен около 2.05 (Рисунок 6). Следовательно, зависимость, действительно, близка к квадратичной, что соответствует пространственно делокализованным диполь-дипольным взаимодействиям в многослойной системе. Графически определенная величина Фёрстеровского расстояния  $d_0$  для данной системы составила около 18 нм.

## Выводы

Таким образом, в работе продемонстрирована возможность управления эффективностью процессов переноса энергии света в многослойных ПЛБ путем регулирования расстояния между донорными и акцепторными слоями. Экспериментально определена оптимальная толщина разделяющего слоя СК, которая для данной системы составила около 7 нм. Необходимо подчеркнуть, что в получаемой при этом многослойной пленке (1 слой D + 3 слоя СК + 1 слой А) перенос энергии от донорного флуорофора к акцепторному обеспечивает существенное повышение квантового выхода флуоресценции такой двухкомпонентной системы по сравнению с однокомпонентными аналогами ( $K \approx 2.6$ ). Полученные результаты открывают новые возможности для повышения интенсивности информационного сигнала, что должно найти применение при разработке новых чувствительных элементов сенсорных устройств.

## References

## Литература

- Grabchev I., Konstantinova T. *Dyes Pigment*. **1997**, *33*, 197-203.
- Martin E., Weigand R., Pardo A. *J. Luminesc.* **1996**, *68*, 157-164.
- Siegers C., Oläh B., Würfel U., Hohl-Ebinger J., Hinsch A., Haag R. *Solar Energ. Mater. Solar Cells* **2009**, *93*, 552-563.
- Lin H.-H., Chan Y.-C., Chen J.-W., Chang C.-C. *J. Mater. Chem.* **2011**, *21*, 3170-3177.
- Tu G., Zhou Q., Cheng Y., Geng Y., Wang L., Ma D., Jing X., Wang F. *Synth. Met.* **2005**, *152*, 233-236.
- Li Z., Yang Q., Qian X. *Bioorg. Med. Chem.* **2005**, *13*, 4864-4870.
- May B., Poteau X., Yuan D., Brown R.G. *Dyes Pigment*. **1999**, *42*, 79-84.
- Le T.P., Rogers J.E., Kelly L.A. *J. Phys. Chem. A* **2000**, *104*, 6778- 6785.
- Cho D.W., Fujitsuka M., Sugimoto A., Yoon U.C., Mariano P.S., Majima T. *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 11062-11068.
- Krasovitskiy B.M., Zubanova T.P., Vinetskaya Yu.M. *Khim. Geterotsikl. Soed.* **1982**, N. 9, 1248-1250 (in Russ.).
- Song L., Jares-Erijman E. A., Jovin T.M. *J. Photochem. Photobiol. A* **2002**, *150*, 177-185.
- Georgiev N.I., Bojinov V.B., Nikolov P.S. *Dyes Pigment*. **2009**, *81*, 18-26.
- Shankar B.H., Ramaiah D. *J. Phys. Chem. B* **2011**, *115*, 13292-23299.
- Panchenko P.A. *Synthesis and Cation-Controlled Photo-physical Properties of Crown Derivatives of 4-Amino and*

- 4-(Acyl)amino-1,8-naphthalylimide. Abstract diss. Ph.D, Institute of Organoelement Compounds, Moscow, **2011**.
15. Panchenko P.A., Fedorova O.A., Fedorov Yu.V. *Russ. Chem. Rev.* **2014**, *83*, 155-182.
  16. Panchenko P.A., Fedorov Y.V., Fedorova O.A., Jonusauskas G. *Dyes Pigm.* **2013**, *98*, 347-357.
  17. Bielejewska N., Bauman D. *J. Mol. Struct.* **2011**, *993*, 177-184.
  18. Bielejewska N., Chrzumnicka E., Stolarski R., Bauman D. *Opto-Electronics Review* **2010**, *18*, 197-207.
  19. Bauman D. *Acta Physica Polonica A* **2010**, *117*, 525-531.
  20. Yu H., Fu M., Xiao Y. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2010**, *12*, 7386-7391.
  21. Coskun A., Akkaya E.U. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 10464-10465.
  22. Grabchev I., Bosch P., Staneva D. *J. Photochem. Photobiol. A* **2011**, *222*, 288-292.
  23. Panchenko P.A., Fedorov Yu.V., Perevalov V.P., Jonusauskas G., Fedorova O.A. *J. Phys. Chem. A* **2010**, *114*, 4118-4122.
  24. Panchenko P.A., Fedorov Yu.V., Fedorova O.A., Izmailov B.A., Vasnev V.A., Istratov V.V., Makeeva E.A., Rumyantseva M.N., Gaskov A.M. *Mendeleev Commun.* **2011**, *21*, 12-14.
  25. Sergeeva A.N., Panchenko P.A., Fedorov Yu.V. Fedorova O.A. *Protec. Met. Phys. Chem. Surf.* **2012**, *48*, 524-533.
  26. Stuchebryukov S.D., Selektor S.L., Silantieva D.A., Shokurov A.V. *Protec. Met. Phys. Chem. Surf.* **2013**, *49*, 189-197.
  27. Tauson V.L., Babkin D.N., Lustenberg E.E. *Geokhimiya* **2008**, *6*, 615-635 (in Russ.).
  28. Panchenko P.A., Fedorov Yu.V., Fedorova O.A. Perevalov V.P., Jonusauskas G. *Russ. Chem. Bull.* **2009**, *58*, 1233-1240.
  29. Descalzo A.B., Martinez-Manez R., Radeaglia R., Rurack K., Soto J. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 3418-3419.
  30. Agronomov A.E., Shabarov Yu.S. *Laboratory Works in Organicum*, Moscow: Khimiya, **1974**. 376 p. (in Russ.) [Агрономов А.Е., Шабаров Ю.С. *Лабораторные работы в органическом практикуме*. М.: Химия, **1974**. 376 с.]
  31. Selektor S.L., Raitman O.A., Silantieva D.A., et al. *Protec. Met. Phys. Chem. Surf.* **2011**, *47*(4), 69-79 (in Russ.).
  32. Nakahara H., Fukuda K., Möbius D., Kuhn H. *J. Phys. Chem.* **1986**, *90*, 6144-6148.
  33. Yonezawa Y., Möbius D., Kuhn H. *J. Appl. Phys.* **1987**, *62*, 2016-2021.
  34. Ferguson J., Mau A.W.-H. *Mol. Phys.* **1974**, *28*, 1467-1472.
  35. Johansen O., Kowala Ch., Mau A.W.-H., Sasse W.H.F. *Aust. J. Chem.* **1979**, *32*, 2395-2404.
  36. Vitukhnovskiy A.G., Vaschenko A.A., Lebedev V.S., et al. In: *Nanophysics and Nanoelectronics. XVII Int. Symposium*, Vol. 2, Sect. 3, **2013**, Nizhniy Novgorod, p. 390-392 (in Russ.).

Received 20.05.2014

Accepted 10.06.2014