

Флуоресцентные и фотохромные хемосенсоры

В.А.Брень

Научно-исследовательский институт физической и органической химии
Ростовского государственного университета
344090 Ростов-на-Дону, просп. Стачки, 194/2, факс (863) 243–4667

Систематизированы и обобщены литературные данные за последние годы по органическим хемосенсорам.
Библиография — 165 ссылок.

Оглавление

I. Введение	1152
II. Флуоресцентные сенсоры для катионов	1153
III. Флуоресцентные хемосенсоры для анионов	1162
IV. Люминесцентные сенсоры для молекул	1164
V. Фотохромные хемосенсоры	1166
VI. Заключение	1171

I. Введение

Одной из актуальных задач химии является создание и совершенствование высокочувствительных и надежных методов определения содержания различных элементов и их соединений в окружающей среде (атмосфере, гидросфере и литосфере). Для успешного решения этой задачи необходимо проведение научных исследований, направленных на выявление наиболее селективных реакций атомов, ионов, молекул, которые позволяют оценивать качественные и количественные параметры изучаемого объекта. Поиск селективной реакции заключается в том, чтобы из серии превращений анализируемого объекта выявить то, которое приведет к наиболее удобной для исследуемого субстрата форме, обладающей специфическими физическими характеристиками.

Среди многочисленных методов анализа субстратов, основанных на их физических свойствах (атомно-абсорбционная спектроскопия, ион-селективная рМ-метрия (рМ — отрицательный логарифм концентрации ионов металла), электронный анализ микропроб, нейтронный активационный анализ и т.д.), особое место принадлежит методам электронной спектроскопии,¹ из которых наиболее чувствительным является флуоресцентный анализ.²

Органический аналитический реагент, используемый в флуоресцентном анализе, должен иметь рецептор, селективно взаимодействующий с субстратом, сигнальный фрагмент и проводник (мостик) между этими частями молекулы.³ Такая система называется хемосенсором. Если сигнальная часть хемосенсора — флуорофор, то он является флуорес-

центным. В результате взаимодействия рецептора с субстратом и передачи энергии этого взаимодействия через мостик на флуорофор происходит изменение спектрального сигнала флуорофора, что позволяет судить о природе субстрата. В процессе совершенствования хемосенсоров стало очевидным, что набор флуорофоров достаточно ограничен, в то время как типы рецепторов довольно разнообразны. Среди флуоресцентных хемосенсоров наиболее распространены ионофлуорофоры, а среди последних — реагенты на разнообразные катионы.

На рис. 1 приведена принципиальная схема действия хемосенсора для распознавания катионов.⁴ Рецептор у такого хемосенсора является донором электронов (D), а флуорофор — акцептором.^{5,6}

При возбуждении флуорофора электрон с высшей занятой молекулярной орбитали (ВЗМО) переходит на низшую свободную молекулярную орбиталь (НСМО); это позволяет осуществиться электронному переходу с ВЗМО донора-рецептора на ВЗМО акцептора-флуорофора, что вызывает тушение флуоресценции последнего. Такое явление получило название PET-эффекта (Photoinduced Electron Transfer).⁷

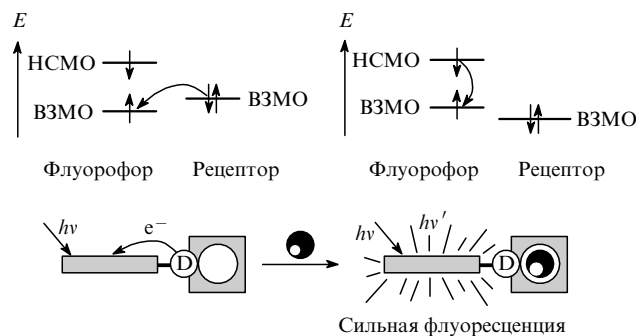


Рис. 1. Принципиальная схема PET-сенсора для распознавания катионов.⁴

В.А.Брень. Доктор химических наук, профессор, заместитель директора по научной работе НИИ физической и органической химии РГУ. Телефон (863) 243–4777, e-mail: bren@ipoc.rsu.ru
Область научных интересов: таутомерия, фотохромизм, органические хемосенсоры.

Дата поступления 12 марта 2001 г.

После присоединения катиона (на рис. 1 обозначен шариком) к рецептору уровень энергии его ВЗМО становится ниже уровня ВЗМО флуорофора, РЕТ-эффект не реализуется и сенсор начинает флуоресцировать.

Большинство флуоресцентных сенсоров действует по этой схеме, однако в случае катионов переходных металлов возможен другой РЕТ-механизм, при котором электронный перенос направлен с флуорофора на связанный ион металла.⁸

Если флуорофор сенсора содержит помимо электроноакцепторной части еще электронодонорный фрагмент, то дополнительно возникает так называемый РСТ-эффект (Photoinduced Charge Transfer) вследствие взаимодействия одноименных или разноименных полюсов флуорофора и рецептора. Он проявляется в bathochromном или гипсоchromном сдвиге полос поглощения и испускания спектра и в изменении характеристик экстинкции.⁴

Разгорание или тушение флуоресценции сенсоров может проявляться при возникновении эксиплексов[†] или эксимеров[‡] под воздействием комплексообразования рецептора с субстратом.⁴

Среди оптических хемосенсоров флуоресцентные сенсоры имеют ряд преимуществ. Флуоресцентный метод очень чувствителен (в отдельных случаях удается детектировать несколько молекул исследуемого объекта). Эти эксперименты недороги, просты в исполнении, метод обладает высоким разрешением по волновой и временной шкалам измерения. Более того, спектры люминесценции тонко реагируют не только на структурные изменения молекул сенсора и субстрата, но и на внешние условия.^{6, 9–12}

Таким образом, флуоресцентный метод позволяет решать как чисто аналитические задачи, так и управлять хемосенсорными процессами.

Введя понятие «переключаемые сенсоры», Фабрици и Погги¹⁰ выделили те системы, которые могут быть приведены в действие или заблокированы путем изменения рН или концентрации ионов металла в окружающей среде, приложения внешнего окислительно-восстановительного потенциала и др.

В основе оригинального способа фотопереключения лежит явление фотохромизма. Если сенсору отвечает одно из состояний бистабильного фотохромного соединения, то при помощи фотореакции можно обратимо привести в действие или, наоборот, заблокировать сенсорную функцию.

В настоящем обзоре систематизированы и обобщены последние достижения в области создания органических хемосенсорных систем. Основной материал посвящен рассмотрению флуоресцентных сенсоров.

II. Флуоресцентные сенсоры для катионов

По классификации де Силва^{11, 13} флуоресцентные сенсоры для катионов металлов могут быть представлены четырьмя типами.

1. Органические молекулы, излучающие с помощью иона металла.

2. Металлоорганические комплексы, в которых излучает металл, входящий в состав комплекса.

[†] Эксиплекс — возбужденный молекулярный комплекс. Он образуется при ассоциации двух молекул (одинаковых или разных), одна из которых находится в основном состоянии, а другая — в возбужденном.

[‡] Эксимер (частный случай эксиплекса) — возбужденный димер, образованный из двух одинаковых молекул, одна из которых находится в возбужденном, а другая — в основном состоянии.

3. Металлоорганические комплексы, излучающие под действием другого иона металла.

4. Комплекс из двух органических веществ, излучающий в присутствии органического «гостя».

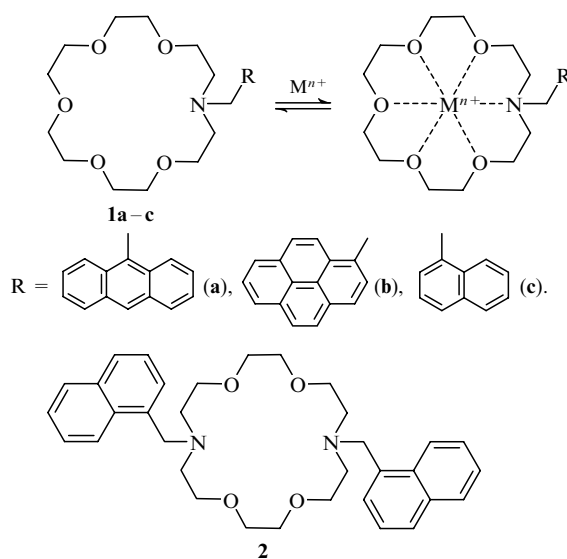
И хотя такая классификация сенсоров является достаточно универсальной, тем не менее в последнее время возникла необходимость в ее расширении и конкретизации, что связано с появлением большого числа новых работ в области хемосенсоров. Появились обстоятельные обзорные статьи, классифицирующие хемосенсоры по типу взаимодействия между координационной, люминесцентной и проводящей частями системы,^{14, 15} а также обзоры, посвященные основам конструирования ионофлуорофоров для общего анализа катионов,⁴ ионов переходных металлов,¹⁶ анионных субстратов^{17, 18} и др.

В настоящем обзоре сделана попытка отразить роль рецептора как наиболее функциональной части молекулы хемосенсора и показать сенсорные возможности различных реакционных серий соединений, содержащих одинаковые молекулярные рецепторы.

1. Азакраун-эфиры

Хемосенсоры, в которых рецепторами являются краун-эфиры, — наиболее распространенный тип сенсоров для катионов различных металлов. Для повышения эффективности краун-эфирного рецептора в цикл обычно дополнительно вводят активные комплексообразователи — атомы азота.

Наиболее простым азакраун-эфирным сенсором, проявляющим РЕТ-эффект, является соединение **1a**.¹⁹



При координации, например иона K^+ , квантовый выход флуоресценции соединения **1a** в растворах метанола возрастает с 0.003 до 0.14. Наличие большого числа метиленовых звеньев (более трех) между атомом азота азакраун-эфира и ароматическим заместителем, т.е. между рецептором и флуорофором, приводит к резкому гашению РЕТ-эффекта.²⁰

Аза(диаза)-18-краун-6-эфиры, связанные с флуорофорами (поликонденсированными ароматическими углеводородами) через *N*-метиленовый мостик, **1b, c** и **2**, были использованы для распознавания одно- и двухвалентных ионов металлов.^{15, 21} Природа растворителя и тип аниона анализируемой соли могут значительно влиять на характер координации и, следовательно, на реализацию РЕТ-эффекта.^{22, 23}

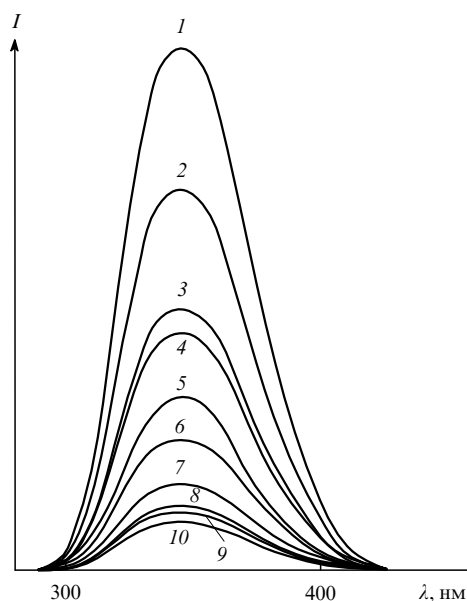


Рис. 2. Спектры флуоресценции соединения **1c** и его комплексов с различными ионами металлов в метаноле.¹⁵
 1 — комплекс с Ba^{2+} ; 2 — комплекс с Ca^{2+} ; 3 — комплекс с Zn^{2+} ; 4 — комплекс с NH_4^+ ; 5 — комплекс с Mg^{2+} ; 6 — соединение **1c**; 7 — комплекс с Li^+ ; 8 — комплекс с Na^+ ; 9 — комплекс с Cs^+ или Rb^+ ; 10 — комплекс с K^+ .

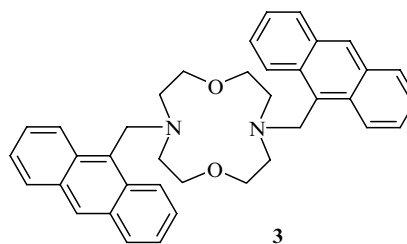
Примером может служить взаимодействие сенсора **1c** с тиоцианатами одно- и двухвалентных металлов, спектральная картина которого представлена на рис. 2.¹⁵ Стандартный РЕТ-эффект с разгоранием люминесценции проявляют двухвалентные ионы и катионы аммония. Напротив, одновалентные катионы при координации вызывают гашение люминесценции. Эта аномалия объясняется наличием специфической координации одновалентных катионов с азакраун-эфиром и с тиоцианат-анионом, которая обеспечивает дополнительный перенос электронной плотности от аниона на нафталиновый хромофор.¹⁵

С помощью электронных спектров, спектров ЯМР ^1H и ^{13}C , а также РСА выявлено влияние РЕТ-эффекта на физические характеристики комплексообразования нескольких серий сенсоров. Так, в производных диазакраун-эфиров с двумя, тремя или четырьмя атомами кислорода в цикле и с двумя флуоресцентными заместителями происходит разгорание флуоресценции в присутствии самых разнообразных катионов-«гостей». Это объясняется двумя причинами.

1. Тушением флуоресценции в молекулах самого хемосенсора вследствие внутримолекулярного электронного переноса между двумя флуоресцентными «подвесками» и двумя кольцевыми атомами азота. В результате этого координация катиона краун-эфиром приводит к усилению эмиссии света.

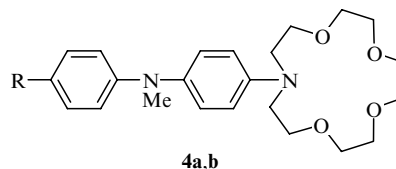
2. Совпадением стерических параметров рецептора и субстрата и подходящей скоростью обмена катионом между свободным лигандом и комплексом в основном состоянии.

Найдено,¹⁵ что ионы Zn^{2+} , координируясь с обоими атомами азота цикла, селективно усиливают люминесценцию производного диаза-12-краун-4-эфира **3** в 182 раза.



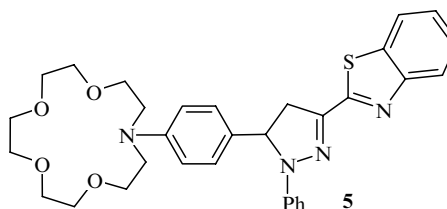
Показано,¹⁵ что диаза-18-краун-6, имеющий два 1-пиренильных заместителя, может быть применен в качестве флуоресцентного сенсора для ионов щелочных металлов.

Ионофлуорофоры **4a,b** хорошо подходят для количественного определения ионов Ca^{2+} в растворах по изменениям, наблюдаемым в спектрах люминесценции при комплексообразовании,²⁴ однако их действие различно. Так, комплекс $\text{Ca}^{2+} \cdot \text{4a}$ обладает интенсивной полосой флуоресценции, в отличие от слабой длинноволновой эмиссии комплекса $\text{Ca}^{2+} \cdot \text{4b}$.

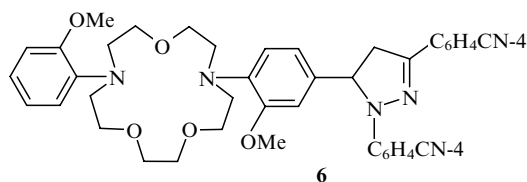


R = H (**a**), NMe_2 (**b**).

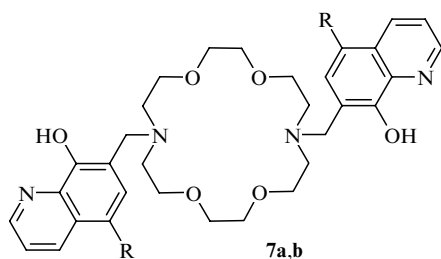
N-Арильный рецептор азакраун-эфирного сенсора **5** с пониженной основностью атома азота краун-цикла характеризуется сильным (в 28 раз) разгоранием люминесценции при взаимодействии с ионом Ca^{2+} в ацетонитриле,²⁵ при этом время жизни флуоресценции увеличивается с 0.28 до 3.6 нс.



Координационную сферу краун-эфиров можно расширить введением заместителей, содержащих дополнительные доноры. Так, сенсор **6** является хорошим флуоресцентным реагентом на более «мягкие» ионы натрия¹³ за счет участия в координации электронных пар *o*-метоксигрупп.



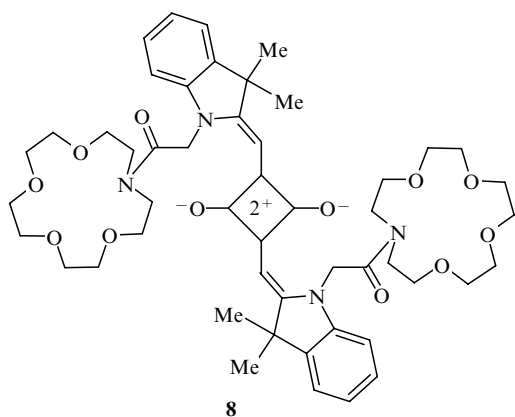
Дополнительные координационные узлы имеет также соединение **7a** — высокоселективный люминесцентный сенсор на ионы магния, эффективный в растворах с $\text{pH} > 6$.²⁶



R = Cl (**a**), NO₂ (**b**).

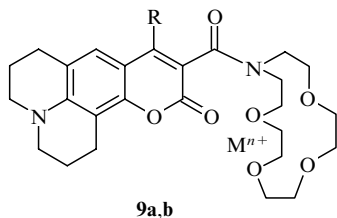
Аналогичный ион-селективный хемосенсорный лиганд **7b** проявляет высокую чувствительность и сродство к ионам Hg²⁺ в широком диапазоне pH.²⁷

Другим путем повышения эффективности сенсоров является введение в их состав цвиттер-ионных фрагментов. Так, избыточная электронная плотность на атомах кислорода центрального цвиттер-ионного фрагмента люминесцентного сенсора **8** обеспечивает его высокую эффективность по отношению к ионам лития в системе ацетонитрил–метиленхлорид.²⁸



8

Аналогичным образом эффективность хемосенсоров **9a,b** по отношению к ионам двухвалентных металлов (Ca²⁺, Mg²⁺, Ni²⁺, Zn²⁺, Cu²⁺) объясняется наличием у флуорофора хинолизинового и кумаринового ядер.^{29, 30} Показано,³⁰ что в соединениях **9a,b** происходит перенос заряда с атома азота хинолизиновой части молекулы на карбонильную группу кумаринового фрагмента. В этих молекулах действует мощный РСТ-эффект, и электронные спектры претерпевают bathochromный сдвиг.³⁰

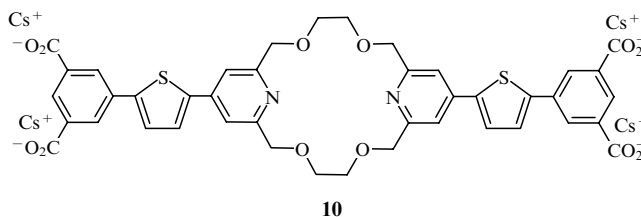


9a,b

R = H (**a**), CF₃ (**b**).

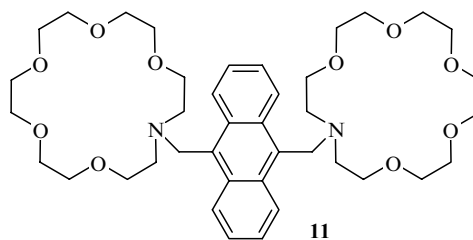
Еще одним способом создания специфических хемосенсоров является введение в уже известные сенсоры дополнительных функциональных групп, изменяющих их свойства. Так, введение в дипиридинокраун-эфир тиофеновых производных (в качестве флуорофоров), содержащих карбоксильные группы, обеспечивает водорастворимость образующейся цезиевой соли тетракарбоновой кислоты **10**, что очень важно для практического использования. Сам флуоресцентный сенсор отличается высокой селективностью к ионам

калия, поскольку объемные катионы цезия, находящиеся в растворе, не конкурируют с ионами калия за координацию полостью этого дипиридинокраун-эфира.³¹



10

Модификация соединения **1a** за счет добавления еще одного фрагмента азакраун-эфира приводит к сенсору **11**, способному распознавать дикатионы. Так, аммониевые группы, находящиеся при α- и ω-атомах углерода алкильной цепи субстрата, значительно усиливают флуоресценцию сенсора **11**, внедряясь, вероятно, в оба фрагмента краун-эфира.³²

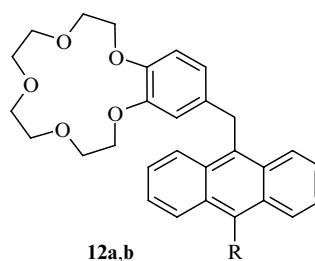


11

Характерным свойством азакраун-эфиров является достаточно высокая основность атома азота. С одной стороны, благодаря высокой основности атома азота повышается эффективность хемосенсора и обеспечивается стабильный РЕТ-эффект; с другой стороны, в кислых растворах происходит нежелательное протонирование. Этого недостатка лишены краун-эфирные лиганды.

2. Краун-эфиры

Бензокраун-эфир **12a** был одним из первых предложен в качестве сенсора на ион натрия и в качестве модели, использующей РЕТ-эффект. При его координации катионом натрия в соответствующих растворителях происходит разгорание люминесценции.^{33, 34}



12a,b

R = CN (**a**), CH₂N(CH₂CH₂O) (**b**).

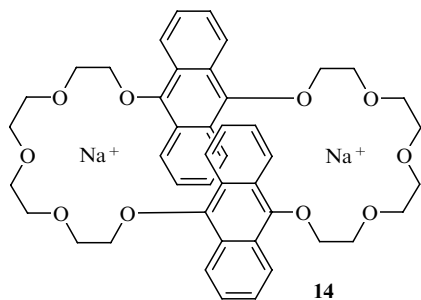
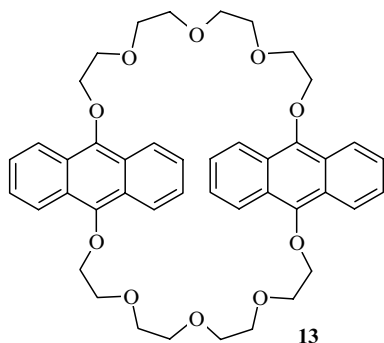
Соединение **12b** представляет собой так называемый «включаемый» флуоресцентный сенсор, который функционирует в кислой среде, когда на первой стадии протонируется морфолиновый электронодонорный заместитель.³⁵

На основе бензокраун-эфиров синтезированы и исследованы другие флуоресцентные индикаторы на ионы Na⁺ и K⁺ (см.³⁶).

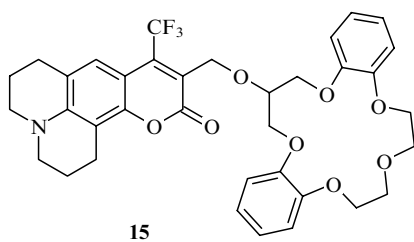
1,8-Антрацено-18-краун-5 является люминесцентным сенсором на ионы щелочных и щелочноземельных метал-

лов.³⁷ С помощью флуорометрического титрования определены величины констант устойчивости его комплексов и их зависимость от параметров катионов.

Бис(9,10-антрацендиил)коронанд **13** является сенсором на ионы Na^+ и K^+ . Показано,^{38,39} что при постепенном добавлении перхлората натрия в метанольный или ацетонитрильный раствор соединения **13** образуется устойчивый эксимерный комплекс **14** состава 1:2, что и является причиной разгорания соответствующей люминесценции. Ионы K^+ образуют комплекс состава 1:1.



При сочетании кумаринового флуорофора с бензокраун-рецепторами получают эффективные хемосенсоры. Так, в сенсоре **15** сильная поляризация заместителя в возбужденном состоянии обеспечивает дополнительную координацию ионов щелочных и щелочноземельных металлов с карбонильной группой кумаринового фрагмента.



Этот эффект проявляется в спектрах люминесценции bathochromным сдвигом полос (рис. 3);⁴ наибольшее гашение наблюдается в присутствии иона Ca^{2+} . Селективность сенсора **15** по отношению Ca^{2+} очень высокая: отношение констант устойчивости комплексов $k(\text{Ca}^{2+}):k(\text{Mg}^{2+}) = 12500$, а $k(\text{Na}^+):k(\text{K}^+) = 16$.

Существует еще несколько сенсоров, содержащих кумариновый фрагмент. Так, замещенные в положении 4 бензо- α -пиронбензо-12-краун-4, -15-краун-5 и -18-краун-6 в ацетонитриле представляют собой люминесцентные сенсоры на ионы Li^+ , Na^+ , K^+ и Mg^{2+} (см.^{40,41}). Для этих сенсоров была проведена оценка влияния размера макроцикла на степень тушения флуоресценции в процессе образования комплексов состава 1:1.⁴²

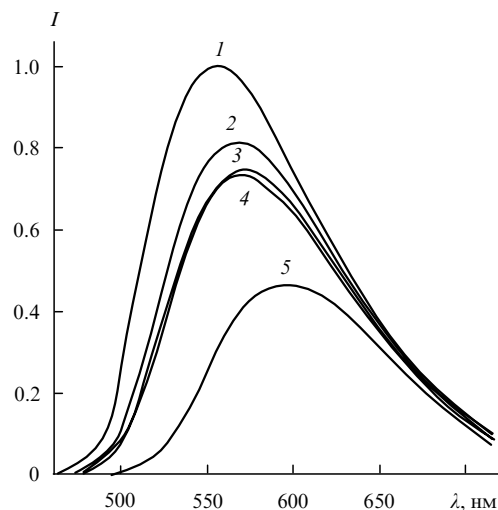
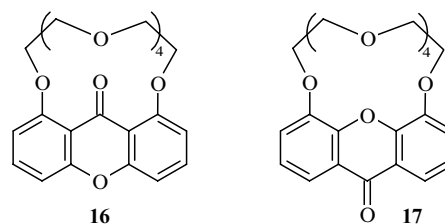


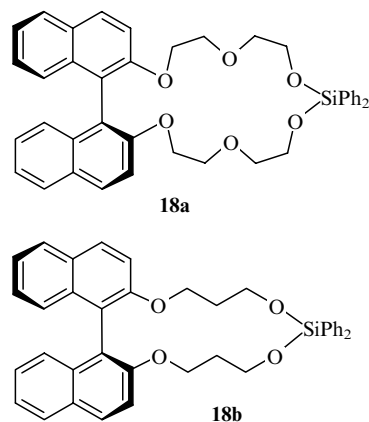
Рис. 3. Спектры флуоресценции соединения **15** и его комплексов с ионами металлов в ацетонитриле.⁴

I — лиганд; 2 — комплекс с K^+ ; 3 — комплекс с Na^+ ; 4 — комплекс с Li^+ ; 5 — комплекс с Ca^{2+} .

Краун-эфиры **16** и **17**, содержащие дигидроксиксантоновый фрагмент, обладают разными свойствами: соединение **16** проявляет хорошее сродство к ионам бария, а полость соединения **17** селективно удерживает ионы калия. В первом случае при увеличении концентрации ионов люминесценция разгорается, во втором — гасится.⁴³

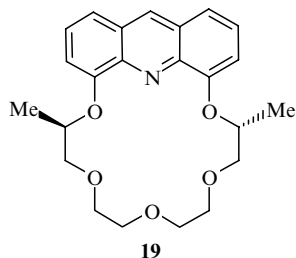


Синтезированы⁴⁴ оригинальные флуоресцентные сенсоры — оптически активные силakraун-эфиры **18a,b**. Соединение **18a** селективно реагирует на ионы лития и виологенбромид, а соединение **18b** образует с последним ротаксаноподобные структуры.

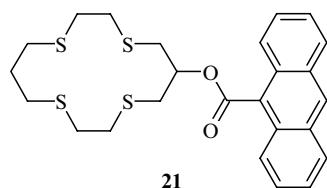
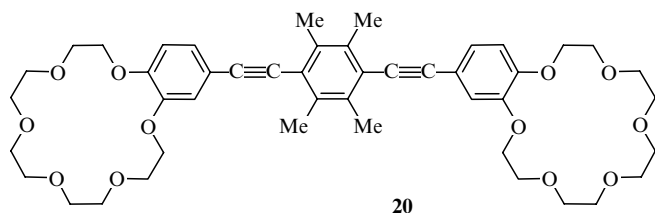


Энантиомерно чистый хиральный лиганд — акридинодиметил-18-краун-6 (**19**) — обнаруживает высокую энантиоселективность, образуя люминесцентные комплексы с хиральными органическими аммониевыми ионами в ацето-

нитриле.⁴⁵ Авторы этого исследования аргументированно высказываются о возможности создания ряда эффективных энантиоселективных хемосенсоров для хиральных субстратов.



В работе⁴⁶ описан синтез и обсуждены фотохимические свойства люминесцентного сенсора **20**, содержащего в качестве хромофора 1,4-ди(фенилэтинил)тетраметилбензол, а в качестве рецепторов — 18-краун-6. Люминесценция хромофора существенно гасится только ионами лантанидов с большими ионными радиусами и имеющими $f-f$ -переходы (Ce^{3+} , Pr^{3+} , Nd^{3+}). Ионы щелочных, щелочноземельных металлов и лантанидов с меньшими радиусами не оказывают заметного влияния на спектры испускания этого сенсора.

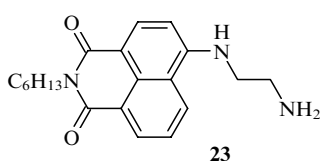
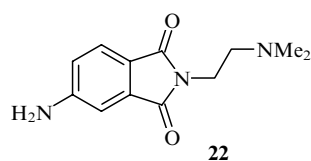


Тиакраун-эфир **21** селективен к ионам Cu^{2+} . Примечательно, что в данном комплексе действует «обратный» РЕТ-эффект и гашение флуоресценции происходит вследствие переноса электронной плотности с антраценового заместителя на катион меди, обладающий сильными окислительными свойствами.⁴⁷

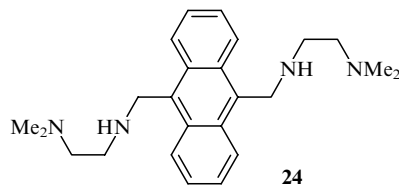
Таким образом, краун-эфиры в зависимости от размера и конфигурации цикла проявляют селективность по отношению к ионам щелочных, щелочноземельных или редкоземельных элементов.

3. Сенсоры с полиаминными рецепторами

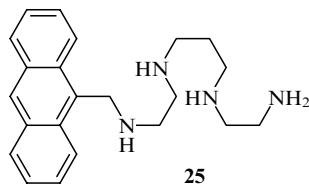
Уже достаточно простое диаминопроизводное **22** может образовывать металлокомплексы с ионами Cr^{3+} , Fe^{3+} , Co^{2+} , Ni^{2+} и Cu^{2+} , проявляя РЕТ-эффект и свойства хемосенсора с 30-кратным разгоранием флуоресценции.⁴⁸ Аналогично, но с большей селективностью по отношению к ионам меди, действует сенсор **23**.⁴⁹



Первым примером хемосенсора с короткой полиалкиламинной цепью, хелатирующей ионы переходных металлов, явилось производное антрацена **24**.⁵⁰ Очень слабая вследствие РЕТ-процесса флуоресценция лиганда становится в 1000 раз интенсивнее при добавлении хлорида цинка в ацетонитриле.

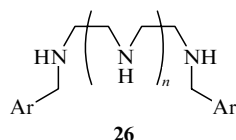


Действие хемосенсоров типа **25** зависит от природы катионов субстрата и кислотности растворов. Координация ионов Cu^{2+} и Ni^{2+} с соединением **25** не приводит к интенсивному светоиспусканию в слабых и нейтральных растворах ($pH > 4$), когда аминогруппы не протонированы и действует РЕТ-эффект. Это связано с дезактивацией возбужденного состояния через уровни металлоцентра.



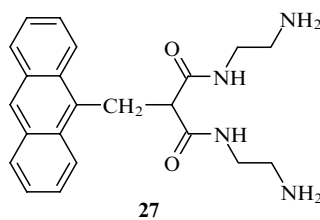
Напротив, комплекс соединения **25** с катионом Zn^{2+} люминесцирует сильно, что объясняется d^{10} -конфигурацией иона Zn^{2+} и увеличением окислительного потенциала аминов.⁵¹

Синтезирована и исследована большая серия открытоцепных и циклических N -моно- и N,N -диарилполиалкиламинов.⁵² Соединения **26** являются хемосенсорами для протонов и ионов переходных металлов: Co^{2+} , Ni^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} . Протонирование или координация катионов вызывают соответствующее изменение флуоресценции. Сенсоры **26**, в которых Ar — терминальные антраценовые заместители, могут образовывать эксимеры.



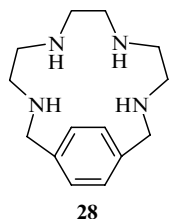
$n = 0-4$.

Лиганды, содержащие аминоэтиламинные фрагменты (например, соединение **27**), хорошо распознают катионы Ni^{2+} и Cu^{2+} . Считают, что при фотовозбуждении осуществляется электронный перенос с ионов металлов на лиганд.⁵³



Изучены флуоресцентные комплексы состава ML_2^{2+} (L — 6-(9-флуоренил)-1,4,8,11-тетраазаундекан-5,7-дион, M — двухвалентные ионы меди, никеля и кобальта) в неводной и водной средах.⁵⁴

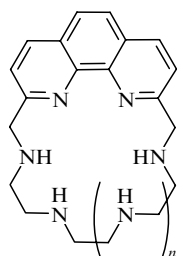
Оказалось, что полиамины с открытыми цепями являются более эффективными сенсорами, чем циклические полиазациклофаны типа **28**.⁵²



28

В молекуле соединения **28** полиаминная цепь располагается аркой над плоскостью бензольного кольца и испытывает напряжение. В результате координация одновременно обоих бензильных атомов азота одним ионом металла становится невозможной. При этом в комплексе остается возможность для проявления РЕТ-эффекта.

Ситуация изменяется при увеличении размеров цикла и введении дополнительных нуклеофильных центров. Так, макроциклические лиганды **29a,b**, включающие в рецепторный цикл фрагмент 1,10-фенантролина, являются хемосенсорами для катионов водорода и цинка.⁵²

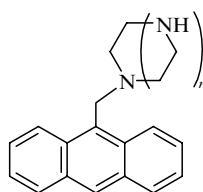


29a,b

$n = 1$ (a), 2 (b).

Соединение **29a** образует с цинком только моноядерный комплекс, а соединения **29b** — как моно-, так и двухядерный. Таким образом, спектры флуоресценции зависят от степени протонирования и комплексообразования.

На основе антрацензамещенных полиазакраун-эфиров **30** получены достаточно эффективные хемосенсоры на ионы Zn^{2+} , Cd^{2+} и Hg^{2+} (см.⁵⁵).



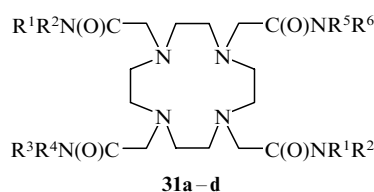
30a-e

$n = 1$ (a), 2 (b), 3 (c), 4 (d), 5 (e).

Люминесценция соединений **30c,e** зависит от pH среды и резко возрастает при комплексообразовании с ионами Zn^{2+} или Cd^{2+} в воде. Ионы Hg^{2+} , напротив, гасят остаточную флуоресценцию соединений **30a-e**.

Исследованы флуоресцентные свойства макроциклических лигандов **31a-d** (в воде и ацетонитриле), включающих в качестве флуорофоров *N*-(β -нафтилметил)амидные группы. Все лиганды **31** проявляют типичную флуоресценцию нафталинового хромофора ($\lambda_{\text{max}} = 337$ нм), уменьшенную, однако, вследствие РЕТ-эффекта. В спектрах испускания соединений **31b-d** обнаруживаются дополнительные широкие полосы,

типичные для нафталинового эксимера ($\lambda_{\text{max}} = 397-401$ нм). Лиганды проявляют различные люминесцентные свойства в присутствии ионов-тушителей (Pb^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Eu^{2+}) и ионов, вызывающих разгорание люминесценции (Zn^{2+} , Cd^{2+}).⁵⁶



31a-d

$\text{R}^1 = \text{R}^3 = \text{R}^5 = \text{H}$, $\text{R}^2 = \text{R}^4 = \text{Me}$, $\text{R}^6 = 2\text{-CH}_2\text{C}_{10}\text{H}_7$ (a);

$\text{R}^1 = \text{R}^3 = \text{R}^5 = \text{H}$, $\text{R}^2 = \text{R}^4 = \text{R}^6 = 2\text{-CH}_2\text{C}_{10}\text{H}_7$ (b);

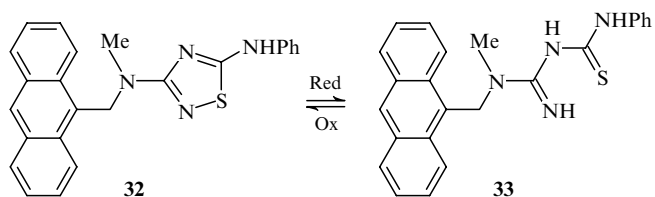
$\text{R}^1 = \text{R}^3 = \text{H}$, $\text{R}^2 = \text{R}^4 = \text{Me}$, $\text{R}^5 = \text{R}^6 = 2\text{-CH}_2\text{C}_{10}\text{H}_7$ (c);

$\text{R}^1 = \text{H}$, $\text{R}^2 = \text{Me}$, $\text{R}^3 = \text{R}^4 = \text{R}^5 = \text{R}^6 = 2\text{-CH}_2\text{C}_{10}\text{H}_7$ (d).

При координации лиганда **31a** с ионами цинка и кадмия интенсивность излучения возрастает вдвое; добавление солей Pb^{2+} гасит флуоресценцию на 25% (эффект тяжелого атома), а Cu^{2+} — на 95%. В комплексе $\text{Tb}^{3+} \cdot \text{31a}$ преобладают быстрые дезактивационные процессы, затрудняющие спектральные исследования. При добавлении ионов Cd^{2+} интенсивность коротковолнового излучения протонированного сенсора **31b** в ацетонитриле возрастает, а полоса эксимера быстро исчезает. Так же гасят эксимерную эмиссию ионы Pb^{2+} . Это происходит из-за невозможности образования нафтильных эксимеров в комплексах вследствие пространственных препятствий. Для лиганда **31c** комплексообразование с ионами металлов (Zn^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Eu^{3+}) происходит быстро даже в водных растворах. Его поведение в присутствии ионов различной природы похоже на поведение соединения **31a**. Координация ионами металлов более пространственно перегруженного соединения **31d** затруднена. Ионы Zn^{2+} и Cd^{2+} оказывают очень слабое воздействие как на суммарную интенсивность флуоресценции лиганда **31d**, так и на соотношение эмиссии мономера и эксимера. В то же время ионы Pb^{2+} , Ni^{2+} и Cu^{2+} уменьшают общую эмиссию (на 36, 37 и 86% соответственно), эффективно влияя на полосу эксимера.

С использованием различных физических методов исследована возможность определения катионов меди, никеля, цинка, кадмия, ртути и свинца с помощью серии полиаза- и оксаазациклоалканов (14–18 звеньев), содержащих по периферии антриметилные флуорофоры. Найдено, что все изученные металлы образуют стабильные комплексы с этими лигандами в средах диоксан–вода и ТГФ–вода.⁵⁷ Ионы меди(II) селективно гасят флуоресценцию сенсоров в нейтральной и кислой средах; интенсивность люминесценции 1,4,10-триокса-7,13-диазациклопентадеканового лиганда селективно возрастает в присутствии ионов ртути(II) в основной среде.

Оригинальные флуоресцентные хемосенсоры **32** и **33** на ионы тяжелых металлов предложены в работе⁵⁸. Поскольку переход от восстановленной формы **33** к окисленной форме **32** происходит очень легко, эти соединения можно рассматривать как два компонента переключаемой редокс-системы.



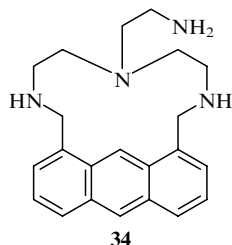
Окисленная форма **32** связывает ионы ртути с 44-кратным усилением флуоресценции, а карбамимидоилтиомочевинный фрагмент молекулы **33** реагирует на ионы кадмия с увеличением интенсивности флуоресценции в 6 раз.

Рассмотренные выше флуоресцентные хемосенсоры с моноциклическими или открытоцепными рецепторами, содержащие нуклеофильные атомы O, N, S, представляют в большинстве своем системы, структуры и электронные свойства которых меняются под влиянием субстрата (в основном катионов). Азотсодержащие поданды и циклы проявляют сенсорные свойства исключительно по отношению к ионам водорода и переходных металлов. Введение рецепторных атомов кислорода позволяет расширить набор анализируемых катионов (щелочные, щелочно-земельные металлы, редкоземельные элементы, ионы аммония) и повысить селективность. Избирательность и чувствительность хемосенсоров возрастают с переходом от молекул с двумерной структурой к трехмерным системам, осуществляющим координацию частиц субстрата по принципу «хозяин–гость» с помощью молекулярных полостей определенного размера.

4. Тетрааминоалкильные трехмерные сенсоры

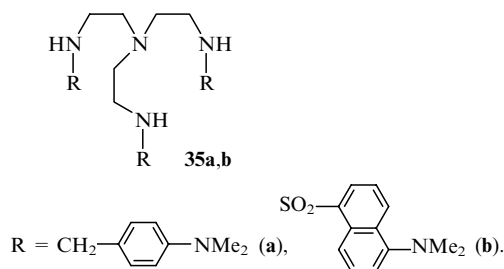
Ряд хемосенсоров плоскостной конфигурации содержит функциональные заместители, фиксирующие катион или другой субстрат вне плоскости. В качестве примера можно отметить наличие дополнительных комплексообразующих центров, расположенных вне плоскости основной координации в молекулах **6–9a,b**, **15**, **31a–d**. Часто роль вершины в сложном молекулярном каркасе, образующем полость, играет третичный атом азота с конфигурацией пирамиды.

Так, селективным сенсором на ионы Cu^{2+} и Hg^{2+} является соединение **34**, содержащее четыре атома азота. В нейтральной среде оно гасит флуоресценцию вследствие образования хелатов с катионами меди (18-кратное) или ртути (четырекратное).⁵⁹

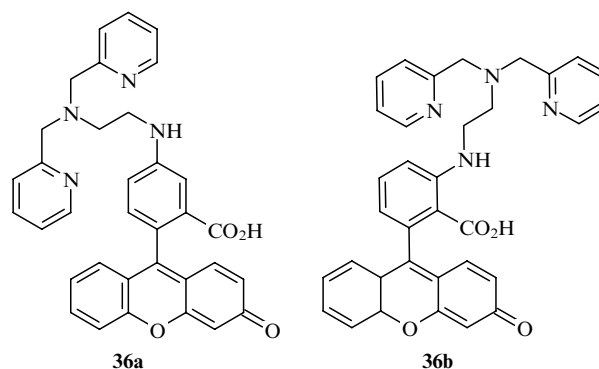


Сенсор **35a** с *n*-*N,N*-диметиламинобензильными флуорофорами имеет полосу испускания $\lambda = 360$ нм.⁶⁰ Флуоресценция сенсора **35a** в растворе в присутствии ионов Cu^{2+} достигает максимума при pH 3.8 (протонированная форма), а затем по мере повышения pH и замещения протонов ионами меди прогрессивно гасится и исчезает при pH 5.5. Таким образом, система **35a**– Cu^{2+} относится к эффективным переключаемым и зависящим от pH сенсорам.

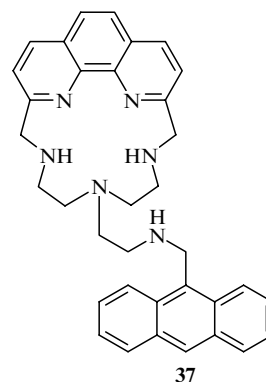
Флуоресценция соединения **35b**, содержащего в качестве хромофоров 5-диметиламинафталинсульфонильные (дансильные) заместители, не зависит от pH среды в интервале от 3 до 11 единиц pH. Однако комплексообразование с ионами Cu^{2+} , Co^{2+} , Zn^{2+} и Cd^{2+} при pH 9.5 сильно влияет на люминесцентное излучение, причем катионы Cu^{2+} и Co^{2+} вызывают гашение, а катионы Zn^{2+} и Cd^{2+} — разгорание люминесценции. При значениях pH 6 комплекс образуется только с ионами Cu^{2+} , что делает соединение **35b** высоко-селективным сенсором на ионы меди в физиологических условиях.⁶¹



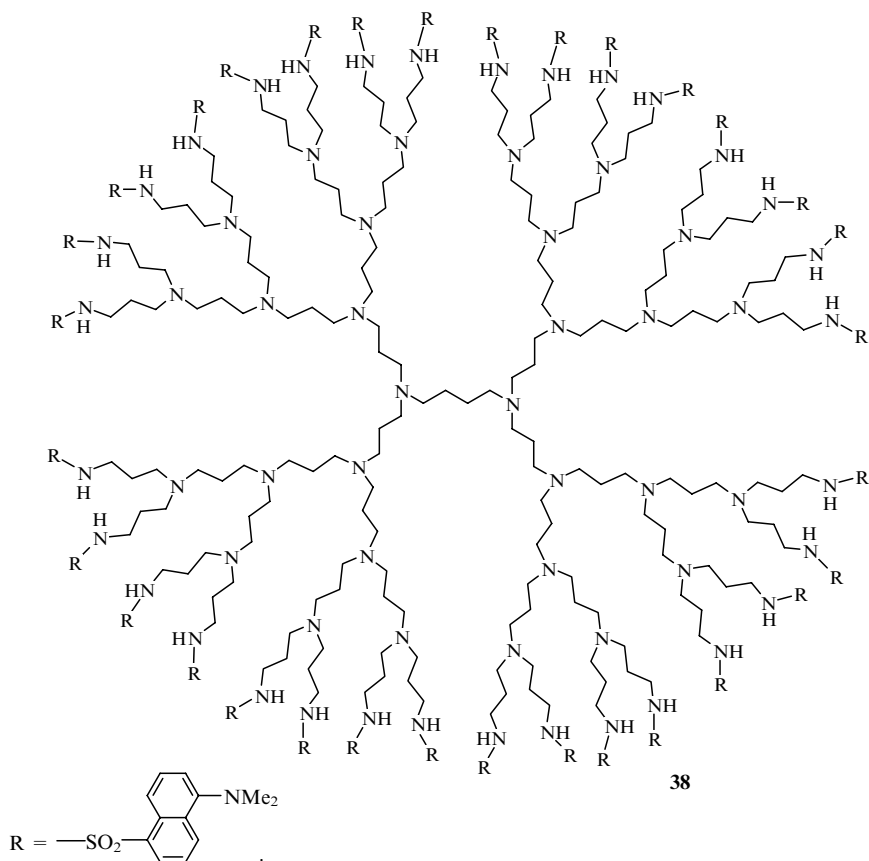
У некоторых сенсоров часть атомов азота может входить в состав гетероциклов, как, например, у сенсора **36a**, обладающего высокой избирательностью к ионам цинка и пригодного для анализа биологических объектов. Высокую селективность по отношению к ионам Zn^{2+} проявляет также его изомер **36b**, в котором полиаминный заместитель находится в положении 6 бензольного кольца. Флуоресценция исходных соединений мало зависит от кислотности среды и при pH 7.5 практически отсутствует. Однако при добавлении ионов цинка флуоресценция соединения **36a** усиливается в 17 раз, а 6-замещенного изомера **36b** — в 51 раз.⁶²



Флуоресценция сенсора **37** гасится в результате PET-эффекта. При соответствующих значениях pH и концентрации координирующих ионов Zn^{2+} происходят обратимые процессы возникновения (распада) эксиплекса в результате сближения (отдаления) фенантролиновой и антраценовой частей молекулы. Это позволило авторам работы⁶³ классифицировать данную систему как «молекулярную машину», управляемую действием pH и света.



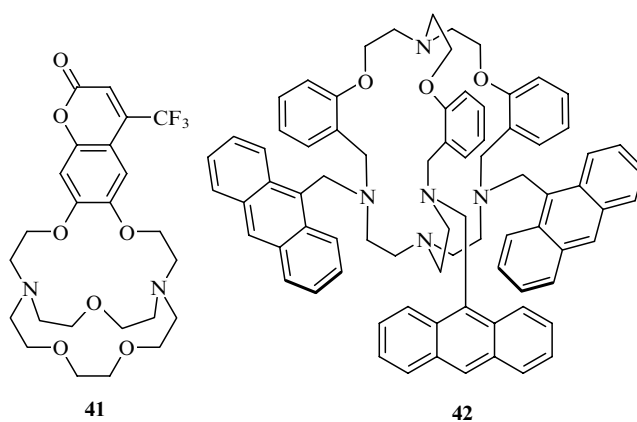
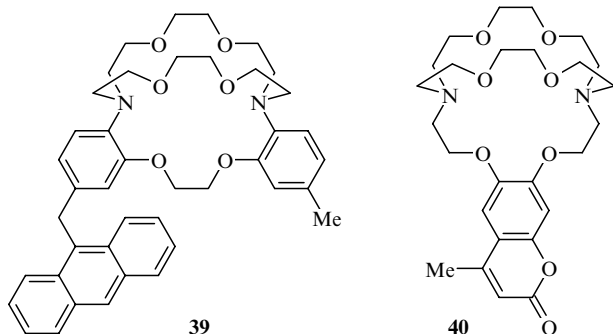
В качестве люминесцентного сенсора на катионы кобальта(II) использовали полимерные композиции (дендримеры) на основе полипропиленамина, связанного с дансильными остатками (например, соединение **38**).^{64,65}



Аминные фрагменты создают полиячеистую внутреннюю полость, координирующую катионы. Образование комплекса с ионами Co^{2+} не влияет на спектры поглощения, но сильно гасит излучение периферийных флуорофоров, причем одна ячейка дендримера обратимо координирует один катион. Ионы цинка не влияют на свойства дендримеров, а в присутствии катионов Cu^{2+} макромолекула подвергается необратимым изменениям.

5. Криптанды

Надстраивание азкараун-эфиров внеплоскостным мостиком дает криптанты — сенсоры с повышенной рецепторной способностью.⁶⁶ Так, в молекулах криптантов **39–41** проявляется РЕТ-эффект. Размеры полостей в них обуславливают селективность: параметры рецепторов соединений **39**, **40** соответствуют диаметру иона K^+ (см.⁶⁷), а полость соединения **41** подходит для координации катиона натрия.⁶⁸



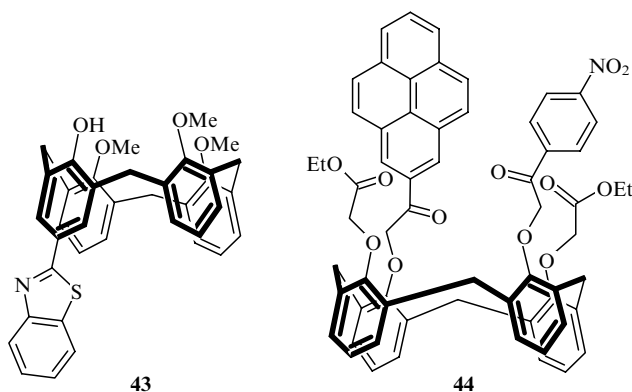
Для определения ионов переходных металлов предложено использовать сенсорные криптанты типа **42**, образующие аддукты состава 1:1 с катионами Mn^{2+} , Fe^{3+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Pb^{2+} в ТГФ, при этом флуоресценция сенсора резко возрастает.⁶⁹ Среди перечисленных катионов максимальным эффектом обладает ион Zn^{2+} . Ионы серебра и ртути, имеющие большие ионные радиусы, не способны к образованию комплексов. На свойства соединений **40–42** сильно влияет pH среды.^{4, 70}

6. Каликсарены

В качестве эффективных сенсорных систем могут применяться также различные каликсареновые и -гетареновые производные. Пространственно затрудненные каликсарены являются не очень хорошими лигандами для образования устойчивых комплексов, но могут служить супрамолекулярной основой для присоединения самых разнообразных рецеп-

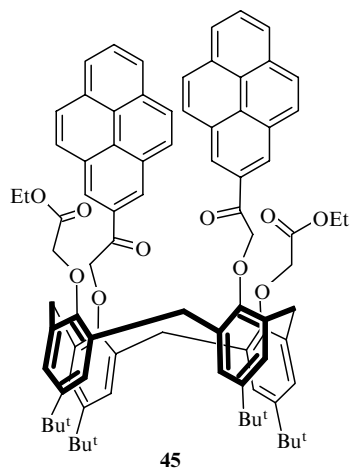
торов и флуорофоров. При этом получают сенсоры, молекулы которых содержат полости различных размеров и свойств, подходящие для частиц-«гостей» нескольких типов.

Одна из первых простых каликс[4]ареновых систем **43** с бензотиазольным флуорофором проявила селективные сенсорные свойства по отношению к ионам лития.⁷¹ Катионы Li^+ , замещая фенольный протон и координируя метоксигруппы, вызывают bathochromный РСТ-сдвиг полосы флуоресценции. На ионы Na^+ и K^+ система не реагирует.



Полость еще одного каликс[4]аренового сенсора **44**, включающая сложноэфирные группы, соответствует размерам катиона Na^+ (см.⁷²). Координация с ионами Na^+ прерывает пространственный контакт пиренового и нитрофенильного ядер, что приводит к исчезновению РЕТ-эффекта и возрастанию флуоресценции в 6 раз.

Каликсарен **45** также пригоден для идентификации иона Na^+ (см.⁷³). Внедрение катиона во внутреннюю сферу сенсора предотвращает образование эксимера из пиреновых ядер, в результате чего в спектре комплекса остается только флуоресценция мономера. Коэффициент селективности (отношение $k(\text{Na}^+) : k(\text{K}^+)$) равен 154, присутствие катионов лития не возмущает систему.

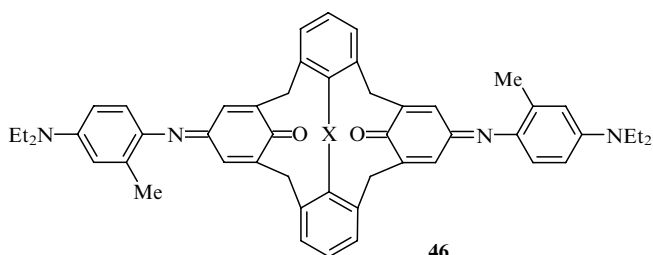


Ионофор **45** был недавно модифицирован⁷⁴ введением в молекулу 9-антроилоксифенильного флуорофора.

Исследованы электронные взаимодействия серии каликс[4]ареновых краун-эфиров и их комплексов с ионами щелочных металлов. Методами электронной спектроскопии поглощения и испускания выявлены эффекты π -связывания катионов с лигандом и предположено, что они оказывают определяющее влияние на люминесцентные свойства флуорофора.⁷⁵

Многие каликсареновые сенсоры содержат в качестве рецептора фрагменты краун-эфиров.

Так, каликс[4]краун-эфир **46** является мощным ионохромом.⁷⁶ При добавлении ионов Ca^{2+} , которые попадают в полость и взаимодействуют с электронами имино-, кето- и краун-эфирных групп, происходит bathochromный сдвиг, приводящий к изменению цвета соединения от голубого до зеленого ($\Delta\lambda = 112 \text{ nm}$). Это явление не наблюдается в присутствии ионов калия, координация которых с соединением **46** приводит к восстановлению спектра поглощения последнего вследствие вытеснения ионов кальция из внутренней сферы.

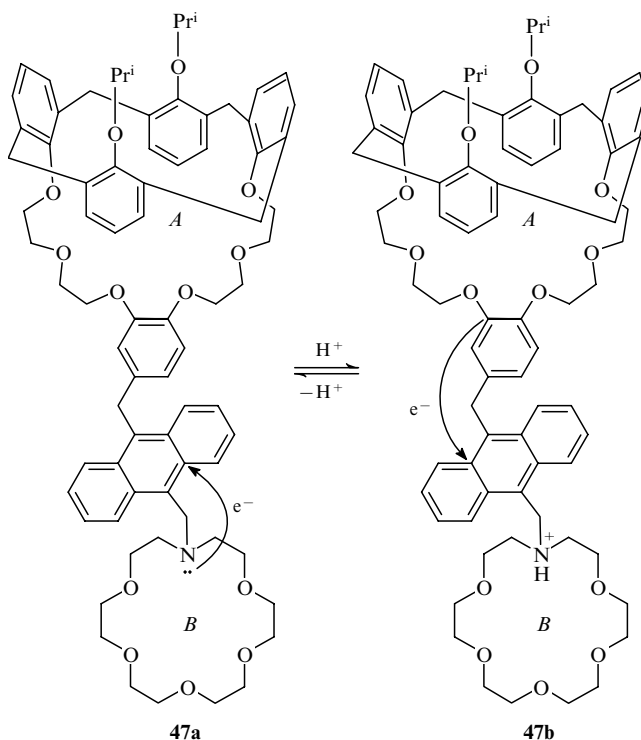


$\text{X} = \text{OCH}_2(\text{CH}_2\text{OCH}_2)_3\text{CH}_2\text{O}$.

Катионы щелочных металлов оказывают сильное воздействие на спектры возбуждения других каликс[4]краун-эфиров, содержащих два ацетидаантрахиновых остатка на периферии молекулы.⁷⁷

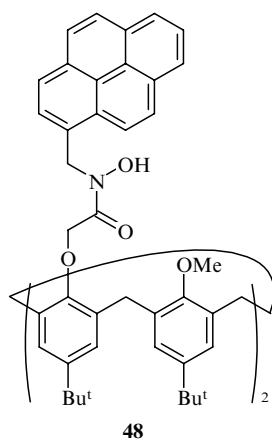
1,3-Альтернантный каликс[4](9-циано-10-антриметил)-бензокраун-6 и его дидезоксигенированный аналог проявили высокую селективность по отношению к иону цезия при его определении в присутствии 10-кратного избытка катионов калия и рубидия.⁷⁸

Более сложная, содержащая два краун-рецептора, каликс[4]ареновая система **47** предложена в качестве комплексного сенсора для определения катионов калия в щелочной среде и катионов цезия в кислой.⁷⁹ В результате РЕТ-эффекта в щелочном растворе проявляется очень слабая остаточная



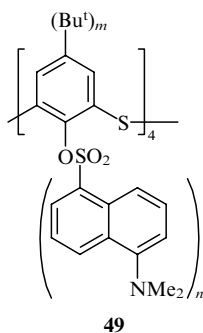
флуоресценция антраценового флуорофора. Добавление ионов цезия, координирующихся полостью *A*, не изменяет спектральные характеристики. Наоборот, катионы K^+ , внедряясь полость *B* азакраун-эфира, гасят РЕТ-эффект и вызывают семикратное усиление флуоресценции. В кислой среде, когда атом азота цикла *B* протонирован, РЕТ-эффект поддерживается фрагментом краун-эфира *A* и интенсивность флуоресценции мала. В этом случае цикл *B* не может координировать катионы калия. Добавление к раствору ионов Cs^+ приводит к их координации циклом *A* и четырехкратному усилению эмиссии флуорофора. Ионы Li^+ и Na^+ не составляют конкуренции в этих процессах, однако катионы рубидия проявляют эффект, подобный эффекту ионов калия в щелочной среде и ионов цезия в кислой.

Круг катионов, определяемых сенсорами на основе каликсаренов, достаточно широк. Такие сенсоры пригодны для анализа катионов не только щелочных, но и переходных металлов. Так, биспиренильный каликс[4]арен **48**, связанный двумя остатками гидроксамовой кислоты, является хорошим сенсором для ионов Cu^{2+} и Ni^{2+} (см.⁸⁰).



В растворах соединение **48** генерирует двойной спектр флуоресценции, отвечающий мономерному и эксимерному состояниям пиреновых ядер. Добавление в раствор солей меди и никеля резко гасит часть флуоресцентного излучения, зависящую от кислотности раствора. Эксимерная фоточувствительность лиганда, по мнению авторов работы⁸⁰, позволяет считать эту систему новым типом хемосенсоров для селективного определения ионов переходных металлов в водных средах.

Повышение селективности сенсоров на основе каликсаренов достигается, в частности, заменой атомов кислорода каликсаренового остова на серу. Так, в качестве флуоресцентных хемосенсоров на катионы Co^{2+} , Ni^{2+} и Cd^{2+} впервые были предложены водорастворимые тиакаликс[4]арены **49**, модифицированные дансильными фрагментами.⁸¹



$m = 0-4; n = 2-4$.

tert-Бутильные группы уменьшают чувствительность молекул-сенсоров. Наиболее эффективным оказался тиакаликсарен **49**, содержащий одну *tert*-бутильную группу ($m = 1$) и три дансильных остатка ($n = 3$). Его константы комплексообразования с ионами Co^{2+} и Cd^{2+} имеют значения 2380 и 1510 соответственно. Для сравнения: у хемосенсора **49**, содержащего четыре *tert*-бутильных ($m = 4$) и три дансильных остатка ($n = 3$), соответствующие константы равны 130 и 250.

Каликс[4]ареновые системы могут быть люминесцентными сенсорами для лантанидов среднего радиуса.

Полученные недавно макроциклические водорастворимые тетра-*n*-сульфонилметилкаликсрезорцин[4]арены при координации с ионами Nb^{3+} и Eu^{3+} обнаруживают триплетный переход с аналитической частотой $24\,400\text{ см}^{-1}$ (см.⁸²). Эти же ионы образуют в ацетонитриле сильно люминесцирующие комплексы с каликс[4]ареновыми краун-эфирами, содержащими 2,2'-бипиридиновый фрагмент.⁸³

III. Флуоресцентные хемосенсоры для анионов

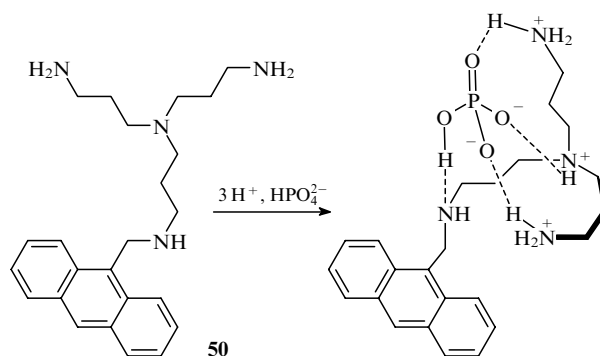
Основные типы сенсоров, используемые для определения анионов, детально рассмотрены в обзорах^{17,18} и в монографии⁸⁴, поэтому здесь будет уместно остановиться лишь на общих принципах конструирования таких хемосенсоров и обсудить работы, опубликованные в последнее время.

Создание люминесцентных сенсоров для анионов — задача более сложная, чем создание сенсоров для катионов, по следующим причинам.

1. Анионы обычно имеют большие размеры, чем катионы, вследствие чего рецептор должен иметь большее координационное пространство; кроме того, из-за низкой плотности заряда аниона рецептор должен образовывать с анионом достаточно прочные связи (на уровне водородных).

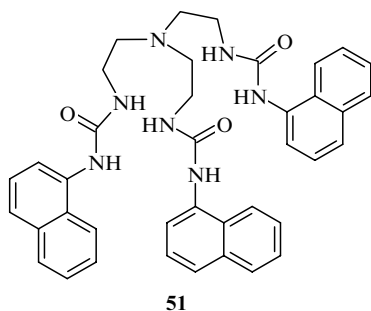
2. Рецепторы для анионов часто конструируют на базе катионных рецепторов путем введения в молекулу сильных электрофилов (протоны, катионы металлов), способных к обратимой координации аниона-субстрата.

Первым примером флуоресцентного молекулярного сенсора для анионов была система **50**.⁸⁵

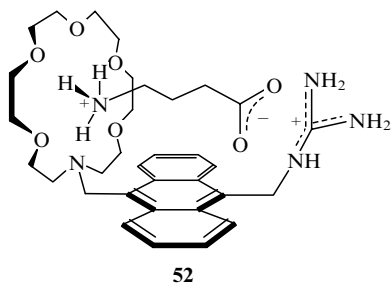


В водных растворах при pH 6 протонированы только три атома азота (ближний к антраценовому фрагменту атом азота остается непротонированным), поэтому действует РЕТ-эффект и эмиссия антраценового ядра мала. После координации аниона HPO_4^{2-} возникает четвертая связь $H-N$ и флуоресценция разгорается.

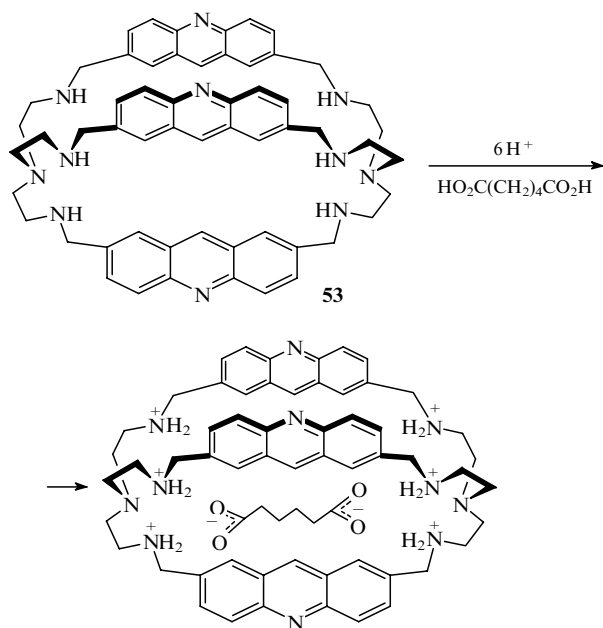
Такие анионы, как $H_2PO_4^-$, HSO_4^- , можно детектировать с помощью флуоресцентной системы **51**, включающей три остатка нафтилмочевины. Сенсор **51** образует с $H_2PO_4^-$ комплекс состава 1 : 1, в котором за счет РЕТ-эффекта происходит разгорание флуоресценции лиганда.⁸⁶



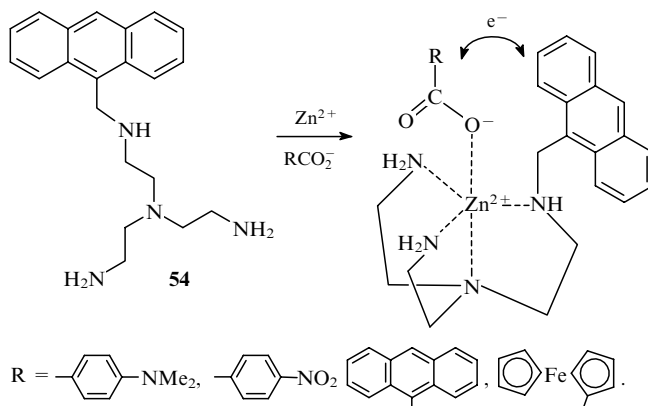
Соединение **52** является примером молекулярного сенсора для аминокислот.⁸⁷ В этом соединении бифункциональный рецептор подготовлен к координации цвиттер-ионной молекулы аминокислоты. В результате образования комплекса флуоресценция антраценового фрагмента возрастает в несколько раз.



Часто в качестве селективных сенсоров на анионы применяют полиазациклы. В клетке соединения **53**, содержащей восемь атомов азота, при pH 6 протонируются шесть (кроме двух апикальных) атомов азота. Флуоресценция акридинового фрагмента в этом случае практически полностью гасится. При внедрении в такую протонированную клетку аниона дикарбоновой кислоты соответствующего размера происходит внутримолекулярная изоляция акридиновых ядер, которые уже не могут образовывать эксимер и потому проявляют сильную мономерную флуоресценцию.⁸⁸



Фиксация аниона может происходить также с помощью катиона, находящегося в рецепторе и способного к координации. Так, тетраамин **54** — известный хемосенсор на ионы цинка — проявляет вторичные сенсорные способности в присутствии анионов ароматических карбоновых кислот.⁸⁹

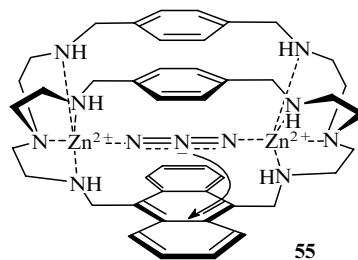


Флуоресценция возбужденного антраценового фрагмента гасится при связывании карбоксилат-аниона с ионом Zn^{2+} , что объясняют⁸⁹ электронным переходом между ароматическим ядром карбоксилат-аниона и антраценовым флуорофором.

Ионы SO_4^{2-} в кислой водной среде можно селективно определять с помощью комплекса 1,4,8,11-тетракис(нафтилметил)-1,4,8,11-тетраазациклотетрадекана с ионом Cu^{2+} . В присутствии сульфат-анионов интенсивность флуоресценции системы возрастает.⁹⁰

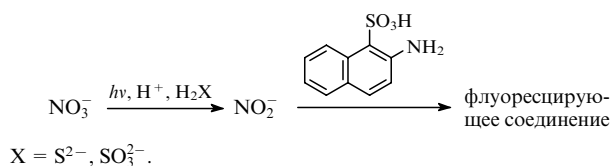
Синтезированы и применены в качестве флуоресцентных хемосенсоров для анионов (F^- , Cl^- , H_2PO_4^-) каликс[4]пирролы, связанные с ядрами антрацена.^{91,92}

Синтезирован объемистый дицинковый октааминный комплекс **55**, пригодный для селективного определения ряда анионов.⁹³ Этот комплекс при pH 8 взаимодействует с амбидентными анионами, образуя устойчивые аддукты состава 1:1. В полость молекулы, содержащей два катиона цинка, укладываются линейные анионы N_3^- (2.34 Å), NCO^- (2.42 Å) и отчасти NCS^- (2.75 Å). Все анионы при добавлении к сенсору вызывают гашение флуоресценции антраценового ядра вследствие переноса электронной плотности.



Ряд других анионов — NO_3^- , HCO_3^- , SO_4^{2-} , Cl^- , Br^- — не влияют на интенсивность флуоресценции антраценового ядра даже при 10-кратном избытке.

Эффективными в определении анионов бывают и не столь громоздкие молекулярные системы. В частности, сообщается⁹⁴ о способе флуоресцентного определения нитрат- или нитрит-ионов в воде с помощью несложных фотореакций, в результате которых появляется флуоресцирующее соединение неустоявшегося строения. Этот метод применяют для контроля содержания анионов NO_3^- в водопроводной воде.

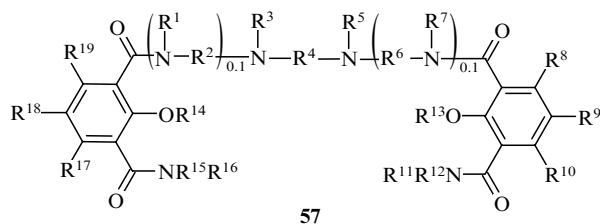
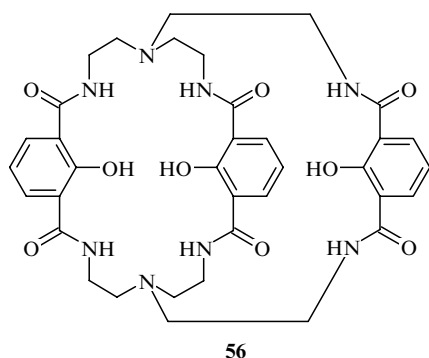


Для количественного определения нитрит-иона в воде или в пищевых продуктах разработан метод,⁹⁵ основанный на тушении флуоресценции индола при взаимодействии с нитрит-ионами в кислой среде. Предел обнаружения — 2.5 мг в 1 л раствора.

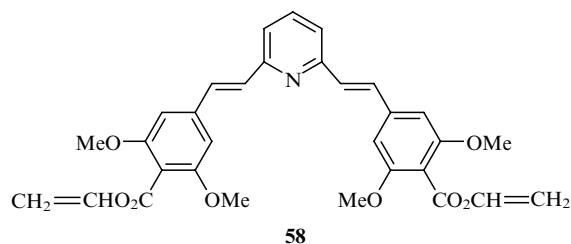
IV. Люминесцентные сенсоры для молекул

В разделе III уже были рассмотрены люминесцентные сенсоры для определения аминокислот⁸⁷ в кислой среде и дикарбоновых кислот⁸⁸ в щелочных растворах. В последнее время начали интенсивно развиваться люминесцентные методы анализа нейтральных молекул органических соединений разнообразных классов. Для их определения создан ряд сенсоров на базе как катионных, так и анионных рецепторов.

Например, запатентован люминесцентный сенсор **56** синтезирован и его нециклический аналог **57**.⁹⁶ Комплексы этих соединений с катионами лантанидов обладают люминесценцией; активные полости и всевозможные радикалы $R^1 - R^{19}$ по периферии макромолекул позволяют детектировать целый набор органических соединений, в том числе пептидов, нуклеиновых кислот, ферментов, а также использовать эти системы в качестве люминесцентных маркеров в различных целях.



Разработан флуоресцентный мономер **58** для селективного определения фенолов и анилинов в неполярных растворителях даже в присутствии алифатических спиртов и аминов, кислорода и воды.⁹⁷ Мономер может вступать в реакции сополимеризации.



Новый чувствительный флуориметрический метод определения формальдегида основан на эффекте гашения флуо-

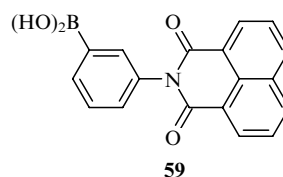
ресценции алюминиевого комплекса тетразамещенного аминофталоцианина в присутствии сульфита и формальдегида. Последний может быть зафиксирован в концентрации $0.040 - 1.19 \text{ мкг} \cdot \text{мл}^{-1}$ с пределом обнаружения $7.5 \text{ нг} \cdot \text{мл}^{-1}$ (см.⁹⁸).

Для определения следовых количеств альдегидов и кетонов в воде предложен флуоресцентный сенсор — 2-аминокси-*N*-(3-дансиламинопропил)ацетамид.⁹⁹ С его помощью можно идентифицировать формальдегид, ацетальдегид, ацетон и другие альдегиды и кетоны в концентрации $< 1 \text{ мкмоль} \cdot \text{л}^{-1}$. Очень низкий предел обнаружения дает возможность использовать этот метод для анализа снега, льда и воды облаков на содержание карбонильных соединений.

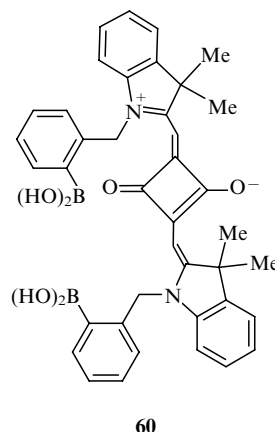
Выявить с высокой точностью количество пероксида водорода в снеге и льде позволяет новый хемилюминесцентный реагент — 7-(4,6-дихлор-1,3,5-триазириламино)-4-метилкумарин.¹⁰⁰ Интенсивность хемилюминесцентного излучения прямо пропорциональна концентрации H_2O_2 в интервале $1 \cdot 10^{-1} - 4 \cdot 10^{-4} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$. Большинство ионов непереходных металлов не мешают определению.

Создан первый флуоресцентный сенсор для определения борных кислот на основе антраценового флуорофора, в котором в качестве рецептора использован фрагмент диэтианоламина. Комплексообразование сопровождается 19-кратным увеличением флуоресценции за счет РЕТ-эффекта.¹⁰¹

В работе¹⁰² описан синтез нового водорастворимого реагента **59** на углеводы на основе 3-аминофенилборной кислоты и ангидрида нафталин-1,8-дикарбоновой кислоты. Флуорофором в соединении **59** является нафталимид. Большое изменение интенсивности излучения ($I/I_0 = 0.25$) делает соединение **59** полезным сенсором в нейтральной среде.¹⁰²

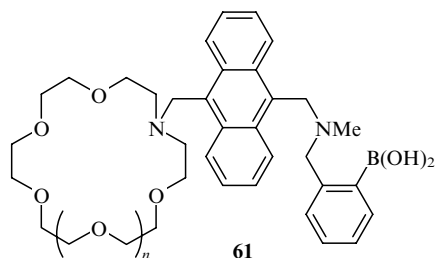


Симметричная молекула **60** с двумя остатками фенилборной кислоты распознает углеводы в водных растворах за счет интенсивного разгорания флуоресценции.¹⁰³ Особенностью излучения является его низкочастотный диапазон: $\lambda_{\text{max}} = 645 \text{ нм}$ с плечом при $\lambda = 695 \text{ нм}$.



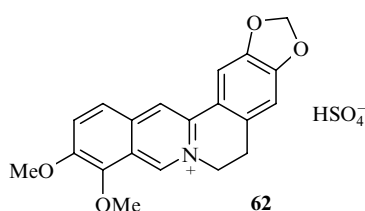
На основе скварамида получен флуоресцентный сенсор для некоторых холиновых фосфолипидов.¹⁰⁴

Избирательный флуоресцентный сенсор **61** на D-глюкозамин содержит в одной молекуле два рецептора: моноаза-18-краун-6 (или моноаза-15-краун-5) и остаток борной кислоты.¹⁰⁵



$n = 0, 1$.

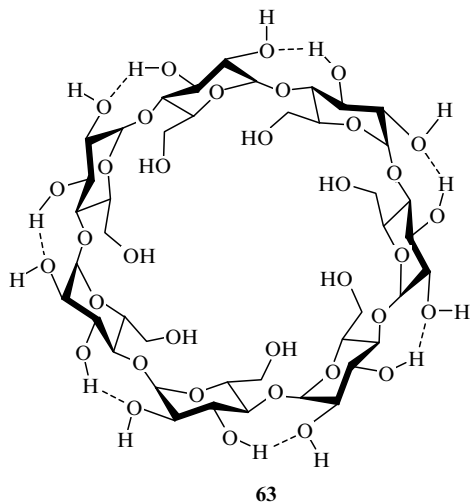
Флуоресцентные сенсоры подобраны даже для таких химически инертных органических соединений, как углеводороды. Так, алканы вызывают усиление флуоресценции сульфата берберина **62**, когда система облучается монохроматическим УФ-светом. Авторы работы¹⁰⁶ объясняют этот эффект возникающим ион-дипольным взаимодействием молекул углеводорода и сульфата берберина.



Предложен метод селективного определения некоторых полициклических ароматических углеводородов с помощью регистрации фосфоресценции, проявляющейся в мицеллах додецилсульфата натрия при наличии акридиновых красителей в качестве доноров триплетной энергии и полициклов (пирен, антрацен и др.) в качестве акцепторов.¹⁰⁷

Циклодекстрины (ЦД) также представляют большой интерес в качестве хемосенсоров. Полость циклодекстринов отличается низкой полярностью, а ее размеры подходят для многих молекул-«гостей». Свойства субстрата в составе комплекса значительно изменяются, что отражается в электронных спектрах поглощения и испускания. Ценность циклодекстринов как сенсоров заключается в том, что благодаря наличию гидроксильных групп они часто образуют водорастворимые комплексы, и это значительно расширяет возможности их применения.

Более 30 лет назад был получен комплекс включения, состоящий из β -циклодекстрина **63** и 8-амино-1-нафталин-



сульфокислоты, молекулы которой проявили сильную флуоресценцию, находясь в связанном состоянии.¹⁰⁸ На основе этого комплекса впоследствии был получен целый ряд новых флуоресцентных сенсоров.

Для комплексов включения различных производных нафталина с β -ЦД изучены два вида флуоресценции — мономерная и эксимерная.¹⁰⁹ При эквимольных концентрациях нафталина и β -ЦД преобладает эксимерная флуоресценция. Комплексы 2,7-диметилнафталина и 2-бензилнафталина с β -ЦД не обладают эксимерной флуоресценцией.

Структура комплексов β -ЦД различного состава с нафталином, фенантроном, флуореном и циклогексаном изучена как экспериментальными, так и теоретическими методами-ми.^{110–112} Энергия комплексообразования варьирует в пределах 9–12 ккал·моль⁻¹.

Для комплексов β -ЦД с нафталином состава 2 : 2 обнаружена и изучена долгоживущая фосфоресценция при комнатной температуре.¹¹³

В работе¹¹⁴ исследовали влияние различных факторов на фосфоресценцию при комнатной температуре комплекса α -ЦД с 6-бром-2-нафтолом в дезаэрированных водных растворах. Зарегистрированы максимумы испускания с $\lambda = 500$ и 535 нм. Предельная концентрация обнаружения бромнафтола — 0.26 мг·л⁻¹ при величине стандартного отклонения 4%.

Впоследствии было найдено, что добавление небольших количеств различных неполярных жидкостей (особенно циклогексана) вызывает сильнейшее разгорание фосфоресценции. Однако присутствие восстановителей (сульфит натрия) гасит сигнал.¹¹⁵

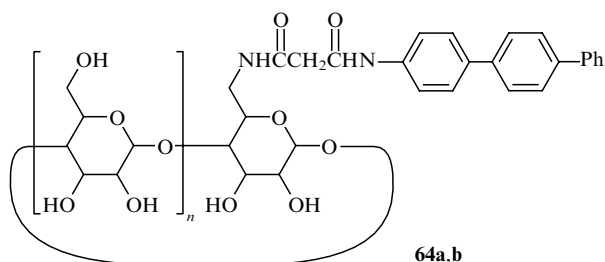
Гидроксипропил- β -ЦД в водной среде образует супрамолекулярное соединение включения с 8-анилино-1-нафталин-сульфокислотой, что приводит к сильному разгоранию люминесценции последней.¹¹⁶

На основе гидроксипропил- β -ЦД и триэтилететрамина был синтезирован триэтилететраминбис(β -ЦД), который после легирования ионами Cu^{2+} проявил специфическую люминесценцию при взаимодействии с молекулами-«гостями» — 6-(*n*-толуидино)-2-нафталин- и 8-анилино-1-нафталинсульфокислотами.¹¹⁷

Модифицированный нафтолом β -ЦД успешно использовали в качестве флуоресцентного сенсора для обнаружения в воде примесей CCl_4 и 2-метилизоборнеола.¹¹⁸

Модифицированные остатками пирролинона β - и γ -ЦД являются флуоресцентными хемосенсорами для серии карбоновых кислот, терпеноидов и желчных кислот.¹¹⁹ Циклодекстриновый «хозяин» имеет полосу флуоресценции при $\lambda = 472$ нм, интенсивность которой падает при добавлении в качестве субстрата адамантан-1-карбоновой, *n*-аминобензойной, бензойной, фталевой или циклогексенкарбоновой кислот в водной среде с pH 5.90. Однако в буферном растворе с pH 9.09 при добавлении тех же кислот флуоресценция разгорается. Тот же эффект достигается, когда в качестве «гостей» используют терпеноиды, аминокислоты и соли желчных кислот.

Варьируя размеры полости циклодекстринового «хозяина», можно изменять его чувствительность к природе молекул «гостей». Так, терфенилзамещенный β -циклодекстрин **64a**, имеющий меньший размер цикла, чем производное γ -циклодекстрина **64b**, хорошо «распознает» небольшие молекулы терпеноидов, особенно в среде диметилсульфоксид–вода (1 : 9). Более объемистые молекулы желчных кислот детектируются с меньшей чувствительностью. Интересно отметить, что циклодекстрин **64a** при реакции с «гостем» повышает интенсивность своего излучения, а соединение **64b**, наоборот, уменьшает.¹²⁰



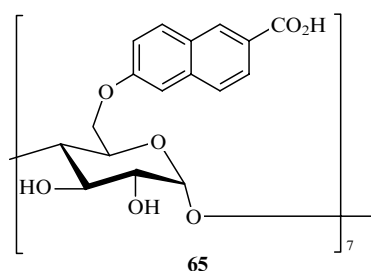
$n = 6$ (a), 7 (b).

В качестве хемосенсоров на желчные кислоты и терпеноиды использованы дансил- и тозилмодифицированные β - и γ -ЦД.¹²¹ Люминесценция β -ЦД затухает в присутствии молекул-«гостей», а люминесценция γ -ЦД усиливается при взаимодействии с моноциклическими и нециклическими молекулами. С помощью β -ЦД можно различать с высокой чувствительностью хенодезоксихолевую кислоту, урсодезоксихолевую кислоту и (–)-борнеол, а с помощью γ -аналогов — литохолевую кислоту и (–)-борнеол.

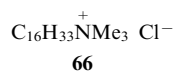
Система, состоящая из фрагментов пептидов, γ -ЦД и нафталина, также может реагировать на присутствие различных холевых кислот вследствие образования люминесцентного эксимера.¹²²

Большими сенсорными возможностями обладает недавно синтезированный моно[6-дезоксиде-6-(1-метил-2-пирролидинилденсульфамидо)]- β -ЦД.¹²³

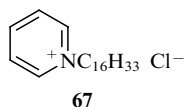
Получена высокочувствительная водорастворимая флуоресцентная сенсорная система **65**, представляющая собой β -ЦД (рецептор), замещенный 2-нафтойной кислотой (флуорофор).¹²⁴



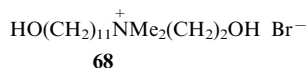
Сенсор **65** применен для выявления поверхностно-активных веществ (в основном катионов) типа **66–69**, содержащих длинную насыщенную углеводородную цепь.



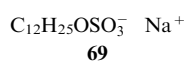
66



67



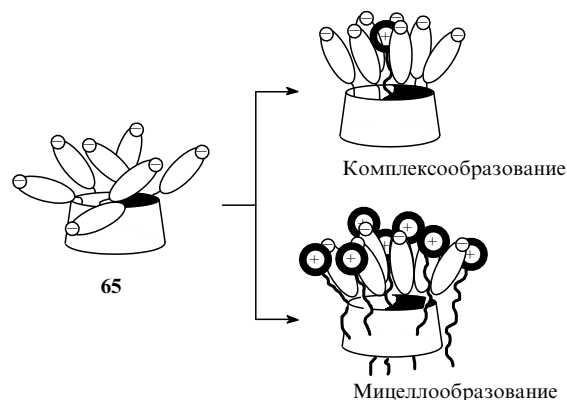
68



69

Спектры флуоресценции сенсора **65** претерпевают специфические изменения, когда происходит комплексообразование или мицеллообразование.

В природе молекул многих сенсоров заложен механизм управления ими, позволяющий включать, отключать, переключать сенсорный процесс. Такие системы под влиянием внешних воздействий (изменение температуры, полярности, pH среды, концентрации ионов металлов, электромагнитного потенциала, химических реакций) претерпевают внутримолекулярную перестройку, что приводит к коррекции сенсорных свойств. В качестве примеров можно привести люминесцентные сенсоры: pH-управляемые (азакраун-эфир, полиазасоединения), регулируемые реакциями окис-

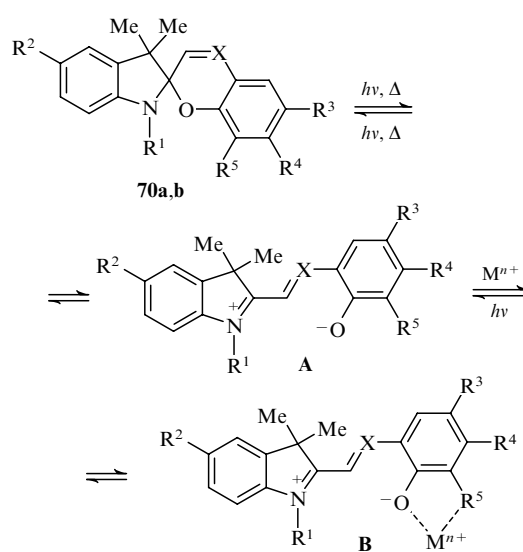


ления – восстановления (соединения **32**, **33**), pK^+ - (соединение **46**) и pNa^+ -зависимые (соединение **44**).

V. Фотохромные хемосенсоры

Новые высокочувствительные фотодинамические (т.е. включаемые и/или отключаемые при облучении раствора) флуоресцентные сенсорные системы могут быть созданы на основе фотохромных соединений спироциклического ряда — спиропиранов **70a** и спирооксазинов **70b**.

Общая схема превращений приведена ниже.



X = CH (a), N (b); $R^1 - R^4$ — различные заместители, R^5 — комплексообразующая группа.

Фотохромные спираны **70a,b** под воздействием коротковолнового облучения превращаются в мероцианиновую форму **A**, которая способна к координации с ионами металла M^{n+} с образованием комплекса **B**, обладающего специфическими спектральными характеристиками поглощения и флуоресценции, отличающимися от характеристик формы **A**.

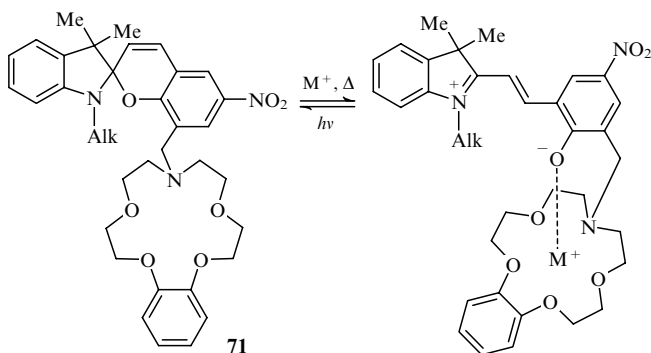
Исследование этих систем в качестве хемосенсоров было начато в 1960-х годах.^{125,126} Показано, что комплексы таких ионов, как Zn^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+} , с серией спиропиранов **70a** в растворах имеют характеристические спектральные полосы и могут быть использованы в аналитической химии.

В 1982–1988 годах были опубликованы работы (см., например, статьи^{127,128}), в которых детально исследованы процессы комплексообразования ионов разнообразных металлов (Pb^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Cu^{2+} , Ce^{3+} , La^{3+} и др.) с молекулами спиропиранов **70a** ($R^1 = Me$, $R^2 = H$,

$R^3 = H$, NO_2 , $R^4 = H$, $R^5 = OMe$) в органических растворителях. Комплексы **В** имеют характеристические полосы в электронных спектрах поглощения и испускания. Ряд катионов, координируя атом кислорода метоксигруппы, придают устойчивость открытой форме. Открытая форма **В** стабилизируется также при $R^3 = NO_2$.

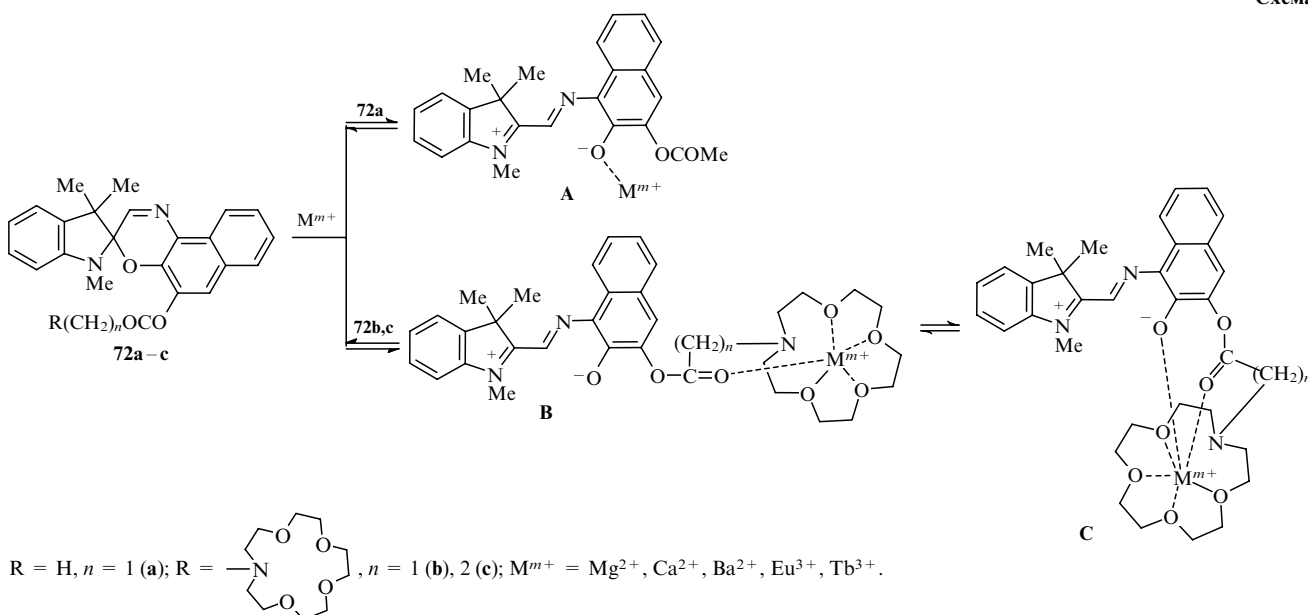
В растворах спиропиранов **70a** с $R^1 = (CH_2)_2CO_2^-$ или $(CH_2)_2SO_3^-$, $R^2 = NO_2$, $R^3 = R^4 = R^5 = H$ происходит сильная внутримолекулярная стабилизация мероцианиновой формы **А** двухвалентными ионами металлов (Zn^{2+} , Ca^{2+}). Отмечается специфическая флуоресценция ацетоновых растворов.¹²⁹ Очень чувствительными сенсорами для катионов Mg^{2+} , Ca^{2+} , Ba^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Hg^{2+} и других оказались спиропираны **70a** с $R^1 = Me$, $R^2 = H$, $R^3 = H$, NO_2 , $R^4 - R^5 = N = CHCH = CH$, которые образуют с этими катионами комплексы типа **В**, проявляющие сильную флуоресценцию.

Введение в молекулы спирособъединений фрагментов краун-эфиров в качестве рецепторов меняет свойства этих фотохромных соединений. Так, нитробензоспиропиран **71**, содержащий моноазабензо-15-краун-5, является хорошим сенсором на ионы Li^+ и Na^+ с ярко выраженным отрицательным фотохромизмом.¹³⁰



$M = Li, Na, K$.

Более сложные превращения испытывают спиропираны типа **70a** и спирооксазины типа **70b** с полифункциональными рецепторами.^{131–134} Так, для соединений **72a–с** существует два конкурирующих процесса комплексообразования

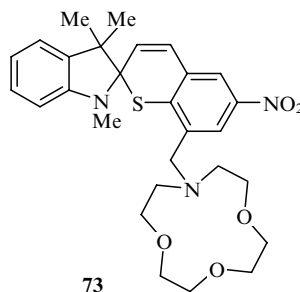


(схема 1) с участием свободных (структура **А**) и связанных с краун-эфирным фрагментом (структуры **В**, **С**) катионов щелочноземельных и редкоземельных металлов. Каждому типу координации соответствуют адекватные изменения в электронных спектрах.

Контроль за комплексообразованием можно проводить кондуктометрически, с помощью фемтосекундной спектроскопии,¹³⁵ а также совмещать с масс-спектрометрическим определением.¹³⁶

Получены и исследованы светочувствительные мембраны на основе поливинилхлорида со встроенными фрагментами липофильных краунсодержащих спиробензопиранов. В таких системах фотохромные параметры изменяются в зависимости от pH среды и концентрации ионов щелочных металлов.¹³⁷

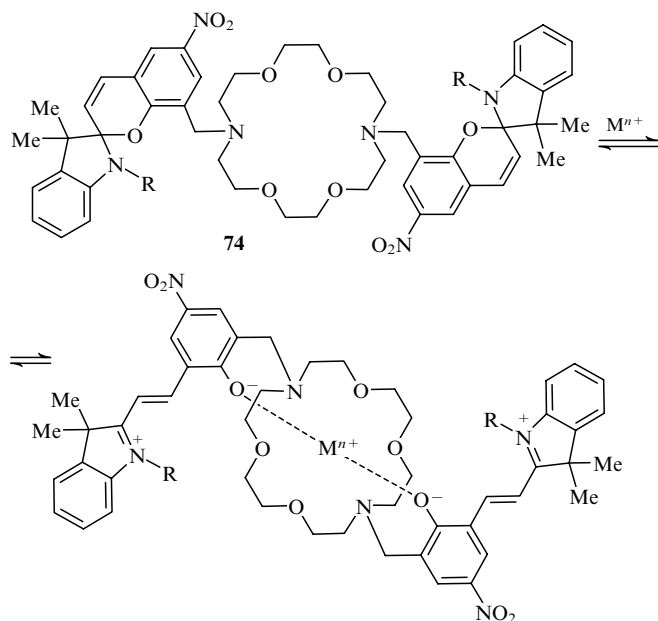
Спиробензотиапиран **73**, содержащий остаток аза-12-краун-4, способен образовывать комплекс с ионом Li^+ . Окрашенная фотоиндуцированная форма этого соединения имеет повышенную термическую устойчивость, в том числе за счет стабилизации при комплексообразовании.^{138, 139}



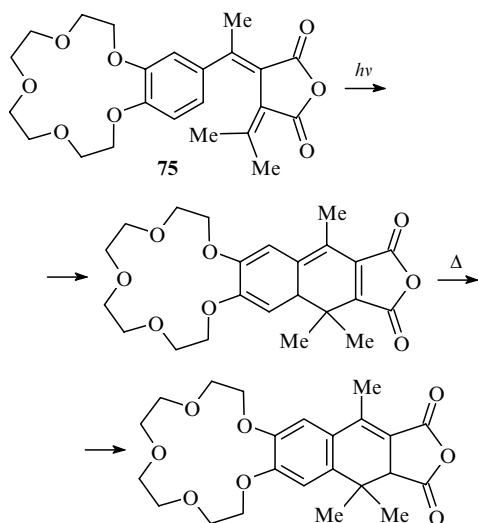
Стабилизация открытого мероцианинового фотоизомера наблюдалась и при комплексообразовании ионов Li^+ и особенно Ag^+ с аналогами соединения **73**, содержащими моноаза-15-краун-5 и -18-краун-6.¹³⁹

Два фрагмента спиробензопирана, присоединенных к диаза-18-краун-6- (соединение **74**), связывают ионы Ca^{2+} прочнее катионов щелочных металлов за счет апикулярной координации двухвалентных катионов анионными атомами кислорода лиганда. Такой тип комплексообразования кальция может контролироваться при помощи облучения.¹⁴⁰

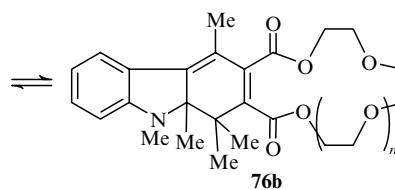
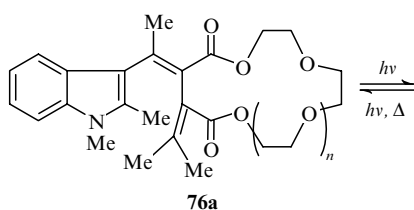
Схема 1



У фенилфульгида **75**, содержащего в бензольном кольце фрагмент бензо-15-краун-5, при комплексообразовании с ионами Na^+ , K^+ и щелочноземельных металлов сдвиг коротковолновой полосы поглощения как открытой, так и циклической формы составил 28, 12 и >40 нм соответственно.^{141, 142}

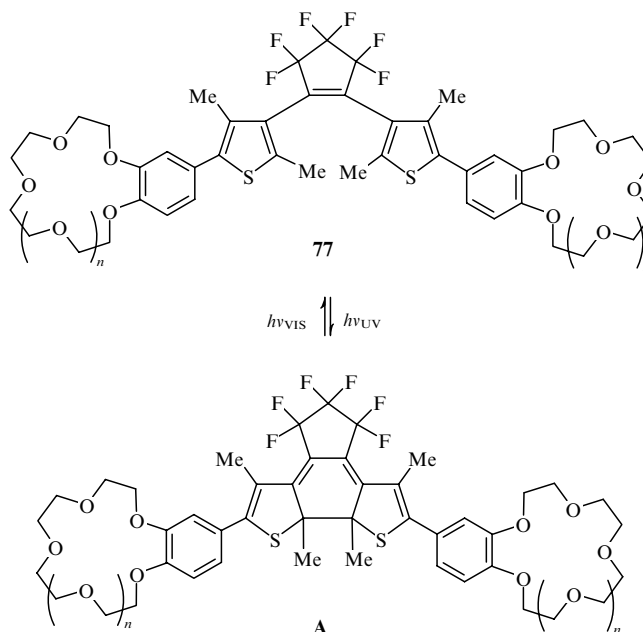


Индолилфульгиды **76**, содержащие фрагменты 14-краун-4, 17-краун-5 и 20-краун-6, являются сенсорами на катионы Li^+ , Na^+ и K^+ соответственно; при этом оба *E*- и *Z*-изомера открытых форм **76a** проявляют большую чувствительность к ионам щелочных металлов, чем полностью циклическая система **76b**.¹⁴³



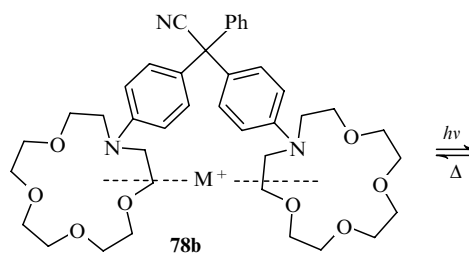
$n = 1-3$.

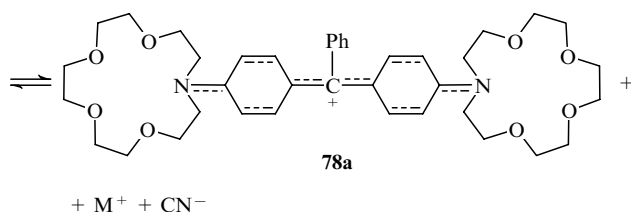
Синтезированы и изучены в качестве фотохромных сенсоров дигетарилциклопентены **77**, содержащие фрагменты краун-эфиров. Эти соединения способны при УФ-облучении светом с длиной волны $\lambda = 330 \pm 70$ нм значительно уменьшать степень координации ионов K^+ , Rb^+ , Cs^+ (анализировали пикраты в водно-органических средах).¹⁴⁴⁻¹⁴⁶ Это явление объяснено способностью исходного соединения **77** к совместной координации этих катионов обоими фрагментами краун-эфира и отсутствием такой возможности у более жесткого продукта фотореакции — изомера **A**. Возможность селективно координировать катионы заданных радиусов обеспечивается размерами циклов краун-эфиров.



$n = 0-2$.

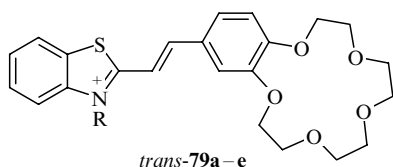
Синтезировано¹⁴⁷ оригинальное фотохромное соединение **78a** на основе аналога малахитового зеленого, содержащего два фрагмента краун-эфира. Бесцветный комплекс **78b** с цианидом металла является лейкоцитрилом, и его раствор обратимо окрашивается при облучении вследствие фотодиссоциации.¹⁴⁷ Система **78** служит хемосенсором на цианиды металлов.





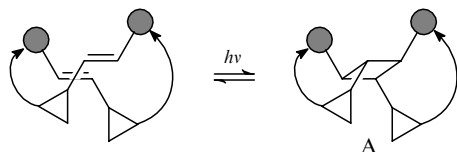
В цикле работ^{148–152} описана серия краунсодержащих стироловых красителей типа **79**, **80** — флуоресцентных сенсоров на катионы щелочноземельных металлов (Mg^{2+} , Ca^{2+} , Ba^{2+}).

Соединения **79b–e** с *транс*-конфигурацией двойной связи



R = Et ClO₄[−] (**a**), (CH₂)₂SO₃[−] (**b**), (CH₂)₃SO₃[−] (**c**), (CH₂)₄SO₃[−] (**d**), CH₂C₆H₄SO₃[−] (**e**).

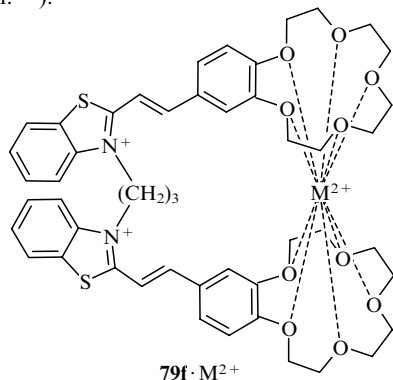
в зависимости от характера заместителя R, являющегося спейсером, и природы противоиона могут образовывать либо мономолекулярные комплексы, в которых ион металла, находясь в краун-цикле, дополнительно координируется кислородом сульфогруппы, либо димеры типа **A**, получающиеся в результате обратимой реакции [2+2]-циклоприсоединения.¹⁴⁸



● — фрагмент бензо-15-краун-5 с катионом металла;
 △ — бензотиазольный остаток; ↷ — (CH₂)_nSO₃[−] (n = 3, 4).

При облучении светом с длиной волны 436 нм происходит изомеризация *транс*-комплексов **79**· M^{2+} в *цис*-комплексы. При этом остаток толуолсульфокислоты в комплексе (*cis*-**79e**)· M^{2+} располагается над плоскостью краун-эфира, образуя анион-«накрытую» молекулу.¹⁵⁰

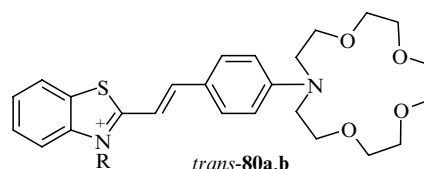
Для димерных молекул **79f** с триметиленовым мостиком, связывающим бензотиазольные остатки, наиболее устойчивой конфигурацией комплексов является структура **79f**· M^{2+} (см.¹⁴⁹).



Квантово-химические расчеты энергий основных и электронно-возбужденных состояний молекул **79a–f**, их димеров и

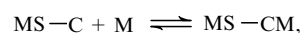
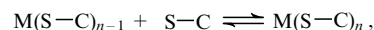
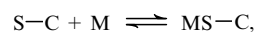
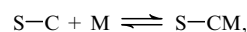
комплексов подтвердили правильность выводов, сделанных на основании экспериментальных исследований.¹⁵¹

Краситель *транс*-**80a**, содержащий фрагмент *N*-фенилаза-15-краун-5, проявляет значительный ионохромный эффект, регистрируемый электронными спектрами (рис. 4),¹⁴⁸ что, в соответствии с рассчитанными константами комплексообразования, отвечает обычному строению комплекса с координацией катиона Ca^{2+} в азкараун-фрагменте.



R = Et ClO₄[−] (**a**), (CH₂)₃SO₃[−] (**b**).

Данные, полученные для комплексообразования соединения *транс*-**80b** с катионами Ca^{2+} и Zn^{2+} , можно схематически представить последовательностью равновесий

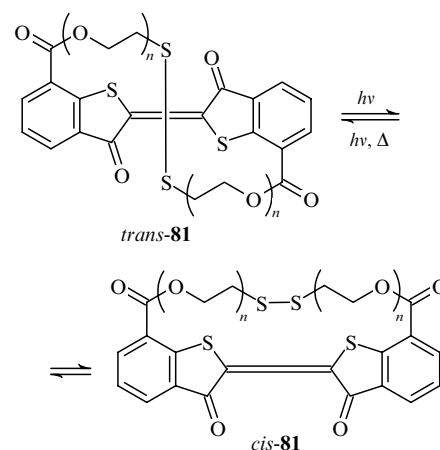


где S—C — молекула *транс*-**80b** (S — сульфогруппа, C — фрагмент азкараун-эфира); M — ион металла, n = 2–4.

Это означает, что бетаин **80b** помимо комплексов состава 1 : 1 образует агрегаты, состоящие из четырех молекул красителя и одного иона M^{2+} . Вероятно, основной вклад в устойчивость агрегатов вносит взаимодействие катионов металла с сульфогруппами молекул.¹⁴⁸

Исследование ионообменных процессов амфифильных фотохромных соединений **79** в системе монослой–водная фаза показало, что ионы Na^+ , Ca^{2+} и Mg^{2+} увеличивают напряжение в монослое, а ионы K^+ значительно понижают его.^{153, 154}

Оригинальным фотохромным сенсором на катионы щелочных металлов и Ca^{2+} является соединение **81**, включающее фрагменты тиюиндиго и дитиокраун-эфира.¹⁵⁵ Оно существует в виде *цис*- и *транс*-изомеров, причем каждый изомер имеет характеристические полосы в спектрах поглощения: λ_{max} = 485 и 545 нм для *cis*- и *транс*-**81** соответственно. Обладающий невысокими координирующими способностями *транс*-изомер соединения **81** при облучении светом с длиной волны 550 нм превращается в *цис*-изомер,



n = 2, 3.

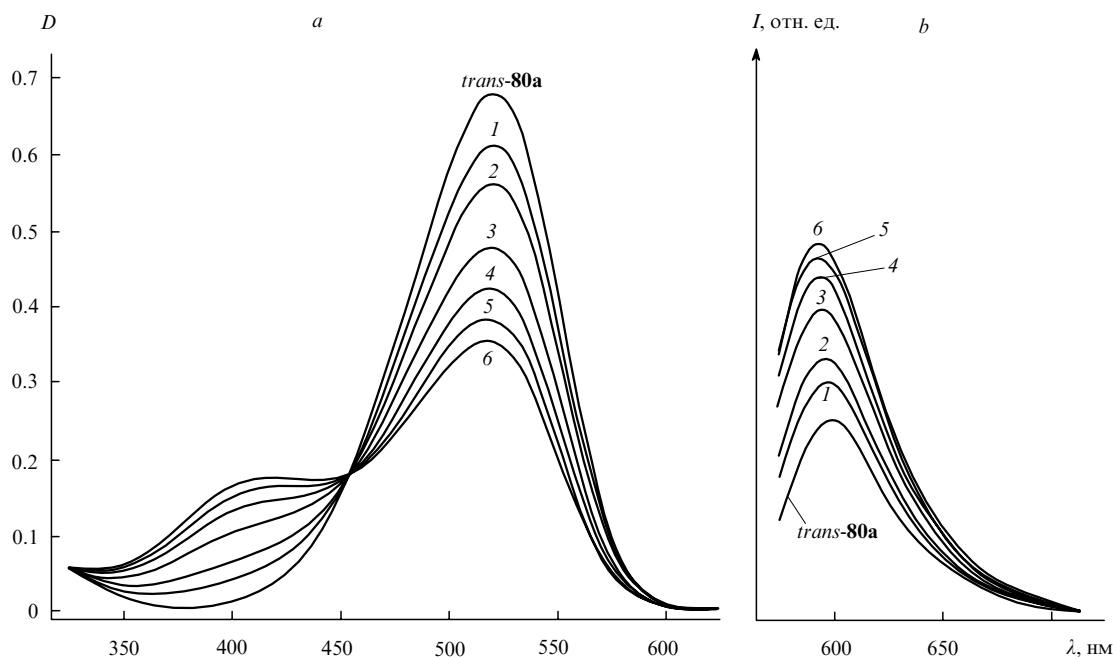
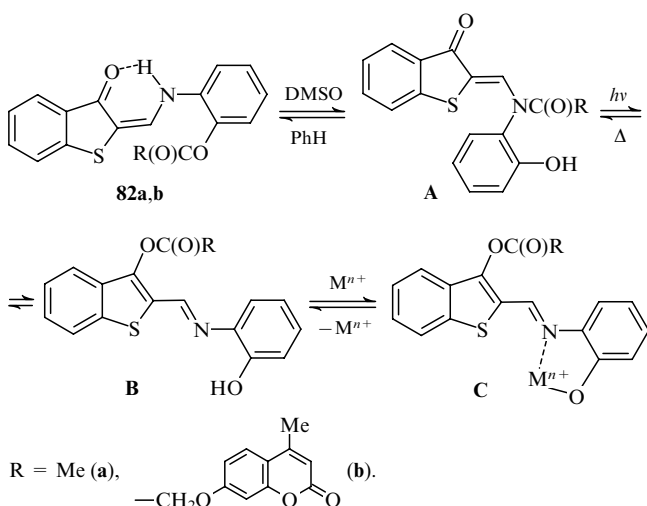


Рис. 4. Зависимость спектров поглощения (а) и флуоресценции (b) лиганда *trans*-**80a** ($c_{80a} = 1.0 \cdot 10^{-5}$ моль \cdot л $^{-1}$) в MeCN от концентрации ионов Ca^{2+} при постоянной концентрации ClO_4^- (0.01 моль \cdot л $^{-1}$).¹⁴⁸
 $c_{\text{Ca}^{2+}} : c_{80a} = 50$ (1), 100 (2), 200 (3), 300 (4), 400 (5), 500 (6).

который может координировать катион-«гость». Величины констант равновесия комплексообразования ионов металлов, оцененные методом экстракции, свидетельствуют о высокой чувствительности *cis*-изомера к катионам Na^+ , Cs^+ и Ca^{2+} , при этом ионы Hg^{2+} , Cd^{2+} , Cu^{2+} , Co^{2+} и Ag^+ комплексов не образуют. Время жизни *cis*-изомера в сотни раз больше, чем время жизни аналога — *cis*-тиоиндиго, — даже в отсутствие ионов металла.

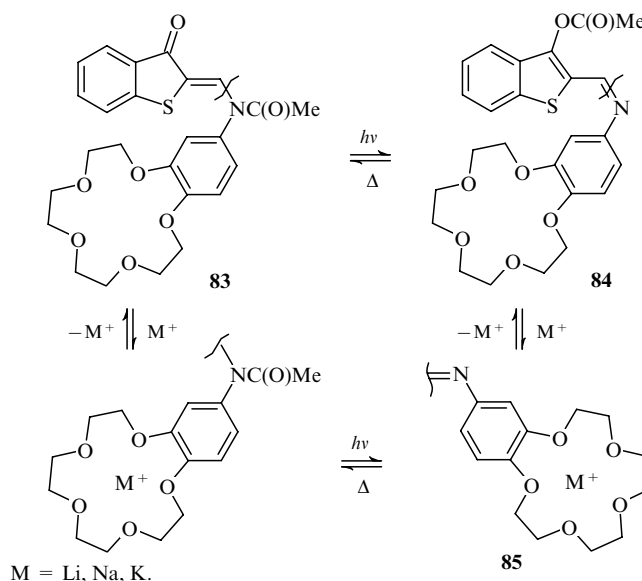
Нами получены и исследованы^{156,157} 2-(2-ацилоксифениламинометил)-2,3-дигидробензо[*b*]тиофен-3-оны **82a,b**. Они являются сольвато- и термохромными соединениями и могут подвергаться следующим превращениям.



При облучении форма **A** переходит в форму **B**, что создает условия для образования комплекса **C** с ионом металла, спектральные характеристики которого отличаются от характеристик соединений **A** и **B**, т.е. система **82** проявляет металлосенсорные свойства. Ацильный радикал может содержать флуорофорную группу, например остаток

7-(4-метилкумарил)оксиуксусной кислоты (соединение **82b**). С помощью методов ЯМР ^1H и электронной спектроскопии было показано,¹⁵⁸ что в растворах устанавливается равновесие между исходным соединением **82b** и формой **A**, причем содержание последней растет с увеличением полярности растворителя. Облучение равновесной смеси светом с длиной волны 436 нм приводит к переносу ацильной группы от атома азота в тиофеновый фрагмент. При этом образуется *E*- $\text{C}=\text{N}$ -связь. Система **82b** реагирует на присутствие в растворах катионов Ca^{2+} , Mg^{2+} , Zn^{2+} и Ni^{2+} изменением спектров поглощения, однако флуорофорный остаток не проявляет себя как люминесцентный сигнализатор, вероятно из-за того, что предпочтительно происходит дезактивация возбужденных молекул.

В качестве фотохромного сенсора на ионы щелочных металлов можно использовать систему **83**, содержащую



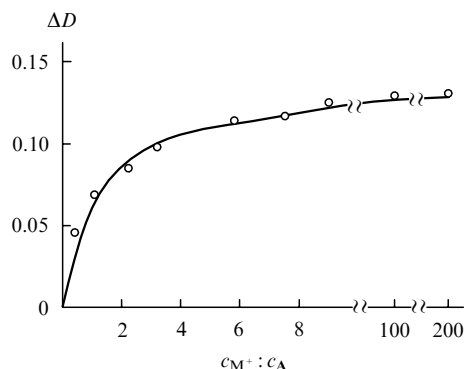


Рис. 5. Зависимость изменения оптической плотности (ΔD) раствора комплекса **85** от отношения концентраций LiI (c_{M^+}) и лиганда **84** (c_A).¹⁵⁹

помимо бензотиофенового фрагмента и *N*-ацильного остатка аннелированный краун-эфир.¹⁵⁹

Облучение светом с длиной волны 436 нм соединения **83** и его комплексов с щелочными металлами приводит к миграции ацильной группы от атома азота к атому кислорода с образованием О-изомеров **84** и **85** соответственно. Наибольшим изменениям в спектрах поглощения соответствует комплексобразование с ионами лития.

На рис. 5 представлен график зависимости изменения оптической плотности раствора комплекса **85** от отношения концентраций LiI и лиганда **84** на длине волны поглощения комплекса ($\lambda = 357$ нм) при добавлении иодида лития к облученному раствору О-ацетильной формы **85** (концентрация — $6.55 \cdot 10^{-5}$ моль \cdot л $^{-1}$). Максимальное значение экстинкции достигается при 10-кратном избытке LiI. Такое специфическое поведение и значительная чувствительность системы к ионам Li $^{+}$ позволяют отнести ее к фотохромным сенсорам.¹⁶⁰

VI. Заключение

Таким образом, исследования последних лет продемонстрировали большой интерес к получению новых хемосенсорных систем для анализа неорганических и органических субстратов. Характеристики некоторых органических сенсоров приведены в табл. 1.

В настоящее время в качестве абиотических сенсоров или субстратов используют как органические, так и неорганические соединения многих типов и классов. Применение краун-соединений в качестве рецепторов стимулировало создание хемосенсоров на основе сложных трехмерных систем, включающих полиамины, дендримеры, каликсарены, циклодекстрины или их комбинации.

Синтезированы флуоресцентные хемосенсоры с высокой чувствительностью и селективностью, в основе действия которых лежат оригинальные и вместе с тем надежные механизмы внутримолекулярного взаимодействия (PET-, PCT-эффекты, наличие эксимеров и эксиплексов). Актуальны исследования по управлению сенсорным процессом извне. Ведется поиск новых типов молекулярных «переключателей»; к получению хемосенсорных систем привлекаются элементы супрамолекулярной химии и нанотехнологий, что позволяет создавать сенсоры, обладающие уникальными качествами, например свойствами молекулярных машин^{52, 161} или элементов искусственной памяти.^{14, 52, 79}

Область применения флуоресцентных сенсоров расширяется: из рутинных лабораторных реагентов на катионы и анионы они превращаются в системы для идентификации

Таблица 1. Характеристики некоторых органических сенсоров.

Соединение	Субстрат	Предел обнаружения, моль \cdot л $^{-1}$	Аналитическая длина волны флуоресценции, нм	Ссылки
1c	Ca $^{2+}$	$1 \cdot 10^{-6}$	333	15
1c	Ba $^{2+}$	$1 \cdot 10^{-6}$	333	15
4a	Ca $^{2+}$	$3 \cdot 10^{-6}$	417	24
4b	Ca $^{2+}$	$3 \cdot 10^{-6}$	404	24
7a	Mg $^{2+}$	$1 \cdot 10^{-8}$	530	27
7b	Hg $^{2+}$	$1 \cdot 10^{-8}$	476	27
20	Ce $^{3+}$	$2 \cdot 10^{-6}$	406	46
20	Nd $^{3+}$	$2 \cdot 10^{-6}$	406	46
30c	Zn $^{2+}$	$1 \cdot 10^{-6}$	416	55
30c	Hg $^{2+}$	$5 \cdot 10^{-7}$	416	55
32	Hg $^{2+}$	$1 \cdot 10^{-5}$	413	58
33	Cd $^{2+}$	$1 \cdot 10^{-5}$	413	58
36a	Zn $^{2+}$	$3 \cdot 10^{-8}$	514	62
36b	Zn $^{2+}$	$1 \cdot 10^{-8}$	514	62
38	Co $^{2+}$	$5 \cdot 10^{-7}$	514	65
40	Ni $^{2+}$	$5 \cdot 10^{-8}$	400	80
45	Na $^{+}$	$6 \cdot 10^{-6}$	480	74
47a	K $^{+}$	$1 \cdot 10^{-6}$	427	79
47b	Cs $^{+}$	$1 \cdot 10^{-8}$	429	79
48	Cu $^{2+}$, Ni $^{2+}$	$5 \cdot 10^{-8}$	400	80
49 ($m = 4$, $n = 3$)	Cd $^{2+}$	$2 \cdot 10^{-7}$	520	81
	Co $^{2+}$	$1 \cdot 10^{-7}$	520	81
51	H $_2$ PO $_4^-$	$2 \cdot 10^{-6}$	377	86
51	HSO $_4^-$	$3 \cdot 10^{-6}$	377	86
59	D-фруктоза	$1 \cdot 10^{-3}$	400	102
84	Li $^{+}$	$2 \cdot 10^{-5}$	357 ^a	159
Индол	NO $_2^-$	2.5 ^b	350	95
α -ЦД	6-Бром-2-нафтол	0.04 ^c	500	115

^a Полоса поглощения; ^b мкг \cdot л $^{-1}$; ^c мг \cdot л $^{-1}$.

сложных органических молекул, анализа различных биологических субстратов,^{35, 55, 61} пестицидов,¹⁶² пищевых продуктов,¹⁶³ мониторинга состояния атмосферы, океанов^{29, 164} и т.д.

Формирование теории химических сенсоров, несмотря на существенные достижения,¹⁶⁵ несколько отстает по темпам развития от экспериментальных и прикладных исследований. Общая теория хемосенсоров нуждается в новых данных о механизме электронных внутримолекулярных взаимодействий в системе рецептор – проводник – флуорофор, о влиянии внешних факторов на свойства сенсоров, о природе комплементарности рецепторов и субстратов и др.

Обзор написан при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 00-15-97320), Министерства образования Российской Федерации и CRDF (REC-004).

Литература

1. *Probe Design and Chemical Sensing. Topics in Fluorescence Spectroscopy. Vol. 4.* (Ed. J.R.Lakowicz). Plenum, New York, 1994
2. *Спектроскопические методы определения следов элементов.* (Под ред. Дж.Вайнфорднера). Мир, Москва, 1979
3. H.-G.Löhr, F.Vögtle. *Acc. Chem. Res.*, **18**, 65 (1985)
4. B.Valeur, I.Leray. *Coord. Chem. Rev.*, **205**, 3 (2000)
5. A.J.Bryan, A.P.de Silva, S.A.de Silva, R.A.D.D.Rupasinghe, K.R.A.S.Sandanayake. *Biosensors*, **4**, 169 (1989)

6. *Fluorescent Chemosensors for Ion and Molecule Recognition. (ACS Symp. Ser.) Vol. 358.* (Ed. A.W.Czarnik). American Chemical Society, Washington, DC, 1993
7. G.J.Kavarnos. *Fundamentals of Photoinduced Electron Transfer.* VCH, Weinheim, 1993
8. R.Bergonzi, L.Fabrizzi, M.Licchelli, C.Mangano. *Coord. Chem. Rev.*, **170**, 31 (1998)
9. B.Valeur, E.Bardez. *Chem. Br.*, **31**, 216 (1995)
10. L.Fabrizzi, A.Poggi. *Chem. Soc. Rev.*, 197 (1995)
11. A.P.de Silva, H.Q.N.Gunaratne, T.Gunnlaugsson, A.J.M.Huxley, C.P.Mc Coy, J.T.Rademacher, T.E.Rice. *Chem. Rev.*, **97**, 1515 (1997)
12. A.M.Garcia-Campana, W.R.G.Baeyens. *Analisis*, **28**, 686 (2000)
13. A.P.de Silva, H.Q.N.Gunaratne, T.Gunnlaugsson. *Chem. Commun.*, 1967 (1996)
14. A.P.de Silva, D.B.Fox, A.J.M.Huxley, T.S.Moody. *Coord. Chem. Rev.*, **205**, 41 (2000)
15. K.Kubo, T.Sakurai. *Heterocycles*, **52**, 945 (2000)
16. L.Prodi, F.Bolletta, M.Montalti, N.Zaccheroni. *Coord. Chem. Rev.*, **205**, 59 (2000)
17. L.Fabrizzi, M.Licchelli, G.Rabaioli, A.Taglietti. *Coord. Chem. Rev.*, **205**, 85 (2000)
18. P.D.Beer, J.Cadman. *Coord. Chem. Rev.*, **205**, 131 (2000)
19. A.P.de Silva, S.A.de Silva. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1709 (1986)
20. H.-F.Ji, R.Dabestani, G.M.Brown, R.L.Hettich. *Photochem. Photobiol.*, **69**, 513 (1999)
21. K.Kubo, R.Ishige, J.Kubo, T.Sakurai. *Talanta*, **49**, 181 (1999)
22. А.Ю.Цивадзе, А.А.Варнек, В.Е.Хуторский. *Координационные соединения металлов с краун-лигандами.* Наука, Москва, 1991
23. А.Ю.Цивадзе. *Росс. хим. журн.*, **40**, 43 (1996)
24. P.Crochet, J.-P.Malval, R.Lapouyade. *Chem. Commun.*, 289 (2000)
25. K.Rurack, J.L.Bricks, A.Kachkovski, U.Resch. *J. Fluoresc.*, **7**, 63S (1997)
26. L.Prodi, F.Bolletta, M.Montalti, N.Zaccheroni. *Proc. SPIE – Int. Soc. Opt. Eng.*, 202, (1999)
27. 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)
28. S.-H. Kim, S.-K.Han, S.-H.Park, C.-M.Yoon, S.-R.Keum. *Dyes Pigments*, **43**, 21 (1999)
29. J.Bourson, F.Badaoui, B.Valeur. *J. Fluoresc.*, **4**, 275 (1994)
30. J.-L.Habib Jiwan, C.Branger, J.-Ph.Soumillion, B.Valeur. *J. Photochem. Photobiol. A, Chem.*, **116**, 127 (1998)
31. A.Tahri, E.Cielen, K.J.Van Aken, G.J. Hoornaert, F.C.De Schryver, N.Boens. *J. Chem.Soc., Perkin Trans. 2*, 1739 (1999)
32. A.P.de Silva, K.R.A.S.Sandanayake. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **29**, 1173 (1990)
33. A.P.de Silva, K.R.A.S.Sandanayake. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1183 (1989)
34. A.P.de Silva, K.R.A.S.Sandanayake. *Tetrahedron Lett.*, **32**, 421 (1991)
35. A.P.de Silva, H.Q.N.Gunaratne, C.P.McCoy. *J. Am. Chem. Soc.*, **119**, 7891 (1997)
36. K.V.Heyen, E.Cielen, A.Tahri, A.Saleh, N.Boens, G.J.Hoornaert. *Tetrahedron*, **55**, 5207 (1999)
37. H.Jiang, H.J.Xu, P.J.Xia, Q.F.Zhou. *Chin. Chem. Lett.*, **10**, 1015 (1999)
38. D.Marquis, J.-P.Desvergne. *Chem. Phys. Lett.*, **230**, 131 (1994)
39. D.Marquis, J.-P.Desvergne, H.Bouas-Laurent. *J. Org. Chem.*, **60**, 7984 (1995)
40. C.Erk, A.Göçmen, M.Bulut. *Supramol. Chem.*, **11**, 49 (1999)
41. C.Erk, M.Bulut, A.Göçmen. *J. Incl. Phenom. Macrocycl. Chem.*, **37**, 441 (2000)
42. C.Erk, A.Göçmen. *Talanta*, **53**, 137 (2000)
43. M.Montalti, L.Prodi, N.Zaccheroni. *J. Fluoresc.*, **10**, 71 (2000)
44. T.-J. Liu, D.Wang, Y.-Z.Wang, G.-Z. Xu. *Chem. Abstr., Selects: Photochemistry*, **14**, 9 (2000)
45. L.Prodi, F.Bolletta, M.Montalti, N.Zaccheroni, P.Huszthy, E.Samu, B.Vermes. *New J. Chem.*, **24**, 781 (2000)
46. W.-S. Xia, R.H.Schmehl, C.-J. Li. *Tetrahedron*, **56**, 7045 (2000)
47. G.De Santis, L.Fabrizzi, M.Licchelli, C.Mangano, D.Sacchi, N.Sardone. *Inorg. Chim. Acta*, **257**, 69 (1997)
48. B.Ramachandaram, A.Samanta. *Chem. Commun.*, 1037 (1997)
49. K.A.Mitchell, R.G.Brown, Y.Dongwu, S.-C.Chang, R.E.Utecht, D.E.Lewis. *J. Photochem. Photobiol. A, Chem.*, **115**, 157 (1998)
50. P.Nanjappan, A.W.Czarnik. *J. Am. Chem. Soc.*, **109**, 1826 (1987)
51. L.Fabrizzi, M.Licchelli, P.Pallavicini, A.Perotti, A.Taglietti, D.Sacchi. *Chem. Eur. J.*, **2**, 75 (1996)
52. F.Pina, M.A.Bernardo, E.Garcia-España. *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2143 (2000)
53. L.Fabrizzi, M.Licchelli, P.Pallavicini, A.Perotti, D.Sacchi. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **33**, 1975 (1994)
54. L.J.Jiang, Z.L.Wang, X.Q.Jiang, Q.H.Luo. *Chin. Chem. Lett.*, **11**, 557 (2000)
55. A.W.Czarnik. *Acc. Chem. Res.*, **27**, 302 (1994)
56. A.Beeby, D.Parker, J.A.G.Williams. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 1565 (1996)
57. Y.Al Shihadeh, A.Benito, J.M.Lloris, R.Martinez-Manez, T.Pardo, J.Soto, M.D.Marcos. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1199 (2000)
58. G.Hennrich, H.Sonnenschein, U.Resch-Genger. *J. Am. Chem. Soc.*, **121**, 5073 (1999)
59. J.Y.N.E.Ohler, D.H.Vance, W.D.Aumiller, A.W.Czarnik. *Tetrahedron Lett.*, **38**, 3845 (1997)
60. L.Fabrizzi, M.Licchelli, L.Parodi, A.Poggi, A.Taglietti. *Eur. J. Inorg. Chem.*, 35 (1999)
61. L.Prodi, F.Bolletta, M.Montalti, N.Zaccheroni. *Eur. J. Inorg. Chem.*, 455 (1999)
62. T.Hirano, K.Kikuchi, Y.Urano, T.Higuchi, T.Nagano. *J. Am. Chem. Soc.*, **122**, 12399 (2000)
63. A.Bencini, A.Bianchi, C.Lodeiro, A.Masotti, A.J.Parola, F.Pina, J.S.de Melo, B.Valtancoli. *Chem. Commun.*, 1639 (2000)
64. V.Balzani, P.Ceroni, S.Gestermann, C.Kauffmann, M.Gorka, F.Vögtle. *Chem. Commun.*, 853 (2000)
65. F.Vögtle, S.Gestermann, C.Kauffmann, P.Ceroni, V.Vicinelli, V.Balzani. *J. Am. Chem. Soc.*, **122**, 10398 (2000)
66. J.M.Lehn. *Supramolecular Chemistry.* VCH, Weinheim; New York, 1995
67. A.P.de Silva, H.Q.N.Gunaratne, K.R.A.S.Sandanayake. *Tetrahedron Lett.*, **31**, 5193 (1990)
68. M.Doldda, F.Kastenholtz, E.Lewitzki, E.Grell. *J. Fluoresc.*, **6**, 159 (1996)
69. P.Ghosh, P.K.Bharadwaj, J.Roy, S.Ghosh. *J. Am. Chem. Soc.*, **119**, 11903 (1997)
70. P.Buet, F.Kastenholtz, E.Grell, G.Käeb, A.Häfner, F.W.Schneider. *J. Phys. Chem. A*, **103**, 5871 (1999)
71. K.Iwamoto, K.Araki, H.Fujishima, S.Shinkai. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, 1885 (1992)
72. I.Aoki, T.Sakaki, S.Shinkai. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 730 (1992)
73. T.Jin, K.Ichikawa, T.Koyama. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 499 (1992)
74. T.Jin. *Chem. Commun.*, 2491 (1999)
75. L. Prodi, F.Bolletta, M.Montalti, N.Zaccheroni, A.Casnati, F.Sansone, R.Ungaro. *New J. Chem.*, **24**, 155 (2000)
76. Y.Kubo, S.Obara, S.Tokita. *Chem. Commun.*, 2399 (1999)
77. Y.-B.He, H.Huang, L.-Z.Meng, C.-T.Wu, T.-X.Yu. *Chem. Lett.*, 1329 (1999)
78. H.-F. Ji, R.Dabestani, G.M.Brown, R.A.Sachleben. *Chem. Commun.*, 833 (2000)
79. H.-F. Ji, R.Dabestani, G.M.Brown. *J. Am. Chem. Soc.*, **122**, 9306 (2000)
80. B.Bodenant, T.Weil, M.Businelli-Pourcel, F.Fages, B.Barbe, I.Pianet, M.Laguerre. *J. Org. Chem.*, **64**, 7034 (1999)
81. Y.Higuchi, M.Narita, T.Niimi, N.Ogawa, F.Hamada, H.Kumagai, N.Iki, S.Miyano, C.Kubato. *Tetrahedron*, **56**, 4659 (2000)
82. B.Yan, H.Zhang, C.Xu, T.Chen, J.Ni. *Spectrosc. Lett.*, **33**, 705 (2000)
83. C.Fisher, G.Sarti, A.Casnati, I.Manet, N.Sabbatini, R.Ungaro. *Chem. Eur. J.*, **6**, 1026 (2000)

84. A.Bianchi, K.Bowman-James, E.Garcia-Espana. *Spectromolecular Chemistry of Anions*. Wiley-VCH, New York, 1997
85. M.E.Huston, E.U.Akkaya, A.W.Czarnik. *J. Am. Chem. Soc.*, **111**, 8735 (1989)
86. H.Xie, S.Yi, X.Yang, S.Wu. *New J. Chem.*, **23**, 1105 (1999)
87. A.P.de Silva, H.Q.N.Gunaratne, C.McVeigh, G.E.M.Maguire, P.R.S.Maxwell, E.O'Hanlon. *Chem. Commun.*, 2191 (1996)
88. M.-P.Teulade-Fichou, J.-P.Vigneron, J.-M.Lehn. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 2169 (1996)
89. G.de Santis, L.Fabbrizzi, M.Licchelli, A.Poggi, A.Taglietti. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **35**, 202 (1996)
90. Y.Al Shihadeh, A.Benito, J.M.Lloris, R.Martinez-Manez, J.Soto, M.D.Marcos. *Inorg. Chem. Commun.*, **3**, 563 (2000)
91. H.Miyaji, P.Anzenbacher Jr., J.L.Sessler, E.R.Bleasdale, P.A.Gale. *Chem. Commun.*, 1723 (1999)
92. J.L.Sessler, P.Anzenbacher Jr., H.Miyaji, K.Jursikova, E.R.Bleasdale, P.A.Gale. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **39**, 3471 (2000)
93. L.Fabbrizzi, I.Faravelli, G.Francesco, M.Licchelli, A.Perotti, A.Taglietti. *Chem. Commun.*, 971 (1998)
94. A.Sharma, N.J.Street. *Proc. SPIE*, 3534 (1999)
95. N.Jie, D.Yang, Q.Jiang, Q.Zhang, L.Wei. *Microchem. J.*, **62**, 371 (1999)
96. WO PCT 0048990; *Chem. Abstr.*, **133**, 171468 (2000)
97. M.A.Reppy, M.E.Cooper, J.L.Smithers, D.L.Gin. *J. Org. Chem.*, **64**, 4191 (1999)
98. X.-Q.Zhan, D.-H. Li, Q.-Z.Zhu, H.Zheng, J.-G.Xu. *Analyst*, **125**, 2330 (2000)
99. S.Houdier, S.Perrier, E.Defrancq, M.Legrand. *Anal. Chim. Acta.*, **412**, 221 (2000)
100. Q.Ma, H.Ma, Z.Wang, M.Su, H.Xiao, S.Liang. *Talanta*, **53**, 983 (2001)
101. W.Wang, G.Springsteen, S.Gao, B.Wang. *Chem. Commun.*, 1283 (2000)
102. D.P.Adhikiri, M.D.Heagy. *Tetrahedron Lett.*, **40**, 7893 (1999)
103. B.Kukrer, E.U.Akkaya. *Tetrahedron Lett.*, **40**, 9125 (1999)
104. S.Tomás, R.Prohens, G.Deslongchamps, P.Ballester, A.Costa. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **38**, 2208 (1999)
105. C.R.Cooper, T.D.James. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, 963 (2000)
106. F.P.Cossio, A.Arrieta, V.L.Cebolla, L.Membrado, J.Vela, R.Garriga, M.P.Domingo. *Org. Lett.*, **2**, 2311 (2000)
107. I.Yu.Goryacheva, G.V.Mel'nikov, S.N.Shtykov. *J. Anal. Chem.*, **55**, 874 (2000)
108. F.Cramer, W.Saenger, H.-Ch.Spatz. *J. Am. Chem. Soc.*, **89**, 14 (1967)
109. В.Б.Назаров, В.Г.Авакян, Т.Г.Вершинникова, М.В.Алфимов. *Изв. АН. Сер. хим.*, 1716 (2000)
110. В.Б.Назаров, В.И.Герко, М.В.Алфимов. *Изв. АН. Сер. хим.*, 2225 (1996)
111. В.Б.Назаров, В.И.Герко, М.В.Алфимов. *Письма в ЖЭТФ*, **65**, 507 (1997)
112. В.Г.Авакян, В.Б.Назаров, М.В.Алфимов, А.А.Багатурьянц. *Изв. АН. Сер. хим.*, 1857 (1999)
113. В.Б.Назаров, Т.Г.Вершинникова, М.В.Алфимов. *Изв. АН. Сер. хим.*, 2022 (1999)
114. A.Munoz de la Pena, R.M.Perez, G.M.Escandar. *Talanta*, **51**, 949 (2000)
115. G.M.Escandar, M.A.Boldrini. *Talanta*, **53**, 851 (2001)
116. B.D.Wagner, P.J.MacDonald, M.Wagner. *J. Chem. Educ.*, **77**, 178 (2000)
117. Y.Liu, C.-C.You, T.Wada, Y.Inoue. *Tetrahedron Lett.*, **41**, 6869 (2000)
118. J.Wang, A.Ueno. *Macromol. Rapid Commun.*, **21**, 887 (2000)
119. M.Narita, S.Koshizaka, F.Hamada. *J. Inclusion Phenom. Macrocycl. Chem.*, **35**, 605 (1999)
120. S.Ito, M.Narita, F.Hamada. *Int. J. Soc. Mater. Eng. Resour.*, **7**, 156 (1999)
121. M.Narita, F.Hamada. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 823 (2000)
122. T.Toyoda, S.Matsumura, H.Mihara, A.Ueno. *Macromol. Rapid Commun.*, **21**, 485 (2000)
123. L.R.Reddy, M.A.Reddy, N.Bhanumathi, K.R.Rao. *J. Chem. Res. (S)*, 494 (2000)
124. P.Choppinet, L.Jullien, B.Valeur. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 249 (1999)
125. J.P.Phillips, A.Mueller, F.Przystal. *J. Am. Chem. Soc.*, **87**, 4020 (1965)
126. L.D.Taylor, J.Nickolson, R.B.Davis. *Tetrahedron Lett.*, 1585 (1967)
127. Л.С.Атабекий, Г.П.Ройтман, А.К.Чибилов. *Журн. аналит. химии*, 389 (1982)
128. Л.С.Атабекий, А.К.Чибилов. *Журн. аналит. химии*, 1787 (1988)
129. J.T.C.Wojtyk, P.M.Kazmaier, E.Buncel. *Chem. Commun.*, 1703 (1998)
130. S.-H.Liu, C.-T.Wu. In *Proceedings of the 3rd International Symposium on Organic Photochromism*. Fukuoka, 1999. P. 92
131. M.Tanaka, K.Kamada, H.Ando, T.Kitagaki, Y.Shibutani, K.Kimura. *J. Org. Chem.*, **65**, 4342 (2000)
132. О.А.Федорова, С.П.Громов, Ю.П.Строкач, Ю.В.Першина, С.А.Сергеев, В.А.Барачевский, Ж.Пепе, А.Самат, Р.Гуглиелметти, М.В.Алфимов. *Изв. АН. Сер. хим.*, 1974 (1999)
133. О.А.Федорова, С.П.Громов, Ю.В.Першина, С.А.Сергеев, Ю.П.Строкач, В.А.Барачевский, М.В.Алфимов, Г.Пепе, А.Самат, Р.Гуглиелметти. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 563 (2000)
134. О.А.Федорова, С.П.Громов, А.В.Коскин, Ю.П.Строкач, Т.М.Валова, В.А.Барачевский, М.В.Алфимов, В.А.Локшин, А.Самат, Р.Гуглиелметти. In *Proceedings of the XXth International Conference on Photochemistry*. Moscow, 2001. P. 317
135. М.В.Алфимов, А.В.Балакин, С.П.Громов, Ю.В.Заушицин, О.А.Федорова, Н.И.Коротеев, А.В.Пакулев, А.Ю.Роснянский, А.П.Шкуринов. *Журн. физ. химии*, **73**, 1871 (1999)
136. K.Kimura, H.Sakamoto, S.Kado, R.Arakawa, M.Yokoyama. *Analyst*, **125**, 1091 (2000)
137. K.Kimura, S.Kado, H.Sakamoto, A.Sakai, M.Yokoyama, M.Tanaka. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 2539 (1999)
138. M.Tanaka, K.Kamada, H.Ando, T.Kitagaki, Y.Shibutani, S.Yajima, H.Sakamoto, K.Kimura. *Chem. Commun.*, 1453 (1999)
139. M.Tanaka, K.Kamada, K.Kimura. *Mol. Cryst. Liq. Cryst. Sci. Technol., Sect. A*, **344**, 319 (2000)
140. T.Teranishi, M.Yokoyama, H.Sakamoto, K.Kimura. *Mol. Cryst. Liq. Cryst. Sci. Technol., Sect. A*, **344**, 271 (2000)
141. Z.Guo, G.Wang, Y.Tang, X.Song. *Liebigs Ann./Recueil*, 941 (1997)
142. Y.Yokoyama. *Chem. Rev.*, **100**, 1717 (2000)
143. Y.Yokoyama, M.Kubo, Y.Yokoyama, T.Ohmo, T.Okuyama, S.Uchida. In *Proceedings of the 3rd International Symposium on Organic Photochromism*. Fukuoka, 1999. P. 83
144. M.Takeshita, M.Irie. *Tetrahedron Lett.*, **39**, 613 (1998)
145. M.Irie. *Chem. Rev.*, **100**, 1685 (2000)
146. S.H.Kawai. *Tetrahedron Lett.*, **39**, 4445 (1998)
147. R.M.Uda, M.Yokoyama, K.Kimura. In *Proceedings of the 3rd International Symposium on Organic Photochromism*. Fukuoka, 1999. P. 55
148. Е.Н.Ушаков, С.П.Громов, О.А.Федорова, М.В.Алфимов. *Изв. АН. Сер. хим.*, 484 (1997)
149. С.П.Громов, О.А.Федорова, Е.Н.Ушаков, А.В.Бувечих, И.И.Баскин, Ю.В.Першина, В.Елиасон, У.Эдлунд, М.В.Алфимов. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 1323 (1999)
150. С.П.Громов, О.А.Федорова, Е.Н.Ушаков, И.И.Баскин, А.В.Линдеман, Е.В.Мальшева, Т.А.Балашова, А.С.Арсеньев, М.В.Алфимов. *Изв. АН. Сер. хим.*, 99 (1998)
151. А.Я.Фрейдзон, И.И.Баскин, А.А.Багатурьянц, С.П.Громов, М.В.Алфимов. *Изв. АН. Сер. хим.*, 2185 (1998)
152. С.П.Громов, Ю.В.Федоров, О.А.Федорова, Е.Н.Андриухина, А.И.Ведерников, М.В.Алфимов, В.Елиасон, У.Эдлунд. In *Proceedings of the XXth International Conference on Photochemistry*. Moscow, 2001. P. 266
153. S.Yu.Zaitsev, T.I.Sergeeva, E.A.Baryshnikova, W.Zeiss, D.Mobius, O.V.Yescheulova, S.P.Gromov, O.A.Fedorova, M.V.Alfimov. *Mater. Sci. Eng. C*, 469 (1999)
154. Т.И.Сергеева, Е.А.Барышников, С.Ю.Зайцев, О.А.Федорова, С.П.Громов, М.В.Алфимов, С.Хакке, В.Зеис, Д.Мобиус. In *Proceedings of the XXth International Conference on Photochemistry*. Moscow, 2001. P. 480

155. S.M.Fatah-ur Rahman, K.Fukunishi. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 917 (1994)
156. V.I.Minkin, V.A.Bren, A.E.Lyubarskaya. In *Organic Photochromes*. (Ed. A.El'tsov). Plenum, New York, 1990. Ch. 5
157. В.П.Рыбалкин, В.А.Брень, В.И.Минкин, Г.Д.Палуй. *Журн. орг. химии*, **28**, 2310 (1992)
158. Е.Н.Шепеленко, В.П.Рыбалкин, Л.Л.Попова, А.Д.Дубоносов, В.А.Брень, В.И.Минкин. В кн. *XX Междунар. Чугаевская конф. по координационной химии. (Тез. докл.)*. Ростов-на-Дону, 2001. С. 506
159. В.П.Рыбалкин, А.Д.Дубоносов, Е.Н.Шепеленко, Л.Л.Попова, В.А.Брень, В.И.Минкин. *Журн. орг. химии*, **37**, 1083 (2001)
160. В.А.Брень. В кн. *XX Междунар. Чугаевская конф. по координационной химии. (Тез. докл.)*. Ростов-на-Дону, 2001. С. 107
161. M.Venturi, V.Balzani. In *Proceedings of the XXth International Conference on Photochemistry*. Moscow, 2001. P. 11
162. S.Kunsági-Máté, G.Nagy, L.Kollar. *Anal. Chim. Acta*, **428**, 301 (2001)
163. C.L.Honeybourne. *J. Chem. Educ.*, **77**, 338 (2000)
164. P.J.Worsfold, E.P.Achterberg, A.R.Bowie, R.C.Sandford, R.F.C.Mantoura. *Ocean Sci. Technol.*, **1**, 71 (2000)
165. *Coord. Chem. Rev.*, **205** (2000)

FLUORESCENT AND PHOTOCHROMIC CHEMOSENSORS

V.A.Bren

*Institute of Physical and Organic Chemistry, Rostov State University
194/2, Prosp. Stachki, 344090 Rostov-on-Don, Russian Federation, Fax +7(863)243-4667*

Data on organic chemosensors published during last years are surveyed and described systematically.
Bibliography — 165 references.

Received 12th March 2001