

Принципы дизайна оптических молекулярных сенсоров и фотоуправляемых рецепторов на основе краун-эфиров

Е.Н.Ушаков, М.В.Алфимов, С.П.Громов

Институт проблем химической физики Российской академии наук

142432 Черноголовка Московской области, факс (496) 515–5420

Центр фотохимии Российской академии наук

119421 Москва, ул. Новаторов, 7а, факс (495) 936–1255

Обсуждаются принципы дизайна полифункциональных краун-соединений, способных действовать как оптические молекулярные сенсоры или фотоуправляемые рецепторы по отношению к катионам металлов и аммония. Библиография — 237 ссылок.

Оглавление

I. Введение	39
II. Колориметрические сенсоры	40
III. Люминесцентные сенсоры	44
IV. Фотоуправляемые рецепторы	48
V. Заключение	55

I. Введение

Макроциклические соединения широко распространены в природе. Они ответственны за целый ряд химических процессов, протекающих в живой материи, таких как фотосинтез, транспорт атмосферного кислорода в клетки, транспорт ионов через мембраны, ферментативные превращения. Важнейшей особенностью этих процессов является селективность взаимодействий «гость–хозяин». Вот почему синтез Педерсеном^{1–3} макроциклических полиэфиров (краун-эфиров), способных селективно связывать катионы щелочных металлов, вызвал огромный интерес и явился толчком к бурному развитию макроциклической химии. Последующие успехи в синтезе макроциклических соединений^{4,5} и изучении комплексообразования в системах «гость–хозяин» заложили фундамент новой междисципли-

нарной области научных исследований — супрамолекулярной химии.⁶

Способность к селективному комплексообразованию сделала краун-эфиры незаменимыми в таких областях, как химический синтез, аналитическая химия, медицина, моделирование биологических систем.^{7–9} В настоящее время значительное внимание уделяется дизайну и физико-химическим исследованиям полифункциональных макроциклических соединений и супрамолекулярных систем на их основе, которые могут действовать как хемосенсоры, молекулярные переключатели, управляемые молекулярные устройства и машины. В частности, большой интерес вызывают хромогенные и люминогенные краун-соединения, способные существенно изменять свои фотофизические свойства при селективном связывании субстрата.^{10–13} Ожидается, что они найдут применение в компактных устройствах для колориметрического или люминесцентного определения катионов металлов и некоторых органических катионов. Оптические методы детектирования катионов с помощью молекулярных сенсоров имеют существенные преимущества (высокая чувствительность, быстродействие, низкая себестоимость, возможность дистанционного контроля) перед применяющимися в настоящее время аналитическими методами определения катионов с использованием ион-селективных электродов и атомной абсорбционной спектроскопии.

Большую актуальность приобрели работы по изучению свойств краун-соединений, которые способны под воздействием света подвергаться обратимым структурным изменениям, влияющим на селективность и эффективность связывания субстрата.^{14–18} Возможные сферы применения таких соединений включают фотоуправляемый ионный транспорт, фоторегулируемую экстракцию и разделение ионов, создание ионопроводящих светочувствительных материалов для преобразования солнечной энергии и новых информационных технологий, создание фотоперключаемых молекулярных устройств для наноэлектроники.^{19–21}

Е.Н.Ушаков. Доктор химических наук, старший научный сотрудник ИПХФ РАН. Телефон: (496) 524–4346, e-mail: eushakov@icp.ac.ru
Область научных интересов: фотохимия, супрамолекулярная химия, комплексообразование.

М.В.Алфимов. Академик, директор Центра фотохимии РАН. Телефон: (495) 936–7753, e-mail: alfimov@photonics.ru
Область научных интересов: фотохимия, фотохромные соединения, супрамолекулярная фотохимия.

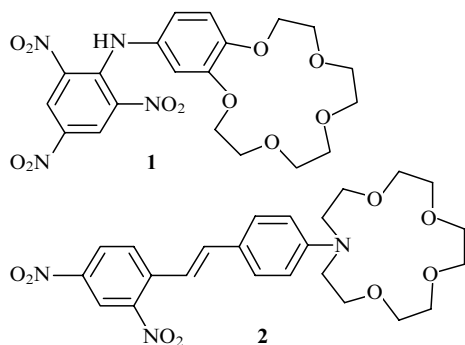
С.П.Громов. Доктор химических наук, профессор, заведующий лабораторией синтеза и супрамолекулярной химии фотоактивных соединений того же центра. Телефон: (495) 935–0116, e-mail: gromov@photonics.ru
Область научных интересов: органический синтез, фоточувствительные соединения, макроциклические соединения, гетероциклические соединения, супрамолекулярная органическая фотохимия, комплексообразование.

Дата поступления 1 ноября 2007 г.

В настоящем обзоре обсуждаются принципы дизайна полифункциональных краун-соединений, способных действовать как оптические молекулярные сенсоры или фотоуправляемые рецепторы по отношению к катионам металлов и аммония.

II. Колориметрические сенсоры

Хромогенные краун-соединения (хромоионофоров), синтезированные Такаги²² (соединение **1**) и Фёттле²³ (соединение **2**), стали первыми синтетическими реагентами для колориметрического определения катионов щелочных металлов.



Хотя соединения **1** и **2** различаются по строению, концепция их дизайна одна и та же. В обоих случаях краун-эфирный фрагмент соединен с хромофором так, чтобы катион металла, находясь в краун-эфирной полости, мог взаимодействовать с одним или несколькими гетероатомами хромофора. Большинство известных к настоящему времени колориметрических молекулярных сенсоров на основе макроциклов создано на основе именно этой концепции.

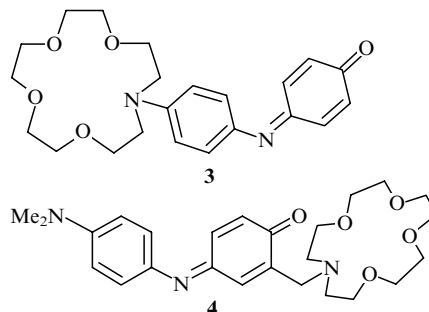
Взаимодействие катиона с гетероатомами хромофора является необходимым, но недостаточным условием возникновения сильного ионохромного эффекта. Его величина в значительной мере определяется строением хромофорного фрагмента. По механизму цветовых изменений краун-соединения с наиболее ярко выраженными ионохромными свойствами можно разделить на три основные группы. Одну из них составляют системы на основе донорно-акцепторных хромофоров с сильным электронным сопряжением между донорным и акцепторным фрагментами. К этой группе относятся хромоионофоров, синтезированные Фёттле и сотр. на основе азобензола, стилибена и красителя фенолового синего.^{23–27} Другую группу составляют системы, в которых образование комплекса катион–макроцикл способствует отщеплению протона в хромофорном фрагменте. В эту группу входят хромоионофоров Такаги. Наконец, третью группу составляют системы, в которых изменение цвета при комплексобразовании происходит в результате термических реакций изомеризации и перегруппировки.

1. Донорно-акцепторные хромоионофоров

Длинноволновая полоса в электронном спектре поглощения органических донорно-акцепторных хромофоров, характеризующихся сильным электронным сопряжением между донорным и акцепторным фрагментами, как правило, относится к электронному переходу с внутримолекулярным (внутренним) переносом заряда (ВПЗ-переходу). Энергия такого перехода зависит от электронного строения сопряженных фрагментов хромофора, а также от природы растворителя. В случае краун-соединений с донорно-акцепторным хромофором энергия ВПЗ-перехода будет существенно изменяться при электронном взаимодействии между катионом металла, находящимся в полости макроцикла, и электронодонорным или электроноакцепторным фрагментом хромофора. При взаимодействии катиона с донорным фрагментом

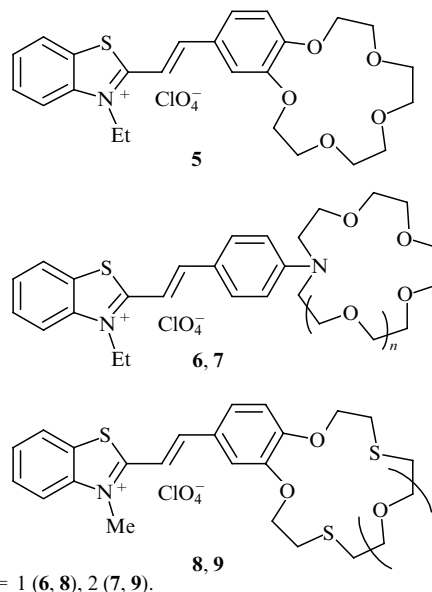
хромофора в спектре поглощения произойдут гипсохромные изменения, а при взаимодействии катиона с акцепторным фрагментом хромофора будет наблюдаться bathochromный эффект.

Молекулы **3** (см.^{24, 25}) и **4** (см.^{25, 26}) являются характерными примерами донорно-акцепторных хромоионофоров, обладающих отрицательным и положительным ионохромизмом соответственно.



В обоих соединениях в качестве хромофорного фрагмента использован краситель феноловый синий. В молекуле **3** азакраун-эфирный фрагмент воспроизводит функцию Me_2N -группы красителя, таким образом, катион взаимодействует с электронодонорным фрагментом красителя. В молекуле **4** азакраун-эфирный фрагмент соединен с красителем так, что катион металла, попадая в полость макроцикла, может взаимодействовать с атомом кислорода карбонильной группы — акцепторным фрагментом красителя. Ацетонитрильные растворы соединений **3** и **4** характеризуются интенсивной длинноволновой полосой поглощения (ДПП) с максимумом в области 580–590 нм. При добавлении солей щелочных или щелочноземельных металлов ДПП хромоионофора **3** смещается гипсохромно (на 98 нм с Ca^{2+}), а ДПП хромоионофора **4**, наоборот, испытывает bathochromный сдвиг (на 78 нм с Ca^{2+}).²⁷

Широкий ассортимент донорно-акцепторных хромоионофоров — краунсодержащих стироловых,^{28–41} бутадиенильных^{42–49} и бистироловых^{50–53} красителей — синтезирован группой российских исследователей. В каждой серии красителей варьировались различные структурные параметры, такие как размер макроциклического фрагмента, природа гетероатомов макроцикла, природа гетероциклического фрагмента хромофора. Соединения **5–9** — краунсодержащие стироловые красители — характеризуются отрицательным ионохромизмом.

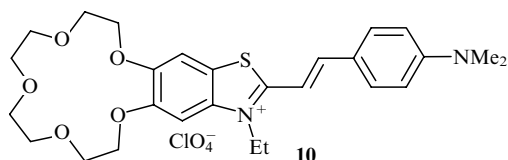


$n = 1$ (**6**, **8**), 2 (**7**, **9**).

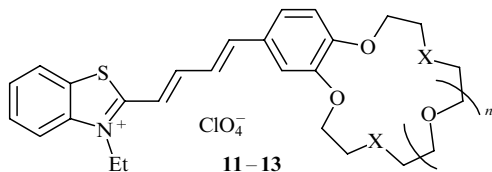
В ацетонитриле краситель **5** селективно связывает катионы Mg^{2+} в ряду других катионов щелочных и щелочноземельных металлов;⁵⁰ комплексообразование с Mg^{2+} сопровождается наибольшим гипсохромным сдвигом ДПП (38 нм). Хромоионофор **6** демонстрирует более сильный гипсохромный сдвиг ДПП при комплексообразовании с катионом Mg^{2+} (132 нм),⁵⁴ чем краситель **5**, благодаря более сильным электронодонорным свойствам азакраун-эфирного фрагмента по сравнению с краун-эфирным. Однако комплексы с участием красителя **6** имеют сравнительно низкую термодинамическую устойчивость.^{37,54} Основной причиной этого, по-видимому, является плоское строение участка сочленения азакраун-эфирного и бензольного фрагментов в соединении **6**,⁵⁵ что требует больших конформационных изменений при комплексообразовании. Проблема сравнительно низкой устойчивости комплексов хромоионофоров типа **6** может быть решена путем использования бензоазакраун-эфирного фрагмента вместо *N*-фенилазакраун-эфирного (красители с бензоазакраун-эфирным фрагментом более предорганизованы к комплексообразованию).^{56,57}

Отличительной особенностью хромоионофоров **8** и **9** является высокая селективность к ионам Hg^{2+} (см.³⁹). Однако величины гипсохромного сдвига для комплексов **8** и **9** с катионом Hg^{2+} (~17 нм) существенно меньше, чем для комплексов **5** с катионами щелочноземельных металлов. Это обусловлено предпочтительной координацией катиона Hg^{2+} с атомами серы дитиакраун-эфирного фрагмента.

В противоположность соединениям **5–9** стирильный краситель **10**,³⁶ в котором макроцикл соединен с электроноакцепторным фрагментом хромофора, демонстрирует положительный ионхромизм (батохромный сдвиг ДПП для комплекса красителя **10** с катионом Mg^{2+} в ацетонитриле достигает 14 нм).

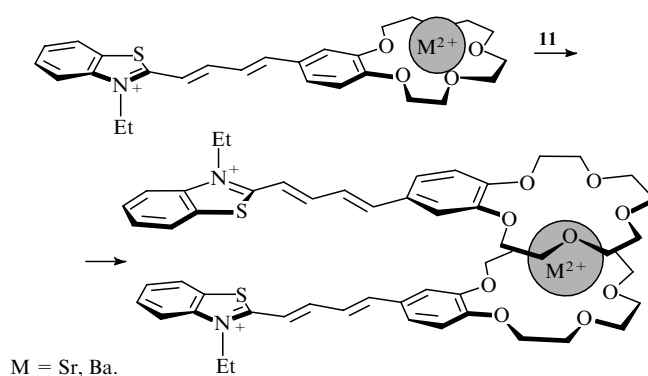


Бутадиенильный краситель **11** (см.⁴⁴) по сравнению со своим стирильным аналогом **5** образует термодинамически более устойчивые комплексы с катионами щелочноземельных металлов, так как удлинение полиметиновой цепи в хромофоре приводит к ослаблению электроноакцепторного влияния гетероциклического остатка на бензокраун-эфирный фрагмент.



11: X = O, *n* = 1; **12:** X = S, *n* = 1; **13:** X = S, *n* = 2.

Величина гипсохромного эффекта для комплексов состава 1 : 1 при переходе от красителя **5** к **11** практически не изменяется. Отличительным свойством бутадиенильного красителя **11** является аномально высокая склонность к образованию сэндвичевых комплексов состава 2 : 1 с ионами Sr^{2+} и Ba^{2+} . Сэндвичевые комплексы стабилизируются за счет стэкинг-взаимодействий между двумя бутадиенильными хромофорами.⁴⁴



На рис. 1 приведена зависимость $\Delta\lambda/Z$ ($\Delta\lambda$ — гипсохромный сдвиг ДПП, *Z* — заряд катиона металла) от эффективного радиуса катиона металла (r_M) для комплексов красителя **11** с катионами щелочных и щелочноземельных металлов состава 1 : 1 в ацетонитриле.⁵⁴ В области значений r_M , близких к величине радиуса полости 15-краун-5-эфира ($r_C = 0.85–0.92 \text{ \AA}$),⁵⁸ зависимость $\Delta\lambda/Z$ от r_M является довольно гладкой и имеет максимум при $r_M \approx r_C$, т.е. величина гипсохромного сдвига ДПП пропорциональна заряду катиона металла при условии, что эффективный радиус катиона соответствует радиусу краун-эфирной полости.

Эта закономерность не является универсальной. Например, она не применима к некоторым донорно-акцепторным хромоионофорам на основе *N*-фенилазакраун-эфиров.⁵⁹ Для интерпретации специфических ионхромных и ионофлуорохромных свойств производных *N*-фенилазакраун-эфиров **6** и **7** предложена гипотеза о том, что комплексы этих соединений с катионами щелочноземельных металлов могут существовать в двух формах, в одной из которых отсутствует координационная связь между катионом металла и атомом азота макроцикла.^{37,54} Две предполагаемые формы комплекса находятся в динамическом равновесии. В большинстве случаев в основном состоянии равновесие между ними смещено влево, за исключением комплексов **7** с катионами малого диаметра (Mg^{2+} и Ca^{2+}). При электронном возбуждении хромофора равновесие сдвигается вправо. Потеря одной координационной связи может быть скомпенсирована за счет снижения конформационной энергии комплекса или за счет введения молекулы растворителя в первую координационную сферу катиона металла.⁶⁰

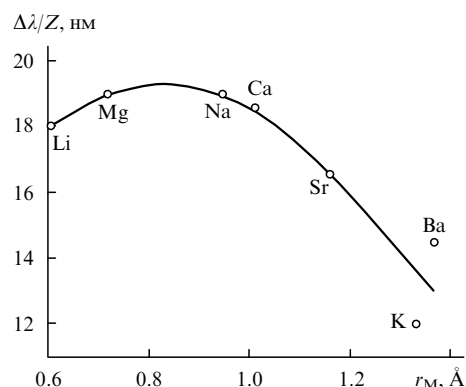
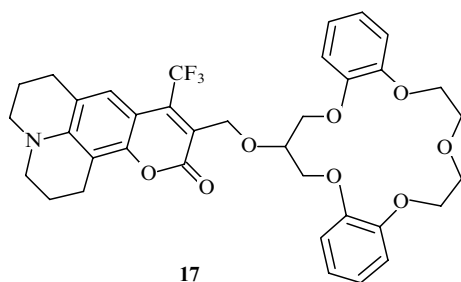


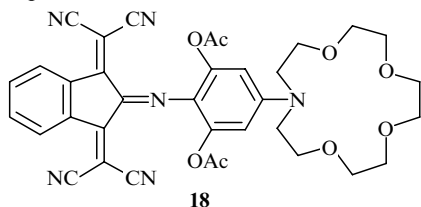
Рис. 1. Зависимость $\Delta\lambda/Z$ от r_M для комплексов красителя **11** с катионами щелочных и щелочноземельных металлов состава 1 : 1 в ацетонитриле.⁵⁴



17

Краситель **17** демонстрирует более сильные катион-индуцированные батохромные изменения в спектре поглощения по сравнению с красителем **16**.⁷⁶ Авторы работы⁷⁶ полагают, что соединение **17**, имеющее более длинный мостик между хромофором и краун-эфиром, может принимать конформацию, обеспечивающую более сильное взаимодействие между катионом, находящимся в полости краун-эфирного фрагмента, и атомом кислорода карбонильной группы хромофора.

Донорно-акцепторный хромоионофор **18** (см.⁷⁷) имеет в своем составе очень сильный электроноакцептор — 1,3-бис(дицианометилиден)индановый фрагмент. Это соединение интересно тем, что может работать как колориметрический сенсор для катионов металлов в ближней ИК-области спектра.



18

Анализ литературных данных по комплексообразованию катионов щелочных и щелочноземельных металлов с донорно-акцепторными хромоионофорами на основе краун-эфиров показывает, что величина ионохромного эффекта ($\Delta\lambda$) определяется следующими факторами:

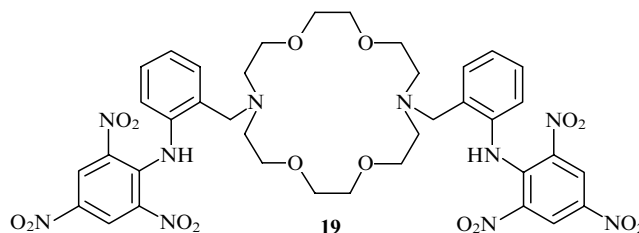
- 1) зарядом катиона металла (в случае катионов одинакового диаметра значение $\Delta\lambda$ возрастает с увеличением заряда);
- 2) геометрическим соответствием между катионом металла и полостью краун-эфирного фрагмента (для катионов одинакового заряда чем лучше это соответствие, тем больше $\Delta\lambda$);
- 3) природой растворителя (донорно-акцепторные хромоионофоры проявляют сильную сольватохромию, поэтому величина $\Delta\lambda$ зависит от полярности среды).

2. Протонные хромоионофоры

Протонные хромоионофоры преимущественно используются в экстракционной фотометрии. Они демонстрируют положительный ионохромизм, который связан с переходом хромофорного фрагмента в анионную форму вследствие отщепления протона. Для стабилизации анионной формы хромофора необходимо, чтобы катион металла, находящийся в полости макроциклического фрагмента, мог взаимодействовать с гетероатомами хромофора. Оптимальными, по-видимому, являются структуры, которые допускают образование прямой координационной связи между катионом металла и анионной группой хромофора. Специфика протонных хромоионофоров, используемых в экстракционной фотометрии, состоит в том, что заряд катиона, извлекаемого из воды в органическую фазу, должен быть скомпенсирован зарядом анионной формы хромофора. К примеру, для извлечения двухзарядных катионов в органи-

ческую фазу хромоионофор должен иметь два протона, способных к отщеплению.

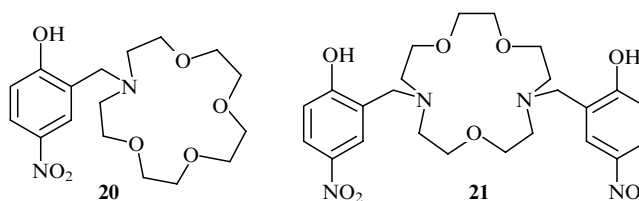
Фактически все известные к настоящему времени протонные хромоионофоры на основе краун-эфиров можно разделить на две группы. Одну из них составляют производные анилина,^{22, 78–83} другую — производные фенола.^{83–91} Соединения **1** (см.^{22, 78}) и **19** (см.⁸²) — типичные примеры протонных хромоионофоров на основе производных анилина.



19

Хромоионофор **1** используется для извлечения ионов K^+ в хлороформ из водного раствора солей Li, Na и K, а дипротонный хромоионофор **19** — для извлечения ионов Ba^{2+} из водного раствора солей Mg, Ca, Sr и Ba.

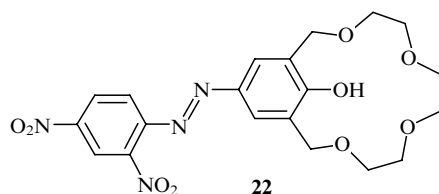
В качестве примеров протонных и дипротонных хромоионофоров на основе производных фенола можно привести соединения **20** (см.⁸⁵) и **21** (см.⁹²) соответственно.



20

21

Существуют протонные хромоионофоры, в которых фенольная OH-группа фактически входит в состав макроциклического фрагмента.^{93–95} Типичным примером таких хромоионофоров является производное азобензола **22**.⁹⁴



22

Соединения этого типа можно использовать для колориметрического анализа катионов металлов в органических средах.

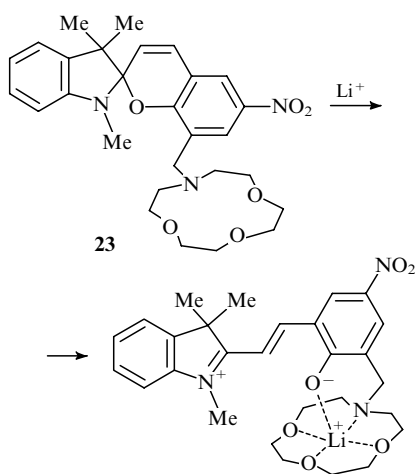
В обзоре¹⁰ можно найти дополнительную информацию по протонным и дипротонным хромоионофорам на основе краун-эфиров и других макроциклических лигандов. Авторы этого обзора выделяют наиболее важные факторы, влияющие на ионную селективность и экстракционную способность хромоионофоров, которые следует учитывать при дизайне хромогенных краун-соединений для экстракционной фотометрии. К ним относятся:

- 1) строение макроцикла, так как процесс дегидратации катиона металла зависит от размера полости краун-эфирного фрагмента и природы гетероатомов, входящих в его состав;
- 2) стерические факторы, определяющие взаимную ориентацию и расстояние между макроциклом и протонной группой хромофора;
- 3) основность анионной формы хромофора и льюисовская кислотность катиона металла, так как от этих факторов

зависит экстракционная способность и величина ионохромного эффекта.

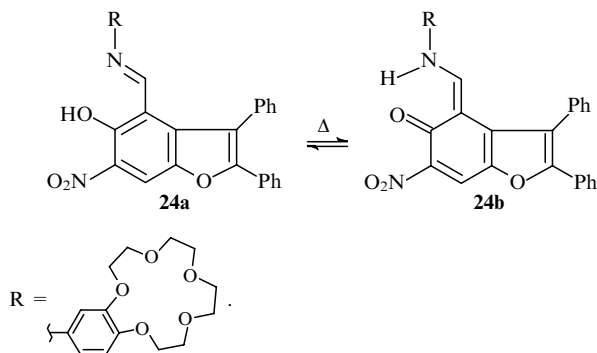
3. Системы, действие которых основано на термических реакциях изомеризации и перегруппировки

Известно, что при фотолизе практически бесцветных спиропиранов происходит разрыв связи углерод–кислород пиранового цикла, в результате которого образуется мероцианиновый краситель.⁹⁶ Валентная изомеризация спиропиранов может протекать и термически, однако термическое равновесие спиропиран–мероцианин, как правило, смещено в сторону бесцветной закрытой формы. Синтезированы краунсодержащие спиропираны и спиронафтоксазины,^{97–106} которые могут частично переходить в окрашенную открытую форму при комплексообразовании с катионами щелочных или щелочноземельных металлов. Принцип дизайна таких систем можно проиллюстрировать на примере азакраунсодержащего спиробензопирана **23**.^{100, 101}



Термическая изомеризация соединения **23** селективно прототируется ионами Li^+ , что объясняется стабилизацией мероцианинового изомера за счет внутримолекулярного взаимодействия катиона лития, находящегося в полости азакраун-эфирного фрагмента, с фенолят-ионом. Существование этого взаимодействия доказано методом ЯМР ^7Li (см.¹⁰¹).

Недавно был описан синтез ряда краунсодержащих иминов *o*-гидроксиальдегидов бензо[*b*]фурана и бензо[*h*]кумарина.^{107–109} Некоторые из описанных соединений (например, имин **24a**) способны действовать как хромоионофоры. Принцип их действия основан на смещении таутомерного равновесия при комплексообразовании.



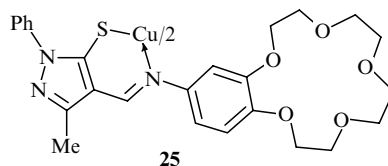
В полярных растворителях соединение **24a** частично находится в таутомерной хиноидной форме **24b**. При образовании комплекса между краун-эфирным фрагментом соединения **24**

и катионом щелочноземельного металла таутомерное равновесие смещается в сторону бензоидной формы **24a**, что приводит к значительному уменьшению интенсивности ДПП.

4. Другие хромоионофорные системы

Известны хромогенные металлокомплексные системы на основе краунсодержащих производных тетрапирролов, которые могут действовать как колориметрические сенсоры, селективные к иону K^+ (см.^{110, 111}). Взаимодействие ионов K^+ с 15-краун-5-эфирными фрагментами таких металлокомплексов приводит к образованию агрегатов, имеющих специфические спектральные свойства.

Недавно описаны хелаты краунсодержащих оснований Шиффа с катионами переходных металлов,^{109, 112} в частности хромогенное краун-соединение **25**.



Обнаружено, что светло-зеленые ацетонитрильные растворы соединения **25** приобретают малиновую окраску при добавлении соли бария.¹⁰⁹ При добавлении других щелочноземельных металлов заметных цветовых изменений не происходит. Предполагают, что селективность соединения **25** к ионам Ba^{2+} связана с образованием сэндвичевого комплекса с участием двух краун-эфирных фрагментов. Недостатком этой системы являются невысокие коэффициенты молярного поглощения в видимой области спектра.

III. Люминесцентные сенсоры

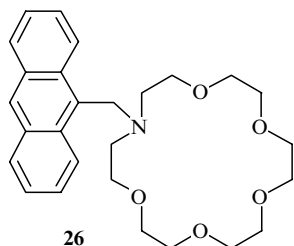
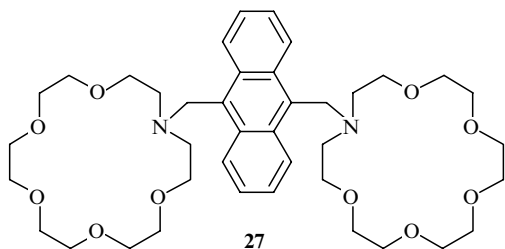
Первые сообщения о синтезе люминогенных краун-соединений^{113–116} появились практически одновременно с публикациями по хромогенным краун-соединениям. Однако они не содержали четких рекомендаций относительно дизайна эффективных люминесцентных молекулярных сенсоров (ЛМС) на основе краун-соединений. Первые примеры рационального дизайна таких ЛМС относятся к середине 1980-х годов.^{117, 118}

Наиболее перспективными с практической точки зрения считаются ЛМС, которые сильно люминесцируют только в составе комплекса, т.е. после селективного связывания субстрата, а в отсутствие субстрата не люминесцируют либо показывают очень слабую люминесценцию. Благодаря высокой чувствительности люминесцентного анализа такие системы могут использоваться для определения очень малых количеств анализируемого вещества.

Общая концепция дизайна ЛМС, «включающихся» при селективном связывании субстрата, основана на явлениях самотушения люминесценции, обусловленных внутримолекулярными процессами, такими как фотоиндуцированный перенос электрона или протона, образование эксиплекса или эксимера, переход возбужденной молекулы в скрученное состояние с внутримолекулярным (внутренним) переносом заряда (ПТСТ-состояние). Отсюда следует, что макроциклический и люминофорный фрагменты во «включающихся» ЛМС должны быть соединены таким образом, чтобы субстрат, находящийся в полости макроцикла, мог подавлять процесс, отвечающий за тушение люминесценции.

В качестве примеров люминесцентных сенсоров на основе краун-соединений, созданных с использованием этой концеп-

ции, можно привести азакраунсодержащие антрацены **26** (см. ¹¹⁸) и **27**.¹¹⁹

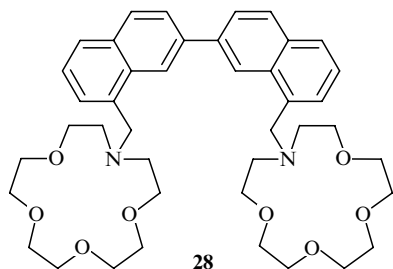
**26****27**

Эти соединения в метаноле (соединение **26**) или смеси метанол–хлороформ (1 : 1) (соединение **27**) характеризуются очень низким выходом люминесценции, что является следствием внутримолекулярного переноса электрона с атома азота макроциклического фрагмента на локально-возбужденный антраценовый фрагмент. При комплексообразовании азакраун-эфира **26** с катионом K^+ (или Na^+) квантовый выход флуоресценции возрастает в 47 раз.¹¹⁸ Причина разгорания флуоресценции состоит в том, что катион металла, попадая в полость азакраун-эфирного фрагмента, блокирует неподеленную пару электронов на атоме азота и препятствует переносу электрона на возбужденное антраценовое ядро.

Для значительного разгорания флуоресценции бис(азакраун)содержащего антрацена **27** необходимо, чтобы субстрат блокировал неподеленные электронные пары на обоих атомах азота. Это условие выполняется в случае дикатионов (например, алкандиаммония), образующих с соединением **27** комплексы псевдоциклического строения. При взаимодействии бисэфира **27** с бутан-1,4-диаммонием квантовый выход флуоресценции возрастает почти на два порядка.¹¹⁹

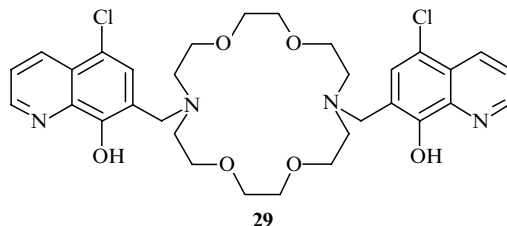
Для аналога соединения **26**, содержащего фрагмент бензо-15-краун-5-эфира,¹²⁰ процесс фотоиндуцированного переноса электрона малоэффективен из-за сравнительно малой электронодонорной силы бензокраун-эфирного фрагмента, поэтому комплексообразование этого соединения с катионами щелочных металлов слабо влияет на квантовый выход флуоресценции. Однако после введения в антраценовое ядро электроноакцепторной CN-группы бензокраун-содержащий антрацен приобретает свойства «включающегося» ЛМС.¹²⁰

Люминесценция бис(азакраун)содержащего бинафтила **28** (см. ¹²¹) тоже тушится вследствие внутримолекулярного фотоиндуцированного переноса электрона.

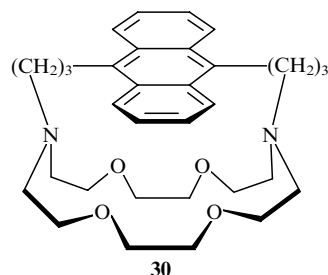
**28**

Это соединение селективно связывает катионы Ba^{2+} в смесях ацетонитрил–метанол благодаря образованию комплекса типа внутримолекулярного сэндвича. Комплексообразование сопровождается разгоранием люминесценции бинафтила.

За тушение люминесценции производного диазакраун-эфира **29**,¹²² содержащего два люминофорных фрагмента 8-гидрокси-5-хлорхинолина, ответственны две фотоиндуцированные внутримолекулярные реакции — перенос протона и перенос электрона.¹²³ В смесях вода–метанол диазакраун-эфир **29** селективно связывает ионы Mg^{2+} ; комплексообразование сопровождается значительным увеличением выхода люминесценции.¹²²

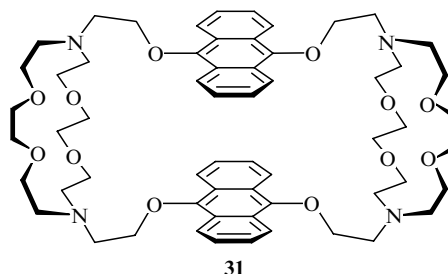
**29**

Антраценокриптант **30** (см. ^{117, 124}) в метаноле характеризуется слабой флуоресценцией антраценового ядра, находящегося в локально-возбужденном состоянии, а также более длинноволновой люминесценцией, которая приписана эксиплексу, образуемому при взаимодействии ароматического фрагмента с атомами азота макроцикла.

**30**

При комплексообразовании соединения **30** с катионом K^+ люминесценция эксиплекса тушится, а флуоресценция антраценового ядра в локально-возбужденном состоянии разгорается, при этом общий выход люминесценции существенно возрастает.

«Цилиндрический» рецептор **31** (см. ^{125–127}) имеет двухполосный спектр люминесценции; длинноволновая полоса приписана внутримолекулярному эксимеру, образуемому при взаимодействии двух антраценовых фрагментов.

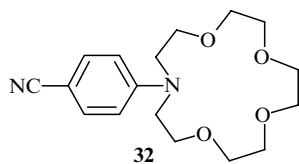
**31**

Это соединение действует как ЛМС по отношению к некоторым органическим дикатионам. При образовании комплекса дикатион располагается между двумя антраценовыми ядрами и препятствует образованию эксимера. В результате эксимерная люминесценция затухает, а люминесценция мономера разгорается.

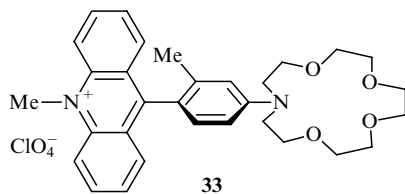
Все рассмотренные выше ЛМС объединяет одно общее свойство, а именно, все они имеют спейсер между макроциклическим и люминогенным фрагментами. Иначе говоря, в этих системах отсутствует электронное сопряжение между люминогеном и гетероатомами макроцикла. К настоящему времени известно множество таких ЛМС, включая краун-содержащие производные антрацена,^{128–134} пирена^{135,136} и других люминогенов.^{137–143}

К другой группе ЛМС следует отнести люминогенные краун-соединения, имеющие электронно-сопряженную систему донор–акцептор. В этих соединениях один из гетероатомов макроцикла входит в состав люминофорного фрагмента.^{144–151} Люминесцентные свойства таких сопряженных донорно-акцепторных систем не всегда удается однозначно интерпретировать. Примером может служить *n*-диметиламинобензонитрил (DMABN), спектр люминесценции которого в полярных растворителях характеризуется двумя полосами.¹⁵² Наибольшую известность получила гипотеза,¹⁵³ согласно которой DMABN в возбужденном состоянии с переносом заряда испытывает конформационные изменения, связанные с вращением диметиламиногруппы, в результате которых образуется скрученное состояние с более высокой степенью разделения зарядов (TICT-состояние). Коротковолновую полосу в спектре люминесценции относят к исходному возбужденному состоянию DMABN, а длинноволновую — к TICT-состоянию.

Нитрильное производное *N*-фенилазакраун-эфира **32** (см.¹⁴⁴) подобно DMABN характеризуется двухполосной флуоресценцией. При комплексообразовании соединения **32** с катионами Ca^{2+} в ацетонитриле интенсивность длинноволновой полосы флуоресценции снижается, так как катион препятствует образованию полярного TICT-состояния. Одновременно возрастает интенсивность коротковолновой флуоресценции. Однако изменение общего выхода люминесценции для этой системы невелико.

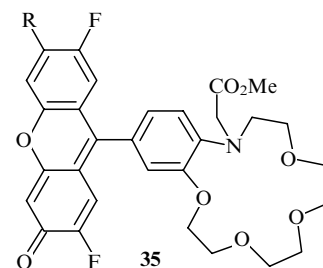
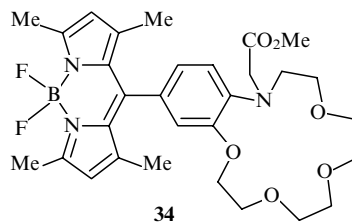


В азакраун-соединении **33** (см.¹⁴⁵) плоскости акридинового ядра и бензольного цикла по стерическим причинам располагаются под значительным углом друг к другу, т.е. электронное сопряжение между донорным и акцепторным фрагментами хромофора в значительной мере нарушено.



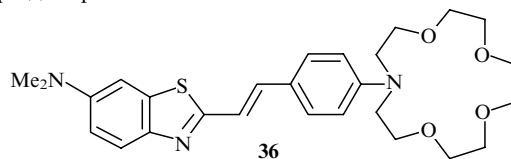
В нейтральной среде соединение **33** почти не люминесцирует, что объясняется быстрым переходом возбужденных молекул в неизлучающее TICT-состояние. При комплексообразовании с ионами Ag^+ разгорается флуоресценция из локально-возбужденного состояния акридинового ядра.

Позже были описаны и другие люминоинофоры,^{146–150} дизайн которых аналогичен дизайну соединения **33**. Среди них следует выделить бензоазакраун-эфиры **34** и **35** ($\text{R} = \text{OCH}_2\text{OAc}$), которые могут работать как «включающиеся» ЛМС для катионов металлов не только в органических, но и в водных средах.¹⁵⁰



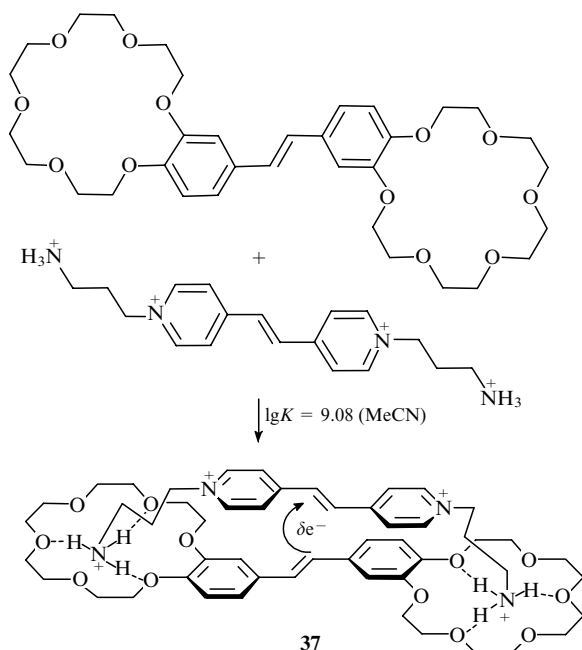
В работе¹⁵⁰ продемонстрирована возможность использования соединения **35** в качестве селективного флуоресцентного сенсора для внутриклеточных ионов натрия.

Хромофорный фрагмент азакраун-соединения **36** (см.¹⁵¹) представляет собой сопряженную систему донор–акцептор–донор.



Квантовый выход люминесценции соединения **36** в ацетонитриле составляет 0.027. При добавлении соли кальция он возрастает в 30 раз, при этом полоса люминесценции сдвигается bathochromно на 32 нм. Среди ранее описанных «включающихся» ЛМС такими большими коэффициентами катион-индуцированного усиления люминесценции характеризуются только те, в которых сопряжение между хромофором и макроциклическим фрагментом либо отсутствует, как в соединении **26**, либо является сравнительно слабым, как в соединении **33**. В этом смысле система **36** является уникальной. Для интерпретации люминесцентных свойств этой системы использовали реакционную модель, включающую три электронно-возбужденных состояния.¹⁵¹

Оригинальный подход к созданию высокоэффективных «включающихся» ЛМС был продемонстрирован на примере синтеза супрамолекулярных комплексов с переносом заряда (КПЗ) между бис(18-краун-6)стильбеном и бисаммонийными производными π -акцепторных гетероциклических соединений.^{154–157} Супрамолекулярные КПЗ типа **37** в отличие от обычных органических КПЗ обладают очень высокой термодинамической устойчивостью. Комплекс **37** не люминесцирует и не подвергается фотохимическим превращениям по причине сверхбыстрой дезактивации электронно-возбужденного состояния путем обратной реакции переноса электрона.¹⁵⁸



На рис. 3 представлены результаты исследования люминесцентных свойств КПЗ 37 в ацетонитриле в присутствии солей щелочноземельных металлов.¹⁵⁶ Разбавленный раствор КПЗ 37 ($2 \cdot 10^{-6}$ моль $\cdot$ л $^{-1}$) характеризуется очень слабой люминесценцией, которая происходит от небольшой доли молекул донора и акцептора, находящихся в несвязанном виде. Оптические свойства раствора практически не изменяются при добавлении $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$ в четырехкратном избытке по отношению к КПЗ. В то же время добавление малых количеств $\text{Ca}(\text{ClO}_4)_2$ или $\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2$ приводит к сильному разгоранию люминесценции, причиной которого является замещение акцептора в супрамолекулярном КПЗ ионами металла. Комплексы бис(18-краун-6)стильбена с катионами Ca^{2+} и Ba^{2+} характеризуются высокими квантовыми выходами флуоресценции (≥ 0.3).

В последние годы были достигнуты заметные успехи в разработке «включающихся» ЛМС на основе краун-эфиров,

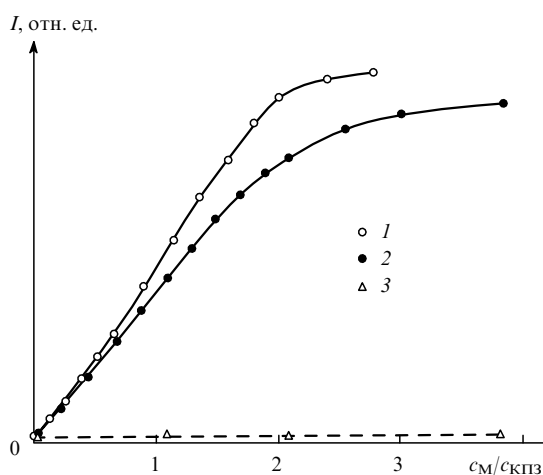
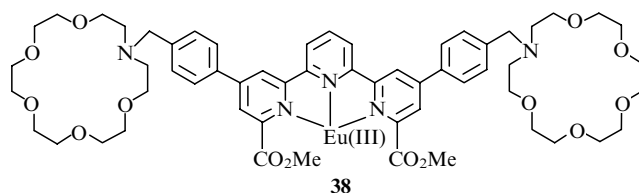


Рис. 3. Интенсивность флуоресценции ацетонитрильного раствора КПЗ 37 ($c_{\text{КПЗ}} = 2 \cdot 10^{-6}$ моль $\cdot$ л $^{-1}$) в зависимости от относительной концентрации добавленной соли металла (наблюдение при 375 нм).¹⁵⁶

Соль: 1 — $\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2$, 2 — $\text{Ca}(\text{ClO}_4)_2$, 3 — $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$.

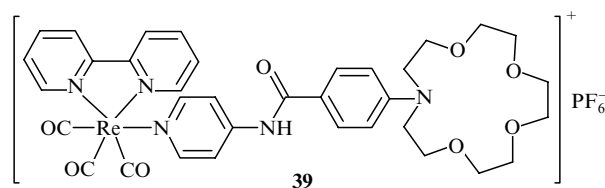
содержащих металлоорганический люминофор. В качестве последнего использовали комплексы азотсодержащих лигандов с редкоземельными^{159–161} или переходными^{162–167} металлами.

Известно, что электронное возбуждение комплексов редкоземельных металлов с азотсодержащими лигандами может приводить к долгоживущей люминесценции катиона металла в локально-возбужденном состоянии. В системе 38 (см.¹⁵⁹) люминесценция $\text{Eu}(\text{III})$ тушится вследствие переноса электрона от атома азота азокраун-эфирного фрагмента к иону европия. При добавлении соли калия в метанольный раствор системы 38 квантовый выход люминесценции $\text{Eu}(\text{III})$ возрастает более чем на порядок.



Недавно были описаны производные диаза-15-краун-5- и диаза-18-краун-6-эфиров, содержащие в качестве люминофора цикловый комплекс $\text{Tb}(\text{III})$.^{160, 161} Водные растворы этих систем при физиологических значениях pH характеризуются очень низким выходом люминесценции $\text{Tb}(\text{III})$. Причины тушения люминесценции точно не известны. Можно предположить, что основной причиной, как и в случае системы 38, является фотоиндуцированная реакция переноса электрона. При добавлении соли натрия или калия к таким системам люминесценция $\text{Tb}(\text{III})$ существенно разгорается.

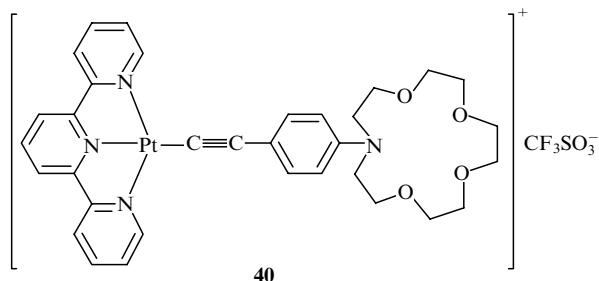
Важной фотофизической характеристикой комплексов ди- и полипиридилных лигандов с $\text{Ru}(\text{II})$, $\text{Os}(\text{II})$, $\text{Re}(\text{I})$ или $\text{Pt}(\text{II})$ и некоторыми другими переходными металлами является электронный переход с переносом заряда между атомом металла и лигандом (MLCT-переход). Триплетное возбужденное MLCT-состояние в таких системах обычно является люминесцирующим. Однако азокраунсодержащий комплекс рения 39 (см.¹⁶²) характеризуется очень низким квантовым выходом люминесценции, так как в возбужденном MLCT-состоянии идет реакция переноса электрона с атома азота краун-эфирного фрагмента на электронодефицитный атом рения.



Эта реакция приводит к неизлучающему возбужденному состоянию с переносом заряда между двумя лигандами (LLCT-состоянию). При образовании комплекса между ионом Ca^{2+} и азокраун-эфирным фрагментом соединения 39 реакция переноса электрона становится неэффективной, поэтому квантовый выход люминесценции системы в MLCT-состоянии существенно возрастает.

Для азокраунсодержащего комплекса платины 40 (см.¹⁶⁶) возможен прямой электронный переход в неизлучающее LLCT-состояние (аналогичные комплексы описаны также в работах^{164, 165}). В ацетонитриле полоса поглощения системы 40, относящаяся к LLCT-переходу, сдвинута bathochromно относительно полосы поглощения, связанной с MLCT-переходом. Возбуждение системы в MLCT-состояние не приводит к люминесценции, так как происходит быстрая внутрен-

няя конверсия в лежащее ниже по энергии неизлучающее LLCT-состояние. При взаимодействии ионов Mg^{2+} или Ca^{2+} с азкараун-эфирным фрагментом комплекса **40** энергия LLCT-перехода существенно возрастает, превосходя энергию MLCT-перехода. В результате разгорается люминесценция из MLCT-состояния.



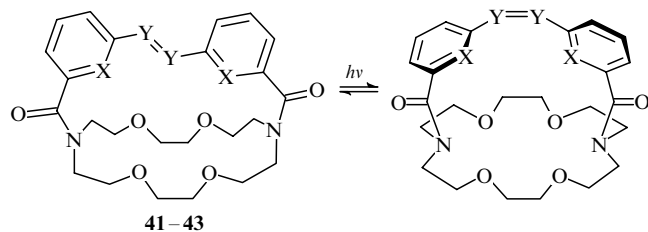
Дополнительную информацию по ЛМС на основе краун-эфиров и других лигандов можно найти в обзорных статьях.^{11, 168–170}

IV. Фотоуправляемые рецепторы

Основной путь создания фотоуправляемых рецепторов состоит в объединении с помощью ковалентных связей фотохрома, способного под действием света подвергаться значительным структурным изменениям, и макроцикла, селективно связывающего катионы металлов или другие частицы. Молекулярная система должна быть построена таким образом, чтобы структурные изменения, возникающие в фотохромном фрагменте, оказывали существенное влияние на рецепторные свойства макроцикла. Кроме того, фотохромная реакция должна быть термически или фотохимически обратимой. В настоящем обзоре фотоуправляемые краун-соединения классифицированы в соответствии с типом фотохромной реакции.

1. Геометрическая *транс-цис*-фотоизомеризация

Фотоуправляемые краун-соединения на основе фотохромов, подвергающихся геометрической *транс-цис*-фотоизомеризации, наиболее широко представлены в литературе. К ним относятся диазкараун-эфиры, атомы азота в которых связаны фотохромным фрагментом — азобензолом (соединение **41**),^{171, 172} 2,2'-азопиридином (**42**)¹⁷³ или стильбеном (**43**).¹⁷⁴ Методом экстракции установлено, что способность диазкараун-эфиров **41–43** связывать катионы щелочных металлов изменяется при *транс-цис*-фотоизомеризации фотохромного фрагмента. В случае соединения **41** фотогенерированный *цис*-изомер в сравнении с исходным *транс*-изомером лучше связывает катионы большого диаметра (K^+ , Rb^+) и, наоборот, хуже связывает катионы малого диаметра (Li^+ , Na^+).

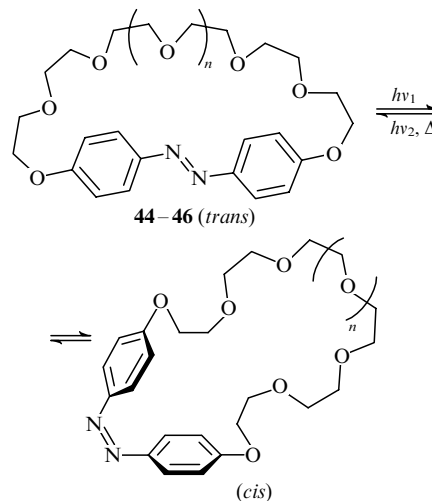


41: X = CH, Y = N; **42:** X = Y = N; **43:** X = Y = CH.

Предполагается, что *транс-цис*-изомеризация азобензольного фрагмента в соединении **41** приводит к расширению

диазкараун-эфирной полости. Обратная *цис-транс*-изомеризация соединений **41** и **42** протекает термически. Для производного стильбена **43** данные относительно обратимости *транс-цис*-фотоизомеризации отсутствуют. Следует отметить, что *цис*-изомеры стильбенов могут подвергаться реакции окислительной фотоциклизации с образованием соответствующих производных фенантрена, т.е. в случае стильбенсодержащих краун-эфиров могут возникать проблемы с обратимостью *транс-цис*-фотоизомеризации.

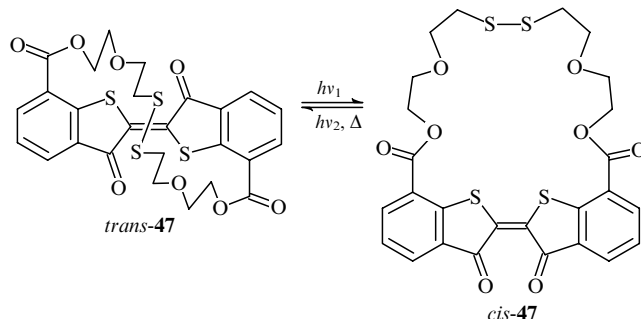
Производные азобензола **44–46**,^{175, 176} в которых положения 4 и 4' связаны полиэфирной цепочкой, включающей 7–9 атомов кислорода, легко подвергаются фотохимически и термически обратимой *транс-цис*-фотоизомеризации.



$n = 1$ (**44**), 2 (**45**), 3 (**46**).

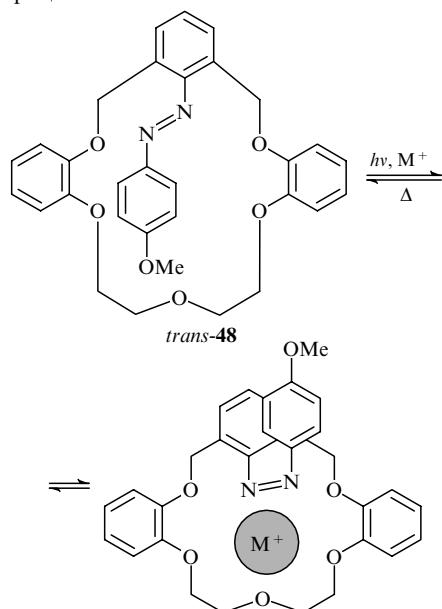
Установлено, что *транс*-изомеры **44–46** не способны экстрагировать катионы щелочных металлов из воды в органическую фазу, тогда как фотогенерированные *цис*-изомеры **44–46** хорошо экстрагируют их. Селективность экстракции зависит от длины полиэфирной цепочки: *цис-44* проявляет селективность к иону Na^+ , *цис-45* — к K^+ , а *цис-46* — к Rb^+ . Полученные результаты объясняются тем, что в *транс*-изомере полиэфирная цепь вытянута вдоль азобензольного фрагмента, а в *цис*-изомере она принимает форму краун-эфирного цикла.

Аналогичная идея просматривается в дизайне производного тиюиндиго **47**.¹⁷⁷ При облучении видимым светом это соединение подвергается *транс-цис*-фотоизомеризации вокруг центральной C=C-связи. Реакция обратима как фотохимически, так и термически.



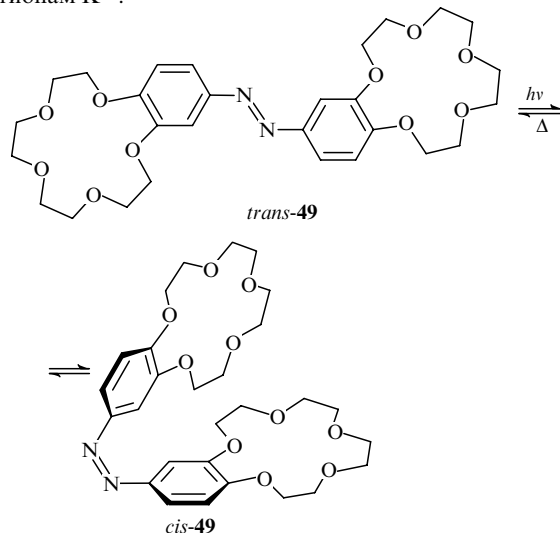
В результате *транс-цис*-фотоизомеризации тиюиндиго **47** приобретает способность экстрагировать катионы щелочных металлов и Ca^{2+} из воды в органическую фазу, (селективность изменяется в ряду $Cs^+ > K^+ > Na^+ > Ca^{2+} > Li^+$).

Другой способ фотоиндуцированной модификации полости макроцикла был продемонстрирован на примере краун-соединения **48**.¹⁷⁸ В обычных условиях азобензольный фрагмент молекулы **48** располагается вблизи полости макроцикла, что создает определенные стерические препятствия для образования комплекса между катионом металла и макроциклом.

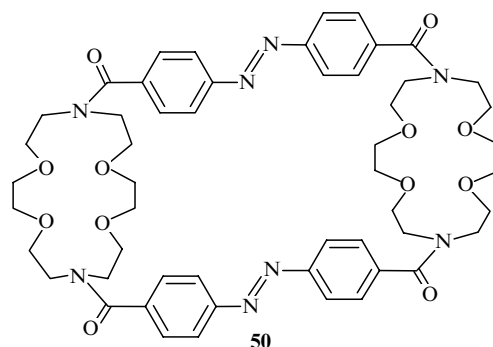


В смеси *o*-дихлорбензол–метанол (5:1) *trans*-изомер **48** практически не способен связывать катионы Na^+ , тогда как фотогенерированный *cis*-изомер образует с этим катионом комплекс, характеризующийся большой константой устойчивости ($\lg K = 4.81$).¹⁷⁸ Авторы работы¹⁷⁸ считают, что при *trans*–*cis*-фотоизомеризации азобензольного фрагмента стерические препятствия, мешающие образованию комплекса, частично устраняются. Кроме того, они предполагают, что в комплексе *cis*-**48**· Na^+ катион натрия координирует один из атомов азота фотохромной группы.

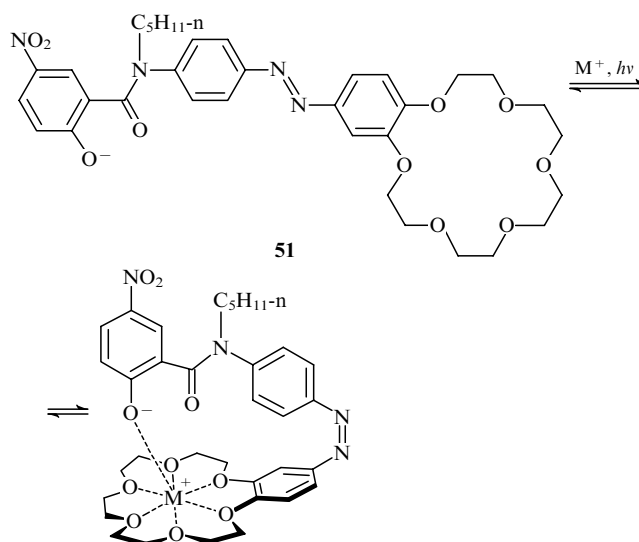
При *trans*–*cis*-фотоизомеризации бискраунсодержащего азобензола **49** (см.^{179–181}) два макроциклических фрагмента сближаются настолько, что могут кооперативно захватывать катионы большого диаметра. В результате изомеризации изменяется ионная селективность этого дитопного рецептора: в *trans*-форме он лучше связывает катионы Na^+ , а в *cis*-форме показывает высокую селективность к катионам K^+ .



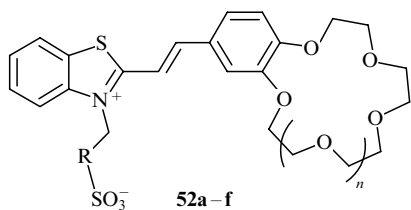
Соединение **50**, содержащее два диазакраун-эфирных фрагмента, способно экстрагировать дикатионы $\text{NH}_3^+(\text{CH}_2)_n\text{NH}_3^+$ ($n = 4, 6, 8, 10, 12$) из воды в органическую фазу.^{182, 183} Эффективность экстракции растет с увеличением длины полиметиленовой цепочки в дикатионе. При *trans*–*cis*-фотоизомеризации азобензольных спейсеров расстояние между двумя диазакраун-эфирными фрагментами уменьшается, в результате селективность дитопного рецептора **50** смещается в сторону более коротких дикатионов.



Идея управления рецепторными свойствами фотохромов путем фотоиндуцированного изменения взаимного расположения двух ионофорных групп получила развитие в работах по анион-«накрытым» комплексам краун-эфиров. Установлено,¹⁸⁴ что эффективность экстракции катионов щелочных металлов производным азобензола **51**, содержащим краун-эфирный фрагмент и фенолят-ион, заметно увеличивается после *trans*–*cis*-изомеризации этого соединения, индуцированной УФ-облучением. Авторы работы¹⁸⁴ предполагают, что фенолят-ион в соединении *cis*-**51** образует внутримолекулярную координационную связь с катионом металла, находящимся в краун-эфирной полости.

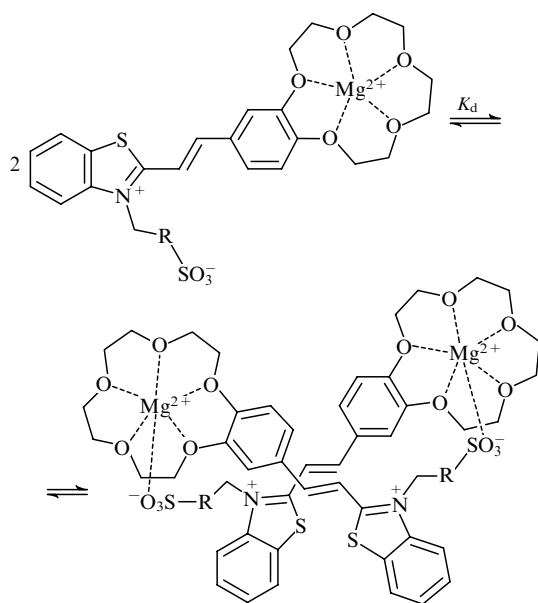


Прямые экспериментальные доказательства фотоиндуцированного образования анион-«накрытых» комплексов получены в ходе всестороннего исследования краунсодержащих стироловых красителей бетаиновой структуры.^{185–198} На количественном уровне изучено фотоуправляемое комплексообразование красителей бензотиазольного ряда **52a–d** с катионами Mg^{2+} в ацетонитриле.^{185–192}



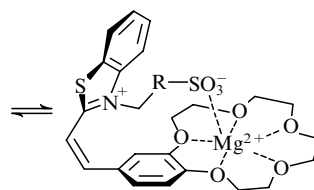
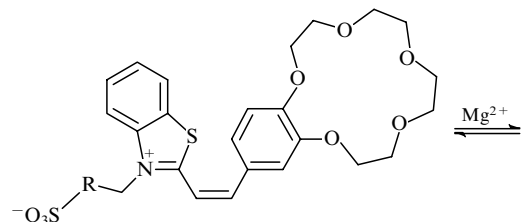
R = (CH₂)₂ (**a**, **e**), (CH₂)₃ (**b**, **f**), *o*-C₆H₄ (**c**), *p*-C₆H₄ (**d**);
n = 1 (**a–d**), 2 (**e**, **f**).

Установлено,^{188,192} что комплексы *trans*-**52a–d** с Mg²⁺ состава 1 : 1 склонны к самоорганизации в псевдоциклические димерные структуры. Константа равновесия димеризации комплексов (*K_d*) сильно зависит от строения бетаинового фрагмента в красителе: для системы *trans*-**52a**/Mg²⁺ величина lg*K_d* составляет ~5.5, а для *trans*-**52b**/Mg²⁺ lg*K_d* > 6.5.



Красители *trans*-**52a–d** как в свободной форме, так и в виде комплексов с Mg²⁺ легко подвергаются *транс–цис*-фотоизомеризации при облучении синим светом. УФ-Облучение *цис*-изомеров вызывает обратную реакцию *цис–транс*-фотоизомеризации. Следует отметить, что комплексы *транс*-изомеров **52a–c** с катионами Mg²⁺ состава 2 : 2 помимо фотоизомеризации подвергаются стереоспецифической реакции [2 + 2]-автофотоциклоприсоединения (ФЦП).^{190,191} Квантовый выход ФЦП сравнительно мал. УФ-Облучение продуктов ФЦП (производных циклобутана) вызывает обратную реакцию — *ретро*-ФЦП. В комплексе красителя *trans*-**52d** с катионом Mg²⁺ реакция ФЦП не идет.¹⁹¹

Экспериментально доказано,^{185–192} что комплексы *цис*-изомеров **52a–d** с Mg²⁺ состава 1 : 1 существуют в анион-«накрытой» форме, т.е. в этих комплексах имеется внутримолекулярная координационная связь между сульфогруппой



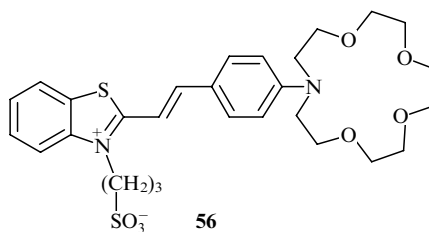
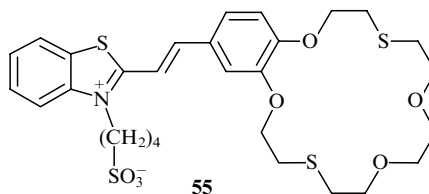
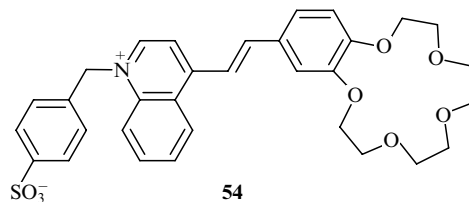
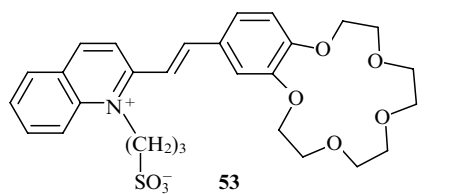
заместителя при атоме азота и катионом металла, находящимся в полости краун-эфирного фрагмента.

Анион-«накрытые» комплексы *цис*-изомеров характеризуются более высокой термодинамической устойчивостью по сравнению с комплексами *транс*-изомеров (табл. 1). Для систем **52b**/Mg²⁺ и **52d**/Mg²⁺ отношение констант устойчивости *K_{cis}*/*K_{trans}* составляет около 500.¹⁹²

Таблица 1. Константы устойчивости комплексов *транс*- и *цис*-изомеров красителей **52a–d** с Mg²⁺ в ацетонитриле.¹⁹²

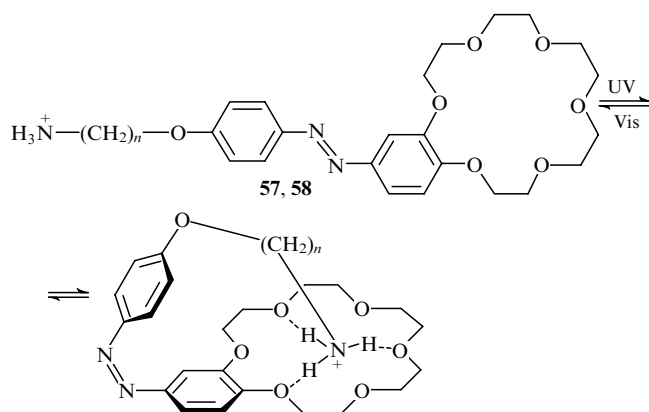
Краситель	lg <i>K</i>		<i>K_{cis}</i> / <i>K_{trans}</i>
	<i>транс</i> -изомер	<i>цис</i> -изомер	
52a	7.1	9.4	200
52b	7.6	10.3	500
52c	6.7	7.3	4
52d	7.3	10.0	500

Убедительные доказательства образования анион-«накрытых» комплексов при *транс–цис*-фотоизомеризации стирилового хромофора получены также для систем **52e,f**/Ca²⁺ (см.¹⁹³), **53**/Mg²⁺ (см.¹⁹⁴), **54**/Mg²⁺ (см.¹⁹⁵), **55**/Hg²⁺ (см.^{196,197}) и **56**/Ca²⁺ (см.¹⁹⁸).



Другой подход к фотоуправлению рецепторными свойствами макроциклов был продемонстрирован на примере про-

изводных азобензола **57** и **58**,^{199, 200} содержащих фрагменты 18-краун-6-эфира и $(\text{CH}_2)_n\text{NH}_3^+$. В обычном состоянии соединения **57** и **58** существуют в виде *транс*-изомеров.

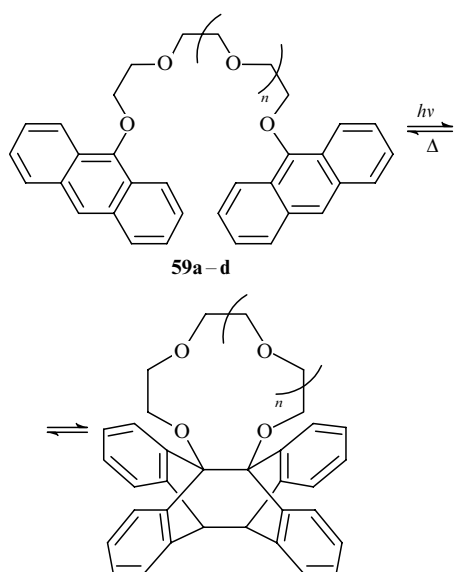


$n = 6$ (**57**), 10 (**58**).

При УФ-облучении происходит *транс*–*цис*-фотоизомеризация азобензольного фрагмента в соединениях **57** и **58**, что приводит к образованию внутримолекулярных комплексов между аммонийной группой и краун-эфирным фрагментом. По причине внутримолекулярной координации фотогенерированные *цис*-изомеры значительно уступают исходным *транс*-изомерам в способности связывать катионы щелочных металлов.¹⁹⁹ (Позже было установлено,²⁰¹ что *транс*-изомеры азобензолов **57** и **58** образуют димеры псевдоциклического строения вследствие межмолекулярного комплексообразования аммонийных групп с краун-эфирными фрагментами.)

2. Фотодимеризация полиэфирных систем, содержащих фрагменты антрацена

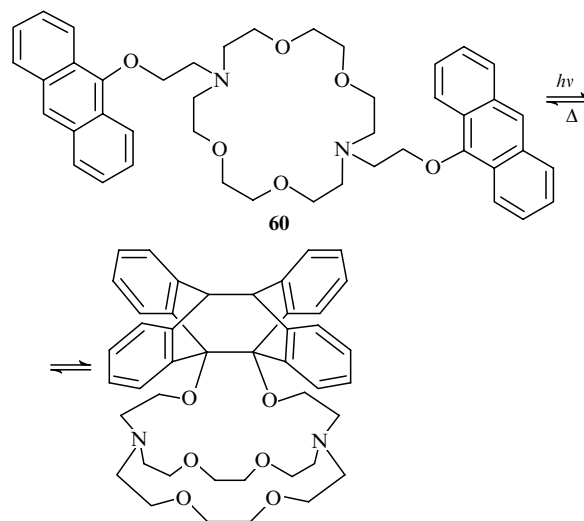
Известно несколько примеров супрамолекулярных систем на основе полиэфиров, содержащих два антраценовых заместителя, в которых под воздействием света происходит фотодимеризация антраценовых ядер, приводящая к существенному изменению структуры полиэфирных фрагментов.^{202–207} Первыми примерами таких систем являются соединения **59a–d**.^{202, 203}



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

В результате внутримолекулярной фотодимеризации антраценовых фрагментов в соединениях **59a–d** получают производные краун-эфиров. Обратная реакция протекает при комнатной температуре. При добавлении солей щелочных металлов термическая стабильность фотоциклоизомеров существенно возрастает, при этом квантовый выход фотодимеризации не изменяется. Позже были описаны другие супрамолекулярные системы,^{204–206} в которых фотодимеризация антраценовых ядер приводит к производным краун-эфиров.

Диазакраун-эфир **60**,²⁰⁷ содержащий два антраценовых фрагмента, является первым примером молекулярной системы, которая способна под воздействием света обратимо превращаться из краун-эфирной в криптантовую. При фотооблучении соединения **60** в метаноле образуется циклоаддукт со структурой криптанда (квантовый выход около 0.10). Темновое время жизни криптанда составляет около 50 ч при 25°C. При комплексообразовании соединения **60** с Cs^+ квантовый выход фотодимеризации уменьшается в 2.5 раза, а темновое время жизни циклоаддукта возрастает почти в 20 раз.



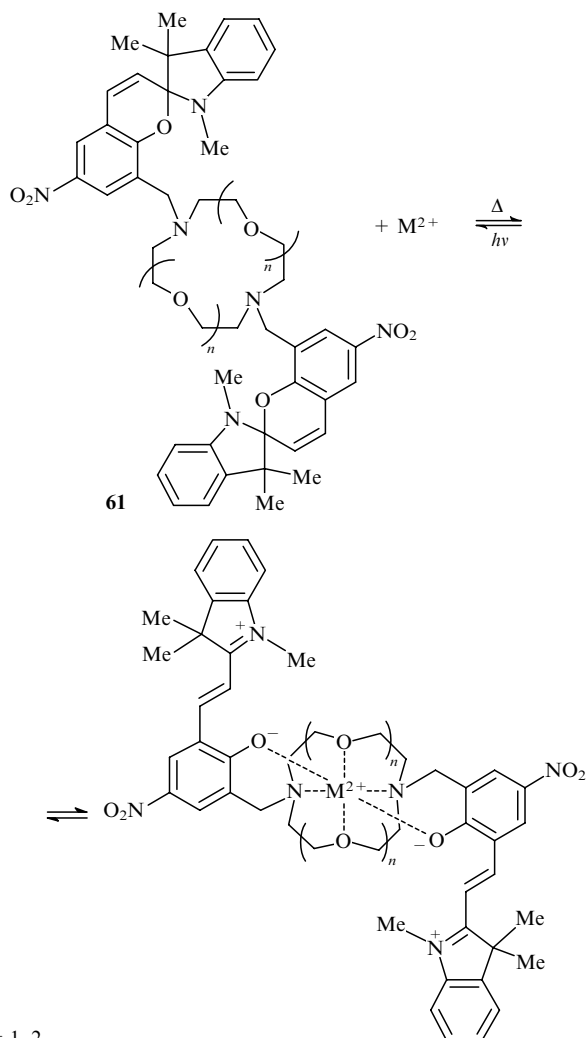
К сожалению, в цитируемых статьях^{202–207} отсутствуют данные по константам устойчивости комплексов.

3. Фотоизомеризация спиросоединений и хроменов

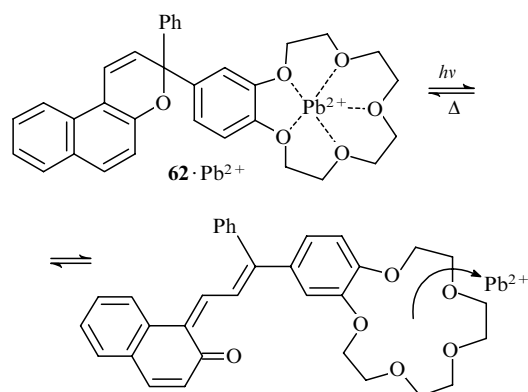
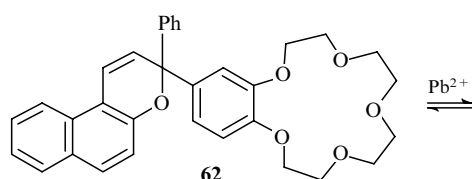
Выше уже рассматривались краунсодержащие спиросоединения, которые при комплексообразовании с катионами металлов частично переходят в окрашенную открытую форму (мероцианиновый изомер). Открытая форма стабилизируется вследствие координации катиона металла, находящегося в полости краун-эфирного фрагмента, с фенолят-ионом, образующимся при размыкании пиранового цикла. Относительную концентрацию открытой формы в таких системах можно регулировать путем фотооблучения. Анион-«накрытый» комплекс мероцианинового изомера теоретически должен иметь более высокую термодинамическую устойчивость по сравнению с комплексом закрытой формы, т.е. при соответствующем дизайне краунсодержащие спиросоединения могут действовать как фотоуправляемые рецепторы. Системы этого типа достаточно полно представлены в обзоре Алфимова с соавт.,¹⁶ поэтому мы ограничимся рассмотрением лишь одного примера.

Краунсодержащие бис(спиробензопираны) **61** (см.^{208, 209}) в метанольных растворах образуют довольно устойчивые комплексы с катионами Na^+ , Ca^{2+} и Sr^{2+} . Термическое равновесие спиропиран–мероцианин в этих комплексах

сдвинуто в сторону мероцианинового изомера. При облучении видимым светом происходит фотоиндуцированное замыкание пиранового цикла. Согласно данным масс-спектрометрии, в результате этой реакции существенно уменьшается константа устойчивости комплекса. Наблюдаемый эффект тем сильнее, чем меньше диаметр и больше заряд катиона металла. Недавно опубликованы данные о фотоуправляемом селективном транспорте ионов Li^+ через жидкую мембрану, содержащую соединение **61** ($n = 1$).²¹⁰



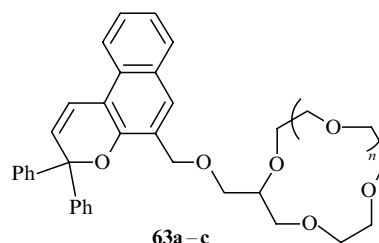
В литературе описано несколько фотохромных краун-соединений на основе бензохроменов.^{211–217} Под действием УФ-облучения бензохромены подобно спиропиранам подвергаются валентной фотоизомеризации с размыканием пиранового цикла и образованием окрашенного открытого изомера.²¹⁸ В частности, электрохимическим методом изучено влияние УФ-облучения на комплексообразование краунсодержащего бензохромена **62** с ионами Pb^{2+} в ацетонитриле.²¹¹ На основе полученных данных сделан вывод, что в темноте краун-соединение **62** образует сравнительно стабильный комплекс с ионом Pb^{2+} , который при УФ-облуче-



нии диссоциирует с элиминированием катиона металла. Количественные данные по термодинамической устойчивости комплексов валентных изомеров в статье²¹¹ отсутствуют.

В работах^{212, 213} описан синтез ряда азакраунсодержащих бензохроменов и приведены результаты исследования их фотохромных превращений в присутствии катионов щелочных и щелочноземельных металлов. Однако в этих работах ничего не сообщается о константах устойчивости комплексов валентных изомеров.

В работе²¹⁴ определены константы устойчивости комплексов краунсодержащих бензохроменов **63a–c** с катионами щелочных металлов в ацетонитриле. Установлено, что бензохромен **63a**, содержащий 12-краун-4-эфирный фрагмент, образует сэндвичевые комплексы состава 2:1 с катионами Na^+ . После фотоиндуцированного размыкания пиранового цикла равновесие смещается в сторону образования комплекса состава 1:1 (величина константы устойчивости для комплекса открытой формы не приводится).

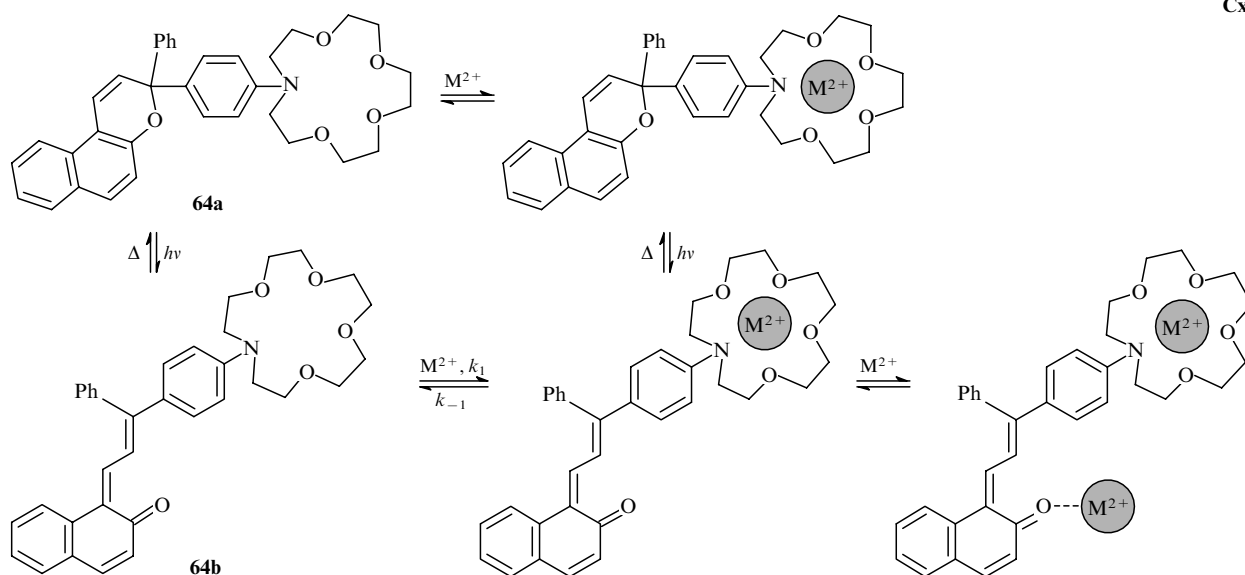


$n = 1$ (a), 2 (b), 3 (c).

На количественном уровне изучено фотоуправляемое комплексообразование катионов щелочноземельных металлов с азакраунсодержащим бензохроменом **64a** в ацетонитриле.^{215–217} Результаты, полученные в работах^{215–217}, проанализированы и обобщены в работе⁵⁴. Показано, что при УФ-облучении бесцветный бензохромен **64a** подвергается изомеризации с образованием окрашенного открытого изомера **64b** ($\lambda_{\text{max}} = 543$ нм, темновое время жизни 1.8 с при 20°C).

На схеме 1 показано комплексообразование ионов Ca^{2+} , Sr^{2+} и Ba^{2+} с изомерами **64a** и **64b**. Отличительным свойством комплекса фотоизомера **64b** с катионом Mg^{2+} состава 1:1 является то, что он существует в двух формах. В одной из них ($\lambda_{\text{max}} = 430$ нм) ион Mg^{2+} связан с азакраун-эфирным фрагментом, а в другой ($\lambda_{\text{max}} = 692$ нм), присутствующей в минорном количестве, — с карбонильной группой. Образование комплексов разного состава и строения с участием фотоизомера **64b** приводит к замедлению темновой реакции замыкания пиранового цикла. Комплексы исходного бензохромена **64a** характеризуются более высокой термодинамической устойчивостью по сравнению с аналогичными комплексами фотоизомера **64b**. Отношение констант устой-

Схема 1



M = Ca, Sr, Ba.

чивости для комплексов двух изомеров **64a** и **64b** с катионами щелочноземельных металлов изменяется в ряду Mg^{2+} (12.9) > Ca^{2+} (7.2) > Sr^{2+} (5.9) > Ba^{2+} (4.0).

Метод микросекундного импульсного фотолиза обеспечил прямое наблюдение за диссоциацией комплексов катион–макроцикл, происходящей после фотоиндуцированного размыкания пиранового цикла в **64a**,²¹⁷ и позволил определить константы скорости реакций диссоциации и образования комплексов состава 1:1 с участием изомера **64b** (табл. 2).

Таблица 2. Константы устойчивости (K) и константы скорости образования (k_1) и диссоциации (k_{-1}) комплексов фотоизомера **64b** с катионами щелочноземельных металлов в ацетонитриле при 20°C.²¹⁷

Катион	$\lg K$	k_1 , л·моль ⁻¹ ·с ⁻¹	k_{-1} , с ⁻¹	$\lg(k_1/k_{-1})$
Mg^{2+}	3.07	$\sim 5 \cdot 10^4$	~ 40	—
Ca^{2+}	4.12	$3.46 \cdot 10^7$	$2.49 \cdot 10^3$	4.14
Sr^{2+}	3.25	$3.17 \cdot 10^7$	$1.54 \cdot 10^4$	3.31
Ba^{2+}	3.26	$6.50 \cdot 10^7$	$3.42 \cdot 10^4$	3.28

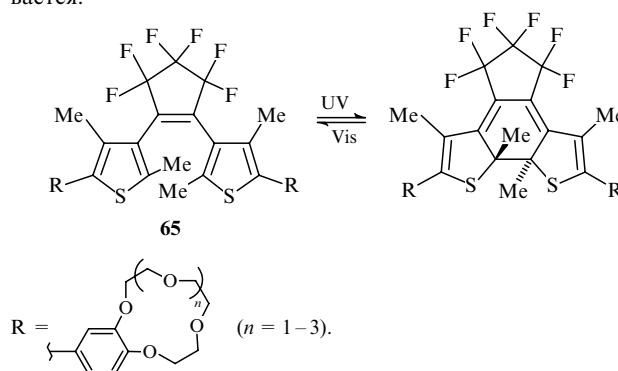
На основе полученных данных сделан вывод,⁵⁴ что скорость образования комплексов катион–макроцикл в случае соединения **64b** лимитируется скоростью элиминирования молекулы ацетонитрила из первой координационной сферы катиона металла.

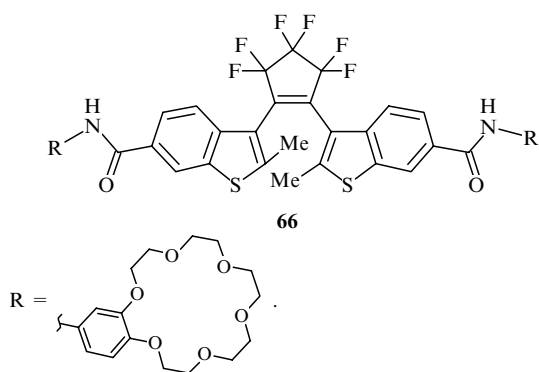
4. Фотоциклизация диарилэтиленов

Хорошо известно, что *цис*-изомеры стильбена и многих других диарилэтиленов подвергаются внутримолекулярной фотоциклизации. Как правило, эта фотохромная реакция характеризуется плохой обратимостью по причине низкой химической стойкости продуктов фотоциклизации. В частности, фотоциклоизомер стильбена — 4a,4b-дигидрофенантрен — легко дегидрируется до фенантрена в

присутствии кислорода воздуха или других окислителей. Однако существует целый ряд специально синтезированных фотохромных *цис*-дигетарилэтиленов, которые лишены этого недостатка. Например, некоторые производные *цис*-дитиенилэтиленов²¹⁹ выдерживают более 10^4 циклов фотохромного превращения. Окрашенный фотоциклоизомер, образующийся при УФ-облучении почти бесцветных *цис*-дитиенилэтиленов, характеризуется чрезвычайно высокой термической стабильностью. При облучении видимым светом ($\lambda > 500$ нм) циклический изомер достаточно легко переходит в исходный *цис*-дитиенилэтилен. В литературе представлено несколько фотохромных краун-соединений, содержащих дитиенилэтиленовый фрагмент.^{220–223}

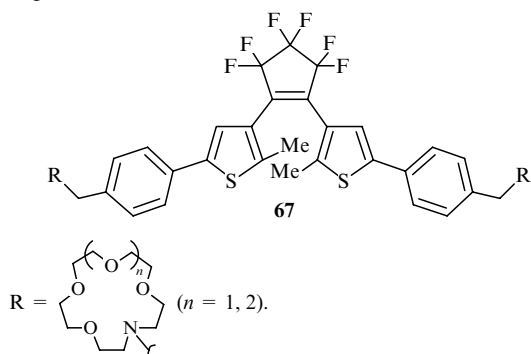
Такешита и Ирие^{220,221} синтезировали производные дитиенилэтилена (**65**) и бис(бензотиенил)этилена (**66**), содержащие бензокраун-эфирные фрагменты, и изучили экстракционную эффективность этих соединений по отношению к пикратам щелочных металлов до облучения и в фотостационарном состоянии при УФ-облучении.²²¹ Оказалось, что УФ-облучение соединений **65** и **66** приводит к значительному снижению их экстракционной эффективности по отношению к катионам металлов, диаметр которых превышает диаметр полости краун-эфирных фрагментов в этих соединениях. При облучении фотоциклоизомеров этих соединений видимым светом эффективность экстракции полностью восстанавливается.



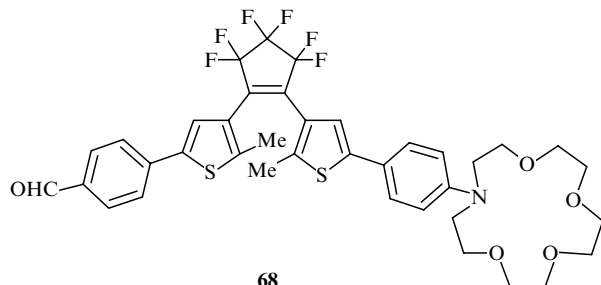


Авторы статьи²²¹ считают, что краун-эфирные фрагменты в молекулах **65** и **66** способны кооперативно связывать сравнительно большие катионы металлов в виде сэндвичевого комплекса, но после фотоциклизации дитиенилэтиленового фрагмента кооперативное связывание становится невозможным по стерическим причинам.

В работе²²² описан синтез и изучены свойства дитиенилэтиленов **67**, содержащих два азкараун-эфирных фрагмента. Согласно данным по экстракции пикратов щелочных металлов, соединение **67** при $n = 1$ селективно связывает ион Na^+ , а при $n = 2$ — ионы K^+ и Rb^+ . После УФ-облучения экстракционная эффективность соединений **67** снижается на 5–10%. Причиной уменьшения экстракционной эффективности предположительно является конформационная жесткость образующейся при облучении закрытой формы, препятствующая формированию комплексов типа внутримолекулярного сэндвича.



В работе²²³ представлены результаты исследования фотохимических и рецепторных свойств производного дитиенилэтилена **68**, содержащего один азкараун-эфирный фрагмент.

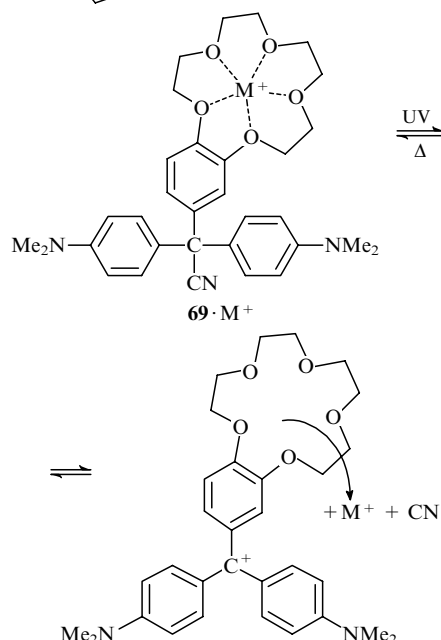
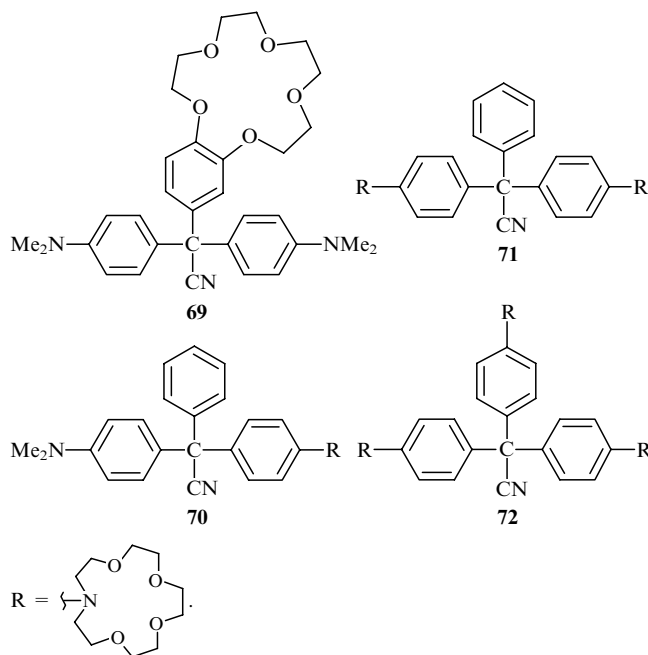


По данным спектрофотометрических измерений, фотоциклизация соединения **68** приводит к снижению термодинамической устойчивости комплексов этого соединения с катионами Ca^{2+} , Na^+ и Ag^+ . Константа устойчивости комплекса соединения **68** в закрытой форме с Ca^{2+} в ацетонитриле уменьшается почти на четыре порядка по сравнению с константой устойчивости комплекса в открытой форме

($\lg K = 5.4$ и 1.7 для открытой и циклической форм соответственно). Авторы работы²²³ предполагают, что причиной этого является уменьшение электронной плотности на атоме азота при циклизации дитиенилэтиленового фрагмента.

5. Фотодиссоциация

Фотохромизм краунсодержащих производных трифенилметановых красителей **69–72** (см.^{224–227}) обусловлен реакцией фотодиссоциации, приводящей к отщеплению аниона CN^- .



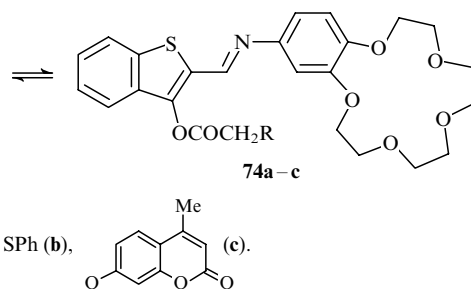
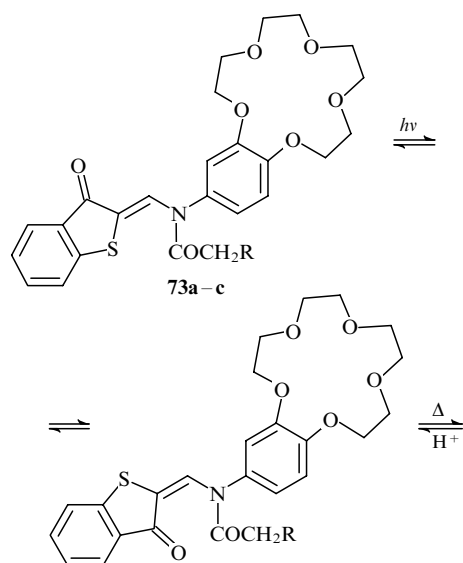
Обратная реакция, т.е. рекомбинация трифенилметильного катиона и аниона CN^- , идет при нагревании. Согласно данным потенциометрических исследований, термодинамическая устойчивость комплексов краун-соединения **69** с ионами Na^+ в водном метаноле существенно снижается после фотоиндуцированного отщепления CN^- при УФ-облучении.^{224, 225}

Эксперименты по экстракции катионов щелочных металлов показали,²²⁷ что краун-соединение **70** селективно связывает катионы Na^+ , соединение **71** — катионы K^+ , а соединение **72** — катионы Cs^+ . Селективность соединения **71** к K^+ обусловлена тем, что два макроциклических фрагмента красителя могут связывать ион K^+ в виде сэндвичевого комплекса. Аналогично селективность соединения **72** к Cs^+ объясняется тем, что три макроциклических фрагмента этого соединения способны кооперативно захватывать сравнительно большой ион Cs^+ . Методами масс-спектрометрии и ЯМР установлено,²²⁷ что краун-соединения **70–72** после фотоиндуцированного отщепления группы CN^- почти полностью теряют свою способность связывать катионы щелочных металлов, что объясняется электростатическим отталкиванием между катионом металла и трифенилметильным катионом.

6. Другие фотохромные краун-соединения

Недавно описан²²⁸ синтез полифункционального соединения, имеющего в своем составе два краун-эфирных фрагмента и два фрагмента фотохромного 1-арилокси-9,10-антрахинона. Установлено, что оба антрахиноновых хромофора легко вступают в фотоиндуцированную реакцию арилотропной перегруппировки. Реакция полностью обратима фотохимически. Комплексообразование в этой системе пока не изучено.

Фотохромизм краун-соединений **73a–c**^{229, 230} обусловлен ацилотропной перегруппировкой. При облучении синим светом соединения **73a–c** легко подвергаются геометрической фотоизомеризации, за которой следует быстрая термическая реакция переноса ацильной группы. Квантовые выходы реакции, приводящей к *O*-ацильным изомерам **74a–c**, находятся в диапазоне 0.35–0.48 (в ацетонитриле). При комнатной температуре *O*-ацильные изомеры термически стабильны. Обратный перенос ацильной группы катализируется кислотами. Добавление солей щелочных или щелочноземельных металлов в растворы *N*-ацильных изомеров не вызывает существенных изменений в спектрах поглощения этих соединений. Однако комплексообразование *O*-ацильных изомеров с катионами щелочноземельных металлов приводит к гипсохромному сдвигу полосы поглощения, наиболее заметному в случае соединения **74c**. Предполагают,²³⁰ что в комплексах соединения **74c** существует координационная связь между катионом металла, находящимся в полости краун-эфирного фрагмента, и заместителем R. Недавно были получены аналогичные фотохромные соединения, содержащие фрагмент



18-краун-6-эфира.²³¹ В работе²³¹ приводятся константы устойчивости комплексов фотогенерированных *O*-ацильных изомеров с катионами Ca^{2+} и Ba^{2+} в ацетонитриле. Однако для комплексов исходных *N*-ацильных изомеров соответствующих данных нет, поэтому возможность использования систем этого типа в качестве фотоуправляемых рецепторов остается под вопросом.

V. Заключение

В настоящем обзоре мы обсудили принципы дизайна полифункциональных краун-соединений и супрамолекулярных систем на их основе, которые могут действовать как оптические молекулярные сенсоры или фотоуправляемые рецепторы по отношению к катионам металлов и аммония. На аналогичных принципах может быть основан дизайн фотохромных систем с участием других макроциклических соединений.

В области разработки колориметрических сенсоров наиболее развита концепция дизайна донорно-акцепторных хромоионофоров. В настоящее время возможен целенаправленный синтез колориметрических индикаторов, действующих в заданном спектральном диапазоне (от ближнего УФ до ближнего ИК). Некоторые сложности могут возникать с прогнозированием ионной селективности таких систем, так как она зависит не только от строения рецепторного фрагмента, но и от строения хромофора.

В области разработки люминесцентных сенсоров наиболее перспективным является создание «включающихся» ЛМС, люминесценция которых «включается» при связывании субстрата за счет подавления внутримолекулярных процессов, отвечающих за тушение люминесценции. Наибольшие эффекты усиления люминесценции достигаются для систем с фотоиндуцированным переносом электрона или для сопряженных систем с внутренним переносом заряда при электронном возбуждении. Преимуществом последних является то, что они могут одновременно действовать и как люминесцентные, и как колориметрические сенсоры. Однако механизмы самотушения люминесценции в таких системах не всегда очевидны, что осложняет их целенаправленный синтез.

Значительные успехи достигнуты в области дизайна фотоуправляемых рецепторов на основе краун-эфиров. Предложены различные способы фотоиндуцированного изменения рецепторных свойств фотохромных краун-соединений, такие как модификация краун-эфирной полости, изменение взаимного пространственного расположения двух ионофорных групп, образование катионной формы краун-соединения в результате реакции фотодиссоциации. Для управления рецепторной функцией было предложено использовать несколько видов фотохромных реакций. Следует, однако, отметить, что большинство исследований в этой области выполнено на качественном уровне. Как правило, полученные результаты позволяют лишь оценить, может ли данное краун-соединение в принципе работать как фотопереключаемый рецептор. Более того, соответствующие выводы

нередко делаются лишь на основе косвенных данных, т.е. без измерения основных количественных характеристик, таких как квантовые выходы обратимой фотохромной реакции и константы устойчивости комплексов исходной и фотогенерированной форм. Это в определенной мере осложняет целенаправленный дизайн фотохромных краун-соединений с заданными свойствами. В этой связи особую ценность представляют результаты, полученные в ходе всестороннего количественного исследования фотохромных краун-соединений на основе стирильных красителей и бензохромонов.

Проблемой прикладного характера, которая касается большинства обсуждавшихся в данном обзоре систем, является низкая термодинамическая устойчивость комплексов краун-эфиров с катионами щелочноземельных металлов в водной среде. Одно из возможных решений — целенаправленное введение в краун-эфирный фрагмент дополнительных групп.

Недостаточно изученными остаются вопросы, связанные с иммобилизацией оптических молекулярных сенсоров и фотоуправляемых рецепторов на различных материалах. В этой связи большой интерес представляют исследования по иммобилизации фотохромных краун-соединений в полимерных материалах.^{19, 38, 49, 232–235} В настоящее время изучаются возможности создания люминесцентных сенсоров на основе квантовых точек, модифицированных краун-соединениями.^{236, 237} Дизайн наноструктурированных систем, включающих макроциклические соединения, — одно из направлений развития исследований в области оптических хемосенсоров и фотопереключаемых устройств.

Работа поддержана Российским фондом фундаментальных исследований (проекты №№ 05-03-32 316 и 06-03-32 434), Российской академией наук (Программы ОХНМ РАН 2 и 7) и Министерством образования и науки РФ.

Литература

1. C.J.Pedersen. *J. Am. Chem. Soc.*, **89**, 2495 (1967)
2. C.J.Pedersen. *J. Am. Chem. Soc.*, **89**, 7017 (1967)
3. C.J.Pedersen. In *Nobel Lectures in Chemistry 1981–1990*. (Ed. B.Malmström). World Scientific Publishing Co., Singapore, 1993. P. 495
4. D.J.Cram. In *Nobel Lectures in Chemistry 1981–1990*. (Ed. B.Malmström). World Scientific Publishing Co., Singapore, 1993. P. 420
5. J.-M.Lehn. In *Nobel Lectures in Chemistry 1981–1990*. (Ed. B.Malmström). World Scientific Publishing Co., Singapore, 1993. P. 444
6. J.-M.Lehn. *Supramolecular Chemistry. Concepts and Perspectives*. VCH, Weinheim, 1995
7. Ф.Фегтле, Е.Вебер. *Химия комплексов «гость–хозяин». Синтез, структуры и применения*. Мир, Москва, 1988
8. G.W.Gokel. *Crown Ethers and Cryptands*. Royal Society of Chemistry, Cambridge, 1994
9. G.W.Gokel, W.M.Leevy, M.E.Weber. *Chem. Rev.*, **104**, 2723 (2004)
10. T.Hayashita, M.Takagi. In *Comprehensive Supramolecular Chemistry. Vol. 1. Molecular Recognition: Receptors for Cationic Guests*. Pergamon Press, Oxford, 1996. P. 635
11. A.P.de Silva, H.Q.N.Gunaratne, T.Gunnlaugsson, A.J.M.Huxley, C.P.McCoy, J.T.Rademacher, T.E.Rice. *Chem. Rev.*, **97**, 1515 (1997)
12. M.V.Alfimov, S.P.Gromov. In *Applied Fluorescence in Chemistry, Biology, and Medicine*. Springer-Verlag, Berlin, 1999. P. 161
13. В.А.Брень. *Успехи химии*, **70**, 1152 (2001)
14. S.Shinkai. In *Comprehensive Supramolecular Chemistry. Vol. 1. Molecular Recognition: Receptors for Cationic Guests*. Pergamon Press, Oxford, 1996. P. 671
15. С.П.Громов, М.В.Алфимов. *Изв. АН. Сер. хим.*, 641 (1997)
16. M.V.Alfimov, O.A.Fedorova, S.P.Gromov. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, **158**, 183 (2003)
17. O.A.Fedorova, E.N.Ushakov, Y.V.Fedorov, Y.P.Strokach, S.P.Gromov. In *Macrocyclic Chemistry: Current Trends and Future Perspectives*. Springer-Verlag, Berlin, 2005. P. 235
18. С.П.Громов. *Рос. нанотехнологии*, **1**, 29 (2006)
19. K.Kimura, H.Sakamoto, M.Nakamura. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **76**, 225 (2003)
20. V.Balzani. *Photochem. Photobiol. Sci.*, **2**, 459 (2003)
21. М.В.Алфимов. *Изв. АН. Сер. хим.*, 1303 (2004)
22. M.Takagi, H.Nakamura, K.Ueno. *Anal. Lett.*, **10**, 1115 (1977)
23. J.P.Dix, F.Vögtle. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **17**, 857 (1978)
24. J.P.Dix, F.Vögtle. *Chem. Ber.*, **113**, 457 (1980)
25. J.P.Dix, F.Vögtle. *Chem. Ber.*, **114**, 638 (1981)
26. H.-G.Löhr, F.Vögtle. *Chem. Ber.*, **118**, 905 (1985)
27. H.-G.Löhr, F.Vögtle. *Acc. Chem. Res.*, **18**, 65 (1985)
28. С.П.Громов, М.В.Фомина, Е.Н.Ушаков, И.К.Леднев, М.В.Алфимов. *Докл. АН СССР*, **314**, 1135 (1990)
29. С.П.Громов, О.А.Федорова, М.В.Алфимов, В.В.Ткачев, Л.О.Атовмян. *Докл. АН СССР*, **319**, 1141 (1991)
30. С.П.Громов, М.В.Фомина, Г.К.Чудинова, В.А.Барачевский, М.В.Алфимов. *Докл. АН СССР*, **321**, 739 (1991)
31. В.В.Ткачев, Л.О.Атовмян, С.П.Громов, О.А.Федорова, М.В.Алфимов. *Журн. структ. химии*, **33**, 126 (1992)
32. Пат. 2012574 РФ; *Бюл. изобрет.*, (9), 76 (1994)
33. С.П.Громов, О.А.Федорова, М.В.Алфимов, С.И.Дружинин, М.В.Русалов, Б.М.Ужинов. *Изв. АН. Сер. хим.*, 2003 (1995)
34. С.П.Громов, А.А.Голосов, О.А.Федорова, Д.Э.Левин, М.В.Алфимов. *Изв. АН. Сер. хим.*, 129 (1995)
35. С.И.Дружинин, М.В.Русалов, Б.М.Ужинов, М.В.Алфимов, С.П.Громов, О.А.Федорова. *Журн. прикл. спектроскопии*, **62** (3), 69 (1995)
36. С.П.Громов, Д.Э.Левин, К.Я.Бурштейн, В.А.Красновский, С.Н.Дмитриева, А.А.Голосов, М.В.Алфимов. *Изв. АН. Сер. хим.*, 999 (1997)
37. Е.Н.Ушаков, С.П.Громов, О.А.Федорова, М.В.Алфимов. *Изв. АН. Сер. хим.*, 484 (1997)
38. И.Р.Насимова, Е.Н.Ушаков, Е.Е.Махаева, О.А.Федорова, С.П.Громов, М.В.Алфимов, А.Р.Хохлов. *Высокомолекулярные соединения. Сер. А*, **44**, 2171 (2002)
39. С.П.Громов, О.А.Федорова, А.И.Ведерников, Ю.В.Федоров, М.В.Алфимов. *Изв. АН. Сер. хим.*, 1007 (1997)
40. S.Yu.Zaitsev, S.P.Gromov, O.A.Fedorova, E.A.Baryshnikova, V.P.Vereshetin, W.Zeiss, H.Huesmann, M.V.Alfimov, D.Möbius. *Colloids Surf. A*, **131**, 325 (1998)
41. O.A.Fedorova, Yu.V.Fedorov, A.I.Vedernikov, S.P.Gromov, O.V.Yescheulova, M.V.Alfimov, M.Woerner, S.Bossmann, A.Braun, J.Saltiel. *J. Phys. Chem. A*, **106**, 6213 (2002)
42. С.П.Громов, С.А.Сергеев, С.И.Дружинин, М.В.Русалов, Б.М.Ужинов, Л.Г.Кузьмина, А.В.Чураков, Дж.А.К.Ховард, М.В.Алфимов. *Изв. АН. Сер. хим.*, 530 (1999)
43. S.I.Druzhinin, S.I.Rusalov, B.M.Uzhinov, S.P.Gromov, S.A.Sergeev, M.V.Alfimov. *J. Fluorescence*, **9**, 33 (1999)
44. S.P.Gromov, A.I.Vedernikov, E.N.Ushakov, L.G.Kuz'mina, A.V.Feofanov, V.G.Avakyan, A.V.Churakov, Y.S.Alaverdyan, E.V.Malysheva, M.V.Alfimov, J.A.K.Howard, B.Eliasson, U.G.Edlund. *Helv. Chim. Acta*, **85**, 60 (2002)
45. T.I.Sergeeva, S.Yu.Zaitsev, M.S.Tsarkova, S.P.Gromov, A.I.Vedernikov, M.S.Kapichnikova, M.V.Alfimov, T.S.Druzhinina, D.Möbius. *J. Colloid Interface Sci.*, **265**, 77 (2003)
46. Е.Н.Ушаков, С.П.Громов, Л.Г.Кузьмина, А.И.Ведерников, В.Г.Авакян, Дж.А.К.Ховард, М.В.Алфимов. *Изв. АН. Сер. хим.*, 1491 (2004)
47. S.Yu.Zaitsev, T.I.Sergeeva, D.Möbius, A.I.Vedernikov, M.S.Kapichnikova, S.P.Gromov, M.V.Alfimov. *Mendeleev Commun.*, **14**, 199 (2004)
48. Е.Н.Ушаков, Л.Г.Кузьмина, А.И.Ведерников, М.С.Капичникова, Дж.А.К.Ховард, М.Вёрнер, А.М.Браун, М.В.Алфимов, С.П.Громов. *Изв. АН. Сер. хим.*, 90 (2006)
49. Пат. 2292368 РФ; *Бюл. изобрет.*, (3), (2007)
50. E.N.Ushakov, S.P.Gromov, O.A.Fedorova, Y.V.Pershina, M.V.Alfimov, F.Barigelletti, L.Flamigni, V.Balzani. *J. Phys. Chem. A*, **103**, 11188 (1999)

51. S.P.Gromov, O.A.Fedorova, E.N.Ushakov, A.V.Buevich, I.I.Baskin, Y.V.Pershina, B.Eliasson, U.Edlund, M.V.Alfimov. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 1323 (1999)
52. А.И.Ведерников, Е.Н.Ушаков, Н.А.Лобова, А.А.Киселев, М.В.Алфимов, С.П.Громов. *Изв. АН. Сер. хим.*, 656 (2005)
53. A.I.Vedernikov, N.A.Lobova, E.N.Ushakov, M.V.Alfimov, S.P.Gromov. *Mendeleev Commun.*, **15**, 173 (2005)
54. Е.Н.Ушаков. Дис. д-ра хим. наук. ИПХФ РАН, Черноголовка, 2006
55. M.V.Alfimov, A.V.Churakov, Y.V.Fedorov, O.A.Fedorova, S.P.Gromov, R.E.Hester, J.A.K.Howard, L.G.Kuz'mina, I.K.Lednev, J.N.Moore. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 2249 (1997)
56. S.P.Gromov, S.N.Dmitrieva, A.I.Vedernikov, L.G.Kuz'mina, A.V.Churakov, Y.A.Strelenko, J.A.K.Howard. *Eur. J. Org. Chem.*, 3189 (2003)
57. В.Г.Авакян, С.П.Громов, А.И.Ведерников, С.Н.Дмитриева, М.В.Алфимов. *Изв. АН. Сер. хим.*, 25 (2004)
58. F.Arnaud-Neu, R.Delgado, S.Chaves. *Pure Appl. Chem.*, **75**, 71 (2003)
59. I.K.Lednev, R.E.Hester, J.N.Moore. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **93**, 1551 (1997)
60. А.Я.Фрейдзон, А.А.Багатурьянц, С.П.Громов, М.В.Алфимов. *Изв. АН. Сер. хим.*, 1981 (2005)
61. J.Bourson, B.Valeur. *J. Phys. Chem.*, **93**, 3871 (1989)
62. J.F.Létard, R.Lapouyade, W.Rettig. *Pure Appl. Chem.*, **65**, 1705 (1993)
63. R.Mathev, G.Jonusauskas, C.Rullière, J.-F.Létard, R.Lapouyade. *J. Phys. Chem.*, **99**, 15709 (1995)
64. S.Fery-Forgues, M.-T.Le Bris, J.-P.Guette, B.Valeur. *J. Phys. Chem.*, **92**, 6233 (1988)
65. L.Cazaux, M.Faher, A.Lopez, C.Picard, P.Tisnès. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, **77**, 217 (1994)
66. K.Rurack, M.Szczepan, M.Spiele, U.Resch-Genger, W.Rettig. *Chem. Phys. Lett.*, **320**, 87 (2000)
67. K.Rurack, J.L.Bricks, G.Reck, R.Radeglia, U.Resch-Genger. *J. Phys. Chem. A*, **104**, 3087 (2000)
68. S.J.K.Pond, O.Tsutsumi, M.Rumi, O.Kwon, E.Zojer, J.-L.Brédas, S.R.Marder, J.W.Perry. *J. Am. Chem. Soc.*, **126**, 9291 (2004)
69. J.L.Bricks, J.L.Slominskii, M.A.Kudinova, A.I.Tolmachev, K.Rurack, U.Resch-Genger, W.Rettig. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, **132**, 193 (2000)
70. T.Gunnlaugsson, M.Nieuwenhuysen, L.Richard, V.Thoss. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 141 (2002)
71. T.Gunnlaugsson, J.P.Leonard. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 1980 (2002)
72. J.Bourson, M.-N.Borrel, B.Valeur. *Anal. Chim. Acta*, **257**, 189 (1992)
73. J.Bourson, J.Pouget, B.Valeur. *J. Phys. Chem.*, **97**, 4552 (1993)
74. J.Bourson, F.Badaoui, B.Valeur. *J. Fluorescence*, **4**, 275 (1994)
75. J.-L.Habib Jiwan, C.Branger, J.-Ph.Soumillion, B.Valeur. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, **116**, 127 (1998)
76. I.Leray, J.-L.Habib-Jiwan, C.Branger, J.-Ph.Soumillion, B.Valeur. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, **135**, 163 (2000)
77. D.Citterio, S.Sasaki, K.Suzuki. *Chem. Lett.*, 552 (2001)
78. H.Nakamura, M.Takagi, K.Ueno. *Talanta*, **26**, 921 (1979)
79. H.Nakamura, M.Takagi, K.Ueno. *Anal. Chem.*, **52**, 1668 (1980)
80. G.E.Pacey, B.P.Bubnis. *Anal. Lett.*, **13**, 1085 (1980)
81. B.P.Bubnis, G.E.Pacey. *Tetrahedron Lett.*, **25**, 1107 (1984)
82. Y.Katayama, R.Fukuda, T.Iwasaki, K.Nita, M.Takagi. *Anal. Chim. Acta*, **204**, 113 (1988)
83. Y.Katayama, R.Fukuda, M.Takagi. *Anal. Chim. Acta*, **185**, 295 (1986)
84. H.Nakamura, H.Nishida, M.Takagi, K.Ueno. *Anal. Chim. Acta*, **139**, 219 (1982)
85. Y.Katayama, K.Nita, M.Ueda, H.Nakamura, M.Takagi, K.Ueno. *Anal. Chim. Acta*, **173**, 193 (1985)
86. K.Sasaki, G.E.Pacey. *Anal. Chim. Acta*, **174**, 141 (1985)
87. K.Wilcox, G.E.Pacey. *Talanta*, **38**, 1315 (1991)
88. K.Kimura, M.Tanaka, S.Iketani, T.Shono. *J. Org. Chem.*, **52**, 836 (1987)
89. K.Kimura, S.Iketani, H.Sakamoto, T.Shono. *Analyst*, **115**, 1251 (1990)
90. Y.Shibutani, H.Sakamoto, K.Hayano, T.Shono. *Anal. Chim. Acta*, **375**, 81 (1998)
91. T.Hayashita, N.Teramae, T.Kuboyama, S.Nakamura, H.Yamamoto, H.Nakamura. *J. Inclusion Phenom.*, **32**, 251 (1998)
92. M.Takagi. In *Cation Binding by Macrocycles*. Marsel Dekker, New York, 1990. P. 465
93. T.Kaneda, K.Sugihara, H.Kamiya, S.Misumi. *Tetrahedron Lett.*, **22**, 4407 (1981)
94. K.Nakashima, S.Nakatsuji, S.Akiyama, T.Kaneda, S.Misumi. *Chem. Lett.*, 1781 (1982)
95. S.Misumi. *Pure Appl. Chem.*, **62**, 493 (1990)
96. Ф.Дитц. В кн. *Органические фотохромы*. Химия, Ленинград, 1982. С. 15
97. M.Inouye, M.Ueno, T.Kitao, K.Tsuchiya. *J. Am. Chem. Soc.*, **112**, 8977 (1990)
98. M.Inouye, M.Ueno, K.Tsuchiya, N.Nakayama, T.Konishi, T.Kitao. *J. Org. Chem.*, **57**, 5377 (1992)
99. M.Inouye, M.Ueno, T.Kitao. *J. Org. Chem.*, **57**, 1639 (1992)
100. K.Kimura, T.Yamashita, M.Yokoyama. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 147 (1991)
101. K.Kimura, T.Yamashita, M.Yokoyama. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 613 (1992)
102. K.Kimura, T.Yamashita, M.Kaneshige, M.Yokoyama. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 969 (1992)
103. M.Tanaka, M.Nakamura, M.A.A.Salhin, T.Ikeda, K.Kamada, H.Ando, Y.Shibutani, K.Kimura. *J. Org. Chem.*, **66**, 1533 (2001)
104. H.Sakamoto, T.Yokohata, T.Yamamura, K.Kimura. *Anal. Chem.*, **74**, 2522 (2002)
105. S.A.Ahmed, M.Tanaka, H.Ando, K.Tawa, K.Kimura. *Tetrahedron*, **60**, 6029 (2004)
106. O.A.Fedorova, S.P.Gromov, Y.V.Pershina, S.S.Sergeev, Y.P.Strokach, V.A.Barachevsky, M.V.Alfimov, G.Père, A.Samat, R.Guglielmetti. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 563 (2000)
107. В.А.Брень, А.Д.Дубоносов, Н.И.Макарова, В.И.Минкин, Л.Л.Попова, В.П.Рыбалкин, Е.Н.Шепеленко, А.В.Цуканов. *Журн. орг. химии*, **38**, 145 (2001)
108. В.И.Минкин, Т.Н.Грибанова, А.Д.Дубоносов, В.А.Брень, Р.М.Миняев, Е.Н.Шепеленко, А.В.Цуканов. *Рос. хим. журн.*, **48**, 30 (2004)
109. А.В.Цуканов. Дис. канд. хим. наук. НИИ физической и органической химии, Ростов-на-Дону, 2007
110. H.Shinmori, A.Osuka. *Tetrahedron Lett.*, **41**, 8527 (2000)
111. В.И.Дворкин, Ю.Г.Горбунова, В.И.Жилов, Г.Ю.Ситникова, А.Ю.Цивадзе. *Журн. аналит. химии*, **57**, 661 (2002)
112. А.С.Бурлов, А.В.Цуканов, Г.С.Бородкин, Ю.В.Ревинский, А.Д.Дубоносов, В.А.Брень, А.Д.Гарновский, А.Ю.Цивадзе, В.И.Минкин. *Журн. общ. химии*, **76**, 1037 (2006)
113. L.R.Sousa, J.M.Larson. *J. Am. Chem. Soc.*, **99**, 307 (1977)
114. J.M.Larson, L.R.Sousa. *J. Am. Chem. Soc.*, **100**, 1943 (1978)
115. H.Nishida, Y.Katayama, H.Katsuki, H.Nakamura, M.Takagi, K.Ueno. *Chem. Lett.*, 1853 (1982)
116. V.Thanabal, V.Krishnan. *J. Am. Chem. Soc.*, **104**, 3643 (1982)
117. J.P.Konopelski, F.Kotzyba-Hibert, J.-M.Lehn, J.-P.Desvergne, F.Fages, A.Castellan, H.Bouas-Laurent. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 433 (1985)
118. A.P.de Silva, S.A.de Silva. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1709 (1986)
119. A.P.de Silva, K.R.A.S.Sandanayake. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **29**, 1173 (1990)
120. A.P.de Silva, K.R.A.S.Sandanayake. *Tetrahedron Lett.*, **32**, 421 (1991)
121. S.Kondo, T.Kinjo, Y.Yano. *Tetrahedron Lett.*, **46**, 3183 (2005)
122. L.Prodi, F.Bolletta, M.Montalti, N.Zaccheroni, P.B.Savage, J.S.Bradshaw, R.M.Izatt. *Tetrahedron Lett.*, **39**, 5451 (1998)
123. R.T.Bronson, M.Montalti, L.Prodi, N.Zaccheroni, R.D.Lamb, N.K.Dalley, R.M.Izatt, J.S.Bradshaw, P.B.Savage. *Tetrahedron*, **60**, 11139 (2004)

124. F.Fages, J.-P.Desvergne, H.Bouas-Laurent, P.Marsau, J.-M.Lehn, F.Kotzyba-Hibert, A.-M.Albrecht-Gary, M.Al-Joubbeh. *J. Am. Chem. Soc.*, **111**, 8672 (1989)
125. F.Fages, J.-P.Desvergne, H.Bouas-Laurent, J.-M.Lehn, J.P.Konopelski, P.Marsau, Y.Barrans. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 655 (1990)
126. F.Fages, J.-P.Desvergne, K.Kampke, H.Bouas-Laurent, J.-M.Lehn, M.Meyer, A.-M.Albrecht-Gary. *J. Am. Chem. Soc.*, **115**, 3658 (1993)
127. F.Fages, J.-P.Desvergne, H.Bouas-Laurent, J.-M.Lehn, Y.Barrans, P.Marsau, M.Meyer, A.-M.Albrecht-Gary. *J. Org. Chem.*, **59**, 5264 (1994)
128. E.U.Akkaya, M.E.Huston, A.W.Czarnik. *J. Am. Chem. Soc.*, **112**, 3590 (1990)
129. M.E.Huston, C.Engleman, A.W.Czarnik. *J. Am. Chem. Soc.*, **112**, 7054 (1990)
130. A.P.de Silva, H.Q.N.Gunaratne, K.R.A.S.Sandanayake. *Tetrahedron Lett.*, **31**, 5193 (1990)
131. 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)
132. C.R.Cooper, T.D.James. *Chem. Commun.*, 1419 (1997)
133. J.P.Geue, N.J.Head, A.D.Ward, S.F.Lincoln. *Dalton Trans.*, 521 (2003)
134. A.J.Pearson, W.Xiao. *J. Org. Chem.*, **68**, 5369 (2003)
135. K.Kubo, N.Kato, T.Sakurai. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **70**, 3041 (1997)
136. Y.Nakahara, Y.Matsumi, W.Zhang, T.Kida, Y.Nakatsuji, I.Ikeda. *Org. Lett.*, **4**, 2641 (2002)
137. L.Prodi, M.Montalti, N.Zaccheroni, J.S.Bradshaw, R.M.Izatt, P.B.Savage. *Tetrahedron Lett.*, **42**, 2941 (2001)
138. 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)
139. G.Farruggia, S.Iotti, L.Prodi, M.Montalti, N.Zaccheroni, P.B.Savage, V.Trapani, P.Sale, F.I.Wolf. *J. Am. Chem. Soc.*, **128**, 344 (2006)
140. A.P.de Silva, H.Q.N.Gunaratne, T.Gunnlaugsson, M.Nieuwenhuizen. *Chem. Commun.*, 1967 (1996)
141. K.Rurack, J.L.Bricks, B.Schulz, M.Maus, G.Reck, U.Resch-Genger. *J. Phys. Chem. A*, **104**, 6171 (2000)
142. K.Rurack, U.Resch-Genger, J.L.Bricks, M.Spieles. *Chem. Commun.*, 2103 (2000)
143. M.V.Rusalov, S.I.Druzhinin, B.M.Uzhinov. *J. Fluorescence*, **14**, 193 (2004)
144. J.F.Létard, S.Delmond, R.Lapouyade, D.Braun, W.Rettig, M.Kreissler. *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas*, **114**, 517 (1995)
145. S.A.Jonker, S.I.Van Dijk, K.Goubitz, C.A.Reiss, W.Schuddeboom, J.W.Verhoeven. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **183**, 273 (1990)
146. M.Kollmannsberger, K.Rurack, U.Resch-Genger, J.Daub. *J. Phys. Chem. A*, **102**, 10211 (1998)
147. K.Rurack, M.Kollmannsberger, U.Resch-Genger, J.Daub. *J. Am. Chem. Soc.*, **122**, 968 (2000)
148. M.Kollmannsberger, K.Rurack, U.Resch-Genger, W.Rettig, J.Daub. *Chem. Phys. Lett.*, **329**, 363 (2000)
149. S.Kenmoku, Y.Urano, K.Kanda, H.Kojima, K.Kikuchi, T.Nagano. *Tetrahedron*, **60**, 11067 (2004)
150. V.V.Martin, A.Rothe, K.R.Gee. *Bioorg. Med. Chem. Lett.*, **15**, 1851 (2005)
151. K.Rurack, W.Rettig, U.Resch-Genger. *Chem. Commun.*, 407 (2000)
152. W.Rettig, G.Wermuth. *J. Photochem.*, **28**, 351 (1985)
153. Z.R.Grabowski, K.Rotkiewicz, W.Rettig. *Chem. Rev.*, **103**, 3899 (2003)
154. S.P.Gromov, E.N.Ushakov, A.I.Vedernikov, N.A.Lobova, M.V.Alfimov, Yu.A.Strelenko, J.K.Whitecell, M.A.Fox. *Org. Lett.*, **1**, 1697 (1999)
155. E.N.Ushakov, S.P.Gromov, A.I.Vedernikov, E.V.Malysheva, A.A.Botsmanova, M.V.Alfimov, B.Eliasson, U.G.Edlund, J.K.Whitecell, M.A.Fox. *J. Phys. Chem. A*, **106**, 2020 (2002)
156. S.P.Gromov, A.I.Vedernikov, E.N.Ushakov, N.A.Lobova, A.A.Botsmanova, L.G.Kuz'mina, A.V.Churakov, Y.A.Strelenko, M.V.Alfimov, J.A.K.Howard, D.Johnels, U.G.Edlund. *New J. Chem.*, **29**, 881 (2005)
157. A.I.Vedernikov, L.G.Kuz'mina, N.A.Lobova, E.N.Ushakov, J.A.K.Howard, M.V.Alfimov, S.P.Gromov. *Mendeleev Commun.*, **17**, 151 (2007)
158. E.N.Ushakov, V.A.Nadtochenko, S.P.Gromov, A.I.Vedernikov, N.A.Lobova, M.V.Alfimov, F.E.Gostev, A.N.Petrukhin, O.M.Sarkisov. *Chem. Phys.*, **298**, 251 (2004)
159. A.P.de Silva, H.Q.N.Gunaratne, T.E.Rice, S.Stewart. *Chem. Commun.*, 1891 (1997)
160. T.Gunnlaugsson, J.P.Leonard. *Chem. Commun.*, 2424 (2003)
161. T.Gunnlaugsson, J.P.Leonard. *Dalton Trans.*, 3204 (2005)
162. D.B.MacQueen, K.S.Schanze. *J. Am. Chem. Soc.*, **113**, 6108 (1991)
163. V.W.-W.Yam, Y.-L.Pui, K.-K.Cheung, N.Zhu. *New J. Chem.*, **26**, 536 (2002)
164. Q.-Z.Yang, L.-Z.Wu, H.Zhang, B.Chen, Z.-X.Wu, L.-P.Zhang, C.-H.Tung. *Inorg. Chem.*, **43**, 5195 (2004)
165. Q.-Z.Yang, Q.-X.Tong, L.-Z.Wu, Z.-X.Wu, L.-P.Zhang, C.-H.Tung. *Eur. J. Inorg. Chem.*, 1948 (2004)
166. W.-S.Tang, X.-X.Lu, K.M.-C.Wong, V.W.-W.Yam. *J. Mater. Chem.*, **15**, 2714 (2005)
167. M.-L.Ho, F.-M.Hwang, P.-N.Chen, Y.-H.Hu, Y.-M.Cheng, K.-S.Chen, G.-H.Lee, Y.Chi, P.-T.Chou. *Org. Biomol. Chem.*, **4**, 98 (2006)
168. B.Valeur, I.Leroy. *Coord. Chem. Rev.*, **205**, 3 (2000)
169. K.Rurack, U.Resch-Genger. *Chem. Soc. Rev.*, **31**, 116 (2002)
170. J.F.Callan, A.P.de Silva, D.C.Magri. *Tetrahedron*, **61**, 8551 (2005)
171. S.Shinkai, T.Ogawa, T.Nakaji, Y.Kusano, O.Manabe. *Tetrahedron Lett.*, **20**, 4569 (1979)
172. S.Shinkai, T.Nakaji, Y.Nishida, T.Ogawa, O.Manabe. *J. Am. Chem. Soc.*, **102**, 5860 (1980)
173. S.Shinkai, T.Kouno, Y.Kusano, O.Manabe. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, 2741 (1982)
174. S.Shinkai, K.Miyazaki, M.Nakashima, O.Manabe. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **58**, 1059 (1985)
175. S.Shinkai, T.Minami, Y.Kusano, O.Manabe. *Tetrahedron Lett.*, **23**, 2581 (1982)
176. S.Shinkai, T.Minami, Y.Kusano, O.Manabe. *J. Am. Chem. Soc.*, **105**, 1851 (1983)
177. S.M.F.-U.Rahman, K.Fukunishi. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 917 (1994)
178. S.Shinkai, K.Miyazaki, O.Manabe. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, 449 (1987)
179. S.Shinkai, K.Shigematsu, Y.Kusano, O.Manabe. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, 3279 (1981)
180. S.Shinkai, T.Nakaji, T.Ogawa, K.Shigematsu, O.Manabe. *J. Am. Chem. Soc.*, **103**, 111 (1981)
181. S.Shinkai, T.Ogawa, Y.Kusano, O.Manabe, K.Kikukawa, T.Goto, T.Matsuda. *J. Am. Chem. Soc.*, **104**, 1960 (1982)
182. S.Shinkai, Y.Honda, Y.Kusano, O.Manabe. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 848 (1982)
183. S.Shinkai, Y.Honda, T.Minami, K.Ueda, O.Manabe, M.Tashiro. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **56**, 1700 (1983)
184. S.Shinkai, T.Minami, Y.Kusano, O.Manabe. *J. Am. Chem. Soc.*, **104**, 1967 (1982)
185. С.П.Громов, О.А.Федорова, Е.Н.Ушаков, О.Б.Станиславский, И.К.Леднев, М.В.Алфимов. *Докл. АН СССР*, **317**, 1134 (1991)
186. С.П.Громов, О.А.Федорова, Е.Н.Ушаков, О.Б.Станиславский, М.В.Алфимов. *Докл. АН СССР*, **321**, 104 (1991)
187. M.V.Alfimov, S.P.Gromov, I.K.Lednev. *Chem. Phys. Lett.*, **185**, 455 (1991)
188. Е.Н.Ушаков, О.Б.Станиславский, С.П.Громов, О.А.Федорова, М.В.Алфимов. *Докл. АН*, **323**, 702 (1992)
189. A.V.Barzykin, M.A.Fox, E.N.Ushakov, O.B.Stanislavskii, S.P.Gromov, O.A.Fedorova, M.V.Alfimov. *J. Am. Chem. Soc.*, **114**, 6381 (1992)
190. М.В.Алфимов, С.П.Громов, О.Б.Станиславский, Е.Н.Ушаков, О.А.Федорова. *Изв. АН. Сер. хим.*, 1449 (1993)

191. С.П.Громов, О.А.Федорова, Е.Н.Ушаков, И.И.Баскин, А.В.Линдеман, Е.В.Малышева, Т.А.Балашова, А.С.Арсеньев, М.В.Алфимов. *Изв. АН. Сер. хим.*, 99 (1998)
192. E.N.Ushakov, S.P.Gromov, A.V.Buevich, I.I.Baskin, O.A.Fedorova, A.I.Vedernikov, M.V.Alfimov, B.Eliasson, U.Edlund. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 601 (1999)
193. С.П.Громов, Е.Н.Ушаков, О.А.Федорова, А.В.Бувевич, М.В.Алфимов. *Изв. АН. Сер. хим.*, 693 (1996)
194. С.П.Громов, О.А.Федорова, Е.Н.Ушаков, А.В.Бувевич, М.В.Алфимов. *Изв. АН. Сер. хим.*, 2225 (1995)
195. S.P.Gromov, E.N.Ushakov, O.A.Fedorova, I.I.Baskin, A.V.Buevich, E.N.Andryukhina, M.V.Alfimov, D.Johnels, U.G.Edlund, J.K.Whitecell, M.A.Fox. *J. Org. Chem.*, **68**, 6115 (2003)
196. М.В.Алфимов, А.И.Ведерников, С.П.Громов, Ю.В.Федоров, О.А.Федорова. *Изв. АН. Сер. хим.*, 2213 (1997)
197. M.V.Alfimov, S.P.Gromov, Yu.V.Fedorov, O.A.Fedorova, A.I.Vedernikov, A.V.Churakov, L.G.Kuz'mina, J.A.K.Howard, S.Bossmann, A.Braun, M.Woerner, D.F.Sears Jr., J.Saltiel. *J. Am. Chem. Soc.*, **121**, 4992 (1999)
198. С.П.Громов, Е.Н.Ушаков, О.А.Федорова, В.А.Солдатенкова, М.В.Алфимов. *Изв. АН. Сер. хим.*, 1192 (1997)
199. S.Shinkai, M.Ishihara, K.Ueda, O.Manabe. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 727 (1984)
200. S.Shinkai, M.Ishihara, K.Ueda, O.Manabe. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 511 (1985)
201. S.Shinkai, T.Yoshida, K.Miyazaki, O.Manabe. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **60**, 1819 (1987)
202. J.-P.Desvergne, H.Bouas-Laurent. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 403 (1978)
203. H.Bouas-Laurent, A.Castellan, J.-P.Desvergne. *Pure Appl. Chem.*, **52**, 2633 (1980)
204. I.Yamashita, M.Fujii, T.Kaneda, S.Misumi, T.Otsubo. *Tetrahedron Lett.*, **21**, 541 (1980)
205. H.Bouas-Laurent, A.Castellan, M.Daney, J.-P.Desvergne, G.Guinand, P.Marsau, M.-H.Riffaud. *J. Am. Chem. Soc.*, **108**, 315 (1986)
206. D.Marquis, J.-P.Desvergne, H.Bouas-Laurent. *J. Org. Chem.*, **60**, 7984 (1995)
207. J.H.R.Tucker, H.Bouas-Laurent, P.Marsau, S.W.Riley, J.-P.Desvergne. *Chem. Commun.*, 1165 (1997)
208. M.Nakamura, T.Fujioka, H.Sakamoto, K.Kimura. *New J. Chem.*, **26**, 554 (2002)
209. M.Nakamura, K.Takahashi, T.Fujioka, S.Kado, H.Sakamoto, K.Kimura. *J. Am. Soc. Mass Spectrom.*, **14**, 1110 (2003)
210. H.Sakamoto, H.Takagaki, M.Nakamura, K.Kimura. *Anal. Chem.*, **77**, 1999 (2005)
211. M.T.Stauffer, D.B.Knowles, C.Brennan, L.Funderburk, F.-T.Lin, S.G.Weber. *Chem. Commun.*, 287 (1997)
212. S.A.Ahmed, M.Tanaka, H.Ando, H.Iwamoto, K.Kimura. *Eur. J. Org. Chem.*, 2437 (2003)
213. О.А.Федорова, Ю.П.Строкач, А.В.Чебунькова, Т.М.Валова, С.П.Громов, М.В.Алфимов, В.Локшин, А.Сама. *Изв. АН. Сер. хим.*, 280 (2006)
214. S.A.Ahmed, M.Tanaka, H.Ando, H.Iwamoto, K.Kimura. *Tetrahedron*, **60**, 3211 (2004)
215. E.N.Ushakov, V.B.Nazarov, O.A.Fedorova, S.P.Gromov, A.V.Chebun'kova, M.V.Alfimov, F.Barigelletti. *J. Phys. Org. Chem.*, **16**, 306 (2003)
216. O.A.Fedorova, F.Maurel, E.N.Ushakov, V.B.Nazarov, S.P.Gromov, A.V.Chebunkova, A.V.Feofanov, I.S.Alavardian, M.V.Alfimov, F.Barigelletti. *New J. Chem.*, **27**, 1720 (2003)
217. Е.Н.Ушаков, Н.Армароли, В.Б.Назаров, О.А.Федорова, С.П.Громов. В кн. *Тезисы докладов IX Международной конференции «Проблемы сольватации и комплексобразования в растворах»*. Плес, 2004. С. 43
218. G.Ottavi, G.Favaro, V.Malatesta. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, **115**, 123 (1998)
219. M.Hanazawa, R.Sumiya, Y.Horikawa, M.Irie. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 206 (1992)
220. M.Takeshita, M.Irie. *Tetrahedron Lett.*, **39**, 613 (1998)
221. M.Takeshita, M.Irie. *J. Org. Chem.*, **63**, 6643 (1998)
222. S.H.Kawai. *Tetrahedron Lett.*, **39**, 4445 (1998)
223. J.-P.Malval, I.Gosse, J.-P.Morand, R.Lapouyade. *J. Am. Chem. Soc.*, **124**, 904 (2002)
224. K.Kimura, M.Kaneshige, M.Yokoyama. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1103 (1994)
225. K.Kimura, M.Kaneshige, M.Yokoyama. *Chem. Mater.*, **7**, 945 (1995)
226. K.Kimura, R.Mizutani, M.Yokoyama, R.Arakawa, G.Matsubayashi, M.Okamoto, H.Doe. *J. Am. Chem. Soc.*, **119**, 2062 (1997)
227. K.Kimura, R.Mizutani, R.Yokoyama, R.Arakawa, Y.Sakurai. *J. Am. Chem. Soc.*, **122**, 5448 (2000)
228. Л.С.Клименко, С.З.Кусов, В.М.Власов. *Журн. орг. химии*, **42**, 1702 (2006)
229. A.D.Dubonosov, V.I.Minkin, V.A.Bren, L.L.Popova, V.P.Rybalkin, E.N.Shepelenko, N.N.Tkalina, A.V.Tsukanov. *Arkivoc*, 12 (2003)
230. V.A.Bren, A.D.Dubonosov, V.I.Minkin, T.N.Gribanova, V.P.Rybalkin, E.N.Shepelenko, A.V.Tsukanov, R.N.Borisenko. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **431**, 417 (2005)
231. V.A.Bren, A.D.Dubonosov, V.I.Minkin, A.V.Tsukanov, T.N.Gribanova, E.N.Shepelenko, Y.V.Revinsky, V.P.Rybalkin. *J. Phys. Org. Chem.*, **20**, 917 (2007)
232. K.Kimura, G.Yokota, M.Yokoyama, R.M.Uda. *Macromolecules*, **34**, 2262 (2001)
233. K.Kimura, H.Sakamoto, R.M.Uda. *Macromolecules*, **37**, 1871 (2004)
234. S.Yu.Zaitsev, E.A.Varlamova, M.S.Tsarkova, I.N.Staroverova, K.A.Gogasov, S.P.Gromov, M.V.Alfimov, A.A.Turshatov, D.Möbius. *Mendeleev Commun.*, **16**, 300 (2006)
235. S.Nath, U.Maitra. *Org. Lett.*, **8**, 3239 (2006)
236. S.-Y.Lin, S.-W.Liu, C.-M.Lin, C.-H.Chen. *Anal. Chem.*, **74**, 330 (2002)
237. C.-Y.Chen, C.-T.Cheng, C.-W.Lai, P.-W.Wu, K.-C.Wu, P.-T.Chou, Y.-H.Chou, H.-T.Chieu. *Chem. Commun.*, 263 (2006)

DESIGN PRINCIPLES FOR OPTICAL MOLECULAR SENSORS AND PHOTOCONTROLLED RECEPTORS BASED ON CROWN ETHERS

E.N.Ushakov, M.V.Alfimov, S.P.Gromov

*Institute of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences
142432 Chernogolovka, Moscow Region, Russian Federation, Fax +7(496)515-5420
Photochemistry Centre, Russian Academy of Sciences
7a, Ul. Novatorov, 119421 Moscow, Russian Federation, Fax +7(495)936-1255*

Design principles are discussed for the polyfunctional crown compounds that are able to act as optical molecular sensors or photocontrolled receptors with respect to metal and ammonium cations.

Bibliography — 237 references.

Received 1st November 2007