

УДК 544.135

Оптические молекулярные сенсоры и фотоуправляемые рецепторы на основе краун-эфиров



Е.Н. Ушаков¹, М. В. Алфимов², С.П. Громов²

¹⁾ *Институт проблем химической физики РАН, 142432, Московская обл., Черноголовка*

²⁾ *Центр фотохимии РАН, 119421, Москва, ул. Новаторов 7А*

Поступила в редакцию 02.10.2007

Принята в печать 10.10.2007

Обсуждается вклад российских ученых в разработку полифункциональных краун-соединений, способных действовать как оптические молекулярные сенсоры или фотоуправляемые рецепторы по отношению к катионам металлов и аммония.

OPTICAL MOLECULAR SENSORS AND PHOTOCONTROLLED RECEPTORS ON BASIS OF CROWN-ETHERS

Тhere is discussed the contribution of Russian researchers to the development of the polyfunctional crown compounds that are able to act as optical molecular sensors or photocontrolled receptors with respect to metal and ammonium cations.

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, работа ферментов. Важнейшей особенностью этих процессов является селективность взаимодействий «гость-хозяин». В связи с этим открытие Чарльзом Педерсеном синтетических макроциклических полиэфиров (краун-эфиров) [1, 2], способных селективно связывать катионы щелочных металлов, вызвало огромный интерес

и явилось толчком к бурному развитию макроциклической химии. Последующие успехи в синтезе макроциклических соединений [3, 4] и результаты широких исследований комплексообразования в системах «гость-хозяин» заложили фундамент новой междисциплинарной области научных исследований — супрамолекулярной химии [5].

Способность к селективному комплексообразованию лежит в основе применения краун-эфиров в таких областях, как химический синтез, аналитическая химия, медицина, моделирование биологических систем [6, 7]. В настоящее время значительное внимание уделяет-

ся 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 [8-10]. Ожидается, что они найдут применение в компактных устройствах для колориметрического или люминесцентного определе-

ния катионов металлов и некоторых органических катионов. Оптические методы детектирования катионов с помощью молекулярных сенсоров имеют очевидные потенциальные преимущества (высокая чувствительность, быстрое действие, низкая себестоимость, возможность дистанционного контроля) перед имеющимися аналитическими методами, такими как ион-селективные электроды и атомная абсорбционная спектроскопия.

Большую актуальность приобрели работы по изучению свойств краун-соединений, способных под воздействием света подвергаться обратимым структурным изменениям, влияющим на селективность и эффективность связывания субстрата [11, 12]. Возможные сферы применения таких соединений включают фотоуправляемый ионный транспорт, фоторегулируемую экстракцию и разделение ионов, ионопроводящие светочувствительные материалы для преобразования солнечной энергии и новых информационных технологий, фотопереключаемые молекулярные устройства для нанoeлектроники [13-15].

В данном обзоре обсуждаются принципы дизайна полифункциональных краун-соединений, способных действовать как оптические молекулярные сенсоры или фотоуправляемые рецепторы по отношению к катионам металлов и аммония. Обзор состоит из трех разделов, посвященных хромогенным, люминогенным и фотопереключаемым ионам.

ХРОМОИОНОФОРЫ

Хромогенные краун-соединения, представленные в работах Такаджи [16] и Фэгтле [17] с соавторами, являются первыми синтетическими реагентами для колориметрического определения катионов щелочных металлов. Хотя эти соединения сильно отличаются по своему строению, их объединяет общая концепция дизайна. 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 макроциклических хромоионофоров, известных к настоящему времени, создано на основе именно этой концепции.

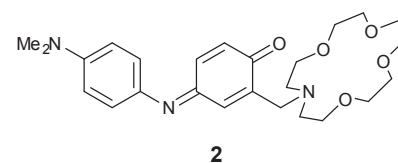
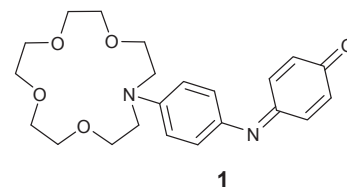
Взаимодействие катиона с гетероатомами хромофора является необходимым, но недостаточным условием сильного ионохромного эффекта. Его величина в значительной мере определяется дизайном хромофорного фрагмента. Краун-соединения с наиболее ярко выраженными ионохромными свойствами можно разделить по механизму цветовых изменений 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 хромогенные краун-соединения Фэгтле. Другую группу составляют системы, в которых образование комплекса катион-макроцикл способствует отщеплению протона в хромофорном фрагменте. В эту группу входят хромоионофоры Такаджи. Наконец, третью группу составляют системы на основе термических реакций изомеризации и перегруппировки.

ДОНОРНО-АКЦЕПТОРНЫЕ ХРОМОИОНОФОРЫ

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 этого перехода очень сильно зависит от электронного строения сопряженных фрагментов хромофора, а также от природы растворителя. В случае краун-соединений с донорно-акцепторным хромофором образование комплекса катион-макроцикл может сопровождаться перераспределением электронной

плотности в хромофоре и, как следствие, существенным изменением энергии ВПЗ-перехода, если катион имеет координационную связь хотя бы с одним из гетероатомов хромофора. При координации катиона с гетероатомом электронодонорного фрагмента энергия ВПЗ-перехода возрастает, и в спектре поглощения происходят гипсохромные изменения. Наоборот, при взаимодействии катиона с гетероатомом электроноакцепторного фрагмента наблюдается bathochromic эффект.

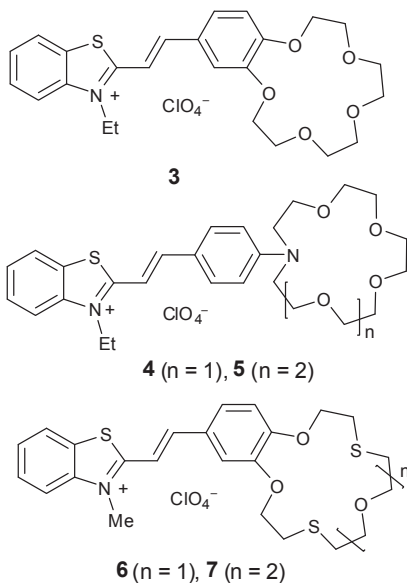
Фэгтле и сотрудники синтезировали ряд хромогенных краун-соединений на основе азобензола, стибена и красителя Фенолового синего [18, 19]. Молекулы **1** и **2** являются характерными примерами дизайна донорно-акцепторных хромоионофоров, обладающих отрицательным и положительным ионохромизмом соответственно.



В обоих соединениях в качестве хромофорного фрагмента использован краситель Феноловый синий. В молекуле **1** азакраун-эфирный фрагмент воспроизводит электронодонорную функцию диметиламиногруппы красителя. В молекуле **2** азакраун-эфирный фрагмент соединен с красителем так, чтобы катион металла, попадая в полость макроцикла, мог напрямую взаимодействовать с гетероатомом акцепторного фрагмента красителя, т.е. с атомом кислорода карбонильной группы. Ацетонитрильные растворы соединений **1** и **2** характеризуются интенсивной длинноволновой полосой поглощения (ДПП)

с максимумом в области 580–590 нм. При добавлении солей щелочных или щелочноземельных металлов ДПП хромоионофора **1** смещается гипсохромно (на 100 нм с Ca^{2+}), а ДПП хромоионофора **2**, наоборот, испытывает батохромный сдвиг (на 80 нм с Ca^{2+}).

Широкий ассортимент донорно-акцепторных хромоионофоров – краунсодержащих стироловых [20–35], бутадииенильных [36–43] и бисстириловых красителей [44–47] – синтезирован в Центре фотохимии РАН. В каждой серии красителей варьировались различные структурные параметры, такие как размер макроциклического фрагмента, природа гетероатомов макроцикла, природа гетероциклического фрагмента хромофора. Соединения **3–7** – примеры краунсодержащих стироловых красителей, демонстрирующих отрицательный ионохромизм.



В ацетонитриле краситель **3** селективно связывает Mg^{2+} в ряду катионов щелочных и щелочноземельных металлов [44]; комплексообразование с Mg^{2+} сопровождается наибольшим гипсохромным сдвигом ДПП (38 нм). Комплексы хромоионофора **4** в сравнении с **3** характеризуются более сильным гипсохромным сдвигом (132 нм с Mg^{2+} [48]) вследствие более сильных электронодонорных свойств азакраун-эфирного фрагмента. С другой стороны, ком-

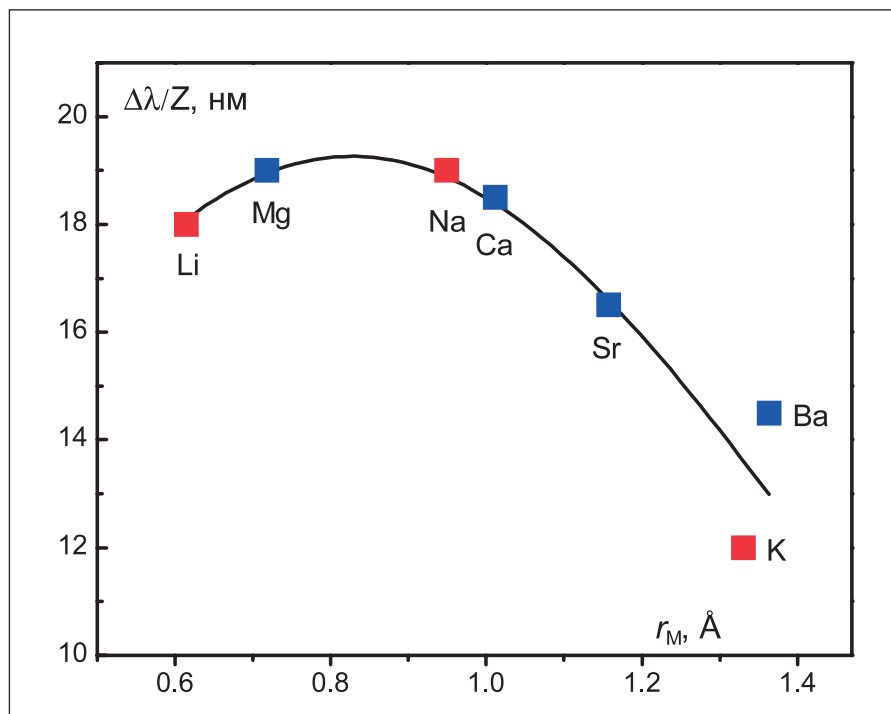


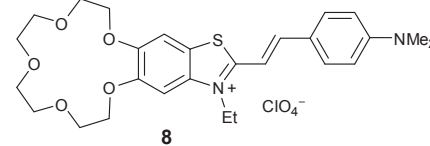
РИСУНОК 1 | Зависимость $\Delta\lambda/Z$ от r_M для комплексов красителя **9** с катионами щелочных и щелочноземельных металлов состава 1:1 в ацетонитриле: $\Delta\lambda$ – гипсохромный сдвиг ДПП, Z и r_M – заряд и эффективный радиус катиона металла соответственно (значения r_M взяты из работы [52])

плексы с участием **4** имеют сравнительно низкую термодинамическую устойчивость [31, 48]. Основной причиной этого, по-видимому, является плоское строение N сочленения в азакраун-эфирном фрагменте **4** [49], предполагающее большие конформационные изменения при комплексообразовании. Проблема сравнительно низкой устойчивости комплексов хромоионофоров типа **4** может быть решена путем использования бензоазакраун-эфирного фрагмента вместо N -фенилазакраун-эфирного [50, 51].

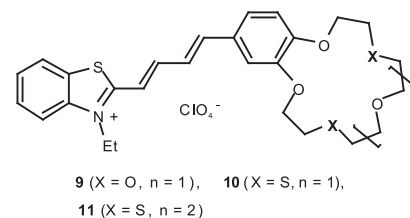
Отличительной особенностью хромоионофоров **6** и **7** является высокая селективность к ионам Hg^{2+} [33]. Однако величины гипсохромного эффекта для комплексов **6** и **7** с Hg^{2+} (~17 нм) существенно меньше, чем для комплексов краунсоединения **3** с катионами щелочноземельных металлов. Это связано с предпочтительной координацией Hg^{2+} с атомами серы дитиакраун-эфирного фрагмента.

В стироловом красителе **8** [30] макроцикл соединен с электроноакцепторным фрагментом хромофо-

ра. Это соединение в противоположность **3–7** демонстрирует положительный ионохромизм (батохромный сдвиг ДПП для комплекса с Mg^{2+} в ацетонитриле достигает 14 нм).



Бутадииенильный краситель **9** [37] по сравнению со своим стироловым аналогом **3** 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.



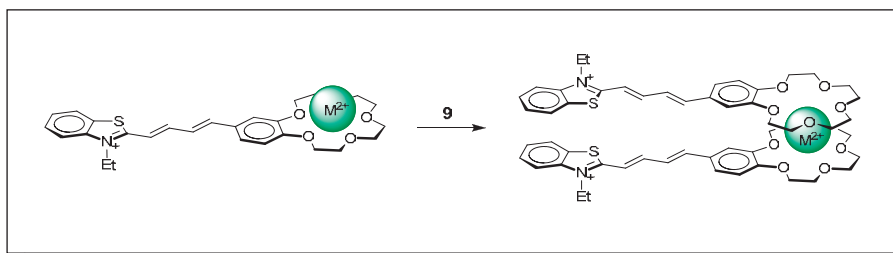


СХЕМА 1 | Образование сэндвичевых комплексов с участием красителя **9** ($M = \text{Sr}, \text{Ba}$)

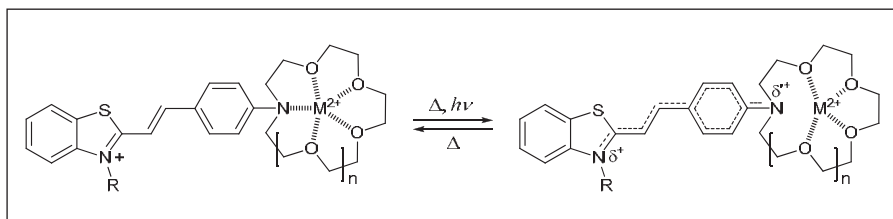


СХЕМА 2 | Равновесие между двумя гипотетическими формами комплексов красителей **4** и **5** с катионами щелочноземельных металлов

Величина гипсохромного эффекта для комплексов состава 1 : 1 при переходе от **3** к **9** практически не изменяется. Отличительным свойством бутадиенильного красителя **9** является аномально высокая склонность к образованию сэндвичевых комплексов состава 2 : 1 с ионами Sr^{2+} и Ba^{2+} (схема 1). Сэндвичевые комплексы стабилизируются за счет стэкинг-взаимодействий между двумя бутадиенильными хромофорами [37].

На рис. 1 приведена зависимость $\Delta\lambda/Z$ ($\Delta\lambda$ – гипсохромный сдвиг ДПП, Z – заряд катиона металла) от эффективного радиуса катиона металла для комплексов красителя **9** с катионами щелочных и щелочноземельных металлов состава 1 : 1 в ацетонитриле [48].

В области значений r_M , близких к величине радиуса полости 15-краун-5-эфира ($r_C \approx 0.85 \text{ \AA}$ [53]), зависимость $\Delta\lambda/Z$ от r_M является довольно гладкой и имеет максимум при $r_M \approx r_C$. То есть, 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 [54]. Для интерпретации специфических ионохромных и ионофлуорохромных свойств производных *N*-фенилазакраун-эфиров **4** и **5** предложена гипотеза о том, что комплексы этих хромоионофоров с катионами щелочноземельных металлов

могут существовать в двух формах, в одной из которых нарушена координационная связь между катионом металла и атомом азота макроцикла [31, 48]. Две предполагаемые формы комплекса находятся в динамическом равновесии (схема 2).

В основном состоянии равновесие между ними сдвинуто влево в большинстве случаев, за исключением комплексов **5** 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, а также за счет добавления молекулы растворителя в первую координационную сферу катиона металла [55].

Для хромоионофоров **10** и **11** изучено влияние содержания воды (P_w , об. %) в водно-ацетонитрильной смеси на величину катион-индуцированного гипсохромного эффекта и селективность комплексообразования [42, 48]. Красители **10,11** демонстрируют отрицательный сольватохромизм, поэтому величина ионохромного

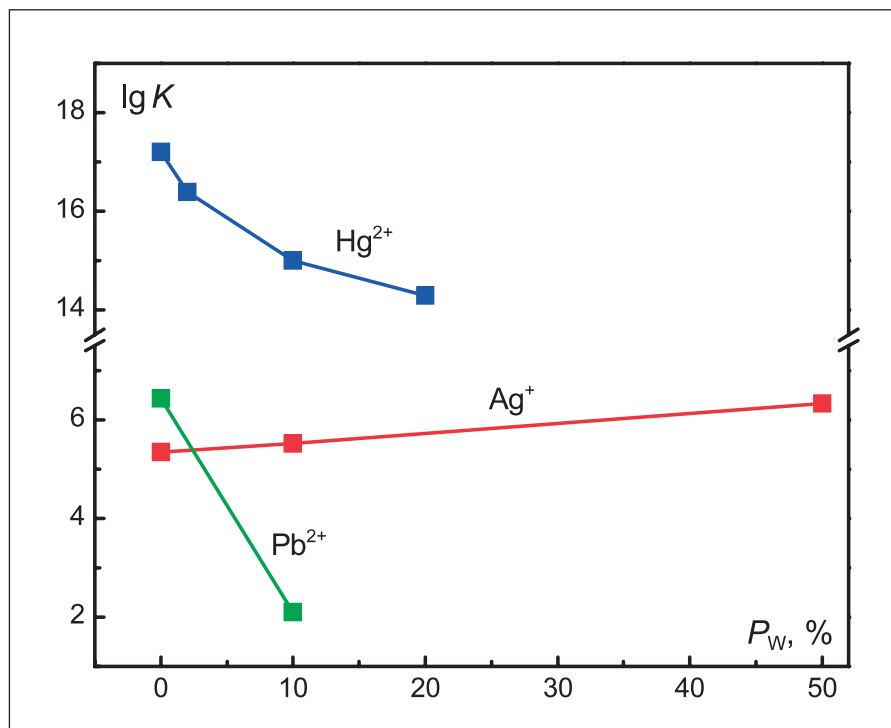
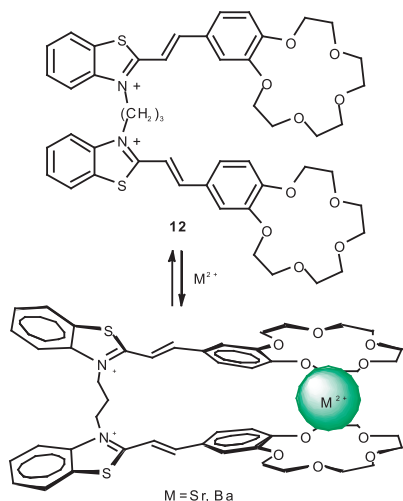


РИСУНОК 2 | Зависимости $\lg K$ от P_w для комплексов дитиакраун-эфира **11** с Ag^+ , Hg^{2+} и Pb^{2+}

эффекта снижается с ростом P_W . На рис. 2 показаны зависимости логарифма константы устойчивости комплекса от P_W для комплексов **11** с Ag^+ , Hg^{2+} и Pb^{2+} .

Видно, что при переходе от безводного ацетонитрила к смесям с большим содержанием воды происходит инверсия селективности Ag^+/Pb^{2+} . Контрастный характер зависимостей lgK от P_W для Ag^+ и Pb^{2+} , а также для Ag^+ и Hg^{2+} объясняется тем, что ионы Ag^+ предпочтительно сольватируются ацетонитрилом, а ионы Pb^{2+} и Hg^{2+} предпочтительно гидратируются.

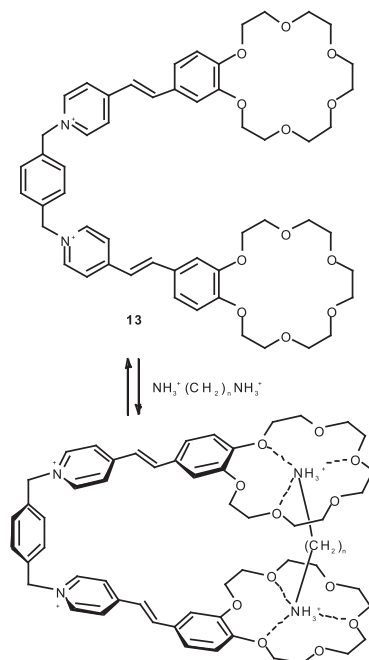
Бисстириловый краситель **12** [44] спроектирован как ионохромный молекулярный пинцет. Показано, что он может селективно захватывать катионы щелочноземельных металлов большого диаметра (Sr^{2+} и Ba^{2+}) благодаря кооперативному действию двух 15-краун-5-эфирных фрагментов.



Комплексы **12** с ионами Sr^{2+} и Ba^{2+} имеют структуру типа внутримолекулярный сэндвич. Они характеризуются значительным гипсохромным эффектом, а также экситонным расщеплением ДПП и долгоживущей эксимерной флуоресценцией [44].

Хромогенный бис(18-краун-6)-эфир **13** [46] проявляет высокую селективность к дикатионам $NH_3^+(CH_2)_nNH_3^+$ ($n = 2-6$) относительно ионов аммония типа $EtNH_3^+$. Комплексы **13** с $NH_3^+(CH_2)_nNH_3^+$ состава 1 : 1 имеют псевдо-

циклическое строение и характеризуются значительным гипсохромным сдвигом ДПП (21–23 нм в ацетонитриле).



Исследования комплексообразования катионов щелочных и щелочноземельных металлов с различными донорно-акцепторными хромоионофорами на основе краун-эфиров показали, что величина катиониндуцированного сдвига ДПП хромоионофора ($\Delta\lambda$) определяется следующими факторами [19, 56]:

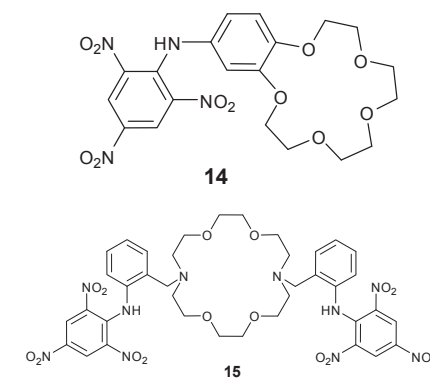
- 1) зарядом катиона металла, — в случае катионов одинакового диаметра значение $\Delta\lambda$ возрастает с увеличением заряда;
- 2) геометрическим соответствием между катионом металла и полостью краун-эфирного цикла, — для катионов одинакового заряда чем лучше это соответствие, тем больше $\Delta\lambda$;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

ПРОТОННЫЕ ХРОМОИОНОФОРЫ

Протонные хромоионофоры используются главным образом в экстракционной фотометрии. Они характеризуются катион-

индуцированными батохромными изменениями в спектре поглощения, которые связаны с переходом хромофорного фрагмента в анионную форму вследствие отщепления протона. Для стабилизации анионной формы необходимо, чтобы катион металла, находящийся в полости макроциклического фрагмента, мог взаимодействовать с гетероатомами хромофора. Вероятно, оптимальными 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 органическую фазу хромоионофор должен иметь два протона, способных к отщеплению.

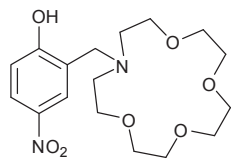
Фактически все известные к настоящему времени протонные хромоионофоры на основе краун-эфиров можно разделить на две категории. Одну из них составляют производные анилина, а другую, более обширную, — производные фенола. Соединения **14** [57] и **15** [58] — типичные примеры протонных хромоионофоров на основе производных анилина.



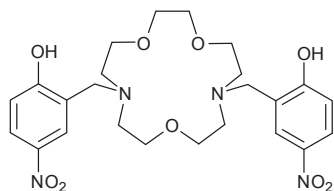
Хромоионофор **14** предпочтительно экстрагирует ионы K^+ в хлороформ из щелочного водного раствора солей Li , Na и K .

Дипротонный хромоионофор **15** способен экстрагировать из водного раствора солей Mg, Ca, Sr и Ba только ионы Ba²⁺.

Примерами протонных и дипротонных хромоионофоров на основе производных фенола являются соединения **16** [56] и **17** [59] соответственно.



16



17

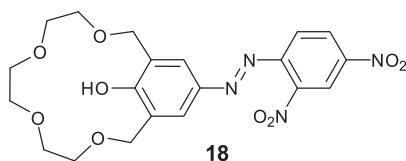
По мнению авторов работы [59], наиболее важными факторами, которые необходимо учитывать при дизайне хромогенных краун-соединений для экстракционной фотометрии, являются следующие:

1) процесс дегидратации катиона металла зависит от размера полости краун-эфирного фрагмента и природы гетероатомов, входящих в его состав, поэтому строение макроцикла определяет не только ионную селективность, но и экстракционную способность хромоионофора;

2) стерические факторы, определяющие взаимную ориентацию и расстояние между макроциклом и протонной группой хромофора, также оказывают значительное влияние на экстракционную способность и ионную селективность хромоионофора;

3) экстракционная способность и величина ионохромного эффекта зависят от основности анионной формы хромофора и льюисовской кислотности катиона металла.

Существуют протонные хромоионофоры, в которых фенольная OH-группа фактически входит в состав макроциклического фрагмента, например, производное азобензола **18** [60].

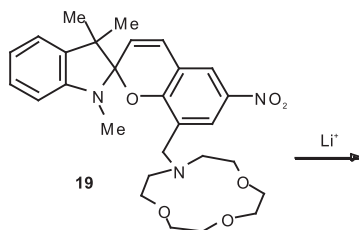


18

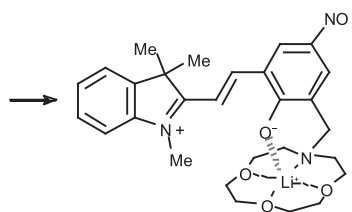
Соединения этого типа можно использовать для колориметрического анализа катионов металлов в органических средах.

ХРОМОИОНОФОРЫ НА ОСНОВЕ ТЕРМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ ИЗОМЕРИЗАЦИИ И ПЕРЕГРУППИРОВКИ

Известно, что при фотолизе практически бесцветных спиропиранов происходит разрыв связи углерод-кислород в пирановом кольце и образуется мероцианиновый краситель [61]. Валентная изомеризация спиропиранов может протекать и термически, однако при комнатной температуре равновесие спиропиран-мероцианин, как правило, смещено в сторону бесцветной закрытой формы. Краунсодержащие спиросоединения, представленные в работах [62, 63], характеризуются тем, что могут частично переходить в окрашенную форму при комплексобразовании с катионами щелочных или щелочноземельных металлов, т.е. могут действовать как хромоионофоры. Принцип действия этих систем можно проиллюстрировать на примере азакраунсодержащего спиробензопирана **19** [63].



19

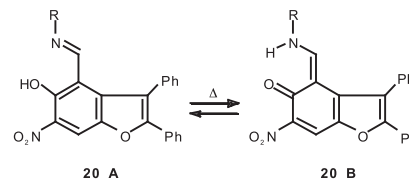


Термическая валентная изомеризация **19** селективно прототируется ионами Li⁺, что объясняется стабилизацией мероцианиновой формы

вследствие внутримолекулярного взаимодействия между фенолят-ионом и катионом металла, находящимся в азакраун-эфирной полости. Существование этого взаимодействия доказано методом ЯМР ⁷Li.

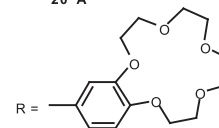
Ионохромные свойства азакраунсодержащих спироафтоксазинов, синтезированных и изученных российско-французской группой исследователей [64, 65], также объясняются стабилизацией мероцианинового изомера при комплексобразовании.

В НИИ физической и органической химии (Ростов-на-Дону) синтезированы различные краунсодержащие имины *орто*-гидроксиальдегидов ряда бензо[*b*]фурана и бензо[*h*]кумарина [66-68]. Некоторые из них, например, соединение **20**, могут действовать как хромоионофоры. Принцип действия основан на смещении таутомерного равновесия при комплексобразовании.



20 A

20 B



В полярных растворителях соединение **20** частично находится в таутомерной хиноидной форме **B**. При образовании комплекса между краун-эфирным фрагментом **20** и катионом щелочноземельного металла таутомерное равновесие смещается в сторону бензоидной формы **A**, что приводит к значительному уменьшению интенсивности ДПП.

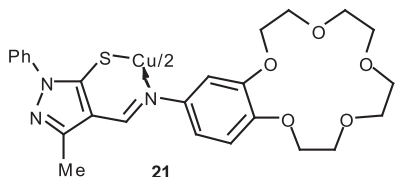
ДРУГИЕ ХРОМОИОНОФОРНЫЕ СИСТЕМЫ

С целью создания функциональных материалов нового поколения для ионной и молекулярной электроники российские и зарубежные ученые синтезировали ряд хромогенных краун-соединений на основе металлокомплексов тетрапирролов.

Физико-химические свойства таких систем подробно обсуждаются в обзоре Цивадзе [69]. Некоторые из полученных соединений могут действовать как хромоинофоры, селективные к ионам K^+ [70]. Взаимодействие ионов K^+ с 15-краун-5-эфирными фрагментами металлокомплексов тетрапирролов приводит к агрегатам, имеющим специфические абсорбционные свойства.

Клименко с коллегами [71] синтезировали ряд производных дибензо-18-краун-6-эфира, содержащих два антрахинониминных хромофора. Сообщается, что эти соединения проявляют определенные иохромные свойства. К сожалению, в цитируемой работе нет данных о составе, константах устойчивости и строении комплексов.

В работах [68, 72] представлены хелаты краунсодержащих оснований Шиффа с катионами переходных металлов, в частности, хромогенное соединение **21** [68].



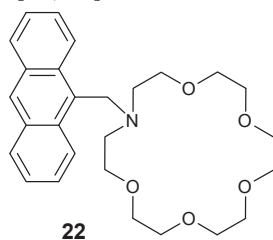
Обнаружено, что светло-зеленые ацетонитрильные растворы **21** приобретают малиновую окраску при добавлении соли бария. С другими щелочноземельными металлами заметных цветовых изменений не происходит. Предполагается, что селективность хромоинофора **21** к Ba^{2+} связана с образованием сэндвичевого комплекса с участием двух краун-эфирных фрагментов. Недостатком данной системы являются невысокие коэффициенты молярного поглощения в видимой области спектра.

ЛЮМИНОИОНОФОРЫ

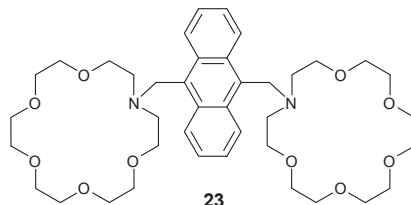
Наиболее перспективными с практической точки зрения считаются люминоинофоры, которые могут сильно люминесцировать только в составе комплекса, т.е. после селективного связывания субстрата, а в отсутствие субстрата не люми-

несцируют, либо показывают очень слабую люминесценцию. Благодаря высокой чувствительности люминесцентного анализа такие системы могут быть использованы для определения очень малых количеств анализируемого вещества. Общая концепция дизайна люминесцентных молекулярных сенсоров, «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. Макроциклический и люминофорный фрагменты «включающихся» люминоинофоров должны быть соединены таким образом, чтобы субстрат, находящийся в полости макроцикла, мог подавлять процесс, отвечающий за тушение люминесценции.

Показательными примерами люминоинофоров, созданных на основе этой концепции, являются краунсодержащие антрацены **22** и **23** [73, 74].



22



23

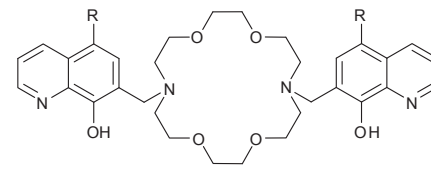
Эти соединения в смесях метанол/хлороформ характеризуются очень низким выходом люминесценции, что является следствием внутримолекулярной реакции переноса электрона с атома азота макроциклического фрагмента на локально-возбужденный антраценовый фрагмент. При комплексообразовании **22** с K^+ квантовый

выход флуоресценции возрастает в 47 раз [73]. Этот эффект объясняется тем, что катион металла, попадая в азакраун-эфирную полость, блокирует неподеленную пару электронов на атоме азота и препятствует переносу электрона на возбужденное антраценовое ядро.

Для значительного разгорания флуоресценции бискраунсодержащего антрацена **23** необходимо, чтобы субстрат блокировал неподеленные электронные пары на обоих атомах азота. Это условие выполняется в случае дикатионов алкандиамония, образующих с **23** комплексы псевдоциклического строения. При взаимодействии **23** с дикатионом 1,4-бутандиамония квантовый выход флуоресценции возрастает почти на два порядка.

Другим примером «включающихся» люминосенсоров, принцип действия которых основан на внутримолекулярной реакции переноса электрона, являются азакраунсодержащие кумарины, исследованные Ужиновым и сотрудниками [75].

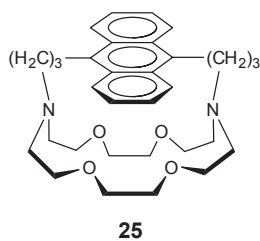
За тушение люминесценции производных гидросихинолина **24** ($R = H, Cl$) ответственны две внутримолекулярные фотореакции – перенос протона и перенос электрона [76].



24

В водном растворе диазакраун-эфиры **24** селективно связывают Mg^{2+} . Комплексообразование сопровождается значительным увеличением выхода люминесценции гидросихинолина.

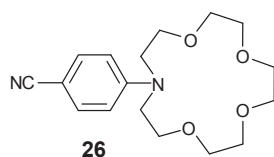
Антраценокриптант **25** [77] в метаноле характеризуется слабой флуоресценцией, исходящей из локально-возбужденного состояния антраценового ядра, а также более длинноволновой люминесценцией, которая приписана эксиплексу с участием ароматического фрагмента и атомов азота макроцикла.



При комплексообразовании **25** с K^+ люминесценция эксиплекса тушится, а флуоресценция из локально-возбужденного состояния антраценового ядра разгорается. Общий выход люминесценции существенно возрастает.

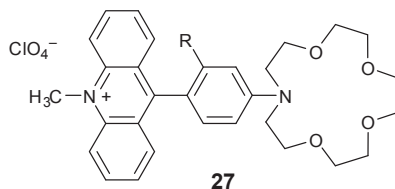
Рассмотренные выше люминесенсоры объединяет одно структурное свойство, а именно, наличие спейсера между макроциклическим и люминогенным фрагментами. Иначе говоря, в этих системах отсутствует электронное сопряжение между люминогеном и гетероатомами макроцикла. К другой группе следует отнести люминесенсоры на основе краун-соединений, имеющих электронно-сопряженную систему донор-акцептор, в состав которой входит один из гетероатомов макроцикла [78-81]. Люминесцентные свойства донорно-акцепторных хромофоров не всегда удается однозначно интерпретировать. Примером может служить пара-диметиламинобензонитрил (DMABN), демонстрирующий в полярных растворителях двухполосную люминесценцию. Наибольшую известность получила гипотеза о том, что DMABN в возбужденном состоянии с переносом заряда испытывает конформационные изменения, связанные с вращением диметиламиногруппы, в результате чего образуется скрученное состояние с более высокой степенью разделения зарядов (TICT-состояние). Коротковолновую полосу в спектре люминесценции относят к исходному возбужденному состоянию, а длинноволновую – к TICT-состоянию.

Азакраун-соединение **26** [78], подобно своему немакроциклическому аналогу DMABN, характеризуется двухполосной флуоресценцией.



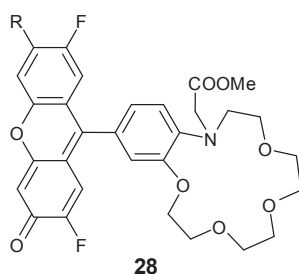
При комплексообразовании **26** с ионом Ca^{2+} в ацетонитриле интенсивность длинноволновой полосы флуоресценции снижается, так как катион препятствует образованию полярного TICT-состояния. Одновременно возрастает интенсивность коротковолновой флуоресценции. Однако изменение общего выхода люминесценции для этой системы невелико.

В азакраун-соединении **27** ($R = Me$) [79] по стерическим причинам плоскости акридинового ядра и бензольного цикла находятся под значительным углом, т.е. электронное сопряжение между донорным и акцепторным фрагментами хромофора в значительной мере нарушено.

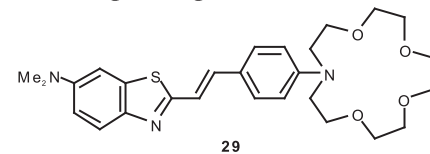


В нейтральной среде соединение **27** почти не люминесцирует, что объясняется очень быстрым переходом возбужденной молекулы в неизлучающее TICT-состояние. При комплексообразовании с Ag^+ «включается» флуоресценция из локально-возбужденного состояния акридинового ядра.

Аналогичный дизайн имеет бензоазакраун-эфир **28** ($R = OCH_2OCOMe$). В работе [80] продемонстрирована возможность использования этого соединения в качестве селективного флуоросенсора для внутриклеточных ионов натрия.



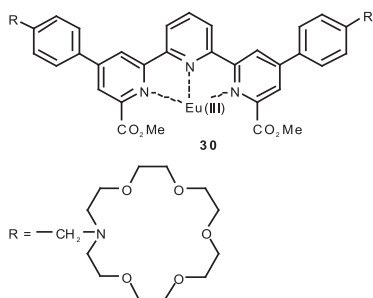
Хромофорный фрагмент азакраун-соединения **29** [81] представляет собой электронно-сопряженную систему донор-акцептор-донор.



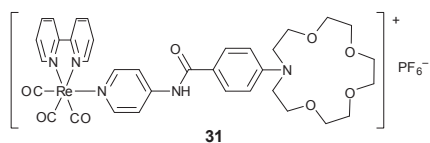
Квантовый выход люминесценции **29** в ацетонитриле составляет 0.027. При добавлении соли кальция квантовый выход возрастает в 30 раз, при этом полоса люминесценции сдвигается батохромно на 32 нм. Среди ранее опубликованных люминоионофоров такими большими коэффициентами катиониндуцированного разгорания люминесценции характеризуются только те, в которых сопряжение между хромофором и макроциклическим фрагментом либо отсутствует, как в **22**, либо является сравнительно слабым, как в **27**. В этом смысле система **29** является уникальной. Для интерпретации люминесцентных свойств этой системы предложена модель, включающая три электронно-возбужденных состояния [81].

В последние годы были достигнуты заметные успехи в разработке «включающихся» люминесцентных сенсоров на основе краун-эфиров, содержащих металлоорганический люминофор. В качестве последнего использовали комплексы азотсодержащих лигандов с редкоземельными [82] или переходными металлами [83, 84].

Известно, что электронное возбуждение комплексов редкоземельных металлов с азотсодержащими лигандами может приводить к долгоживущей люминесценции из локально-возбужденного состояния катиона металла. В системе **30** [82] люминесценция $Eu(III)$ тушится вследствие переноса электрона с атома азота азакраун-эфирного фрагмента. При добавлении соли калия в метанольный раствор **30** квантовый выход люминесценции $Eu(III)$ возрастает более чем на порядок.

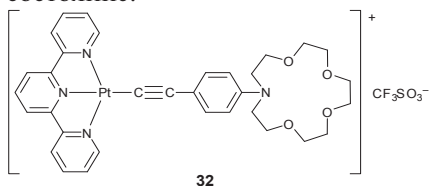


Важной фотофизической характеристикой комплексов переходных металлов, таких как Ru(II), Os(II), Re(I) или Pt(II), с ди- и полипиридильными лигандами является электронный переход с переносом заряда между металлом и лигандом (MLCT-переход). Люминесценция в этих системах обычно происходит из триплетного MLCT-состояния. Комплекс рения **31** характеризуется очень низким выходом люминесценции из MLCT-состояния [83]. Тушение люминесценции обусловлено реакцией переноса электрона с атома азота краун-эфирного фрагмента на электронодефицитный атом рения в MLCT-состоянии. Эта реакция приводит к неизлучающему возбужденному состоянию с переносом заряда между 2 лигандами (LLCT-состоянию).



При образовании комплекса между Ca^{2+} и азакраун-эфирным фрагментом **31** реакция переноса электрона становится неэффективной, поэтому квантовый выход люминесценции из MLCT-состояния существенно возрастает.

Для комплекса платины **32** [84] возможен прямой электронный переход в неизлучающее LLCT-состояние.



В ацетонитриле полоса поглощения **32**, относящаяся к LLCT-

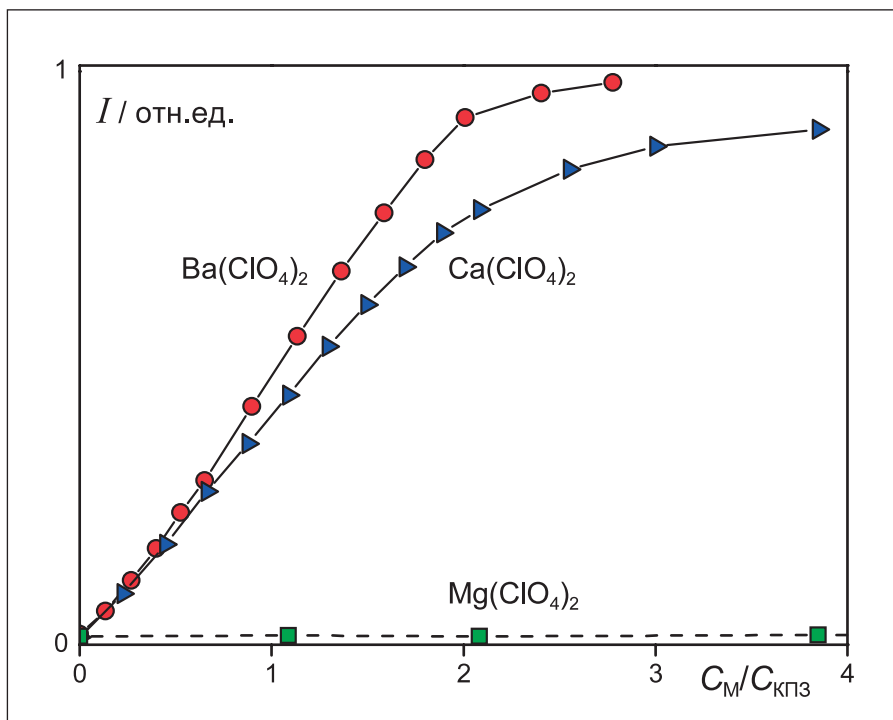


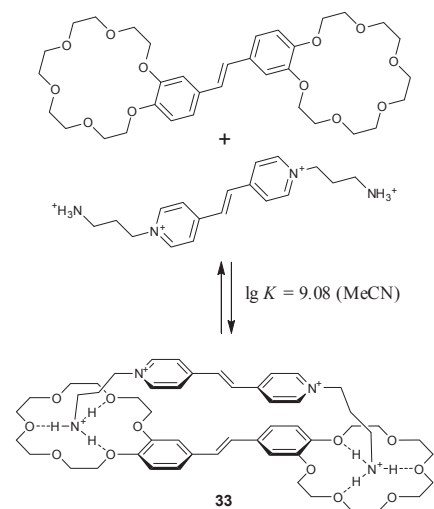
РИСУНОК 3 | Интенсивность флуоресценции раствора КПЗ **33** в MeCN с концентрацией $C_{\text{КПЗ}} = 2 \times 10^{-6}$ М в зависимости от относительной концентрации добавленной соли металла. Наблюдение – 375 нм

переходу, сдвинута батохромно относительно полосы, связанной с MLCT-переходом. Возбуждение в MLCT-состоянии не приводит к люминесценции, т.к. происходит быстрая внутренняя конверсия в нижележащее неизлучающее LLCT-состояние. При комплексообразовании Mg^{2+} или Ca^{2+} с азакраун-эфирным фрагментом **32** энергия LLCT-перехода существенно возрастает, превосходя энергию MLCT-перехода. В результате разгорается люминесценция из MLCT-состояния.

Дополнительную информацию по люминесцентным сенсорам на основе краун-эфиров и других лигандов можно найти в обзорных статьях зарубежных авторов [8, 85].

Нами предложен новый подход к созданию высокоэффективных «включающихся» флуоросенсоров [86-89]. Он основан на специфических свойствах супрамолекулярных донорно-акцепторных комплексов с переносом заряда (КПЗ) между бис(18-краун-6)стильбеном и бисаммонийными производными

лакцепторных гетероциклических соединений.



Супрамолекулярные КПЗ типа **33**, в отличие от обычных органических КПЗ, обладают очень высокой термодинамической устойчивостью. Комплекс **33** не люминесцирует и не подвергается фотохимическим превращениям по причине сверхбыстрой дезактивации электронно-возбужденного состояния путем

обратной реакции переноса электрона [90].

На рис. 3 представлены результаты исследования люминесцентных свойств КПЗ **33** в ацетонитриле в присутствии солей щелочноземельных металлов [88]. Разбавленный раствор КПЗ (2×10^{-6} M) характеризуется очень слабой люминесценцией, которая происходит от небольшой доли молекул донора и акцептора, находящихся в несвязанном виде. Оптические свойства раствора КПЗ практически не изменяются при добавлении $Mg(ClO_4)_2$ в четырехкратном избытке по отношению к КПЗ. В то же время добавление малых количеств $Ca(ClO_4)_2$ или $Ba(ClO_4)_2$ приводит к сильному разгоранию люминесценции. Это означает, что ионы Ca^{2+} и Ba^{2+} способны замещать акцептор в супрамолекулярном КПЗ. Люминесценция происходит в основном от комплексов бис(18-краун-6)стильбена с катионом металла, которые характеризуются высокими квантовыми выходами флуоресценции (≥ 0.3).

ФОТОПЕРЕКЛЮЧАЕМЫЕ ИОНОФОРЫ

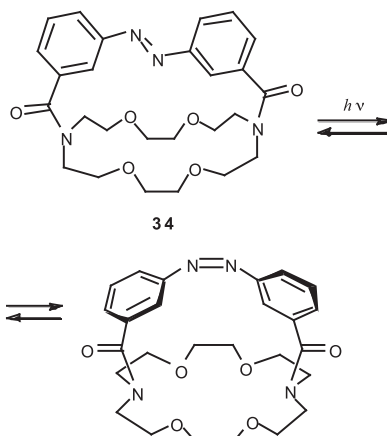
Основная концепция дизайна фотопереключаемых ионофоров состоит в соединении ковалентной связью фотохрома, способного под действием света подвергаться значительным структурным изменениям, и макроцикла, селективно связывающего катионы металлов или другие частицы. Молекулярная система должна быть построена 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 данном обзоре фотоуправляемые краун-соединения классифицированы в соответствии с типом фотохромной реакции.

ГЕОМЕТРИЧЕСКИЕ ФОТОИЗОМЕРИЗАЦИИ

Фотоуправляемые краун-соединения на основе фотохромов, под-

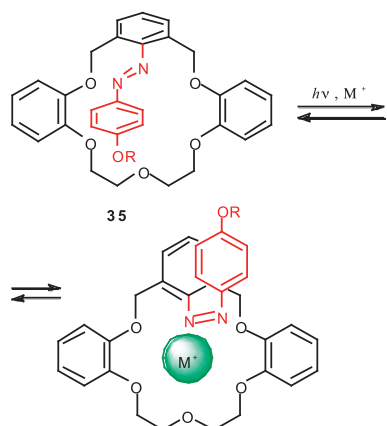
вергающихся геометрической *транс-цис*-фотоизомеризации, наиболее широко представлены в литературе.

Синкай и сотрудники синтезировали диазакраун-эфир, накрытый фотохромным азобензольным фрагментом (**34**), и методом двухфазной экстракции изучили его комплексообразование с катионами щелочных металлов [91].



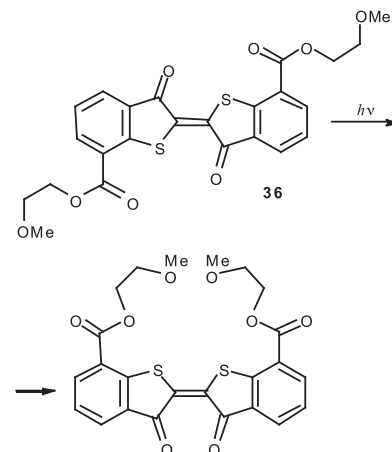
Установлено, что после УФ облучения эффективность извлечения катионов малого диаметра (Li^+ , Na^+) с помощью **34** из воды в органическую фазу снижается. В то же время большие катионы (K^+ , Rb^+ , Cs^+) извлекаются лучше. Авторы цитируемых работ предполагают, что *транс-цис*-фотоизомеризация азобензольного фрагмента в **34** приводит к расширению диазакраун-эфирной полости.

Краун-соединение **35** [92] имеет азобензольный фрагмент, который, располагаясь вблизи полости макроцикла, создает стерические препятствия для попадания в нее катионов металлов.



С помощью двухфазной экстракции установлено, что *транс-35* не способен связывать ионы Na^+ и проявляет довольно низкую способность связывать K^+ . Однако с помощью *цис-35* удается экстрагировать в органическую фазу значительные количества катионов щелочных металлов, в том числе и Na^+ . Предполагается, что при *транс-цис*-изомеризации частично устраняются стерические препятствия, мешающие образованию комплекса.

Производное тиюиндиго **36**, содержащее две диоксиэтиленовых цепочки, подвергается обратной *транс-цис*-фотоизомеризации при облучении видимым светом [93].



Методом двухфазной экстракции установлено, что фотогенерированный *цис*-изомер, в противоположность исходному *транс*-изомеру, способен связывать ионы K^+ , Rb^+ и Na^+ (селективность изменяется в ряду $K^+ > Rb^+ > Na^+$). Предполагается, что *цис*-изомер может принимать форму псевдомacroцикла, полость которого сравнима по размеру с полостью 18-краун-6-эфира. Благодаря наличию в псевдомacroцикле атомов серы *цис-36* способен экстрагировать не только катионы щелочных металлов, но также Ag^+ , Hg^{2+} и Cu^{2+} .

В работе [94] представлены «цилиндрические» ионофоры, в которых два диаза-18-краун-6-эфирных фрагмента соединены через атомы азота двумя

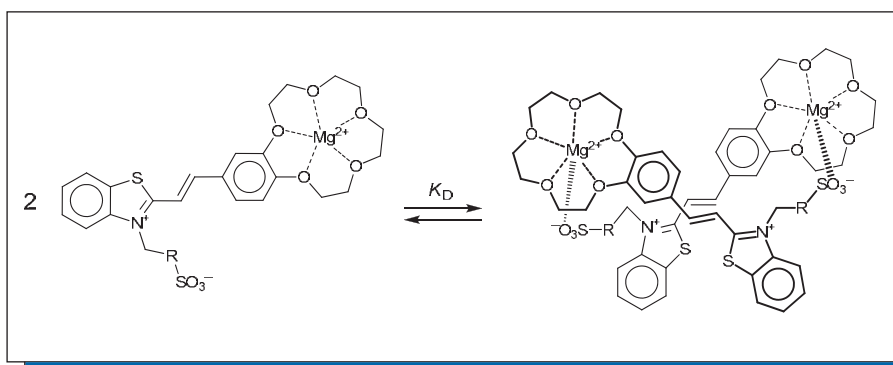


СХЕМА 3 | Образование димерных комплексов в системах транс-(39a-d)/Mg²⁺

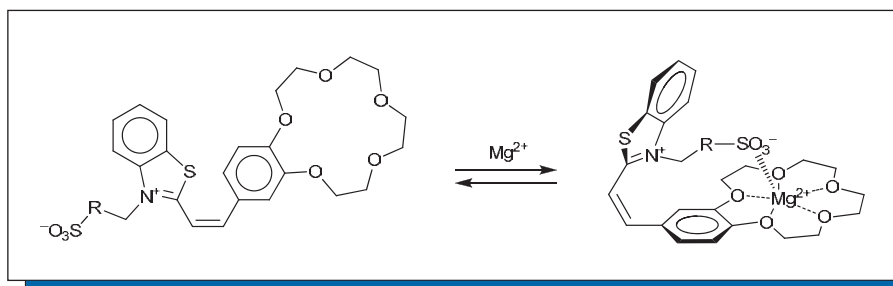
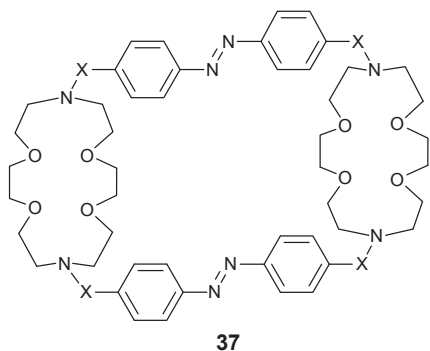


СХЕМА 4 | Комплексообразование в системах цис-(39a-d)/Mg²⁺

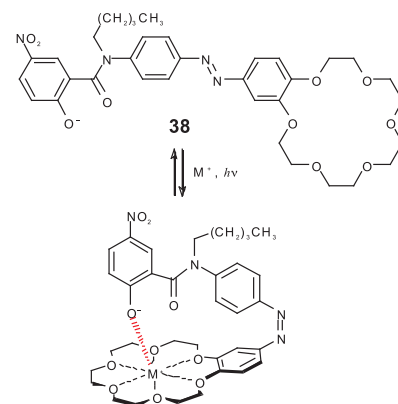
спейсерами на основе азобензола. Бискаун-эфиры **37** (X = CO, OCH₂CO) способны селективно связывать некоторые дикатионы алкандиаммония.



Транс-цис-фотоизомеризация азобензольных спейсеров приводит к сближению краун-эфирных фрагментов. В результате селективность этих дитопных рецепторов смещается в сторону более коротких дикатионов.

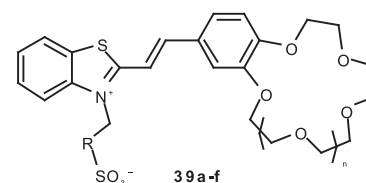
Идея управления рецепторными свойствами путем фотоиндуцированного изменения взаимного расположения двух ионофорных групп получила развитие в работах по анион-«накрытым» краун-эфирам. Дизайн соединения **38** [95] рассчитан на то, чтобы фенолят-ион мог располагаться

непосредственно над полостью краун-эфирного фрагмента только при фотоиндуцированном переходе азобензольного фрагмента в *цис*-форму.



Показано, что эффективность извлечения ионов K⁺, Rb⁺ и Ca²⁺ из водного раствора в органическую фазу с помощью **38** увеличивается после УФ облучения. В цитируемой работе, однако, отсутствуют прямые доказательства образования в *цис*-форме координационной связи между фенолят-ионом и катионом металла, находящимся в краун-эфирной полости.

Всестороннее исследование свойств фотохромных краун-эфиров, способных к фотоиндуцированному образованию анион-«накрытых» комплексов, было выполнено совместно сотрудниками Центра фотохимии РАН и Института проблем химической физики РАН. В частности, на количественном уровне изучено влияние транс-цис-фотоизомеризации на состав, строение и термодинамическую устойчивость комплексов краунсодержащих стирильных красителей **39a-d** с Mg²⁺ в ацетонитриле [96-103].



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

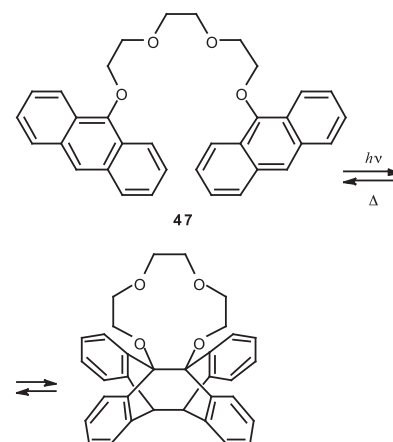
Установлено, что комплексы транс-изомеров красителей **39a-d**

ТАБЛИЦА 1 | Константы устойчивости комплексов транс-и цис-изомеров красителей 39a-d с Mg²⁺ в ацетонитриле

| краситель | lg K | | K _{цис} /K _{транс} |
|-----------|--------------|------------|--------------------------------------|
| | транс-изомер | цис-изомер | |
| 39a | 7.1 | 9.4 | 200 |
| 39b | 7.6 | 10.3 | 500 |
| 39c | 6.7 | 7.3 | 4 |
| 39d | 7.3 | 10.0 | 500 |

ВНУТРИМОЛЕКУЛЯРНАЯ
ФОТОДИМЕРИЗАЦИЯ

Примеры использования реакции фотодимеризации для создания фотоуправляемых лигандов в основном ограничиваются производными бисантраценов. Соединение **47** содержит два антраценовых фрагмента, связанных полиэфирной цепочкой [112]. При фотооблучении **47** в растворе образуется фотоциклоаддукт, содержащий краун-эфирный фрагмент.



Термическая стабильность фотоциклоаддукта очень низка, и он в течение нескольких минут переходит в открытую форму. Однако при комплексообразовании с Li^+ термическая стабильность существенно возрастает, т.к. катион металла, находясь в полости краун-эфирного фрагмента, выполняет роль замка, препятствуя раскрытию макроцикла. В этой системе под действием света происходят очень сильные изменения геометрии полиэфирного фрагмента, не реализуемые в случае фотоуправляемых краун-соединений на основе реакции геометрической фотоизомеризации. К сожалению, в цитируемой работе нет данных по термодинамической устойчивости комплексов соединения **47** и его фотоциклоизомера.

В работе [113] представлен диазкраун-эфир, имеющий два антраценовых фрагмента. При облучении бисантрацена **48** в метано-

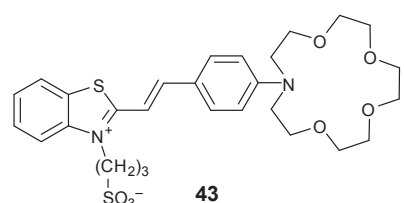
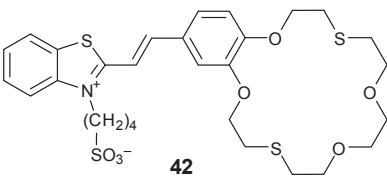
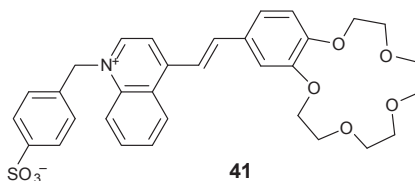
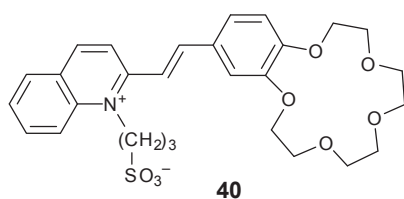
с Mg^{2+} состава 1 : 1 легко димеризуются, образуя псевдоциклические структуры состава 2 : 2 (схема 3). Константа равновесия димеризации комплексов K_D сильно зависит от строения бетаинового фрагмента в красителе. В случае *транс*-**39a**/ Mg^{2+} величина K_D составляет $10^{5.5}$ л/моль, а в случае *транс*-**39b**/ Mg^{2+} $K_D > 10^{6.5}$ л/моль.

Красители *транс*-(**39a-d**), как в свободной форме, так и в форме комплексов с Mg^{2+} , легко подвергаются *транс-цис*-фотоизомеризации при облучении синим светом. УФ облучение *цис*-изомеров вызывает обратную реакцию *цис-транс*-фотоизомеризации. Следует отметить, что в системах **39a-c**/ Mg^{2+} комплексы *транс*-изомера состава 2 : 2 помимо фотоизомеризации подвергаются реакции [2+2]-автофотоциклоприсоединения (ФЦП) [102, 104]. Квантовый выход ФЦП сравнительно мал. УФ облучение продуктов ФЦП (производных циклобутана) вызывает обратную реакцию *ретро*-ФЦП. В системе **39d**/ Mg^{2+} реакция ФЦП не идет [102].

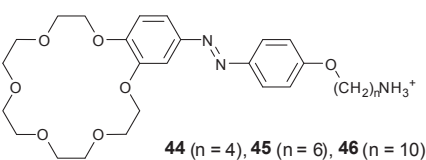
Экспериментально доказано, что комплексы *цис*-изомеров **39a-d** с Mg^{2+} состава 1 : 1 существуют в анион-«накрытой» форме, т.е. в этих комплексах имеется внутримолекулярная координационная связь между сульфогруппой *N*-заместителя и катионом металла, находящимся в полости краун-эфирного фрагмента (схема 4).

Анион-«накрытые» комплексы *цис*-изомеров характеризуются более высокой термодинамической устойчивостью по сравнению с комплексами *транс*-изомеров (табл. 1). Для систем **39b,d**/ Mg^{2+} отношение констант устойчивости $K_{\text{цис}}/K_{\text{транс}}$ составляет около 500.

Экспериментальные доказательства образования анион-«накрытых» комплексов при *транс-цис*-фотоизомеризации стирилового хромофора получены также для систем **39e,f**/ Ca^{2+} [105], **40**/ Mg^{2+} [106], **41**/ Mg^{2+} [107], **42**/ Hg^{2+} [108, 109] и **43**/ Ca^{2+} [110].



Синкай и сотрудники синтезировали и изучили свойства краун-содержащих азобензолов, несущих аммонийалкильную цепочку (**44–46**) [111].



В двухфазной экстракции количество ионов K^+ , извлекаемых с помощью соединений **45** и **46**, существенно уменьшалось при включении УФ облучения. В то же время экстракционная эффективность соединения **44** изменялась незначительно. Эти и некоторые другие результаты были интерпретированы исходя из предположения, что *цис*-изомеры **45** и **46** образуют псевдоциклические внутримолекулярные комплексы с участием аммонийной группы и краун-эфирного фрагмента, тогда как *цис*-изомер **44**, имеющий сравнительно короткую аммонийалкильную цепочку, такой комплекс не образует.

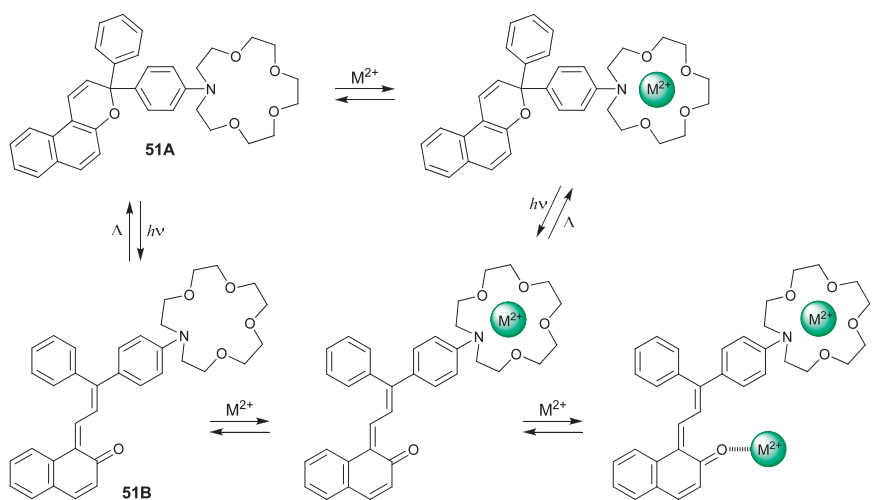
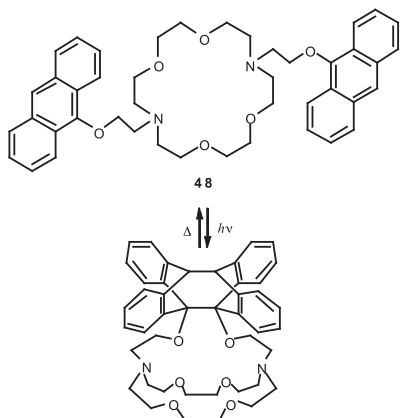


СХЕМА 5 | Комплексообразование катионов щелочноземельных металлов с бензохроменом 51A и фотоизомером 51B ($M = Ca, Sr, Ba$)

ле образуется фотоциклоаддукт со структурой криптана (квантовый выход около 0.10).



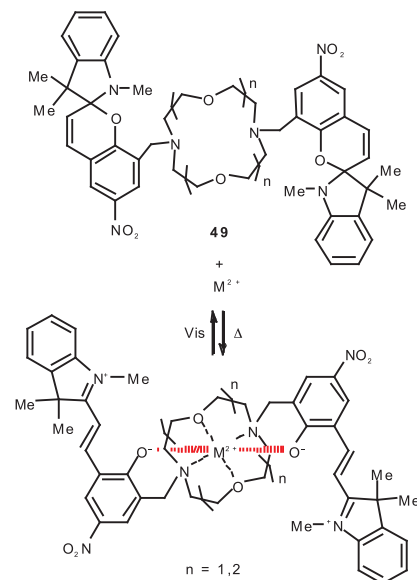
Темновое время жизни криптана составляет около 46 ч. При комплексообразовании **48** с Cs^+ наблюдается уменьшение квантового выхода фотодимеризации и увеличение темнового времени жизни фотоциклоаддукта. Соединение **48** является первым примером молекулярной системы, которая способна под действием света обратимо превращаться из краун-эфира в криптан. К сожалению, в цитируемой работе нет количественных данных о влиянии фотодимеризации на термодинамическую устойчивость комплексов с катионами металлов.

ВАЛЕНТНЫЕ ФОТОИЗОМЕРИЗАЦИИ СПИРОСОЕДИНЕНИЙ И ХРОМЕНОВ

В первом разделе обсуждались краунсодержащие спиросоединения, которые при комплексообразовании с катионами металлов могут частично переходить в окрашенную мероцианиновую форму. Мероцианиновый изомер стабилизируется вследствие координации катиона металла, находящегося в полости краун-эфирного фрагмента, с фенолят-ионом, образующимся при раскрытии пиранового кольца. Относительную концентрацию мероцианиновой формы в таких системах можно регулировать путем фотооблучения. Анион «накрытый» комплекс мероцианиновой формы теоретически должен иметь более высокую термодинамическую устойчивость по сравнению с комплексом закрытой формы, то есть при соответствующем дизайне краунсодержащие спиросоединения могут действовать как фотоуправляемые рецепторы. Системы этого типа достаточно полно представлены в обзоре Алфимова с соавторами [11], поэтому мы ограничимся лишь одним примером.

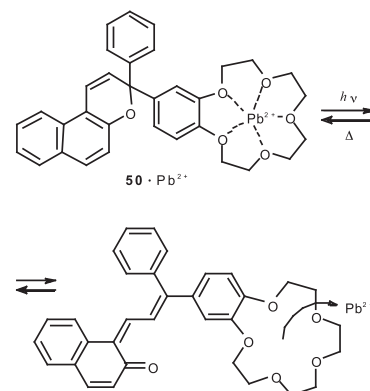
Краунсодержащие бис(спиро-бензопираны) **49** [114] в метанольных растворах образуют довольно

устойчивые комплексы с Na^+ , Ca^{2+} и Sr^{2+} . Термическое равновесие спиропиран-мероцианин для этих комплексов сдвинуто в сторону мероцианиновой формы.



При облучении видимым светом происходит фотоиндуцированное замыкание пиранового кольца. Согласно данным масс-спектрометрии, в результате этой реакции существенно уменьшается константа устойчивости комплекса. Наблюдаемый эффект тем сильнее, чем меньше размер и чем больше заряд катиона металла.

В литературе имеется несколько примеров фотохромных краунсоединений на основе бензохроменов [115-117]. В работе [115] электрохимическим методом изучено влияние УФ облучения на комплексообразование краунсодержащего бензохромена **50** с Pb^{2+} в ацетонитриле.



Полученные результаты интерпретированы исходя из предположения, что в темноте соединение **50** образует сравнительно стабильный комплекс с ионом Pb^{2+} , а при УФ облучении происходит диссоциация с элиминированием катиона металла. Количественные данные по термодинамической устойчивости комплексов валентных изомеров в этой работе отсутствуют.

Российскими учеными с участием исследователей из Италии и Франции выполнено детальное количественное исследование фотоуправляемого комплексообразования азакраунсодержащего бензохромена **51A** (схема 5) с катионами щелочноземельных металлов в ацетонитриле [116, 118, 119]. Результаты проанализированы и обобщены в работе [48].

При УФ облучении бесцветный бензохромен **51A** подвергается изомеризации с образованием мероцианинового красителя **51B** ($\lambda_{max} = 543$ нм, темновое время жизни 1.8 с при 20 °С). Комплексообразование катионов щелочноземельных металлов с **51A** и **51B** показано на схеме 5. Отличительным свойством комплекса **51B** с Mg^{2+} состава 1 : 1 является то, что он существует в двух формах. В мажорной форме ($\lambda_{max} = 430$ нм) ион Mg^{2+} связан с азакраун-эфирным фрагментом, а в минорной ($\lambda_{max} = 692$ нм) — с карбонильной группой. Образование комплексов разного состава и строения с участием **51B** приводит к замедлению темновой реакции замыкания пиранового кольца. Комплексы исходного хромена характеризуются более высокой термодинамической устойчивостью по сравнению с аналогичными комплексами фотоизомера **51B**. Отношение констант устойчивости для комплексов двух изомеров 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 раскрытия пиранового кольца в **51A** [119], и позволил опре-

ТАБЛИЦА 2 | Константы устойчивости (K) и константы скорости образования (k_1) и диссоциации (k_{-1}) комплексов фотоизомера **51B** с катионами щелочноземельных металлов в ацетонитриле при 20 °С

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

делить константы скорости реакций диссоциации и образования комплексов состава 1 : 1 с участием **51B** (табл. 2).

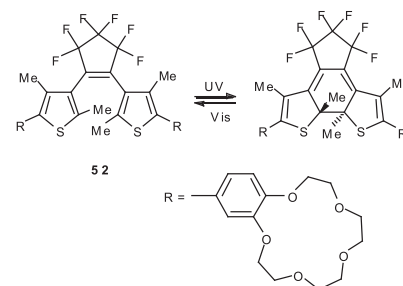
На основе полученных данных сделан вывод [48], что скорость образования комплексов катион-макроцикл в случае **51B** лимитируется скоростью элиминирования молекулы ацетонитрила из первой координационной сферы катиона металла.

ФОТОЦИКЛИЗАЦИЯ ДИАРИЛЭТИЛЕНОВ

Хорошо известно, что *цис*-изомеры стильбена и многих других диарилэтиленов подвергаются внутримолекулярной реакции фотоциклизации. Как правило, эта фотохромная реакция характеризуется плохой обратимостью по причине низкой химической стойкости продукта фотоциклизации. В частности, фотоциклоизомер стильбена — 4a,4b-дигидрофенантрен — легко дегидрируется до фенантрена в присутствии кислорода воздуха или других окислителей. Однако существует целый ряд специально разработанных фотохромных *цис*-дигетарилэтиленов, которые лишены этого недостатка. Например, некоторые производные *цис*-дитиенилэтиленов [120] 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) циклоизомер достаточно легко переходит в исходный *цис*-дитиенилэтилен. В литературе представлено несколько фотохромных краун-соединений, содержащих дитиенилэтиленовый фрагмент.

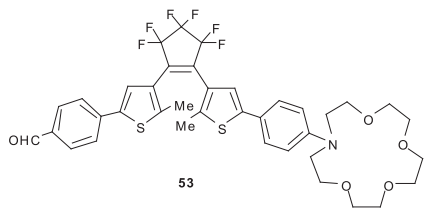
Ирие и сотрудники синтезировали краунсодержащий дитиенилэтилен **52** и изучили его экстракционную эффективность по отношению к пикратам щелочных металлов до облучения и в фотостационарном состоянии при УФ облучении [121].



Оказалось, что УФ облучение приводит к значительному снижению эффективности экстракции катионов металлов, диаметр которых превышает диаметр полости краун-эфирных фрагментов в молекуле **52**. При облучении фотоциклоизомера видимым светом эффективность экстракции полностью восстанавливается. Авторы цитируемой работы считают, что два краун-эфирных фрагмента в молекуле **52** способны кооперативно связывать сравнительно большие катионы металлов в виде сэндвичевого комплекса, однако после фотоциклизации дитиенилэтиленового фрагмента кооперативное связывание стано-

вится невозможным по стерическим причинам.

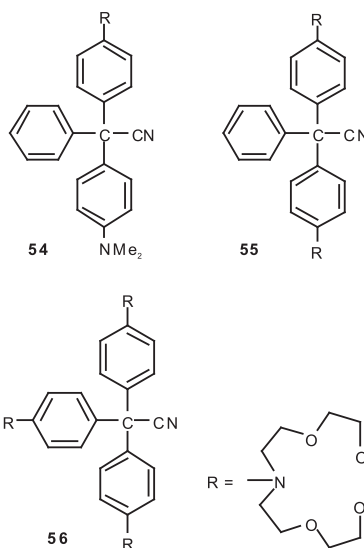
В работе [122] представлены результаты исследования фотохимических и рецепторных свойств дитиенилэтилена, содержащего один азакраун-эфирный фрагмент (53).



По данным спектрофотометрических измерений, фотоциклизация соединения 53 приводит к снижению термодинамической устойчивости комплексов с Ca^{2+} , Na^+ и Ag^+ . Константа устойчивости комплекса с Ca^{2+} в MeCN падает почти на четыре порядка ($\lg K = 5.4$ и 1.7 для открытой и циклической форм соответственно). Авторы цитируемой работы предполагают, что причиной этого является уменьшение электронной плотности на атоме азота при циклизации дитиенилэтиленового фрагмента. Эта интерпретация вызывает некоторое удивление. В первом разделе обсуждался азакраунсодержащий катионный краситель 4. Электронная плотность на атоме азота аза-15-краун-5-эфирного фрагмента этого красителя, несомненно, меньше, чем на аналогичном фрагменте фотоциклоизомера дитиенилэтилена 53. Тем не менее, комплекс 4 с Ca^{2+} в MeCN характеризуется более высокой константой устойчивости ($\lg K = 2.4$ [31]).

ФОТОДИССОЦИАЦИЯ

Фотохромизм краунсодержащих производных трифенилметановых красителей 54-56 [123, 124] обусловлен реакцией фотодиссоциации, приводящей к отщеплению аниона CN^- . Обратная реакция, т.е. рекомбинация трифенилметильного катиона и аниона CN^- , идет термически.



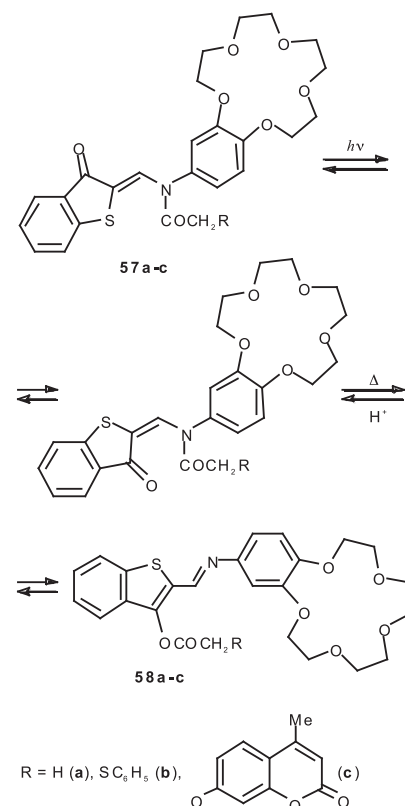
Эксперименты по двухфазной экстракции катионов щелочных металлов показали, что краун-соединения 54-56 селективно связывают Na^+ , K^+ и Cs^+ соответственно. Селективность 55 к K^+ обусловлена тем, что два макроциклических фрагмента красителя могут связывать ион K^+ в виде сэндвичевого комплекса. Аналогично селективность 56 к Cs^+ объясняется тем, что три макроциклических фрагмента этого соединения способны кооперативно захватывать сравнительно большой ион Cs^+ . С помощью масс-спектрометрии и спектроскопии ЯМР установлено, что краун-соединения 54-56 после фотоиндуцированного отщепления CN^- практически полностью теряют свою способность связывать катионы щелочных металлов, что объясняется электростатическим отталкиванием между катионом металла и трифенилметильным катионом.

ДРУГИЕ ФОТОХРОМНЫЕ КРАУН-СОЕДИНЕНИЯ

Российские ученые синтезировали ряд фотохромных краун-соединений, подвергающихся фотоиндуцированным реакциям перегруппировки. В работе Клименко [125] представлен синтез полифункционального соединения, имеющего в своем состав

ве два краун-эфирных фрагмента и два фрагмента фотохромного 1-арилокси-9,10-антрахинона. Установлено, что оба антрахиноновых хромофора легко вступают в фотоиндуцированную реакцию арилтропной перегруппировки. Реакция полностью обратима фотохимически. Комплексообразование в этой системе пока не изучено.

Фотохромизм краун-соединений 57a-c [126, 127], синтезированных в НИИ физической и органической химии (Ростов-на-Дону), основан на реакции ацилотропной перегруппировки. При облучении синим светом соединения 57a-c легко подвергаются геометрической фотоизомеризации, за которой следует быстрая термическая реакция переноса ацильной группы. Квантовые выходы реакции, приводящей к *O*-ацильным изомерам 58a-c, находятся в диапазоне 0.35–0.48 (ацетонитрил). 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. Однако при комплексообразовании *O*-ацильных изомеров с катионами щелочноземельных металлов происходят гипсохромные изменения, наиболее заметные в случае **58c**. Предполагается, что в этом случае образуется координационная связь между катионом металла, находящимся в полости краун-эфирного фрагмента, и гетероциклическим остатком R [127]. Недавно были опубликованы аналогичные фотохромные соединения, содержащие фрагмент 18-краун-6-эфира [128]. К сожалению, в цитируемых работах отсутствуют сравнительные данные по константам устойчивости комплексов для *N*- и *O*-ацильных изомеров, поэтому возможность использования систем этого типа в качестве фотоуправляемых рецепторов остается под вопросом.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В данном обзоре на примере краун-соединений мы обсудили физико-химические основы дизайна молекул и супрамолекулярных систем, которые могут действовать как оптические сенсоры или фотоуправляемые рецепторы по отношению к катионам металлов и аммония. Значительный вклад в разработку принципов дизайна таких систем внесли российские ученые. 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). Некоторые сложности могут возникать с прогнозированием ионной селективности таких систем, т.к. она сильно зависит не только от строения ионофорного фрагмента, но и от строения хромофора. В области люминесцентных сенсоров основной является идея «включения» люминесценции при связывании субстрата за счет подавления внутримолекулярных процессов, отвечающих за тушение люминесценции. Наибольшие эффекты достигаются при использовании систем с фотоиндуцированным переносом электрона или электронно-сопряженных систем с внутренним переносом заряда при электронном возбуждении. Преимуществом последних является то, что они могут одновременно действовать как люминесцентные и колориметрические сенсоры. С другой стороны, механизмы самогашения люминесценции в таких системах не всегда очевидны, что осложняет их целенаправленный дизайн.

Значительные успехи достигнуты в области дизайна фотоуправляемых рецепторов на основе краун-эфиров. Предложены различные способы фотоиндуцированного изменения рецепторных свойств, такие как модификация краун-эфирной полости, изменение взаимного пространственного расположения двух ионофорных групп, образование катионной формы краун-соединения в результате реакции фотодиссоциации. Для управления ионофорной функцией было использовано несколько видов фотохромных реакций. Следует, однако, отметить, что многие исследования в этой области выполнены

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 на основе лишь косвенных данных, т.е. без измерения основных количественных характеристик фотоуправляемых рецепторов, 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 российскими учеными в ходе всестороннего количественного исследования фотохромных краун-соединений на основе стироловых красителей и бензохромонов.

Проблемой прикладного характера, которая относится к большинству 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 лигандных групп. Малоизученными в настоящее время остаются проблемы, связанные с иммобилизацией оптических молекулярных сенсоров и фотоуправляемых рецепторов в различных материалах. Для широкого практического применения обсуждаемых систем необходим значительный прогресс в решении проблем прикладного характера.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Pedersen C.J. // J. Am. Chem. Soc. 1967. V. 89. № 10. P. 2495.
2. Pedersen C.J. // Nobel lectures in chemistry 1981-1990 / Ed. Malmström B.G. Singapore: World Scientific Publishing Co., 1993. P. 495.
3. Cram D.J. // Nobel lectures in chemistry 1981-1990 / Ed. Malmström B.G. Singapore: World Scientific Publishing Co., 1993. P. 420.
4. Lehn J.-M. // Nobel lectures in chemistry 1981-1990 / Ed. Malmström B.G. Singapore: World Scientific Publishing Co., 1993. P. 444.
5. Lehn J.-M. Supramolecular chemistry. Concepts and perspectives. Weinheim: VCH, 1995.
6. Химия комплексов «гость-хозяин». Синтез, структуры и применения: пер. с англ. / Под ред. Фегтле Ф., Вебера Э. М.: Мир, 1988.
7. Gokel G.W., Leevy W.M., Weber M.E. // Chem. Rev. 2004. V. 104. № 5. P. 2723.
8. De Silva A.P., Gunaratne H.Q.N., Gunnlaugsson T., Huxley A.J.M., McCoy C.P., Rademacher J.T., Rice T.E. // Chem. Rev. 1997. V. 97. № 5. P. 1515.

9. Alfimov M.V., Gromov S.P. Fluorescence properties of crown-containing molecules // *Applied fluorescence in chemistry, biology, and medicine* / Ed. Rettig W., Strehmel B., Schrader S., Seifert H. Berlin: Springer, 1999. P. 161.
10. Брень В.А. // *Успехи химии*. 2001. Т. 70. № 12. С. 1153.
11. Alfimov M.V., Fedorova O.A., Gromov S.P. // *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 2003. V. 158. № 2/3. P. 183.
12. Fedorova O.A., Ushakov E.N., Fedorov Y.V., Strokach Y.P., Gromov S.P. Macrocyclic systems with photoswitchable functions // *Macrocyclic chemistry: Current trends and future perspectives* / Ed. Gloe K. Berlin: Springer, 2005. P. 235.
13. Kimura K., Sakamoto H., Nakamura M. // *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 2003. V. 76. № 2. P. 225.
14. Balzani V. // *Photochem. Photobiol. Sci.* 2003. V. 2. № 5. P. 459.
15. Алфимов М.В. // *Изв. РАН. Сер. хим.* 2004. № 7. С. 1303.
16. Takagi M., Nakamura H., Ueno K. // *Anal. Lett.* 1977. V. 10. № 13. P. 1115.
17. Dix J.P., Vögtle F. // *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* 1978. V. 17. № 11. P. 857.
18. Löhr H.-G., Vögtle F. // *Chem. Ber.* 1985. V. 118. № 3. P. 905.
19. Löhr H.-G., Vögtle F. // *Acc. Chem. Res.* 1985. V. 18. № 3. P. 65.
20. Громов С.П., Фомина А.В., Ушаков Е.Н., Леднев И.К., Алфимов М.В. // *Докл. АН СССР*. 1990. Т. 314. № 5. С. 1135.
21. Громов С.П., Федорова О.А., Алфимов М.В., Ткачев В.В., Атовмян Л.О. // *Докл. АН СССР*. 1991. Т. 319. № 5. С. 1141.
22. Громов С.П., Фомина А.В., Чудинова Г.К., Барачевский В.А., Алфимов М.В. // *Докл. АН СССР*. 1991. Т. 321. № 4. С. 739.
23. Ткачев В.В., Атовмян Л.О., Громов С.П., Федорова О.А., Алфимов М.В. // *Журн. структур. химии*. 1992. Т. 33. № 4. С. 126.
24. Громов С.П., Федорова О.А., Фомина М.В., Алфимов М.В. // *Патент 2012574 РФ*. 1994. Бюл. № 9.
25. Громов С.П., Федорова О.А., Алфимов М.В., Дружинин С.И., Русалов М.В., Ужинов Б.М. // *Изв. РАН. Сер. хим.* 1995. № 10. С. 2003.
26. Громов С.П., Голосов А.А., Федорова О.А., Левин Д.Э., Алфимов М.В. // *Изв. АН, Сер. хим.* 1995. № 1. С. 129.
27. Дружинин С.И., Русалов М.В., Ужинов Б.М., Алфимов М.В., Громов С.П., Федорова О.А. // *Журн. прикл. спектроскопии*. 1995. № 3. С. 69.
28. Druzhinin S.I., Rusalov M.V., Uzhinov B.M., Alfimov M.V., Gromov S.P., Fedorova O.A. // *Proc. Indian Acad. Sci. (Chem. Sci.)*. 1995. V. 107. № 6. P. 721.
29. Крюков Е.Ю., Феофанов А.В., Олейников В.А., Верещетин В.П., Зайцев С.Ю., Громов С.П., Федорова О.А., Маскевич С.А., Кивач Л.Н., Зубов В.П., Набиев И.Р., Алфимов М.В. // *Изв. РАН, Сер. хим.* 1996. № 10. С. 2490.
30. Громов С.П., Левин Д.Э., Буруштейн К.Я., Красновский В.А., Дмитриева С.Н., Голосов А.А., Алфимов М.В. // *Изв. АН, Сер. хим.* 1997. № 5. С. 999.
31. Ушаков Е.Н., Громов С.П., Федорова О.А., Алфимов М.В. // *Изв. АН, Сер. хим.* 1997. № 3. С. 484.
32. Насимова И.Р., Ушаков Е.Н., Махаева Е.Е., Федорова О.А., Громов С.П., Алфимов М.В., Хохлов А.Р. // *Высокомолек. соед. А*. 2002. Т. 44. № 12. С. 2171.
33. Громов С.П., Федорова О.А., Ведерников А.И., Федоров Ю.В., Алфимов М.В. // *Изв. АН, Сер. хим.* 1997. № 5. С. 1007.
34. Zaitsev S.Yu., Gromov S.P., Fedorova O.A., Baryshnikova E.A., Vereschetin V.P., Zeiss W., Huesmann H., Alfimov M.V., Möbius D. // *Colloids & Surfaces*. 1998. V. 131. P. 325.
35. Fedorova O.A., Fedorov Y.V., Vedernikov A.I., Gromov S.P., Yescheulova O.V., Alfimov M.V., Woerner M., Bossmann S., Braun A., Saltiel J. // *J. Phys. Chem.* 2002. V. 106. № 25. P. 6213.
36. Громов С.П., Сергеев С.А., Дружинин С.И., Русалов М.В., Ужинов Б.М., Кузьмина Л.Г., Чураков А.В., Ховард Дж.А.К., Алфимов М.В. // *Изв. АН, Сер. хим.* 1999. № 3. С. 530.
37. Druzhinin S.I., Rusalov M.V., Uzhinov B.M., Gromov S.P., Sergeev S.A., Alfimov M.V. // *J. Fluorescence* 1999. V. 9. № 1. P. 33.
38. Gromov S.P., Vedernikov A.I., Ushakov E.N., Kuz'mina L.G., Feofanov A.V., Avakyan V.G., Churakov A.V., Alaverdyan Y.S., Malysheva E.V., Alfimov M.V., Howard J.A.K., Eliasson B., Edlund U.G. // *Helv. Chim. Acta*. 2002. V. 85. № 1. P. 60.
39. Sergeeva T.I., Zaitsev S.Yu., Tsarkova M.S., Gromov S.P., Vedernikov A.I., Kapichnikova M.S., Alfimov M.V., Druzhinina T.S., Möbius D. // *J. Colloid and Interface Sci.* 2003. V. 265. P. 77.
40. Ушаков Е.Н., Громов С.П., Кузьмина Л.Г., Ведерников А.И., Авакян В.Г., Ховард Дж.А.К., Алфимов М.В. // *Изв. АН, Сер. хим.* 2004. № 7. С. 1491.
41. Zaitsev S.Yu., Sergeeva T.I., Möbius D., Vedernikov A.I., Kapichnikova M.S., Gromov S.P., Alfimov M.V. // *Mendelev Comm.* 2004. V. 14. № 5. P. 199.
42. Ушаков Е.Н., Кузьмина Л.Г., Ведерников А.И., Капичникова М.С., Ховард Дж.А.К., Вёрнер М., Браун А.М., Алфимов М.В., Громов С.П. // *Изв. АН, Сер. хим.* 2006. № 1. С. 90.
43. Громов С.П., Зайцев С.Ю., Ведерников А.И., Ушаков Е.Н., Царькова М.С., Тульская Е.В., Коршикова А.В., Алфимов М.В. // *Патент 2292368 РФ*. 2007. Бюл. № 3.
44. Ushakov E.N., Gromov S.P., Fedorova O.A., Pershina Y.V., Alfimov M.V., Barigelletti F., Flamigni L., Balzani V. // *J. Phys. Chem. A*. 1999. V. 103. № 50. P. 11188.
45. Gromov S.P., Fedorova O.A., Ushakov E.N., Buevich A.V., Baskin I.I., Pershina Y.V., Eliasson B., Edlund U., Alfimov M.V. // *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*. 1999. № 7. P. 1323.
46. Ведерников А.И., Ушаков Е.Н., Лобова Н.А., Киселев А.А., Алфимов М.В., Громов С.П. // *Изв. АН, Сер. хим.* 2005. № 3. С. 656.
47. Vedernikov A.I., Lobova N.A., Ushakov E.N., Alfimov M.V., Gromov S.P. // *Mendelev Comm.* 2005. V. 15. № 5. P. 173.
48. Ушаков Е.Н. Самосборка и фотохимия супрамолекулярных систем на основе краунсодержащих непредельных соединений / Автореф. дис. докт. хим. наук. ИПХФ РАН. Черноголовка, 2006.
49. Alfimov M.V., Churakov A.V., Fedorov Y.V., Fedorova O.A., Gromov S.P., Hester R.E., Howard J.A.K., Kuz'mina L.G., Lednev I.K., Moore J.N. // *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*. 1997. № 11. P. 2249.
50. Gromov S.P., Dmitrieva S.N., Vedernikov A.I., Kuz'mina L.G., Churakov A.V., Strelencov Y.A., Howard J.A.K. // *Eur. J. Org. Chem.* 2003. № 16. P. 3189.
51. Авакян В.Г., Громов С.П., Ведерников А.И., Дмитриева С.Н., Алфимов М.В. // *Изв. АН, Сер. хим.* 2004. № 1. С. 25.
52. Рябухин А.Г. // *Изв. Челябинского науч. центра*. 2000. № 4. С. 74.
53. Arnaud-Neu F., Delgado R., Chaves S. // *Pure Appl. Chem.* 2003. V. 75. № 1. P. 71.
54. Lednev I.K., Hester R.E., Moore J.N. // *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* 1997. V. 93. № 8. P. 1551.
55. Фрейдзон А.Я., Багатурьянц А.А., Громов С.П., Алфимов М.В. // *Изв. АН, Сер. хим.* 2005. № 9. С. 1981.
56. Takagi M. Complexation by Chromoionophores // *Cation Binding by Macrocycles* / Ed. Inoue Y., Gokel G.W. N.Y.: Marcel Dekker, 1990. P. 465.
57. Nakamura H., Takagi M., Ueno K. // *Talanta*. 1979. V. 26. № 10. P. 921.
58. Katayama Y., Fukuda R., Iwasaki T., Nita K., Takagi M. // *Anal. Chim. Acta*. 1988. V. 204. P. 113.
59. Hayashita T., Takagi M. // *Comprehensive Supramolecular Chemistry. Volume 1. Molecular recognition: receptors for cationic guests* / Ed. Gokel G.W. Oxford: Pergamon, 1996. Chapter 17. P. 635.
60. Nakashima K., Nakatsuji S., Akiyama S., Kaneda T., Misumi S. // *Chem. Lett.* 1982. № 11. P. 1781.
61. Органические фотохромы / Под ред. Ельцова А.В. Л.: Химия, 1982.
62. Inoue M., Ueno M., Tsuchiya K., Nakayama N., Konishi T., Kitao T. // *J. Org. Chem.* 1992. V. 57. № 20. P. 5377.
63. Kimura K., Yamashita T., Yokoyama M. // *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2*. 1992. № 4. P. 613.
64. Fedorova O.A., Gromov S.P., Pershina Y.V., Sergeev S.S., Strokach Y.P., Barachevsky V.A., Alfimov M.V., Pèpe G., Samat A., Guglielmetti R. // *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*. 2000. № 3. P. 563.
65. Строчак Ю.П., Федорова О.А., Громов С.П., Кошкин А.В., Валова Т.М., Барачевский В.А., Алфимов М.В., Локшин В.А., Самат А., Гуллиелметти Р. // *Изв. АН, Сер. хим.* 2002. № 1. С. 56.
66. Брень В.А., Дубоносос А.Д., Макарова Н.И., Минкин В.И., Попова Л.Л., Рыбалкин В.П., Шепеленко Е.Н., Цуканов А.В. // *Журн. орг. химии*. 2001. Т. 38. № 1. С. 145.
67. Минкин В.И., Грибанова Т.Н., Дубоносос А.Д., Брень В.А., Миняев Р.М., Шепеленко Е.Н., Цуканов А.В. // *Рос. хим. ж.* 2004. Т. 48. № 1. С. 30.
68. Цуканов А.В. Синтез и исследование краунсодержащих оптических хемосенсоров на катионы щелочных и щелочноземельных металлов / Автореф. дис. канд. хим. наук. НИИ физической и органической химии. Ростов-на-Дону, 2007.
69. Цивадзе А.Ю. // *Успехи химии*. 2004. Т. 73. № 1. С. 6.
70. Дворкин В.И., Горбунова Ю.Г., Жиллов В.И., Ситникова Г.Ю., Цивадзе А.Ю. // *Журн. аналит. химии*. 2002. Т. 57. № 6. С. 661.
71. Klimentko L.S., Kusov S.Z., Vlasov V.M. // *Mendelev Comm.* 2002. № 3. P. 102.
72. Бурлов А.С., Цуканов А.В., Бородкин Г.С., Ревинский Ю.В., Дубоносос А.Д., Брень В.А., Гарновский А.Д., Цивадзе А.Ю., Минкин В.И. // *Журн. общ. хим.* 2006. Т. 76. № 6. С. 1037.
73. De Silva A.P., De Silva S.A. // *J. Chem. Soc., Chem. Comm.* 1986. № 23. P. 1709.
74. De Silva A.P., Sandanayake K.R.A.S. // *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* 1990. V. 29. № 10. P. 1173.
75. Rusalov M.V., Druzhinin S.I., Uzhinov B.M. // *J. Fluorescence*. 2004. V. 14. № 2. P. 193.
76. Farruggia G., Iotti S., Prodi L., Montalti M., Zaccaroni N., Savage P.B., Trapani V., Sale P., Wolf F.I. // *J. Am. Chem. Soc.* 2006. V. 128. № 1. P. 344.
77. Konopelski J.P., Kotzyba-Hibert F., Lehn J.-M., Desvergne J.-P., Fages F., Castellan A., Bouas-Laurent H. // *J. Chem. Soc., Chem. Comm.* 1985. № 7. P. 433.

78. Létard J.F., Delmond S., Lapouyade R., Braun D., Rettig W., Kreissler M. // *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*. 1995. V. 114. № 11/12. P. 517.
79. Jonker S.A., Van Dijk S.I., Goubitz K., Reiss C.A., Schuddeboom W., Verhoeven J.W. // *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 1990. V. 183. № 1. P. 273.
80. Martin V.V., Rothe A., Gee K.R. // *Bioorg. Med. Chem. Lett.* 2005. V. 15. № 7. P. 1851.
81. Rurack K., Rettig W., Resch-Genger U. // *Chem. Commun.* 2000. № 5. P. 407.
82. De Silva A.P., Gunaratne H.Q.N., Rice T.E., Stewart S. // *Chem. Commun.* 1997. № 19. P. 1891.
83. MacQueen D.B., Schanze K.S. // *J. Am. Chem. Soc.* 1991. V. 113. № 16. P. 6108.
84. Tang W.-S., Lu X.-X., Wong K.M.-C., Yam V.W.-W. // *J. Mater. Chem.* 2005. V. 15. № 27/28. P. 2714.
85. Rurack K., Resch-Genger U. // *Chem. Soc. Rev.* 2002. V. 31. № 2. P. 116.
86. Gromov S.P., Ushakov E.N., Vedernikov A.I., Lobova N.A., Alfimov M.V., Strelenko Y.A., Whitesell J.K., Fox M.A. // *Org. Lett.* 1999. V. 1. № 11. P. 1697.
87. Ushakov E.N., Gromov S.P., Vedernikov A.I., Malysheva E.V., Botsmanova A.A., Alfimov M.V., Eliasson B., Edlund U.G., Whitesell J.K., Fox M.A. // *J. Phys. Chem. A*. 2002. V. 106. № 10. P. 2020.
88. Gromov S.P., Vedernikov A.I., Ushakov E.N., Lobova N.A., Botsmanova A.A., Basok S.S., Kuz'mina L.G., Churakov A.V., Strelenko Y.A., Alfimov M.V., Ivanov E.I., Howard J.A.K., Johnels D., Edlund U.G. // *New J. Chem.* 2005. V. 29. № 7. P. 881.
89. Vedernikov A.I., Kuz'mina L.G., Lobova N.A., Ushakov E.N., Howard J.A.K., Alfimov M.V., Gromov S.P. // *Mendeleev Commun.* 2007. V. 17. № 3. P. 151.
90. Ushakov E.N., Nadochenko V.A., Gromov S.P., Vedernikov A.I., Lobova N.A., Alfimov M.V., Gostev F.E., Petrukhin A.N., Sarkisov O.M. // *Chem. Phys.* 2004. V. 298. № 1/3. P. 251.
91. Shinkai S., Nakaji T., Nishida Y., Ogawa T., Manabe O. // *J. Am. Chem. Soc.* 1980. V. 102. № 18. P. 5860.
92. Shinkai S., Miyazaki K., Manabe O. // *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1*. 1987. № 2. P. 449.
93. Irie M., Kato M. // *J. Am. Chem. Soc.* 1985. V. 107. № 4. P. 1024.
94. Shinkai S., Honda Y., Minami T., Ueda K., Manabe O. // *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 1983. V. 56. № 6. P. 1700.
95. Shinkai S., Minami T., Kusano Y., Manabe O. // *J. Am. Chem. Soc.* 1982. V. 104. № 7. P. 1967.
96. Громов С.П., Федорова О.А., Ушаков Е.Н., Станиславский О.Б., Леднев И.К., Алфимов М.В. // *Докл. АН СССР*. 1991. Т. 317. № 5. С. 1134.
97. Громов С.П., Федорова О.А., Ушаков Е.Н., Станиславский О.Б., Алфимов М.В. // *Докл. АН СССР*. 1991. Т. 321. № 1. С. 104.
98. Alfimov M.V., Gromov S.P., Lednev I.K. // *Chem. Phys. Lett.* 1991. V. 185. № 5/6. P. 455.
99. Ушаков Е.Н., Станиславский О.Б., Громов С.П., Федорова О.А., Алфимов М.В. // *Докл. АН*. 1992. Т. 323. № 4. С. 702.
100. Станиславский О.Б., Ушаков Е.Н., Громов С.П., Федорова О.А., Алфимов М.В. // *Изв. РАН, Сер. хим.* 1996. № 3. С. 605.
101. Barzykin A.V., Fox M.A., Ushakov E.N., Stanislavsky O.B., Gromov S.P., Fedorova O.A., Alfimov M.V. // *J. Am. Chem. Soc.* 1992. V. 114. № 16. P. 6381.
102. Громов С.П., Федорова О.А., Ушаков Е.Н., Баскин И.И., Линдeman А.В., Малышева Е.В., Балашова Т.А., Арсеньев А.С., Алфимов М.В. // *Изв. АН, Сер. хим.* 1998. № 1. С. 99.
103. Ushakov E.N., Gromov S.P., Buevich A.V., Baskin I.I., Fedorova O.A., Vedernikov A.I., Alfimov M.V., Eliasson B., Edlund U. // *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*. 1999. № 3. P. 601.
104. Алфимов М.В., Громов С.П., Станиславский О.Б., Ушаков Е.Н., Федорова О.А. // *Изв. АН, Сер. хим.* 1993. № 8. С. 1449.
105. Громов С.П., Ушаков Е.Н., Федорова О.А., Бувич А.В., Алфимов М.В. // *Изв. АН, Сер. хим.* 1996. № 3. С. 693.
106. Громов С.П., Федорова О.А., Ушаков Е.Н., Бувич А.В., Алфимов М.В. // *Изв. АН, Сер. хим.* 1995. № 11. С. 2225.
107. Gromov S.P., Ushakov E.N., Fedorova O.A., Baskin I.I., Buevich A.V., Andryukhina E.N., Alfimov M.V., Johnels D., Edlund U.G., Whitesell J.K., Fox M.A. // *J. Org. Chem.* 2003. V. 68. № 16. P. 6115.
108. Алфимов М.В., Ведерников А.И., Громов С.П., Федоров Ю.В., Федорова О.А. // *Изв. АН, Сер. хим.* 1997. № 12. С. 2213.
109. Alfimov M.V., Gromov S.P., Fedorov Yu.V., Fedorova O.A., Vedernikov A.I., Churakov A.V., Kuz'mina L.G., Howard J.A.K., Bossmann S., Braun A., Wörner M., Sears D.F., Saltiel J. // *J. Am. Chem. Soc.* 1999. V. 121. № 21. P. 4992.
110. Громов С.П., Ушаков Е.Н., Федорова О.А., Солдатенкова В.А., Алфимов М.В. // *Изв. АН, Сер. хим.* 1997. № 6. 1192.
111. Shinkai S., Ishihara M., Ueda K., Manabe O. // *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2*. 1985. № 4. P. 511.
112. Desvergne J.-P., Bouas-Laurent H. // *J. Chem. Soc. Chem. Comm.* 1978. № 9. P. 403.
113. Tucker J.H.R., Bouas-Laurent H., Marsau P., Riley S.W., Desvergne J.-P. // *Chem. Commun.* 1997. № 13. P. 1165.
114. Nakamura M., Takahashi K., Fujioka T., Kado S., Sakamoto H., Kimura K. // *J. Am. Soc. Mass Spectrom.* 2003. V. 14. № 10. P. 1110.
115. Stauffer M.T., Knowles D.B., Brennan C., Funderburk L., Lin F.-T., Weber S.G. // *Chem. Commun.* 1997. № 3. P. 287.
116. Ushakov E.N., Nazarov V.B., Fedorova O.A., Gromov S.P., Chebun'kova A.V., Alfimov M.V., Barigelletti F. // *J. Phys. Org. Chem.* 2003. V. 16. № 5. P. 306.
117. Федорова О.А., Строкач Ю.П., Чебунькова А.В., Валова Т.М., Громов С.П., Алфимов М.В., Локшин В., Сама А. // *Изв. АН, Сер. хим.* 2006. № 2. С. 280.
118. Fedorova O.A., Maurel F., Ushakov E.N., Nazarov V.B., Gromov S.P., Chebunkova A.V., Feofanov A.V., Alaverdian I.S., Alfimov M.V., Barigelletti F. // *New J. Chem.* 2003. V. 27. № 12. P. 1720.
119. Ушаков Е.Н., Армароли Н., Назаров В.Б., Федорова О.А., Громов С.П. // IX Международная конференция «Проблемы сольватации и комплексообразования в растворах»: тезисы докл. Плес, 2004. С. 43.
120. Hanazawa M., Sumiya R., Horikawa Y., Irie M. // *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 1992. № 3. P. 206.
121. Takeshita M., Irie M. // *J. Org. Chem.* 1998. V. 63. № 19. P. 6643.
122. Malval J.-P., Gosse I., Morand J.-P., Lapouyade R. // *J. Am. Chem. Soc.* 2002. V. 124. № 6. P. 904.
123. Kimura K., Mizutani R., Yokoyama M., Arakawa R., Matsubayashi G., Okamoto M., Doe H. // *J. Am. Chem. Soc.* 1997. V. 119. № 8. P. 2062.
124. Kimura K., Mizutani R., Yokoyama R., Arakawa R., Sakurai Y. // *J. Am. Chem. Soc.* 2000. V. 122. № 23. P. 5448.
125. Клименко Л.С., Кусов С.З., Власов В.М. // *Журн. орг. химии*. 2006. Т. 42. № 11. С. 1702.
126. Dubonosov A.D., Minkin V.I., Bren V.A., Popova L.L., Rybalkin V.P., Shepelenko E.N., Tkalina N.N., Tsukanov A.V. // *Arkivoc*. 2003. № 13. P. 12.
127. Bren V.A., Dubonosov A.D., Minkin V.I., Gribanova T.N., Rybalkin V.P., Shepelenko E.N., Tsukanov A.V., Borisenko R.N. // *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 2005. V. 431. P. 417.
128. Bren V.A., Dubonosov A.D., Minkin V.I., Tsukanov A.V., Gribanova T.N., Shepelenko E.N., Revinsky Y.V., Rybalkin V.P. // *J. Phys. Org. Chem.* 2007. В печати.