

Синтез и комплексообразование краунсодержащего полигетероциклического производного – мультипараметрического сенсора на катионы металлов

Ю. А. Глазова,^a Е. В. Луковская,^{a@} Ю. В. Федоров,^{a,b} А. А. Бобылева,^a
А. А. Моисеева,^a А. В. Анисимов,^a О. А. Федорова^{a,b}

^aХимический факультет, Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, 119991 Москва, Россия

^bИнститут элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, 119991 Москва, Россия

@E-mail: luchal2006@yandex.ru

Предложен дизайн и осуществлен синтез тиенокраунсодержащего полигетероциклического производного, являющегося мультипараметрическим сенсором на катионы металлов. Строение свободного лиганда, а также его комплекса с катионами металлов изучены с помощью ¹H ЯМР спектроскопии и масс-спектрометрии. Охарактеризована способность красителя к комплексообразованию с использованием метода спектрофотометрического титрования и циклической вольтамперометрии. Результаты исследований демонстрируют образование комплекса «инклюзивного» типа между катионом магния и полученным красителем.

Ключевые слова: Краун-эфиры, гетероциклические производные, комплексообразование, спектрофотометрия.

Synthesis and Complex Formation of Crown Containing Polyheterocyclic Derivative – Multiparametric Sensor for Metal Cations

Yulia A. Glazova,^a Elena V. Lukovskaya,^{a@} Yuri V. Fedorov,^{a,b} Alla A. Boblylova,^a
Anna A. Moiseeva,^a Alexander V. Anisimov,^a and Olga A. Fedorova^{a,b}

^aChemistry Department, M.V. Lomonosov Moscow State University, 119991 Moscow, Russia

^bA.N. Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds of Russian Academy of Sciences, 119991 Moscow, Russia

@Corresponding author E-mail: luchal2006@yandex.ru; tel.: +7(495)939 24 48

Molecular sensors became very popular among the researchers in these latter days due to the possibility to use them for development of new effective methods in the fields of biochemical analysis and environmental monitoring. Polythiophene derivatives, containing ionophoric residues, demonstrate changes in electrochemical characteristics during the complexation with different metal cations. Also some polythiophene derivatives demonstrating an optical response upon the complex formation with alkaline and alkaline-earth metals are known from the literature. Only a couple of polythiophene derivatives that can be considered as multiparametric sensors are known. The presence of thiophene chain in the ligand molecule allows detection of metal cations using optical as well as electrochemical methods. In the present report the synthesis and investigations of crown-containing polythiophene derivative possessing optical and electrochemical characteristics as well as ability toward complex formation with alkaline-earth metals are given. The novel ligand has an extended chromophoric system with a donor crown ether part at one end and acceptor benzothiazol residue at the other end. This kind of structure provides good optical characteristics in UV-Vis spectral range. The long-wavelength band in the absorption spectrum of donor-acceptor type compound is caused by charge transfer from donor to acceptor part at photoexcitation. Two thiophenic rings are introduced into the ligand to provide

good electrochemical characteristics. The complex formation of crown containing polyheterocyclic dye with magnesium perchlorate was investigated with a range of physical-chemical methods such as spectrophotometric titration, NMR spectroscopy, ESI-MS and cyclic voltammetry. The formation of "inclusive" type complex of dye with magnesium cation was detected. The complex formation produces changes in optical and electrochemical characteristics of ligand. It was also shown that the complex formation of crown-free ligand with magnesium perchlorate wasn't observed because benzothiazolic residue doesn't possess an affinity toward magnesium cation. Investigation of crown containing part without long conjugated system demonstrated the complexation ability but it almost did not affect to the signal positions of the nearby protons in ^1H NMR spectrum. Data, obtained by different physical-chemical methods are in a good agreement with each other and indicate that the molecule, having such a design can be used as a multiparametric sensor for alkaline-earth metals.

Key words: Crown ether, heterocyclic compounds, complex formation, spectrophotometry.

Введение

В последнее время молекулярные сенсоры обрели большую популярность среди исследователей благодаря возможности использовать их для разработки новых эффективных методов биохимического анализа и мониторинга окружающей среды. Природа молекулы, в состав которой вводится рецепторный фрагмент, определяет тип отклика, возникающего при связывании рецептора с молекулой гостя. Так, фотоактивные соединения могут демонстрировать изменения спектров поглощения (изменение окраски) и флуоресценции при комплексообразовании. Известны также сенсоры, демонстрирующие электрохимический отклик на катионы.^[1-8]

Производные тиофена обладают разнообразными свойствами, которые могут быть использованы при построении сенсоров: яркие оптические характеристики, обратимое электрохимическое поведение, способность к электронной проводимости. Из литературы известны примеры тиофеновых производных, содержащих в своём составе ионофорные фрагменты, которые демонстрируют изменения электрохимических характеристик при комплексообразовании с катионами металлов,^[9-13] а также оптический отклик на комплексообразование с катионами щелочных и щелочноземельных металлов.^[14-16]

Привлекательной идеей является разработка соединений, которые демонстрируют различные типы откликов при связывании катионов металлов и поэтому могут быть использованы для детектирования катионов металлов несколькими аналитическими методами.^[17-18] Подобные соединения называются мультипараметрическими сенсорами. Благодаря своим свойствам тиофен-содержащие лиганды представляются подходящими молекулами для разработки таких рецепторов. Однако в литературе известно только несколько примеров мультипараметрических сенсоров на основе тиофеновых производных.^[19-24]

В настоящем сообщении представлен синтез и результаты исследования краунсодержащего дитиофенового производного в качестве мультипараметрического молекулярного сенсора с оптическим и электрохимическим откликом на комплексообразование с катионами магния. Синтезированный в данной работе лиганд **1** (Схема 1) имеет протяжённую хромофорную систему, на концах которой располагаются донорная краун-эфирная группа и акцепторный фрагмент бензотиазола. Подобное

строение обеспечивает эффективное поглощение соединения в видимом оптическом диапазоне. Длинноволновая полоса в спектре поглощения соединения **1**, построенного по донорно-акцепторному типу, обусловлена переносом заряда от донорной к акцепторной части при фотовозбуждении. Для обеспечения хороших электрохимических характеристик в состав молекулы введены два тиофеновых фрагмента. Модельное соединение **2**, не содержащее краун-эфирного фрагмента, также использовалось в экспериментах для сравнения.

Экспериментальная часть

Безводный MeCN, $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$, соединения **5**, **7**, **9** (Aldrich) были использованы без дополнительной очистки.

Соединения **3**,^[25] **8**,^[26] **2**^[27] были синтезированы по известным методикам.

Строение полученного соединения было доказано с использованием спектроскопии ЯМР ^1H и ^{13}C , масс-спектрометрии, а также подтверждено данными элементного анализа.

Спектры ЯМР ^1H и ^{13}C регистрировали на приборе Avance 400, рабочая частота 400 MHz и 100 MHz (с использованием методики APT) соответственно, внутренний стандарт – ГМДС, растворители – CDCl_3 , CD_3CN .

Масс-спектры снимали на приборе Agilent 1100 Series LC/MSD trap в режиме детекции положительно заряженных ионов. Использовалось прямое введение анализируемого раствора. Скорость потока 11 л/м. Температура осушающего газа 150–250 °C. Давление газа 60 psi. Перенапряжение на игле небулайзера 2000–3000 В.

Для измерения констант устойчивости комплекса лиганда с магнием использовали метод спектрофотометрического титрования при 20 ± 1 °C, варьируя концентрацию перхлората магния при постоянной концентрации лиганда. Известный объём раствора лиганда в ацетонитриле помещали в кварцевую кювету и записывали спектр поглощения. Затем в кювету порциями известного объёма добавляли раствор с известной общей концентрацией перхлората магния. После каждого добавления записывали спектры поглощения растворов. Титрование прекращали по возможности, когда при дальнейшем добавлении соли магния спектры поглощения растворов практически не изменялись, что свидетельствовало о полном комплексообразовании. Обработку результатов спектрофотометрического титрования и расчет констант устойчивости комплексов проводили с помощью программы «SPECFIT/32™».

Спектры флуоресценции были записаны на спектрофлюориметре ФЛЮОР-02-Панорама при 20 ± 1 °C. Квантовые

выходы флуоресценции лиганда и комплекса в ацетонитриле были определены при $20 \pm 1^\circ\text{C}$ относительно раствора бисульфата хинина в $0.5\text{ M H}_2\text{SO}_4$ в качестве стандарта ($\varphi_r=0.546$) при длине волны возбуждения 360 nm .

Квантовые выходы флуоресценции рассчитывали по формуле:^[28]

$$\varphi_x = \frac{J_x(1-T_r)}{J_r(1-T_r)} \times \frac{n_x^2}{n_r^2} \times \varphi_r$$

где n_x – показатель преломления растворителя, в котором проводились измерения, а n_r – показатель преломления раствора стандарта, $J = \int I(\lambda) d\lambda$ – интегральная интенсивность излучения, $T = 10^{-\varepsilon(\lambda_{\text{возб}})cl}$ – значение величины пропускания анализируемого раствора на длине волны возбуждения $\lambda_{\text{возб}}$.

Электрохимические потенциалы окисления и восстановления измеряли на потенциостате IPC-Pro M на стеклоуглеродном электроде с рабочей поверхностью 3.14 mm^2 , используя в качестве фонового электролита $n\text{-Bu}_4\text{NClO}_4$ в растворе безводного ацетонитрила в атмосфере аргона при температуре 22°C в электрохимической ячейке со скоростью развёртки потенциала 200 mV/s . В качестве вспомогательного электрода использовалась платиновая пластина, в качестве электрода сравнения – Ag/AgCl/KCl(нас.) .

Синтез трибутил(2,3,5,6,8,9,11,12-октагидротиено[3,4-*b*][1,4,7,10,13]пентаоксоциклопентадецн-14-ил)станнана (4). К раствору 1.0 g (3.65 mmol) тиюфена **3** в 13 mL ТГФ при перемешивании и температуре -78°C в токе аргона добавили по каплям 1.5 mL (3.65 mmol) $n\text{-BuLi}$ (2.5 M). Перемешивали 2 часа при комнатной температуре. Охладили реакционную смесь до -60°C и добавили по каплям при перемешивании 1 mL (3.65 mmol) Bu_3SnCl . Нагрели до комнатной температуры, кипятили с обратным холодильником 1 час . Снова остудили до комнатной температуры, добавили хлороформ и воду. Отделили органический слой, трижды экстрагировали водную фазу хлороформом. Высушили прок. Na_2SO_4 . После отгонки растворителя получили 3 g коричневой жидкости. Колоночной хроматографией (SiO_2 , элюент бензол-этилацетат $1:5$) выделили 0.64 g (1.14 mmol) продукта **4**. Выход 31% . ^1H ЯМР (CDCl_3) δ_{H} м.д.: 0.87 (т, 9H , $J=7.2\text{ Гц}$, CH_3), 1.07 (м, 6H , CH_2),

1.32 (м, 6H , CH_2), 1.53 (м, 6H , CH_2), 3.71 (м, 8H), 3.87 (м, 4H), 4.11 (м, 4H) (CH_2O), 6.41 (с, 1H , H(Th)). Найдено (%): C, 51.22 ; H, 7.90 . $\text{C}_{24}\text{H}_{44}\text{O}_5\text{SSn}$. Вычислено (%): C, 51.17 ; H, 7.87 .

Синтез 5-(2,3,5,6,8,9,11,12-октагидротиено[3,4-*b*][1,4,7,10,13]пентаоксоциклопентадецн-14-ил)тиофен-2-карбальдегида (6). В трёхгорлой колбе смешали 203.5 mg (1.066 mmol) 5-бромтиофен-2-карбальдегида (**5**), 500 mg (0.888 mmol) соединения **4**, 25.5 mg (0.044 mmol) катализатора Pd(dba)_2 и 20 mL ДМФА. Дегазировали на масляном насосе 3 раза . Перемешивали 21 час при температуре 90°C . После окончания реакции отогнали ДМФА на роторном испарителе при 80°C , добавили воду и хлороформ. Отделили органический слой, водную фазу экстрагировали хлороформом, органическую фазу промыли водой. Высушили прок. Na_2SO_4 . Отфильтровывали осушитель, отгоняли растворитель. Колоночной хроматографией (SiO_2 , элюент бензол-этилацетат $1:5$) выделили 268 mg (0.70 mmol) соединения **6**. Выход 79% . ^1H ЯМР (CDCl_3) δ_{H} м.д.: 3.71 (м, 8H), 3.87 (м, 2H), 4.11 (м, 2H), 3.98 (м, 2H), 4.35 (м, 2H) (CH_2O), 6.19 (с, 1H , H(Th)), 7.24 (д, 1H , $J=4.0\text{ Гц}$, H(Th)), 7.63 (д, 1H , $J=4.0\text{ Гц}$, H(Th)), 9.86 (с, 1H , CHO).

Синтез 2-[5-(2,3,5,6,8,9,11,12-октагидротиено[3,4-*b*][1,4,7,10,13]пентаоксоциклопентадецн-14-ил)-2-тиенил]-1,3-бензотиазола (1). К раствору 62.8 mg (0.163 mmol) соединения **6** в 6 mL ДМСО добавили 24.7 mL (0.23 mmol) 2-аминотиофенола **9** и перемешивали 2 часа при 120°C в атмосфере аргона. Отогнали ДМСО на роторном испарителе при 90°C . Добавили воду и хлороформ. Отделили органический слой, экстрагировали водную фазу хлороформом, органические вытяжки промыли водой. Высушили прок. Na_2SO_4 . После упаривания растворителя колоночной хроматографией (SiO_2 , элюент гексан-этилацетат $1:1$) выделили 58 mg (0.12 mmol) соединения **1** в виде жёлтого медленно кристаллизующегося масла. Выход 73% , $t_{\text{пл}}=105\text{--}108^\circ\text{C}$. ^1H ЯМР (CDCl_3) δ_{H} м.д.: 3.72 (м, 8H), 3.80 (м, 2H), 3.88 (м, 2H), 4.13 (м, 2H) (CH_2O), 4.02 (т, 2H , $J=5.4\text{ Гц}$), 4.35 (т, 2H , $J=5.4\text{ Гц}$, H(2,12)), 6.11 (с, 1H , H(Th)), 7.20 (д, 1H , $J=4.1\text{ Гц}$, H(Th)), 7.34 (м, 1H), 7.45 (м, 1H) H(5',6') , 7.53 (д, 1H , $J=4.1\text{ Гц}$, H(Th)), 7.82 (д, 1H , $J=7.8\text{ Гц}$), 8.00 (д, 1H , $J=8.2\text{ Гц}$, H(4',7')). ^{13}C ЯМР (APT) (CD_3CN) δ_{C} м.д.: 69.15 , 69.44 , 70.09 , 70.31 , 70.48 , 70.96 , 71.17 , 72.32 [CH_2O], 95.25 , 121.34 ,

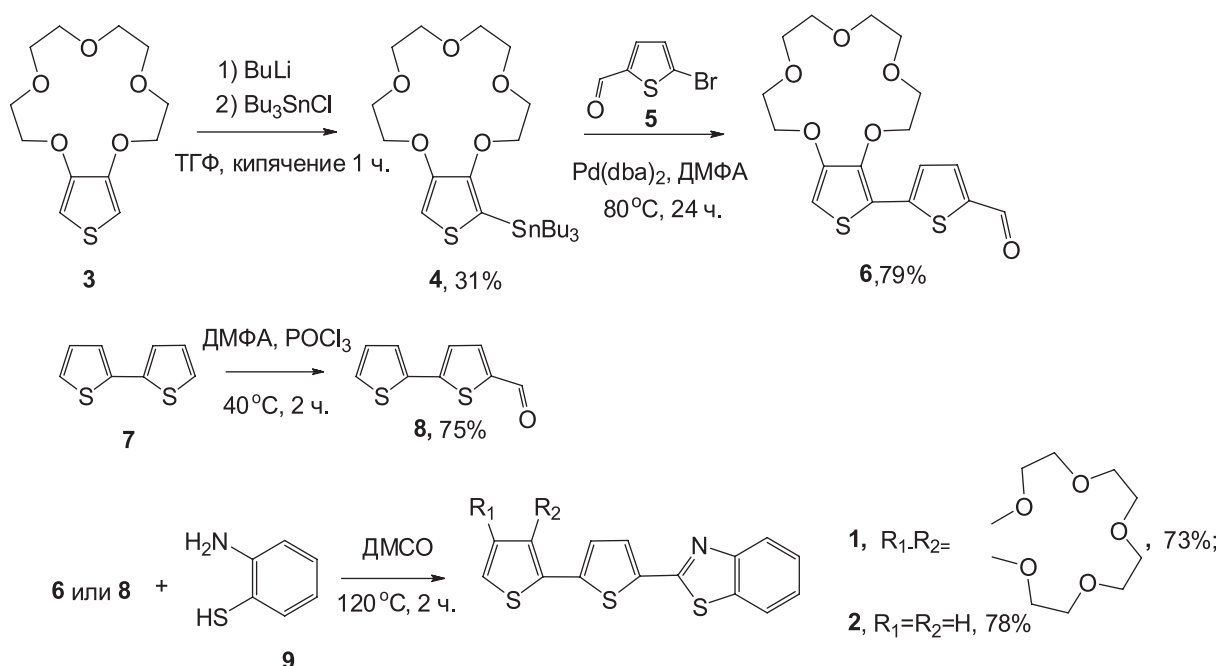


Схема 1. Синтез красителей **1** и **2**.

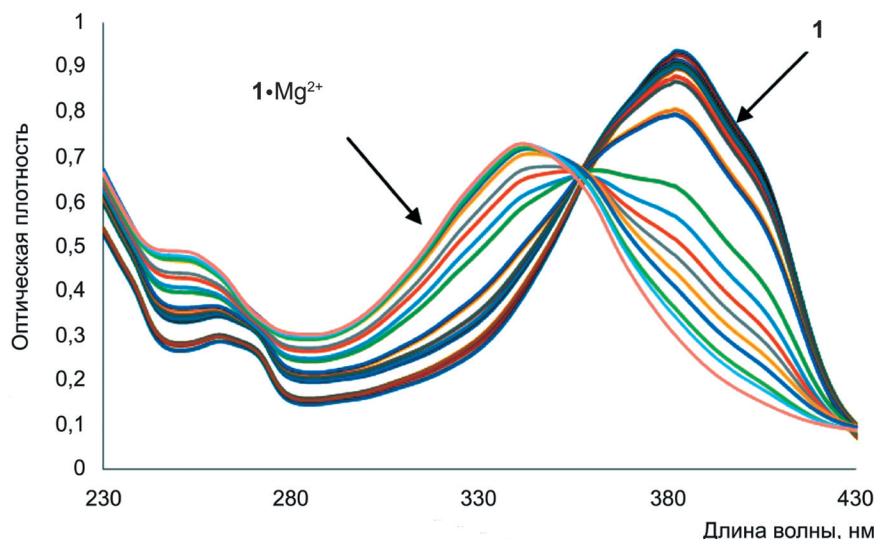


Рисунок 1. Электронные спектры поглощения раствора красителя **1** при различной концентрации перхлората магния (спектрофотометрическое титрование). Исходная концентрация красителя $C_1 = 3 \cdot 10^{-5}$ М, концентрация перхлората магния изменяется в интервале 0–0.1 М. Растворитель – ацетонитрил, $T = 294$ К.

122.77, 123.52, 125.02, 126.35, 128.54 [CH], 119.66, 134.63, 135.41, 138.88, 143.30, 149.89, 153.79, 161.31 [C_{четв}]. Найдено (%): С, 56.49; Н, 4.75, N, 2.79. $C_{23}H_{23}NO_5S_3$. Вычислено (%): С, 56.42; Н, 4.73, N, 2.86. ESI, m/z ($I_{отн}$, %): 512 [M+Na]⁺ (100).

Обсуждение результатов

Соединение **1** было синтезировано согласно методике, описанной в Экспериментальной части и показанной на Схеме 1.

Для изучения комплексообразования был выбран перхлорат магния. Размер данного катиона хорошо соответствует размеру полости тиено-краун-эфира.

Электронный переход в соединении **1** наблюдается в видимой и ближней УФ области (Рисунок 1). При добавлении перхлората магния к ацетонитрильному раствору соединения **1** наблюдается гипсохромный сдвиг ДПП, величина которого достигает 43 нм.

При расчёте константы устойчивости учитывалась возможность образования комплекса состава LM согласно следующей схеме:



$$K_{11} = \frac{[LM]}{[L] \cdot [M]}$$

L = лиганд **1**; $M = Mg^{2+}$.

Предположив возможность образования только комплекса состава 1:1, с помощью программы SpecFit32 был рассчитан логарифм константы комплексообразования красителя **1** с катионом магния, которая оказалась равной $\lg K_{11} = 2.13 \pm 0.04$. На основании полученной константы комплексообразования и экспериментальных данных была рассчитана кривая титрования при длине волны максимального поглощения красителя **1**, которая

демонстрирует хорошую сходимость экспериментальных и расчетных данных (Рисунок 2).

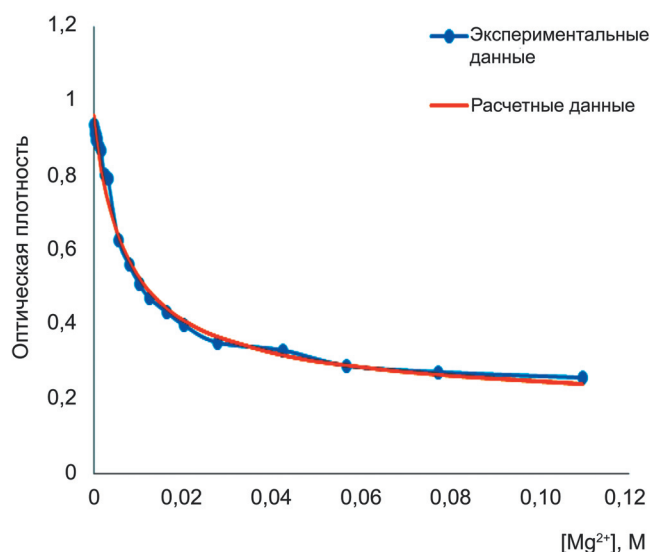


Рисунок 2. Экспериментальная и теоретическая кривые титрования лиганда **1** раствором перхлората магния на длине волны максимума поглощения лиганда **1**. Учтено образование комплекса состава $1 \cdot Mg^{2+}$.

Таким образом, полученные результаты свидетельствуют о том, что лиганд **1** с катионом магния образует комплекс состава $1 \cdot Mg^{2+}$. Спектры флуоресценции исходного лиганда и его комплекса представлены на Рисунке 2. Квантовые выходы флуоресценции были рассчитаны относительно раствора бисульфата хинина в 0.5 М H_2SO_4 в качестве стандарта. Их значения составили 0.12 для свободного лиганда и 0.02 для его комплекса. Для тиофеновых производных возможны следующие

основные пути релаксации возбужденного состояния: а) излучательный (флуоресценция); б) безизлучательный (перенос заряда, электрона, ТИСТ-взаимодействия); в) образование триплетного состояния. Относительно невысокий квантовый выход флуоресценции лиганда **1** может быть связан с тем, что каналом релаксации возбужденного состояния является путь (в), так как известно, что для олиготиофенов с небольшой длиной сопряженной системы (два-три тиофеновых звена) 95-99% молекул в синглетном возбужденном состоянии переходят в триплетное в процессе релаксации.^[9]

Образование комплексов лиганда **1** с Mg^{2+} сопровождается значительным тушением флуоресценции ($0.12 \rightarrow 0.02$). Механизмы тушения позже будут проанализированы с использованием специальных разрешенных во времени методов флуоресцентных исследований.

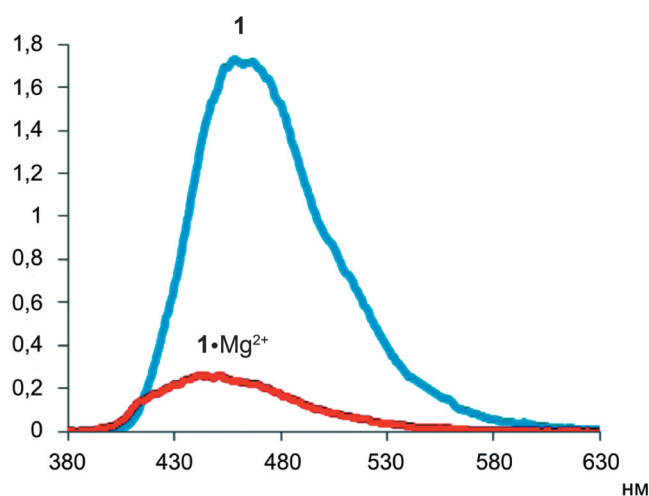


Рисунок 3. Спектры флуоресценции **1** в виде свободного лиганда и комплекса $1 \cdot Mg^{2+} \cdot ClO_4^-$. Спектры сняты в ацетонитриле. $C_1 = 6 \cdot 10^{-6}$ М, $C_{Mg^{2+}} = 1.4 \cdot 10^{-2}$ М. Возбуждение при 360 нм.

Комплексообразование красителя **1** было также исследовано методом 1H ЯМР спектроскопии и масс-спектрометрии (Рисунки 4, 5). Образование комплекса с катионом магния вызывает изменения в спектрах ЯМР лиганда в смеси $CD_3CN:CDCl_3$ 6:1 (Рисунок 4). В ароматической области наблюдаются наибольшие смещения сигналов протонов тиофеновых фрагментов, связанных или аннелированных краун-эфирным фрагментом. Это указывает на влияние комплексообразования на электрохимически активный фрагмент молекулы, что позволяет надеяться на то, что координация катиона окажет влияние и на электрохимические характеристики соединения. Положения сигналов бензотиазолиевой части практически не изменяются. Координация катионов по краун-эфирному фрагменту приводит к слабому сдвигу сигналов протонов всех метиленовых групп, подтверждая расположение катиона в полости краун-эфира.

Следует отметить, что добавление перхлората магния в раствор соединения **2**, не имеющего фрагмента

краун-эфира, не приводит к изменениям в спектрах поглощения и ЯМР.

Масс-спектры комплексов были получены с использованием методик ионизации электрораспылением (ИЭР). Раствор смеси лиганда и $Mg(ClO_4)_2$ в масс-спектре демонстрирует пики, подтверждающие образование комплекса состава 1:1. (Рисунок 5).

Для определения электрохимического отклика красителя **1** на катионы Mg^{2+} были проведены исследования методом циклической вольтамперометрии (ЦВА) в CH_3CN на стеклоуглеродном (СУ) электроде на фоне 0.1 М Bu_4NClO_4 . При изучении электрохимического отклика лиганда **1** на присутствие катиона концентрацию последнего варьировали от 0 до 2 эквивалентов катиона Mg^{2+} на 1 эквивалент лиганда. Увеличение концентрации соли металла сверх полуторакратного избытка практически не влияло на потенциалы окисления и восстановления, а приводило к возрастанию пика восстановления свободного $Mg(ClO_4)_2$ на ЦВА-кривых. Данный факт однозначно указывает на образование комплекса состава $1 \cdot Mg^{2+}$ (Таблица 1).

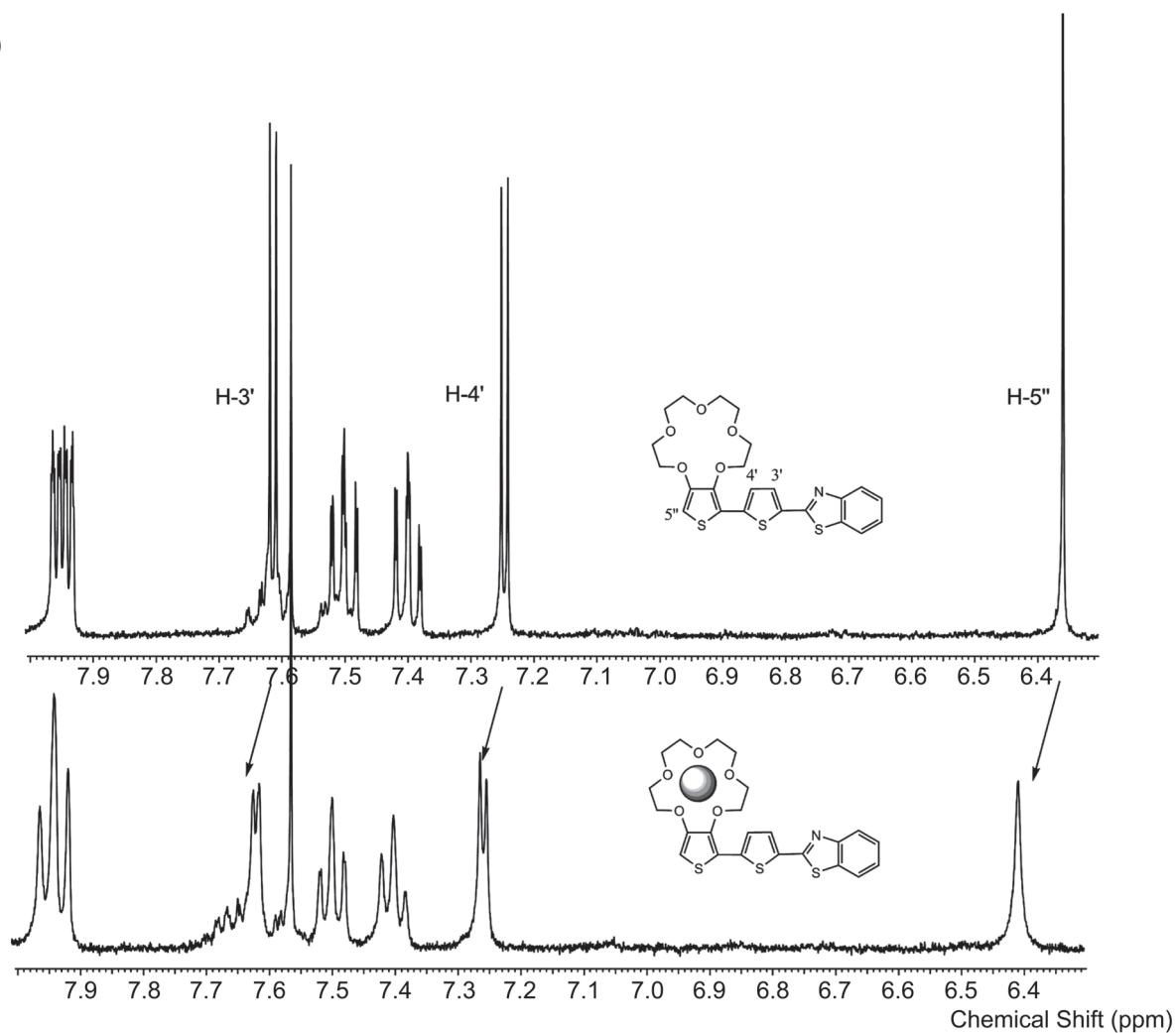
Таблица 1. Потенциалы окисления (E^{ox}) и восстановления (E^{red}) соединения **1** и его комплекса с $Mg(ClO_4)_2$, измеренные методом ЦВА (отн. $Ag|AgCl|KCl$ нас.) на СУ электроде в CH_3CN в присутствии 0.1 М Bu_4NClO_4 .

Соединение	E_{pc} (V)	ΔE_{pc} (mV)	E_{pa} (V)	ΔE_{pa} (mV)
1	-1.68		1.22	
$1 \cdot Mg(ClO_4)_2$	-1.61	70	1.36	140

Уже при добавлении 0.25 эквивалентов $Mg(ClO_4)_2$ в катодной области появляется новый пик с меньшим потенциалом восстановления ($E = -1.61$ В), который соответствует восстановлению образующегося комплекса. Интенсивность данного пика возрастает по мере добавления катиона Mg^{2+} , в то время как интенсивность первого пика восстановления лиганда с $E = -1.68$ В убывает, и при двукратном избытке соли этот пик полностью исчезает. Сдвиг потенциала восстановления в анодную сторону при переходе от лиганда к комплексу составляет ($\Delta E_{восст} = 70$ мВ). Следует заметить, что больший эффект комплексообразования оказывает на потенциал окисления (анодный сдвиг потенциала пика окисления $\Delta E_{окисл} = 140$ мВ). Очевидно, это обусловлено тем, что за восстановление в большей степени ответственен бензтиазольный, а за окисление – краунсодержащий фрагмент. Взаимодействие последнего с Mg^{2+} и приводит к значительному сдвигу окислительного потенциала. Таким образом, из электрохимических данных можно сделать вывод, что комплексообразование осуществляется по краун-эфирному фрагменту с образованием комплекса состава 1:1. Значительная величина сдвига потенциала окисления свидетельствует об образовании достаточно прочного комплекса.

Полученные электрохимические данные находятся в хорошем соответствии с данными, полученными оптическими методами. Это свидетельствует о том, что краситель **1** действительно является мультипараметрическим сенсором на катион Mg^{2+} .

a)



b)

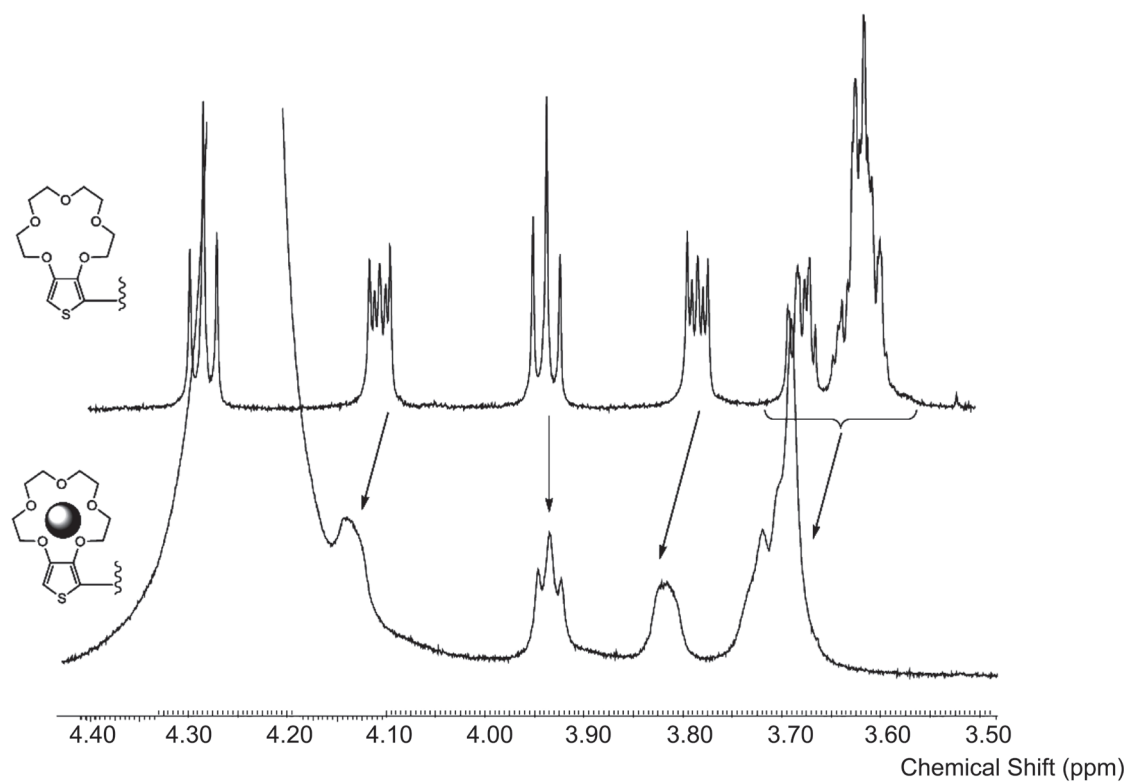


Рисунок 4. ^1H ЯМР спектры лиганда **1** и комплекса **1**· Mg^{2+} в смеси $\text{CD}_3\text{CN}:\text{CDCl}_3$ 6:1, $C_1 = 0.015$ M, 25°C : а) ароматическая часть; б) краун-эфирный фрагмент.

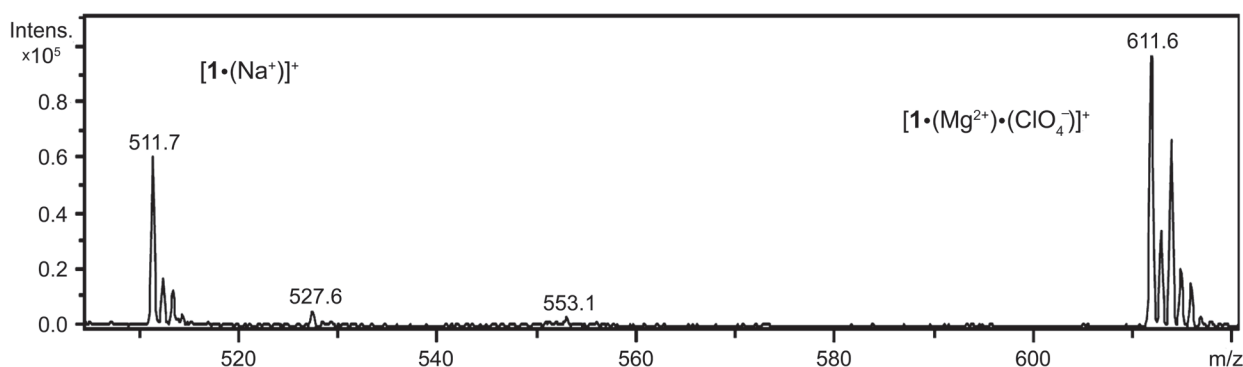


Рисунок 5. Масс-спектры комплексов лиганда **1** с катионом Mg²⁺ с использованием методики ионизации электрораспылением.

Выводы

Сочетание фрагментов красителя и тиофена приводит к получению соединений с хорошими оптическими и электрохимическими характеристиками. Введение координирующего центра, сопряженного с хромофорной системой молекулы, позволяет создавать мультипараметрический сенсор, в котором связывание катионов металлов по центру координации вызывает изменение как оптических, так и электрохимических характеристик. Процесс комплексообразования полученного красителя был проанализирован с помощью методов спектрофотометрического титрования, спектроскопии ЯМР, масс-спектрометрии и электрохимии. Было показано, что комплексообразование происходит по краун-эфирному фрагменту с образованием комплекса «инклюзивного» типа, в то время как координация катиона магния по атому азота бензотиазола не наблюдается.

Полученные результаты хорошо согласуются друг с другом и свидетельствуют о том, что синтезированный лиганд является мультипараметрическим сенсором.

Благодарность. Работа поддержана грантом РФФИ № 12-03-00707.

References

Список литературы

1. Silva A.P., Gunaratne H.Q.N., Gunnlaugsson T., Huxley A.J.M., McCloy C.P., Rademacher J.T., Rice T.E. *Chem. Rev.* **1997**, 97, 1515-1566.
2. Callan J.F., Silva A.P., Magri D.C. *Tetrahedron* **2005**, 61, 8551-8588.
3. Anslyn E.V. *J. Org. Chem.* **2007**, 72, 687-699.
4. Sauvage J.-P. *Acc. Chem. Res.* **1998**, 31, 611-618.
5. Collier C.P., Wong E.W., Belohradsky M., Raymo F.M., Stoddart J.F., Kuekas P.J., Williams R.S., Heath J.R. *Science* **1999**, 285, 391-394.
6. Amendola V., Fabrizzi L., Mangano C., Pallavicini P. *Acc. Chem. Res.* **2001**, 34, 488-493.
7. Serrili V., Lee C.-F., Kay E.R., Leigh D.A. *Nature* **2007**, 445, 523-527.
8. Kabatake S., Takami S., Muto H., Ishikawa T., Irie M. *Nature* **2007**, 446, 778-781.
9. Fabre B., Marrec P., Simonet J. *J. Electroanal. Chem.* **2000**, 485, 94-99.
10. Bauerle P., Scheib S. *Adv. Mater.* **1993**, 5, 848-853.
11. Bauerle P., Scheib S. *Acta Polymer.* **1995**, 46, 124-129.
12. Berlin A., Zotti G., Zecchin S., Schiavon G. *Synth. Met.* **2002**, 131, 149-160.
13. Yamamoto T., Omote M., Miyazaki Y., Kashiwazaki A., Lee B.-L., Kanbara T., Osakada K., Inoue T., Kubota K. *Macromolecules* **1997**, 30, 7158-7165.
14. Boldea A., Levesque I., Leclerc M. *J. Mater. Chem.* **1999**, 9, 2133-2138.
15. Bernier S., Garreau S., Bera-Aberem M., Gravel C., Leclerc M. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 12463-12468.
16. Marsella M.J., Swager T.M. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 12214-12215.
17. Schmittel M., Lin H.-W. *Angew. Chem.* **2007**, 119, 911-914.
18. Suzuki T., Ohta K., Nehira T., Higuchi H., Ohta E., Kawai H., Fujiwara K. *Tetrahedron Lett.* **2008**, 49, 772-776.
19. Miyazaki Y., Yamamoto T. *Synth. Met.* **1995**, 69, 317-318.
20. Lukovskaya E., Boblyova A., Fedorova O., Fedorov Yu., Kardashev S., Maksimov A., Anisimov A., Maurel F., Marmois E., Jonusauskas G., Didane Y., Brisset H., Fages F. *Synth. Met.* **2007**, 157, 885-893.
21. Demeter D., Blanchard Ph., Allain M., Grosu I., Roncali J. *J. Org. Chem.* **2007**, 72, 5285-5290.
22. Fedorova O., Lukovskaya E., Mizerev A., Fedorov Yu., Boblyova A., Maksimov A., Moiseeva A., Anisimov A., Jonusauskas G. *J. Phys. Org. Chem.* **2010**, 23, 246-254.
23. Perepichka I.F., Besbes M., Levillain E., Salle M., Roncali J. *Chem. Mater.* **2002**, 14, 449-457.
24. Jousselme B., Blanchard P., Levillain E., Delaunay J., Allain M., Richomme P., Rondeau D., Gallego-Planas N., Roncali J. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 1363-1370.
25. Ganin E., Basok S., Yavolski A., Botoshansky M., Fonari M. *CrystEngComm* **2011**, 13, 674-683.
26. Raimundo J.-M., Blanchard P., Gallego-Planas N., Mercier N., Ledoux-Rak I., Hierle R., Roncali J. *J. Org. Chem.* **2002**, 67, 205-218.
27. Cui M.-C., Li Z.-L., Tang R.-K., Liu B.-L. *Bioorg. Med. Chem.* **2010**, 18, 2777-2784.
28. Valeur B. *Molecular Fluorescence: Principles and Applications*. Weinheim: Wiley-VCH, **2002**. p. 226-246.

Received 22.04.2014

Accepted 14.07.2014