



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:

- Медицинская диагностика
- Контроль качества воздуха в жилых помещениях
- Контроль качества пищевых продуктов
- “Умная” упаковка
- Детектирование взрывчатых веществ
- Контроль качества воды и биологических жидкостей

Аналиты:

- 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 - CO_2 , NO_x , NH_3 и определить удельный вес каждого из них. Это позволяет распознать астму, диабет, рак легких, гастрит, определить количество алкагольных 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)

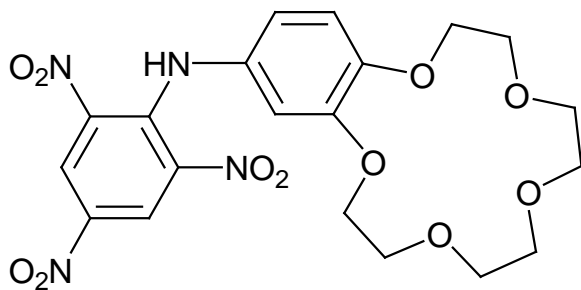
I Колориметрические сенсоры

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

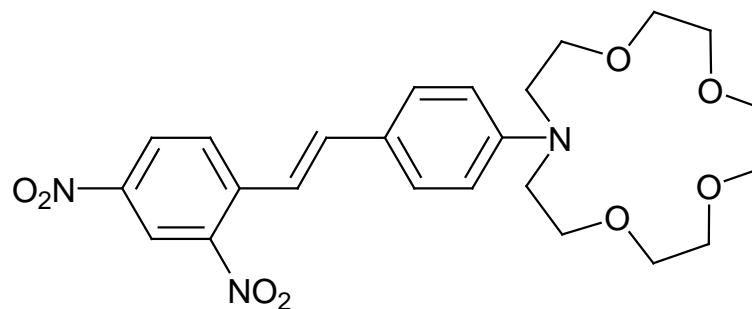
II Люминесцентные сенсоры

Колориметрические сенсоры

Такаджи (1977)

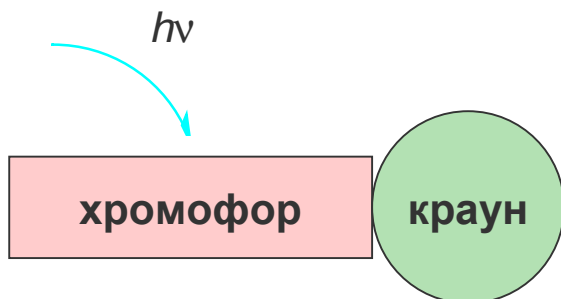


Фёгтле (1978)



Первые синтетические реагенты для определения катионов щелочных металлов

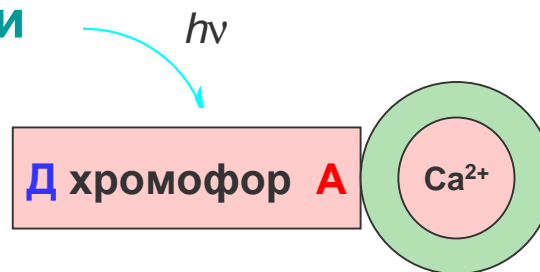
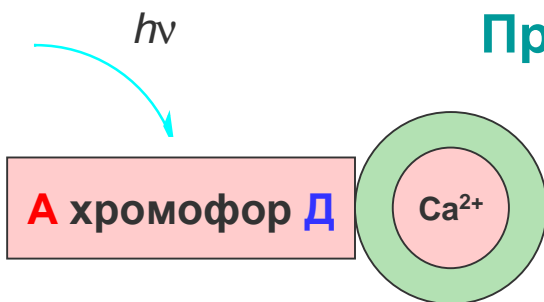
1. Донорно-акцепторные хромоионофоры



Хромогенные краун-эфиры

Хромофор - светопоглощающий фрагмент
Ионофор - связывающий фрагмент

При комплексообразовании

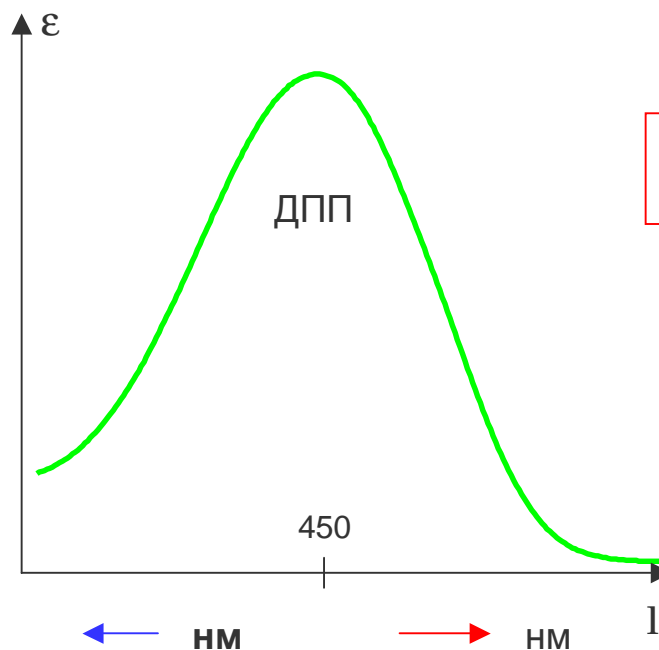


Катион взаимодействует с донорным фрагментом

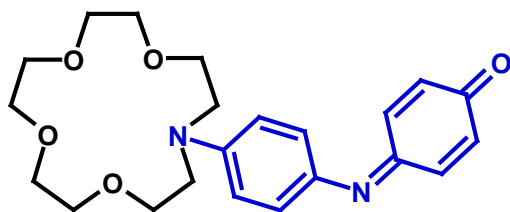
Отрицательный ионохромный эффект
(В спектре поглощения **гипсохромные** изменения ДПП)

Катион взаимодействует с акцепторным фрагментом

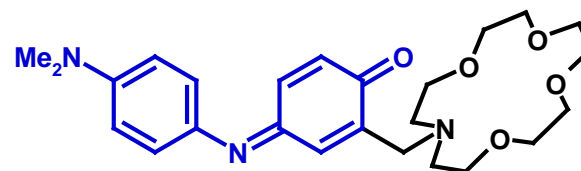
Положительный ионохромный эффект
(В спектре поглощения **батохромные** изменения ДПП)



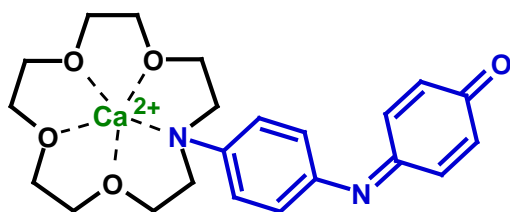
Хромофорный фрагмент: краситель феноловый синий



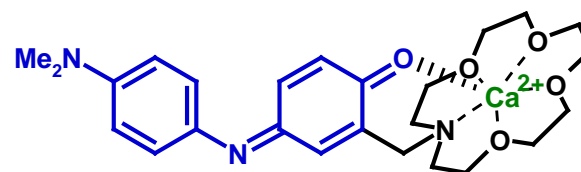
1



2



1 · Ca²⁺



2 · Ca²⁺

ДПП около 580 - 590 нм

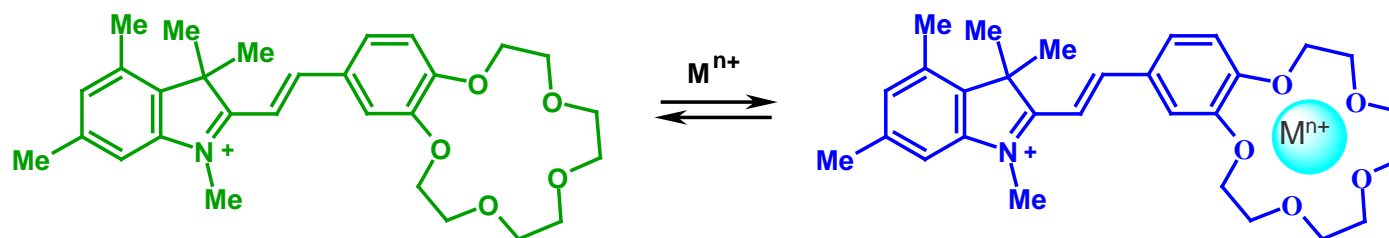
Отрицательный ионохромный эффект

При комплексообразовании 1 с Ca²⁺
ДПП смещается на 98 нм гипсохромно.

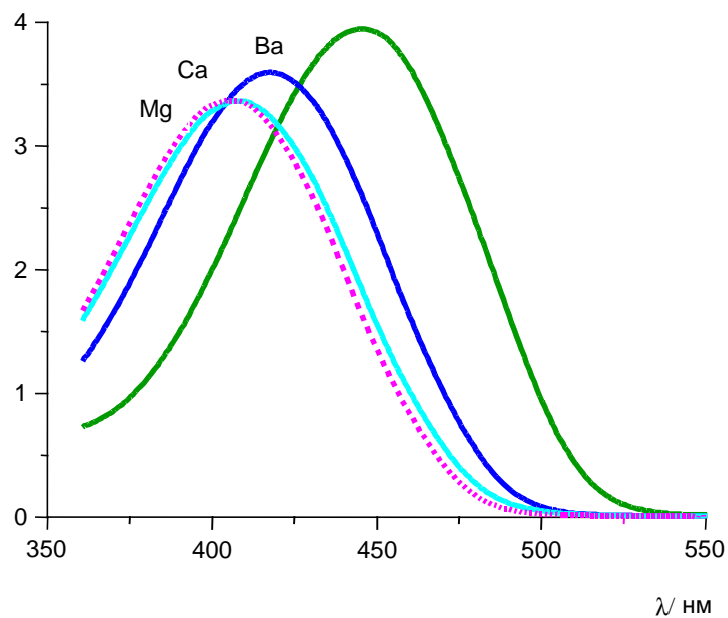
Положительный ионохромный эффект

При комплексообразовании 2 с Ca²⁺
ДПП смещается на 78 нм батохромно.

Краунсодержащие стироловые красители (КСК)

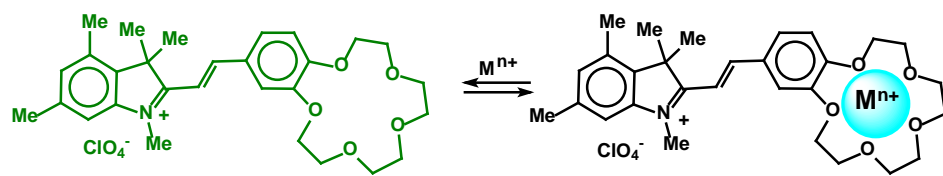


$\varepsilon \cdot 10^{-4} / \text{л моль}^{-1} \text{ см}^{-1}$

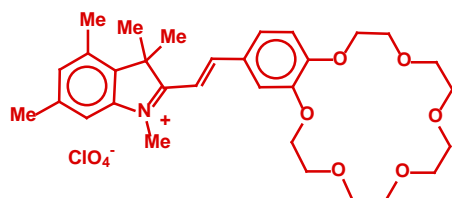


Отрицательный
ионохромизм

Комплексообразование КСК



1



2

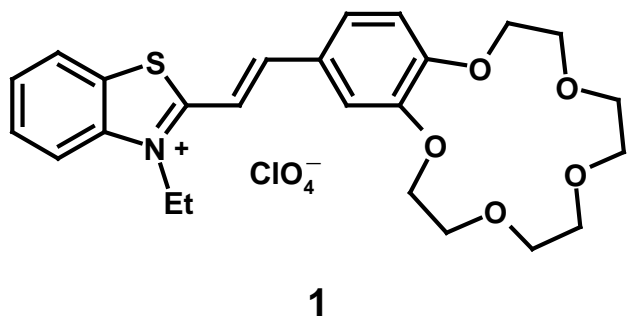
Отрицательный ионхромизм

Спектральные сдвиги ($l_L - l_{LM}$), нм

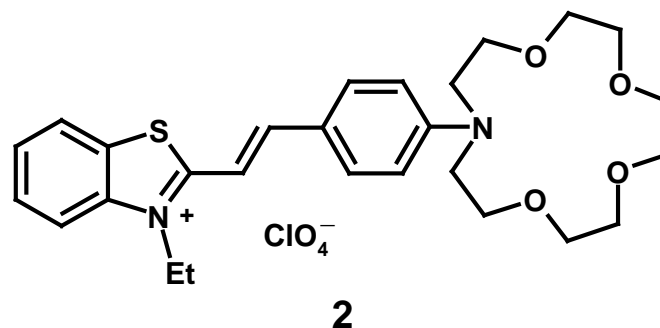
$M^{n+}X^-$	$l_L - l_{LM}/\text{нм}$		
	1	2	2
	MeCN	MeCN	MeOH
LiClO ₄	15	1	0
NaClO ₄	11	8	8
KClO ₄	8	13	2
KSCN	3	11	3
CsClO ₄	3	5	4
NH ₄ ClO ₄	4	13	4
Mg(ClO ₄) ₂	42	1	2
Ca(ClO ₄) ₂	39	26	4
Sr(ClO ₄) ₂	33	29	23
Ba(ClO ₄) ₂	28	27	27
Eu(ClO ₄) ₃	2	44	3
Tb(ClO ₄) ₃	1	34	2

Краунсодержащие стироловые красители (КСК)

Отрицательный ионхромизм

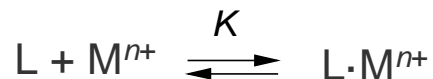


При комплексообразовании **1** с Mg^{2+} ДПП смещается гипсохромно на 38 нм

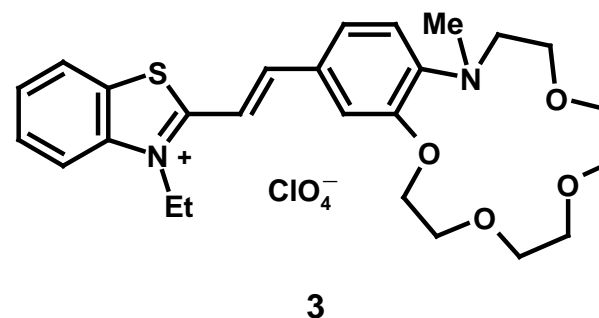


При комплексообразовании **2** с Mg^{2+} ДПП смещается гипсохромно на 132 нм, но $\lg K = 1.3$

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

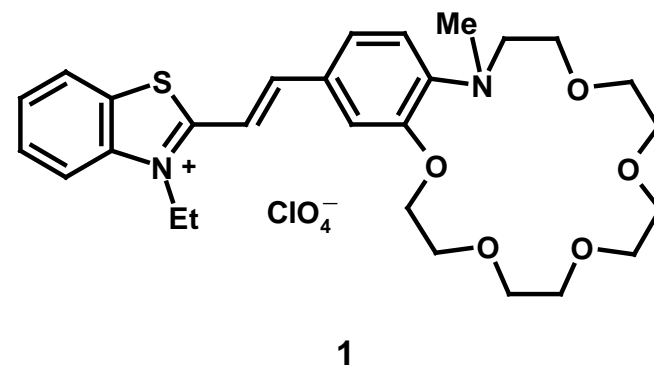
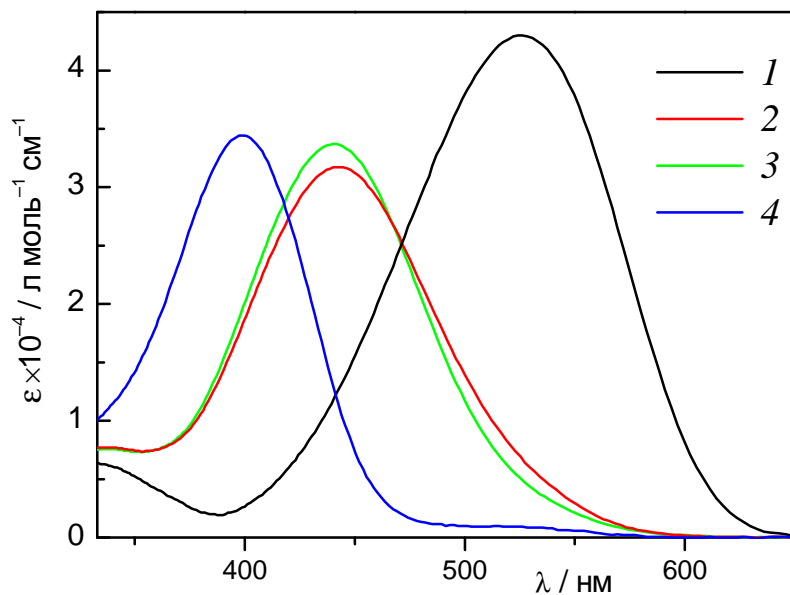


где L – краун-соединение, M^{n+} – катион металла, K (моль·л⁻¹) – константа устойчивости комплекса 1 : 1



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

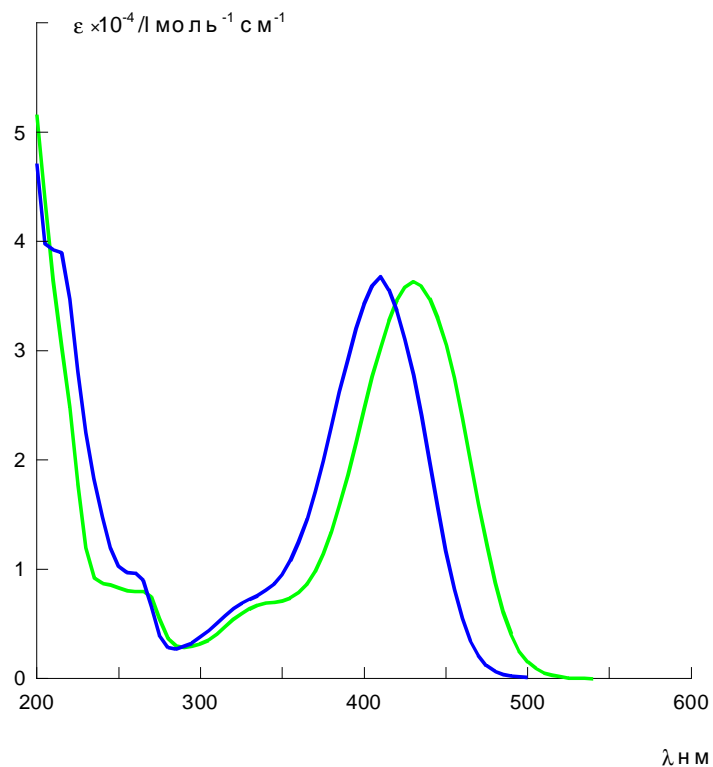
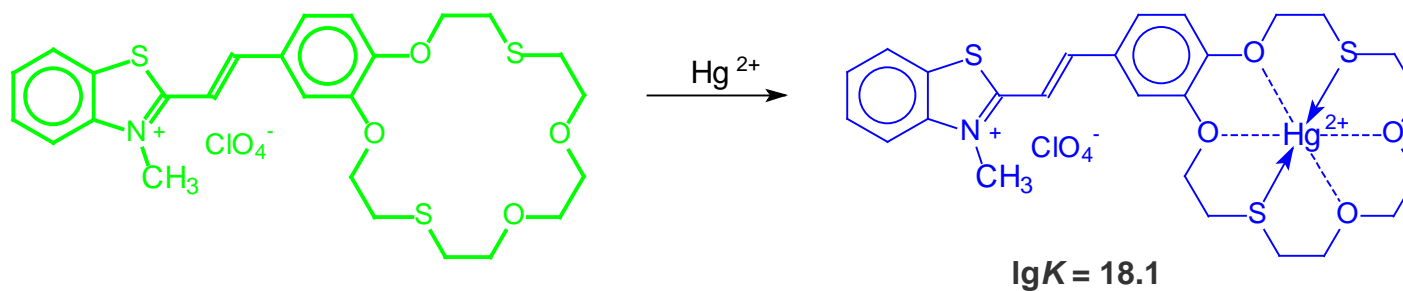
Краунсодержащие стироловые красители (КСК)



Отрицательный ионохромизм

Спектры поглощения красителя **1** (1) и комплексов **1**·Na⁺ (2), **1**·K⁺ (3) и **1**·Ca²⁺ (4) в MeCN

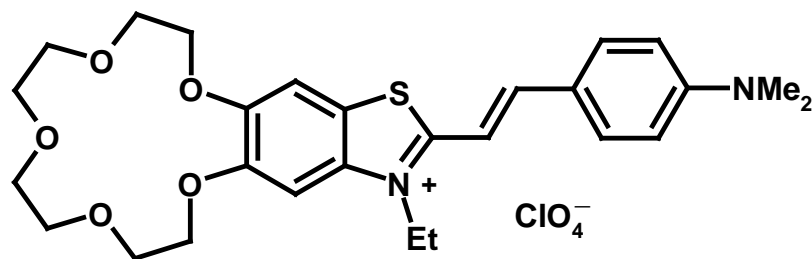
Комплексообразование



Отрицательный ионохромизм

Изменение ДПП
при комплексообразовании 17 нм

Макроцикл соединён с электроноакцепторным фрагментом хромофора

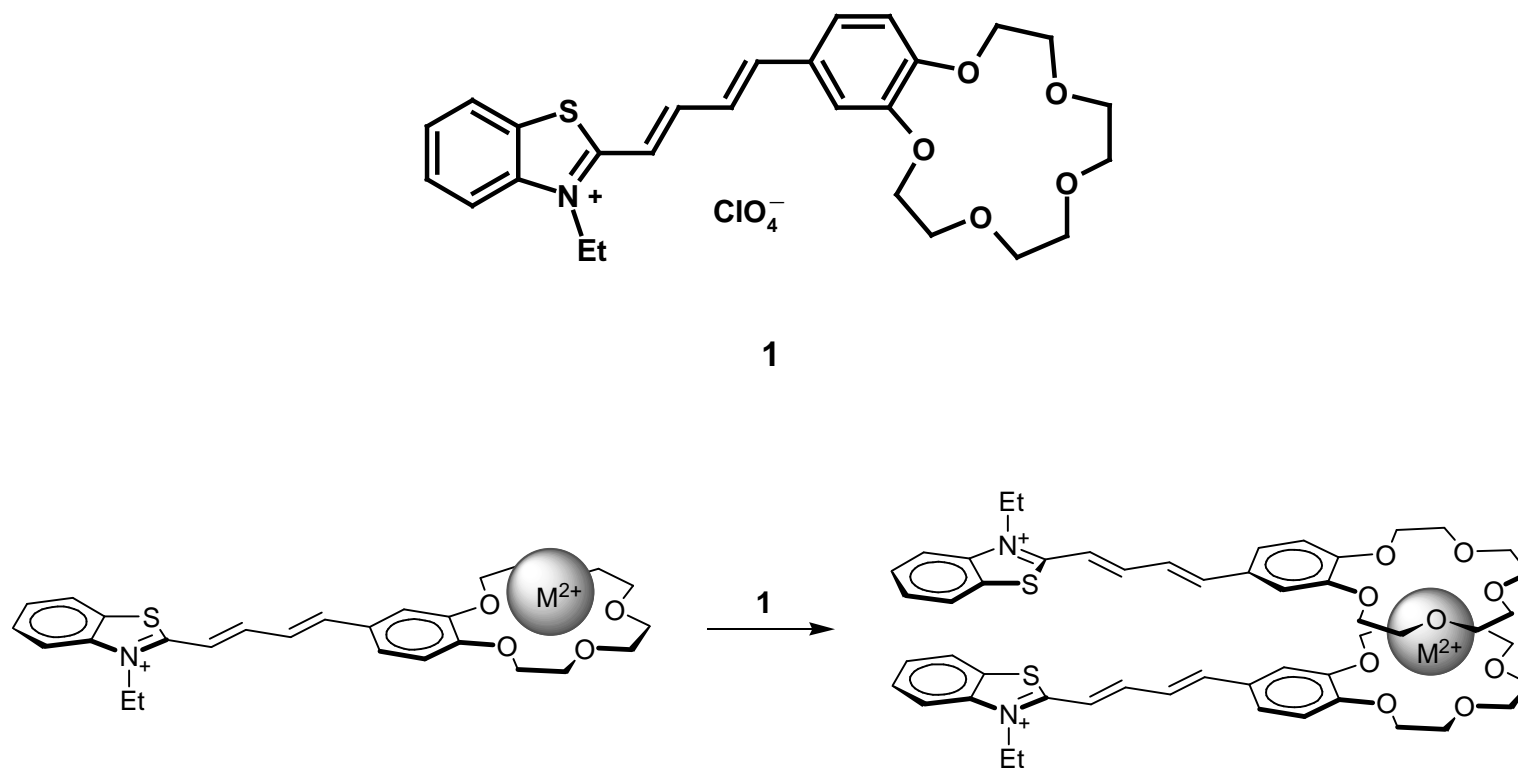


1

Демонстрирует **положительный ионохромизм** при комплексообразовании

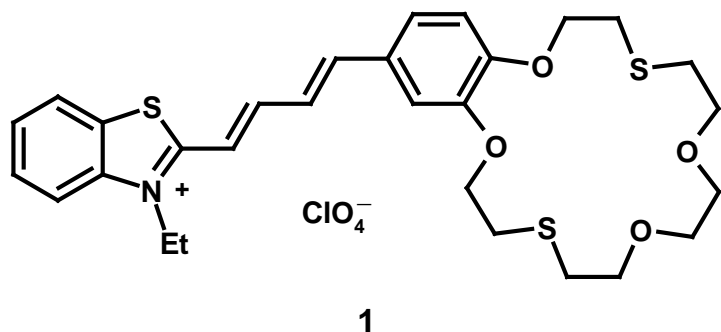
Батохромный сдвиг ДПП для комплекса 1 с Mg²⁺ 14 нм

Бутадиенильные красители



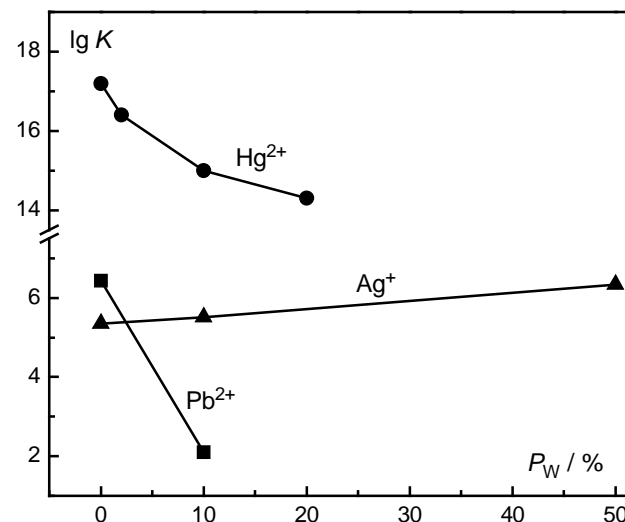
Высокая склонность образовывать **сэндвичевые комплексы** состава 2 : 1 с участием красителя **1** ($M = Sr, Ba$)

Бутадиенильные красители



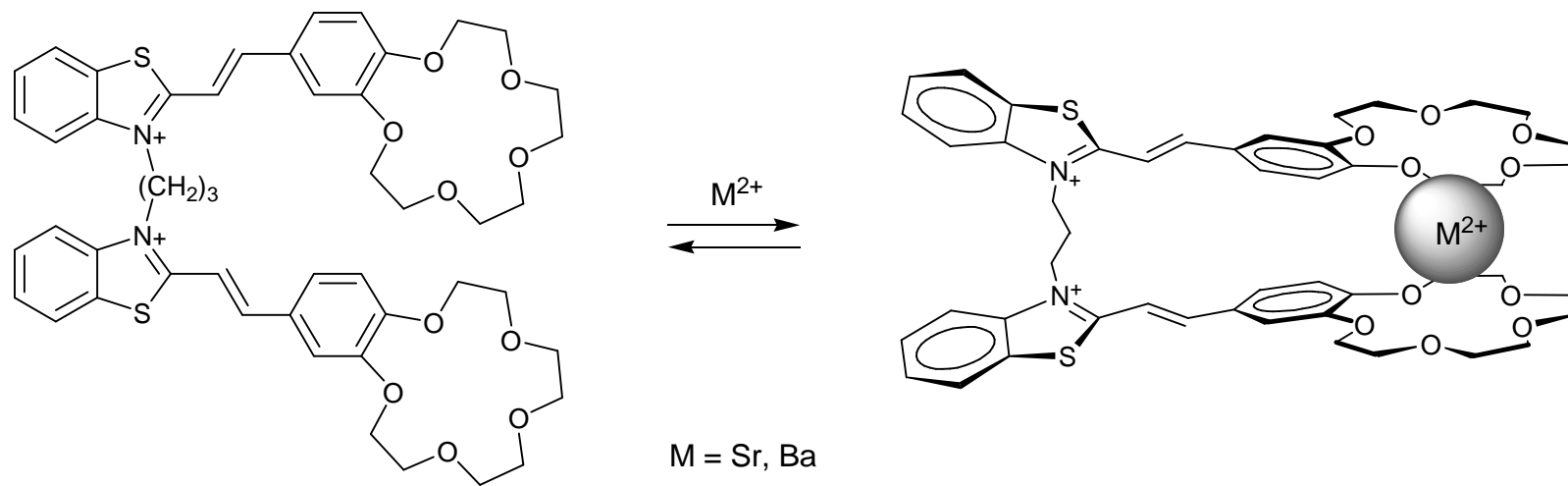
Отрицательная сольватохромия

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



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

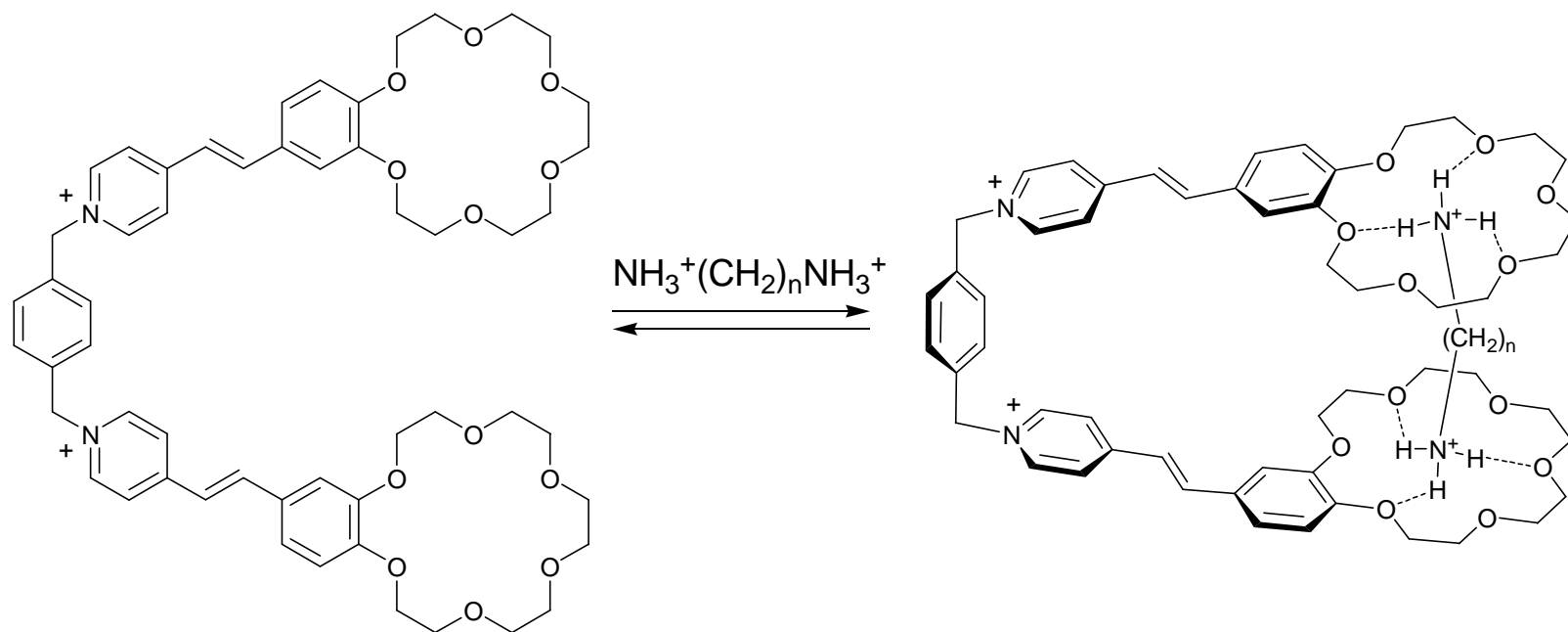
Бисстириловый краситель



Ионохромный молекулярный пинцет

Gromov S. P. et al. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2.* **1999**, 1323;
Ushakov E. N., Gromov S. P. et al. *J. Phys. Chem. A.* **1999**, 103, 11188.

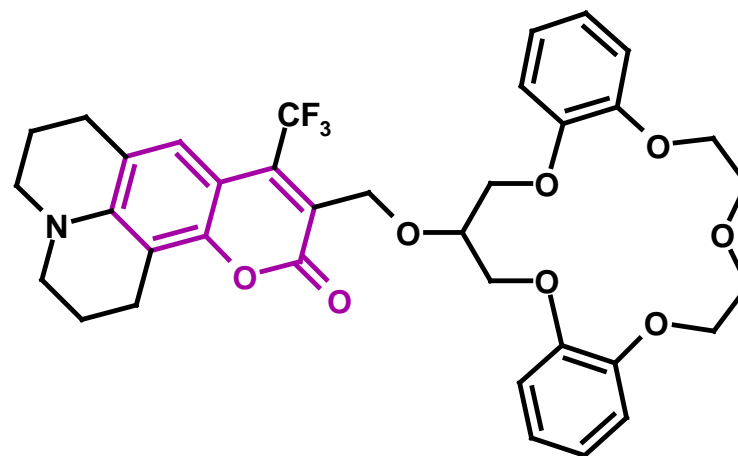
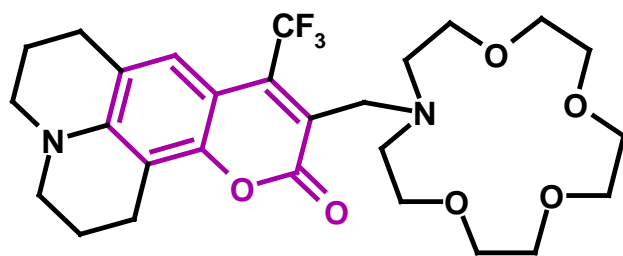
Комплекс хромогенного бисстирилового красителя с $\text{NH}_3^+(\text{CH}_2)_n\text{NH}_3^+$



$n = 2-6$

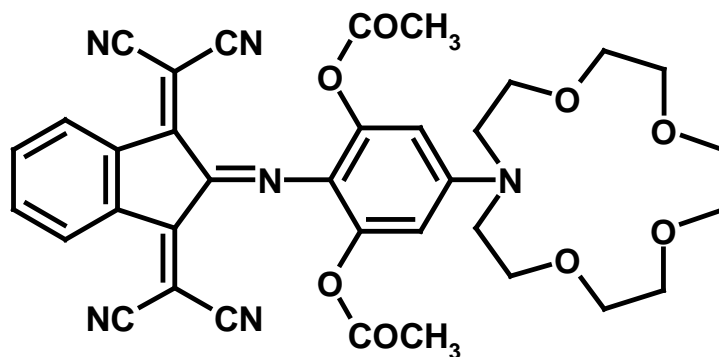
Гипсохромный сдвиг ДПП 21 - 23 нм в MeCN

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 (D_I) 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

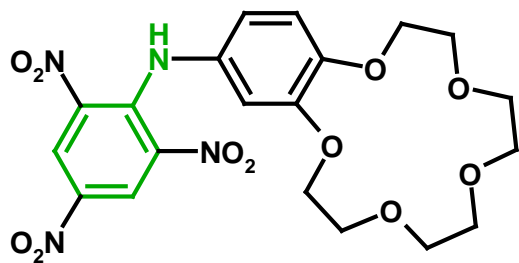
Они демонстрируют **положительный ионхромизм**, который связан с переходом хромофорного фрагмента в анионную форму вследствие отщепления протона.

Два типа протонных красителей:

Производные анилина,

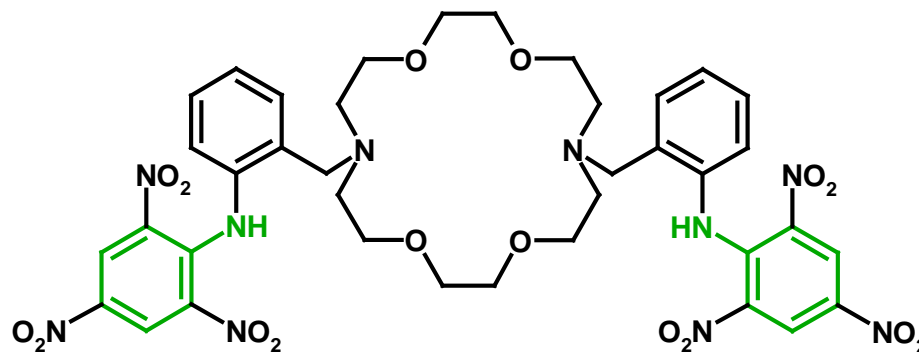
Производные фенола

Примеры протонных и дипротонных хромоионофоров на основе производных анилина



1

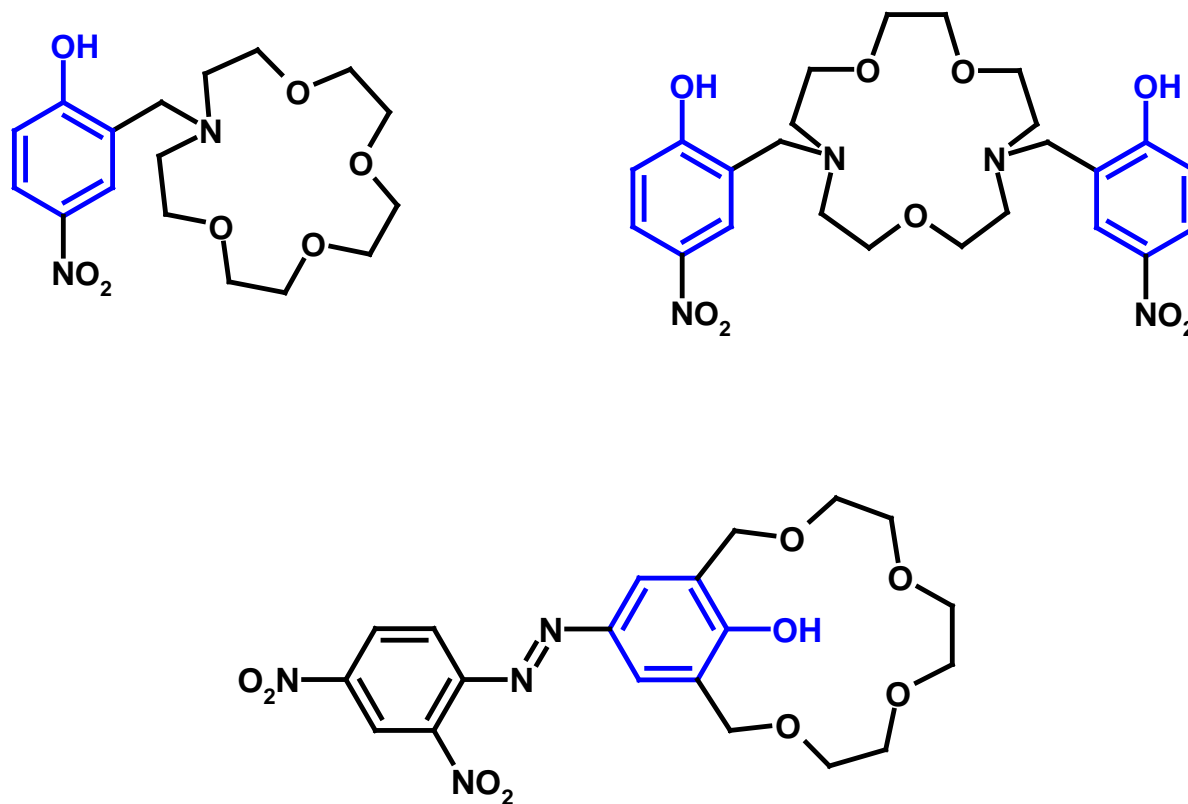
Хромоионофор **1** предпочтительно экстрагирует ионы K^+ в хлороформ из водного раствора солей Li, Na и K.



2

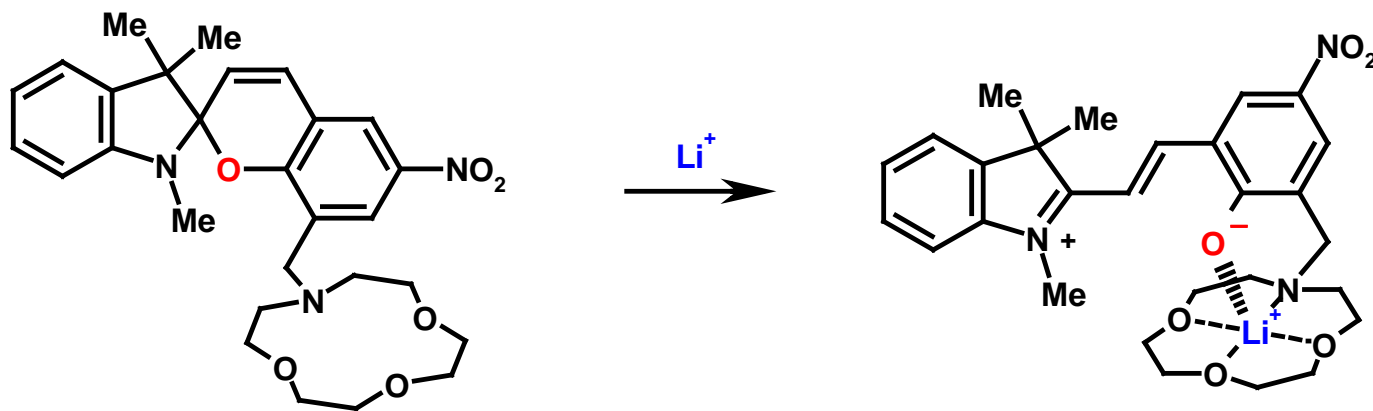
Дипротонный хромоионофор **2** способен извлекать только ионы Ba^{2+} из водного раствора солей Mg, Ca, Sr и Ba.

Примеры протонных и дипротонных хромоионофоров на основе производных фенолов



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

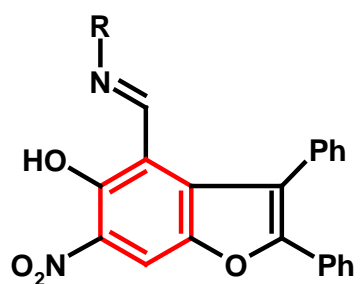
Термическая изомеризация спиروبензопирана селективно промотируется ионами Li^+



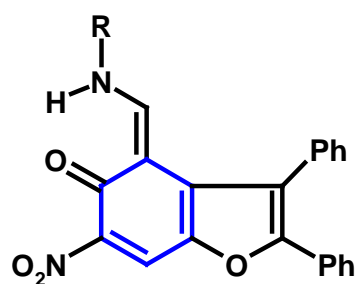
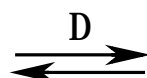
Бесцветная закрытая форма

Окрашенная открытая форма

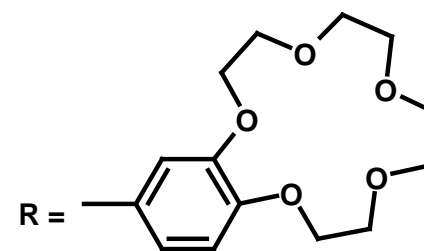
Таутомерное равновесие краунсодержащего имина



Бензоидная форма



Хиноидная форма

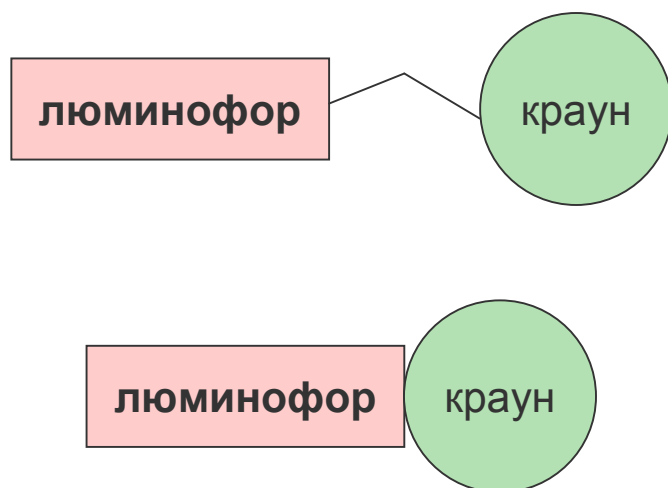


При комплексообразовании с катионом щелочноземельного металла таутомерное равновесие смещается в сторону бензоидной формы

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.

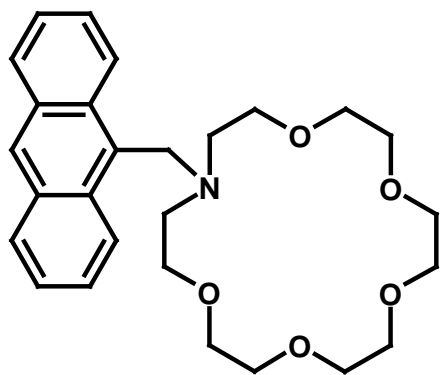
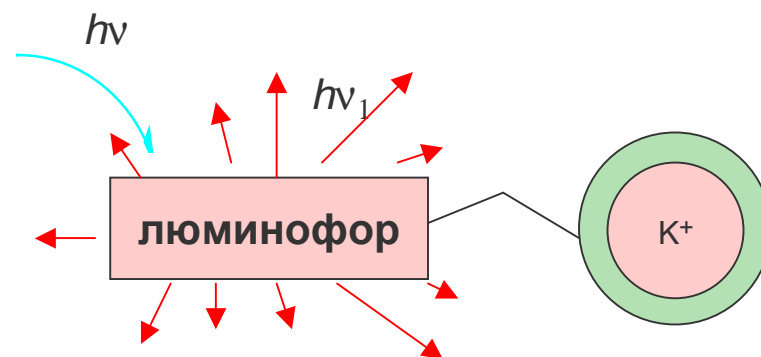
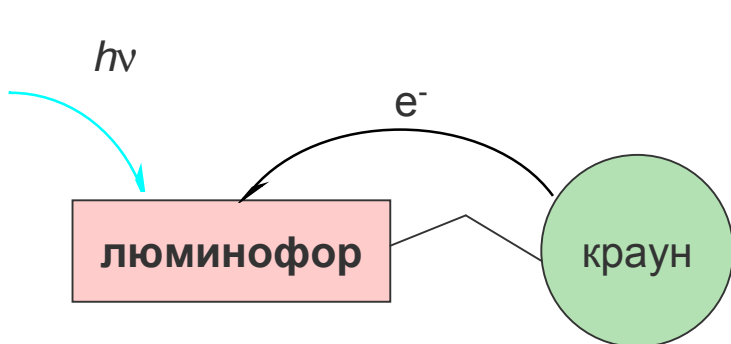
Макроциклический и люминофорный фрагменты «включающихся» ЛМС должны быть соединены таким образом, чтобы субстрат, находящийся в полости макроцикла, мог подавлять процесс, отвечающий за тушение люминесценции.



Две группы ЛМС:

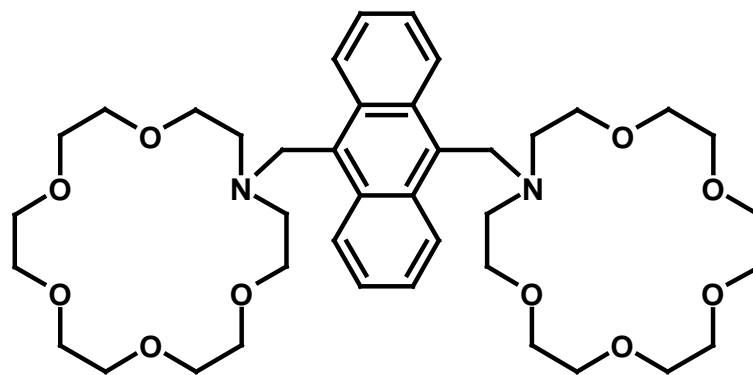
- 1) Имеют спейсер между макроциклом и люминогенным фрагментом
- 1) Нет спейсера, т.е. имеют сопряжённую систему донор-акцептор

Примеры первой группы ЛМС



1

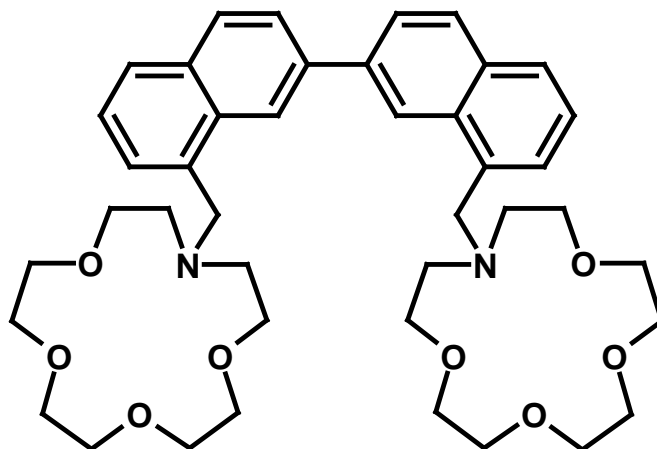
При комплексообразовании азакраунсодержащего антрацена **1** с K^+ квантовый выход флуоресценции возрастает в 47 раз.



2

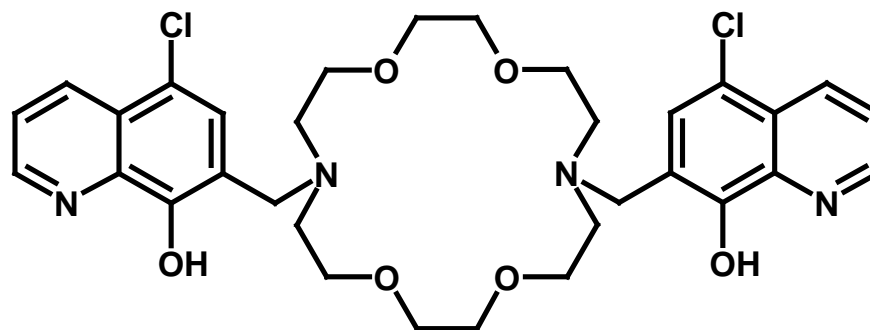
При взаимодействии **2** с дикатионом 1,4-бутандиаммония квантовый выход флуоресценции возрастает почти на два порядка.

Примеры первой группы ЛМС



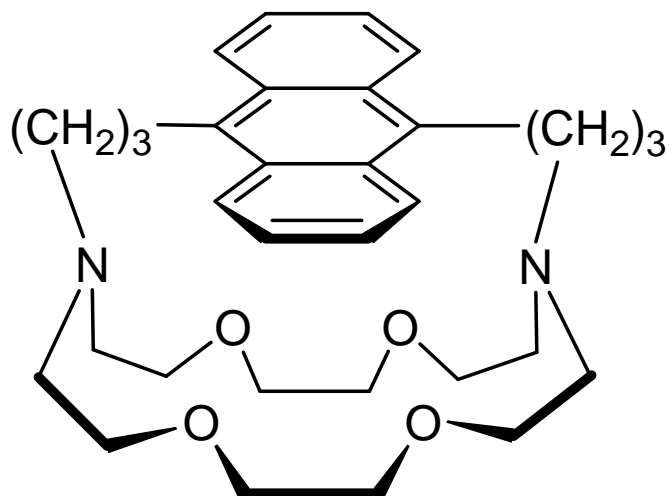
Бинафтил селективно связывает Ba^{2+} благодаря образованию комплекса типа сэндвич. Комплексообразование сопровождается разгоранием люминесценции бинафтила.

Примеры первой группы ЛМС



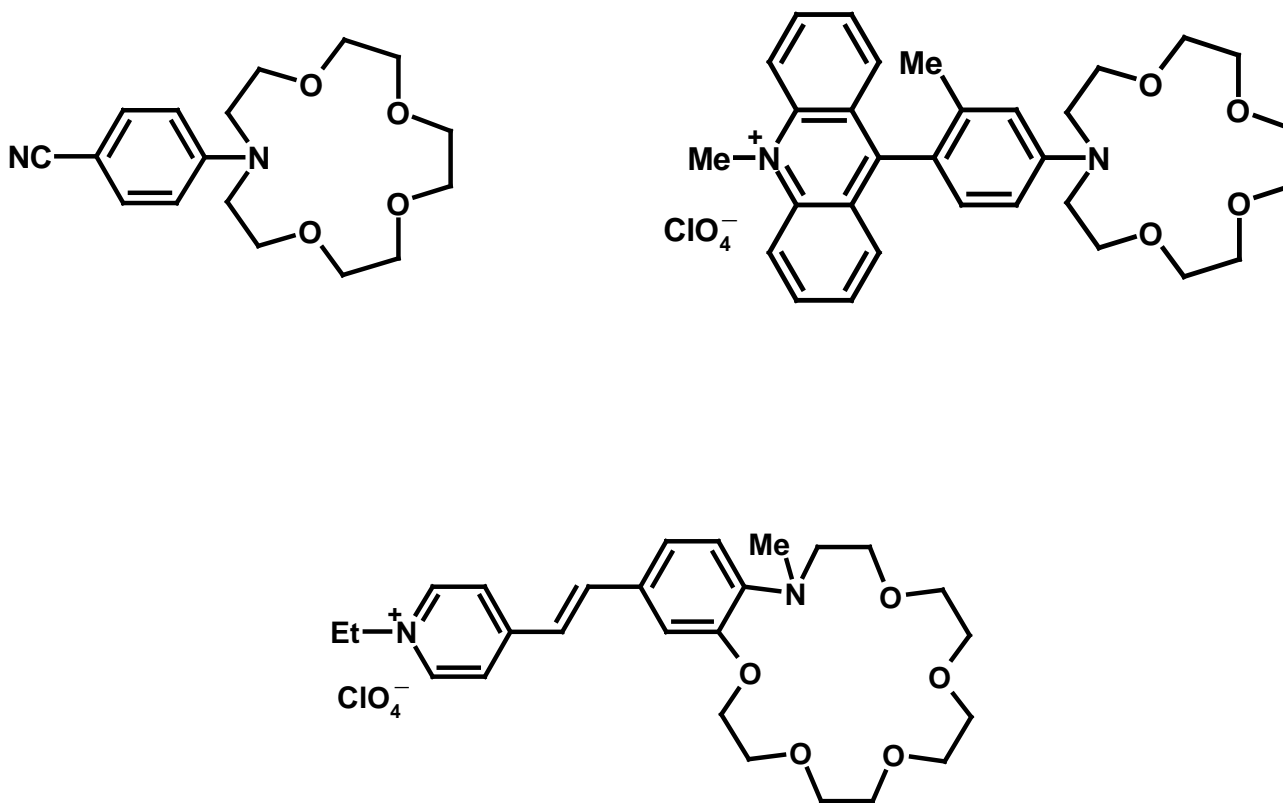
Диазакраун-эфир селективно связывает Mg^{2+} .
Комплексообразование сопровождается значительным
увеличением выхода люминесценции.

Примеры первой группы ЛМС



При комплексообразовании антраценокриптанда с K^+ выход люминесценции существенно возрастает.

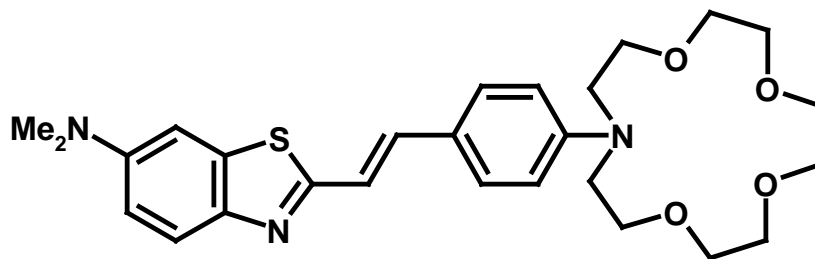
Примеры второй группы ЛМС



При добавлении Ba²⁺ квантовый выход люминесценции возрастает в 60 раз.

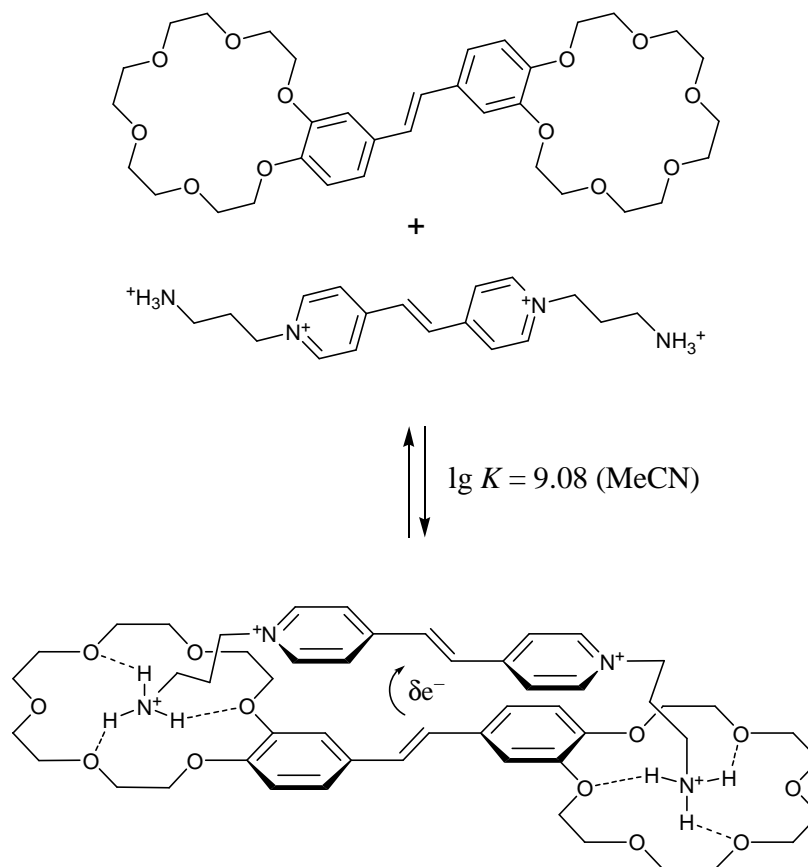
Примеры второй группы ЛМС

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



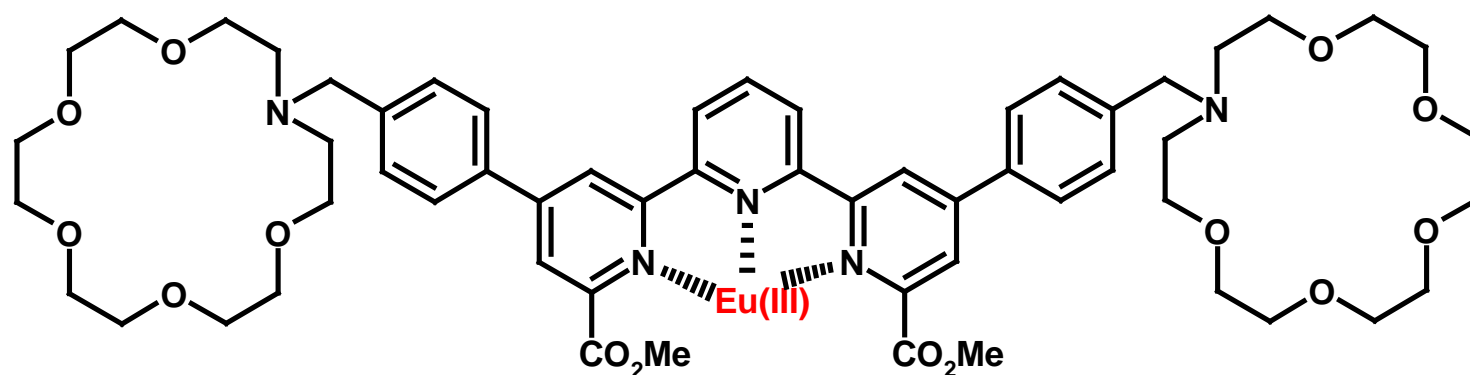
Квантовый выход люминесценции составляет 0.027.
При добавлении Ca^{2+} он возрастает в 30 раз,
при этом полоса люминесценции сдвигается батохромно на 32 нм.

Комплексы с переносом заряда (КПЗ)



Добавление Ca^{2+} или 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 Eu(III) тушится вследствие переноса электрона с атома азота азакраун-эфирного фрагмента. При добавлении K⁺ в раствор комплекса квантовый выход люминесценции 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 !