

## КООРДИНАЦИОННЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

УДК 547.74/.75+543.422.3+543.482.6+544.164

### ХИМИЯ И НАПРАВЛЕНИЯ ПРАКТИЧЕСКОГО ПРИМЕНЕНИЯ ДИПИРРОМЕТЕНОВЫХ ЛИГАНДОВ, СОЛЕЙ И КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ КАК ОПТИЧЕСКИХ СЕНСОРОВ АНАЛИТОВ РАЗЛИЧНОЙ ПРИРОДЫ (ОБЗОР)

© 2022 г. Е. В. Антипа<sup>а</sup>, М. Б. Березин<sup>а</sup>, А. И. Вьюгин<sup>а</sup>, Г. Б. Гусева<sup>а</sup>, Н. А. Бумагина<sup>а, \*</sup>,  
Л. А. Антипа<sup>а</sup>, А. А. Ксенофонтов<sup>а</sup>, Е. Н. Нуранеева<sup>а, б</sup>, А. А. Калягин<sup>а</sup>, П. С. Бочаров<sup>а, б</sup>,  
М. М. Луканов<sup>а, б</sup>, З. С. Красовская<sup>а, б</sup>, В. А. Калинин<sup>а, б</sup>, С. А. Догадаева<sup>а, б</sup>

<sup>а</sup>Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН, ул. Академическая, 1, Иваново, 153045 Россия

<sup>б</sup>Ивановский государственный химико-технологический университет,

Шереметевский пр-т, 7, Иваново, 153000 Россия

\*e-mail: nad@isc-ras.ru

Поступила в редакцию 03.09.2021 г.

После доработки 18.10.2021 г.

Принята к публикации 21.10.2021 г.

Дано краткое описание результатов, полученных за последние два десятилетия сотрудниками ИХР РАН, и будущих перспективных разработок в области физической, неорганической и супрамолекулярной химии дипиррометеновых красителей и люминофоров. Основное внимание уделено описанию спектральных и других практически значимых характеристик дипиррометеновых лигандов, солей и устойчивых координационных соединений, обеспечивающих им свойства хромофорных и флуоресцентных хемосенсоров для обнаружения аналитов различной природы.

**Ключевые слова:** тетрапирролы с открытой цепью, хелаты цинка(II) и бора(III), люминофоры, флуоресцентное обнаружение, чувствительность

DOI: 10.31857/S0044457X22030035

#### ВВЕДЕНИЕ

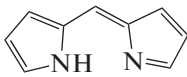
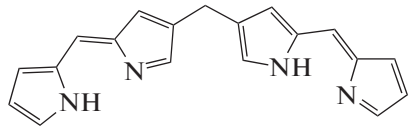
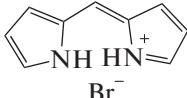
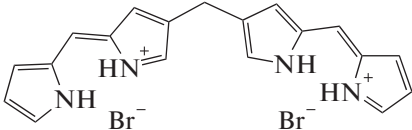
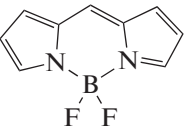
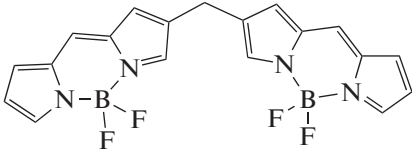
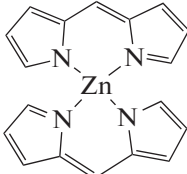
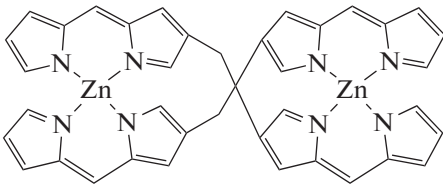
Фундаментальная база химии олигопиррольных соединений была заложена в первой половине XX в. основателем Мюнхенской школы синтетиков Хансом Фишером. Важнейшим достижением этой школы стало получение и изучение свойств порфина, пигментов крови — гема (1929 г.), желчи — билирубина (1931 г.), растений — хлорофиллов и фитохромов (1940 г.). В последующие десятилетия наряду с большими достижениями в химии порфиринов и желчных пигментов начинает формироваться направление химии дипиррометенов и других открытоцепных олигопиррольных соединений, построенных из двух и более дипиррометеновых доменов. Отмеченные еще Хансом Фишером интересные хромофорные и координационные свойства дипиррометенов на протяжении долгого времени оставались неизученными, а синтезированные дипиррометены, биладиены и биатриены находили применение преимущественно в качестве прекурсоров в матричном синтезе макроциклических структур. Повышенный интерес ученых к этой группе соединений возник после опубликования Хансом Фальком в 1989 г. монографии, в которой впервые были обобщены пер-

спективные результаты исследований в области химии олигопиррольных пигментов [1].

Сформированные за прошедшие 30 лет фундаментальные представления об особенностях физико-химических свойств лигандов, солей и координационных соединений дипиррометеновых красителей стали базой для развития наиболее актуального современного направления практического применения олигопиррольных красителей и люминофоров в качестве сенсоров, маркеров, агентов фотодинамической терапии и др.

Амфотерность, обусловленная протонодонорным ( $>NH$ ) и электронодонорным ( $\geq N$ ) центрами, позволяет дипиррометеновому лиганду образовывать соли с кислотами и координационные соединения. Протяженная ароматическая система обеспечивает интенсивное поглощение в видимой области спектра лигандам, солям и координационным соединениям дипиррометенов. Высокая характеристичность электронных спектров поглощения (ЭСП) лигандов, солей и комплексов дипиррометенов, интенсивная флуоресценция и высокая устойчивость ряда координационных соединений обеспечивают условия для применения

**Таблица 1.** Лиганды, бромистоводородные соли и комплексы с В(III) и Zn(II) дипиррометенов и 3,3'-бис(дипиррометенов)

| Дипиррометены и их комплексы с В(III) и Zn(II)                                                                      | Бис(дипиррометены) и их комплексы с В(III) и Zn(II)                                                                            |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| <br>HL                             | <br>H <sub>2</sub> L                         |
| <br>HL · HBr                       | <br>H <sub>2</sub> L · 2HBr                  |
| <br>Дипиррометенат В(III) – BODIPY | <br>Бис(дипиррометенат) В(III) – бис(BODIPY) |
| <br>[ZnL <sub>2</sub> ]          | <br>[Zn <sub>2</sub> L <sub>2</sub> ]      |

различных химических форм дипиррометенов в сенсорике.

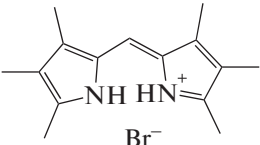
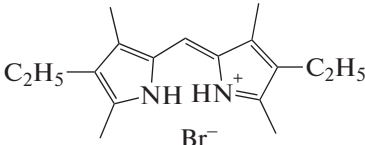
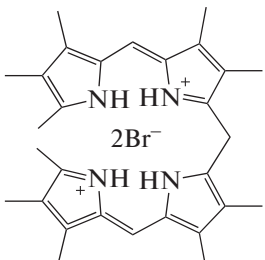
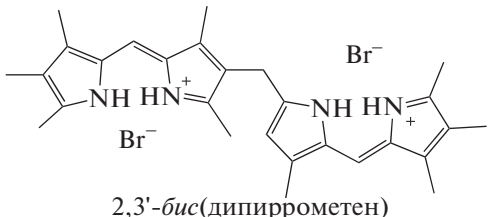
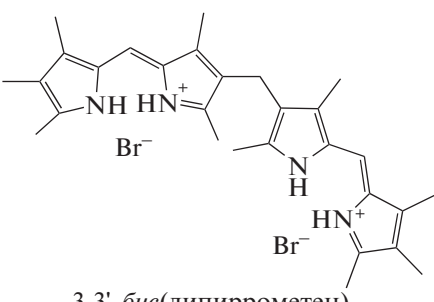
К настоящему времени известны комплексы открытоцепных *моно-* и *бис*(дипиррометенов) со многими *s*-, *p*-, *d*-элементами и лантанидами. В зависимости от природы и заряда иона-комплексобразователя, строения лиганда продуктами реакций комплексообразования дипиррометенов или *бис*(дипиррометенов) могут быть моно-, би- или полиядерные, гомо- или гетеролигандные хелаты с различной трехмерной структурой, в том числе двойной и тройной спирали и др.

Синтез открытоцепных *моно-*, *бис*(дипиррометенов) и их комплексов относительно прост и менее трудоемок [1–11] по сравнению с методиками получения макроциклических олигопиррольных красителей. Алкил-, галогензамещенные *моно-* и *бис*(дипиррометены) получают в виде солей с бромистоводородной или другими минеральными кислотами [2, 3], в составе которых хромофоры наибо-

лее стабильны по сравнению с арилзамещенными аналогами, устойчивыми в молекулярной форме [4]. Синтез дипиррометенатов осуществляют в одну стадию реакцией олигопиррола с соответствующей солью или эфиром трифторида бора(III) в соответствующем органическом растворителе с высоким (до 97%) выходом [6–11].

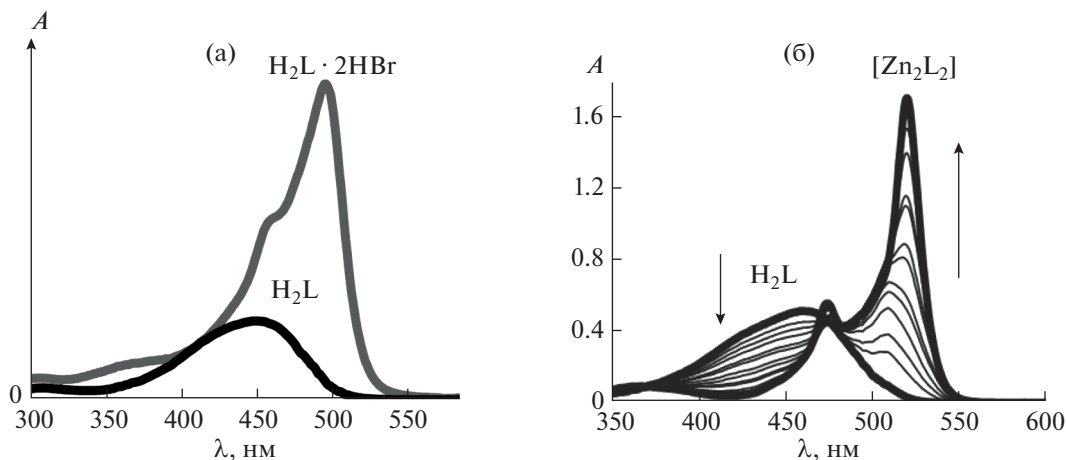
Среди известных к настоящему времени олигопиррольных координационных соединений наиболее устойчивыми, фото- и термостабильными оказались комплексы бора(III), кобальта(II), никеля(II), меди(II), цинка(II), кадмия(II) и ртути(II). Сочетание этих характеристик с интенсивными хромоформными и люминесцентными свойствами придает наибольшую практическую значимость, в первую очередь комплексам дипиррометенов и *бис*(дипиррометенов) с В(III), Zn(II), Cd(II) и Hg(II). В области сенсорики лиганды, их соли с минеральными кислотами и хелаты (табл. 1) образуют группу наиболее практически перспек-

**Таблица 2.** Некоторые структуры синтезированных олигопирролов со значениями положений максимумов полос в ЭСП ( $\lambda_{\text{max}}^{\text{полл}}$ ) и коэффициентами экстинкции ( $\lg \epsilon$ ) в растворах органических растворителей

| Дипиррометены                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                        |                                                                                                                                                                                                                                                                                         |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
|  <p><b>1</b></p> <p><math>\text{Br}^-</math></p> <p><math>\text{C}_6\text{H}_6</math>: 484 (4.66); 364 (3.41)<br/> <math>\text{CHCl}_3</math>: 483 (4.75); 362 (4.02)<br/> <math>\text{PrOH}</math>: 478 (4.61); 361 (3.75)<br/> ДМФА: 435 (4.67)</p>                                                                                                                                         |  <p><b>2</b></p> <p><math>\text{Br}^-</math></p> <p><math>\text{C}_6\text{H}_6</math>: 494; 364<br/> <math>\text{CHCl}_3</math>: 488; 363<br/> <math>\text{PrOH}</math>: 479; 362<br/> ДМФА: 438</p>                                                                                                                                                                                 |  <p><b>3</b></p> <p><math>\text{Br}^-</math></p> <p><math>\text{C}_6\text{H}_6</math>: 498; 368<br/> <math>\text{CHCl}_3</math>: 490; 362<br/> <math>\text{PrOH}</math>: 480; 363<br/> ДМФА: 440</p> |
| Бис(дипиррометены)                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                             |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                        |                                                                                                                                                                                                                                                                                         |
|  <p><b>4</b></p> <p><math>2\text{Br}^-</math></p> <p>2,2'-бис(дипиррометен) – биладиен-а,с</p> <p><math>\text{C}_6\text{H}_6</math>: 485; 366<br/> <math>\text{CHCl}_3</math>: 482; 363<br/> <math>\text{CCl}_4</math>: 484; 370<br/> ДМФА: 438 (4.55)</p>                                                                                                                                    |  <p><b>5</b></p> <p><math>\text{Br}^-</math></p> <p>2,3'-бис(дипиррометен)</p> <p><math>\text{CHCl}_3</math>: 509 (5.23); 462 (4.69); 363 (4.11)<br/> <math>\text{EtOH}</math>: 503 (5.05); 454 (4.73); 364 (4.07)<br/> ДМФА: 505 (4.82); 458 (4.56); 373 (4.01)<br/> (<math>c \sim 1 \times 10^{-4}</math> моль/л)<br/> ДМФА: 426 (<math>c \sim 1 \times 10^{-6}</math> моль/л)</p> |                                                                                                                                                                                                                                                                                         |
|  <p><b>6</b></p> <p><math>\text{Br}^-</math></p> <p>3,3'-бис(дипиррометен)</p> <p><math>\text{C}_6\text{H}_6</math>: 507; 466<sub>пл</sub>; 365<br/> <math>\text{CHCl}_3</math>: 502 (5.43); 461<sub>пл</sub>; 364<br/> ДМФА: 496 (4.87); 456<sub>пл</sub>; 372-375<br/> (<math>c = 1 \times 10^{-4}</math> моль/л)<br/> ДМФА: 456 (4.67) (<math>c \sim 1 \times 10^{-6}</math> моль/л)</p> |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                        |                                                                                                                                                                                                                                                                                         |

тивных дипиррометеновых соединений, чьи сенсорные свойства обеспечиваются яркими спектральными и люминесцентными откликами следующих реакций: протонирования лигандов при взаимодействии с кислотами с образованием солей, депротонирования лигандов при диссоциации солей в присутствии сильных протоноакцепторов, комплексообразования лигандов с ионами ряда металлов с образованием хелатов, супрамолекулярного комплексообразования хелатов с полярными или ароматическими соединениями.

Особенно большой практический потенциал заложен в уникально высокой чувствительности флуоресценции ряда дипиррометеновых хелатов к природе среды, обусловленной дополнительной координацией электронодонорных аналитов во внутренней координационной сфере молекулярного комплекса или супрамолекулярным комплексообразованием с протоно- и электронодонорными ароматическими аналитами за счет кислотно-основных взаимодействий или  $\pi$ - $\pi$ -стекинга.



**Рис. 1.** Изменения в ЭСП при депротонировании соли тетрапиррола  $H_2L \cdot 2HBr$  до молекулярного лиганда  $H_2L$  (а) и комплексообразовании алкилзамещенного 3,3'-бис(дипиррометена)  $H_2L$  с  $Zn(AcO)_2$  в диметилформамиде (ДМФА) (б).

В обзоре дано краткое описание спектральных и других практически значимых характеристик дипиррометеновых лигандов, солей и важнейших координационных соединений, обеспечивающих им свойства хромофорных и флуоресцентных хемосенсоров для обнаружения аналитов различной природы.

*Практически значимые спектральные свойства лигандов, солей и хелатов дипиррометенов и бис(дипиррометенов)*

Лиганды и соли дипиррометенов ( $HL$ ,  $HL \cdot HBr$ ) и бис(дипиррометенов) ( $H_2L$ ,  $H_2L \cdot 2HBr$ ) — высокоактивные хромофоры с интенсивной окраской от ярко-желтого до оранжево-красного цвета (табл. 2). Поглощающая способность дипиррометеновых хромофоров напрямую зависит от степени поляризации сопряженных  $\pi$ -электронных систем их молекул за счет специфических и универсальных контактов, возникающих при обратимом протонировании, комплексообразовании, сольватации. Среди структурных факторов заметное влияние на хромофорные свойства открытоцепных олигопирролов оказывает природа (электронные и стерические эффекты) периферийных заместителей, природа и способ присоединения межпиррольных спейсеров, а также количество дипиррометеновых доменов в олигопиррольной цепи [12–20].

Характерным признаком ЭСП протонированных форм дипиррометенов и бис(дипиррометенов) в составе соответствующих солей  $HL \cdot HBr$  и  $H_2L \cdot 2HBr$  в неполярных, ароматических, протонодонорных и высококонцентрированных электронодонорных средах является наличие высокоинтенсивной полосы  $S_0-S_1$  с максимумом при 478–508 нм ( $\lg \epsilon \sim 3.9-5.5$ ) и плечом в области

458–467 нм и низкоинтенсивной полосы  $S_0-S_2$  с максимумом при 360–380 нм ( $\lg \epsilon \sim 3.4-4.3$ ) [3, 20]. В ЭСП разбавленных растворов ( $\leq 10^{-5}$  моль/л) в электронодонорных средах длинноволновая полоса протонированного хромофора с гипсогипохромным эффектом преобразуется в полосу молекулярной формы лиганда ( $HL$  или  $H_2L$ ) как продукта сольволитической диссоциации соли из-за связывания электронодонорным растворителем протона  $HBr$  (рис. 1а) [3, 20].

Ауксохромный эффект поляризации ароматической системы дипиррометена протоном, рассчитанный как  $\Delta\lambda^{H^+} = \lambda_{\max}^{соли} - \lambda_{\max}^{лиганда}$ , достигает 30–70 нм.

Координация лигандов с двух- и трехзарядными катионами  $s$ -,  $p$ -,  $d$ - или  $f$ -элементов в хелаты сопровождается бато- и гиперхромными эффектами интенсивной  $S_0-S_1$ -полосы поглощения (рис. 1б) [5]. Ауксохромный эффект иона-комплексобразователя ( $\Delta\lambda^{M^{2+}}$ ) достигает 50–96 нм в зависимости от его природы и эффективности координационных взаимодействий [20, 21]. Поэтому большой интерес представляет анализ термодинамики реакций комплексообразования и особенностей координационных взаимодействий металл–лиганд в зависимости от структурных особенностей реагентов.

Анализ термодинамических констант реакций комплексообразования [20, 21] свидетельствует, что наиболее устойчивыми являются металлокомплексы дипиррометенов и бис(дипиррометенов) с  $Zn(II)$ ,  $Co(II)$ ,  $Ni(II)$ ,  $Cd(II)$ ,  $Hg(II)$ ,  $Cu(II)$  состава  $[ML_2]$  и  $[M_2L_2]$  соответственно. Константы устойчивости ( $\lg K^\circ$ ) комплексов  $[ML_2]$  увеличиваются в ряду комплексобразователей  $Ni(II) < Zn(II) < Co(II) < Cu(II)$  от 7.56 до 11.88

**Таблица 3.** Хемосенсорные характеристики красителей различной природы по отношению к катионам  $Zn^{2+}$ 

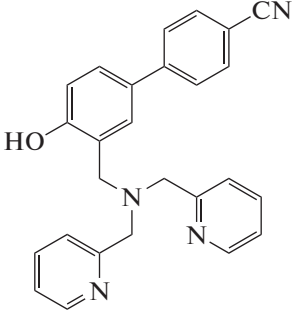
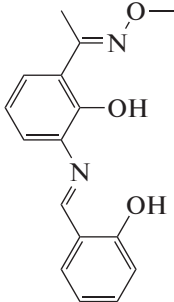
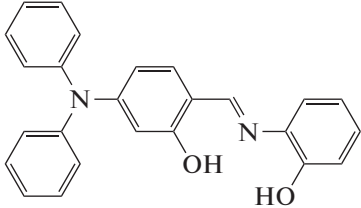
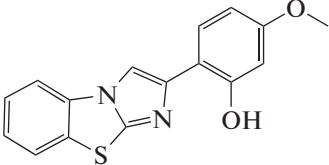
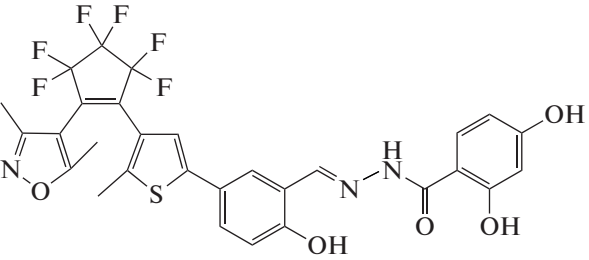
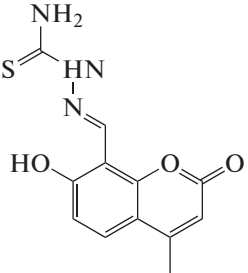
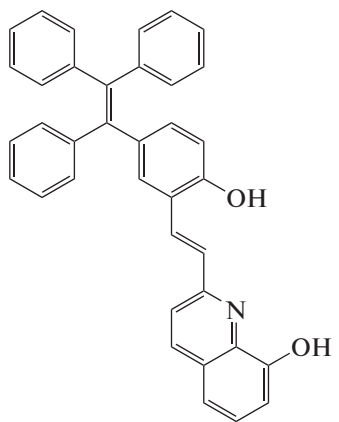
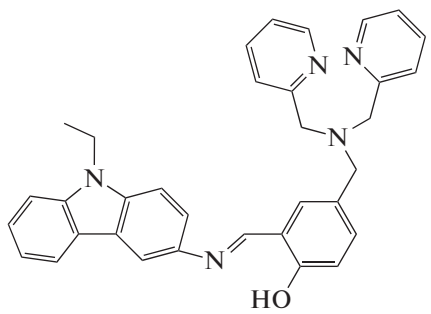
| № | Хемосенсор                                                                          | DL,<br>моль/л         | Флуоресцентный<br>отклик ( $I/I_0$ ) | Ссылка |
|---|-------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|--------------------------------------|--------|
| 1 |    | $0.77 \times 10^{-6}$ | 4                                    | [30]   |
| 2 |    | $1.44 \times 10^{-7}$ | 65                                   | [31]   |
| 3 |   | $3.16 \times 10^{-6}$ | 10                                   | [32]   |
| 4 |  | $0.03 \times 10^{-6}$ | ~2.7                                 | [33]   |
| 5 |  | $1.28 \times 10^{-6}$ | 31                                   | [34]   |
| 6 |  | $6 \times 10^{-7}$    | ~45                                  | [35]   |

Таблица 3. Окончание

| № | Хемосенсор                                                                         | DL,<br>моль/л         | Флуоресцентный<br>отклик ( $I/I_0$ ) | Ссылка |
|---|------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|--------------------------------------|--------|
| 7 |   | $1.64 \times 10^{-7}$ | 17                                   | [36]   |
| 8 |  | $1.3 \times 10^{-7}$  | ~2.4                                 | [37]   |

Примечание. DL – предел обнаружения аналита, моль/л;  $I/I_0$  – флуоресцентный отклик.

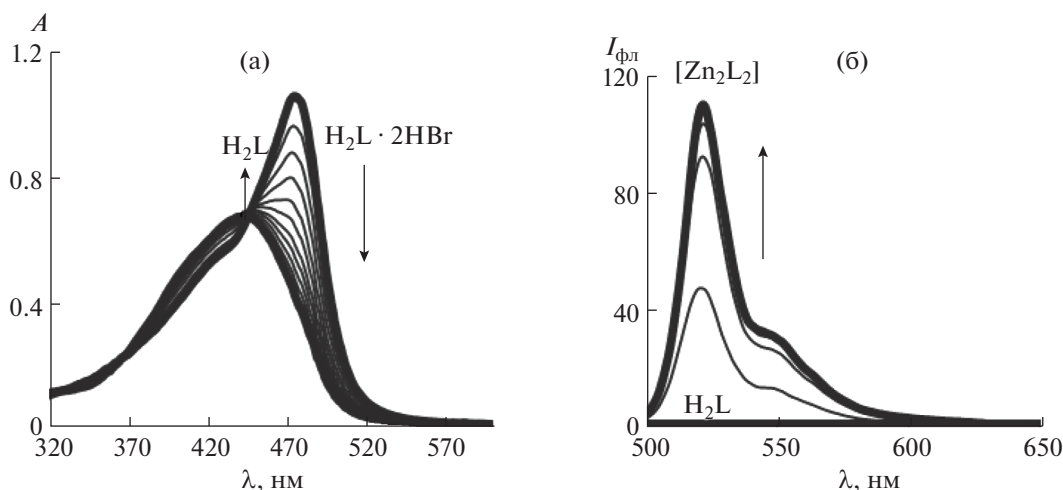
[20]. Для геликатов  $[M_2L_2]$  получена другая закономерность: термодинамические константы устойчивости ( $\lg K^\circ$ ) увеличиваются от 5.91 до 13.73 в ряду  $Cu(II) < Cd(II) < Hg(II) < Ni(II) < Co(II) < Zn(II)$  [21].

Среди координационных соединений олигопирролов ряд комплексов бора(III), цинка(II), кадмия(II) и ртути(II) отличаются интенсивной флуоресценцией, чувствительной к свойствам среды, что делает их перспективными флуоресцентными сенсорами. Для дипиррометенатов кадмия(II) и ртути(II) флуоресцентный отклик менее эффективен вследствие меньших (на порядок и более) показателей квантового выхода флуоресценции, в отличие от комплексов цинка(II). Квантовый выход флуоресценции комплексов цинка(II) может достигать 100% в неполярных и слабополярных средах, значительно уменьшаться в присутствии ароматических соединений и понижаться почти до нуля в электронодонорных средах. Схожие по эффективности флуоресцентные отклики недавно были обнаружены для бис(дипиррометенатов) бора(III) в протоно- и (особенно) электронодонорных средах.

#### Хемосенсоры на основе лигандов моно- и бис(дипиррометенов)

Спектральные изменения в реакциях обратимого депротонирования и комплексообразования моно- и бис(дипиррометенов), сопровождаемые визуально регистрируемым изменением цвета растворов и существенными изменениями количественных характеристик спектров поглощения и флуоресценции, а также чувствительность флуоресценции комплексов к свойствам среды открывают возможности практического применения открытоцепных олигопирролов как колориметрических и/или флуоресцентных “off-on” хемосенсоров катионов металлов, протоно- и электронодонорных соединений (рис. 2).

На примере серии солей алкилзамещенных бис(дипиррометенов)  $H_2L \cdot 2HBr$  [18] нами впервые продемонстрирована возможность “naked-eye” и количественного определения аминов. В присутствии триэтиламина процесс депротонирования  $H_2L \cdot 2HBr$  до молекулярной формы лиганда  $H_2L$  протекает с гипсохромным (до 20–60 нм) и гипохромным (до ~2 раз) эффектами интенсивной полосы поглощения реакционной смеси (рис. 2а). Оцененные из спектральных данных константы



**Рис. 2.** Изменения в ЭСП при депротонировании  $\alpha$ -незамещенного 3,3'-бис(дипиррометена)  $H_2L \cdot 2HBr$  до молекулярного лиганда  $H_2L$  в пропанол-1 в присутствии триэтиламина (а) и в спектрах флуоресценции в реакции тетраметилзамещенного 3,3'-бис(дипиррометена)  $H_2L$  с ацетатом цинка(II) в среде пропанол-1/циклогексан (б).

реакции ( $\lg K_a'$ ) составили от 0.68 до 1.14 в зависимости от особенностей алкилирования  $H_2L$  [18].

По результатам флуориметрического титрования продемонстрирована высокая хемосенсорная чувствительность алкил-, галоген- и фенилзамещенных дипиррометенов и бис(дипиррометенов) по отношению к катионам цинка, кадмия и ртути [22–27]. “Off-on” отклик в виде разгорания флуоресценции в реакции ацетата цинка(II) с галоген- и фенилзамещенными дипиррометенами  $HL$  варьируется в диапазоне от 120 до 215 в смеси пропанол-1/циклогексан (1 : 30) [24, 25]. В отличие от дипиррометенов, флуоресцентные сенсоры на основе 3,3'-бис(дипиррометенов)  $H_2L$  в тех же условиях среды дают значительно более высокий (от 200 до 550-кратный) флуоресцентный отклик на присутствие катионов  $Zn^{2+}$  (рис. 2б) [28]. Максимальное 550-кратное разгорание флуоресценции наблюдается для реакции ацетата цинка(II) с тетраметилзамещенным 3,3'-бис(дипиррометеном). Величина флуоресцентного отклика чувствительна также и к природе среды. Так, замена полярного растворителя (ДМФА) на среду с доминирующим содержанием неполярного со- растворителя (циклогексана) позволяет в 65 раз увеличить флуоресцентный отклик реакции ацетата цинка(II) с декаметилзамещенным бис(дипиррометеном)  $H_2L$  [27]. Весьма перспективные результаты получены при использовании метилзамещенных 3,3'-бис(дипиррометенов)  $H_2L$  как флуоресцентных хемосенсоров токсичных  $Cd^{2+}$  и  $Hg^{2+}$  [29]. Показатели “off-on” отклика (относительной интенсивности флуоресценции) реакции  $H_2L$  с ацетатами кадмия или ртути могут быть увеличены от 25 до 270 простым варьированием алкильного замещения лиганда олигопиррола.

Особенности алкилирования оказывают большое влияние и на многие практически значимые характеристики флуоресцентных  $H_2L$  хемосенсоров – селективность и предел обнаружения (DL) ионов  $Zn^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$  и  $Hg^{2+}$ . Отмечена высокая селективность обнаружения катионов  $Zn^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$  и  $Hg^{2+}$  в присутствии катионов других металлов ( $Na^+$ ,  $K^+$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$  и др.) [29]. Предел обнаружения катионов цинка с использованием тетрафенилзамещенного дипиррометена равен  $1.4 \times 10^{-7}$  моль/л. При использовании в качестве хемосенсоров галогензамещенных дипиррометенов значение DL составляет от  $3.0 \times 10^{-8}$  до  $3.3 \times 10^{-9}$  моль/л, а в случае применения декаметилзамещенного 3,3'-бис(дипиррометена) – до  $10^{-10}$  моль/л.

Хемосенсоры на основе моно- и бис(дипиррометенов) по показателям флуоресцентного отклика, селективности и предела обнаружения превосходят большинство известных сенсоров [30–37]. Моно- и бис(дипиррометеновые) хемосенсоры имеют ряд преимуществ, включая достаточно простой синтез; яркие и мгновенные колористические “naked-eye” и спектральные отклики по отношению к анализам; высокие “off-on” флуоресцентные отклики (до 550-кратного разгорания флуоресценции); высокие селективность и предел обнаружения катионов (до  $10^{-10}$  моль/л) (табл. 3).

*BODIPY-люминофоры – новые направления применения в качестве оптических сенсоров*

BODIPY и бис(BODIPY) к настоящему времени заняли позиции наиболее перспективных и активно изучаемых координационных соедине-

ний не только среди дипиррометеновых, но и большинства других известных люминофоров. Спектр применения BODIPY очень активно расширяется и к настоящему времени уже охватывает такие разнообразные направления применения, как сенсоры, биомаркеры, средства доставки лекарственных соединений, агенты фотодинамической терапии, антибактериальные, противомикробные и противогрибковые средства, флуоресцентные переключатели, лазерные красители и др. Основными преимуществами этих красителей-люминофоров являются максимально высокие значения квантовых выходов флуоресценции, интенсив-

ный профиль поглощения, хорошие фото- и термическая стабильность и др. [38–41].

Важно отметить, что флуоресценция большинства синтезированных и изученных к настоящему времени алкилзамещенных BODIPY оказалась практически не чувствительной к природе среды. Приведенные в большинстве работ, в том числе в [6, 38, 42], показатели свидетельствуют о том, что доходящий до 100% квантовый выход флуоресценции ( $\phi$ ) BODIPY мало изменяется в зависимости от природы сольватного окружения (структуры **7** и **8**, схема 1).

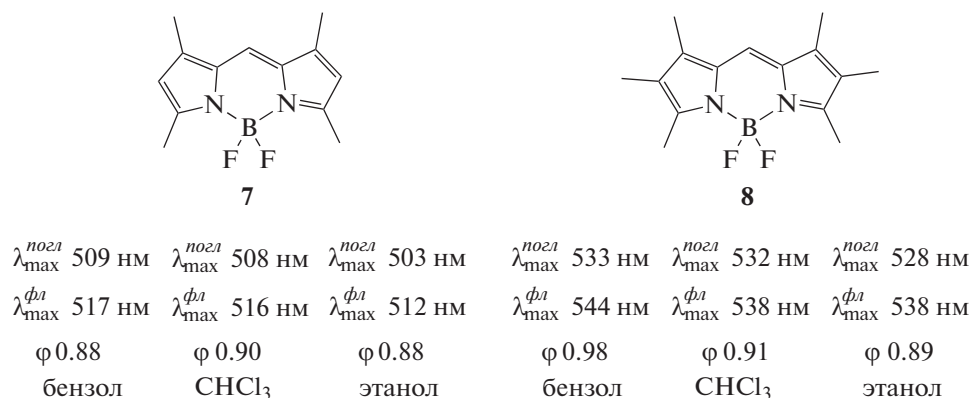


Схема 1.

В связи с нечувствительностью флуоресценции алкилзамещенных борфторидных комплексов дипиррометенов к природе среды они успешно применяются в качестве биомаркеров [38], лазерных красителей, оптических и электронных устройств различного назначения [43], но неэффективны как оптические сенсоры компонентов ближнего сольватного окружения, в том числе в биосистемах, а также токсичных аналитов в растворах и парах.

С другой стороны, результаты последних исследований [42, 44] показали, что неполярные алкил- или водорастворимые сульфозамещенные BODIPY являются оптимальной платформой для создания высокоселективных и простых в использовании “naked-eye” маркеров гидрофобных или гидрофильных областей транспортных белков, в том числе бычьего сывороточного альбумина, а также визуализаторов процессов взаимодействия в системах белок–лекарственное вещество. Это обусловлено наличием у транспортных белков комплементарных гидрофобных и гидрофильных полостей для локализации гидрофобных и водорастворимых BODIPY-молекул или их фрагментов. Анализ физико-химических характеристик процесса разгорания (или тушения)

флуоресценции таких сенсоров при связывании с определенным сайтом белка позволяет быстро и с минимальными экспериментальными затратами получить информацию о строении и физико-химическом состоянии определенного сайта белка, выявить изменения в его трехмерной структуре или точечные мутации. Так, в работе [45] было доказано образование супрамолекулярного комплекса водорастворимого сульфозамещенного комплекса BODIPY с бычьим и человеческим сывороточными альбуминами (BSA и HSA), которое сопровождается тушением флуоресценции вследствие переноса энергии по ферстеровскому механизму (FRET), и продемонстрирована возможность использования этого эффекта для селективного качественного и количественного обнаружения BSA и HSA в физиологических жидкостях. Предел обнаружения HSA в моче человека составляет 0.05 мг/мл, что позволяет рекомендовать сульфозамещенный BODIPY-краситель в качестве эффективного флуоресцентного сенсора в клинической медицине для раннего выявления микроальбуминурии и сопутствующих заболеваний [45].

Поскольку вязкость является одним из ключевых параметров состояния в биологических сре-

дах, в настоящее время широко популярна разработка высокоэффективных роторов на основе BODIPY [46–53].

Целенаправленная функционализация молекул BODIPY путем введения объемных арильных заместителей в *мезо*-спейсер (в позицию 8 индациенового остова молекулы BODIPY, соединения **9**, **10**) [49] и алкил-арильных заместителей [46, 50, 51] позволила получить флуоресцентные сенсоры вязкости среды (схема 2).

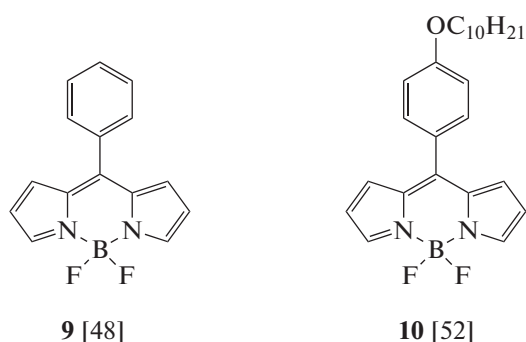


Схема 2.

Роторные характеристики BODIPY-красителей чувствительны как к дополнительной функционализации BODIPY-остава, так и к модификации самих фенильных заместителей. Разгорание флуоресценции таких красителей в высоковязких средах происходит за счет TICT-механизма и ограничения движения объемных заместителей в молекулах комплексов.

Неограниченные возможности модификации за счет введения функциональных заместителей как в *мезо*-спейсер, так и в пиррольные ядра индациенового остова молекулы BODIPY позволяют целенаправленно настраивать практически значимые свойства красителей под конкретную задачу [54]. Например, введение атомов галогенов приводит к способности проявлять фосфоресценцию и генерировать синглетный кислород с квантовым выходом до 0.98 (вследствие проявления эффекта “тяжелого атома”) и рекомендовать их в качестве высокоэффективных фотосенсибилизаторов [55, 56].

Введение определенного типа функциональных заместителей в молекулы BODIPY позволяет также получать сенсоры различных катионов, pH среды, температурных датчиков и т.д. [41, 54, 57–59].

Особую группу флуоресцентных сенсоров среды на основе функционализированных BODIPY-люминофоров представляют “red-emitting” стирилзамещенные BODIPY [60–62]. В отличие от алкил- и галогензамещенных BODIPY, стирилзамещенные аналоги за счет увеличения контура сопряжения характеризуются интенсивным поглощением в ИК-области, что делает их наиболее интересными объектами для биохимии и медицины. На примере стирил-BODIPY **11** и **12** (схема 3) показано, что при увеличении полярности среды квантовый выход флуоресценции комплексов заметно снижается [63, 64].

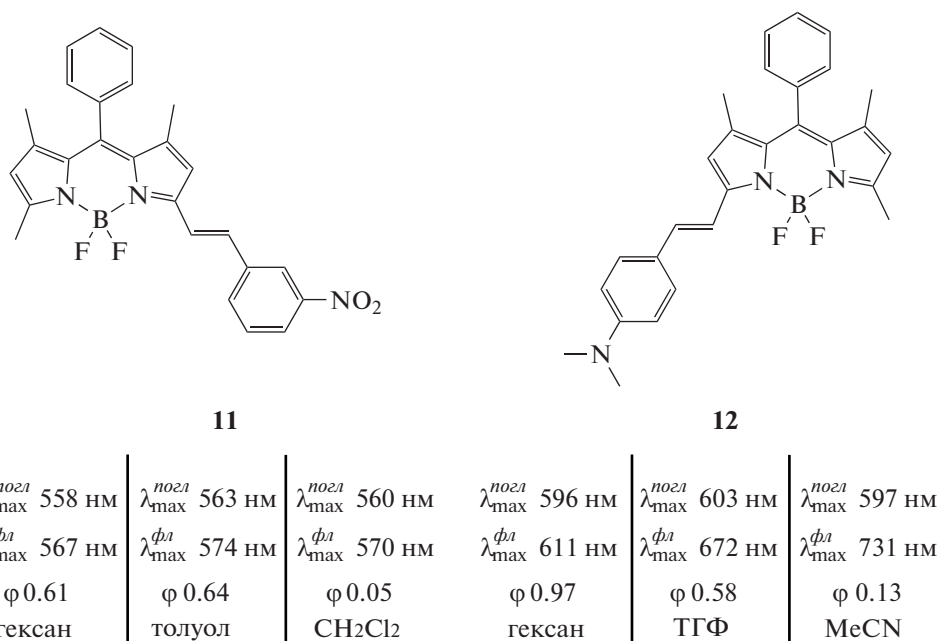


Схема 3.

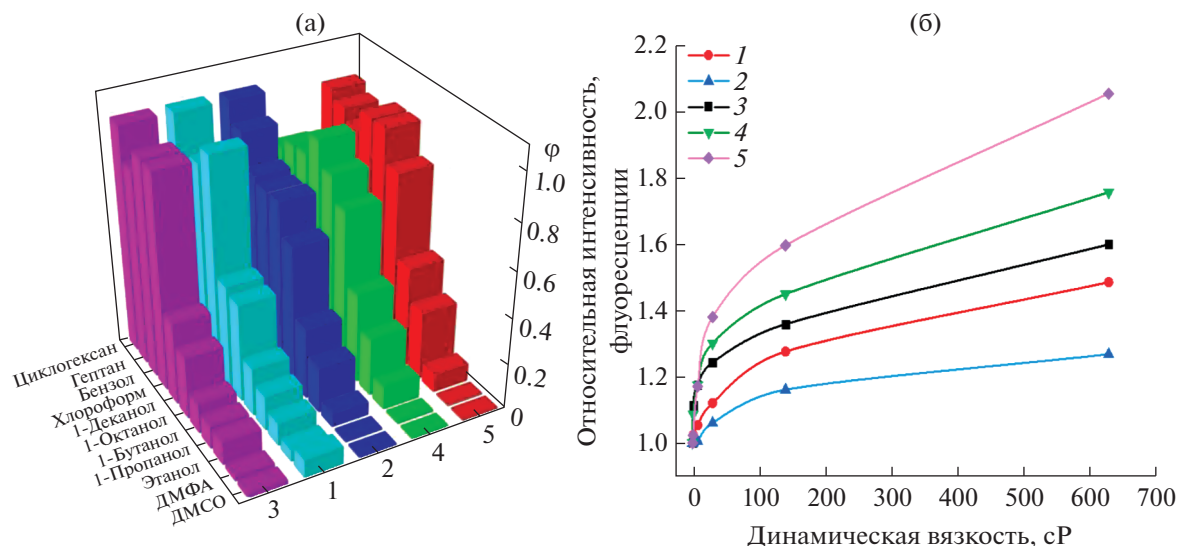
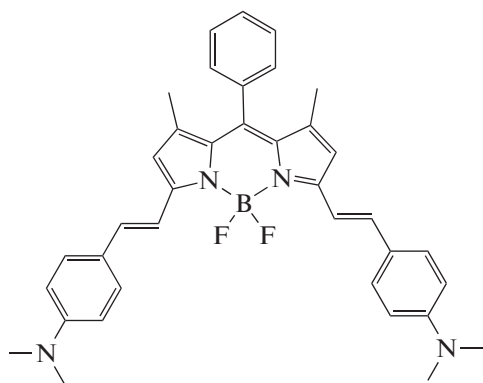


Рис. 3. Квантовый выход флуоресценции CH(R)-*bis*(BODIPY) **14–18** в неполярных и полярных протонно- и электронодонорных растворителях (а) и зависимость относительной интенсивности флуоресценции CH(R)-*bis*(BODIPY) **14–18** от вязкости бинарных систем этанол–глицерин (б).

Кроме того, в работе [65] продемонстрирована чувствительность дистирилзамещенного BODIPY **13** к pH среды. Процесс обратимого протонирования изучен при добавлении к раствору **13** в хлороформе небольшого количества трифторуксусной кислоты (схема 4). Полученный спектр поглощения соответствует спектру дважды протонированной частицы.



13

Схема 4.

Особый интерес представляет новый класс димерных аналогов BODIPY — алкилзамещенные *bis*(BODIPY) [7, 66–72].

Спектральные и сенсорные свойства BODIPY-димеров зависят как от типа ковалентного связывания дипиррометеновых доменов по C<sub>α</sub>- и C<sub>β</sub>-атомам проксимальных пиррольных ядер, так и от химической природы спейсера и периферий-

ных заместителей. В общем случае сопоставление характеристик электронных спектров поглощения мономеров и димеров в органических растворителях свидетельствует о существенном гиперхромном эффекте и красном сдвиге максимума первой полосы S<sub>0</sub>–S<sub>1</sub>, вызванном экситонными взаимодействиями димеризованных через –CH<sub>2</sub>– спейсер доменов. В спектрах поглощения *bis*(BODIPY), в отличие от моно-BODIPY, наблюдается экситонное расщепление интенсивной длинноволновой полосы на две благодаря взаимодействию расположенных друг к другу хромофоров. Именно этот фактор обуславливает важные особенности физико-химических свойств, в том числе и сенсорных, *bis*(BODIPY), в отличие от моно-BODIPY. Так, весьма высокая чувствительность характеристик флуоресценции к природе среды обнаружена у 2,2'-, 2,3'- и 3,3'-CH(R)-*bis*(BODIPY)-димеров (структуры **14–18**) [7, 66]. Квантовый выход флуоресценции CH(R)-*bis*(BODIPY) **14–18** достигает 80–95% в неполярных предельных и ароматических углеводородах (циклогексан, гептан, бензол, толуол) и снижается в ~12 раз в спиртах и до 2 порядков в электронодонорных ацетоне, ДМФА, ДМСО и пиридине (рис. 3, схема 5).

На примере соединений **14–16** показано [7, 66], что эффект тушения флуоресценции CH(R)-*bis*(BODIPY) в спиртах и электронодонорных средах обусловлен реакциями самосборки устойчивых супрамолекулярных комплексов CH<sub>2</sub>-*bis*(BODIPY) · 2Solv за счет образования

водородных связей между протоном гидроксильной группы спирта и одного из атомов фтора каждого координационного узла или электронодонорных молекул с атомом водорода метинового спейсера каждого BODIPY-домена. Значения логарифмов констант ( $\lg K$ ) процессов образова-

ния супрамолекулярных продуктов  $\text{CH}_2\text{-бис(BODIPY)} \cdot 2\text{Solv}$  укладываются в диапазон от 2.4 до 5.2, что свидетельствует о сравнительно высокой устойчивости супрамолекулярных структур *бис(BODIPY)* со спиртами и электронододорами (ДМФА, ДМСО).

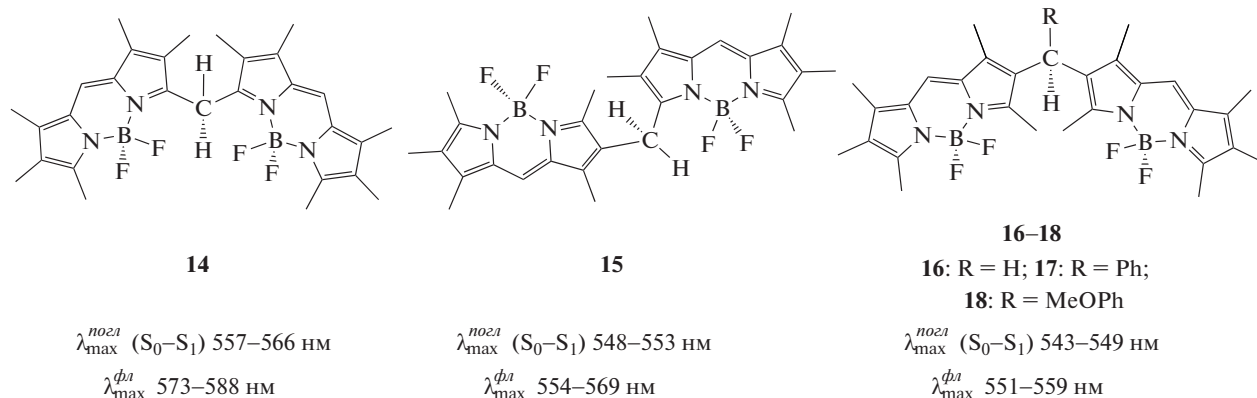


Схема 5.

Кроме того, конформационная подвижность, свойственная  $\text{CH(R)-бис(BODIPY)}$  за счет колебания BODIPY-доменов относительно центрального метиленового ( $-\text{CH}_2-$ ) спейсера, а также колебания *мезо*-арильных заместителей в случае *мезо*-фенил- и *мезо*-метоксифенилзамещенных димеров **17** и **18** обеспечивают чувствительность характеристик флуоресценции к микровязкости сольватного окружения.

Доминирующее влияние эффектов полярности, протоно- и электронодонорных свойств растворителей не позволяет однозначно судить об эффекте вязкости среды в смесях различных по природе растворителей, особенно в области составов с невысокими значениями вязкости. В смеси полярных протонодонорных растворителей этанол–глицерин при изменении вязкости от 1.096 сП ( $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ;  $f_{\text{глицерин}} = 0$  об. %) до 630 сП ( $f_{\text{глицерин}} = 90$  об. %) относительная интенсивность флуоресценции  $\text{CH(Ar)-бис(BODIPY)}$  **17** и **18** увеличивается в среднем в два раза, при этом константы Ферстера–Хоффмана (от 0.04 до 0.12) оказываются ниже значений для известных эффективных флуоресцентных BODIPY-роторов [43–50]. Значительное (до 60 раз) разгорание флуоресценции *мезо*-метоксифенилзамещенного димера **18** обнаружено при увеличении вязкости до 330 сП за счет роста объемного содержания слабополярного касторового масла до 90% в его смеси с электронодонорным ДМФА. Этот эффект вызван в первую очередь понижением содержания электронодонорного полярного компонента (ДМФА), который тушит флуоресценцию  $\text{CH(Ar)-бис(BODIPY)}$  за счет образования супрамолекулярных комплексов.

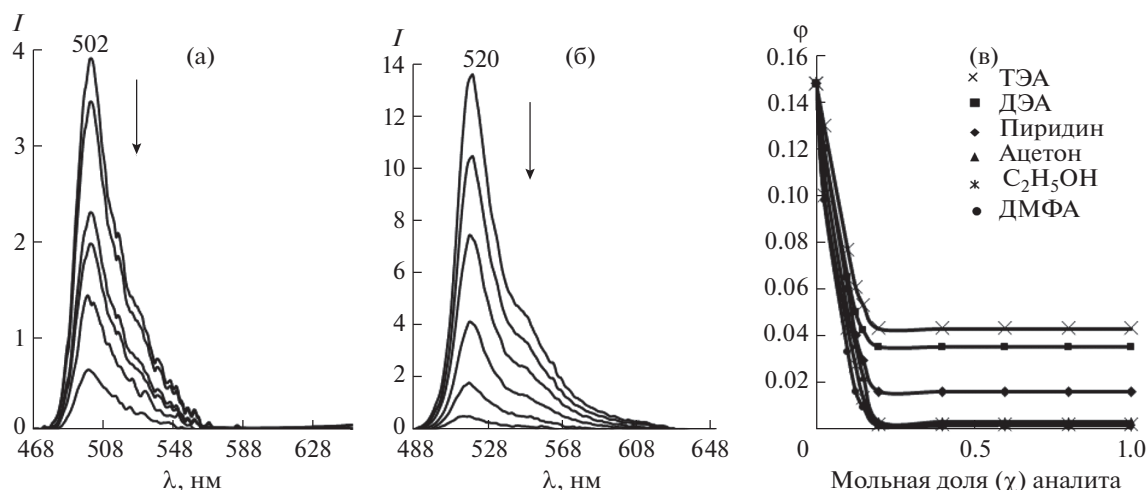
В последнее время активно появляются работы, посвященные разработке флуоресцентных

сенсоров полярности среды [73]. Причем сенсорный отклик многих из них основан на смещении полосы испускания люминофора и времени жизни флуоресценции в зависимости от природы окружения, как, например, для производных пиразина [74] и 3-пиразолил-2-пиразолина [75]. Вместе с тем наличие высокой чувствительности интенсивности флуоресценции к природе растворителя димерных красителей  $\text{CH(R)-бис(BODIPY)}$  **14–18**, в отличие от большинства алкил- и арил-BODIPY-прекурсоров, позволяет рекомендовать их в качестве флуоресцентных зондов в средах с определенными комбинациями показателей вязкости, полярности, протоно- и электронодонорной способности.

#### Флуоресцентные зонды на основе люминесцентных комплексов цинка(II) с моно- и бис(дипиррометенами)

Одной из наиболее перспективных платформ для создания полифункциональных флуоресцентных сенсоров оказался новый класс люминофоров на основе хелатов цинка(II) с моно- и бис(дипиррометеновыми) лигандами.

Долгое время металлокомплексы открытоцепных олигопирролов, в том числе с цинком(II), “скрывали” свою способность к флуоресценции. Первые отрицательные результаты исследования люминесцентных свойств хелатов цинка(II) с *мезо*-арилзамещенными дипиррометеновыми лигандами были опубликованы в 1987 г. [76]. И только в 2004 г. [77] было выяснено, что причина отсутствия флуоресценции заключается в подвижности *мезо*-арильных групп, колебания которых приводят к увеличению вероятности безызлуча-



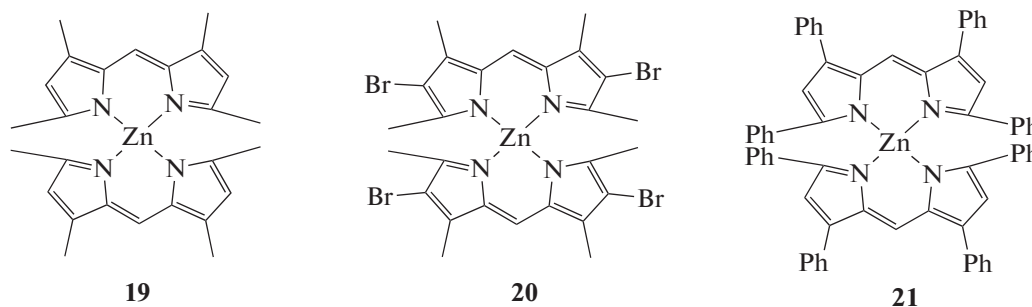
**Рис. 4.** Спектры флуоресценции (а, б) и зависимость квантового выхода флуоресценции (в) хелатов  $[ZnL_2]$  ( $c \sim 1.0 \times 10^{-7}$  моль/л) в растворах циклогексана с варьируемой от 0 до 1 мольной доли полярного компонента Solv: **19** –  $C_6H_{12}-C_2H_5OH$  (а), **20** –  $C_6H_{12}-AcOH$  (б), **20** (в).

тельных переходов и почти полному тушению флуоресценции комплексов. Проведенная впоследствии замена *мезо*-арильной группы на почти неподвижную мезитильную вызвала многократное разгорание флуоресценции и вернула интерес ученых к люминофорам на основе дипиррометенатов цинка(II) [77].

Комплексы цинка(II) с *бис*(дипиррометенами) не уступают BODIPY по спектральным, термическим и ряду других свойств [78]. Их электронные спектры содержат интенсивные полосы поглощения в области  $\sim 500$ – $550$  нм ( $\epsilon \sim 100\,000$ – $300\,000$  л/(моль см)) и флуоресценции в диапазоне  $\sim 535$ – $565$  нм. Соответствующие значения квантового выхода флуоресценции моно- и

*бис*(дипиррометенатов) цинка(II) достигают 20 и 100% в неполярных средах [79], что отличает их от более слабо флуоресцирующих дипиррометенатов кадмия(II), ртути(II), некоторых лантанидов и полностью нефлуоресцирующих устойчивых комплексов дипиррометенов с другими металлами.

Значения квантового выхода флуоресценции таких комплексов (структуры **19**–**21**, схема 6) очень чувствительны к полярности среды. Флуоресценция комплексов, максимально интенсивная в неполярных средах, существенно тушится в ароматических и почти полностью в полярных электронодонорных растворителях. Аналогичная закономерность была обнаружена для *бис*(дипиррометенатов) цинка(II) [79].



|             | $\lambda_{\text{погл}}; \lambda_{\text{фл}}, \text{нм}$ | $\phi$ | $\lambda_{\text{погл}}; \lambda_{\text{фл}}, \text{нм}$ | $\phi$ | $\lambda_{\text{погл}}; \lambda_{\text{фл}}, \text{нм}$ | $\phi$ |
|-------------|---------------------------------------------------------|--------|---------------------------------------------------------|--------|---------------------------------------------------------|--------|
| Циклогексан | 488; 501                                                | 0.024  | 509; 520                                                | 0.148  | 574; 608                                                | 0.331  |
| Бензол      | 490; 503                                                | 0.028  | 509; 521                                                | 0.060  | 575; 615                                                | 0.157  |
| Этанол      | 485; 497                                                | 0.001  | 503; 513                                                | 0.002  | 572; 607                                                | 0.007  |

**Схема 6.**

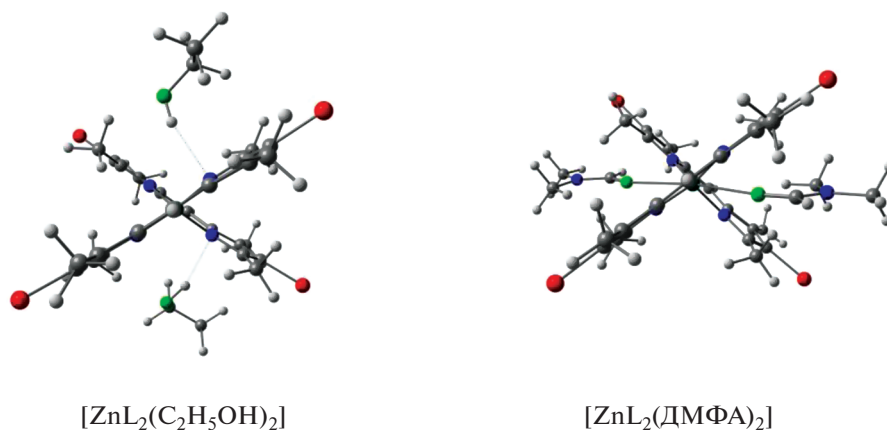


Рис. 5. Молекулярная структура сольватов  $[\text{ZnL}_2(\text{Solv})_2]$  с  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  и ДМФА [82].

Согласно опубликованным данным [80, 81], причины тушения флуоресценции алкил- и галогензамещенных дипиррометенатов цинка(II)  $[\text{ZnL}_2]$  в бинарных смесях циклогексан–Solv (Solv: этанол, ацетон, ДМФА, пиридин, диэтиламин и триэтиламин) заключаются в увеличении вероятности безызлучательных переходов вследствие образования супрамолекулярных структур  $[\text{ZnL}_2(\text{Solv})_n]$ . На примере соединений **19**, **20** и других дипиррометенатов цинка(II) [80] было показано, что добавка в циклогексан полярного компонента Solv до мольной доли  $\chi < 0.2$  вызывает гипсохромный сдвиг (на 1–13 нм) максимума полосы испускания и резкое тушение флуоресценции люминофоров  $[\text{ZnL}_2]$  (рис. 4).

Полученные экспериментальные результаты позволяют рекомендовать люминофоры на основе олигопиррольных комплексов цинка(II) в качестве флуоресцентных сенсоров специфически сольватирующих электроно-, протонодонорных и ароматических соединений [78, 80] наряду с известными флуоресцентными сенсорами [73].

В общем случае алкил- и галогензамещенные хелаты  $[\text{ZnL}_2]$  образуют супрамолекулярные комплексы состава  $[\text{ZnL}_2(\text{Solv})_2]$  с пиридином и O-содержащими аналитами (ацетоном, этанолом, ДМФА) и состава  $[\text{ZnL}_2\text{Solv}]$  с N-электронодонорными ди- и триэтиламинами. При этом устойчивость молекулярных галогензамещенных комплексов  $[\text{ZnL}_2(\text{Solv})_n]$  до ~15 раз выше по сравнению с алкилзамещенными аналогами [80]. Важно отметить, что тушение флуоресценции алкил- и галогензамещенных дипиррометенатов цинка(II) в присутствии O-содержащих аналитов существенно (до ~5 раз) выше по сравнению с аминами. Эффективность тушения флуоресценции дипиррометенатов цинка(II)  $[\text{ZnL}_2]$  увеличивается с ростом электронодонорной способности и полярности кислородсодержащих компонентов в

последовательности: ацетон → этанол → ДМФА. Обратная закономерность отмечена для группы N-содержащих соединений, что вызвано стерическими факторами, затрудняющими доступ объемных молекул пиридина, диэтаноламина (ДЭА) и триэтанолamina (ТЭА) к координационным центрам люминофоров.

Согласно результатам теоретических и экспериментальных исследований кристаллосольватов 4,4'-дибромзамещенного дипиррометената цинка(II)  $[\text{ZnL}_2]$  с этанолом и ДМФА [82], сольват  $[\text{ZnL}_2(\text{ДМФА})_2]$  формируется за счет дополнительной координации молекулярных лигандов атомом цинка ( $\text{Zn}^{\delta+} \leftarrow \text{:O}$ ) (рис. 5).

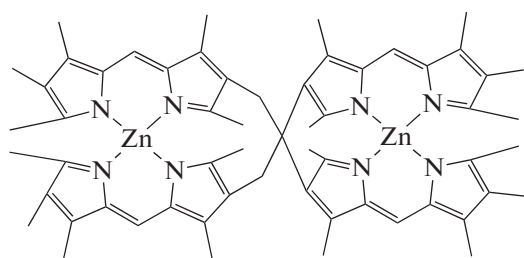
Дополнительный вклад в стабилизацию супрамолекулярной структуры  $[\text{ZnL}_2(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})_2]$  вносят водородные связи между протонами гидроксильных групп спирта и атомами азота ( $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} \leftarrow \text{:N} \leq$ ) дипиррометенового лиганда в составе хелата (рис. 5) [82].

Пределы обнаружения O- и N-содержащих аналитов с использованием алкил- и галогензамещенных люминофоров  $[\text{ZnL}_2]$  в среде циклогексана достаточно высоки (от  $8 \times 10^{-5}$  до  $7 \times 10^{-6}$  моль/л) [80], что позволяет рекомендовать данный тип люминофоров в качестве высокочувствительных и селективных “on-off” флуоресцентных сенсоров следовых количеств полярных растворителей в органических средах.

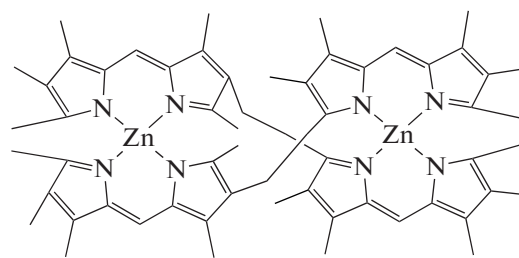
Разработана экспериментально-теоретическая база для практического применения бис(дипиррометенатов) цинка(II) (например, структуры **22** и **23**, схема 7) в качестве высокочувствительных и селективных флуоресцентных сенсоров электронодонорных и ароматических соединений в органических средах. Результаты исследований [78, 83–90] 3,3'-, 2,3'- и 2,2'-бис(дипиррометенатов) цинка(II) показали, что в присутствии N- или O-электронодонорных (X) и ароматических (Ar) соедине-

ний происходят реакции самосборки устойчивых супрамолекулярных комплексов  $[Zn_2L_2X_n]$  ( $n = 1, 2, 4$ ) и  $[Zn_2L_2Ar_n]$  ( $n = 1, 2$ ), что отражается спектрально и визуально регистрируемым эффектом тушения флуоресценции комплексов. По данным квантово-химических расчетов (B3LYP(PCM)/6-31G(d,p)), в составе сольваток комплексов  $[Zn_2L_2X_n]$  и  $[Zn_2L_2Ar_n]$  бис(дипиррометенат) цинка(II) является акцептором, а молекулярные лиганды X/Ar — донорами электронов.

Тушение флуоресценции сольватов происходит за счет внутримолекулярного переноса электрона с высшей занятой молекулярной орбитали X/Ar на высшую занятую молекулярную орбиталь акцептора — флуорофора  $[Zn_2L_2]$ , т.е. по РеТ-механизму [78], а рассматриваемые сенсоры электронодонорных и ароматических молекул на основе бис(дипиррометенатов) цинка(II) могут быть отнесены к “on-off” типу.



22



23

|             | $\lambda_{\text{max}}^{\text{полг}}$ , нм | $\lambda_{\text{max}}^{\text{фл}}$ , нм | $\Phi$ |             | $\lambda_{\text{max}}^{\text{полг}}$ , нм | $\lambda_{\text{max}}^{\text{фл}}$ , нм | $\Phi$ |
|-------------|-------------------------------------------|-----------------------------------------|--------|-------------|-------------------------------------------|-----------------------------------------|--------|
| Циклогексан | 530                                       | 543                                     | 0.91   | Циклогексан | 529                                       | 537                                     | 0.39   |
| Толуол      | 531                                       | 545                                     | 0.64   | Толуол      | 530                                       | 547                                     | 0.08   |
| ДМФА        | 525                                       | 543                                     | 0.002  | ДМФА        | 527                                       | 561                                     | 0.007  |

Схема 7.

Понижение термической (от 427 до 366 К) и энергетической стабильности супрамолекулярных структур наблюдается в последовательности 2,2'-, 2,3'- и 3,3'-бис(дипиррометенатов) цинка(II) и с уменьшением электронодонорной способности координируемых лигандов [78]. Аналогичные закономерности изменения констант устойчивости супрамолекулярных комплексов в растворах получены на основании данных  $^1\text{H}$  ЯМР и спектрофлуориметрического титрования [78].

Определены аналитические флуоресцентные характеристики сенсоров на основе геликатов  $[Zn_2L_2]$ . Обосновано использование показателя относительного изменения интенсивности на двух выбранных длинах волн полосы испускания  $[Zn_2L_2]$  в качестве селективного аналитического критерия идентификации N-, O-донорных и ароматических аналитов и их количественного определения. Пределы обнаружения исследованных ароматических соединений (бензол, толуол, ксилолы) с использованием  $[Zn_2L_2]$  в среде циклогексана составляют от  $1.2 \times 10^{-7}$  до  $9.9 \times 10^{-5}$  моль/л, пределы обнаружения электронодонорных соединений (ДМФА, ДМСО, пиридин) в среде циклогексана — от  $2.5 \times 10^{-7}$  до  $9.3 \times 10^{-5}$  моль/л, что сопоставимо и в некоторых случаях на порядок выше

по сравнению с описанными ранее дипиррометенатами цинка(II) [78, 80].

На основе допированного в этилцеллюлозу 3,3'-бис(дипиррометената) цинка(II) авторами [78, 84] разработан новый сенсор паров ацетона и этанола. Предел обнаружения паров ацетона в газовой смеси с использованием сенсора составляет 1.68 ppb, этанола — 0.56 ppt. Для полученного флуоресцентного сенсора характерны мгновенный отклик, высокая чувствительность и селективность к присутствию паров ацетона и этанола, не уступающие известным флуоресцентным сенсорам, например, на основе производных o-карборана [91], металлоорганических полимеров [92]. Простота использования полученного сенсора [75, 81] позволяет рекомендовать его для мониторинга содержания паров ацетона и этанола в промышленных и лабораторных помещениях, а также для неинвазивной диагностики сахарного диабета и в качестве альтернативной основы карманных алкотестеров.

Комплексы 3,3'-бис(дипиррометената) цинка(II) предложены также в качестве флуоресцентных сенсоров для обнаружения петлевых диуретиков, в том числе фуросемида и торасемида, в органических средах и физиологических жидкостях с пределом обнаружения 65–78 мг/л [83, 93].

Наличие в структуре молекул диуретиков и их метаболитов нескольких электронодонорных гетероатомов (Cl, N, O, S и т.д.) в сочетании с ароматическими фрагментами (бензола, пиридина, фурана и т.д.) создает возможность образования супрамолекулярных комплексов с *бис*(дипиррометенатами) цинка(II) за счет конкретного набора специфических взаимодействий. Специфика межчастичных взаимодействий в супрамолекулярных комплексах *бис*(дипиррометенатов) цинка(II) с диуретиками и их метаболитами  $[Zn_2L_2X_n]$  обеспечивает высокую индивидуальность быстрого флуоресцентного отклика реакции комплексообразования и представляет возможность рекомендовать их для детектирования микроколичеств диуретиков и их метаболитов при помощи дипиррометеновых сенсоров.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, хромофорные и люминесцентные лиганды, соли и координационные соединения с дипиррометеновыми доменами наряду с теоретическим представляют и значительный практический интерес, в том числе в области хемосенсорики.

Индивидуальность ЭСП лигандов, протонированных форм олигопирролов и их комплексов, яркие колористические и флуоресцентные отклики процессов депротонирования и комплексообразования, значительные различия в количественных характеристиках ЭСП дипиррометенов и *бис*(дипиррометенов), их солей и комплексов являются основой для развития прикладных аспектов использования олигопирролов в качестве оптических сенсоров. Очевидна перспективность развития направлений применения:

— **солей олигопирролов** как колориметрических (“naked-eye”) и оптических хемосенсоров для качественного анализа и количественного спектрофотометрического определения следовых количеств  $(C_2H_5)_3N$  и других аминов в органических средах с условной чувствительностью аналитического определения не менее  $1.0 \times 10^{-8}$  моль/л;

— **лигандов олигопирролов** в качестве эффективных флуоресцентных хемосенсоров катионов  $Zn^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$  и  $Hg^{2+}$  с высокими показателями чувствительности (флуоресцентный отклик  $I/I_0$  до 550), селективности и предела обнаружения катионов от  $10^{-7}$  до  $10^{-10}$  моль/л;

— **дипиррометеновых комплексов цинка(II)** как колориметрических (“naked-eye”) и флуоресцентных хемосенсоров для качественного и количественного спектрального анализа N-, O-донорных и ароматических аналитов с высокими показателями флуоресцентного отклика и высокими (до  $10^{-5}$ – $10^{-7}$  моль/л) пределами обнаружения;

— **BODIPY-люминофоров** как наиболее востребованных в настоящее время биомаркеров, а также высокоэффективных “naked-eye” маркеров транспортных белков и сенсоров вязкости биологических сред;

— ***бис*(BODIPY)** в качестве сенсоров полярности среды и микровязкости сольватного окружения в средах с определенными комбинациями показателей вязкости, полярности, протон- и электронодонорной способности.

Результаты исследований авторов в области физической, координационной и супрамолекулярной химии олигопиррольных соединений, эффективность и чувствительность их спектральных откликов на кислотно-основные и координационные взаимодействия, а также супрамолекулярное комплексообразование создают научную базу для получения новых спектральных сенсоров соединений различных классов (наркотики, стероиды, витамины и другие биоактивные вещества и их метаболиты).

## ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при поддержке государственного задания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации “Развитие подходов и методов физической химии в исследовании многокомпонентных супрамолекулярных, молекулярных и ион-молекулярных систем как перспективных материалов АААА-А21-121011490059-5”. Исследования галогензамещенных дипиррометенов цинка(II) как “on-off” флуоресцентных сенсоров полярных сред выполнены при финансовой поддержке гранта РФФИ 19-33-60052 “Перспектива”.

## КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Falk H.* The Chemistry of Linear Oligopyrroles and Bile Pigments. Vienna: Springer, 1989. V. 1.
2. *Berezin M.B., Semeikin A.S., Antina E.V. et al.* // Russ. J. Gen. Chem. 1999. V. 69. № 12. P. 1949. [*Березин М.Б., Семейкин А.С., Антина Е.В. и др.* // Журн. общей химии. 1999. Т. 69. № 12. С. 2040.]
3. *Antina E.V., Guseva G.B., Dudina N.A. et al.* // Russ. J. Gen. Chem. 2009. V. 79. № 11. P. 2425. [*Антина Е.В., Гусева Г.Б., Дудина Н.А. и др.* // Журн. общей химии. 2009. Т. 79. № 11. С. 1903.] <https://doi.org/10.1134/S1070363209110243>
4. *Rogers M.A.T.* // J. Chem. Soc. 1943. P. 590. <https://doi.org/10.1039/JR9430000590>
5. *Shikha Singh R., Prasad Paitandi R., Kumar Gupta R., Shankar Pandey D.* // Coord. Chem. Rev. 2020. V. 414. P. 213269. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2020.213269>

6. *Bumagina N.A., Antina E.V., Berezin M.B., Kalyagin A.A.* // Spectrochim. Acta, Part A. 2017. V. 173. P. 228. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2016.09.026>
7. *Antina L.A., Ksenofontov A.A., Kalyagin A.A. et al.* // Spectrochim. Acta, Part A. 2019. V. 218. P. 308. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2019.03.117>
8. *Yutanova S.L., Berezin M.B., Semeikin A.S. et al.* // Russ. J. Gen. Chem. 2013. V. 83. № 3. P. 545. [Ютанова С.Л., Березин М.Б., Семейкин А.С. и др. // Журн. общей химии. 2013. Т. 83. № 3. С. 492.] <https://doi.org/10.1134/S1070363213030237>
9. *Antina E.V., Berezin M.B., Dudina N.A. et al.* // Russ. J. Gen. Chem. 2010. V. 80. № 6. P. 1216. [Антина Е.В., Березин М.Б., Дудина Н.А. и др. // Журн. общей химии. 2010. Т. 80. № 6. С. 1048.] <https://doi.org/10.1134/S1070363210060332>
10. *Marfin Y.S., Rumyantsev E.V.* // Spectrochim. Acta, Part A. 2014. V. 130. P. 423. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2014.04.031>
11. *Antina E.V., Berezin M.B., Dudina N.A. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2014. V. 59. № 10. P. 1187. [Антина Е.В., Березин М.Б., Дудина Н.А. и др. // Журн. неорганической химии. 2014. Т. 59. № 10. С. 1427.] <https://doi.org/10.1134/S0036023614100027>
12. *Semeikin A.S., Berezin M.B., Chernova O.M. et al.* // Russ. Chem. Bull. 2003. V. 52. № 8. P. 1807. <https://doi.org/10.1023/A:1026064923515>
13. *Berezin M.B., Chernova O.M., Shatunov P.A. et al.* // Molecules. 2000. V. 5. № 12. P. 809. <https://doi.org/10.3390/50600809>
14. *Guseva G.B., Antina E.V., Berezin M.B. et al.* // Russ. J. Gen. Chem. 2002. V. 72. № 1. P. 126. [Гусева Г.Б., Антина Е.В., Березин М.Б. и др. // Журн. общей химии. 2002. Т. 72. № 1. С. 135.] <https://doi.org/10.1023/A:1015318017581>
15. *Antina E.V., Zakharova S.P., Rumyantsev E.V.* // Russ. J. Gen. Chem. 2006. V. 76. № 7. P. 1157. [Антина Е.В., Захарова С.П., Румянцев Е.В. // Журн. общей химии. 2006. Т. 76. № 7. С. 1205.] <https://doi.org/10.1134/S1070363206070279>
16. *Makarova S.P., Rumyantsev E.V., Antina E.V.* // Russ. J. Gen. Chem. 2008. V. 78. № 9. P. 1770. [Макарова С.П., Румянцев Е.В., Антина Е.В. // Журн. общей химии. 2008. Т. 78. № 9. С. 1539.] <https://doi.org/10.1134/S107036320809020X>
17. *Guseva G.B., Dudina N.A., Antina E.V. et al.* // Russ. J. Gen. Chem. 2008. V. 78. № 6. P. 1215. [Гусева Г.Б., Дудина Н.А., Антина Е.В. и др. // Журн. общей химии. 2008. Т. 78. № 6. С. 987.] <https://doi.org/10.1134/S1070363208060200>
18. *Antina E.V., Guseva G.B., Dudina N.A., Vyugin A.I.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2010. V. 55. № 8. P. 1172. [Антина Е.В., Гусева Г.Б., Дудина Н.А., Вьюгин А.И. // Журн. неорганической химии. 2010. Т. 55. № 8. С. 1246.] <https://doi.org/10.1134/S0036023610080036>
19. *Berezin M.B., Semeikin A.S., Yutanova S.L. et al.* // Russ. J. Gen. Chem. 2012. V. 82. № 7. P. 1287. [Березин М.Б., Семейкин А.С., Ютанова С.Л. и др. // Журн. общей химии. 2012. Т. 82. № 7. С. 1189.] <https://doi.org/10.1134/S1070363212070183>
20. *Антина Е.В., Румянцев Е.В.* Химия билирубина и его аналогов. М.: Красанд, 2009. 352 с.
21. *Dudina N.A., Antina E.V., Guseva G.B.* // Russ. J. Coord. Chem. 2011. V. 37. № 5. P. 333. [Дудина Н.А., Антина Е.В., Гусева Г.Б. // Коорд. химия. 2011. Т. 37. № 5. С. 331.] <https://doi.org/10.1134/S1070328411040026>
22. *Nuraneeva E.N., Guseva G.B., Antina E.V.* // Russ. J. Gen. Chem. 2017. V. 87. № 7. P. 1550. [Нураниева Е.Н., Гусева Г.Б., Антина Е.В. // Журн. общей химии. 2017. Т. 87. № 7. С. 1157.] <https://doi.org/10.1134/S1070363217070180>
23. *Dudina N.A., Antina E.V., Guseva G.B., Vyugin A.I.* // J. Fluoresc. 2014. V. 24. № 1. P. 13. <https://doi.org/10.1007/s10895-013-1278-7>
24. *Bumagina N.A., Antina E.V., Nikonova A.Y. et al.* // J. Fluoresc. 2016. V. 26. № 6. P. 1967. <https://doi.org/10.1007/s10895-016-1890-4>
25. *Nuraneeva E.N., Guseva G.B., Antina E.V.* // J. Fluoresc. 2021. V. 31. № 2. P. 415. <https://doi.org/10.1007/s10895-020-02670-4>
26. *Nuraneeva E.N., Guseva G.B., Antina E.V. et al.* // Russ. Chem. Bull. 2018. V. 67. № 7. P. 1231. <https://doi.org/10.1007/s11172-018-2206-4>
27. *Dudina N.A., Antina E.V., Guseva G.B. et al.* // Russ. J. Org. Chem. 2013. V. 49. № 12. P. 1734. [Дудина Н.А., Антина Е.В., Гусева Г.Б. и др. // Журн. орг. химии. 2013. Т. 49. № 12. С. 1754.] <https://doi.org/10.1134/S107042801312004X>
28. *Dudina N.A., Antina E.V., Sozonov D.I., Vyugin A.I.* // Russ. J. Org. Chem. 2015. V. 51. № 8. P. 1155. [Дудина Н.А., Антина Е.В., Созонов Д.И., Вьюгин А.И. // Журн. орг. химии. 2015. Т. 51. № 8. С. 1174.] <https://doi.org/10.1134/S107042801508014X>
29. *Bumagina N.A., Antina E.V., Sozonov D.I.* // J. Lumin. 2017. V. 183. P. 315. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2016.11.057>
30. *Bie F., Cao H., Yan P. et al.* // Inorg. Chim. Acta. 2020. V. 508. P. 119652. <https://doi.org/10.1016/j.ica.2020.119652>
31. *Dong W.-K., Akogun S.F., Zhang Y. et al.* // Sens. Actuators, B: Chem. 2017. V. 238. P. 723. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2016.07.047>
32. *Erdemir S., Malkondur S.* // Sens. Actuators, B: Chem. 2013. V. 188. P. 1225. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2013.08.031>
33. *Moradi S.E., Molavipordanjani S., Hosseinimehr S.J., Etami S.* // Photochem. Photobiol. A: Chem. 2020. V. 389. P. 112184. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2019.112184>
34. *Shi Z., Tu Y., Pu S.* // RSC Adv. 2018. V. 8. P. 6727. <https://doi.org/10.1039/C7RA13592K>
35. *Wang L., Li W., Zhi W. et al.* // Sens. Actuators, B: Chem. 2018. V. 260. P. 243. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2017.12.200>
36. *Xu J., Xiong J., Qin Y. et al.* // Mater. Chem. Front. 2020. V. 4. P. 3338. <https://doi.org/10.1039/D0QM00446D>
37. *Yan L., Wen X., Fan Z.* // Anal. Bioanal. Chem. 2020. V. 412. P. 1453. <https://doi.org/10.1007/s00216-019-02378-w>

38. Loudet A., Burgess K. // Chem. Rev. 2007. V. 107. № 11. P. 4891.  
<https://doi.org/10.1021/cr078381n>
39. Solomonov A.V., Marfin Y.S., Rumyantsev E.V. // Dyes Pigm. 2019. V. 162. P. 517.  
<https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2018.10.042>
40. Squeo B.M., Ganzer L., Virgili T., Pasini M. // Molecules. 2021. V. 26. № 1. P. 153.  
<https://doi.org/10.3390/molecules26010153>
41. Bañuelos J. // Chem. Record. 2016. V. 16. № 1. P. 335.  
<https://doi.org/10.1002/tcr.201500238>
42. Antina L.A., Ksenofontov A.A., Kalyagin A.A. et al. // J. Mol. Liq. 2020. V. 304. P. 112717.  
<https://doi.org/10.1016/j.molliq.2020.112717>
43. Kuznetsova R.T., Aksenova I.V., Prokopenko A.A. et al. // J. Mol. Liq. 2019. V. 278. P. 5.  
<https://doi.org/10.1016/j.molliq.2019.01.049>
44. Ksenofontov A.A., Bocharov P.S., Antina E.V. // J. Photochem. Photobiol., A. 2019. V. 368. P. 254.  
<https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2018.10.002>
45. Ksenofontov A.A., Bocharov P.S., Ksenofontova K.V., Antina E.V. // J. Mol. Liq. 2021. V. 33. P. 117031.  
<https://doi.org/10.1016/j.molliq.2021.117031>
46. Lee S.-C., Heo J., Woo H.C. et al. // Chemistry. Eur. J. 2018. V. 24. № 52. P. 13706.  
<https://doi.org/10.1002/chem.201801389>
47. Dong B., Zhong K., Lu Y. // Dyes Pigm. 2019. V. 164. № 11. P. 156.  
<https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2019.01.017>
48. Lou Z., Hou Y., Chen K. et al. // J. Phys. Chem. C. 2018. V. 122. № 1. P. 185.  
<https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.7b10466>
49. Marfin Y.S., Merkushev D.A., Usoltsev S.D. et al. // J. Fluoresc. 2015. V. 25. № 5. P. 1517.  
<https://doi.org/10.1007/s10895-015-1643-9>
50. Polita A., Toliautas S., Žvirblis R., Vyšniauskas A. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2020. V. 22. № 16. P. 8296.  
<https://doi.org/10.1039/c9cp06865a>
51. Vyšniauskas A., Lopez-Duarte I., Thompson A.J. et al. // Methods and applications in Fluorescence. 2018. V. 6. № 3. P. 34001.  
<https://doi.org/10.1088/2050-6120/aabb2c>
52. Vyšniauskas A., López-Duarte I., Duchemin N. et al. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2017. V. 19. № 37. P. 25252.  
<https://doi.org/10.1039/c7cp03571c>
53. Raut S., Kimball J., Fudala R. et al. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2014. V. 16. № 48. P. 27037.  
<https://doi.org/10.1039/c4cp04260c>
54. Lakshmi V., Sharma R., Ravikanth M. // Rep. Org. Chem. 2016. V. 6. P. 1.  
<https://doi.org/10.2147/ROC.S60504>
55. Zhang X.-F. // J. Photochem. Photobiol., A. 2018. V. 355. P. 431.  
<https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2017.07.019>
56. Nuraneeva E.N., Guseva G.B., Antina E.V. et al. // Russ. J. Gen. Chem. 2016. V. 86. № 4. P. 840. [Нуранеева Е.Н., Гусева Г.Б., Антина Е.В. и др. // Журн. общей химии. 2016. Т. 86. № 4. С. 653.]  
<https://doi.org/10.1134/S1070363216040149>
57. Boens N., Leen V., Dehaen W. // Chem. Soc. Rev. 2012. V. 41. № 3. P. 1130.  
<https://doi.org/10.1039/C1CS15132K>
58. Hecht M., Kraus W., Rurack K. // Analyst. 2013. V. 138. № 1. P. 325.  
<https://doi.org/10.1039/C2AN35860C>
59. Müller B.J., Rappitsch T., Staudinger C. et al. // Anal. Chem. 2017. V. 89. № 13. P. 7195.  
<https://doi.org/10.1021/acs.analchem.7b01373>
60. Peterson J.A., Wijesooriya C., Gehrman E.J. et al. // J. Am. Chem. Soc. 2018. V. 140. № 23. P. 7343.  
<https://doi.org/10.1021/jacs.8b04040>
61. Tzeli D., Petsalakis I.D., Theodorakopoulos G. // Int. J. Quantum. Chem. 2019. V. 119. № 16. P. 47.  
<https://doi.org/10.1002/qua.25958>
62. Sutter A., Elhabiri M., Ulrich G. // Chemistry. Eur. J. 2018. V. 24. № 43. P. 11119.  
<https://doi.org/10.1002/chem.201801540>
63. Wang S., Liu H., Mack J. et al. // Chem. Commun. 2015. V. 51. № 69. P. 13389.  
<https://doi.org/10.1039/C5CC05139H>
64. Rurack K., Kollmannsberger M., Daub J. // Angew. Chem. Int. Ed. 2001. V. 40. № 2. P. 385.  
[https://doi.org/10.1002/1521-3773\(20010119\)40:2<385:AID-ANIE385>3.0.CO;2-F](https://doi.org/10.1002/1521-3773(20010119)40:2<385:AID-ANIE385>3.0.CO;2-F)
65. Deniz E., Isbasar G.C., Bozdemir Ö.A. et al. // Org. Lett. 2008. V. 10. № 16. P. 3401.  
<https://doi.org/10.1021/ol801062h>
66. Antina L.A., Kalyagin A.A., Ksenofontov A.A. et al. // J. Mol. Liq. 2021. V. 337. P. 116416.  
<https://doi.org/10.1016/j.molliq.2021.116416>
67. Knippenberg S., Bohnwagner M.V., Harbach P.H.P. et al. // J. Phys. Chem. A. 2015. V. 119. № 8. P. 1323.  
<https://doi.org/10.1021/acs.jpca.5b00637>
68. Lundrigan T., Baker A.E.G., Longobardi L.E. et al. // Org. Lett. 2012. V. 14. № 8. P. 2158.  
<https://doi.org/10.1021/ol300681w>
69. Savoldelli A., Paolesse R., Fronczek F.R. et al. // Org. Biomol. Chem. 2017. V. 15. № 35. P. 7255.  
<https://doi.org/10.1039/c7ob01797a>
70. Ventura B., Marconi G., Bröring M. et al. // New J. Chem. 2009. V. 33. № 2. P. 428.  
<https://doi.org/10.1039/B813638F>
71. Liu Y., Zhao J., Iagatti A. et al. // J. Phys. Chem. C. 2018. V. 122. № 5. P. 2502.  
<https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.7b10213>
72. Stachelek P., Harriman A. // J. Phys. Chem. A. 2016. V. 120. № 41. P. 8104.  
<https://doi.org/10.1021/acs.jpca.6b08284>
73. Xiaoa H., Lia P., Tanga B. // Coord. Chem. Rev. 2021. V. 427. P. 213582.  
<https://doi.org/10.1016/j.ccr.2020.213582>
74. Saito R., Matsumura Y., Suzuki S., Okazaki N. et al. // Tetrahedron. 2010. V. 66. P. 8273.  
<https://doi.org/10.1016/j.tet.2010.08.036>
75. Sarkar A., Mandal T., Rana D.K. et al. // J. Lumin. 2010. V. 130. P. 2271.  
<https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2010.07.004>
76. Ганжа В.А., Гуринович Г.П., Джагаров Б.М. и др. // Журн. прикладной спектроскопии. 1987. Т. 47. С. 84.

77. *Sazanovich I.V., Kirmaier C., Hindin E. et al.* // J. Am. Chem. Soc. 2004. V. 126. № 9. P. 2664.  
<https://doi.org/10.1021/ja038763k>
78. *Ksenofontov A.A., Antina E.V., Guseva G.B. et al.* // J. Mol. Liq. 2019. V. 274. P. 681.  
<https://doi.org/10.1016/j.molliq.2018.11.025>
79. *Antina E.V., Kuznetsova R.T., Antina L.A. et al.* // Dyes Pigm. 2015. V. 113. № 20. P. 664.  
<https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2014.10.002>
80. *Nuraneva E.N., Guseva G.B., Antina E.V., Vyugin A.I.* // J. Mol. Liq. 2020. V. 298. № 5. P. 112026.  
<https://doi.org/10.1016/j.molliq.2019.112026>
81. *Ksenofontov A.A., Guseva G.B., Antina E.V. et al.* // J. Fluoresc. 2015. V. 25. № 6. P. 1875.  
<https://doi.org/10.1007/s10895-015-1680-4>
82. *Nuraneva E.N., Guseva G.B., Antina E.V.* // Thermochim. Acta. 2021. V. 699. P. 178911.  
<https://doi.org/10.1016/j.tca.2021.178911>
83. *Ksenofontov A.A., Stupikova S.A., Bocharov P.S. et al.* // J. Photochem. Photobiol., A. 2019. V. 382. P. 111899.  
<https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2019.111899>
84. *Ksenofontov A.A., Guseva G.B., Stupikova S.A., Antina E.V.* // J. Fluoresc. 2018. V. 28. № 2. P. 477.  
<https://doi.org/10.1007/s10895-018-2220-9>
85. *Ksenofontov A.A., Guseva G.B., Antina E.V., Nuraneva E.N.* // J. Lumin. 2017. V. 192. P. 1203.  
<https://doi.org/10.1016/J.JLUMIN.2017.08.058>
86. *Ksenofontov A.A., Guseva G.B., Antina E.V., Nuraneva E.N.* // Spectrochim. Acta, Part A. 2017. V. 173. P. 222.  
<https://doi.org/10.1016/j.saa.2016.09.014>
87. *Ksenofontov A.A., Guseva G.B., Antina E.V. et al.* // Sens. Actuators, B. 2017. V. 251. P. 858.  
<https://doi.org/10.1016/j.snb.2017.05.143>
88. *Guseva G.B., Ksenofontov A.A., Antina E.V. et al.* // J. Coord. Chem. 2016. V. 69. № 5. P. 901.  
<https://doi.org/10.1080/00958972.2016.1147562>
89. *Guseva G.B., Ksenofontov A.A., Antina E.V. et al.* // J. Therm. Anal. Calorim. 2016. V. 126. № 3. P. 1481.  
<https://doi.org/10.1007/s10973-016-5647-8>
90. *Guseva G.B., Ksenofontov A.A., Antina E.V.* // J. Mol. Struct. 2017. V. 1130. P. 385.  
<https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2016.10.048>
91. *Huang R., Liu K., Liu H. et al.* // Anal. Chem. 2018. V. 90. P. 14088.  
<https://doi.org/10.1021/acs.analchem.8b04897>
92. *Yi F.-Y., Yang W., Sun Zh.-M. et al.* // J. Mater. Chem. 2012. V. 22. P. 23201.  
<https://doi.org/10.1039/C2JM35273G>
93. *Ksenofontov A.A., Lukanov M.M., Antina E.V.* // Dyes Pigm. 2020. V. 179. P. 108389.  
<https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2020.108389>