DOI: 10.31857/S0023291226040028
УДК 544.72.05, 543.33

Оригинальная статья

Роль структурной организации ультратонких пленок серосодержащего производного BODIPY в супрамолекулярном распознавании катионов ртути

А.В. Берлёва[1], А.М. Ермолаева[2], Ю.А. Волкова[2], С.Л. Селектор[1,*]

[1]Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Москва, Российская Федерация
[2]Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, Москва, Российская Федерация
**E-mail: sofs@list.ru*

Аннотация. В работе представлен синтез серосодержащего дифильного производного BODIPY B2S, методы его очистки, а также характеристика данного соединения (ЯМР-, ИК-спектроскопия, масс-спектрометрия), используемого в качестве хелатора для катионов ртути (II). На основании анализа структуры, свойств и фазового поведения соединения B2S в ультратонких пленках на жидких и твердых подложках изучено влияние структурной организации пленок на эффективность супрамолекулярного распознавания ионов Hg^{2+}. Структурные изменения, сопровождающие молекулярные переключения в планарных системах, изучены с использованием изотерм сжатия монослоев Ленгмюра, *in situ* спектроскопии поглощения при отражении, оптической спектроскопии поглощения и флуоресцентной спектроскопии. Показано, что разрушение ассоциатов красителя при комплексообразовании приводит к усилению испускания мономеров и изменяет цвет флуоресценции пленки Ленгмюра–Блоджетт, сформированной при высоком поверхностном давлении, что может служить удобным диагностическим признаком связывания катионов ртути.

Ключевые слова: флуорофор, пленки Ленгмюра–Блоджетт, бор-дипиррометен, связывание катионов

Финансирование. Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (№ 125012200626-9). Синтетическая часть работы выполнена Волковой Ю.А. и Ермолаевой А.М. в соответствии с планом научно-исследовательских работ Института органической химии имени Н.Д. Зелинского РАН (тема № 6).

Конфликт интересов. Авторы данной статьи заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Вклад авторов в публикацию. Концепция исследования — ССЛ, ВЮА; анализ данных литературы и экспериментальных данных — ССЛ, ВЮА, БАВ, ЕАМ; написание (подготовка оригинального текста) — ССЛ, БАВ; написание (редактирование и рецензирование) — ССЛ, ВЮА, БАВ; работа со списком литературы и рисунками — БАВ; синтез соединений — ЕАМ.

Благодарности. Авторы выражают глубокую благодарность Матюшенковой Виктории Михайловне за существенный вклад в работу, а также Центру коллективного пользования Института физической химии и электрохимии за техническую поддержку проведенных исследований.

Ссылка для цитирования: Берлёва А.В., Ермолаева А.М., Волкова Ю.А., Селектор С.Л. Роль структурной организации ультратонких пленок серосодержащего производного BODIPY в супрамолекулярном распознавании катионов ртути. *Коллоидный журнал / Colloid Journal.* 2026. Т. 88. № 4. С. 449–462. https://doi.org/10.31857/S0023291226040028

© Берлёва А.В., Ермолаева А.М., Волкова Ю.А., Селектор С.Л., 2026

КОЛЛОИДНЫЙ ЖУРНАЛ / COLLOID JOURNAL, 2026, vol. 88, no. 4, pp. 449–462

DOI: 10.31857/S0023291226040028 Original Article

The Role of Structural Organization of Sulfur-Containing BODIPY Derivative Ultrathin Films in Supramolecular Recognition of Mercury Cations

A.V. Berleva[1], A.M. Ermolaeva[2], Yu.A. Volkova[2], S.L. Selektor[1,*]

[1]A.N. Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry, RAS, Moscow, Russian Federation
[2]N.D. Zelinsky Institute of Organic Chemistry Physics, RAS, Moscow, Russian Federation
**E-mail: sofs@list.ru*

Abstract. The paper presents the synthesis of the sulfur-containing amphiphilic derivative BODIPY B2S, methods for its purification, as well as the characteristics of this compound (NMR, IR spectroscopy, mass spectrometry) used as a chelator for mercury (II) cations. Based on the analysis of the structure, properties, and phase behaviour of B2S compound in ultrathin films on liquid and solid substrates, the effect of the film's structural organization on the effectiveness of supramolecular recognition of Hg^{2+} ions has been identified. The structural changes accompanying molecular transitions in planar systems have been studied using Langmuir monolayer compression isotherms, *in situ* reflection-absorption UV–Vis spectroscopy, optical absorption spectroscopy, and fluorescence spectroscopy. It has been shown that the destruction of dye associates upon complex formation leads to the enhancement of monomer emission and alters the fluorescence colour of a Langmuir–Blodgett film formed at high surface pressure, which can serve as a convenient diagnostic indicator of mercury cation binding.

Keywords: fluorophore, Langmuir–Blodgett films, boron-dipyrromethene, cation binding

Funding. This work was supported Ьy the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation (No. 125012200626-9). The synthetic part of the work was performed by Volkova Yu.A. and Ermolaeva A.M. in accordance with the research plan of the Zelinsky Institute of Organic Chemistry of the RAS (topic No. 6).

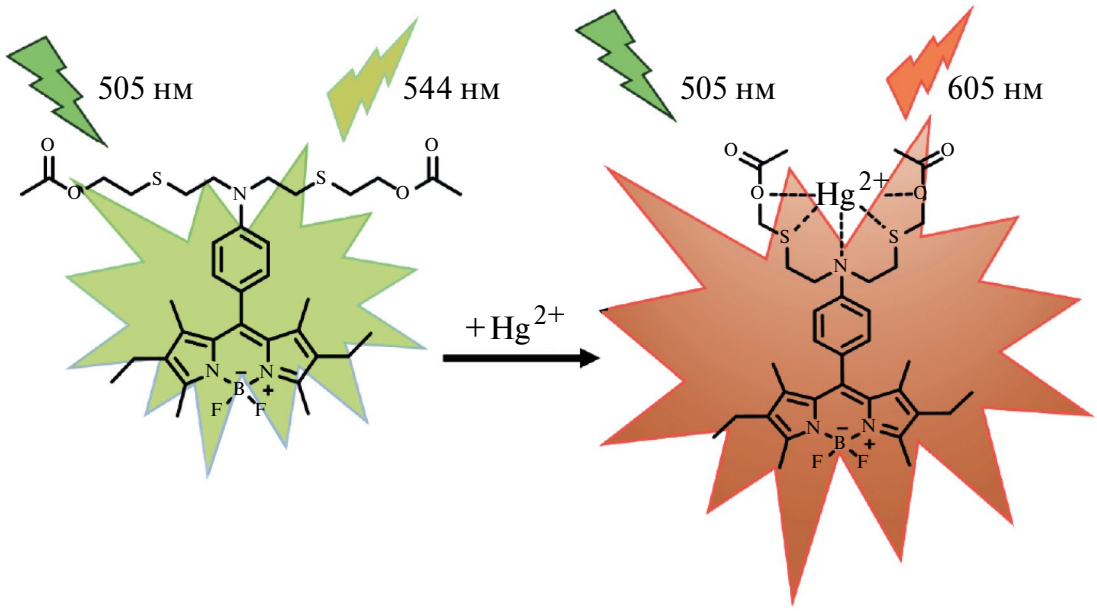
Conflict of interest. The authors of this article declare that they have no conflict of interest.

Authors' contributions. Research concept — SSL, VYuA; analysis of literature data and experimental data — SSL, VYuA, BAV, EAM; writing (preparation of the original text) – SSL, BAV; writing (editing and reviewing) — SSL, VUA, BAV; work with the list of references and drawings — BAV, synthesis of compounds — EAM.

Acknowledgements. The authors express their deep gratitude to Victoria Mikhailovna Matyushenkova for her significant contribution to the work, as well as to the Center for Collective Use of the Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry for technical support of the research.

For Citation: Berleva A.V., Ermolaeva A.M., Volkova Yu.A., Selektor S.L. The Role of Structural Organization of Sulfur-Containing BODIPY Derivative Ultrathin Films in Supramolecular Recognition of Mercury Cations. *Kolloidnyi zhurnal / Colloid Journal.* 2026;88(4):449–462. (In Russ.) https://doi.org/10.31857/S0023291226040028

© Berleva A.V., Ermolaeva A.M., Volkova Yu.A., Selektor S.L., 2026



ВВЕДЕНИЕ

Актуальность создания наноматериалов с настраиваемыми функциональными характеристиками определяется требованиями современной наноэлектроники, сенсорики и медицины [1–3]. Красители на основе бор-дипиррометена, или BODIPY, стали очень популярны для разработки оптических сенсоров [4–6], в фотодинамической терапии [7, 8], в органической фотовольтаике [9, 10]. Их синтетическая универсальность и уникальные спектральные свойства, которые можно регулировать в широком диапазоне, являются основными причинами этого успеха [11, 12].

Среди различных методов детектирования ионов УФ-видимая и флуоресцентная спектроскопия по-прежнему остаются наиболее часто используемыми методами благодаря их высокой чувствительности и простоте применения. Красители на основе бор-дипиррометена представляют собой класс хорошо известных флуорофоров с широким спектром применения в качестве флуоресцентных зондов благодаря таким характеристикам, как четкие и интенсивные пики поглощения и флуоресценции в видимой области спектра, высокие молярные экстинкции поглощения и квантовые выходы флуоресценции, а также устойчивость к свету и химическим воздействиям [13, 14]. Они являются подходящими платформами для разработки колориметрических или флуоресцентных хемосенсоров для специфических ионов тяжелых и переходных металлов [15–17].

Работа флуоресцентного сенсора на базе BODIPY обычно основана на контролируемом фотоиндуцированном переносе электронов (PET). PET чаще всего реализуется в сенсоре, состоящем из связанных ковалентным линкером ионоселективного богатого электронами хелатирующего фрагмента и флуорофора. В свободном зонде электрон с высшей занятой молекулярной орбитали (ВЗМО) рецептора (хелатирующего фрагмента) переходит на ВЗМО возбужденного флуорофора, блокируя тем самым нормальный процесс флуоресценции. После координации с металлом энергия ВЗМО рецептора (хелатирующего фрагмента) снижается, и, следовательно, процесс PET прекращается, восстанавливая флуоресценцию сенсора [18]. Кроме того, в некоторых работах используются механизмы генерации сигнала отклика производных BODIPY, связанные с тушением флуоресценции на определенной длине волны вследствие блокировки внутримолекулярного переноса заряда (ICT) при взаимодействии с катионами металлов [19, 20].

Соединения BODIPY особенно перспективны для обнаружения ионов ртути, оказывающих неблагоприятное воздействие на здоровье человека и окружающую среду [21]. В связи с этим, актуальным является поиск и изучение новых флуоресцентных производных BODIPY для использования их в качестве платформы для создания новых систем детектирования катионов ртути. Включение специфических рецепторов или функциональных групп в структуру BODIPY позволяет создавать хемосенсоры, обладающие высокой селективностью и чувствительностью к ионам ртути. На рис. 1 представлены примеры соединений на основе BODIPY, которые благодаря совокупности своих рецепторных и фотофизических свойств способны связывать катионы ртути и «сообщать» об этом [22–25].

Очевидно, что детектирующие свойства соединения могут существенно варьироваться в зависимости от свойств и положения заместителей в структуре BODIPY. Производные BODIPY могут иметь различный механизм связывания с ионами и различный тип сигнала отклика: тушение флуоресценции,

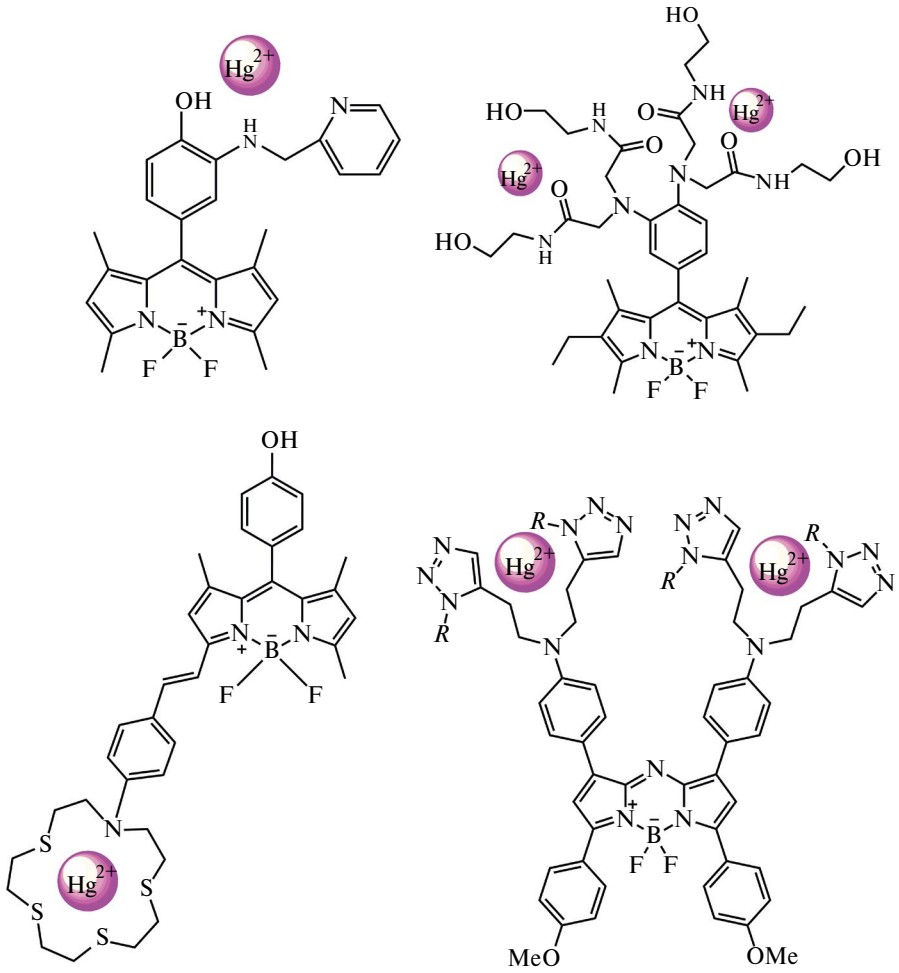


Рис. 1. Сенсоры на основе BODIPY для отслеживания Hg^{2+}
Fig. 1. BODIPY-based sensors for Hg^{2+} monitoring

ON/OFF [19, 26–28], или ее разгорание, OFF/ON [29–31] при контролируемом PET, а зачастую сочетание флуоресцентного отклика с колориметрическим [19, 26, 32].

Для практического применения таких красителей необходимо закрепить их на поверхности в виде организованных ультратонких пленок, условия формирования которых обеспечивают сохранение функциональных характеристик. Закрепление соединений BODIPY на твердой подложке в таком виде дает ряд практических преимуществ. Этот подход не только повышает производительность сенсора за счет увеличения эксплуатационной стабильности, но и обеспечивает при этом более простую интеграцию в портативные устройства и сенсорные платформы. Метод Ленгмюра–Блоджетт (ЛБ) позволяет получить ультратонкие пленки соединений на твердых подложках с точно определенной геометрией поверхности и толщиной [33]. Полученные этим методом ультратонкие пленки обладают сложной молекулярной структурой, задаваемой непосредственно условиями их формирования. Меняя определенные факторы, можно получать пленки с заданными свойствами, что позволяет применять их во многих областях науки и техники.

Настоящее исследование посвящено изучению влияния структурной организации ультратонких пленок нового серосодержащего производного BODIPY B2S на эффективность супрамолекулярного распознавания катионов ртути. Ранее структурно схожий с исследуемым хелатор показал усиление флуоресценции в 160 раз при связывании Hg^{2+} в водном растворе этанола [34]. Включение B2S в состав ультратонких пленок позволяет оценить возможность практического использования уже известной системы для обнаружения тяжелых металлов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез 8-[4-(N,N-бис-(ацетоксиэтилтиоэтил) амино)фенил]-1,3,5,7-тетраметил-2,6-диэтил-4,4-дифторо-4-боро-3a,4a-диаза-s-индацена (B2S)

Общая информация. Спектры ЯМР ^{1}H, ^{13}C, ^{11}B, ^{19}F регистрировали на спектрометре BrukerWM-300 МГц. Химические сдвиги (δ, м.д.) сигналы $CDCl_3$ ($\delta_H = 7.26$ м.д., $\delta_C = 77.1$ м.д.). Мультиплетность сигналов обозначается как «с», синглет; «д», дублет; «т», триплет; «кв», квадруплет; «м», мультиплет. Значения констант

спин-спинового взаимодействия (*J*) приведены в Герцах. Масс-спектры высокого разрешения (HRMS) были зарегистрированы на приборе BrukermicrQTOFII методом электрораспылительной ионизации (ESI). Измерения выполнены на положительных (напряжение на капилляре – 4500 В) или отрицательных (напряжение на капилляре – 3200 В) ионах. Диапазон сканирования масс – *m/z* 50–3000 Да, калибровка – внешняя или внутренняя (ElectrosprayCalibrantSolution, Fluka). Масс-спектры были зарегистрированы на хроматомасс-спектрометре Finnigan MAT INCOS-50 в режиме полного сканирования в диапазоне 33–700 *m/z*, ионизация ЭУ 70 эВ при прямом вводе образца, скорость нагрева ~5°C/с. ИК-спектры регистрировали на приборе Bruker ALPHA (Bruker, Германия) в области 4000–400 $см^{-1}$ (16 сканов, разрешение 2 $см^{-1}$). Обработка спектров проводилась посредством программного обеспечения OPUS, установленного на персональном компьютере. Контроль за ходом реакций и чистотой химических веществ осуществляли методом ТСХ ("Silufol-UV-254"), проявление производилось раствором нингидрина в 10% HCl. Препаративная колоночная хроматография выполнялась с использованием силикагеля 60 (Acros 60A, 0.060–0.200 мм, 230–400 меш, Merck). 2-анилиноэтанол, 2-хлорэтанол, 2-меркаптоэтанол, уксусный ангидрид, 4-диметиламинопиридин (ДМАП), 2,4-диметилпиррол, 2,4-диметил-3-этилпиррол, трифторуксусная кислота (ТФУК), 2,3-дихлор-5,6-дициано-1,4-бензохинон (DDQ), *N*,*N*-диизопропилэтиламин (ДИПЭА), диэтиловый эфир трехфтористого бора, боргидрид натрия ($POCl_3$), карбонат кальция, йодид калия, натрий и гидроксид лития являются коммерческими реагентами и были использованы без дополнительной очистки.

***N*,*N*-бис(2-гидроксиэтил)анилин (*2*)** [35]. В одногорлую круглодонную колбу емкостью 100 мл, снабженную магнитной мешалкой и обратным холодильником, поместили *N*-гидроксиэтиланилин (14.6 ммоль, 1.80 мл, 1.0 экв.), 2-хлорэтанол (26.3 ммоль, 1.75 мл, 1.8 экв.), $CaCO_3$ (24.8 ммоль, 2.50 г, 1.7 экв.), KI (1.46 ммоль, 0.24 г, 0.1 экв.) и 30 мл H_2O. Реакционную массу кипятили при интенсивном перемешивании в течение 15 ч. Полученную смесь остудили до комнатной температуры и выпавший осадок отфильтровали на складчатом фильтре. Фильтрат экстрагировали EtOAc (3×30 мл). Объединенный органический слой сушили над Na_2SO_4 в течение 30 мин. Растворитель отогнали при пониженном давлении. Продукт выделяли методом колоночной хроматографии на силикагеле (элюент: EtOAc/петролейный эфир, 1:1). Получили 1.92 г (выход 73%) твердого вещества бледно-желтого цвета. $T_{пл} = 54–56°C$, $T_{пл.\ лит.} = 55–57°C$ [35], $R_f = 0.24$ (элюент: EtOAc/петролейный эфир, 1:1). ^1H ЯМР (300 МГц, $CDCl_3$): δ 7.23 (д, $J = 7.8$ Гц, 2H, Ar), 6.75–6.67 (м, 3H), 4.64 (уш. с, 2H, 2 · OH), 3.76 (т, $J = 6.9$ Гц, 4H, 2 · CH_2), 3.50 (т, $J = 6.9$ Гц, 4H, 2 · CH_2). Масс-спектр, *m/z*: 181 $[M]^{\bullet+}$.

4-[*N*,*N*-бис(2-хлорэтил)амино]бензальдегид (*3*). В одногорлую круглодонную колбу объемом 25 мл, оснащенную магнитной мешалкой, поместили ДМФА (63.6 ммоль, 4.91 мл, 6.0 экв.). Затем при 0–5°C порционно добавили $POCl_3$ (31.8 ммоль, 2.96 мл, 3.0 экв). Полученную смесь перемешивали в течение получаса при 0–5°C. Затем при этой же температуре при перемешивании добавили раствор *N*,*N*-бис(2-гидроксиэтил)анилина (*2*) (10.6 ммоль, 1.92 г, 1.0 экв.) в 4.8 мл ДМФА. Полученную реакционную массу выдержали при 85°C в течение 2.5 ч. Затем реакционную смесь охладили до комнатной температуры и разбавили ледяной водой (64 мл). При активном перемешивании по каплям добавляли к полученному раствору концентрированный раствор аммиака до достижения $pH_{раствора}$ 13. Выпавший осадок отфильтровали на складчатом фильтре. Продукт очищали перекристаллизацией из смеси EtOH/H_2O, 1:1. Получали 1.48 г (выход 57%) твердого вещества бледно-желтого цвета. $T_{пл} = 85–87°C$, $T_{пл.\ лит.} = 85–88°C$ [36], $R_f = 0.50$ (элюент: EtOAc/петролейный эфир, 1:3). ^1H ЯМР (300 МГц, $CDCl_3$): δ 9.79 (с, 1H, CHO), 7.78 (д, $J = 8.8$ Гц, 2H, Ar), 6.76 (д, $J = 8.8$ Гц, 2H, Ar), 3.85 (т, $J = 6.9$ Гц, 4H, 2 · CH_2), 3.69 (т, $J = 6.9$ Гц, 4H, 2 · CH_2). Масс-спектр, *m/z*: 245 $[M]^{\bullet+}$.

4-[*N*,*N*-бис(2-гидроксиэтилтиоэтил)амино]бензальдегид (*4*) [36]. В одногорлую круглодонную колбу объемом 25 мл поместили 3.36 мл EtOH и при активном перемешивании добавили Na (6.0 ммоль, 0.14 г, 2.0 экв.). Полученную смесь выдержали при комнатной температуре при перемешивании до полного растворения натрия. Затем добавили 2-меркаптоэтанол (6.0 ммоль, 0.47 г, 2.0 экв.) и дополнительно перемешивали реакционную смесь в течение часа при комнатной температуре. Затем добавили раствор 4-[*N*,*N*-бис(2-хлорэтил)амино]бензальдегида (*3*) (3.0 ммоль, 0.74 г, 1.0 экв.) в 1.5 мл ДМФА. Полученную реакционную массу перемешивали при комнатной температуре в течение часа, а затем при 60°C в течение еще одного часа. Реакционную смесь остудили до комнатной температуры, промыли водой (2×25 мл) и экстрагировали EtOAc (3×25 мл). Объединенные органические слои сушили над Na_2SO_4 в течение 30 мин. Растворитель отогнали при пониженном давлении. Продукт выделяли методом колоночной хроматографии на силикагеле (элюент: ацетон/CH_2Cl_2, 1:2). Получили 0.40 г (выход 41%) масла коричневого цвета, $R_f = 0.30$ (элюент: ацетон/CH_2Cl_2, 1:2). ^1H ЯМР (300 МГц, $CDCl_3$): δ 9.59 (с, 1H, CHO), 7.63 (д, $J = 8.6$ Гц, 2H, Ar), 6.63 (д, $J = 8.6$ Гц, 2H, Ar), 3.72 (т, $J = 7.6$ Гц, 4H, 2 · CH_2), 3.58 (т, $J = 7.6$ Гц, 4H, 2 · CH_2), 2.74–2.68 (м, 8H), 2.1 (уш. с, 2H, OH). Спектр ^1H ЯМР совпадает с приведенным в работе [34]. Масс-спектр, *m/z*: 329 $[M]^{\bullet+}$.

4-[*N*,*N*-бис(2-ацетоксиэтилтиоэтил)аминбензальдегид (*5*) [34]. В одногорлую круглодонную колбу емкостью 10 мл, оснащенную магнитной мешалкой, поместили 1 мл безводного ТГФ, 4-[*N*,*N*-бис(2-гидроксиэтилтиоэтил)амино]бензальдегид (*4*) (0.3 ммоль, 0.10 г, 1.0 экв.), уксусный ангидрид (3.0 ммоль, 287 мкл, 10.0 экв.), пиридин (3.0 ммоль, 245 мкл, 10.0 экв.) и 4-диметиламинопиридин (0.03 ммоль, 0.0037 г, 0.1 экв.). Полученную смесь перемешивали при комнатной температуре в течение 2 ч. Затем реакционную массу промыли водой (3×20 мл). Объединенный

водный слой экстрагировали EtOAc (3×20 мл). Объединенные органические слои сушили над Na_2SO_4 в течение 30 мин. Растворитель отогнали при пониженном давлении. Продукт выделяли методом колоночной хроматографии на силикагеле (элюент: ацетон/CH_2Cl_2, 1:20). Получили 0.085 г (выход 70%) твердого вещества светло-желтого цвета. $T_{пл}$ = 49–52°C, R_f = 0.57 (элюент: ацетон/CH_2Cl_2, 1:10). ^{1}H ЯМР (300 МГц, $CDCl_3$): δ 9.72 (с, 1H, CHO), 7.73 (д, J = 8.6 Гц, 2H, Ar), 6.69 (д, J = 8.6 Гц, 2H, Ar), 4.20 (т, J = 6.9 Гц, 4H, 2 · CH_2), 3.62 (т, J = 7.6 Гц, 4H, 2 · CH_2), 2.80–2.75 (м, 8H), 2.03 (с, 6H, 2 · CH_3). Спектр ^{1}H ЯМР совпадает с приведенным в работе [34]. ^{13}C ЯМР (75 МГЦ, $CDCl_3$): δ 190.1, 170.8, 151.4, 132.4, 111.2, 63.37, 51.5, 30.9, 29.4, 20.9. Масс-спектр, m/z: 412 $[M+H]^{\bullet+}$.

8-[4-(*N*,*N*-бис-(ацетоксиэтилтиоэтил)амино)фенил]-1,3,5,7-тетраметил-2,6-диэтил-4,4-дифторо-4-боро-3*a*,4*a*-диаза-*s*-индацен (B2S). В двугорлую круглодонную колбу объемом 100 мл, оснащенную счетчиком пузырьков, иглой для подачи аргона и магнитной мешалкой, поместили раствор 4-[*N*,*N*-бис(2-ацетоксиэтилтиоэтил)амино]бензальдегида (*5*) (0.24 ммоль, 0.10 г, 1.0 экв.) в CH_2Cl_2 (31 мл). Затем в токе аргона добавили 2,4-диметил-3-этилпиррол (0.53 ммоль, 70 мкл, 2.2 экв.) и одну каплю TFA. Полученную смесь перемешивали в течение 1.5 ч в атмосфере аргона при комнатной температуре в темноте. Затем добавили DDQ (0.27 ммоль, 0.060 г, 1.1 экв.) и перемешивали полученную реакционную массу в темноте при комнатной температуре дополнительно в течение 1 ч. Затем по каплям добавили диизопропилэтиламин (3.6 ммоль, 631 мкл, 15.0 экв.) и выдержали реакционную массу при перемешивании в течение 20 мин. После этого добавили по каплям при 0–5°C $BF_3 \cdot Et_2O$ (5.0 ммоль, 620 мкл, 20.7 экв.). Полученную реакционную смесь перемешивали в темноте при комнатной температуре в течение 18 ч. Затем реакционную смесь промыли водой (2×30 мл). Водный слой экстрагировали EtOAc (2×30 мл). Объединенный органический слой сушили над Na_2SO_4 в течение 30 мин. Растворитель отогнали при пониженном давлении. Продукт выделяли методом колоночной хроматографии на силикагеле (элюент: EtOAc/CH_2Cl_2, градиент: 1:40, 1:20, 1:1). Получали 66 мг (выход 40%) твердого вещества насыщенного розового цвета. $T_{пл}$ = 82–85°C, R_f = 0.81 (элюент: EtOAc/CH_2Cl_2, 1:20). ^{1}H ЯМР (300 МГц, $CDCl_3$): δ 7.05 (д, J = 8.4 Гц, 2H, Ar), 6.72 (д, J = 8.4 Гц, 2H, Ar), 4.21 (т, J = 6.9 Гц, 4H, 2 · CH_2), 3.59 (т, J = 7.5 Гц, 4H, 2 · CH_2), 2.82–2.75 (м, 8H), 2.49 (с, 6H, 2 · CH_3), 2.31–2.24 (кв, J = 7.5 Гц, 4H, 2 · CH_2), 2.04 (с, 6H, 2 · CH_3), 1.35 (с, 6H, 2 · CH_3), 0.95 (т, J = 7.5 Гц, 6H, 2 · CH_3). ^{13}C ЯМР (75 МГц, $CDCl_3$): δ 170.9, 153.3, 147.3, 147.0, 138.5, 129.7, 129.9, 112.3, 63.5, 51.7, 30.9, 29.5, 21.0, 17.2, 14.7, 12.5, 12.0. ^{11}B ЯМР (96 МГц, $CDCl_3$): δ 0.83 (т, J = 33.8 Гц, B). ^{19}F ЯМР (282 МГц, $CDCl_3$): δ −146.63 (кв, J = 33.8 Гц, 2F). HRMS (ESI/Q-TOF) $[M+H]^+$: рассчитано для $C_{35}H_{49}BF_2N_3O_4S_2^+$ 688.3226, найдено m/z 688.3215. ИК (KBr): 3453, 2961, 2927, 1745, 1530, 1474, 1185, 977, 757, 706, 531 $см^{-1}$.

Реактивы CetylOH и $Hg(ClO_4)_2 \cdot 3H_2O$ были приобретены у Fluka и Strem Chemicals соответственно и использовались без предварительной очистки. Для приготовления раствора навеску B2S растворяли в перегнанном над гидридом кальция (Sigma-Aldrich) хлороформе (х.ч.) (ЭКОС-1, Россия).

Для приготовления субфазы перхлората ртути сухую навеску ($Hg(ClO_4)_2 \cdot 3H_2O$, M = 453.54 г/моль) растворяли в деионизированной воде, затем этим раствором наполняли ванну Ленгмюра перед формированием монослоя. Для формирования монослоев Ленгмюра на межфазной границе воздух/вода использовали специальную установку Kibron Inc. (Финляндия) с площадью поверхности ванны 280 $см^2$. Перед проведением эксперимента тефлоновую ванну последовательно промывали ацетоном, хлороформом, дистиллированной водой и деионизированной водой. Барьеры из полиацеталя протирали этиловым спиртом и промывали дистиллированной водой. Пластину Вильгельми обрабатывали спиртом, затем прокаливали. Для получения монослоев на поверхности жидкой субфазы (деионизированная вода, полученная с помощью деионизатора «Водолей» или водный раствор перхлората ртути) 500 мкл раствора исследуемого соединения B2S в хлороформе с концентрацией $3.1 \cdot 10^{-5}$ М наносили на субфазу с помощью стеклянного хроматографического шприца (Hamilton NR Microliter, точность 0.1 мкл) в соответствии со стандартной методикой: капли размером не больше 2–3 мкл наносятся на поверхность воды в шахматном порядке с обеих сторон от колодца и пластинки Вильгельми для равномерного распределения вещества по всей поверхности ванны. Монослой выдерживали в течение 15 мин до полного испарения растворителя с поверхности субфазы, а затем сжимали с постоянной скоростью 5 мм/мин для обеспечения равновесного состояния монослоя (минимальная доступная скорость сжатия). Такая скорость сжатия обеспечивает хорошую воспроизводимость экспериментов и позволяет регистрировать спектры поглощения монослоя в процессе сжатия. В процессе сжатия также производилась регистрация поверхностного давления в монослое, что позволяло построить изотермы сжатия – зависимости поверхностного давления от средней молекулярной площади монослоя.

Получение однослойных пленок на кварцевых подложках осуществлялось с помощью техники Ленгмюра–Блоджетт – вертикального переноса при постоянном поверхностном давлении 10–20 мН/м. Для этого гидрофильную кварцевую подложку располагали вертикально в колодце ванны перед формированием монослоя, сформированный монослой сжимали до определенного поверхностного давления, а затем поднимали подложку из колодца ванны со скоростью переноса 1 мм/мин. Перенос монослоя происходит при пересечении границы раздела субфаза/воздух. Степень переноса оценивалась по смещению барьеров, которое было необходимо для поддержания постоянного давления при удалении (переносе) части монослоя на подложку.

Дифференциальные электронные спектры поглощения при отражении монослоев на поверхности водной субфазы в диапазоне длин волн от 200 до 800 нм регистрировали с помощью оптоволоконного спектрофотометра AvaSpec2048 FT-SPU (Нидерланды) по методике, описанной в [37]. Рефлектометрический пробник UV/VIS с диаметром считывающего волокна 400 мкм, объединенный с 6-волоконным облучающим кабелем, располагали перпендикулярно исследуемой поверхности на расстоянии 2–3 мм от монослоя. В качестве базовой линии использовали сигнал, отраженный от поверхности субфазы непосредственно перед нанесением монослоя. Более подробно методика измерений описана в [37].

Спектры флуоресценции пленок записывали в диапазоне длин волн 430–750 нм на спектрофлуориметре RF-5301 Shimadzu (Япония). Для этого кварцевые подложки с пленками помещались вертикально в специальный держатель. Во избежание прямого воздействия отраженного возбуждающего света на детектор флуориметра кварцевые пластины с монослоем поворачивались на угол 45° относительно падающего излучения так, чтобы возбуждающий свет отражался в направлении, противоположном детектору.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В качестве объекта исследования для изучения влияния структурной организации ультратонких пленок на эффективность супрамолекулярного распознавания было выбрано новое серосодержащее производное BODIPY8-[4-(*N*,*N*-бис(2-ацетоксиэтилтиоэтил)амино) фенил]-1,3,5,7-тетраметил-2,6,-диэтил-4,4-дифторо-4-боро-*3a*,*4a*-диаза-*s*-индацена (B2S) (рис. 2). Присутствие в составе молекулы атомов серы обеспечивают возможность связывания катионов ртути [29]. Согласно литературным данным, в органических растворителях связывание Hg^{2+} приводит к разгоранию основной

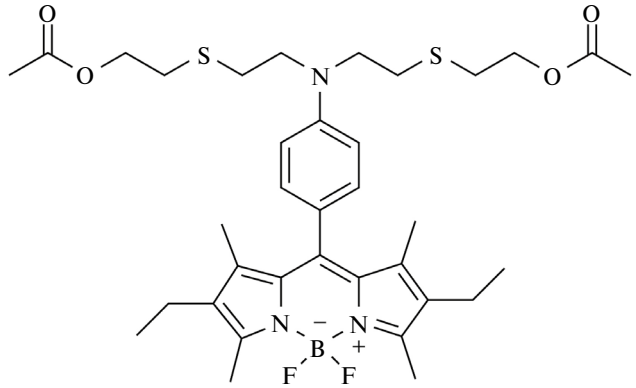


Рис. 2. Химическая структура серосодержащего производного BODIPY B2S
Fig. 2. Chemical structure of the sulfur-containing BODIPY derivative B2S

полосы флуоресценции красителя, что связано с блокировкой процесса фотоиндуцированного внутримолекулярного переноса электрона, который в исходном лиганде конкурирует с излучательным процессом релаксации возбужденного состояния [34].

Соединение BODIPY B2S было получено согласно синтетической схеме 1. Последовательное алкилирование *N*-гидроксиэтиланилина (*1*) 2-хлорэтанолом, формилирование полученного промежуточного соединения *2* реагентом Вильсмейера–Хаака, сопровождавшееся замещением концевых гидроксильных групп на атомы хлора, привели к альдегиду *3*. Обработка последнего 2-меркаптоэтанолом позволила получить диол *4*, ацилирование которого уксусным ангидридом привело к промежуточному соединению *5*. Введение соединения *5* в реакцию кислотно-катализируемой конденсации с 2,4-диметил-3-этилпирролом с последующими

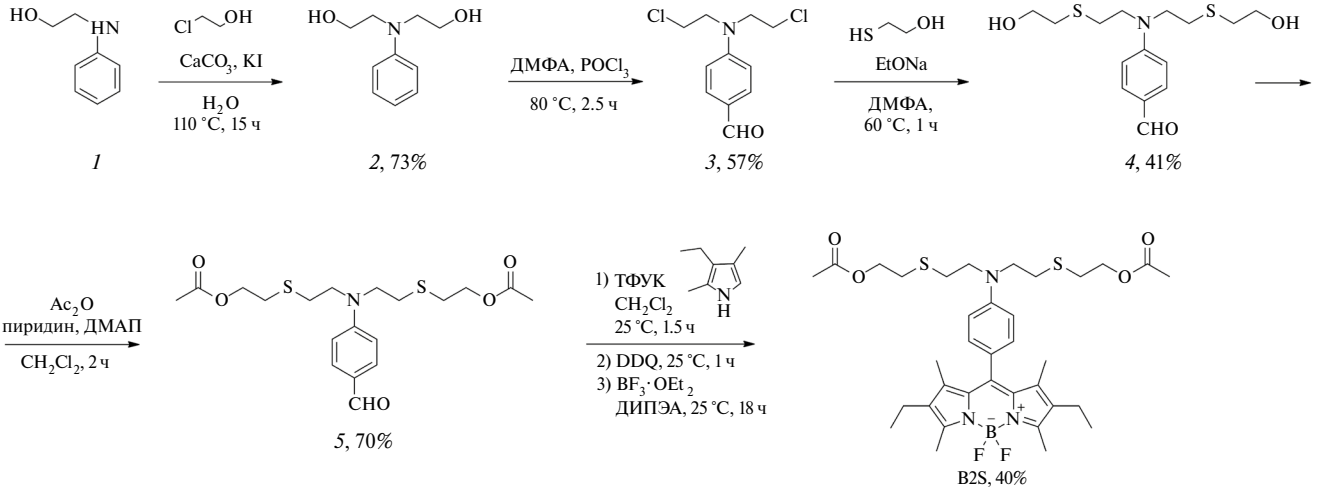


Схема 1. Синтез BODIPY B2S
Scheme 1. Synthesis of BODIPY B2S

in situ окислением и комплексообразованием с эфиратом трехфтористого бора позволило получить целевой BODIPY B2S. Общий выход BODIPY B2S за пять стадий составил 5%.

На рис. 3 представлены спектры поглощения и флуоресценции раствора B2S в хлороформе. Квантовый выход флуоресценции свободного соединения низкий (0.008 в $EtOH/H_2O$, 3:7), что указывает на эффективное фотоиндуцированное тушение флуоресценции за счет переноса электронов от пентахелатирующего рецептора NS_2O_2 к флуорофору BODIPY.

На первом этапе исследования были получены изотермы сжатия монослоя B2S на деионизированной воде и на 10^{-4} М водном растворе перхлората ртути (рис. 4). Рост поверхностного давления на первой изотерме начинается при площади на молекулу около 190 Å^2. Геометрическая оценка показывает, что площадь молекулы B2S составляет около 220 Å^2. Из этих данных можно предположить, что к моменту начала роста давления молекулы на поверхности воды расположены не плоско, а под небольшим углом к ней. На изотерме также хорошо заметен перегиб при 14.5 мН/м, который, вероятно, связан с изменением ориентации молекул. Изотерма, полученная на субфазе, содержащей ионы Hg^{2+}, сдвинута в сторону меньших площадей (160–170 Å^2). Это может быть связано с особой ориентацией молекулы B2S в присутствии катиона металла, где головная группа погружается в воду для комплексообразования, а серосодержащие фрагменты стягиваются вокруг иона ртути, в результате чего молекула занимает меньше места на поверхности. Перегиб, отвечающий переориентации молекул под действием латерального сжатия, происходит около 17 мН/м и имеет похожую форму. Изменение характеристик изотермы и положения перегиба, связанного с изменением ориентации молекул на поверхности раздела при сжатии монослоя, свидетельствуют о наличии взаимодействия между красителем и катионами ртути.

Электронные спектры монослоев исследуемого соединения так же, как и в случае раствора, характеризуются одной интенсивной полосой поглощения (525 нм) и небольшим плечом слева (рис. 5). При постепенном увеличении поверхностного давления при сжатии интенсивность этой полосы растет, что может быть связано с уплотнением монослоя B2S, однако после 15 мН/м наблюдается постепенное батохромное смещение максимума (до 537 нм), что говорит об изменениях в структуре монослоя и образовании ассоциатов по типу *J*-агрегатов [38, 39]. Важно отметить, что сдвиг полосы поглощения происходит при том же значении поверхностного давления, которое соответствует перегибу на изотерме. Электронные спектры монослоя, сформированного в присутствии катионов ртути, отличаются от описанных выше только меньшим батохромным сдвигом (он составляет всего 6 нм).

Для флуоресцентных измерений монослои исследуемого соединения переносились на твердые подложки методом Ленгмюра–Блоджетт. Спектры поглощения пленок ЛБ красителя B2S совпадают со спектрами монослоя при соответствующем давлении переноса.

Спектры флуоресценции, полученные для пленок, сформированных при разных значениях поверхностного давления (до и после перегиба изотермы), имеют ряд отличий (рис. 6). Спектр флуоресценции, полученный для ПЛБ, перенесенной при постоянном давлении 12 мН/м, содержит один ярко выраженный максимум 539 нм и небольшой пик в области 665 нм. На спектре ПЛБ, полученной при 16 мН/м, имеются два дополнительных максимума при 605 и 665 нм, что, по-видимому,

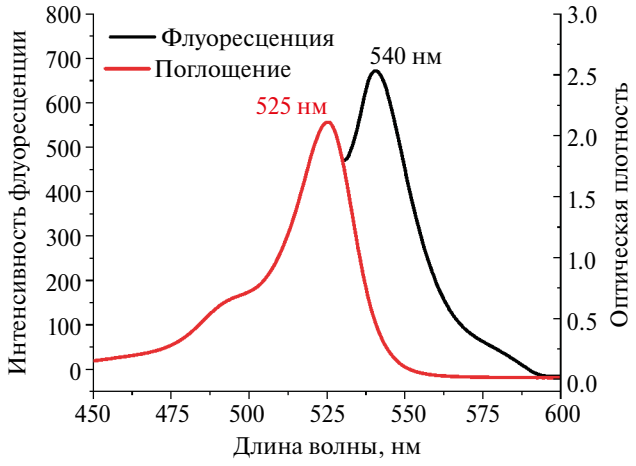


Рис. 3. Спектры поглощения (красная линия) и флуоресценции (черная линия) раствора B2S в хлороформе ($CHCl_3$) концентрацией $3.5\cdot10^{-5}$ и $3.5\cdot10^{-7}$ М соответственно

Fig. 3. Absorption (red line) and fluorescence (black line) spectra of a B2S solution in chloroform ($CHCl_3$) with a concentration of $3.5\cdot10^{-5}$ and $3.5\cdot10^{-7}$ M, respectively

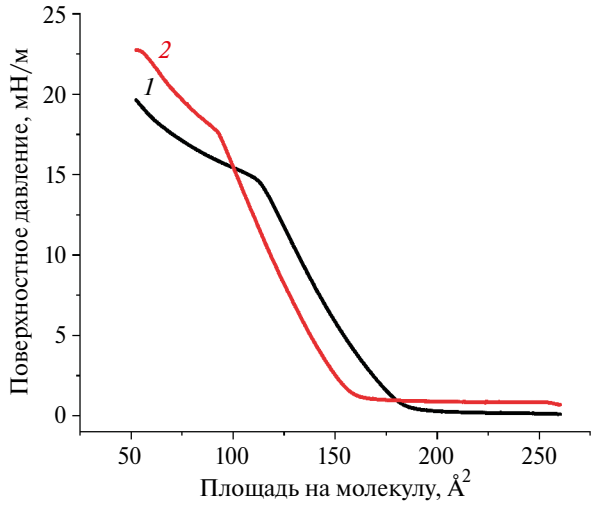


Рис. 4. Изотерма латерального сжатия B2S на деионизированной воде (*1*) и на 10^{-4} М водном растворе перхлората ртути (*2*)

Fig. 4. Lateral compression isotherm of B2S on deionized water (*1*) and on 10^{-4} M aqueous solution of mercury perchlorate (*2*)

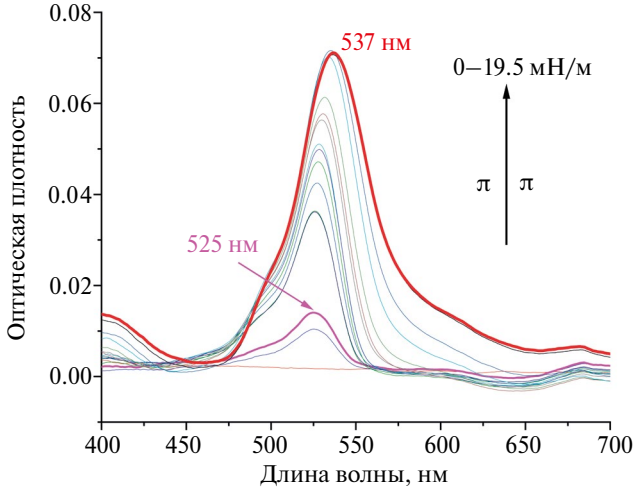


Рис. 5. Электронные спектры поглощения при отражении монослоев B2S на водной субфазе в процессе сжатия
Fig. 5. Electronic reflection-absorption spectra of B2S monolayers on an aqueous subphase during compression

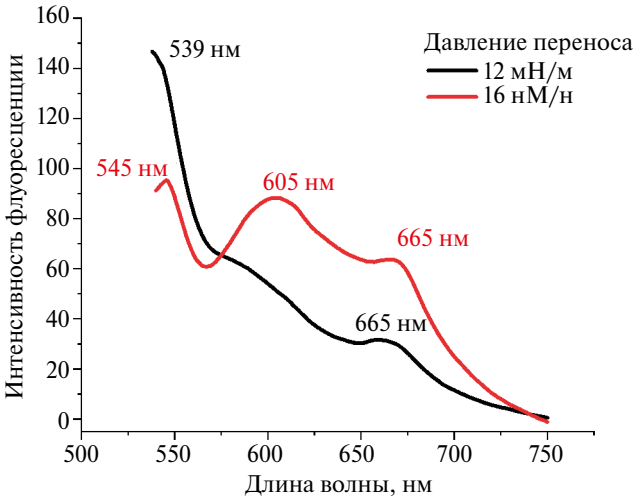


Рис. 6. Спектры флуоресценции ПЛБ, полученных при давлении переноса 12 и 16 мН/м ($\lambda_{возб}$ = 505 нм)
Fig. 6. Fluorescence spectra of LBF obtained at transfer pressures of 12 and 16 mN/m (λ_{ex} = 505 nm)

связано с появлением в пленке ассоциатов красителя с более интенсивной флуоресценцией, чем у мономера. Наличие нескольких пиков в отличных от мономера областях может говорить о присутствии различных видов ассоциации в системе.

Предположительно, образующиеся ассоциаты должны препятствовать взаимодействию красителя с катионами ртути. Как известно, предотвратить образование ассоциатов в монослое можно введением исследуемого соединения в двумерную инертную матрицу [40, 41]. В качестве матрицы был выбран цетиловый спирт, так как он обладает необходимой дифильностью для образования стабильных монослоев и при этом химически не взаимодействует ни с красителем, ни с катионами металлов.

Для изучения совместимости компонентов выбранной системы нами были исследованы смешанные монослои B2S с цетиловым спиртом в различных соотношениях (1:5, 1:10). Совместимость компонентов такого смешанного монослоя можно оценить по значению площади, приходящейся на одну молекулу красителя, окруженную молекулами цетилового спирта, в монослое. Как и следовало ожидать, сопоставление изотерм сжатия индивидуальных и смешанных монослоев (рис. 7) показывает, что вклад B2S в молекулярную площадь смешанного монослоя обоих смешанных составов, рассчитанный на одну молекулу BODIPY с учетом площади соответствующего числа молекул CetylOH несколько превышает площадь, приходящуюся на молекулу B2S в индивидуальном монослое. Это, в свою очередь, свидетельствует о том, что разбавитель способствует распаду ассоциатов красителя с более плотной упаковкой молекул, а также об отсутствии значимых взаимодействий между красителем и разбавителем. Поэтому для дальнейших исследований было выбрано соотношение с меньшей долей разбавителя – 1:5.

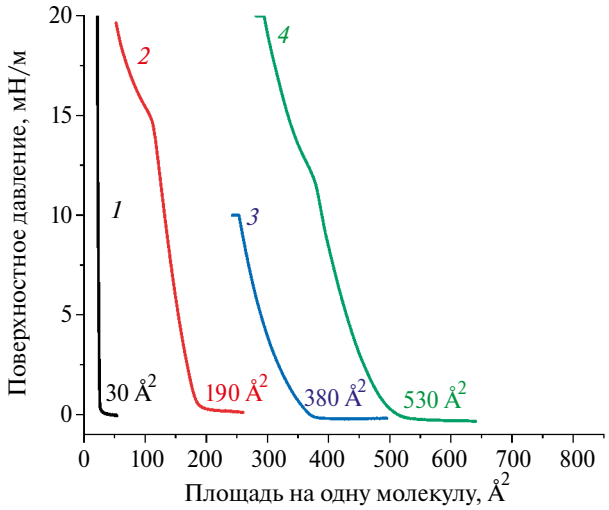


Рис. 7. Изотермы сжатия индивидуальных монослоев B2S (*2*) и CetylOH (*1*), а также смешанных монослоев B2S:CetylOH в соотношении 1:5 (*3*), 1:10 (*4*)
Fig. 7. Compression isotherms of individual monolayers of B2S (*2*) and CetylOH (*1*), as well as mixed monolayers of B2S:CetylOH with the ratio of 1:5 (*3*), 1:10 (*4*)

Для оценки эффективности предотвращения образования ассоциатов в смешанном монослое при выбранном соотношении компонентов были получены ПЛБ из монослоев, сформированных на деионизированной воде, и зарегистрированы их спектры флуоресценции. На рис. 8 представлены спектры флуоресценции ПЛБ смешанных монослоев B2S и цетилового спирта в соотношении 1:5, сформированных на воде и на водной субфазе, содержащей ионы Hg^{2+}. Как видно, относительная интенсивность пика предполагаемой флуоресценции ассоциатов на первой кривой значительно снизилась по сравнению с пленкой из индивидуального

монослоя при высоком давлении. На второй кривой преобладающей становится флуоресценция мономеров.

Увеличение интенсивности флуоресценции мономера для смешанной пленки ЛБ, сформированной на субфазе, содержащей катионы ртути, можно объяснить облегчением взаимодействия мономера BODIPY с ионом Hg^{2+} за счет наличия молекул цетилового спирта, препятствующих агрегации красителя.

Вероятно, такое количество молекул ПАВ практически полностью препятствует ассоциации красителя на границе раздела фаз при сжатии. Однако рост интенсивности флуоресценции в результате комплексообразования в этом случае оказался незначительным.

Для более детального изучения взаимодействия индивидуального монослоя исследуемого производного с ионами Hg^{2+} был проведен следующий эксперимент: ПЛБ, полученные при давлениях 12 и 16 мН/м, выдерживали в водном растворе $Hg(ClO_4)_2{\cdot}3H_2O$ с концентрацией 10^{-5} М в течение 3 мин. Далее их сушили на воздухе в течение 15 мин. Спектры флуоресценции ПЛБ регистрировали до и после этих манипуляций. Для ПЛБ, полученной при 12 мН/м (рис. 9), после выдержки в растворе, содержащем ионы ртути, наблюдается исчезновение пиков флуоресценции, связанных с предполагаемой агрегацией красителя. По-видимому, комплексообразование способствует разрушению присутствовавших в монослое агрегатов и увеличению доли мономерных структур в монослое. Однако регистрируемые изменения оказались слишком малы для создания сенсорной системы.

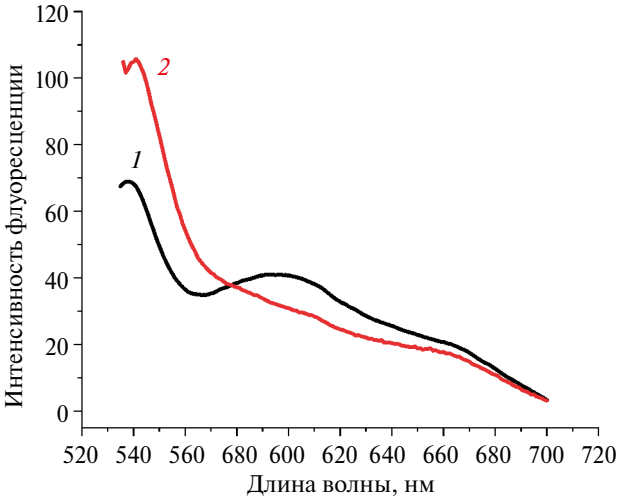


Рис. 8. Спектр флуоресценции смешанного монослоя B2S и CetylOH в соотношении 1:5, сформированного на поверхности деионизированной воды (*1*) и водного раствора $Hg(ClO_4)_2{\cdot}3H_2O$ концентрацией 10^{-4} М (*2*), перенесенного на кварцевую подложку при давлении 12 мН/м

Fig. 8. Fluorescence spectra of LBF transferred to a quartz plate at a pressure of 16 mN/m from a mixed monolayer of B2S and CetylOH with a ratio of 1:5 formed on the surface of deionized water (*1*) and an aqueous solution of $Hg(ClO_4)_2{\cdot}3H_2O$ with a concentration of 10^{-4} M (*2*)

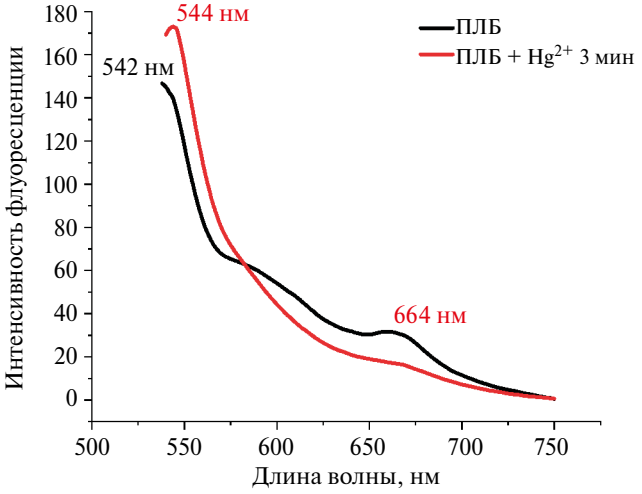


Рис. 9. Спектры флуоресценции ПЛБ, полученной при постоянном давлении 12 мН/м, до и после выдержки в водном растворе $Hg(ClO_4)_2{\cdot}3H_2O$ с концентрацией 10^{-5} М в течение 3 мин

Fig. 9. Fluorescence spectra of LBF formed at a constant pressure of 12 mN/m, before and after exposure to an aqueous solution of $Hg(ClO_4)_2{\cdot}3H_2O$ with a concentration of 10^{-5} M for 3 min

Для ПЛБ, полученной при 16 мН/м, наблюдается схожий эффект (рис. 10), но выражен он значительно сильнее. По-видимому, при сжатии монослоя на водной субфазе молекулы красителя образуют агрегаты, которые сохраняются и при переносе монослоя на твердую подложку. А при взаимодействии такой пленки с водным раствором перхлората ртути происходит ее быстрая перестройка с образованием комплексной соли

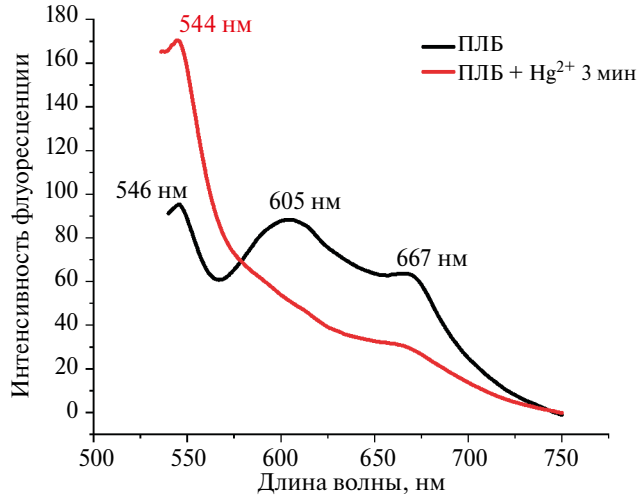


Рис. 10. Спектры флуоресценции ПЛБ, полученной при постоянном давлении 16 мН/м, до и после выдержки в водном растворе $Hg(ClO_4)_2{\cdot}3H_2O$ с концентрацией 10^{-5} М в течение 3 мин

Fig. 10. Fluorescence spectra of LBF obtained at a constant pressure of 16 mN/m, before and after exposure to an aqueous solution of $Hg(ClO_4)_2{\cdot}3H_2O$ with a concentration of 10^{-5} M for 3 min

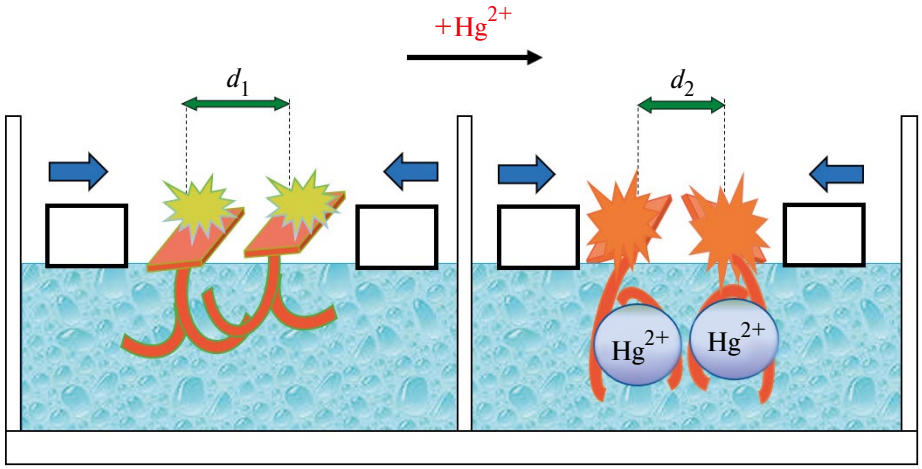


Рис. 11. Схема, поясняющая механизм реализации усиления флуоресцентного отклика монослоя B2S на катионы ртути
Fig. 11. Scheme illustrating the mechanism of the enhancement of the fluorescent response of a B2S monolayer to mercury cations

ртути и красителя, сопровождающаяся разрушением агрегатов, что отражается в существенных изменениях спектров флуоресценции. Такие изменения могут служить новым диагностическим признаком присутствия катионов ртути. Оказалось, что в данном случае наличие в ПЛБ агрегатов не мешает получению сигнала отклика, а позволяет его существенно усилить.

На рис. 11 схематически представлены описанные выше эффекты. Слева показана модель сжатого монослоя B2S, состоящего из ассоциатов и слабо флуоресцирующего в зеленой области спектра. А на правом рисунке тот же монослой после взаимодействия с катионами ртути: ассоциаты разбиты, площадь, занимаемая отдельной молекулой, уменьшилась, а флуоресценция усилилась и изменила цвет, так как это уже испускание мономеров.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, в результате проделанной работы выявлены структурные изменения, сопровождающие молекулярные переключения в планарных системах молекулярного распознавания на основе производных BODIPY. Установлено, что комплексообразование с катионами ртути сопровождается разрушением ассоциатов красителя, что не только приводит к усилению испускания мономеров, но и изменяет цвет флуоресценции пленки Ленгмюра–Блоджетт, сформированной при высоком поверхностном давлении, что может служить удобным диагностическим признаком присутствия аналита. Иными словами, присутствие ассоциатов обеспечивает существенное усиление сигнала отклика.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ / REFERENCES

1. Wei Song, Bing Zhao, Ce Wang et al. Functional nanomaterials with unique enzyme-like characteristics for sensing applications. *J. Mater. Chem. B*. 2019. Vol. 7. no. 6. Pp. 850–875. https://doi.org/10.1039/C8TB02878H
2. Qing Tang, Zhen Zhou, Zhongfang Chen. Graphene-related nanomaterials: tuning properties by functionalization. *Nanoscale*. 2013. Vol. 5. no. 11. Pp. 4541–4583. https://doi.org/10.1039/c3nr33218g
3. Pancaro A., Mailänder V., Landfester K. et al. Tuning the functional properties of nanocarriers using tunable nano-biointerfaces. *Adv. Funct. Mater*. 2026. Vol. 36. no. 20. P. 2508121. https://doi.org/10.1002/adfm.202508121
4. Sonkaya Ö, Soylukan C, Pamuk Algi M. et al. Aza-BODIPY-based fluorescent and colorimetric sensors and probes. *Curr. Org. Synth*. 2023. Vol. 20. no. 1. Pp. 20–60. https://doi.org/10.2174/1570179419666220216123033
5. Kursunlu A.N., Bastug E., Guler E. Importance of BODIPY-based chemosensors for cations and anions in bio-imaging applications. *Curr. Anal. Chem*. 2022. Vol. 18. no. 2. Pp. 163–175. https://doi.org/10.2174/1573411017666201215105055

6. Kaur P., Singh K. Recent advances in the application of BODIPY in bioimaging and chemosensing. *J. Mater. Chem. C*. 2019. Vol. 7. no. 37. Pp. 11361–11405. https://doi.org/10.1039/C9TC03719E
7. Awuah S.G., Youngjae You. Boron dipyrromethene (BODIPY)-based photosensitizers for photodynamic therapy. *RSC Adv.* 2012. Vol. 2. no. 30. Pp. 11169–11183. https://doi.org/10.1039/c2ra21404k
8. Wangquan Zhang, Ahmed A., Hailin Cong et al. Application of multifunctional BODIPY in photodynamic therapy. *Dye Pigments*. 2021. Vol. 185. Part A. P. 108937. https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2020.108937
9. Chen J.J., Conron S.M., Erwin P. et al. High-efficiency BODIPY-based organic photovoltaics. *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 2015. Vol. 7. no. 1. Pp. 662–669. https://doi.org/10.1021/am506874k
10. Dongil Ho, Ozdemir R., Hyungsug Kim et al. BODIPY-based semiconducting materials for organic bulk heterojunction photovoltaics and thin-film transistors. *Chempluschem*. 2019. Vol. 84. no. 1. Pp. 18–37. https://doi.org/10.1002/cplu.201800543
11. Mengdi Liu, Siyue Ma, Mengyao She et al. Structural modification of BODIPY: Improve its applicability. *Chinese Chem. Lett.* 2019. Vol. 30. no. 10. Pp. 1815–1824. https://doi.org/10.1016/j.cclet.2019.08.028
12. Bumagina N.A., Antina E.V., Ksenofontov A.A. et al. Basic structural modifications for improving the practical properties of BODIPY. *Coord. Chem. Rev.* 2022. Vol. 469. P. 214684. https://doi.org/10.1016/j.ccr.2022.214684
13. Ulrich G., Ziessel R., Harriman A. The chemistry of fluorescent bodipy dyes: Versatility unsurpassed. *Angew. Chemie Int. Ed.* 2008. Vol. 47. no. 7. Pp. 1184–1201. https://doi.org/10.1002/anie.200702070
14. Loudet A., Burgess K. BODIPY dyes and their derivatives: Syntheses and spectroscopic properties. *Chem. Rev.* 2007. Vol. 107. no. 11. Pp. 4891–4932. https://doi.org/10.1021/cr078381n
15. Xiaochuan Li, Guixiu Tian, Danyang Shao et al. A BODIPY based emission signal turn-on probe toward multiple heavy metals. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 2020. Vol. 706. no. 1. Pp. 38–46. https://doi.org/10.1080/15421406.2020.1743436
16. Rongjian Xie, Yurui Yi, Yuan He et al. A simple BODIPY–imidazole-based probe for the colorimetric and fluorescent sensing of Cu(II) and Hg(II). *Tetrahedron*. 2013. Vol. 69. no. 40. Pp. 8541–8546. https://doi.org/10.1016/j.tet.2013.07.059
17. Die Wang, Marin L., Xinjian Cheng. Fluorescent chitosan-BODIPY macromolecular chemosensors for detection and removal of Hg^{2+} and Fe^{3+} ions. *Int. J. Biol. Macromol.* 2022. Vol. 198. Pp. 194–203. https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2021.12.075
18. McDonagh C., Burke C.S., MacCraith B.D. Optical chemical sensors. *Chem. Rev.* 2008. Vol. 108. no. 2. Pp. 400–422. https://doi.org/10.1021/cr068102g
19. Basu M. Impact of mercury and its toxicity on health and environment: A general perspective. In: Kumar N. (ed.). *Mercury Toxicity: Environmental Science and Engineering*. Singapore: Springer Nature Singapore, 2023. Pp. 95–139. https://doi.org/10.1007/978-981-99-7719-2_4
20. Coskun A., Akkaya E.U. Ion sensing coupled to resonance energy transfer: A highly selective and sensitive ratiometric fluorescent chemosensor for Ag(I) by a modular approach. *J. Am. Chem. Soc*. 2005. Vol. 127. no. 30. Pp. 10464–10465. https://doi.org/10.1021/ja052574f
21. Jiaobing Wang, Xuhong Qian. A series of polyamide receptor based PET fluorescent sensor molecules: positively cooperative Hg^{2+} ion binding with high sensitivity. *Org. Lett.* 2006. Vol. 8. no. 17. Pp. 3721–3724. https://doi.org/10.1021/ol061297u
22. Hua Lu, Liqin Xiong, Hanzhuang Liu et al. A highly selective and sensitive fluorescent turn-on sensor for Hg^{2+} and its application in live cell imaging. *Org. Biomol. Chem*. 2009. Vol. 7. no. 12. Pp. 2554–2558. https://doi.org/10.1039/b902912e
23. Wen-Jing Shi, Yong-Feng Wei, Chun-Feng Li et al. A novel near-infrared-emitting aza-boron-dipyrromethene-based remarkable fluorescent probe for Hg^{2+} in living cells. *Spectrochim. Acta A: Mol. Biomol. Spectrosc*. 2021. Vol. 248. P. 119207. https://doi.org/10.1016/j.saa.2020.119207

24. Taiping Zhang, Guangwei She, Xiaopeng Qi et al. A BODIPY-based sensor for Hg^{2+} in living cells. *Tetrahedron*. 2013. Vol. 69. no. 34. Pp. 7102–7106. https://doi.org/10.1016/j.tet.2013.06.025
25. Zhaoli Xue, Tingting Liu, Huiru Liu. Naked-eye chromogenic and fluorogenic chemosensor for mercury (II) ion based on substituted distyryl BODIPY complex. *Dye Pigments*. 2019. Vol. 165. Pp. 65–70. https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2019.01.061
26. Chenming Chan, Huiru Liu, Zhaoli Xue. Chromogenic and fluorescent probe for detection of mercury (II) ion based on *mono*-pyrrolyl substituted BODIPY. *Microchem. J*. 2021. Vol. 166. P. 106247. https://doi.org/10.1016/j.microc.2021.106247
27. Hao-Ran Xie, Ya-Qi Gu, Li Liu et al. A H-aggregating fluorescent probe for recognizing both mercury and copper ions based on a dicarboxyl-pyridyl bifunctionalized difluoroboron dipyrromethene. *New J. Chem*. 2020. Vol. 44. no. 45. Pp. 19713–19722. https://doi.org/10.1039/d0nj04124f
28. Hongjin Chen, Xiaowei Li, Peng Gao et al. A BODIPY-based turn-off fluorescent probe for mercury ion detection in solution and on test strips. *J. Mol. Struct*. 2022. Vol. 1262. P. 133015. https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2022.133015
29. Haldar U., Hyung-il Lee. BODIPY-derived polymeric chemosensor appended with thiosemicarbazone units for the simultaneous detection and separation of Hg(II) ions in pure aqueous media. *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 2019. Vol. 11. no. 14. Pp. 13685–13693. https://doi.org/10.1021/acsami.9b00408
30. Yue Wang, Fuchao Pan, Yuanlin Zhang et al. A dual-mode turn-on fluorescent BODIPY-based probe for visualization of mercury ions in living cells. *Analyst*. 2016. Vol. 141. no. 15. Pp. 4789–4795. https://doi.org/10.1039/c6an00371k
31. Lo Presti M., Martínez-Máñez R., Ros-Lis J.V. et al. A dual channel sulphur-containing a macrocycle functionalised BODIPY probe for the detection of Hg(II) in a mixed aqueous solution. *New J. Chem*. 2018. Vol. 42. no. 10. Pp. 7863–7868. https://doi.org/10.1039/c7nj04699e
32. Haldar U., Hyung-il Lee. BODIPY-derived multi-channel polymeric chemosensor with pH-tunable sensitivity: Selective colorimetric and fluorimetric detection of Hg^{2+} and HSO_4^- in aqueous media. *Polym. Chem*. 2018. Vol. 9. no. 39. Pp. 4882–4890. https://doi.org/10.1039/c8py01232f
33. Hussain S.A., Dey B., Bhattacharjee D. et al. Unique supramolecular assembly through Langmuir–Blodgett (LB) technique. *Heliyon*. 2018. Vol. 4. no. 12. P. e01038. https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2018.e01038
34. Jianjun Du, Jiangli Fan, Xiaojun Peng et al. Highly selective and anions controlled fluorescent sensor for Hg^{2+} in aqueous environment. *J. Fluoresc*. 2008. Vol. 18. no. 5. Pp. 919–924. https://doi.org/10.1007/s10895-008-0324-3
35. Nemati F., Elhampour A. Nano-magnetic Fe_3O_4@TiO_2/Cu_2O composite: a simple, effective and reusable heterogeneous catalyst for ligand-free *N*-arylation of amines and nitrogen heterocycles. *Res. Chem. Intermed*. 2016, Vol. 42. no. 10. Pp. 7611–7624. https://doi.org/10.1007/s11164-016-2556-1
36. Tripathy M., Subuddhi U., Patel S. A styrylpyridinium dye as chromogenic and fluorogenic dual mode chemosensor for selective detection of mercuric ion: Application in bacterial cell imaging and molecular logic gate. *Dye Pigments*. 2020. Vol. 174. P. 108054. https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2019.108054
37. Stuchebryukov S.D., Selektor S.L., Silantieva D.A. et al. Peculiarities of the reflection-absorption and transmission spectra of ultrathin films under normal incidence of light. *Prot. Met. Phys. Chem. Surf*. 2013. Vol. 49. no. 2. Pp. 189–197. https://doi.org/10.1134/S2070205113020044
38. Selector S., Fedorova O., Lukovskaya E. et al. Supramolecular control of photochemical and electrochemical properties of two oligothiophene derivatives at the air/water interface. *J. Phys. Chem. B*. 2012. Vol. 116. no. 5. Pp. 1482–1490. https://doi.org/10.1021/jp2074122
39. Mcrae E.G., Kasha M. Enhancement of phosphorescence ability upon aggregation of dye molecules. *J. Chem. Phys*. 1958. Vol. 28. no. 4. Pp. 721–722. https://doi.org/10.1063/1.1744225

40. Cordroch W., Möbius D. Incorporation of non-amphiphilic compounds into host monolayers. *Thin Solid Films.* 1992. Vol. 210–211. Part 1. Pp. 135–137. https://doi.org/10.1016/0040-6090(92)90190-M
41. Sergeeva T.I., Gromov S.P., Vedernikov A.I. et al. Mixed Langmuir monolayers of an amphiphilic chromo-ionophore and the phospholipid DMPC. *Appl. Surf. Sci.* 2005. Vol. 246. no. 4. Pp. 377–380. https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2004.11.042

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

Берлёва Альвина Владиславовна — канд. хим. наук; науч. сотр., Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физической химии и электрохимии имени А.Н. Фрумкина Российской академии наук, Москва, Российская Федерация
E-mail: aleksandrova872@gmail.com
https://orcid.org/0000-0002-6815-7966

Ермолаева Анфиса Михайловна — лаборант, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт органической химии имени Н.Д. Зелинского Российской академии наук, Москва, Российская Федерация
E-mail: anfisaer@gmail.com
https://orcid.org/0000-0002-9994-9798

Волкова Юлия Алексеевна — канд. хим. наук; ст. науч. сотр., Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт органической химии имени Н.Д. Зелинского Российской академии наук, Москва, Российская Федерация
E-mail: yavolkova@gmail.com, yavolkova@ioc.ac.ru
https://orcid.org/0000-0001-8554-838X

Селектор София Львовна — д-р хим. наук; гл. науч. сотр., Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физической химии и электрохимии имени А.Н. Фрумкина Российской академии наук, Москва, Российская Федерация
E-mail: sofs@list.ru
https://orcid.org/0000-0002-3720-1717

ABOUT THE AUTHORS

Berleva, Alvina V. — Cand. Sc. (Chemistry); Research Officer, A.N. Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry of the Russian Academy of Sciences, Moscow, Russian Federation
E-mail: aleksandrova872@gmail.com
https://orcid.org/0000-0002-6815-7966

Ermolaeva, Anfisa M. — Laboratory Assistant, N.D. Zelinsky Institute of Organic Chemistry of the Russian Academy of Sciences, Moscow, Russian Federation
E-mail: anfisaer@gmail.com
https://orcid.org/0000-0002-9994-9798

Volkova, Yulia A. — Cand. Sc. (Chemistry); Senior Research Officer, N.D. Zelinsky Institute of Organic Chemistry of the Russian Academy of Sciences, Moscow, Russian Federation
E-mail: yavolkova@gmail.com, yavolkova@ioc.ac.ru
https://orcid.org/0000-0001-8554-838X

Selektor, Sofiya L. — Dr. Sc. (Chemistry); Chief Researcher, A.N. Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry of the Russian Academy of Sciences, Moscow, Russian Federation
E-mail: sofs@list.ru
https://orcid.org/0000-0002-3720-1717

Поступила в редакцию 07.04.2026
После доработки 29.04.2026
Принята к публикации 02.05.2026

Received April 07, 2026
Revised April 29, 2026
Accepted May 02, 2026