

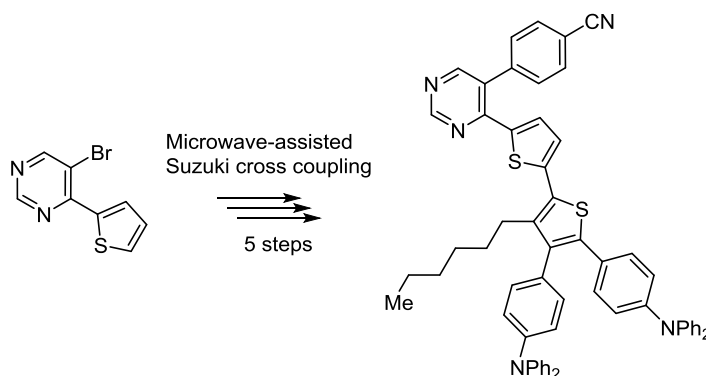
Микроволновый синтез производных 4-(2,2'-бифиофен-5-ил)-5-фенилпиримидина и их применение в качестве сенсоров нитроароматических взрывчатых веществ

Егор В. Вербицкий^{1,2*}, Екатерина М. Чепракова¹, Анна А. Баранова², Константин О. Хохлов², Ксения И. Луговик², Геннадий Л. Русинов^{1,2}, Олег Н. Чупахин^{1,2}, Валерий Н. Чарушин^{1,2}

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

² Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б. Н. Ельцина,
ул. Мира, 19, Екатеринбург 620002, Россия

Поступило 13.07.2016
Принято 11.08.2016



Осуществлен синтез 4-{4-[4',5'-бис(4-дифениламинофенил)-3'-гексил-2,2'-бифиофен-5-ил]пиримидин-5-ил}бензонитрила с использованием последовательных промотируемых микроволновым излучением реакций кросс-сочетания по Сузуки и бромирования *N*-бромсукцинимидом. Исследованы оптические свойства полученного соединения, а также возможность использования его в качестве сенсора нитроароматических соединений в ацетонитрильных растворах и в газовой фазе.

Ключевые слова: нитроароматические взрывчатые вещества, пиримидин, трифениламин, сенсоры, тушение флуоресценции.

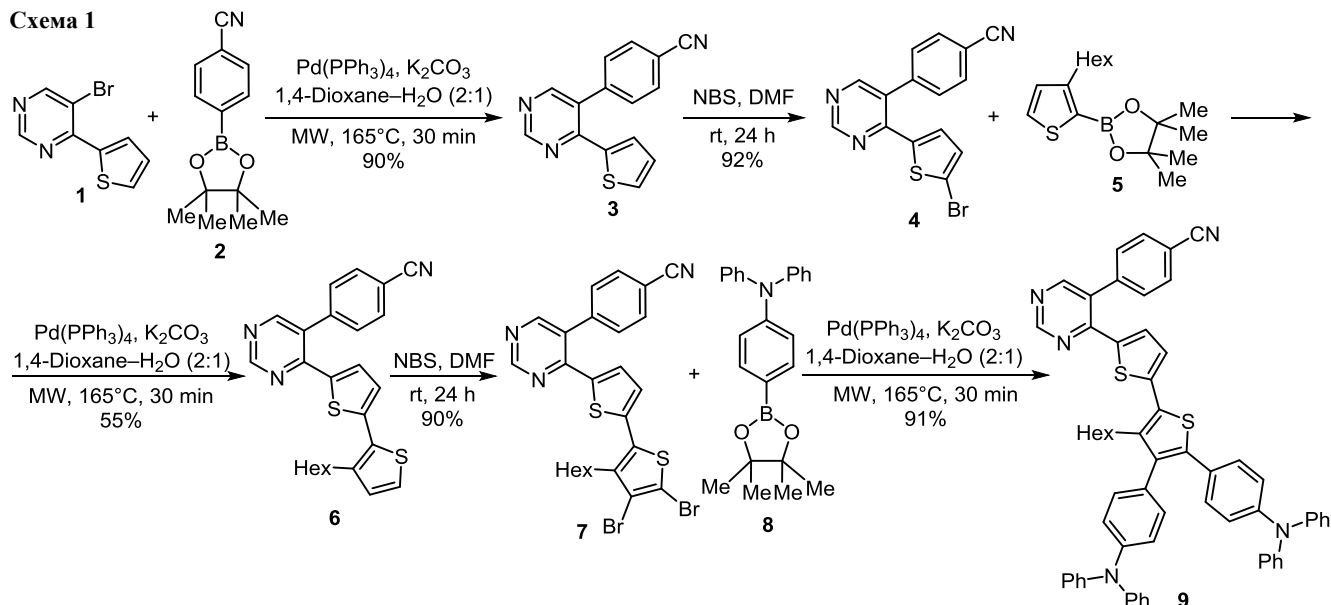
В последние 20 лет значительно вырос интерес к быстро реагирующим и надежным сенсорам взрывчатых веществ, что объясняется усилившимися террористическими угрозами, а также необходимостью эффективного контроля за окружающей средой и борьбы с ее загрязнением.^{1–4} Согласно статье 222 Уголовного кодекса Российской Федерации, незаконным является приобретение, передача, сбыт, хранение, перевозка или ношение любого количества взрывчатого вещества. Поэтому даже очень небольшие количества взрывчатых веществ важно надежно определять.

Наиболее распространенными взрывчатыми веществами являются нитроароматические соединения. Существующие методы детектирования нитроароматических взрывчатых веществ основаны на использовании биодетекторов (собак), рентгеновских устано-

вок или других аналитических приборов с применением сложных методов, таких как хромато-масс-спектрометрия, спектрометрия ионной подвижности в переменном электрическом поле, детектирование микроскопических частиц с помощью инфракрасного излучения, причем ни один из этих методов не является легкодоступным.^{5–7}

Методы детектирования, основанные на тушении флуоресценции, являются достаточно простыми и более чувствительными. Синтез новых органических флуорофоров с высокой эффективностью эмиссии для обнаружения нитроароматических взрывчатых веществ привлекает значительное внимание.^{8–11} В этой связи электроноизбыточные сопряженные полимеры являются превосходными кандидатами для детектирования нитроароматических соединений.⁶ Тем не менее, если сравнивать полимеры с небольшими сопряженными

Схема 1



молекулами, последние имеют значительные преимущества, благодаря их более легкому синтезу и очистке, а также четко определенной структуре и воспроизводимости свойств от партии к партии.^{7,12}

В частности, флуоресцентные органические молекулы и полимеры, несущие сопряженный трифениламинный фрагмент, были успешно использованы как перспективные хемосенсоры нитроароматических соединений.^{13–15} Кроме того, было показано, что комбинация пиримидинового фрагмента с трифениламиновым заместителем являются перспективной основой для получения органических материалов, проявляющих превосходные люминесцентные свойства.^{16–19}

Следует особо отметить, что пуш-пульные системы с акцепторным фрагментом, представленным в виде азагетероцикла (например, производные пиридина^{8,20} или пиримидина^{21–24}), являются многообещающими сенсорными материалами для определения различных нитроароматических соединений с использованием принципа тушения флуоресценции.

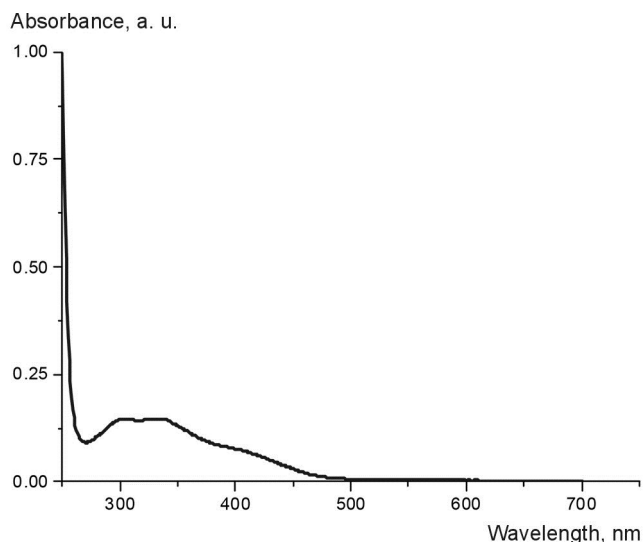
Таким образом, целью данного исследования был синтез новой пуш-пульной системы на основе 4-(2,2'-бифиофен-5-ил)-5-фенилпиримидина, а также изучение ее фотофизических и сенсорных свойств для определения нитроароматических соединений в растворе и в газовой фазе.

Синтез целевой структуры флуорофора **9** был осуществлен с использованием последовательных реакций кросс-сочетания по Сузуки и бромирования *N*-бромсукцинимидом (схема 1). В качестве исходного соединения был использован 5-бром-4-(тиофен-2-ил)пиримидин (**1**)²⁵, легко образующийся по реакции нуклеофильного ароматического замещения водорода (S_N^H реакции) из 5-бромпиримидина и тиофена.²⁶ Структура промежуточного соединения **4** однозначно установлена на основе данных РСА (рис. S1 в файле сопроводительной информации). Следует особо отметить, что реакции кросс-сочетания бромидов **1**, **4** и **7** с эфирами борных кислот **2**, **5** и **8** проводили в условиях

микроволновой активации, при этом время реакции во всех случаях не превышало 30 мин. Выход целевого флуорофора **9** на последней стадии составил 91%, а суммарный выход по 5 стадиям – 37%.

Далее были изучены фотофизические свойства полученного флуорофора **9** (рис. 1 и 2, табл. 1). Соединение **9** проявляет ярко выраженные люминесцентные свойства с высоким значением Стоксова сдвига 12790 cm^{-1} .

С целью изучения способности полученной пуш-пульной системы соединения **9** на основе пиримидиновой платформы обнаруживать нитроароматические взрывчатые вещества было выполнено флуорес-

Рисунок 1. УФ спектр флуорофора **9** в растворе MeCN.Таблица 1. Оптические свойства соединения **9**

Поглощение, λ_{max} , нм (ϵ , л \times моль $^{-1}$ \times см $^{-1}$)	Флуоресценция, λ_{max} , нм	
	Возбуждение	Испускание
331 (14700)	331	574

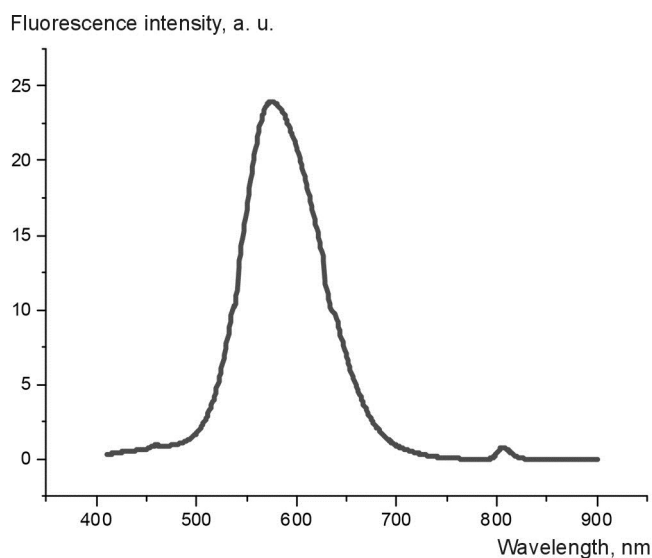


Рисунок 2. Спектр флуоресценции флуорофора **9** при λ_{ex} 331 нм в растворе MeCN.

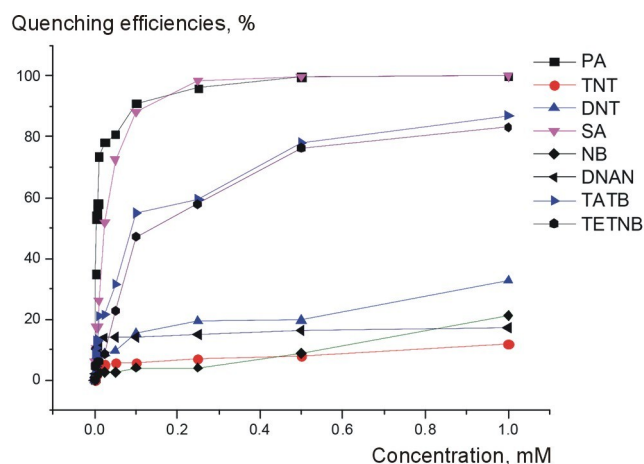


Рисунок 4. График зависимости эффективности тушения флуоресценции для раствора соединения **9** (1×10^{-6} М) в MeCN от концентрации добавляемых нитроароматических соединений DNAN, PA, SA, TETNB, TATB, DNT, TNT и NB.

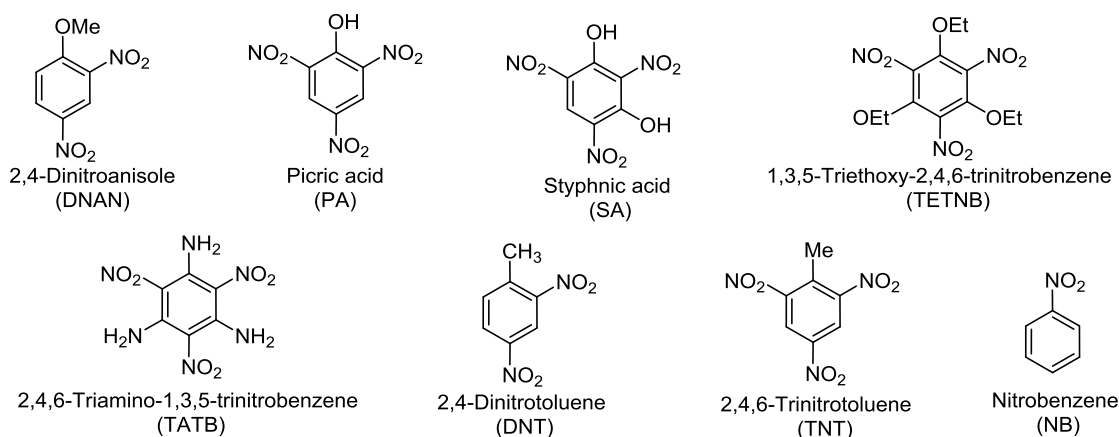


Рисунок 3. Структуры нитроароматических соединений – тушителей флуоресценции.

центное титрование с использованием растворов нитроароматических соединений, приведенных на рис. 3, в концентрациях от 10^{-6} до 10^{-3} М.

Нами проведены эксперименты по тушению флуоресценции соединения **9** в присутствии анализируемых взрывчатых веществ в различных концентрациях при длине волны возбуждения, равной 331 нм (рис. S2 в файле сопроводительной информации). Все изученные нами нитроароматические соединения выступают в качестве тушителей флуоресценции соединения **9**. Среди них наиболее эффективными тушителями являются пикриновая (PA) и стифинная (SA) кислоты, а также 1,3,5-триэтокси-2,4,6-тринитробензол (TETNB) и 2,4,6-триамино-1,3,5-тринитробензол (TATB). Остальные нитросоединения оказались менее эффективными тушителями, по-видимому, вследствие ослабления акцепторного характера определяемого соединения за счет уменьшения числа нитрогрупп.

По рис. 4 видно, что флуорофор **9** проявляет селективную и чувствительную реакцию на PA и SA, которые

вызывают тушение соответственно почти 71 и 69% излучения от первоначального, когда концентрации нитроароматических соединений достигают 2.0×10^{-6} моль/л.

Для оценки эффективности сенсорных свойств соединения **9** было определено значение константы Штерна–Фольмера – K_{sv} , и пределов обнаружения нитроароматического соединения (detection limit) – DL (файл сопроводительной информации).

Константа Штерна–Фольмера – константа тушения, она же константа ассоциации полученного комплекса предлагаемого соединения с нитроароматическим соединением, выражается уравнением:

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

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

Результаты определения K_{sv} и DL обобщены в табл. 2. Полученные данные, а именно чрезвычайно высокие

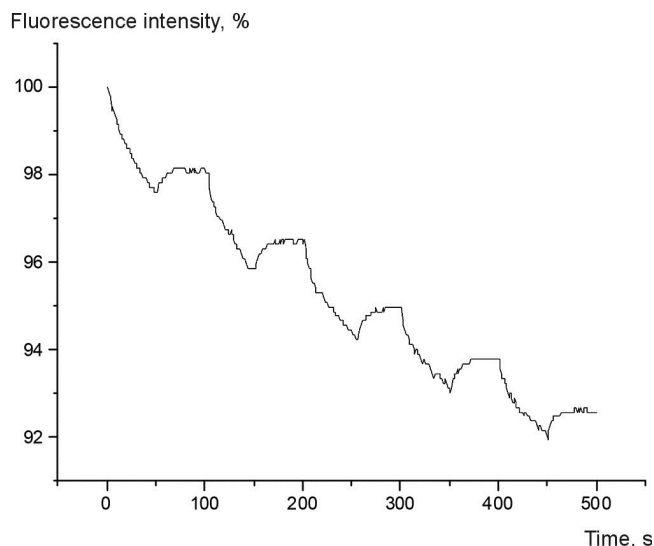
Таблица 2. Значения констант тушения флуоресценции (K_{sv}) и пределов обнаружения (DL) нитроароматических соединений для соединения **9**

Константы	DNT	DNAN	TNT	PA	SA	TETNB	TATB	NB
K_{sv} , л/моль	489	207	136	695667	294111	6703	4924	271
DL, моль/л	1.86×10^{-2}	4.38×10^{-1}	6.68×10^{-1}	1.30×10^{-5}	3.08×10^{-4}	1.35×10^{-3}	1.84×10^{-3}	3.35×10^{-1}

значения констант Штерна–Фольмера, а также наилучшие пределы обнаружения, подтверждают селективность флуорофора **9** в отношении фенольных нитроароматических соединений (PA и SA) по сравнению с нефенольными производными. Эти результаты свидетельствуют о том, что наличие фенольного фрагмента в детектируемой молекуле очень важно, поскольку гидроксильная группа способна к донорно-акцепторному взаимодействию с атомами азота молекулы рецептора. Кроме того, нитрогруппы в бензольном цикле играют две ключевые роли: во-первых, они влияют на общую электронодефицитность π -системы, а во-вторых, они контролируют кислотность фенольного фрагмента, который является очень важным для образования водородных связей. В случае PA и SA наличие трех нитрогрупп обеспечивает максимально дефицитную π -систему и наиболее сильное $N \cdots H$ -взаимодействие с атомами азота, что важно для содействия процессу тушения люминесценции. Другими словами, повышение эффективности тушения наблюдается с увеличением кислотности аналитов, и сдвиги в максимумах эмиссии при добавлении PA (или SA) (рисунок S2 в файле сопроводительной информации) предполагают наличие сильных электростатических взаимодействий между PA (или SA) и рецептором **9**, которые не наблюдались в присутствии других нитроароматических аналитов.

В данной работе новый сенсор на целлюлозной основе, пропитанный флуорофором **9**, был использован для обнаружения паров 2,4-динитротолуола (DNT) в герметичном перчаточном боксе ($0.8 \times 0.6 \times 0.4$ м), содержащем 50 г DNT (DNT был использован вместо TNT из-за высокой опасности работы с большими количествами TNT). Взрывчатое вещество оставляли в боксе на 1 сут. После этого оригинальный мобильный обнаружитель нитровзрывчатых веществ "Нитроскан"²⁷ (НПО "Интермолекулярные системы безопасности", Екатеринбург, Россия) с сенсором на основе соединения **9** был помещен в перчаточный бокс, содержащий насыщенные пары DNT. В течение 50 с происходило максимальное падение флуоресценции сенсора, после чего "Нитроскан" вынимали из перчаточного бокса и продували воздухом вхолостую, при этом происходило частичное восстановление интенсивности люминесценции сенсорного элемента. Процесс детектирования и обнаружения повторили 5 раз, полученные результаты представлены на рисунке 5. Как видно по рис. 5, интенсивность люминесценции падает с каждым циклом, однако следует отметить, что за 5 первых циклов ее значение упало лишь до 92%.

Таким образом, нами предложена удобная схема синтеза нового флуорофора на основе 4-(2,2'-битиофен-

**Рисунок 5.** График восстановления флуоресценции сенсора на основе соединения **9** в мобильном обнаружителе взрывчатых веществ "Нитроскан" при экспозиции насыщенными парами DNT.

5-ил)-5-фенилпиримидина и двух донорных трифенил-аминовых фрагментов с использованием серии последовательных промотируемых микроволновым излучением реакций кросс-сочетания по Сузуки. Установлено, что полученный флуорофор обладает селективным откликом в виде тушения флуоресценции различными нитроароматическими соединениями, в частности высокой чувствительностью к фенольным нитросоединениям. Кроме того, полученное соединение показало хорошую эффективность в качестве сенсорного элемента для оригинального обнаружителя паров взрывчатых веществ "Нитроскан".

Экспериментальная часть

ИК спектры зарегистрированы на приборе Perkin Elmer FT-IR Spectrometer Spectrum One в тонком слое с использованием приставки неполного внутреннего отражения (DRA – diffuse reflectance attachment). УФ спектры зарегистрированы на приборе Shimadzu UV-2401 PC для растворов соединений в MeCN (1×10^{-5} М). Спектры возбуждения и испускания зарегистрированы на спектрофлуориметре Hitachi F-7000 при комнатной температуре. Спектры ЯМР 1H и ^{13}C записаны на спектрометре Bruker Avance III-500 (500 и 126 МГц соответственно) в $CDCl_3$, внутренний стандарт ТМС. Элементный анализ выполнен на автоматическом анализаторе Perkin Elmer PE-2400. Температуры плавления определены на комбинированных столиках Voetius

и не исправлены. ГЖХ/МС всех образцов проведена на спектрометре Agilent GC 7890A MS 5975C Inert XL EI/CI с квадрупольным масс-спектрометрическим детектором и с кварцевой капиллярной колонкой HP-5MS, 30 м × 0.25 мм, толщина пленки 0.25 мкм. Масс-спектры зарегистрированы при ионизации ЭУ (70 эВ) при сканировании по полному ионному току в интервале m/z 20–1000. Газ-носитель – гелий, деление потока 1: 50, расход через колонку 1.0 мл/мин, температура колонки: начальная 40 °С (выдержка 3 мин), программирование со скоростью 10 °С/мин до 290 °С (выдержка 20 мин), температура испарителя 250 °С, температура источника 230 °С, квадруполя 150 °С, переходной камеры 280 °С. Растворы образцов концентрацией 3–4 мг/мл приготовлены в ТГФ. Масс-спектры высокого разрешения записаны на спектрометре Bruker maXis Impact HD. Все микроволновые эксперименты выполнены в одномодовой микроволновой системе SEM Discover с рабочей частотой 2.45 ГГц и диапазоном мощности микроволнового излучения от 0 до 300 Вт. Реакции проводят в реакционной пробирке емкостью 10 мл с герметичной тефлоновой пробкой. Температуру реакции контролируют с применением встроенного ИК сенсора по внешней поверхности реакционного сосуда. 1,4-Диоксан и H₂O для микроволновых синтезов предварительно дегазированы продуванием аргона в течение 1 ч. Препаративная хроматография выполнена с использованием силикагеля Kieselgel 60, 0.040–0.063 mm (230–400 меш). Контроль за ходом реакций и чистотой продуктов осуществлен методом ТСХ на пластинах Sorbfil, проявление в УФ свете.

4-[4-(Тиофен-2-ил)пиримидин-5-ил]бензонитрил (3). Раствор 602 мг (4.35 ммоль) K₂CO₃ в 2 мл H₂O добавляют к смеси 350 мг (1.45 ммоль) 5-бром-4-(тиофен-2-ил)пиримидина (1), 399 мг (1.74 ммоль) пинаколинового эфира 4-цианофенилборной кислоты (2) и 84 мг (5 моль. %) Pd(PPh₃)₄ в 4 мл 1,4-диоксана. Полученную реакционную смесь облучают в течение 30 мин микроволновым излучением при 165 °С (250 Вт), затем растворитель отгоняют в вакууме и остаток хроматографируют на силикагеле, элюент EtOAc–гексан, 1:2. Выход 344 мг (90%), светло-желтый кристаллический порошок, т. пл. 158–160 °С. $t_{уд}$ 25.64 мин. ИК спектр, ν , см⁻¹: 2226 (CN). Спектр ЯМР ¹H, δ , м. д. (J , Гц): 9.17 (1H, c); 8.53 (1H, c); 7.83–7.77 (2H, м); 7.55–7.50 (2H, м); 7.47 (1H, д, $J = 5.0$, $J = 1.0$); 6.92 (1H, д, $J = 5.0$, $J = 3.9$); 6.81 (1H, д, $J = 3.9$, $J = 1.0$). Спектр ЯМР ¹³C, δ , м. д.: 158.1; 157.8; 156.2; 141.2; 141.0; 133.0; 131.0; 130.9; 130.2; 129.3; 128.2; 118.2; 113.0. Масс-спектр, m/z ($I_{отн}$, %): 263 [M]⁺ (100). Найдено, %: C 68.25; H 3.45; N 16.03. C₁₅H₉N₃S. Вычислено, %: C 68.42; H 3.45; N 15.96.

4-[4-(5-Бромтиофен-2-ил)пиримидин-5-ил]бензонитрил (4). К раствору 295 мг (1.12 ммоль) соединения 3 в 10 мл ДМФА добавляют 299 мг (1.68 ммоль) *N*-бромскуцинимид. Полученный раствор перемешивают в течение 24 ч при комнатной температуре. Реакционную смесь разбавляют H₂O, образовавшийся осадок отфильтровывают, промывают H₂O и сушат,

после чего хроматографируют (EtOAc–гексан, 1:3). Выход 353 мг (92%), светло-желтый порошок, т. пл. 166–168 °С. $t_{уд}$ 27.80 мин. ИК спектр, ν , см⁻¹: 2226 (CN). Спектр ЯМР ¹H, δ , м. д. (J , Гц): 9.13 (1H, c); 8.53 (1H, c); 7.82 (2H, д, $J = 8.3$); 7.53 (2H, д, $J = 8.3$); 6.86 (1H, д, $J = 4.1$); 6.52 (1H, д, $J = 4.1$). Спектр ЯМР ¹³C, δ , м. д.: 158.1; 157.9; 155.1; 142.6; 140.7; 133.1; 131.2; 131.1; 130.1; 128.8; 119.5; 118.1; 113.2. Масс-спектр, m/z ($I_{отн}$, %): 341 [M(⁷⁹Br)]⁺ (100), 343 [M(⁸¹Br)]⁺ (100). Найдено, %: C 52.89; H 2.35; N 12.48. C₁₅H₈BrN₃S. Вычислено, %: C 52.65; H 2.36; N 12.28.

4-[4-(3'-Гексил-2,2'-бигтиофен-5-ил)пиримидин-5-ил]бензонитрил (6). Раствор 101 мг (0.73 ммоль) K₂CO₃ в 2 мл H₂O добавляют к смеси 100 мг (0.29 ммоль) соединения 4, 103 мг (0.35 ммоль) пинаколинового эфира 3-гексилтиофен-2-борной кислоты (5) и 17 мг (5 моль. %) Pd(PPh₃)₄ в 4 мл 1,4-диоксана. Полученную реакционную смесь облучают в течение 30 мин микроволновым излучением при 165 °С (250 Вт) затем растворитель отгоняют в вакууме и остаток хроматографируют на силикагеле (EtOAc–гексан, 1:2). Выход 69 мг (55%), желтое масло. $t_{уд}$ 42.93 мин. ИК спектр, ν , см⁻¹: 2226 (CN). Спектр ЯМР ¹H, δ , м. д. (J , Гц): 9.15 (1H, c); 8.50 (1H, c); 7.82 (2H, д, $J = 8.3$); 7.56 (2H, д, $J = 8.3$); 7.21 (1H, д, $J = 5.2$); 6.94 (1H, д, $J = 5.2$); 6.91 (1H, д, $J = 4.1$); 6.73 (1H, д, $J = 4.1$); 2.77–2.74 (2H, м); 1.62 (2H, д, $J = 15.4$, $J = 7.5$); 1.42–1.21 (6H, м); 0.88 (3H, т, $J = 6.9$). Спектр ЯМР ¹³C, δ , м. д.: 158.1; 157.6; 155.9; 142.3; 141.3; 141.0; 139.8; 133.0; 131.4; 130.4; 130.2; 129.8; 129.0; 126.4; 124.8; 118.2; 113.0; 31.6; 30.4; 29.4; 29.1; 22.6; 14.0. Масс-спектр, m/z ($I_{отн}$, %): 429 [M]⁺ (100). Найдено, %: C 70.16; H 5.30; N 9.86. C₂₅H₂₃N₃S₂. Вычислено, %: C 69.89; H 5.40; N 9.78.

4-[4-(4',5'-Дибром-3'-гексил-2,2'-бигтиофен-5-ил)пиримидин-5-ил]бензонитрил (7). К раствору 300 мг (0.70 ммоль) соединения 6 в 20 мл ДМФА добавляют 373 мг (2.1 ммоль) *N*-бромскуцинимид. Полученный раствор перемешивают в течение 24 ч при комнатной температуре. Реакционную смесь разбавляют H₂O, образовавшийся осадок отфильтровывают, промывают H₂O и сушат, после чего хроматографируют на силикагеле (EtOAc–гексан, 1:3). Выход 369 мг (90%), желтое масло. $t_{уд}$ 60.31 мин. ИК спектр, ν , см⁻¹: 2226 (CN). Спектр ЯМР ¹H, δ , м. д. (J , Гц): 9.20 (1H, c); 8.58 (1H, уш. c); 7.86 (2H, д, $J = 8.1$); 7.57 (2H, д, $J = 8.1$); 6.96 (1H, c); 6.81 (1H, c); 2.52 (2H, т, $J = 7.7$); 1.56–1.49 (2H, м); 1.31–1.21 (6H, м); 0.87 (3H, т, $J = 6.6$). Спектр ЯМР ¹³C, δ , м. д.: 158.1; 154.3; 144.5; 141.3; 140.3; 135.4; 134.5; 133.6; 133.1; 131.8; 130.1; 129.3; 127.3; 118.1; 114.0; 113.5; 112.7; 31.5; 30.3; 29.2; 28.9; 22.5; 14.0. Масс-спектр, m/z ($I_{отн}$, %): 587 [M]⁺ (100). Найдено, %: C 51.05; H 3.37; N 7.18. C₂₅H₂₁Br₂N₃S₂. Вычислено, %: C 51.12; H 3.60; N 7.15.

4-[4-[4',5'-Бис-(4-дифениламинофенил)-3'-гексил-2,2'-бигтиофен-5-ил]пиримидин-5-ил]бензонитрил (9). Раствор 118 мг (0.85 ммоль) K₂CO₃ в 2 мл H₂O добавляют к смеси 100 мг (0.17 ммоль) соединения 7, 152 мг (0.41 ммоль) пинаколинового эфира 4-(дифениламино)фенилборной кислоты (8) и 20 мг (10 моль. %)

$\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ в 4 мл 1,4-диоксана. Полученную реакционную смесь облучают в течение 30 мин микроволновым излучением при 165 °С (250 Вт), растворитель отгоняют в вакууме и остаток хроматографируют на силикагеле (EtOAc–гексан, 1:5). Выход 142 мг (91%), оранжевый порошок, т. пл. 113 °С. ИК спектр, ν , см^{-1} : 2230 (CN). УФ спектр, λ_{max} , нм ($\lg \epsilon$): 331 (4.17). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J, Гц): 9.18 (1H, c); 8.54 (1H, c); 7.83 (2H, d, J = 8.2); 7.60 (2H, d, J = 8.2); 7.40 (2H, d, J = 8.6); 7.28–7.20 (8H, m); 7.10 (5H, d, J = 8.7); 7.06–6.99 (11H, m); 6.94–6.88 (4H, m); 2.28–2.24 (2H, m); 1.36 (2H, д. т., J = 13.1, J = 6.5); 1.27–1.16 (6H, m); 0.85 (3H, т., J = 7.1). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д.: 158.1; 157.8; 155.8; 147.5; 147.4; 147.3; 147.1; 144.6; 143.2; 141.1; 141.0; 139.5; 135.6; 132.9; 132.7; 130.3; 129.3 (2C); 128.9; 128.8; 127.9; 126.6; 126.3; 124.7; 124.5; 124.2; 123.6; 123.2; 123.1; 122.8; 118.2; 113.0; 31.6; 29.8; 29.2; 29.1; 22.6; 14.1. Найдено, m/z : 916.3495 $[\text{M}+\text{H}]^+$. $\text{C}_{61}\text{H}_{50}\text{N}_5\text{S}_2$. Вычислено, m/z : 916.3507. Найдено, %: C 79.71; H 5.32; N 7.53. $\text{C}_{61}\text{H}_{49}\text{N}_5\text{S}_2$. Вычислено, %: C 79.97; H 5.39; N 7.64.

Исследования тушения флуоресценции выполнены в MeCN. Для каждого аналита (нитроароматического соединения) была использована следующая типовая процедура испытания: раствор флуорофора **9** (1.0×10^{-6} моль/л) помещают в кварцевую кювету, а затем проводят измерение флуоресценции. Вначале записывают спектр флуоресценции чистого флуорофора в отсутствие аналита, после этого в кювету добавляют определенные количества аналита. Каждый раз после полного смешения аналита и флуорофора записывают спектр флуоресценции. На основании полученных данных строят зависимость значений I_0/I для тушения системы от концентрации аналита-тушителя ($[Q]$), которая описывается уравнением Штерна–Фольмера.

Изготовление сенсорного элемента на основе флуорофора **9 для прибора "Нитроскан"**. Для изготовления сенсора в качестве пористой подложки была использована промышленная сухая салфетка без красителей на основе нетканого волокна (70% древесной пульпы, 30% полипропилена) производства Kunshan Yichen Clean Material Co., Ltd., Китай. Кусок материала (50 мм в диаметре) погружают в раствор флуорофора **9** с концентрацией 1.0×10^{-3} М в MeCN на 5 мин. Затем материал с иммобилизованным флуорофором вынимают из раствора и сушат на воздухе при 70–80 °С в течение 30 мин. Полученный таким образом сенсорный материал помещают в картридж, который состоит из соединенных между собой по контуру двух частей из пластмассы в виде днища и крышки, выполненной в виде рамки. Собранный таким образом сенсор используют в приборе "Нитроскан".^{21,23,27}

Файл сопроводительной информации, содержащий спектры ЯМР ^1H и ^{13}C соединений **3**, **4**, **6**, **7**, **9** и рисунки (S1 и S2), доступен на сайте <http://hgs.osi.lv>.

Работа выполнена за счет гранта Российского научного фонда (проект № 16-13-10435).

Список литературы

1. Yinon, J. *Anal. Chem.* **2003**, *75*, 98A.
2. Jiménez, A. M.; Navas, M. J. *J. Hazard. Mater.* **2004**, *106*, 1.
3. Toal, S. J.; Trogler, W. C. *J. Mater. Chem.* **2006**, *16*, 2871.
4. Suman, S. *J. Hazard. Mater.* **2007**, *144*, 15.
5. Moore, D. S. *Rev. Sci. Instrum.* **2004**, *75*, 2499.
6. Thomas, S. W.; Joly, G. D.; Swager, T. M. *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 1339.
7. Zyryanov, G. V.; Kopchuk, D. S.; Kovalev, I. S.; Nosova, E. V.; Rusinov, V. L.; Chupakhin, O. N. *Russ. Chem. Rev.* **2014**, *83*, 783.
8. Peng, Y.; Zhang, A.-J.; Dong, M.; Wang, Y.-W. *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 4505.
9. Bhalla, V.; Gupta, A.; Kumar, M. *Org. Lett.* **2012**, *14*, 3112.
10. Roy, B.; Bar, A. K.; Gole, B.; Mukherjee, P. S. *J. Org. Chem.* **2013**, *78*, 1306.
11. Xu, Y.; Li, B.; Li, W.; Zhao, J.; Sun, S.; Pang, Y. *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 4764.
12. Shanmugaraju, S.; Joshi, S. A.; Mukherjee, P. A. *J. Mater. Chem.* **2011**, *21*, 9130.
13. Guan, W.; Zhou, W.; Lu, J.; Lu, C. *Chem. Soc. Rev.* **2015**, *44*, 6981.
14. Shanmugaraju, S.; Mukherjee, P. S. *Chem. Commun.* **2015**, *51*, 16014.
15. Acharyya, K.; Mukherjee, P. S. *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 15788.
16. Zhang, Y.; Pan, J.; Zhang, C.; Wang, H.; Zhang, G.; Kong, L.; Tian, Y.; Yang, J. *Dyes Pigm.* **2015**, *123*, 257.
17. Weng, J.; Mei, Q.; Fan, Q.; Ling, Q.; Tong, B.; Huang, W. *RSC Adv.* **2013**, *3*, 21877.
18. Weng, J.; Mei, Q.; Ling, Q.; Fan, Q.; Huang, W. *Tetrahedron* **2012**, *68*, 3129.
19. Verbitskiy, E. V.; Cheprakova, E. M.; Subbotina, J. O.; Schepochkin, A. V.; Slepukhin, P. A.; Rusinov, G. L.; Charushin, V. N.; Chupakhin, O. N.; Makarova, N. I.; Metelitsa, A. V.; Minkin, V. I. *Dyes Pigm.* **2014**, *100*, 201.
20. Santra, D. C.; Bera, M. K.; Sukul, P. K.; Malik, S. *Chem. – Eur. J.* **2016**, *22*, 2012.
21. Verbitskiy, E. V.; Baranova, A. A.; Lugovik, K. I.; Khokhlov, K. O.; Shafikov, M. Z.; Cheprakova, E. M.; Rusinov, G. L.; Chupakhin, O. N.; Charushin, V. N. *Dyes Pigm.* DOI: 10.1016/j.dyepig.2016.10.039.
22. Verbitskiy, E. V.; Baranova, A. A.; Lugovik, K. I.; Khokhlov, K. O.; Cheprakova, E. M.; Rusinov, G. L.; Chupakhin, O. N.; Charushin, V. N. *ARKIVOC* **2016**, (iii), 360.
23. Verbitskiy, E. V.; Baranova, A. A.; Lugovik, K. I.; Shafikov, M. Z.; Khokhlov, K. O.; Cheprakova, E. M.; Rusinov, G. L.; Chupakhin, O. N.; Charushin, V. N. *Anal. Bioanal. Chem.* **2016**, *408*, 4093.
24. Verbitskiy, E. V.; Gorbunov, E. B.; Baranova, A. A.; Lugovik, K. I.; Khokhlov, K. O.; Cheprakova, E. M.; Kim, G. A.; Rusinov, G. L.; Chupakhin, O. N.; Charushin, V. N. *Tetrahedron* **2016**, *72*, 4954.
25. Verbitskiy, E. V.; Cheprakova, E. M.; Slepukhin, P. A.; Kodess, M. I.; Ezhikova, M. A.; Pervova, M. G.; Rusinov, G. L.; Chupakhin, O. N.; Charushin, V. N. *Tetrahedron* **2012**, *68*, 5445.
26. (a) Chupakhin, O. N.; Charushin, V. N.; van der Plas, H. C. *Nucleophilic Aromatic Substitution of Hydrogen*; Academic Press: San Diego, 1994. (b) Charushin, V. N.; Chupakhin, O. N. *Pure Appl. Chem.* **2004**, *76*, 1621. (c) Makosza, M.; Wojciechowski, K. *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 2631. (d) Charushin, V. N.; Chupakhin, O. N. *Mendeleev Commun.* **2007**, *17*, 249. (e) Makosza, M. *Chem. Soc. Rev.* **2010**, *39*, 2855. (f) *Metal-Free C–H Functionalization of Aromatics: Nucleophilic Displacement of Hydrogen*; Charushin, V. N.; Chupakhin, O. N., Eds.; Springer, 2014, p. 1. (g) Chupakhin, O. N.; Charushin, V. N. *Tetrahedron Lett.* **2016**, *57*, 2665.
27. Website of the portable detector of nitro-explosives "Nitroskan": <http://nitroskan.pro>.