



**ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ**

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21)(22) Заявка: 2013131970/04, 09.07.2013

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
09.07.2013

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 09.07.2013

(45) Опубликовано: 20.11.2014 Бюл. № 32

(56) Список документов, цитированных в отчете о поиске: YALI QIAO ET AL, Tetrahedron, vol. 67(19), 2011, pp.3395-3405. US 2008/0105865 A1, 08.05.2008. WO 2011138935 A1, 10.11.2011. RU 2419648 C2, 27.05.2011

Адрес для переписки:

620002, г.Екатеринбург, ул. Мира, 19, УрФУ,
центр интеллектуальной собственности, Маркс
Т.В.

(72) Автор(ы):

**Копчук Дмитрий Сергеевич (RU),
Зырянов Григорий Васильевич (RU),
Ковалев Игорь Сергеевич (RU),
Тания Ольга Сергеевна (RU),
Чухахин Олег Николаевич (RU)**

(73) Патентообладатель(и):

**Федеральное государственное автономное
образовательное учреждение высшего
профессионального образования "Уральский
федеральный университет имени первого
Президента России Б.Н. Ельцина" (RU)**

(54) СПОСОБ СИНТЕЗА 2-ДОДЕЦИЛ-5-(2,3,7,8-БИС-(9Н,10Н-АНТРАЦЕН-9,10-ДИИЛ)ПИРЕН-1-ИЛ) ТИОФЕНА - МОНОМОЛЕКУЛЯРНОГО ОПТИЧЕСКОГО СЕНСОРА ДЛЯ ОБНАРУЖЕНИЯ НИТРОАРОМАТИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

(57) Реферат:

Изобретение относится к способу получения 2-додецил-5-(2,3,7,8-бис-(9Н,10Н-антрацен-9,10-диил)пирен-1-ил)тиофена, который заключается во взаимодействии 1-бромпирена с 2-додецил-5-трибутилстаннилтиофеном по реакции Стилле с получением первого полупродукта 5-(пирен-1-ил)-2-додецилтиофена, с дальнейшим бромированием последнего с получением второго полупродукта 2-додецил-5-(3,6,8-трибромпирен-1-ил)тиофена, последующее его нагревание с антраценом и амидом натрия в атмосфере аргона.

Технический результат: разработан новый способ синтеза производного пентазамещенного пирена с использованием реакции кросс-сочетания по Стилле и высокореакционных ариновых интермедиатов, что в конечном итоге приводит к синтетической доступности производных пентазамещенного пирена, которые могут найти свое применение для удаленного обнаружения присутствия нитроароматических соединений на поверхностях, в растворах неполярных растворителей, воды и в воздухе. 2 ил., 1 табл.



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**(21)(22) Application: **2013131970/04, 09.07.2013**(24) Effective date for property rights:
09.07.2013

Priority:

(22) Date of filing: **09.07.2013**(45) Date of publication: **20.11.2014** Bull. № 32

Mail address:

**620002, g.Ekaterinburg, ul. Mira, 19, UrFU, tsentr
intelektual'noj sobstvennosti, Marks T.V.**

(72) Inventor(s):

**Kopchuk Dmitrij Sergeevich (RU),
Zyrjanov Grigorij Vasil'evich (RU),
Kovalev Igor' Sergeevich (RU),
Tanija Ol'ga Sergeevna (RU),
Chupakhin Oleg Nikolaevich (RU)**

(73) Proprietor(s):

**Federal'noe gosudarstvennoe avtonomnoe
obrazovatel'noe uchrezhdenie vysshego
professional'nogo obrazovanija "Ural'skij
federal'nyj universitet imeni pervogo Prezidenta
Rossii B.N. El'tsina" (RU)**(54) **METHOD OF SYNTHESISING 2-DODECYL-5-(2,3,7,8-BIS-(9H, 10H-ANTHRACENE-9,10-DIYL)PYREN-1-YL)THIOPHENE - MONOMOLECULAR OPTIC SENSOR FOR DETECTION OF NITROAROMATIC COMPOUNDS**

(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: invention relates to a method of obtaining 2-dodecyl-5-(2,3,7,8-bis-(9H, 10H-anthracene-9,10-diyl)pyren-1-yl)thiophene, which consists in the interaction of 1-bromopyrene with 2-dodecyl-5-tributylstannylthiophene by the Stille reaction with obtaining the first half-product 5-(pyren-1-yl)-2-dodecylthiophene, with the following bromination of the latter with obtaining the second half-product 2-dodecyl-5-(3,6,8-tribromopyren-1-yl)thiophene, its following heating with anthracene and sodium amine

in the argon atmosphere.

EFFECT: developed is the novel method of synthesising a derivative of pentasubstituted pyrene with the application of a cross-combination by Stille and highly reactive arine intermediates, which in a result leads to the synthetic availability of pentasubstituted pyrene derivatives, which can be applied for distant detection of nitroaromatic compounds present on surfaces, in solutions of nonpolar solvents, water and in air.

2 dwg, 1 tbl

Изобретение относится к области органического синтеза сенсорных материалов и касается пентазамещенного пирена, обладающего сенсорными свойствами, и предназначенного для удаленного обнаружения присутствия нитроароматических соединений на поверхностях, в растворах неполярных растворителей, воды и в воздухе, в сверхмалых концентрациях на основании изменения оптических свойств - тушения фотолюминесценции - означенного сенсора при контакте с молекулами нитроароматических соединений. Изобретение может быть использовано для синтеза сенсорных замещенных пиренов, которые могут найти применение в таможенных службах, силовых структурах (армия, полиция и т.д.), научно-исследовательских лабораториях, а также в быту и сельском хозяйстве.

Пирен сам по себе достаточно известен как мономолекулярный сенсор на π -дефицитные ароматические соединения, в том числе на нитроароматические производные. Хотя константы тушения фотолюминесценции Штерна-Фольмера у него удовлетворительные, он нашел ограниченное применение как сенсор взрывчатых веществ. Например, в растворенном состоянии, в составе полистирольных нановолокон (Ying Wang, Anthony La, Yu Ding, Yixin Liu, and Yu Lei Adv. Func. Mat. 2012 1, 1), мембрана из которых использовалась для визуального обнаружения скрытых в почве взрывчатых веществ и их паров. Пирен использовался как сенсор для непрямого обнаружения взрывчатых веществ и продуктов их разложения в условиях высокоэффективной жидкостной хроматографии (John V. Goodpaster and Victoria L. McGuffin Anal. Chem. 2001, 73, 2004-2011). В случае 2,4-динитротолуола константа тушения

фотолюминесценции Штерна-Фольмера составила ($K_{sv}=386 \text{ M}^{-1}$). Обнаружено применение производных пирен-1-илтиофеновых флюорофоров в качестве рабочего тела солнечных ячеек (M. Hemgesberg, D.M. Ohlmann, Y. Schmitt, M.R. Wolfe, M.K. Müller, B. Erb, Y. Sun, L.J. Gooßen, M. Gerhards, and W.R. Thiel Eur. J. Org. Chem. 2012 pp.2142-2151; A. Baheti, C.-P. Lee, K.R. Justin Thomas and K.-C. Ho Phys. Chem. Chem. Phys., 2011, 13, pp.17210-17221). Мономолекулярных сенсоров на нитроароматические производные на основе пиренилтиофена в мировой литературе не обнаружено.

В настоящее время способов получения 2-додецил-5-(2,3,7,8-бис-(9H,10H-антрацен-9,10-диил)пирен-1-ил)тиофена 1 (далее бисиптиценопиренилтиофен) в мировой литературе не описано. См. приложение 1.

Имеются данные о возможности использования смешанных полимеров, включающих пентиптицен-ацетиленовые звенья для визуального определения 2,4,6-тринитротолуола (ТНТ) на воздухе (Thomas, S.W., III; Joly, G.D.; Swager, T.M. Chem. Rev. 2007, 107, 1339-1386; Yang, J.-S.; Swager, T.M.J. Am. Chem. Soc. 1998, 120, 5321-5322; Yang, J.-S.; Swager, T.M.J. Am. Chem. Soc. 1998, 120, 11864-11873). Также известен способ получения 1,4-диэтинилпроизводных пентиптицена 2, приложение 1 (Thomas, S.W., III; Joly, G.D.; Swager, T.M. Chem. Rev. 2007, 107, 1339-1386; Yang, J.-S.; Swager, T.M.J. Am. Chem. Soc. 1998, 120, 5321-5322; Yang, J.-S.; Swager, T.M.J. Am. Chem. Soc. 1998, 120, 11864-11873), которые являются отдаленными структурными аналогами 1.

Сущность изобретения составляет способ получения бисиптиценопиренилтиофена 1 - оптического сенсора на π -дефицитные (гетеро)ароматические соединения, включающий взаимодействие 1-бромпирена с 2-додецил-5-трибутилстаннилтиофеном по реакции Стилле с получением первого полупродукта 5-(пирен-1-ил)-2-додецилтиофена, бромирование последнего с получением второго полупродукта 2-додецил-5-(3,6,8-трибромпирен-1-ил)тиофена, последующее его нагревание с антраценом и амидом натрия в атмосфере аргона. При подсчете практического выхода, считая на легкодоступный бромпирен, выход 1 составляет 16%.

В качестве сведений, подтверждающих возможность осуществления изобретения приводится синтез 2-додецил-5-(2,3,7,8-бис-(9Н,10Н-антрацен-9,10-диил)пирен-1-ил)тиофена (1):

5 Смесь 1-бромпирена¹ (¹Mitchell R.H., Chen Y., Zhang J. Organic Preparations and Procedures International, 1997, 29 (6), 715-719.) (500 мг, 1.78 ммоль), 5-додецил-2-трибутилстаннилтиофена (1.13 г, 2.09 ммоль), PdCl₂*2tpp (49 мг, 0.07 ммоль), трифенилфосфина (37 мг, 0.14 ммоль) и безводного толуола (20 мл) кипятят в атмосфере аргона в течение 60 ч. Растворитель отгоняют при пониженном давлении, остаток очищают колоночной хроматографией (элюент - смесь петролейного эфира (40-70) и хлористого метилена (20:1), Rf=0.7. EI MS, m/z (I): 452 (100). Выход 460 мг (1.01 ммоль, 57%). Промежуточный продукт без дополнительной очистки направляют на следующую стадию.

15 Промежуточный продукт (460 мг, 1.01 ммоль) растворяют в нитробензоле (25 мл), добавляют бром (1.53 мл, 3.13 ммоль) и перемешивают полученную смесь в течение 10 ч при 70°C. Реакционную смесь охлаждают до комнатной температуры, выпавший осадок отфильтровывают, промывают этанолом, сушат. EI MS, m/z (I): 689 (100). Выход 560 мг (0.81 ммоль, 80%). Промежуточный продукт без дополнительной очистки направляют на следующую стадию.

20 Смесь трибромпроизводного (560 мг, 0.81 ммоль), антрацена (1.44 г, 8.1 ммоль), амида натрия (90 мг, 2.27 ммоль) и толуола (50 мл) перемешивают при 110°C в течение 10 ч. Выпавший осадок отфильтровывают, растворитель из фильтрата отгоняют при пониженном давлении, остаток очищают колоночной хроматографией (смесь петролейного эфира (40-70) и хлористого метилена (10:1), Rf=0.3.

25 2-додецил-5-(2,3,7,8-бис-(9Н,10Н-антрацен-9,10-диил)пирен-1-ил)тиофен («бисиптиценопиренилтиофен»). Светло-желтое масло; Выход 0.26 г (0.32 ммоль, 40%). ЯМР ¹H (CDCl₃): 0.88 (т, 3H, ³J 7.2 Гц, CH₃), 1.20-1.50 (м, 18H, тиофен-CH₂CH₂(CH₂)₉), 1.89 (м, 2H, тиофен-CH₂CH₂), 3.04 (т, 2H, ³J 7.2 Гц, тиофен-CH₂), 5.78 (с, 1H, H-C(sp³)), 30 5.85 (с, 1H, H-C(sp³)), 6.34 (с, 1H, H-C(sp³)), 6.44 (с, 1H, H-C(sp³)), 6.97 (м, 9H, антрацендиил, H-4 (тиофен)), 7.04 (д, 1H, ³J 3.2 Гц, H-3 (тиофен)), 7.36 (м, 2H, антрацендиил), 7.46 (м, 4H, антрацендиил), 7.52 (м, 2H, антрацендиил), 7.99 (д, 1H, ³J 9.6 Гц, пирен), 8.00 (д, 1H, ³J 9.6 Гц, пирен), 8.17 (с, 1H, H-6 (пирен)), 8.42 (д, 1H, ³J 9.6 Гц, пирен), 8.50 (д, 1H, ³J 9.6 Гц, пирен). EI MS, m/z (I): 804 (100). Рассчитано, %: С 89.51, Н 6.51. С₆₀Н₅₂С. Найдено, %: С 89.33, Н 6.34. Соединение представляет собой светло-желтое масло, растворимое в нитробензоле, бензоле, хлороформе, нерастворимое в метаноле и воде.

40 В качестве примера визуального обнаружения нитроароматических соединений с использованием соединения приводится изучение взаимодействия 1 с нитроароматическими соединениями, которое проводили в растворах сухого тетрагидрофурана в концентрациях сенсора (5-10)·10⁻⁶ М в зависимости от значения коэффициента абсорбции по данным УФ (A≤0.1).

45 Флуоресцентное титрование проводили, используя раствор нитроароматического соединения: 2,4-динитротолуол (ДНТ), 5·10⁻³ М. Критерием для оценки эффективности заявленных соединений и прототипа являлось значение константы Штерна-Фольмера (Stern-Volmer) - константы тушения, она же константа ассоциации полученного комплекса заявленных соединений нитроароматических соединений и выражаемой

уравнением

$$I^{\circ} / I = 1 + K_{SV} * [Q],$$

где I° , I - интенсивность флуоресценции до и после добавления нитроароматического соединения (quencher); Q - концентрация нитроароматического соединения, моль/л; K_{SV} - значение константы, (моль/л)⁻¹

Таблица 1

Значения констант тушения флуоресценции заявленного соединения 1 и пирена в линейном приближении,

	K_{SV}^a (моль/л) ⁻¹	
	K_{SV}^a , М ⁻¹ 1	K_{SV}^a , М ⁻¹ пирен
2,4-ДНТ	1.263·10 ³	0.386·10 ³

Результаты экспериментов показали высокую эффективность заявленного соединения для визуального обнаружения нитроароматических соединений. Пирен обладает меньшей эффективностью в аналогичных условиях.

Формула изобретения

Способ получения 2-додецил-5-(2,3,7,8-бис-(9Н,10Н-антрацен-9,10-диил)пирен-1-ил)тиофена - мономолекулярного оптического сенсора для обнаружения нитроароматических соединений, включающий взаимодействие 1-бромпирена с 2-додецил-5-трибутилстаннилтиофеном по реакции Стилле с получением первого полупродукта 5-(пирен-1-ил)-2-додецилтиофена, бромирование последнего с получением второго полупродукта 2-додецил-5-(3,6,8-трибромпирен-1-ил)тиофена, последующее его нагревание с антраценом и амидом натрия в атмосфере аргона.

Схема синтеза бисиптиценопиренилтиофена 1

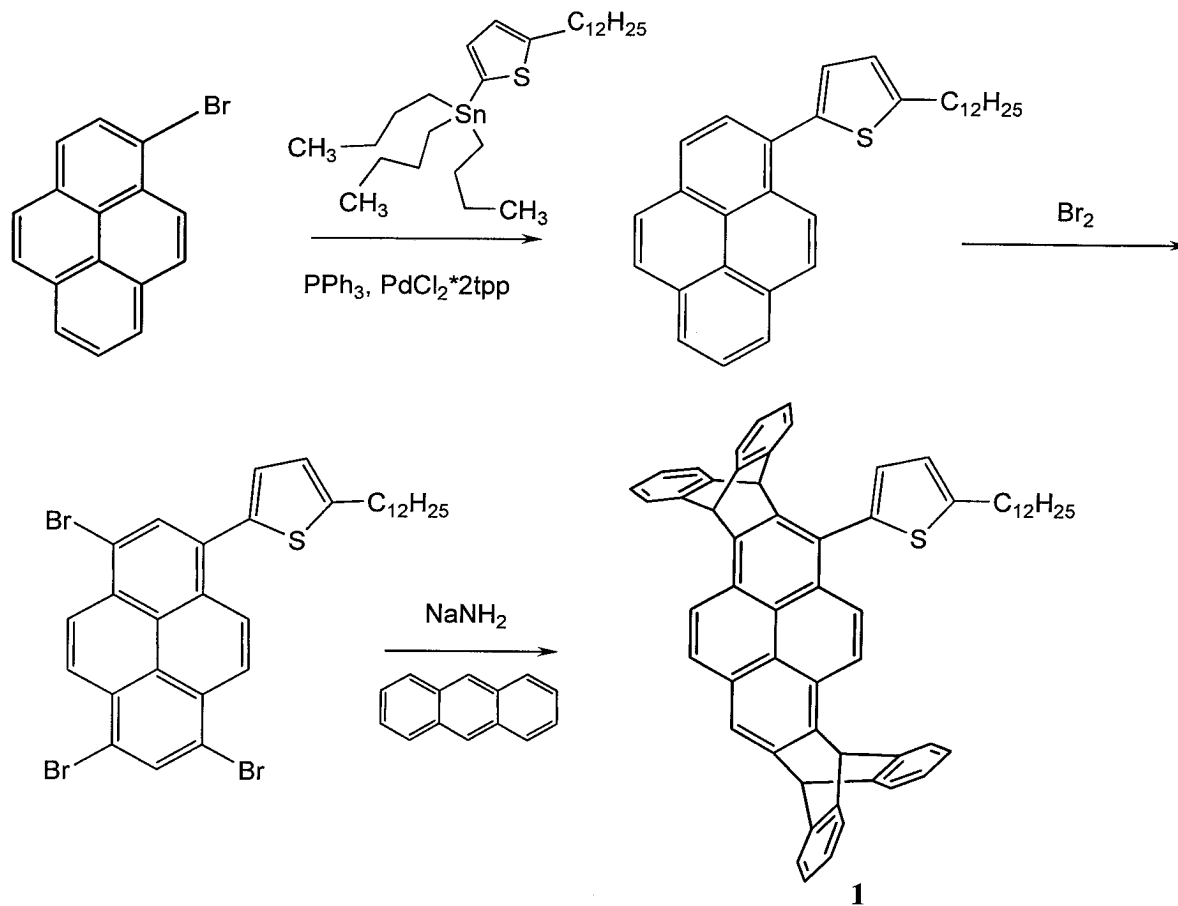
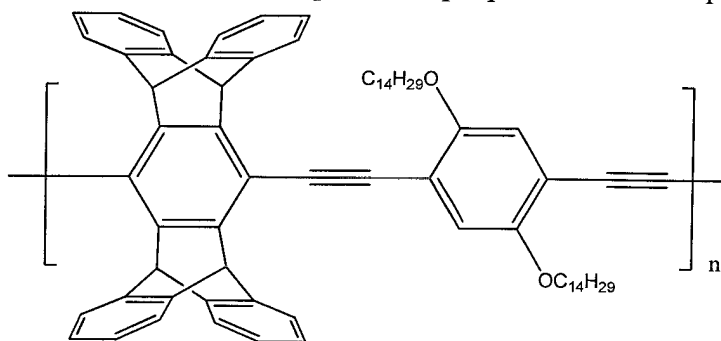


Рис. 1

Структура полимерного сенсора на нитроароматические производные



2
Рис. 2