



## Тема 3

# Оптические молекулярные сенсоры на катионы металлов и аммония на основе краун-эфиров

Чл.-корр. РАН, проф.  
Громов Сергей Пантелеймонович

<http://suprachem.photonics.ru>

# Оптические сенсоры

Потенциальные области применения:

Аналиты:

- Медицинская диагностика
- Контроль качества воздуха в жилых помещениях
- Контроль качества пищевых продуктов
- “Умная” упаковка
- Детектирование взрывчатых веществ
- Контроль качества воды и биологических жидкостей
- Летучие органические соединения (толуол, бензол, ацетон, формальдегид и др.)
- Галогенпроизводные и аммиак
- Нитросоединения (ТНТ и др.)
- Нелетучие органические соединения и ионы металлов

# Сенсоры



Прототип Nokia N95

Может распознать различные газы, входящие в состав человеческого дыхания -  $\text{CO}_2$ ,  $\text{NO}_x$ ,  $\text{NH}_3$  и определить удельный вес каждого из них. Это позволяет распознать астму, диабет, рак легких, гастрит, определить количество алкогольных паров в дыхании человека.

# ОПТИЧЕСКИЕ МОЛЕКУЛЯРНЫЕ СЕНСОРЫ (ОМС)

В настоящее время катионы металлов и аммония определяют с помощью:

ион-селективных электродов,  
атомной абсорбционной спектроскопии

Ожидается, что ОМС на основе краун-эфиров найдут применение в компактных устройствах для **колориметрического или люминесцентного определения** катионов металлов и некоторых органических катионов.

**Потенциальные преимущества оптических методов детектирования катионов с помощью молекулярных сенсоров:**

высокая чувствительность,  
быстродействие,  
низкая себестоимость,  
возможность дистанционного контроля

# ОПТИЧЕСКИЕ МОЛЕКУЛЯРНЫЕ СЕНСОРЫ (ОМС)

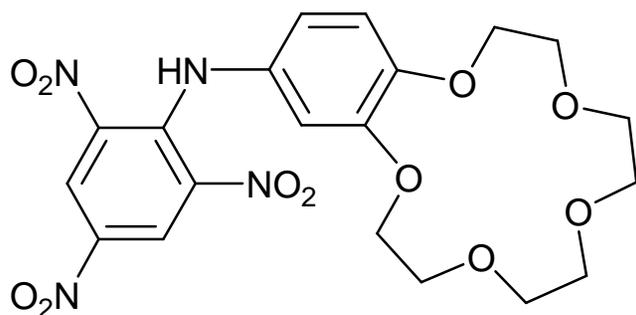
## I Колориметрические сенсоры

1. Донорно-акцепторные хромоиноффоры
2. Протонные хромоиноффоры
3. Системы, действие которых основано на термических реакциях изомеризации и перегруппировки
4. Другие хромоиноффорные системы.

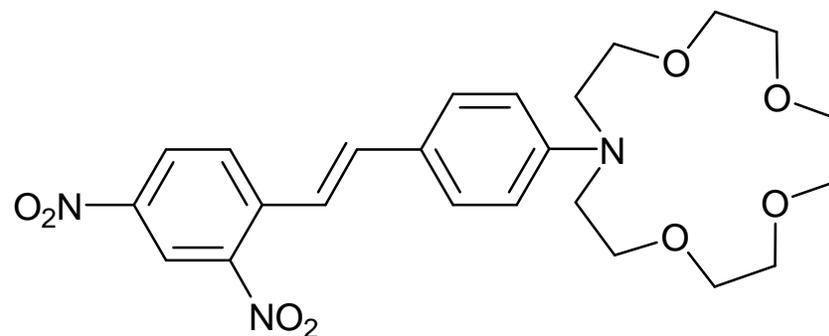
## II Люминесцентные сенсоры

# Колориметрические сенсоры

Такаджи (1977)



Фёгтле (1978)

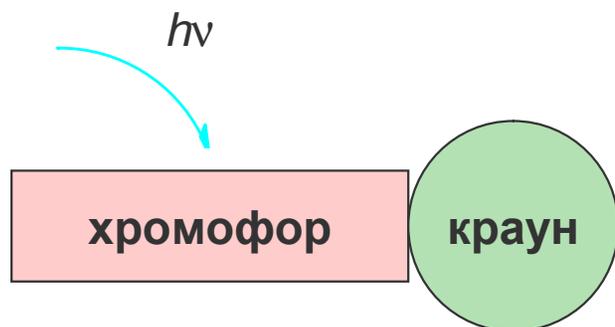


Первые синтетические реагенты для определения катионов щелочных металлов

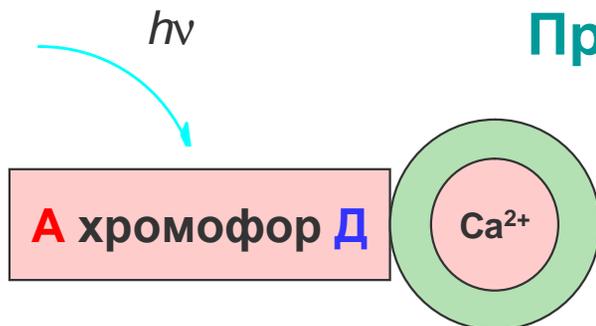
# 1. Донорно-акцепторные хромоионофоры

## Хромогенные краун-эфиры

Хромофор - светопоглощающий фрагмент  
Ионофор - связывающий фрагмент

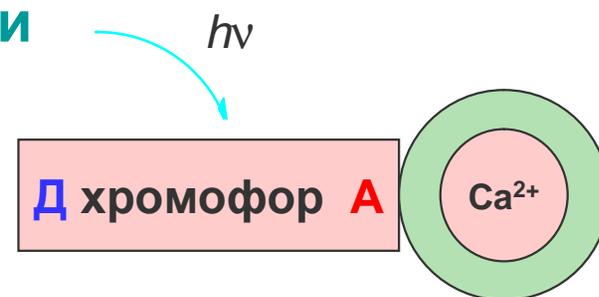


## При комплексообразовании



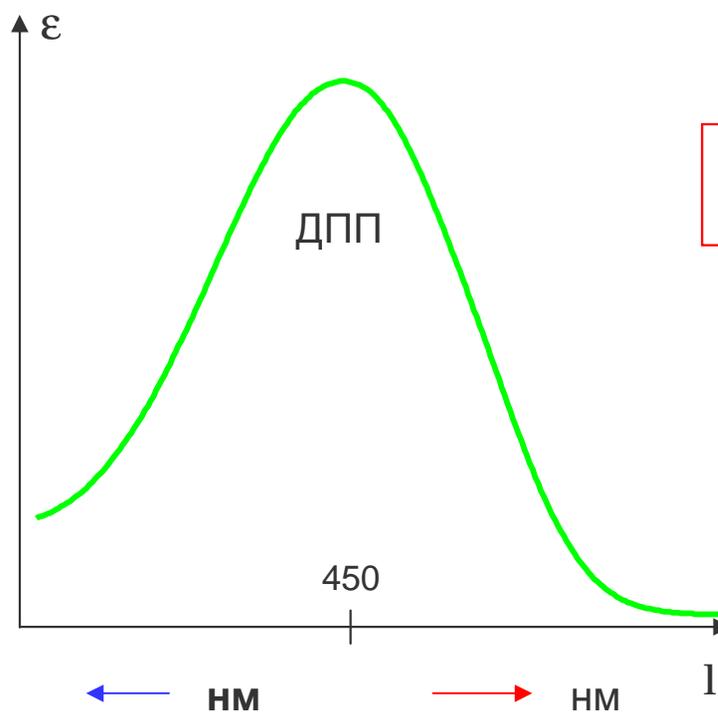
Катион взаимодействует с донорным фрагментом

**Отрицательный иохромный эффект**  
(В спектре поглощения **гипсохромные** изменения ДПП)

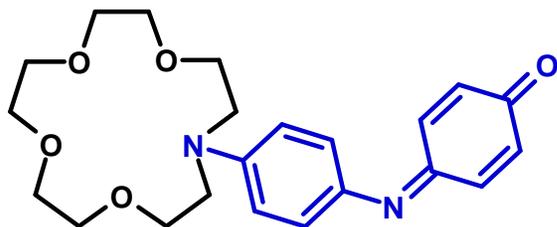


Катион взаимодействует с акцепторным фрагментом

**Положительный иохромный эффект**  
(В спектре поглощения **батохромные** изменения ДПП)



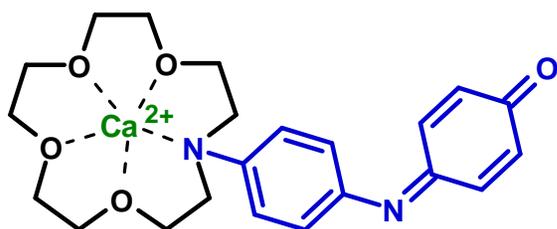
## Хромофорный фрагмент: краситель феноловый синий



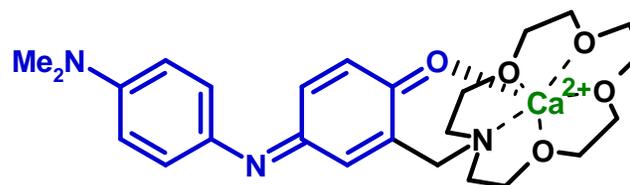
1



2



1 · Ca<sup>2+</sup>



2 · Ca<sup>2+</sup>

ДПП около 580 - 590 нм

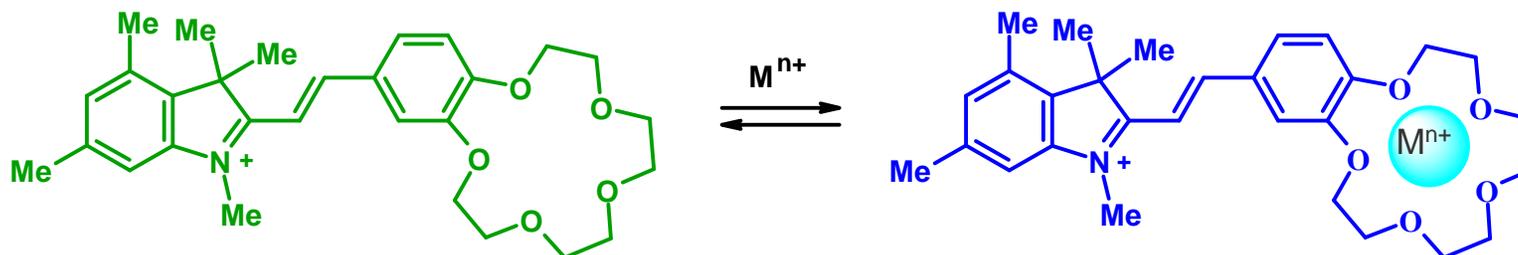
### Отрицательный ионохромный эффект

При комплексообразовании **1** с Ca<sup>2+</sup>  
ДПП смещается на 98 нм гипсохромно.

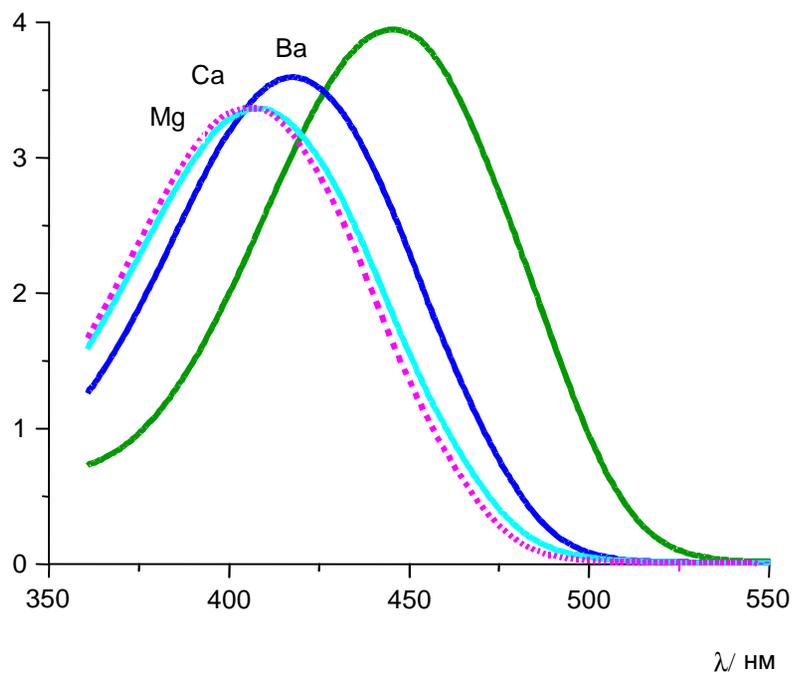
### Положительный ионохромный эффект

При комплексообразовании **2** с Ca<sup>2+</sup>  
ДПП смещается на 78 нм батохромно.

# Краунсодержащие стироловые красители (КСК)

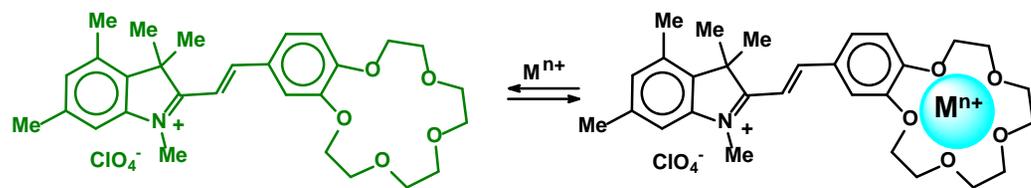


$\epsilon \cdot 10^{-4} / \text{л моль}^{-1} \text{ см}^{-1}$

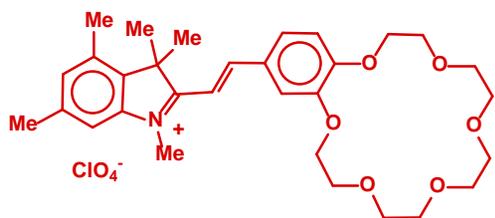


Отрицательный  
ионохромизм

# Комплексообразование КСК



1



2

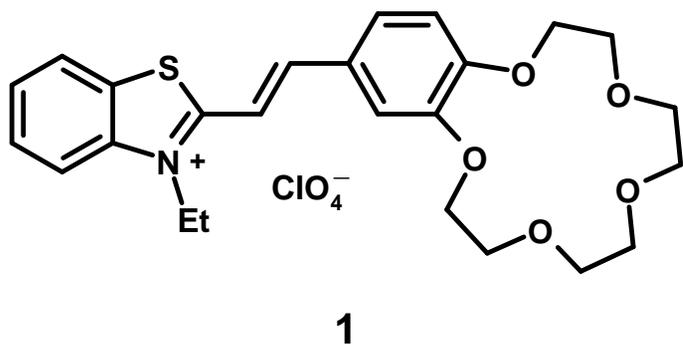
Отрицательный ионхромизм

Спектральные сдвиги ( $\lambda_L - \lambda_{LM}$ ), нм

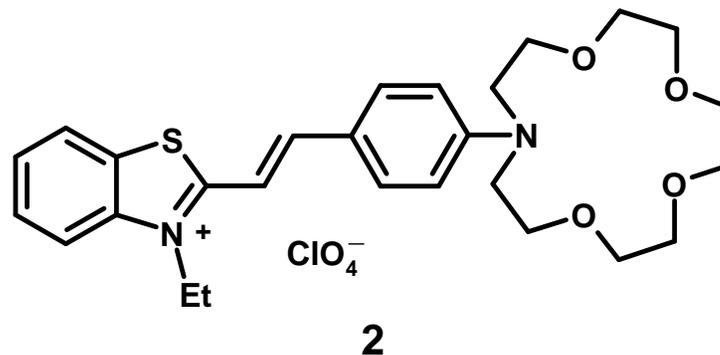
| $M^{n+}X^-$                        | $\lambda_L - \lambda_{LM}/\text{нм}$ |      |      |
|------------------------------------|--------------------------------------|------|------|
|                                    | 1                                    | 2    | 2    |
|                                    | MeCN                                 | MeCN | MeOH |
| LiClO <sub>4</sub>                 | 15                                   | 1    | 0    |
| NaClO <sub>4</sub>                 | 11                                   | 8    | 8    |
| KClO <sub>4</sub>                  | 8                                    | 13   | 2    |
| KSCN                               | 3                                    | 11   | 3    |
| CsClO <sub>4</sub>                 | 3                                    | 5    | 4    |
| NH <sub>4</sub> ClO <sub>4</sub>   | 4                                    | 13   | 4    |
| Mg(ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> | 42                                   | 1    | 2    |
| Ca(ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> | 39                                   | 26   | 4    |
| Sr(ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> | 33                                   | 29   | 23   |
| Ba(ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> | 28                                   | 27   | 27   |
| Eu(ClO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> | 2                                    | 44   | 3    |
| Tb(ClO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> | 1                                    | 34   | 2    |

# Краунсодержащие стироловые красители (КСК)

## Отрицательный ионхромизм

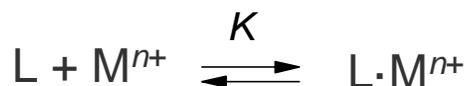


При комплексообразовании 1 с  $Mg^{2+}$  ДПП смещается гипсохромно на 38 нм

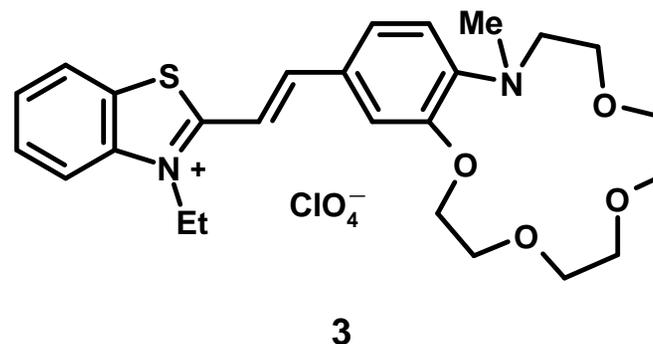


При комплексообразовании 2 с  $Mg^{2+}$  ДПП смещается гипсохромно на 132 нм, но  $\lg K = 1.3$

## Схема образования комплекса состава 1(L):1( $M^{n+}$ ):

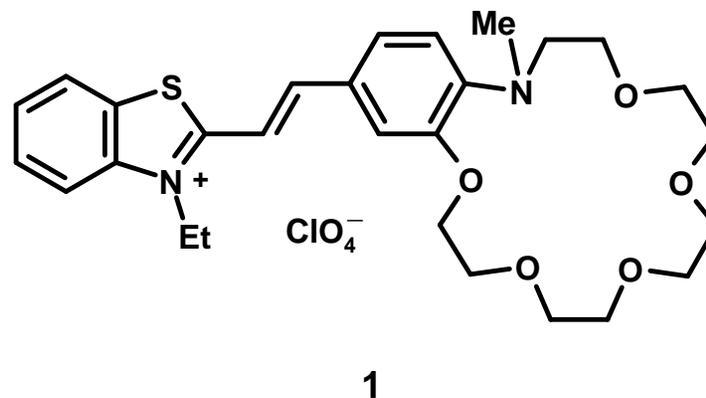
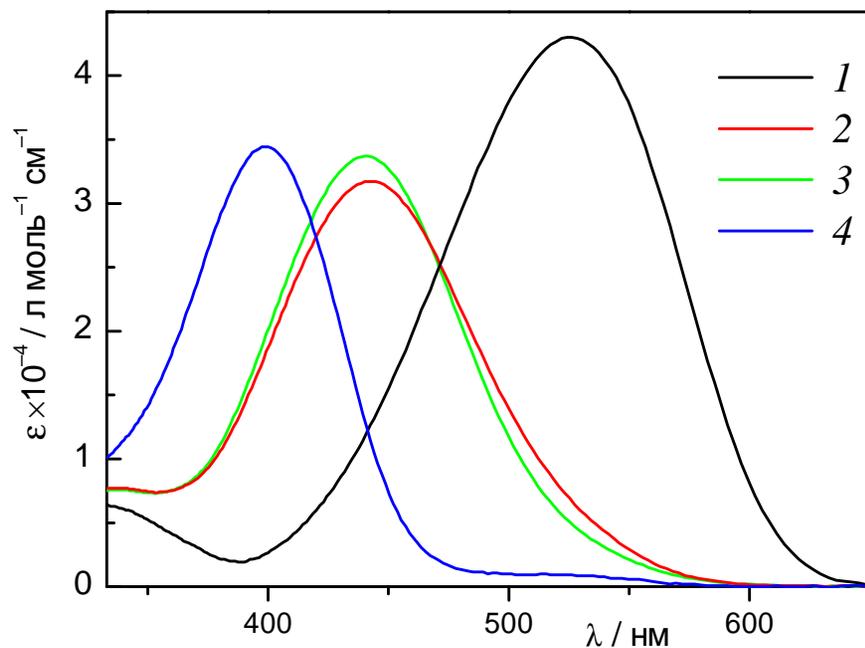


где L – краун-соединение,  $M^{n+}$  – катион металла,  $K$  (моль·л<sup>-1</sup>) – константа устойчивости комплекса 1 : 1



При комплексообразовании 3 с  $Mg^{2+}$  ДПП смещается гипсохромно на 136 нм, а  $\lg K = 5.3$

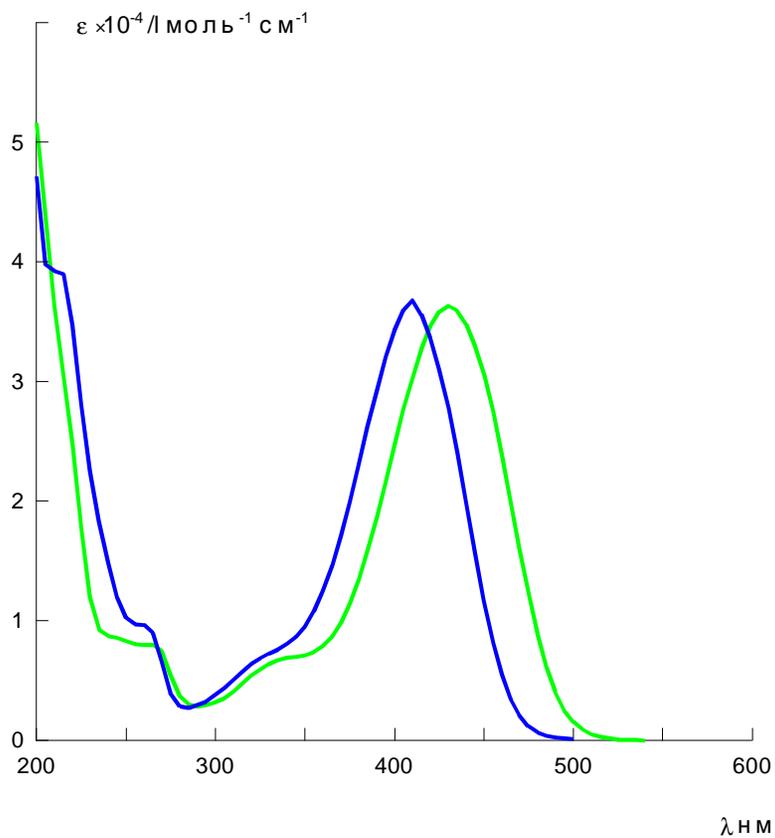
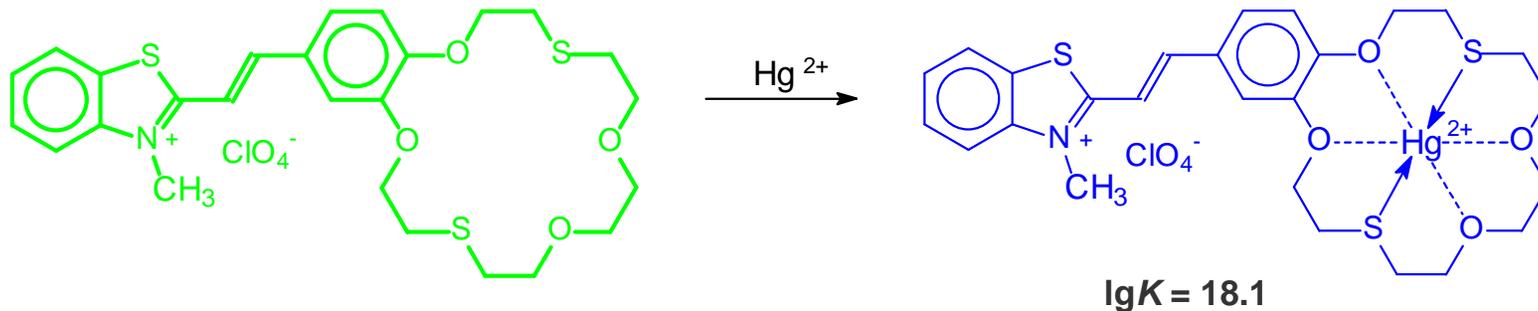
# Краунсодержащие стироловые красители (КСК)



Отрицательный ионхромизм

Спектры поглощения красителя **1** (1) и комплексов **1** · Na<sup>+</sup> (2), **1** · K<sup>+</sup> (3) и **1** · Ca<sup>2+</sup> (4) в MeCN

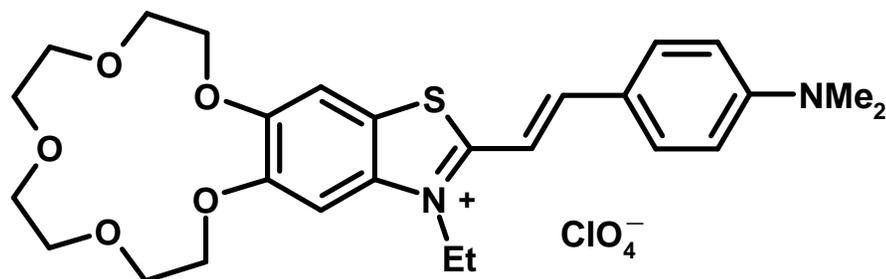
# Комплексообразование



## Отрицательный ионхромизм

Изменение ДПП  
при комплексообразовании 17 нм

# Макроцикл соединён с электроноакцепторным фрагментом хромофора

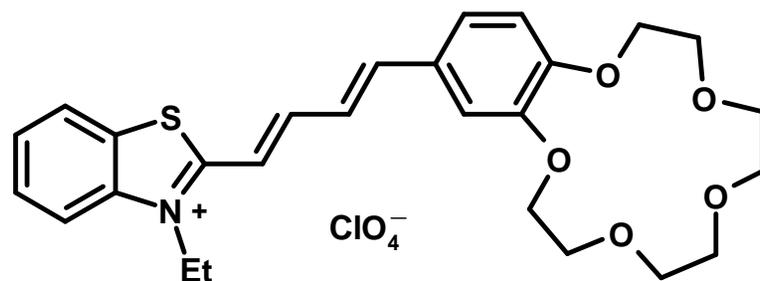


1

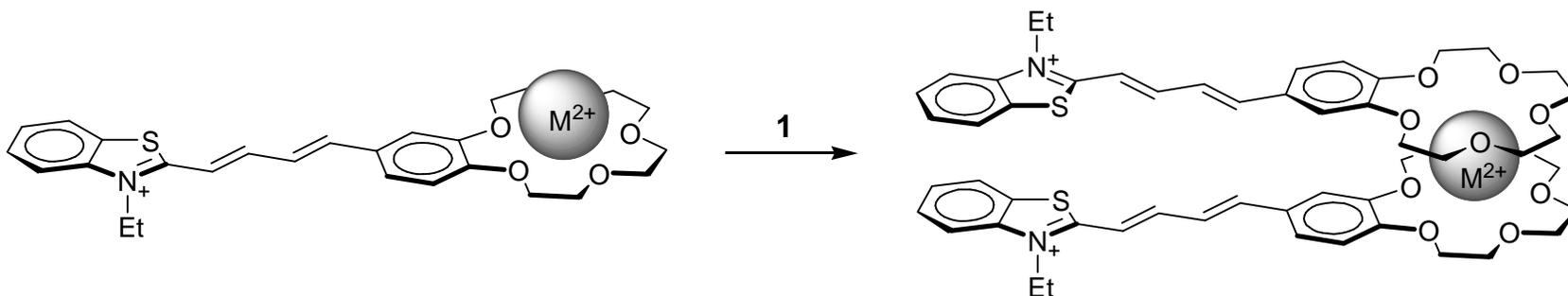
Демонстрирует **положительный ионохромизм** при комплексообразовании

Батохромный сдвиг ДПП для комплекса 1 с Mg<sup>2+</sup> 14 нм

# Бутадиенильные красители

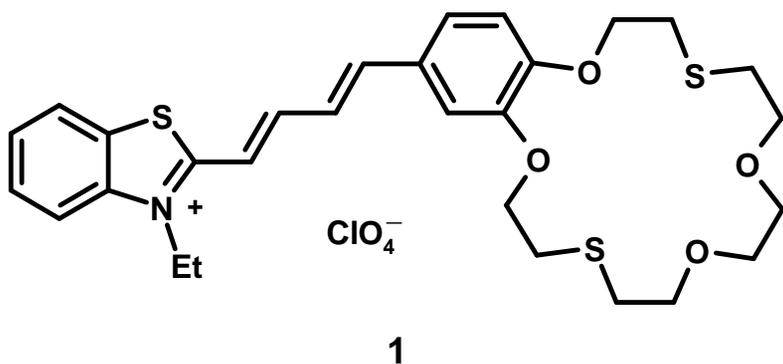


1



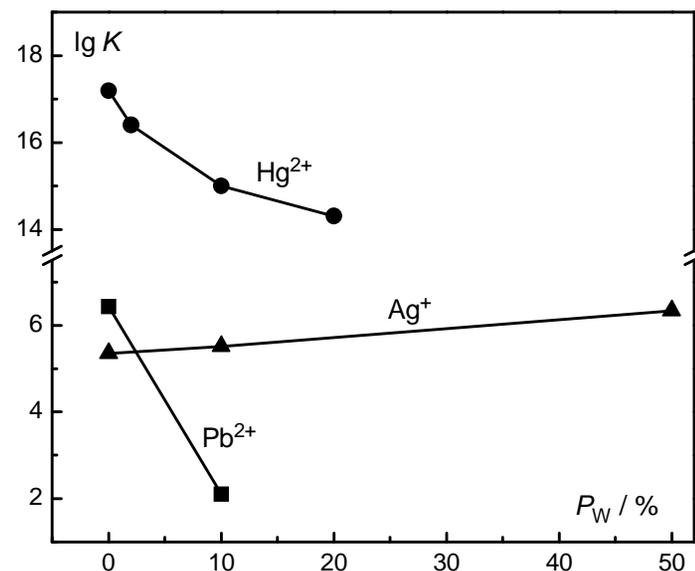
Высокая склонность образовывать **сэндвичевые комплексы** состава 2 : 1 с участием красителя 1 ( $\text{M} = \text{Sr}, \text{Ba}$ )

# Бутадиенильные красители



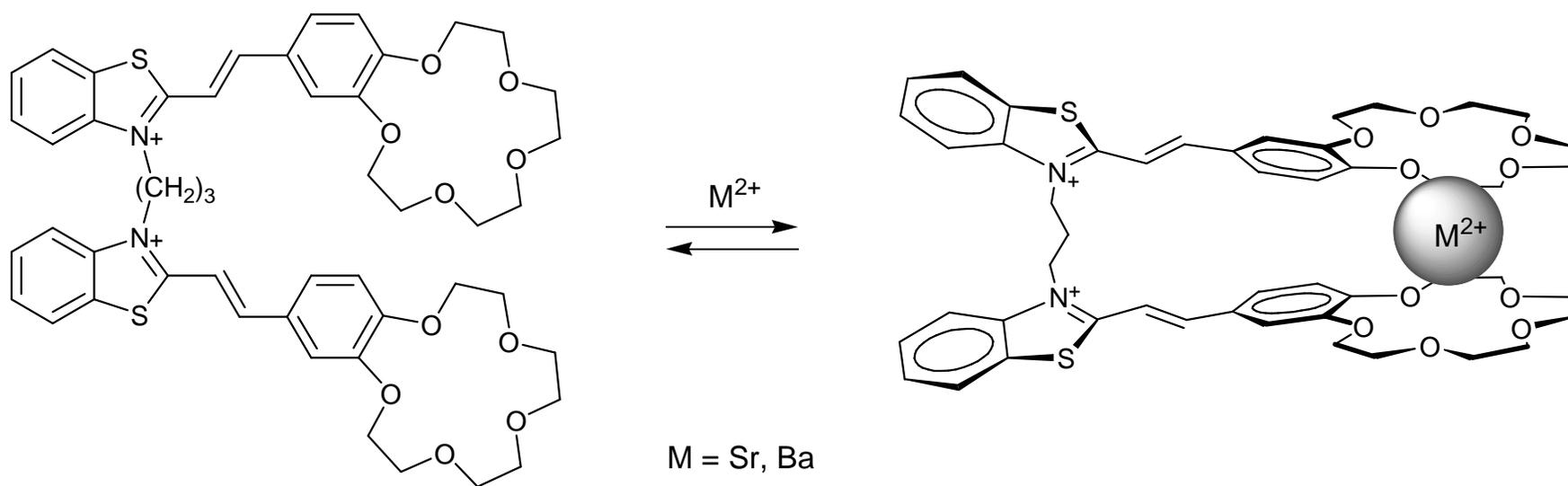
Отрицательная сольватохромия

С увеличением содержания воды инверсия селективности  $\text{Ag}^+ / \text{Pb}^{2+}$



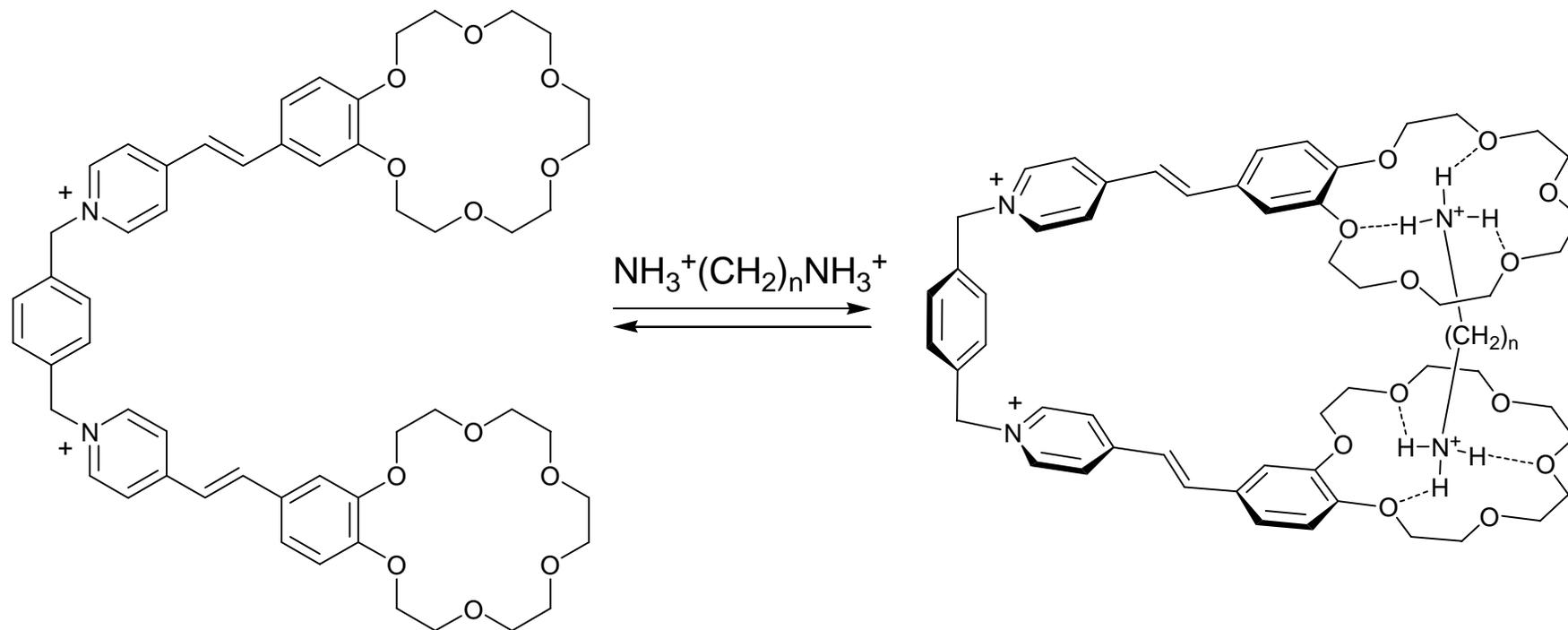
Зависимости  $\lg K$  от  $P_W$  для комплексов дитиакраун-эфира **1** с  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Hg}^{2+}$  и  $\text{Pb}^{2+}$

# Бисстириловый краситель



Ионохромный молекулярный пинцет

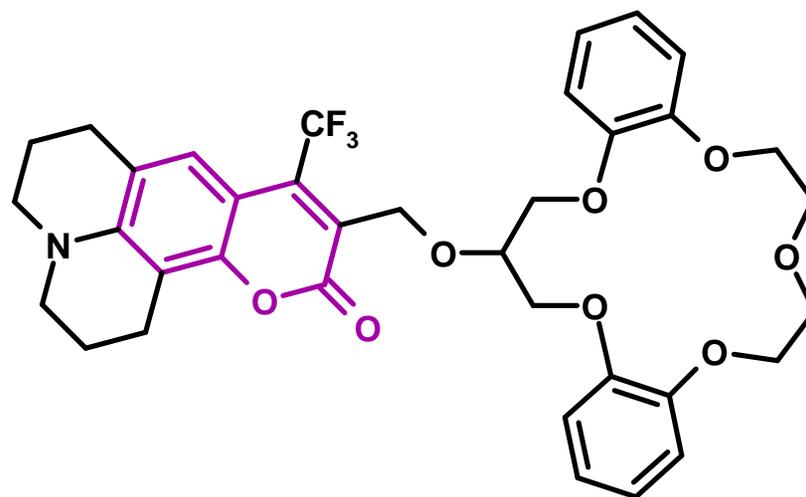
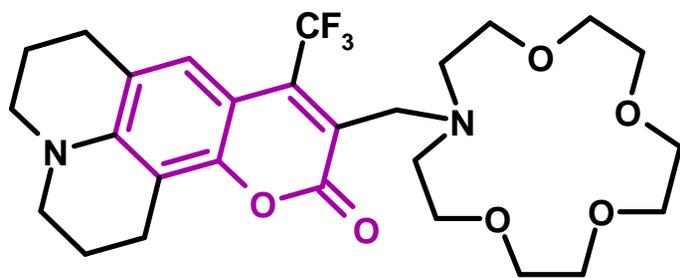
# Комплекс хромогенного бисстирилового красителя с $\text{NH}_3^+(\text{CH}_2)_n\text{NH}_3^+$



$n = 2-6$

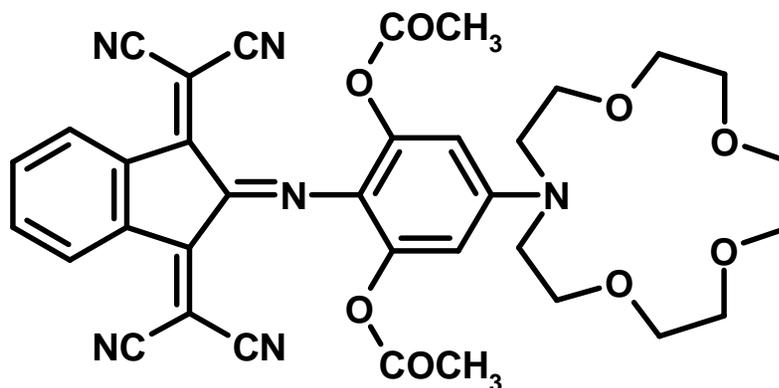
Гипсохромный сдвиг ДПП 21 - 23 нм в MeCN

# Кумариновые красители



Положительный ионхромизм

**Хромоионофор имеет в своем составе очень сильный электроноакцептор  
– 1,3-бис(дицианометилиден)индановый фрагмент**



Может работать как сенсор для катионов металла в ближней ИК – области спектра

# Выводы по донорно-акцепторным хромоионофорам

Величина ионохромного эффекта (DI) определяется следующими факторами:

- **Зарядом катиона металла** – в случае катионов одинакового диаметра значение  $\Delta\lambda$  возрастает с увеличением заряда;
- **Геометрическим соответствием между катионом металла и полостью краун-эфирного фрагмента** – для катионов одинакового заряда, чем лучше это соответствие, тем больше  $\Delta\lambda$ ;
- **Природой растворителя** – донорно-акцепторные хромоионофоры проявляют сильную сольватохромию, поэтому величина  $\Delta\lambda$  зависит от полярности среды.

## 2. Протонные хромоинофоры

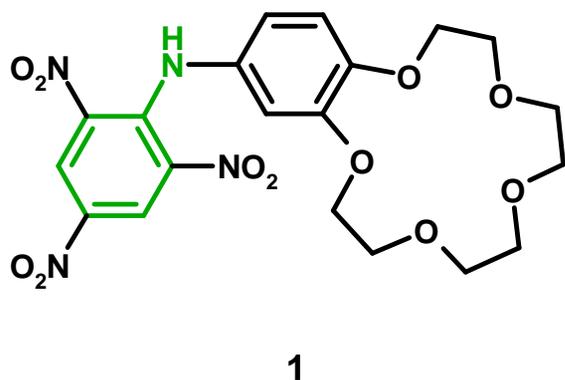
Они демонстрируют **положительный ионхромизм**, который связан с переходом хромофорного фрагмента в анионную форму вследствие отщепления протона.

**Два типа протонных красителей:**

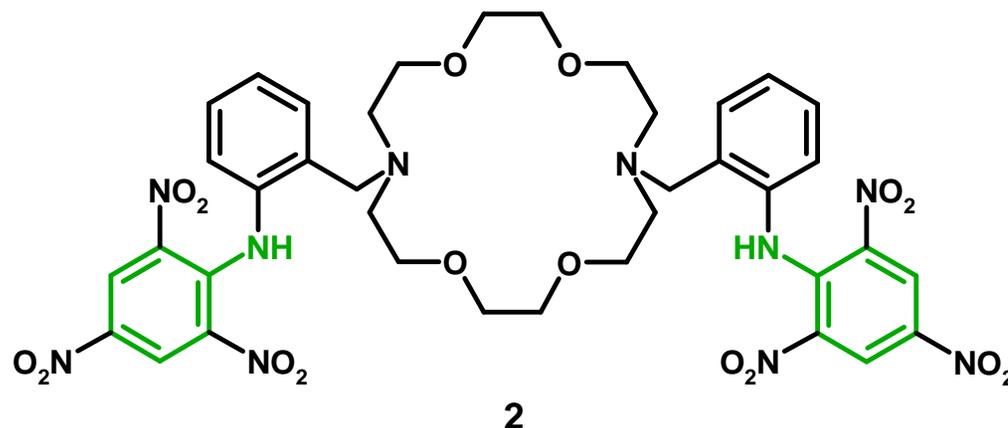
**Производные анилина,**

**Производные фенола**

# Примеры протонных и дипротонных хромоионофоров на основе производных анилина

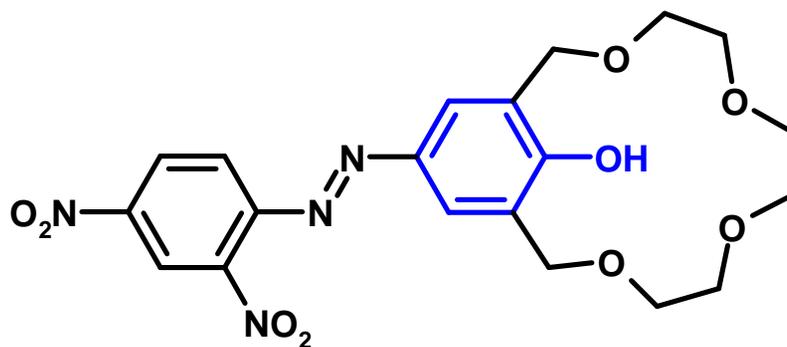
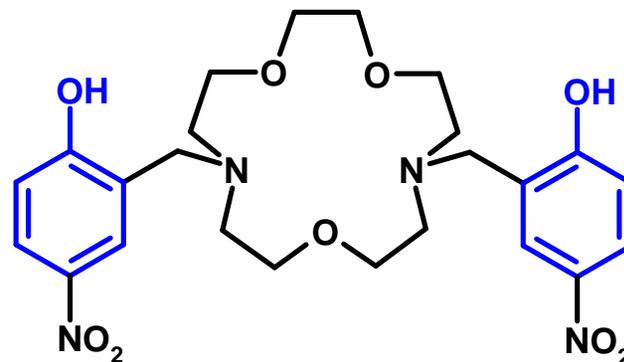
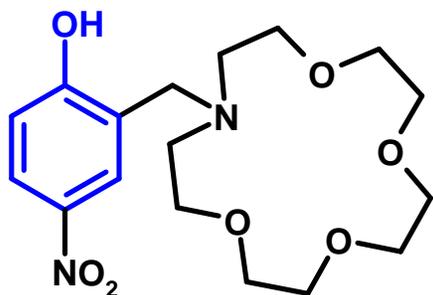


Хромоионофор **1** предпочтительно экстрагирует ионы  $K^+$  в хлороформ из водного раствора солей Li, Na и K.



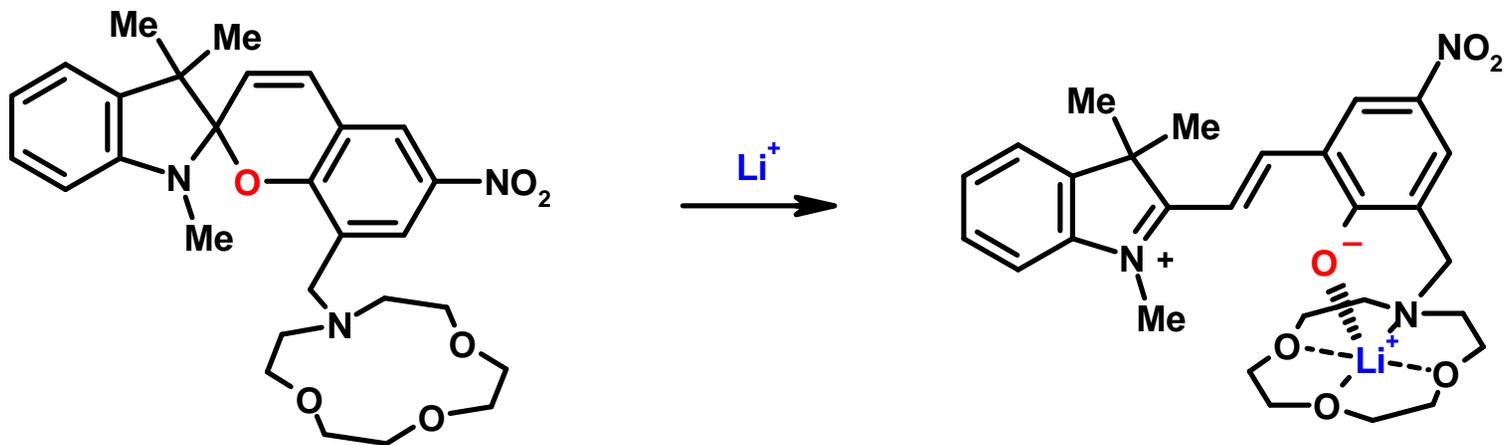
Дипротонный хромоионофор **2** способен извлекать только ионы  $Ba^{2+}$  из водного раствора солей Mg, Ca, Sr и Ba.

# Примеры протонных и дипротонных хромоионофоров на основе производных фенолов



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

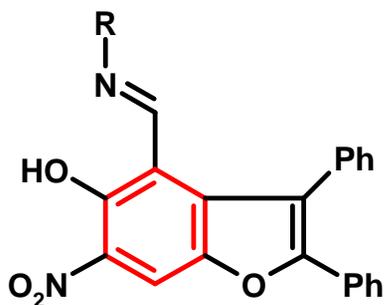
Термическая изомеризация спиروبензопирана селективно промотируется ионами  $\text{Li}^+$



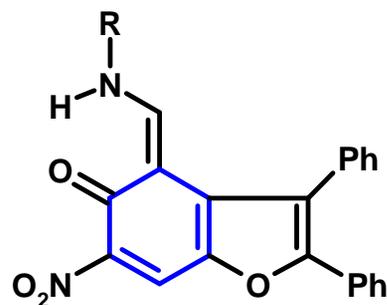
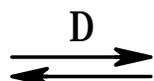
Бесцветная закрытая форма

Окрашенная открытая форма

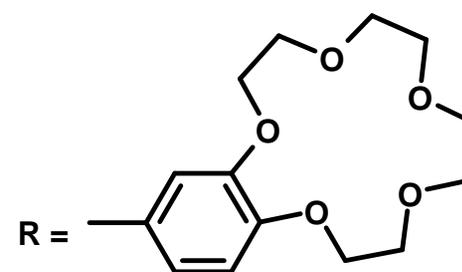
# Таутомерное равновесие краунсодержащего имида



Бензоидная форма



Хиноидная форма

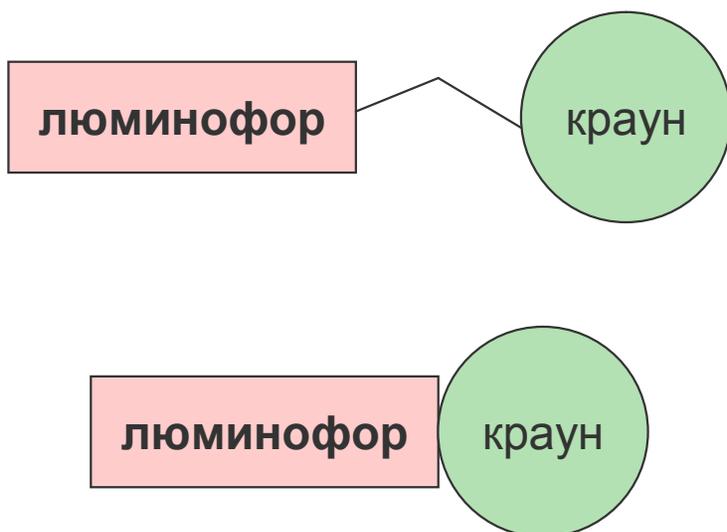


При комплексообразовании с катионом щелочноземельного металла таутомерное равновесие смещается в сторону бензоидной формы

## II. Люминесцентные молекулярные сенсоры (ЛМС)

Наиболее перспективны ЛМС, которые сильно люминесцируют только в составе комплекса. Общая концепция дизайна ЛМС, «включающихся» при селективном связывании субстрата, основана на явлениях **самотушения люминесценции**, обусловленных внутримолекулярными процессами.

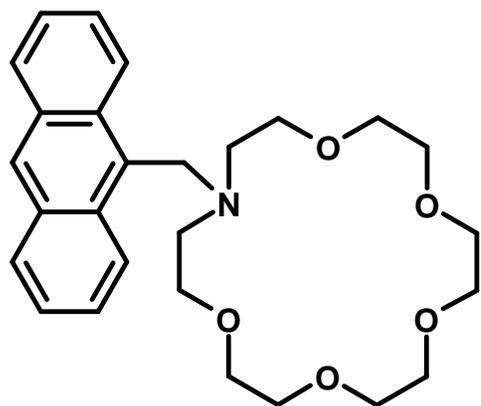
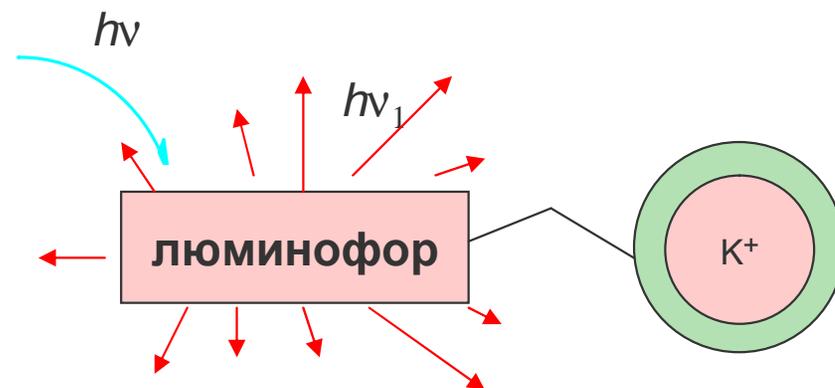
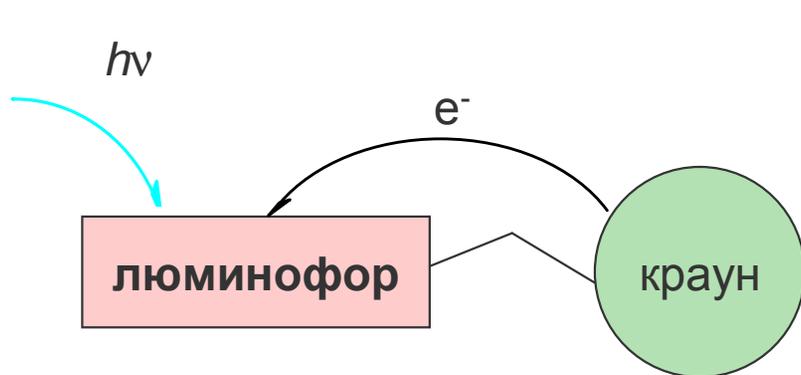
Макроциклический и люминофорный фрагменты «включающихся» ЛМС должны быть соединены таким образом, чтобы субстрат, находящийся в полости макроцикла, мог подавлять процесс, отвечающий за тушение люминесценции.



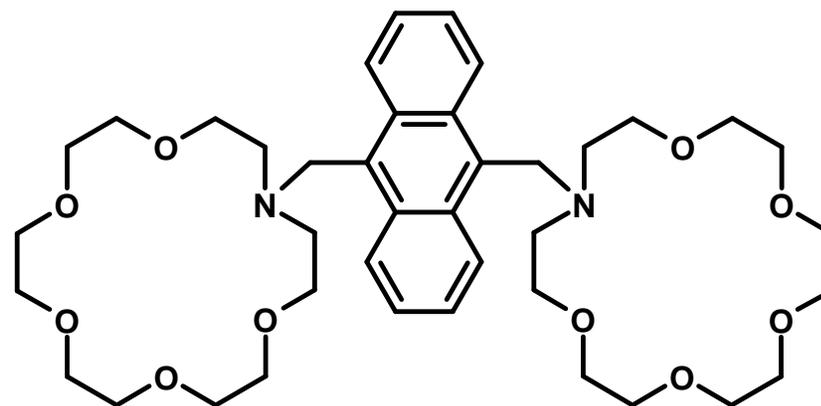
### Две группы ЛМС:

- 1) Имеют спейсер между макроциклом и люминогенным фрагментом
- 1) Нет спейсера, т.е. имеют сопряжённую систему донор-акцептор

## Примеры первой группы ЛМС

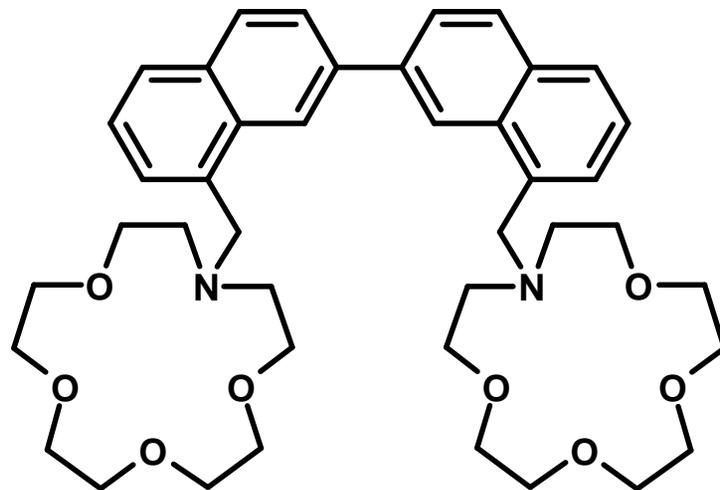


При комплексообразовании азакраунсодержащего антрацена **1** с  $K^+$  квантовый выход флуоресценции возрастает в 47 раз.



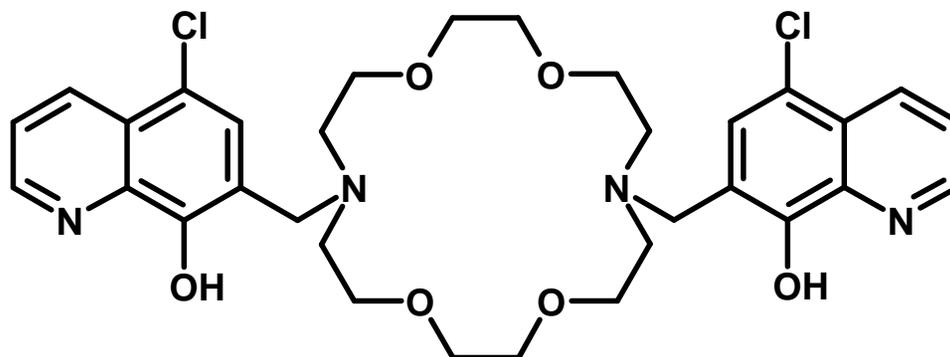
При взаимодействии **2** с дикатионом 1,4-бутандиаммония квантовый выход флуоресценции возрастает почти на два порядка.

## Примеры первой группы ЛМС



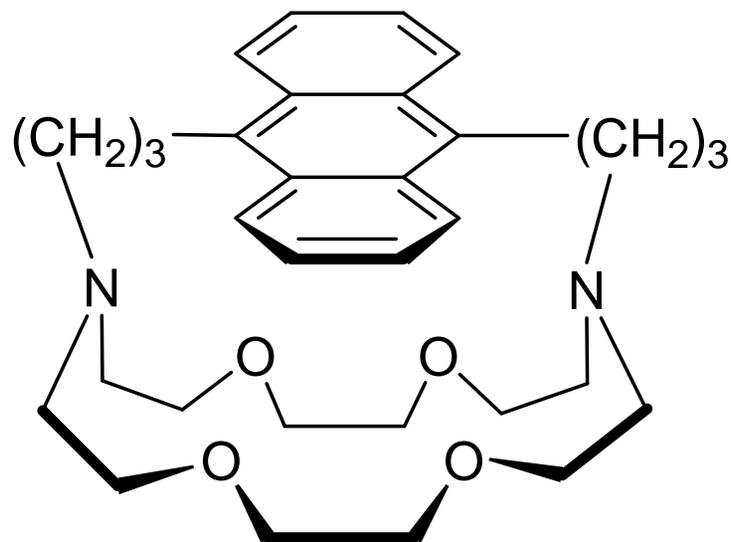
Бинафтил селективно связывает  $\text{Ba}^{2+}$  благодаря образованию комплекса типа сэндвич. Комплексообразование сопровождается разгоранием люминесценции бинафтила.

## Примеры первой группы ЛМС



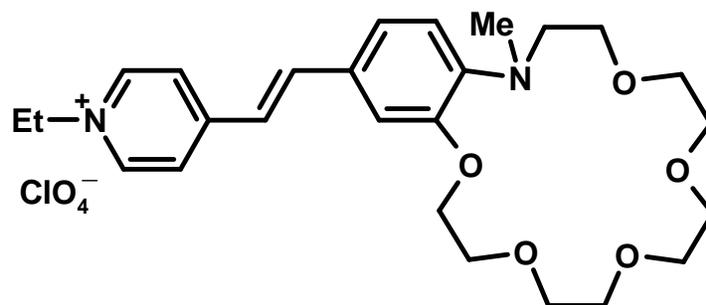
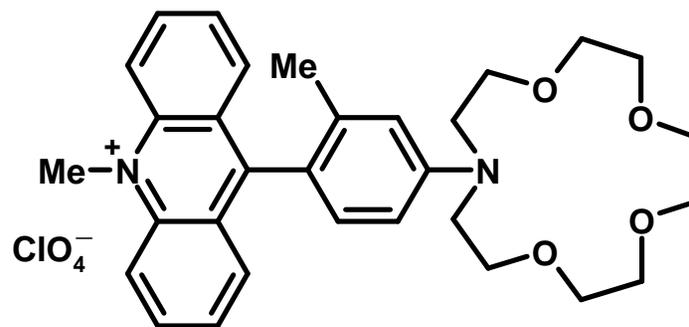
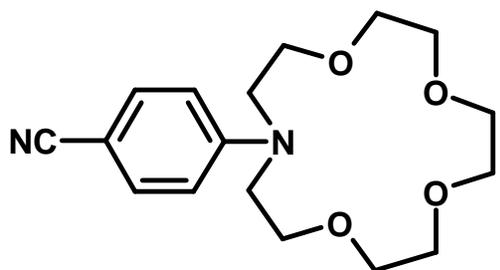
Диазакраун-эфир селективно связывает  $Mg^{2+}$ .  
Комплексообразование сопровождается значительным  
увеличением выхода люминесценции.

## Примеры первой группы ЛМС



При комплексообразовании антраценокриптанда с  $\text{K}^+$  выход люминесценции существенно возрастает.

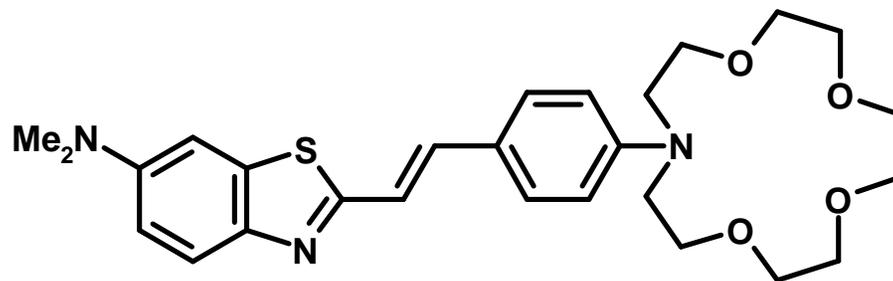
## Примеры второй группы ЛМС



При добавлении  $\text{Ba}^{2+}$  квантовый выход люминесценции возрастает в 60 раз.

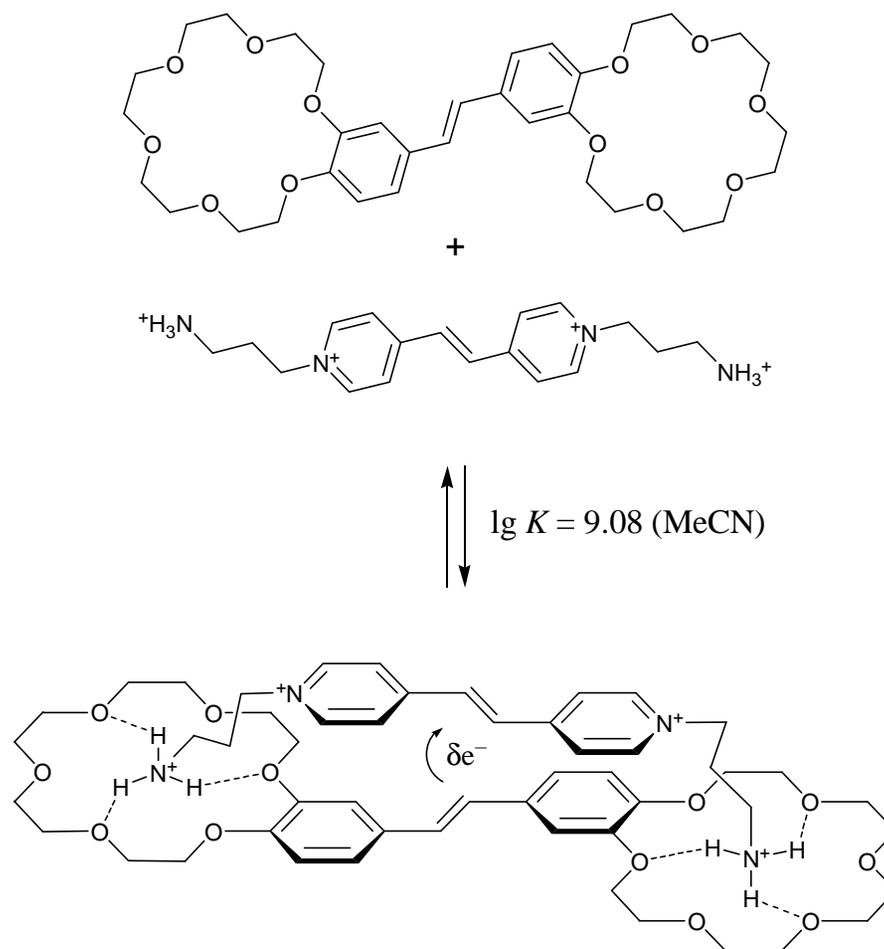
## Примеры второй группы ЛМС

Хромофорный фрагмент азакраун-соединения представляет собой сопряженную систему **донор-акцептор-донор**.



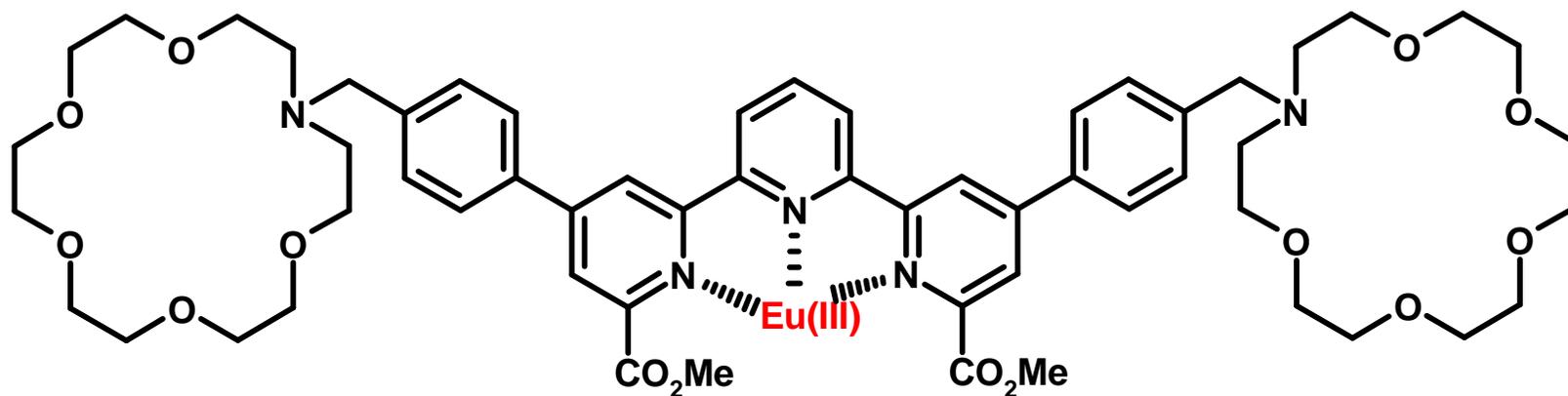
Квантовый выход люминесценции составляет 0.027.  
При добавлении  $\text{Ca}^{2+}$  он возрастает в 30 раз,  
при этом полоса люминесценции сдвигается батохромно на 32 нм.

# Комплексы с переносом заряда (КПЗ)



Добавление  $\text{Ca}^{2+}$  или  $\text{Ba}^{2+}$  приводит к сильному разгоранию люминесценции, причиной которого является замещение акцептора в супрамолекулярном КПЗ ионами металла.

## “Включающиеся” ЛМС, содержащие металлоорганический люминофор



В комплексе люминесценция  $\text{Eu(III)}$  тушится вследствие переноса электрона с атома азота азакраун-эфирного фрагмента. При добавлении  $\text{K}^+$  в раствор комплекса квантовый выход люминесценции  $\text{Eu(III)}$  возрастает более чем на порядок.

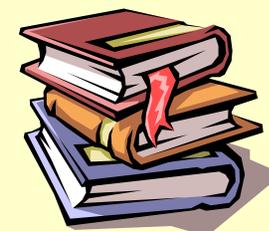
# Заключение

1. В области колориметрических сенсоров наиболее разработанной является концепция **донорно-акцепторных хромоионофоров**. В настоящее время возможен целенаправленный дизайн колориметрических индикаторов, действующих в заданном спектральном диапазоне (от ближнего УФ до ближнего ИК).
2. В области люминесцентных сенсоров основной является идея **«включения» люминесценции при связывании субстрата за счет подавления внутримолекулярных процессов, отвечающих за тушение люминесценции**. Наибольшие эффекты достигаются для систем с фотоиндуцированным переносом электрона или сопряженных систем с внутренним переносом заряда.
3. **Проблемой прикладного характера** 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 лигандных групп.
4. Недостаточно изученными в настоящее время остаются **проблемы, связанные с иммобилизацией оптических молекулярных сенсоров в различных материалах**.

## Основная литература:

1. Ушаков Е. Н., Алфимов М. В., Громов С. П.  
“Принципы дизайна оптических молекулярных сенсоров и фотоуправляемых рецепторов на основе краун-эфиров.” // *Усп. химии* - 2008. – Т. 77. - № 1. – С. 39-59.

2. Фегтле Ф., Вебер Е. Химия комплексов “гость-хозяин”. Синтез, структуры и применения. Мир, Москва. 1988, Гл 5.



**Спасибо за внимание !**