

А. В. Цуканов, А. Д. Дубоносков, В. А. Брень<sup>а</sup>, В. И. Минкин<sup>а</sup>

ОРГАНИЧЕСКИЕ ХЕМОСЕНСОРЫ  
С КРАУН-ЭФИРНЫМИ ГРУППИРОВКАМИ

(ОБЗОР)

В обзоре рассмотрены последние достижения химии органических хемосенсоров, содержащих краун-эфирные группировки.

**Ключевые слова:** краун-эфиры, хемосенсоры, флуоресценция, фотохромизм, электронные спектры поглощения.

Органические хемосенсоры – это молекулы абиотической природы, способные селективно и обратимо взаимодействовать с определяемым субстратом (ионом, молекулой) с соответствующими изменениями в одном или более свойствах системы. Описанию методов синтеза [1], применению хемосенсоров для определения катионов металлов [2–8], анионов и молекул [4, 9, 10] посвящен ряд обзоров. Некоторые из них избирательно рассматривают флуоресцентные хемосенсоры различной природы [5–8] либо фотопереключаемые соединения [11–14]. В данном обзоре, основанном исключительно на результатах последних лет, рассмотрены сенсоры, содержащие краун-эфирные группировки. Особое внимание уделено различным механизмам действия краунсодержащих хемосенсоров, которые классифицированы в соответствии с их электронными и фотохимическими особенностями.

В общем случае молекула хемосенсора состоит из сигнальной и рецепторной частей, а также мостика между ними; однако последний может и отсутствовать. Как правило, хемосенсоры подразделяются на хромогенные, флуоресцентные и фотопереключаемые.

При взаимодействии *хромогенного* сенсора с субстратом (в частности с ионом металла) наблюдается гипсо- или батохромный сдвиг длинноволновой полосы поглощения исходного соединения. Если смещение полосы поглощения значительно и происходит в видимой части спектра, то оно приводит к зрительно различимому изменению окраски раствора. Такие сигнальные системы принято называть колориметрическими ("naked-eye") хемосенсорами.

Принцип действия *флуоресцентных* хемосенсоров основан как на изменении интенсивности флуоресценции, так и на смещении полосы испускаемой исходных соединений при их комплексообразовании с субстратом.

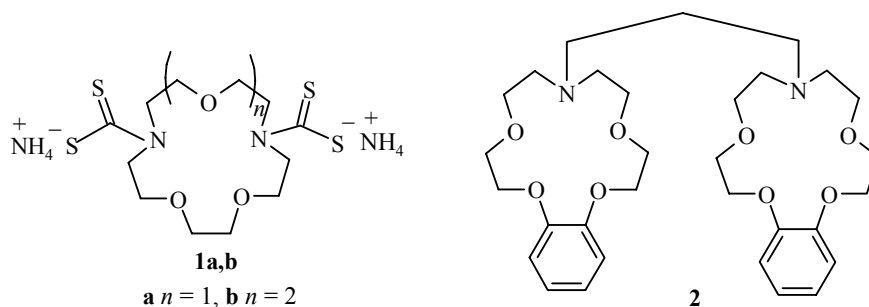
*Фотопереключаемые* хемосенсоры способны к обратимому "включению–выключению" своих сенсорных свойств под действием света.

Среди рецепторов-ионофоров, способных связывать положительно заряженные ионы, можно выделить хелатирующие агенты, поданды, коронанды (или краун-эфиры), криптанды, каликсарены, циклодекстрины и др. [15].

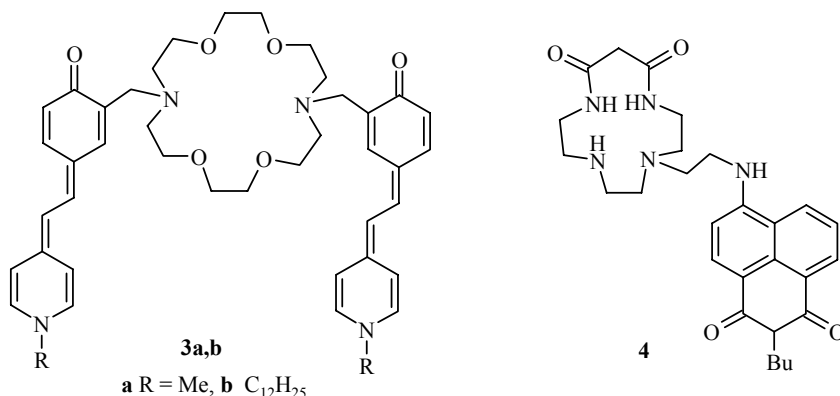
Краун-эфиры, открытые Педерсеном в 1962 г., занимают среди рецепторов особое место и широко используются в дизайне новых хемосенсорных систем благодаря их уникальной способности связывать катионы щелочных металлов, достаточно высокой селективности и доступности. Помимо щелочных металлов краун-эфиры являются эффективными комплексообразующими реагентами для катионов щелочноземельных металлов,  $Pb^{2+}$  и  $Pt^+$ , а при введении в их структуру атомов азота и серы они становятся чувствительными к ионам  $Ag^+$ ,  $Hg^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ . Детектирование данных ионов в биологических жидкостях и окружающей среде является особенно важным в медицине и биологии. С одной стороны, эти катионы включены в различные биологические процессы ( $Na^+$ ,  $K^+$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$ ) и применяются в лечении различных заболеваний ( $Li^+$ ,  $Ca^{2+}$ ), а с другой – могут нанести серьезный вред окружающей среде и здоровью человека ( $Ba^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$ ,  $Pt^+$ ,  $Ag^+$ ,  $Hg^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ ). Несмотря на большое количество хемосенсоров для определения данных групп ионов задача получения новых соединений, сочетающих в себе одновременно такие показатели, как безопасность, доступность, чувствительность, селективность, является чрезвычайно актуальной.

## 1. Хромогенные сенсоры

Достаточно простая система **1a,b** способна связывать ионы тяжелых и переходных металлов с соответствующими изменениями в ультрафиолетовой части спектра: при краун-эфирном комплексообразовании с катионами ( $Ni^{2+}$ ,  $Pd^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$ ) появляется новая полоса поглощения в области 320 нм [16]. Сходным образом, но по отношению к ионам натрия и калия, действует сенсор **2** [17]. Взаимодействие с этими ионами вызывает гипсохромное смещение длинноволнового максимума поглощения данного соединения ( $\lambda_{max} \sim 275$  нм).



Однако чаще используются сенсорные системы, поглощающие в видимой области [18]. Этим достигается не только более высокая чувствительность и точность количественного анализа веществ, но и возможность визуального детектирования тех или иных ионов в растворе. Примером являются соединения **3a,b**, способные к селективному распознаванию ионов  $Ca^{2+}$  в крови и плазме человека [19].

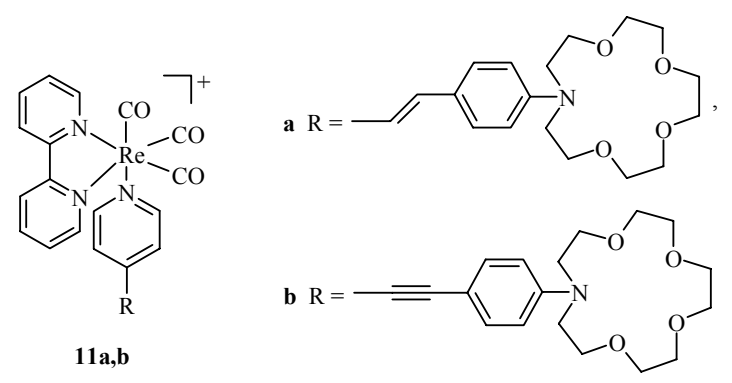
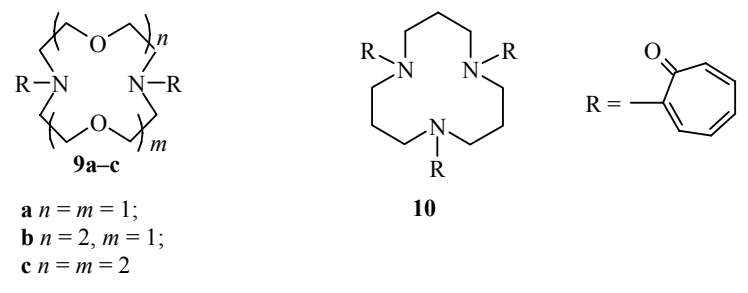
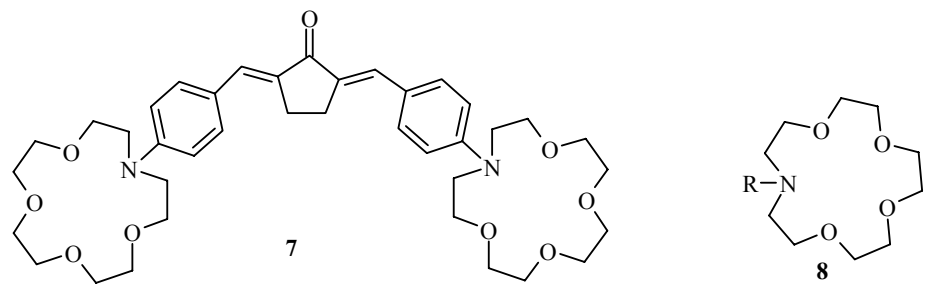
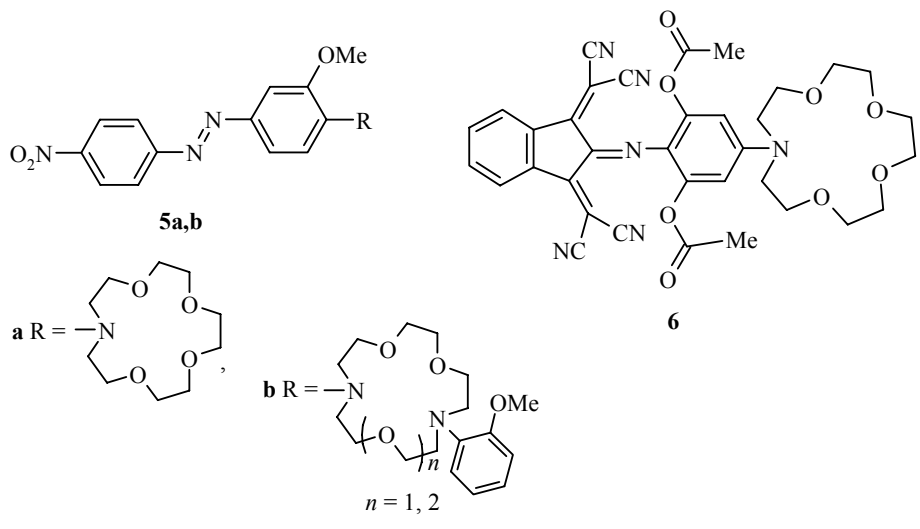


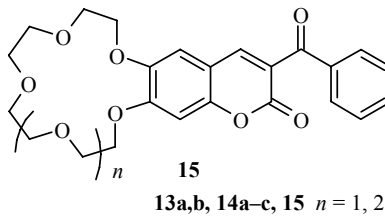
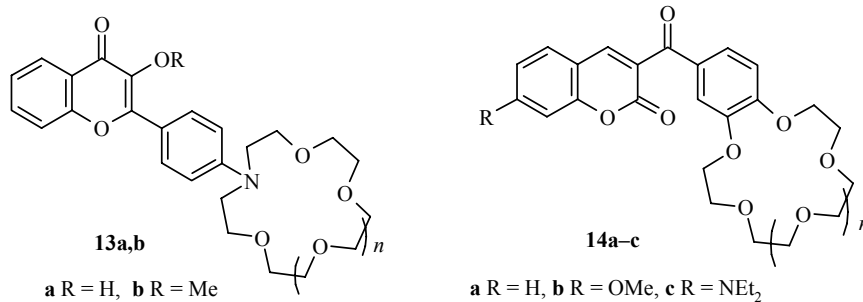
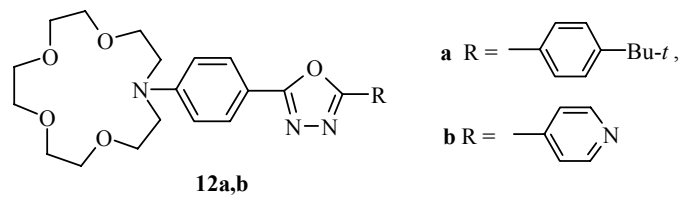
Отрицательно заряженные атомы кислорода двух мероцианиновых фрагментов участвуют в дополнительной координации иона металла, что приводит к внутримолекулярному переносу заряда (Internal Charge Transfer, ICT-эффект). Это вызывает bathochромное смещение длинноволновой полосы поглощения исходных соединений с 410 до 450 нм и разгорание флуоресценции на длине волны 575 нм. Данные сенсоры могут быть использованы для количественного определения кальция при  $c = 1 \cdot 10^{-5} - 1 \cdot 10^{-2}$  моль/л даже в присутствии многократного избытка ионов  $Mg^{2+}$ ,  $Li^+$ ,  $Na^+$ ,  $K^+$  ( $c_M = 0.1$  моль/л).

Недавно был синтезирован высокочувствительный и высокоселективный "naked-eye" азотсодержащий хемосенсор **4** [20], позволяющий проводить качественную и количественную оценку содержания в растворе ионов меди ( $c \sim 3 \cdot 10^{-7}$  М) и ртути ( $c \sim 7 \cdot 10^{-7}$  М) в присутствии катионов  $Fe^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$ ,  $Ag^+$ ,  $Na^+$ ,  $K^+$  и  $Mg^{2+}$ .

Электронодонорный азокраун-эфир и акцепторный хромофор в составе большинства других хромогенных хемосенсоров сопряжены между собой и образуют единую  $\pi$ -электронную систему, принцип их действия также основан на ICT-эффекте. Изменения, происходящие в спектрах поглощения данных соединений, связаны с различным влиянием краун-эфирного комплексообразования на энергетические уровни основного и возбужденного состояний. Так, электронное возбуждение в донорно-акцепторных хромоионофорах **5a,b** [21–23], **6** [24], **7** [25], **8–10** [26], **11a,b** [27], **12** [28], **13a,b** [29], **14a–c**, **15** [30], как правило, сопровождается переносом электронной плотности в направлении акцепторных заместителей хромофора, поэтому взаимодействие рецептора с положительно заряженным ионом металла в большей степени дестабилизирует возбужденное состояние по сравнению с основным и приводит к гипсохромному сдвигу полосы поглощения.

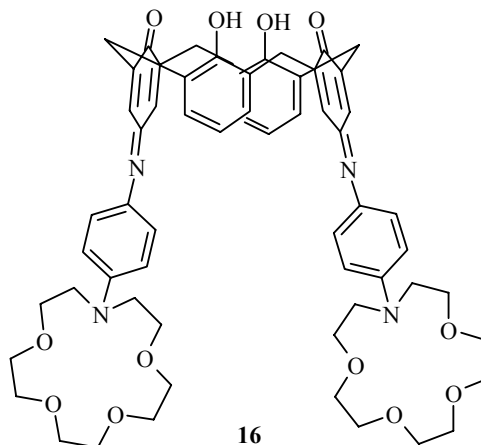
Азокрасители **5a,b** являются эффективными колориметрическими сенсорами для селективного определения в крови ионов натрия или калия. При комплексообразовании гипсохромное смещение длинноволновой полосы поглощения у данных соединений ( $\Delta\lambda$  110 нм) сопровождается изменением окраски раствора от красного до желтого.





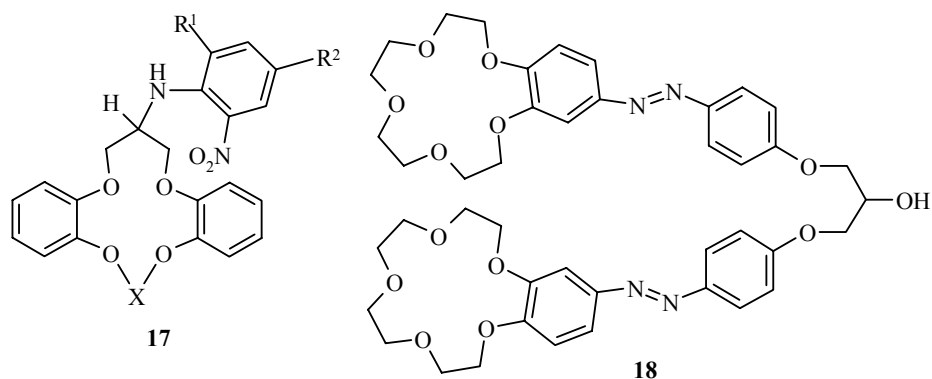
Хемосенсорные системы **6–15** оказались чувствительными к присутствию в растворах ионов щелочных (соединения **6**, **11**, **13**), щелочно-земельных (соединения **7–15**) и некоторых переходных металлов (соединения **8–10**).

Описаны синтез и спектральные свойства селективного амбидентатного сенсора **16** [31], содержащего две рецепторные части, выполняющие одновременно роль донора (азакраун-эфир) и акцептора (каликсареновая часть). Ионы  $\text{Eu}^{3+}$  реагируют преимущественно с атомами кислорода каликсарена, тогда как ион  $\text{Na}^+$  связывается с азакраун-эфиром, что вызывает бато- или гипсохромное смещение полосы поглощения соответственно.



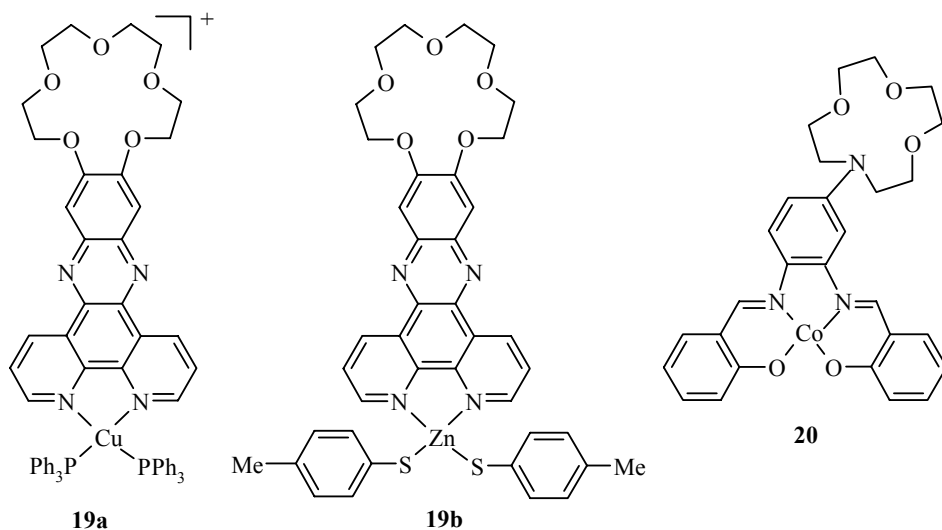
Представлены результаты спектральных исследований серии соединений **17**, содержащих пикриламиновые хромофоры, способные к дополнительной координации с катионами металлов [32]. Обнаружено, что при экстракции солей натрия, калия и лития из водного щелочного раствора в хлороформный слой происходит ионизация молекул сенсора и селективное взаимодействие того или иного иона металла с краун-эфирной полостью, сопровождающееся появлением новой интенсивной полосы поглощения в видимой области.

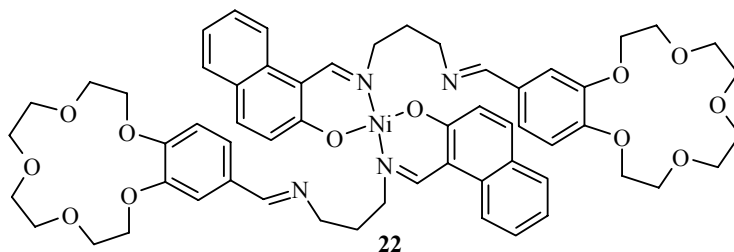
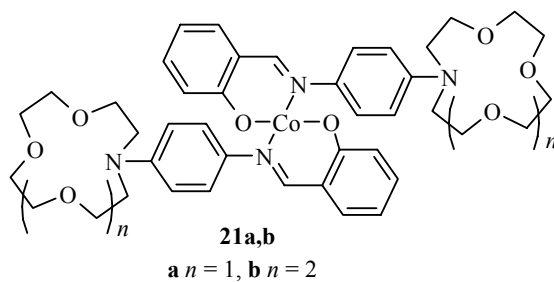
Соединение **18** высокоселективно по отношению к ионам калия и образует с ними внутримолекулярные “сэндвичевы” структуры, что спектрально проявляется в гипсохромном смещении длинноволновой полосы поглощения [33].



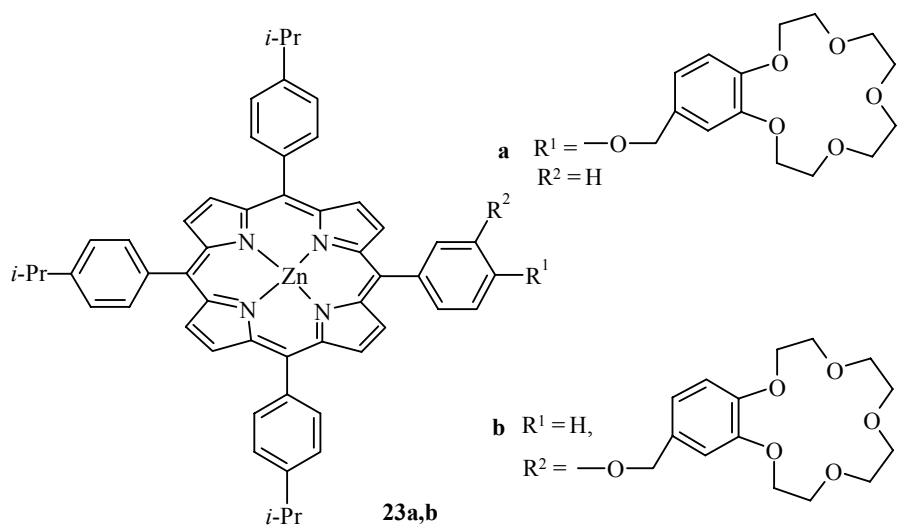
**17** X = (CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>, CH<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>OCH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>, R<sup>1</sup> = NO<sub>2</sub>, CF<sub>3</sub>; R<sup>2</sup> = NO<sub>2</sub>, CN, CF<sub>3</sub>

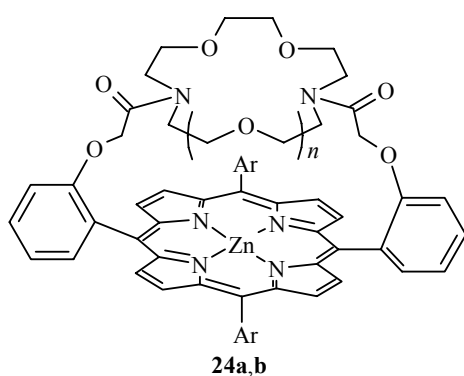
В качестве эффективных сенсорных систем могут применяться также различные хелатные комплексы **19–22** [34–36].



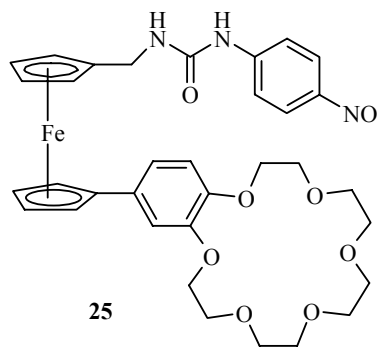


В последнее время быстрыми темпами развивается химия дитопных сенсоров, способных к распознаванию не отдельных ионов, а целых ионных пар, что имеет большое значение не только в химии, но и в медицине, так как биологическая активность и фармакологические свойства ионизированных молекул часто зависят от вида противоиона. Так, соединения **23a,b** [37], **24a,b** [38] и **25** [39] могут быть использованы для визуального детектирования токсичных солей щелочных металлов (NaCN, KCN, KF) в водных и органических средах. Согласно данным ЯМР  $^1\text{H}$  спектроскопии, катион металла удерживается краун-эфирной полостью, а противоион – атомом цинка порфиринового макроцикла или мочевиным фрагментом соответственно.

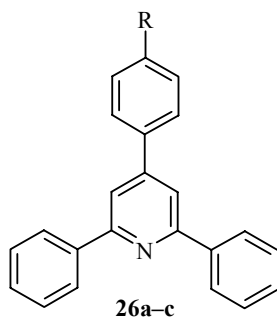




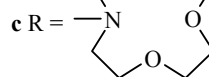
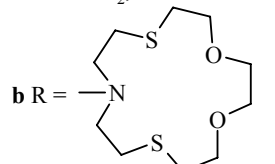
**a**  $n = 1$ , **b**  $n = 2$



Представлена оригинальная дитопная хемосенсорная система **26** для селективного распознавания широкого спектра анионов ( $\text{MeCOO}^-$ ,  $\text{F}^-$ ,  $\Gamma^-$  и  $\text{CN}^-$ ) [40].



**a**  $\text{R} = \text{NMe}_2$ ,



Комплексы данных соединений с катионами  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Hg}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  выполняют роль "naked-eye" реагентов. При их взаимодействии с анионами наблюдается различный для каждого аниона оптический отклик системы, выражающийся в изменении окраски раствора.

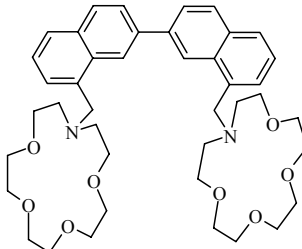
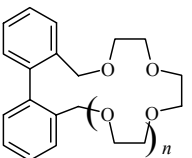
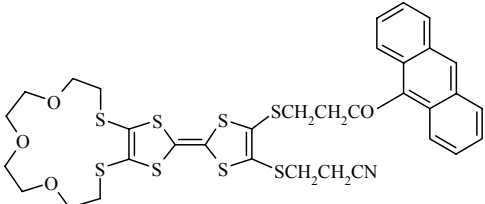
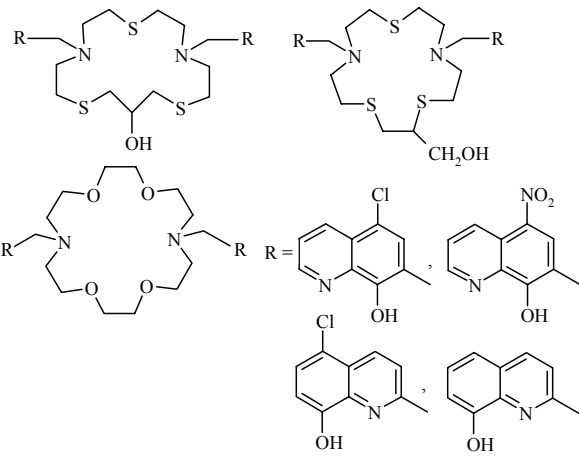
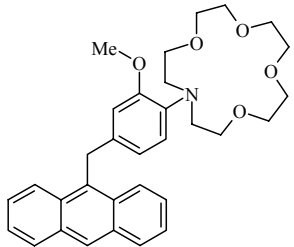
Анализ этого массива данных позволяет однозначно судить о присутствии того или иного аниона в исследуемом образце (за исключением анионов  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{Cl}^-$  и  $\text{Br}^-$ , для которых характерна сходная спектральная картина).

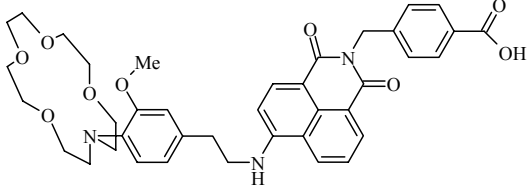
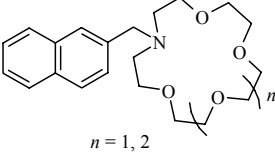
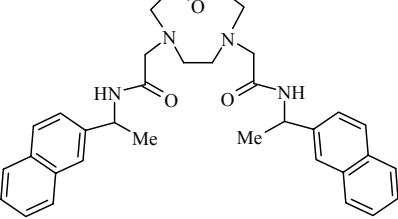
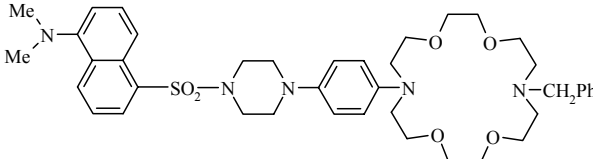
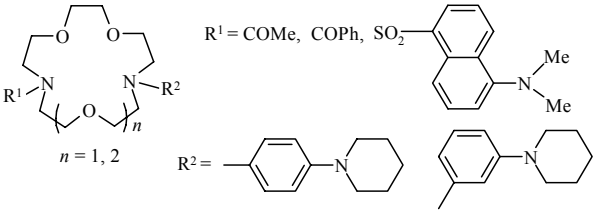
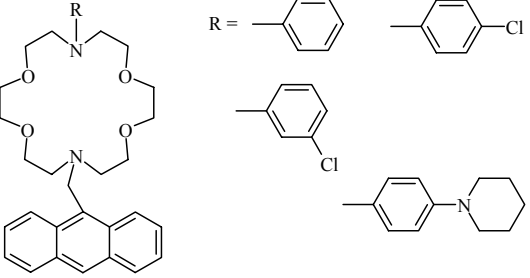
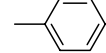
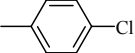

## 2. Флуоресцентные хемосенсоры

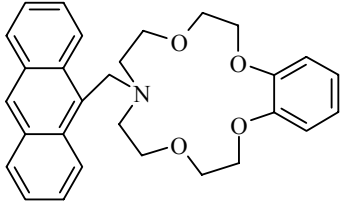
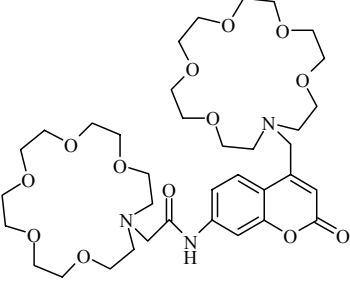
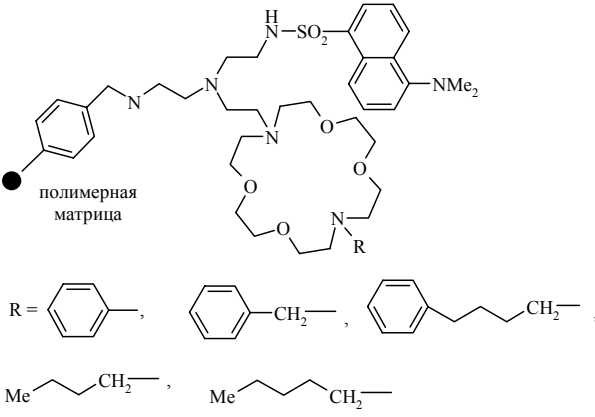
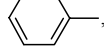
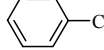
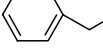
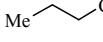
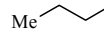
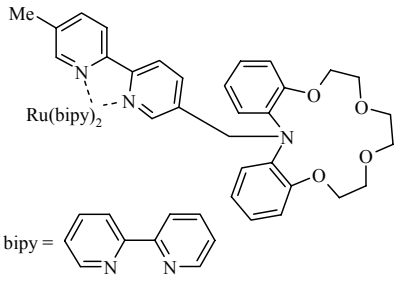
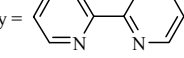
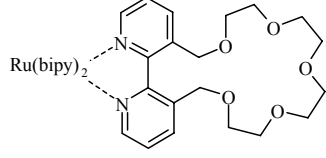
Флуоресцентный анализ имеет ряд преимуществ по сравнению с другими спектральными методами; он высокочувствителен, прост в исполнении и может применяться в широком диапазоне концентраций исследуемого вещества. Характерны два основных типа флуоресцентных хемосенсоров – ПЕТ- (Photoinduced Electron Transfer) и ICT-системы, хотя в некоторых случаях провести четкую грань между ними достаточно

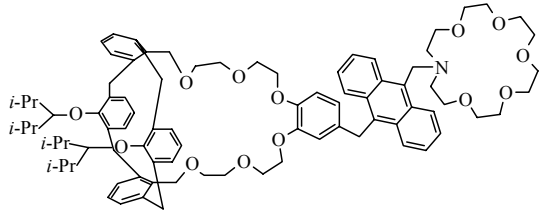
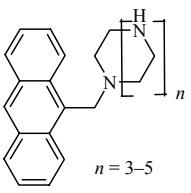
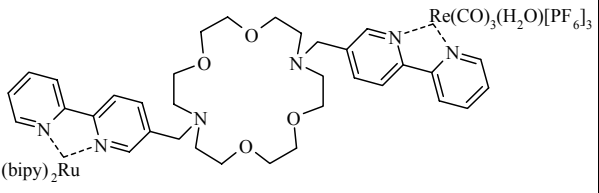
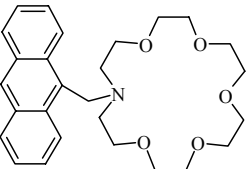
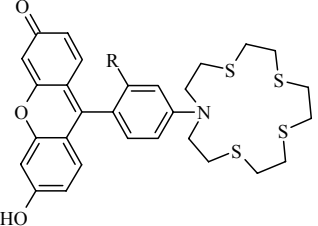
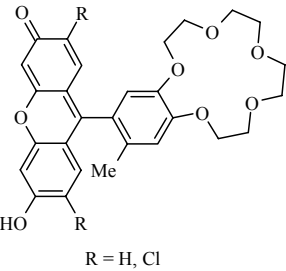


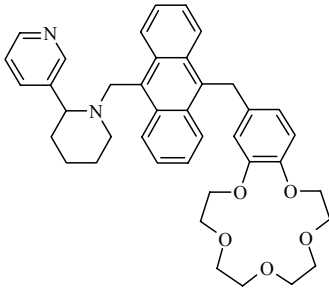
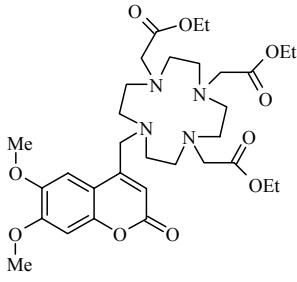
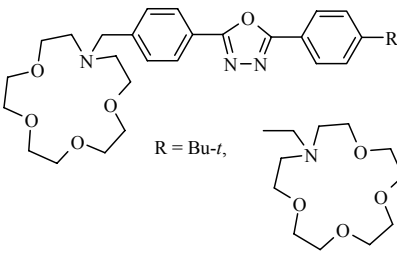
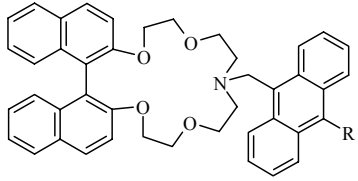
## Примеры краунсодержащих РЕТ-сенсоров

№	Соединение	$M^{n+}$	$I/I_0$ *	Литература
1	2	3	4	5
27		$Ba^{2+}$	~7	[41]
28	 $n = 1-3$	$Ca^{2+}$	4	[42]
29		$Li^+$	1.4	[43]
30		$Mg^{2+}$ $Cd^{2+}$ $Hg^{2+}$	1000 3 12	[44-48]
31		$Na^+$	5.5	[21]

1	2	3	4	5
32		Na <sup>+</sup>	18	[49]
33	 <p style="text-align: center;"><math>n = 1, 2</math></p>	Li <sup>+</sup>	6	[50,
		K <sup>+</sup>	7	51]
34		Li <sup>+</sup>	~6	[52]
35		Ca <sup>2+</sup>	~5	[53]
36	 <p style="text-align: center;"><math>n = 1, 2</math></p>	Ca <sup>2+</sup> , Mg <sup>2+</sup>	3-13	[53]
37	 <p style="text-align: center;">R =   </p>	Ca <sup>2+</sup>	30- 170	[54]

1	2	3	4	5
38		$Zn^{2+}$	10	[55]
39		$Fe^{3+}$	15	[56]
40	<p data-bbox="414 1115 518 1160">● полимерная матрица</p>  <p data-bbox="383 1227 981 1350">R = , , ,  , </p>	$Mg^{2+}$	2	[57]
41	 <p data-bbox="470 1630 686 1686">bipy = </p>	$Li^+$	~2	[58]
42		$Na^+$	2.7	[59]

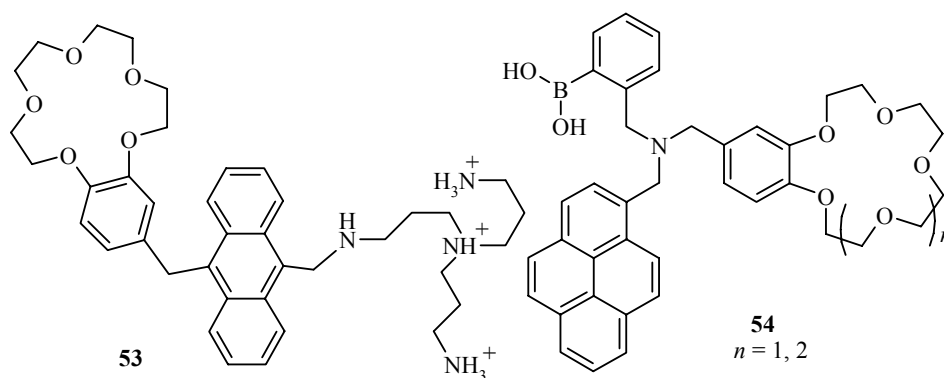
1	2	3	4	5
43		Cs <sup>+</sup>	4	
44		Cd <sup>2+</sup>	~25	[61, 62]
45		Ba <sup>2+</sup>	~2	[63]
46		K <sup>+</sup>	50	[64]
47		Hg <sup>2+</sup>	170	[65, 66]
48		Na <sup>+</sup>	5	[67]

1	2	3	4	5
49		$\text{Na}^+$	~15	[68]
50		$\text{Zn}^{2+}$	4.4	[69]
51		$\text{Mg}^{2+}$	20–24	[70]
52		$\text{Hg}^{2+}$	~10	[71]

\*  $I/I_0$  – относительное увеличение интенсивности флуоресценции.

затруднительно. Принципиальную схему действия РЕТ-сенсоров можно представить следующим образом: при возбуждении молекулы электрон с высшей занятой молекулярной орбитали (ВЗМО) рецептора переходит на ВЗМО флуорофора, что вызывает тушение флуоресценции последнего. Комплексообразование с ионом металла приводит к тому, что уровень энергии ВЗМО рецептора становится ниже уровня ВЗМО флуорофора, РЕТ-эффект не реализуется и интенсивность флуоресценции возрастает. В табл. 1 приведены структуры некоторых краунсодержащих РЕТ-хемосенсоров.

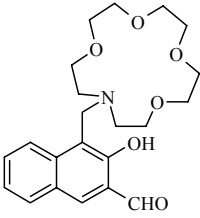
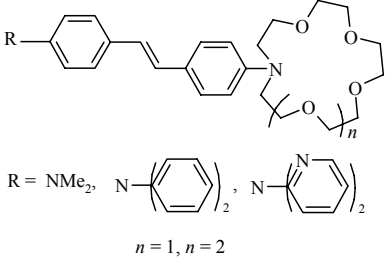
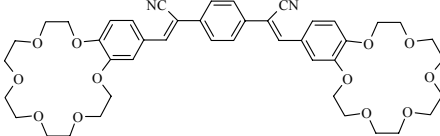
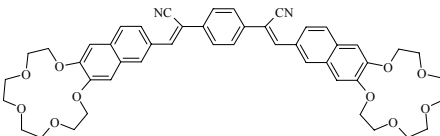
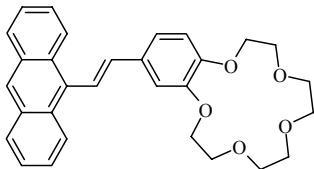
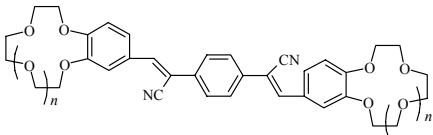
Среди РЕТ-хемосенсоров также встречаются дитопные системы, например, соединения **53** [72] и **54** [73], способные детектировать в растворах фосфат натрия и фторид калия соответственно.



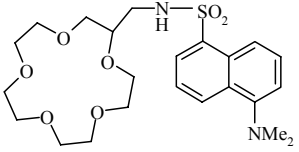
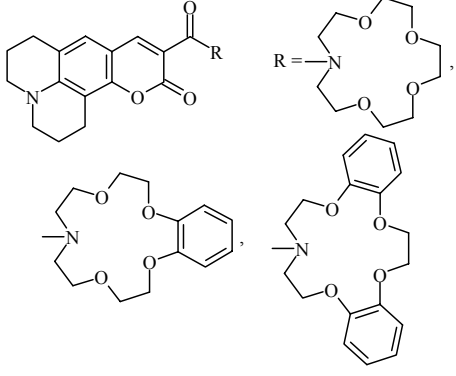
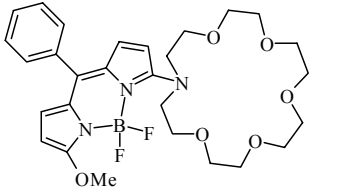
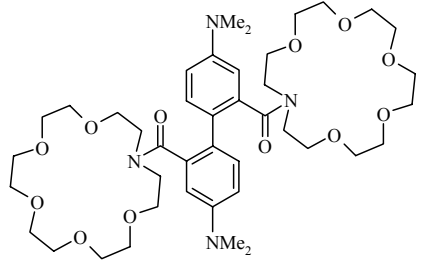
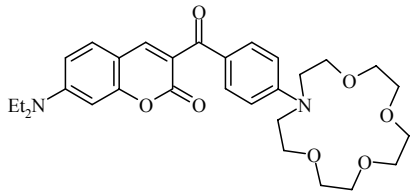
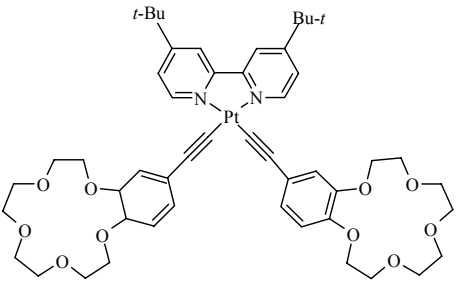
Реже в аналитических целях используют так называемые CHEQ (Chelation Enhanced Fluorescence Quenching) РЕТ-сенсоры, у которых наблюдается тушение флуоресценции при их комплексообразовании с ионами металлов. Флуоресцентные свойства CHEQ-системы зависят не только от структуры лиганда, но и от электронного строения самого иона металла [74, 75].

Второй обширный класс люминесцентных сенсоров представлен ICT-системами, молекулы которых построены таким образом, чтобы флуорофор или непосредственно взаимодействовал с катионом металла за счет дополнительной координации, или же образовывал с рецептором систему сопряженных связей. Как и в случае хромогенных сенсоров, комплексообразование с катионом приводит к внутримолекулярному переносу заряда и изменению спектрально-люминесцентных свойств молекулы, что проявляется в значительном гипсо- или батохромном смещении полосы флуоресценции и, соответственно, в изменении интенсивности люминесценции на длине волны испускания комплекса (табл. 2).

Примеры краунсодержащих ICT-хемосенсоров

№	Соединение	M <sup>n+</sup>	I/I <sub>0</sub> *	λ <sub>фл</sub> (Δλ <sub>фл</sub> **) , нм	Лите- рату- ра
1	2	3	4	5	6
55		Ca <sup>2+</sup>	~12	560 (-20)	[76]
56		Ca <sup>2+</sup> Ba <sup>2+</sup>	~2 ~2	425-465 (от -25 до +25)	[77]
57		Cs <sup>+</sup>	20	526 (+44)	[78]
58		K <sup>+</sup>	27	512 (+34)	[79]
59		Mg <sup>2+</sup>	17	481 (-20)	[80]
60		Na <sup>+</sup> K <sup>+</sup> Cs <sup>+</sup>	20 20 20	537 (+81) 492 (+17) 526 (+44)	[81]

Продолжение таблицы 2

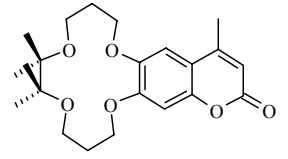
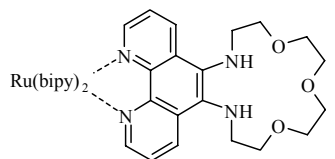
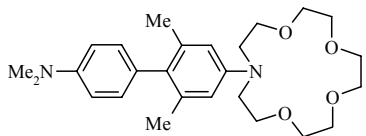
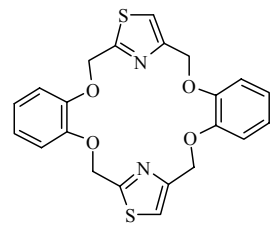
1	2	3	4	5	6
61		$\text{Co}^{2+}$	0.15	~525 (+5)	[82]
62		$\text{Mg}^{2+}$ $\text{Ca}^{2+}$	~ 1 ~ 1	~ 500 (+25) ~ 500 (+23)	[83]
63		$\text{K}^{+}$	~ 35	520 (-45)	[84]
64		$\text{Zn}^{2+}$ $\text{Cd}^{2+}$	0.24 0.62	491 (+17) 486 (+12)	[85]
65		$\text{Pb}^{2+}$	40	491 (+15)	[86]
66		$\text{Zn}^{2+}$ $\text{Mg}^{2+}$	870 1035	560 (-75) 553 (-82)	[87]

Продолжение таблицы 2



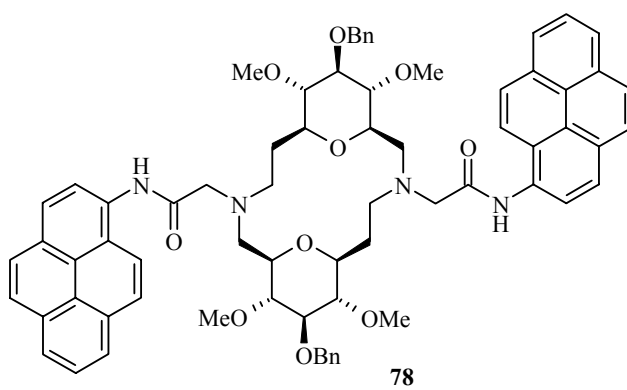
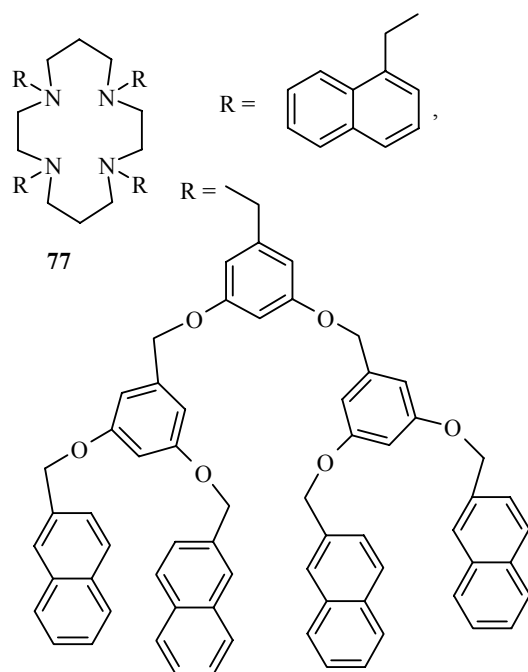
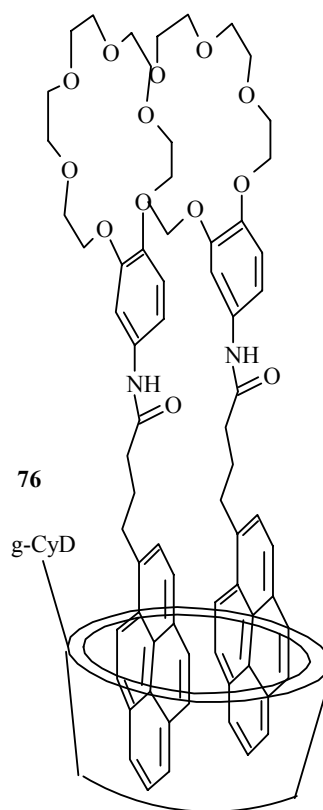
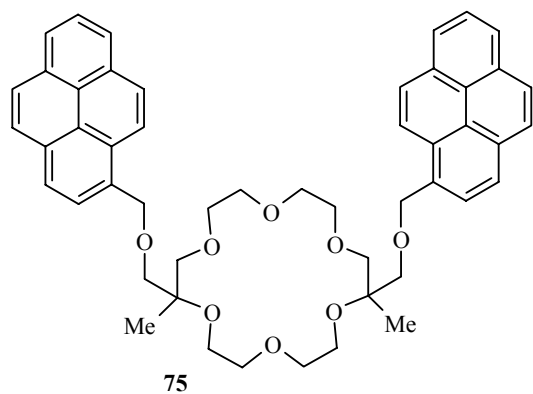
1	2	3	4	5	6
67		$Mg^{2+}$	>100	570	[88]
68		$Pr^{3+}$ $Nd^{3+}$ $Eu^{3+}$	>100 >100 >100	~ 350 ~ 360 ~ 400	[89]
69		$Na^+$	~5	459 (+51)	[90]
70	<p style="text-align: center;"><math>n = 1, 2</math></p>	$K^+$	40	547	[91, 92]

Окончание таблицы 2

1	2	3	4	5	6
71		Li <sup>+</sup>	0.5	~ 405 (-20)	[93]
72		Hg <sup>2+</sup>	8	620 (+10)	[94]
73		Zn <sup>2+</sup>	~18	420 (+60)	[95]
74		Ag <sup>+</sup>	14.5	335 (+40)	[96]
		Pb <sup>2+</sup>	9.2	335 (+40)	
		Hg <sup>2+</sup>	7.2	335 (+40)	

\*  $I/I_0$  – относительное увеличение интенсивности флуоресценции.

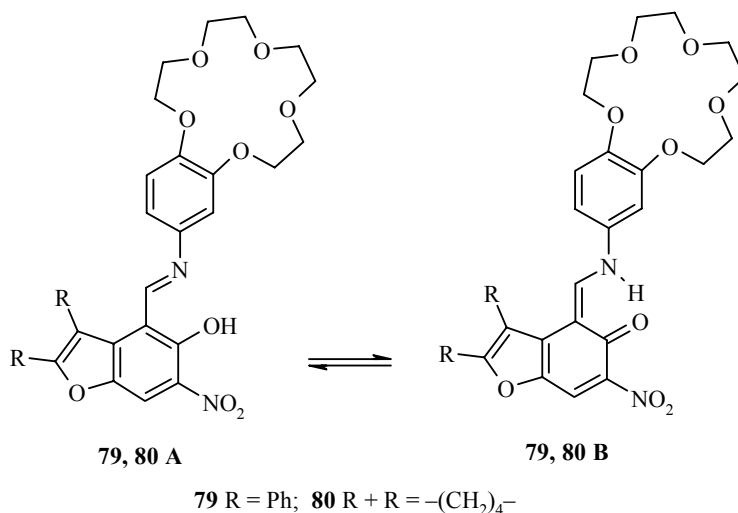
\*\* Максимум флуоресценции после комплексообразования (гипсо (-) /бато (+) хромный сдвиг полосы флуоресценции).



К другим типам флуоресцентных хемосенсоров относятся мономер-экцимерные системы, например, **75** [97], **76** [98], **77** [99], **78** [100].

В экцимерах ароматические фрагменты молекулы располагаются параллельно, на оптимальном расстоянии, образуя "сэндвичевую" структуру, которая существует только в возбужденном состоянии. Полосы люминесценции не имеют тонкой структуры и располагаются в более длинноволновой области, чем максимумы испускания отдельных компонентов. Принцип действия данного типа сенсоров основан на изменении соотношения экцимерной и мономерной эмиссии в растворе при их комплексообразовании с ионами металлов.

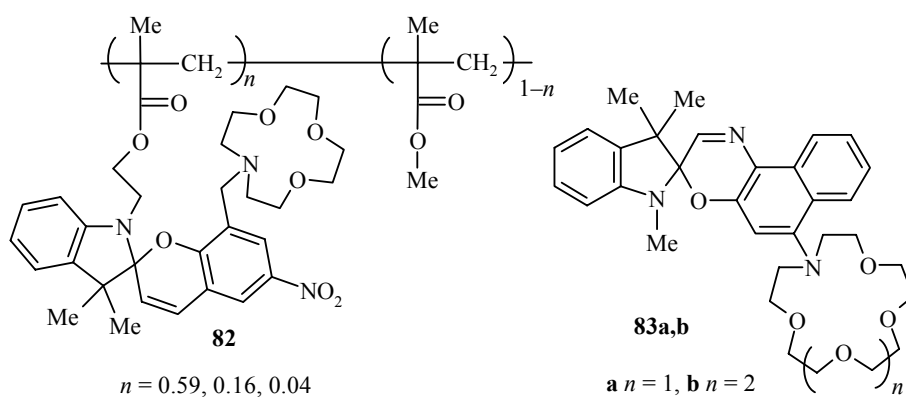
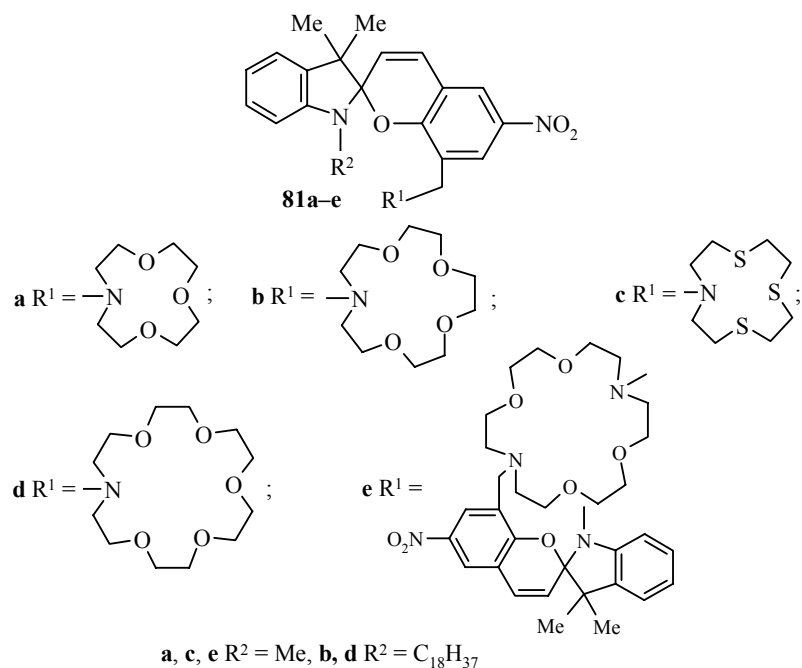
Новым типом флуоресцентных хемосенсоров является разработанная нами таутомерная система на основе бензо-15-краун-6-содержащих иминов ряда бензо[*b*]фурана [101–103], **79**, **80**, принцип действия которой основан на смещении бензоидно-хиноидного равновесия в сторону бензоидной формы при их комплексообразовании с катионами щелочных и щелочно-земельных металлов, что сопровождается значительным уменьшением интенсивности длинноволновой полосы поглощения и существенным гипсохромным смещением полосы эмиссии.



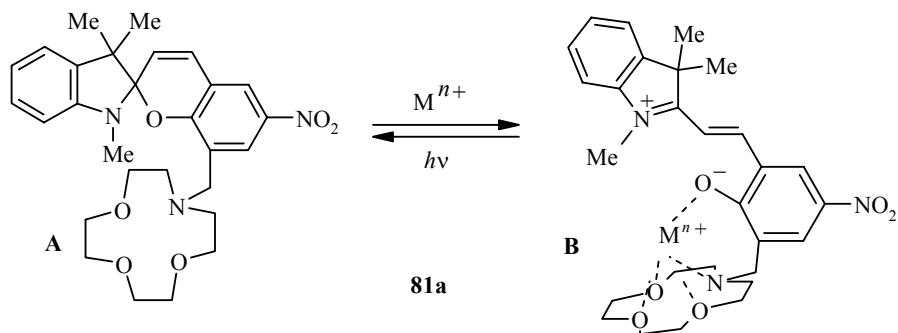
### 3. Фотопереключаемые хемосенсоры

Фотохромизм – это обратимая трансформация вещества из одной формы в другую под действием электромагнитного излучения [104, 105]. Обратное превращение может осуществляться как фотохимически, так и термически. При помощи фотореакции можно привести в действие или заблокировать сенсорную систему. Большинство краунсодержащих фотопереключаемых хемосенсоров являются производными спиропиранов, спирооксазинов, хроменов и стироловых красителей (реже встречаются фульгиды [106], дигетарилэтены [107, 108], трифенилметановые красители [109, 110]).

Недавно синтезированы спиропираны и спирооксазины индолинового ряда **81a–e**, **82**, **83a,b**, содержащие различные краун-эфирные рецепторы [111–118].

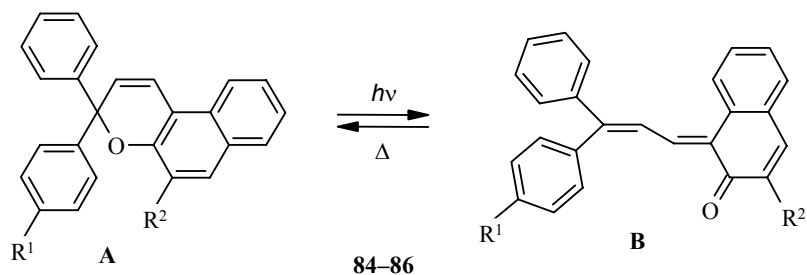
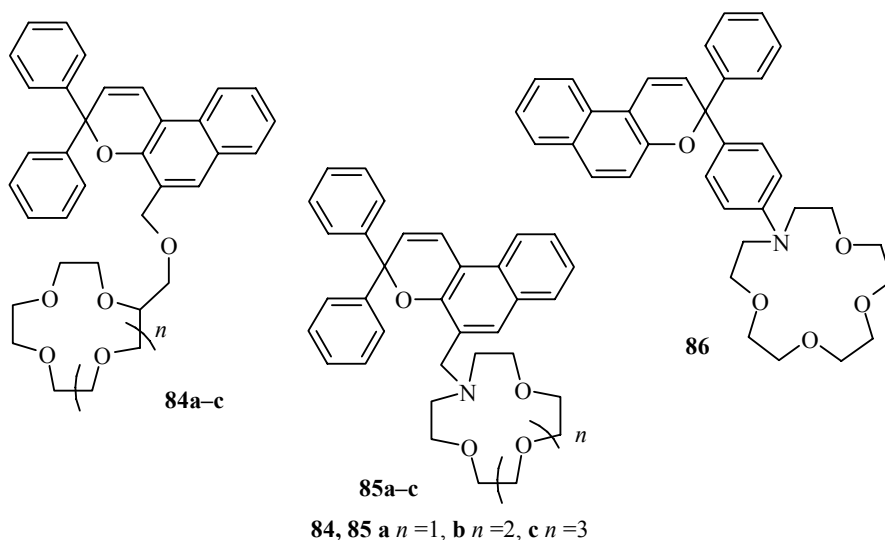


Спиропираны **81–83** в присутствии катионов щелочных и щелочно-земельных металлов способны превращаться в соответствующую мероцианиновую форму, обладающую поглощением в видимой части спектра ( $\lambda_{\text{max}} \sim 550$  нм). Этот факт объясняется способностью ионов металла образовывать дополнительную координационную связь с фенолят-анионом, что стабилизирует мероцианиновую форму **B** спиросоединения (например, у молекул **81a**). Эффективность процесса максимальна при оптимальном соотношении размеров краун-эфирной полости и иона металла.



Облучение соединений **81**, **82** в области длинноволновой полосы поглощения мероцианиновой формы приводит к образованию исходной спироформы и высвобождению иона металла, что позволяет контролировать процесс комплексообразования при помощи облучения.

Фотохромная реакция хромонов **84–86** [119–121] представляет собой разрыв связи C–O под действием света с образованием открытой формы **B**. Данная реакция при комнатной температуре обратима.

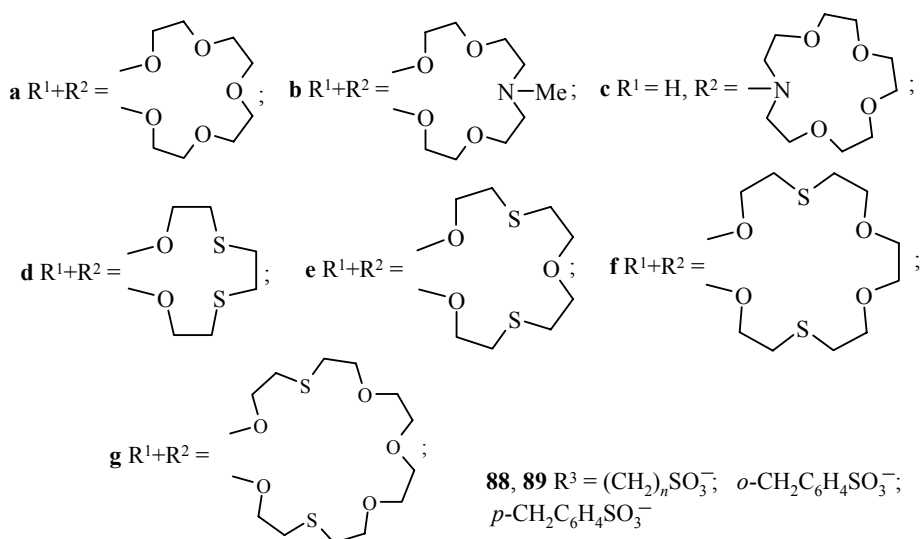
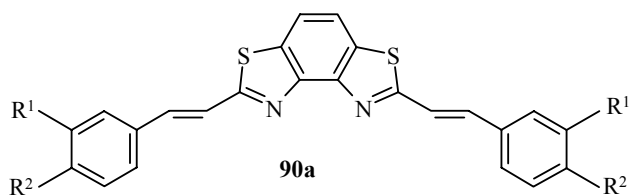
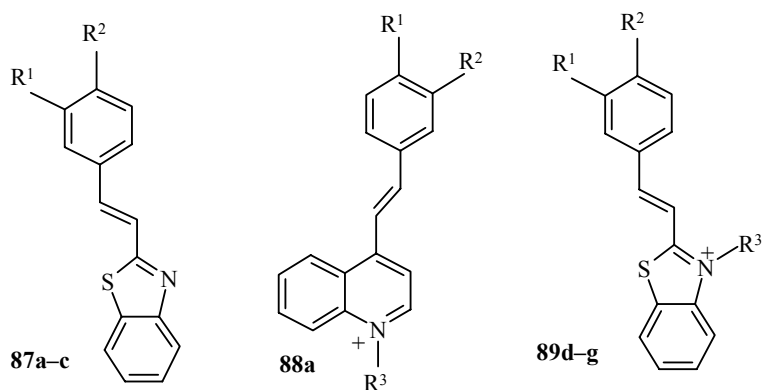


Облучение растворов этих соединений в присутствии ионов щелочных и щелочноземельных металлов вызывает появление интенсивного максимума поглощения в области 450–500 нм, связанного с образованием открытой формы, но приводит к существенному уменьшению константы скорости обратной термической циклизации в результате стабилизации

1144

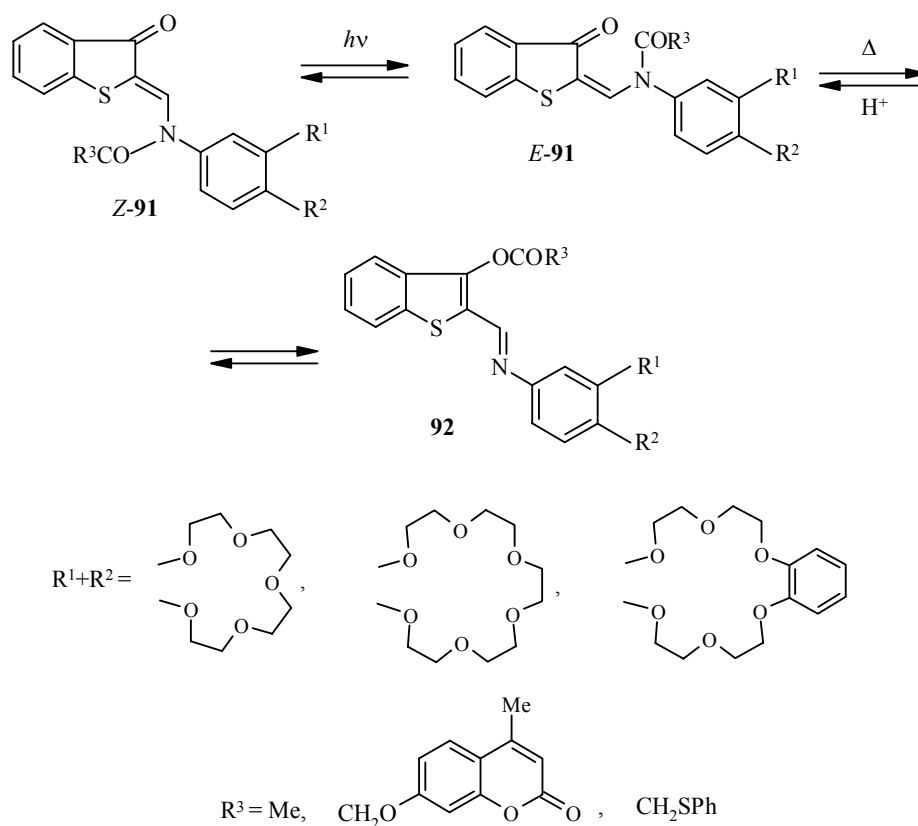
формы **B** за счет дополнительной координации иона металла с карбонильным атомом кислорода.

В цикле работ [122–128] описываются краунсодающие стироловые красители **87–90**, образующие в присутствии ионов металлов молекулярные димеры. При облучении растворов мономеров протекает стереоспецифическое фотоциклоприсоединение с образованием только лишь



одного или двух производных циклобутана (из 11 возможных). Показано, что в отсутствие ионов металлов соединения **87–90** не вступают в реакцию фотоциклоприсоединения даже в насыщенных растворах. Ион металла участвует в формировании молекулярных димеров, выполняя роль "молекулярного клея", и тем самым способствует протеканию фотореакции. Среди этих систем найдены эффективные хемосенсоры на ионы магния, бария, ртути и свинца.

Синтезированные нами ацилированные краунсодержащие кетоены ряда бензо[*b*]тиофена **91** способны к обратимому "включению–выключению" своих сенсорных свойств под действием света [129–131]. Облучение данных соединений в длинноволновом максимуме поглощения светом  $\lambda_{\text{обл}}$  436 нм приводит к *Z/E*-изомеризации по двойной связи C=C с последующим термическим N→O переносом ацильной группы и образованием сенсорноактивных O-ацильных изомеров **92** с высокими квантовыми выходами.



Обратная O→N миграция ацильной группы может быть осуществлена каталитически.

Взаимодействие O-ацильных форм **92** с катионами щелочных и щелочноземельных металлов приводит к значительным изменениям в электронных спектрах поглощения: происходит увеличение молярного коэффициента экстинкции, сопровождаемое гипсохромным эффектом, причем максимальные изменения для бензо-15-краун-5-эфирных производных



наблюдаются в случае ионов  $\text{Ca}^{2+}$ , а для (ди)бензо-18-краун-6-содержащих производных – в случае ионов  $\text{Ba}^{2+}$ .

Таким образом, литературные данные обзора демонстрируют значительные успехи в развитии хемосенсорики, причем наиболее существенные результаты достигнуты в последние 10–15 лет. Тем не менее, очевидно, что создание новых эффективных, селективных и синтетически доступных хемосенсоров на катионы металлов по-прежнему остается актуальной задачей.

*Работа выполнена при финансовой поддержке "Фонда содействия отечественной науке", гранта Минобразования/CRDF (REC-004) и Программы развития Южного федерального университета на 2007 г.*

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. С. П. Громов, С. Н. Дмитриева, М. В. Чуракова, *Усп. химии*, **74**, 503 (2005).
2. L. Prodi, F. Bolletta, M. Montalti, N. Zaccheroni, *Coord. Chem. Rev.*, **205**, 59 (2000).
3. M. Montalti, L. Prodi, N. Zaccheroni, *Handbook of Photochemistry and Photobiology*, H. S. Nalwa (Ed.), American Scientific Publishers, 2003, vol. 3, p. 271.
4. В. А. Брень, *Усп. химии*, **70**, 1152 (2001).
5. J. F. Callan, A. P. de Silva, D. C. Magri, *Tetrahedron*, **61**, 8551 (2005).
6. G. W. Gokel, W. M. Leevy, M. E. Weber, *Chem. Rev.*, **104**, 2723 (2004).
7. K. Rurack, U. Resch-Genger, *Chem. Soc. Rev.*, **31**, 116 (2002).
8. A. P. de Silva, D. B. Fox, T. S. Moody, S. M. Weir, *Pure Appl. Chem.*, **73**, 503 (2001).
9. P. D. Beer, E. J. Hayes, *Coord. Chem. Rev.*, **240**, 167 (2003).
10. L. Fabrizzi, M. Licchelli, G. Rabaioli, A. Taglietti. *Coord. Chem. Rev.*, **205**, 85 (2000).
11. О. А. Федорова, С. П. Громов, М. В. Алфимов, *Изв. АН, Сер. хим.*, 1882 (2001).
12. K. Kimura, H. Sakamoto, M. Nakamura, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **76**, 225 (2003).
13. M. V. Alfimov, O. A. Fedorova, S. P. Gromov, *J. Photochem. Photobiol. A*, **158**, 183 (2003).
14. *Macrocyclic Chemistry: Current Trends and Future Perspectives*, K. Gloe (Ed.), Springer, Berlin, New York, 2005, 450 p.
15. I. H. Hartley, T. D. James, C. J. Ward, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, 3155 (2000).
16. N. Uehara, H. Honzawa, T. Shimizu, *Anal. Sci.*, **17**, 199 (2001).
17. M. Nakamura, H. Yokono, K. Tomita, M. Ouchi, M. Miki, R. Dohno, *J. Org. Chem.*, **67**, 3533 (2002).
18. I. Nemcova, S. Cihelnik, P. Rychlovsky, L. Antalova, *Anal. Lett.*, **37**, 2721 (2004).
19. D. Citterio, M. Omagari, T. Kawada, S. Sasaki, Y. Suzuki, K. Suzuki, *Anal. Chim. Acta*, **504**, 227 (2004).
20. H. Mu, R. Gong, Q. Ma, Y. Sun, E. Fu, *Tetrahedron Lett.*, **48**, 5525 (2007).
21. T. Gunnlaugsson, M. Nieuwenhuyzen, L. Richard, V. Thoss, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 141 (2002).
22. T. Gunnlaugsson, J. P. Leonard, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 1980 (2002).
23. T. Gunnlaugsson, M. Nieuwenhuyzen, L. Richard, V. Thoss, *Tetrahedron Lett.*, **42**, 4725 (2001).
24. D. Citterio, S. Sasaki, K. Suzuki, *Chem. Lett.*, **30**, 552 (2001).
25. N. Marcotte, P. Plaza, D. Lavabre, S. Fery-Forgues, M. Martin, *J. Phys. Chem. A*,

- 107**, 2394 (2003).
26. E. Yamamoto, K. Kubo, A. Mori, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **76**, 627 (2003).
  27. D. Lewis, J. N. Moore, *Dalton Trans.*, 1376 (2004).
  28. S. H. Mashraqui, S. Sundaram, A. C. Bhasikuttan, *Tetrahedron*, **63**, 1680 (2007).
  29. X. Poteau, G. Saroja, C. Spies, R. G. Brown, *J. Photochem. Photobiol., A*, **162**, 431 (2004).
  30. M.-T. Alonso, E. Brunet, O. Juanes, J.-C. Rodrigues-Ubis, *J. Photochem. Photobiol., A*, **147**, 113 (2002).
  31. D. Ataman, E. U. Akkaya, *Tetrahedron Lett.*, **43**, 3981 (2002).
  32. G. G. Talanova, H.-S. Hwang, V. S. Talanov, R. Bartsch, *Anal. Chem.*, **73**, 5260 (2001).
  33. T. Hayashita, A. Murakami, N. Teramae, *Chem. Lett.*, **33**, 568 (2004).
  34. V.W.-W. Yam, Y.-L. Pui, K.-K. Cheung, *Inorg. Chim. Acta*, **335**, 77 (2002).
  35. X.-X. Lu, S.-Y. Qin, Z.-Y. Zhou, V. W.-W. Yam, *Inorg. Chim. Acta*, **346**, 49 (2003).
  36. C. Sousa, P. Gameiro, C. Freire, B. de Castro, *Polyhedron*, **23**, 1401 (2004).
  37. Y.-H. Kim, J.-I. Hong, *Chem. Commun.*, 512 (2002).
  38. H. Liu, X.-B. Shao, M.-X. Jia, X.-K. Jiang, Z.-T. Li, G.-J. Chen, *Tetrahedron*, **61**, 8095 (2005).
  39. H. Miyaji, S. R. Collinson, I. Prokes, J. H. R. Tucker, *Chem. Commun.*, 64 (2003).
  40. B. Garcia-Acosta, R. Martinez-Manez, F. Sancenon, J. Soto, K. Rurack, M. Spieles, E. Garcia-Breijo, L. Gil, *Inorg. Chem.*, **46**, 3123 (2007).
  41. S. Kondo, T. Kinjo, Y. Yano, *Tetrahedron Lett.*, **46**, 3183 (2005).
  42. S. A. McFarland, N. S. Finney, *J. Am. Chem. Soc.*, **123**, 1260 (2001).
  43. W. Liu, J.-H. Lu, Y. Ji, J.-L. Zuo, X.-Z. You, *Tetrahedron Lett.*, **47**, 3431 (2006).
  44. L. Prodi, F. Boletta, M. Montalti, N. Zaccheroni, P. B. Savage, J. S. Bradshaw, R. M. Izatt, *Tetrahedron Lett.*, **39**, 5451 (1998).
  45. L. Prodi, C. Bargossi, M. Montalti, N. Zaccheroni, N. Su, J. S. Bradshaw, R. M. Izatt, P. B. Savage, *J. Am. Chem. Soc.*, **122**, 6769 (2000).
  46. R. T. Bronson, M. Montalti, L. Prodi, N. Zaccheroni, R. D. Lamb, N. K. Dalley, R. M. Izatt, J. S. Bradshaw, P. B. Savage, *Tetrahedron*, **60**, 11139 (2004).
  47. R. T. Bronson, J. S. Bradshaw, P. B. Savage, S. Fuangswasdi, S. C. Lee, K. E. Krakowiak, R. M. Izatt, *J. Org. Chem.*, **66**, 4752 (2001).
  48. L. Prodi, M. Montalti, J. S. Bradshaw, R. M. Izatt, P. B. Savage, *J. Incl. Phen. Macrocyclic Chem.*, **41**, 123 (2001).
  49. H. He, M. A. Mortellaro, M. J. P. Leiner, S. T. Young, R. J. Fraatz, J. K. Tusa, *Anal. Chem.*, **75**, 549 (2003).
  50. M. B. Roy, S. Samanta, G. Chattopadhyay, S. Ghosh, *J. Lumin.*, **106**, 141 (2004).
  51. S. Samanta, P. S. Sardar, S. S. Maity, A. Pal, M. B. Roy, S. Ghosh, *J. Chem. Sci.*, **119**, 175 (2007).
  52. T. Gunnlaugsson, B. Bichell, C. Nolan, *Tetrahedron Lett.*, **43**, 4989 (2002).
  53. A. J. Pearson, W. Xiao, *J. Org. Chem.*, **68**, 5361 (2003).
  54. A. J. Pearson, W. Xiao, *J. Org. Chem.*, **68**, 5369 (2003).
  55. L. H. Jia, X. F. Guo, Y. Y. Liu, X. H. Qian, *Chin. Chem. Lett.*, **15**, 118 (2004).
  56. J. Hua, Y.-G. Wang, *Chem. Lett.*, **34**, 98 (2005).
  57. I. A. Rivero, T. Gonzalez, G. Pina-Luis, M. E. Diaz-Garcia, *J. Comb. Chem.*, **7**, 46 (2005).
  58. L. J. Charbonniere, R. F. Ziessel, C. A. Sams, A. Harriman, *Inorg. Chem.*, **42**, 3466 (2003).
  59. M. Chiba, K. Ogawa, K. Tsuge, M. Abe, H.-B. Kim, Y. Sasaki, N. Kitamura, *Chem. Lett.*, **30**, 692 (2001).
  60. H.-F. Ji, R. Dabestani, G. M. Brown, *J. Am. Chem. Soc.*, **122**, 9306 (2000).

61. S. Charles, S. Yunus, F. Dubois, E. V. Donckt, *Anal. Chim. Acta*, **440**, 37 (2001).
62. S. Yunus, S. Charles, F. Dubois, E. V. Donckt, *J. Fluoresc.*, DOI 10.1007/s10895-007-0291-0 (2007).
63. S. Encinas, K. L. Bushell, S. M. Couchman, J. C. Jeffery, M. D. Ward, L. Flamigni, F. Barigelletti, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1783 (2000).
64. J. S. Benco, H. A. Nienaber, K. Dennen, W. G. McGimpsey, *J. Photochem. Photobiol., A*, **152**, 33 (2002).
65. S. Yoon, A. Albers, A. P. Wong, C. J. Chang, *J. Am. Chem. Soc.*, **127**, 16030 (2005).
66. S. Yoon, E. W. Miller, Q. He, P. H. Do, C. J. Chang, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **46**, 6658 (2007).
67. S. Kenmoku, Y. Urano, K. Kanda, H. Kojima, K. Kikuchi, T. Nagano, *Tetrahedron*, **60**, 11067 (2004).
68. S. A. de Silva, B. Amorelli, D. C. Isidor, K. C. Loo, K. E. Crooker, Y. E. Pena, *Chem. Commun.*, 1360 (2002).
69. N. C. Lim, L. Yao, H. C. Freake, C. Brückner, *Bioorg. Med. Chem. Lett.*, **13**, 2251 (2003).
70. S. H. Mashraqui, S. Sundaram, A. C. Bhasikuttan, S. Kapoor, A. V. Sapre, *Sens. Actuators, B*, **122**, 347 (2007).
71. K. S. Kim, E. J. Jun, S. K. Kim, H. J. Choi, J. Yoo, C.-H. Lee, M. H. Hyun, J. Yoon, *Tetrahedron Lett.*, **48**, 2481 (2007).
72. A. P. de Silva, G. D. McClean, S. Pagliari, *Chem. Commun.*, 2010 (2003).
73. S. J. M. Koskela, T. M. Fyles, T. D. James, *Chem. Commun.*, 945 (2005).
74. J. H. Chang, Y. Jeong, Y. K. Shin, *Bull. Korean Chem. Soc.*, **24**, 119 (2003).
75. S. H. Kim, K. C. Song, S. Ahn, Y. S. Kang, S.-K. Chang, *Tetrahedron*, **47**, 497 (2006).
76. K.-C. Wu, Y.-S. Lin, Y.-S. Yeh, C.-Y. Chen, M. O. Ahmed, P.-T. Chou, Y.-S. Hon, *Tetrahedron*, **60**, 11861 (2004).
77. J.-S. Yang, C.-Y. Hwang, C.-C. Hsieh, S.-Y. Chiou, *J. Org. Chem.*, **69**, 719 (2004).
78. W.-S. Xia, R. H. Schmehl, C.-J. Li, *Chem. Commun.*, 695 (2000).
79. Y.-P. Yen, T.-P. Huang, *J. Chin. Chem. Soc.*, **51**, 377 (2004).
80. E. J. Shin, *Chem. Lett.*, **31**, 686 (2002).
81. W.-S. Xia, R. H. Schmehl, C.-J. Li, J. T. Mague, C.-P. Luo, D. M. Guldi, *J. Phys. Chem. B*, **106**, 833 (2002).
82. H. Sulowska, W. Wiczak, J. Młodzianowski, M. Przyborowska, T. Ossowski, *J. Photochem. Photobiol., A*, **150**, 249 (2002).
83. D. Taziaux, J.-P. Soumillion, J.-L. H. Jiwan, *J. Photochem. Photobiol., A*, **162**, 599 (2004).
84. M. Baruah, W. Qin, R. A. L. Vallee, D. Beljonne, T. Rohand, W. Dehaen, N. Boens, *Org. Lett.*, **7**, 4377 (2005).
85. A. M. Costero, S. Gil, J. Sanchis, S. Peransi, V. Sanz, J. A. G. Williams, *Tetrahedron*, **60**, 6327 (2004).
86. C.-T. Chen, W.-P. Huang, *J. Am. Chem. Soc.*, **124**, 6246 (2002).
87. K. M. Siu, L.-W. Lai, N. Zhu, C.-M. Che, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2749 (2003).
88. Q.-Z. Yang, L.-Z. Wu, H. Zhang, B. Chen, Z.-X. Wu, L.-P. Zhang, C.-H. Tung, *Inorg. Chem.*, **43**, 5195 (2004).
89. V. Bekiari, P. Judeinstein, P. Lianos, *J. Lumin.*, **104**, 13 (2003).
90. T. Hayashita, S. Taniguchi, Y. Tanamura, T. Uchida, S. Nishizawa, N. Teramae, Y. S. Jin, J. C. Lee, R. A. Bartsch, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 1003 (2000).
91. T. Gunnlaugsson, J. P. Leonard, *Chem. Commun.*, 2424 (2003).
92. C. Li, G.-L. Law, W.-T. Wong, *Org. Lett.*, **6**, 4841 (2004).
  
93. D. Citterio, J. Takeda, M. Kosugi, H. Hisamoto, S. Sasaki, H. Komatsu, K. Suzuki,

- Anal. Chem.*, **79**, 1237 (2007).
94. M.-J. Li, B. W.-K. Chu, N. Zhu, V. W.-W. Yam, *Inorg. Chem.*, **46**, 720 (2007).
  95. Y. Q. Li, J. L. Bricks, U. Resch-Genger, M. Spieles, W. Rettig, *J. Fluoresc.*, **16**, 337 (2006).
  96. O.-S. Kwon, H.-S. Kim, *Supramol. Chem.*, **19**, 277 (2007).
  97. Y. Nakahara, T. Kida, Y. Nakatsuji, M. Akashi, *J. Org. Chem.*, **69**, 4403 (2004).
  98. A. Yamauchi, T. Hayashita, A. Kato, N. Teramae, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **75**, 1527 (2002).
  99. C. Saudan, V. Balzani, M. Gorka, S.-K. Lee, M. Maestri, V. Vicinelli, F. Vogtle, *J. Am. Chem. Soc.*, **125**, 4424 (2003).
  100. J. Xie, M. Menand, S. Maisonneuve, R. Metivier, *J. Org. Chem.*, **72**, 5980 (2007).
  101. E. Н. Шепеленко, А. В. Цуканов, Ю. В. Ревинский, А. Д. Дубоносов, В. А. Брень, В. И. Минкин, *ЖОрХ*, **43**, 561 (2007).
  102. В. А. Брень, А. Д. Дубоносов, Н. И. Макарова, В. И. Минкин, Л. Л. Попова, В. П. Рыбалкин, Е. Н. Шепеленко, А. В. Цуканов, *ЖОрХ*, **38**, 145 (2002).
  103. В. И. Минкин, Т. Н. Грибанова, А. Д. Дубоносов, В. А. Брень, Р. М. Миняев, Е. Н. Шепеленко, А. В. Цуканов, *Рос. хим. журн. (ЖРХО им. Д. И. Менделеева)*, **48**, 30 (2004).
  104. *Handbook of Organic Photochemistry and Photobiology*, 2nd ed., W. M. Horspool, F. Lenci (Eds.), CRC Press, Boca Raton, FL., 2004, 137 ch.
  105. *Photochromism* (Revised Ed.), H. Dürr, H. Bouas-Laurent (Eds.), Elsevier Science B. V., Amsterdam, Neth., 2003, 1044 p.
  106. Z. Guo, G. Wang, Y. Tang, X. Song, *Liebigs Ann. Recueil*, 941 (1997).
  107. M. Takeshita, C. F. Soong, M. Irie, *Tetrahedron Lett.*, **39**, 7717 (1998).
  108. J.-P. Malval, I. Gosse, J.-P. Morand, R. Lapouyade, *J. Am. Chem. Soc.*, **124**, 904 (2002).
  109. R. M. Uda, M. Oue, K. Kimura, *J. Supramol. Chem.*, 311 (2002).
  110. R. M. Uda, M. Yokoyama, K. Kimura, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **334**, 133 (2000).
  111. M. Nakamura, T. Fujioka, H. Sakamoto, K. Kimura, *New. J. Chem.*, **26**, 554 (2002).
  112. K. Kimura, H. Sakamoto, S. Kado, R. Arakawa, M. Yokoyama, *Analyst*, **125**, 1091 (2000).
  113. H. Sakamoto, T. Yokohata, T. Yamamura, K. Kimura, *Anal. Chem.*, **74**, 2522 (2002).
  114. A. M. A. Salhin, M. Tanaka, K. Kamada, H. Ando, T. Ikeda, Y. Shibutani, S. Yajima, M. Nakamura, K. Kimura, *Eur. J. Org. Chem.*, 655 (2002).
  115. M. Tanaka, K. Kamada, K. Kimura, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **334**, 319 (2000).
  116. A. Abdullh, C. J. Roxburgh, P. G. Sammes, *Dyes and Pigm.*, **76**, 319 (2008).
  117. K. Kimura, H. Sakamoto, R. M. Uda, *Macromolecules*, **37**, 1871 (2004).
  118. O. A. Fedorova, Y. P. Strokach, S. P. Gromov, A. V. Koshkin, T. M. Valova, M. V. Alfimov, A. F. Feofanov, I. S. Alaverdian, V. A. Lokshin, A. Samat, R. Guglielmetti, R. B. Girling, J. N. Moore, R. E. Hester, *New J. Chem.*, **26**, 1137 (2002).
  119. S. A. Ahmed, M. Tanaka, H. Ando, H. Iwamoto, K. Kimura, *Tetrahedron*, **60**, 3211 (2004).
  120. O. A. Fedorova, F. Maurel, E. N. Ushakov, V. B. Nazarov, S. P. Gromov, A. V. Chebunkova, A. V. Feofanov, I. S. Alaverdian, M. V. Alfimov, F. Barigelletti, *New J. Chem.*, **27**, 1720 (2003).
  121. S. A. Ahmed, M. Tanaka, H. Ando, H. Iwamoto, K. Kimura, *Eur. J. Org. Chem.*, 2437 (2003).

122. O. A. Fedorova, Y. V. Fedorov, E. N. Andriukhina, S. P. Gromov, M. V. Alfimov, 1150

- Pure Appl. Chem.*, **75**, 1077 (2003).
123. S. P. Gromov, E. N. Ushakov, O. A. Fedorova, I. I. Baskin, A. V. Buevich, E. N. Andryukhina, M. V. Alfimov, D. Johnels, U. G. Edlund, J. K. Whitesell, M. A. Fox, *J. Org. Chem.*, **68**, 6115 (2003).
124. O. A. Fedorova, Y. V. Fedorov, A. I. Vedernikov, S. P. Gromov, O. V. Yescheuva, M. V. Alfimov, *J. Phys. Chem. A.*, **106**, 6213 (2002).
125. С. П. Громов, А. И. Ведерников, Ю. В. Федоров, О. А. Федорова, Е. Н. Андрюхина, Н. Э. Шепель, Ю. А. Стреленко, Д. Джонелс, У. Эдлунд, Дж. Салтиел, М. В. Алфимов, *Изв. АН, Сер. хим.*, 1524 (2005).
126. Y. V. Fedorov, O. Fedorova, N. Schepel, M. Alfimov, A. M. Turek, J. Saltiel, *J. Phys. Chem. A.*, **109**, 8653 (2005).
127. Ю. В. Федоров, О. А. Федорова, Н. Э. Шепель, С. П. Громов, М. В. Алфимов, Л. Г. Кузьмина, Дж. Ховард, Дж. Салтиел, *Изв. АН, Сер. хим.*, 2056 (2005).
128. Yu. Fedorov, O. Fedorova, N. Schepel, M. Alfimov, A. M. Turek, J. Saltiel, *Photochem. Photobiol.*, **82**, 1108 (2006).
129. V. A. Bren, A. D. Dubonosov, V. I. Minkin, T. N. Gribanova, V. P. Rybalkin, E. N. Shepelenko, A. V. Tsukanov, R. N. Borisenko, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **431**, 417 (2005).
130. A. D. Dubonosov, V. I. Minkin, V. A. Bren, L. L. Popova, V. P. Rybalkin, E. N. Shepelenko, N. N. Tkalina, A. V. Tsukanov, *ARKIVOC*, **13**, 12 (2003).
131. V. A. Bren, A. D. Dubonosov, V. I. Minkin, A. V. Tsukanov, T. N. Gribanova, E. N. Shepelenko, Y. V. Revinsky, V. P. Rybalkin, *J. Phys. Org. Chem.*, **20**, 917 (2007).

Южный научный центр РАН,  
Ростов-на-Дону 344090  
e-mail: aled@ipoc.rsu.ru

Поступило 19.02.2008

<sup>a</sup>Научно-исследовательский институт  
физической и органической химии  
Южного федерального университета,  
Ростов-на-Дону 344090, Россия  
e-mail: dubon@ipoc.rsu.ru