
АНАЛИЗ ПРИРОДНЫХ И ТЕХНОГЕННЫХ ОБЪЕКТОВ

Научная статья

УДК 544.4

DOI: 10.7868/S3034530825040147

Снижение предела обнаружения Cd^{2+} функционализированными ассоциатами спироиндолинбензопирана с тетрафенилборат-ионом

А.К. Чепак, А.Ю. Мироненко✉, М.В. Тутов, С.Ю. Братская

Александр Константинович Чепак

младший научный сотрудник

Институт химии ДВО РАН, Владивосток, Россия

chepak.ak@mail.ru

<https://orcid.org/0000-0001-6946-002X>

Александр Юрьевич Мироненко

кандидат химических наук, старший научный сотрудник

Институт химии ДВО РАН, Владивосток, Россия

almironenko@gmail.com

<https://orcid.org/0000-0003-3590-474X>

Михаил Викторович Тутов

кандидат химических наук, старший научный сотрудник

Институт химии ДВО РАН, Владивосток, Россия

thunderbird87@mail.ru

<https://orcid.org/0000-0002-8353-271X>

Светлана Юрьевна Братская

член-корреспондент РАН, доктор химических наук

Институт химии ДВО РАН, Владивосток, Россия

sbratska@ich.dvo.ru

<https://orcid.org/0000-0003-4954-0422>

Аннотация. Разработка новых функционализированных органических соединений, способных эффективно координировать ионы металлов, остается актуальной задачей при создании химических сенсоров для мониторинга состояния окружающей среды. В данной работе продемонстрировано значительное снижение предела обнаружения ионов Cd^{2+} за счет использования производного 6-формилзамещенного спироиндолинбензопирана, содержащего бензоксазольный фрагмент в положении 8' бензопиранового кольца. Введение молекул спиропирана в матрицу на основе силоксан-акрилатного латекса и их ассоциация с тетрафенилборат-ионом, выполняющим роль спейсера и препятствующим π -стэкингу и самотушению люминесценции, позволили значительно повысить чувствительность сенсорного материала. Использование прозрачных, ионопроницаемых латексных пленок, модифицированных комплексами СП·ТФБ, обеспечило снижение предела обнаружения Cd^{2+} на пять порядков – до 1,66 нМ.

Ключевые слова: спиропиран, хемосенсоры, кадмий, люминесцентные материалы, селективное детектирование

Для цитирования: Чепак А.К., Мироненко А.Ю., Тутов М.В., Братская С.Ю. Снижение предела обнаружения Cd^{2+} функционализированными ассоциатами спироиндолинбензопирана с тетрафенилборат-ионом // Вестн. ДВО РАН. 2025. № 4. С. 170–180. <http://dx.doi.org/10.7868/S3034530825040147>

Финансирование. Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (№ FWFN (0205)-2025-0002).

Original article

Lowering the detection limit of Cd^{2+} using functionalized associates of spiro[indoline-benzopyran] with tetraphenylborate ion

A.K. Chepak, A.Yu. Mironenko, M.V. Tutov, S.Yu. Bratskaya

Aleksandr K. Chepak

Junior Researcher

Institute of Chemistry, FEB RAS, Vladivostok, Russia

chepak.ak@mail.ru

<https://orcid.org/0000-0001-6946-002X>

Aleksandr Yu. Mironenko

Candidate of Sciences in Chemistry, Senior Researcher

Institute of Chemistry, FEB RAS, Vladivostok, Russia

almironenko@gmail.com

<https://orcid.org/0000-0003-3590-474X>

Mihail V. Tutov

Candidate of Sciences in Chemistry, Senior Researcher

Institute of Chemistry, FEB RAS, Vladivostok, Russia

thunderbird87@mail.ru

<https://orcid.org/0000-0002-8353-271X>

Svetlana Yu. Bratskaya

Corresponding Member of RAS, Doctor of Sciences in Chemistry

Institute of Chemistry, FEB RAS, Vladivostok, Russia

sbratska@ich.dvo.ru

<https://orcid.org/0000-0003-4954-0422>

Abstract. The development of new functionalized organic compounds capable of efficiently coordinating metal ions remains a pressing challenge in the design of chemical sensors for environmental monitoring. In this work, a significant reduction in the detection limit of Cd^{2+} ions was achieved by using a 6-formyl-substituted spiro[indoline-benzopyran]. Derivative containing a benzoxazole fragment at the 8' position of the benzopyran moiety. Incorporation of spiropyran molecules into a siloxane-acrylate latex matrix and their association with a tetraphenylborate ion, acting as a spacer to prevent π -stacking and self-quenching of luminescence, led to a notable enhancement in sensor sensitivity. The use of transparent, ion-permeable latex films modified with SP·TFB

complexes enabled a five orders of magnitude decrease in the detection limit of Cd^{2+} , reaching 1.66 nM.

Keywords: spiropyran, chemosensors, cadmium, luminescent materials, selective detection

For citation: Chepak A.K., Mironenko A.Yu., Tutov M.V., Bratskaya S.Yu. Lowering the detection limit of Cd^{2+} using functionalized associates of spiro[indoline-benzopyran] with tetraphenylborate ion. *Vestnik of the FEB RAS*. 2025;(4):170-180. (In Russ.). <http://dx.doi.org/10.7868/S3034530825040147>

Funding. This study was supported by Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation (project No. FWFN (0205)-2025-0002).

Введение

Интенсивное развитие промышленности и аграрного сектора в последние десятилетия стало причиной устойчивого роста содержания токсичных веществ в окружающей среде. Особенно актуальной остается проблема загрязнения водных ресурсов тяжелыми металлами, среди которых катионы кадмия (Cd^{2+}) представляют особую опасность ввиду их высокой токсичности, способности к биоаккумуляции и канцерогенности. В связи с этим наблюдается ужесточение санитарных нормативов, касающихся предельно допустимых концентраций (ПДК) таких ионов в питьевой и сточной воде, что требует создания надежных, доступных и высокочувствительных сенсорных систем для их оперативного детектирования, пригодных для экспресс-анализа в полевых условиях.

Одним из наиболее перспективных направлений в разработке сенсоров тяжелых металлов является использование фотохромных соединений, способных менять свои оптические свойства в ответ на внешние воздействия. Спиропираны (СП) – класс таких соединений, известных своей уникальной способностью к обратимому фотохимическому превращению между бесцветной спироциклической и окрашенной мероцианиновой формами. Эти молекулы обладают высокой вариативностью спектрально-кинетических характеристик, что достигается за счет точечной модификации их структуры функциональными заместителями [1, 2]. Такая модификация позволяет создавать полифункциональные сенсорные системы, обладающие переключаемыми магнитными [3], флуоресцентными [4, 5], комплексообразующими [6] и оптическими свойствами [7, 8].

Особое внимание привлекают азолизамещенные спиропираны – соединения, сохраняющие люминесцентные свойства даже в спироциклической форме и обладающие выраженной способностью к хелатированию ионов переходных металлов. Их синтез, фотохромные и спектральные характеристики, а также механизмы комплексообразования активно изучаются в последние годы [8–16]. В частности, известно, что спиропираны эффективно взаимодействуют с ионами Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} и Cd^{2+} , вызывая устойчивое окрашивание растворов, а комплексы СП с ионами Zn^{2+} и Cd^{2+} проявляют флуоресценцию [9]. Для ряда производных изучены пределы обнаружения таких ионов, как Hg^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} , Fe^{2+} и Pb^{2+} [10–12], однако конкретные значения LOD для Cd^{2+} часто не указываются, несмотря на его токсикологическую значимость. Это выделяет изомер спиропирана 8-(1,3-бензоксазол-2-ил)-5'-хлор-1',3',3'-триметилспиро[2H-1-бензопиран-2,2'-индолин]-6-карбальдегид (далее – Соединение 1), впервые синтезированный и охарактеризованный коллективом НИИ ФОХ ЮФУ [12–14] как один из наиболее перспективных кандидатов на роль сенсорного элемента.

Повышенный интерес к созданию люминесцентных материалов, способных селективно реагировать на катионы металлов с изменением оптических свойств, во многом продиктован необходимостью детектирования кадмия на уровне, соответствующем санитарным нормам. Например, углеродные точки демонстрируют эффективное тушение флуоресценции в присутствии ионов Cd^{2+} с пределом обнаружения 0,29 мкг/л [15], что сопоставимо с ПДК, рекомендованной ВОЗ (0,3 мкг/л). Однако их использование требует высокоточного лабораторного оборудования, что ограничивает их применение в условиях *in situ*. Согласно недавнему обзору [16], несмотря на множество разработанных подходов, заявленные значения LOD достигаются преимущественно в смесях с органическими соразтворителя-

ми (ТГФ, ДМСО, метанол, этанол), что делает невозможным прямое применение таких сенсоров в чистой воде.

Таким образом, остается актуальной задача создания удобного, селективного и чувствительного сенсора кадмия, способного работать в водной среде без дополнительных реагентов и соразтворителей. В рамках данной работы мы развиваем ранее предложенную стратегию повышения чувствительности сенсорных систем за счет ассоциации чувствительных молекул с тетрафенилборат-ионом, препятствующего самотушению флуорофора [17–23], а также за счет включения молекул в полимерную ионпроницаемую матрицу на основе силоксан-акрилатного сополимера (KE). Эти подходы ранее позволили добиться более чем 100-кратного снижения LOD для сенсоров ионов Cu^{2+} [19] и Hg^{2+} [23], что подтверждает их эффективность. В настоящей работе мы представляем дальнейшее развитие этой концепции, впервые продемонстрировав возможность значительного снижения предела обнаружения катионов Cd^{2+} с использованием Соединения 1 в гетерогенной флуоресцентной системе.

1. Экспериментальная часть

Во всех экспериментах использовались растворители аналитической степени чистоты без дополнительной очистки, за исключением случаев, оговоренных отдельно. Соединение 1 было предоставлено исследовательской группой, ранее описавшей его синтез и характеристики в ряде работ [10, 11].

Для моделирования присутствия различных катионов в растворе были подготовлены водные растворы солей соответствующих металлов: Zn^{2+} , Cd^{2+} , Fe^{3+} , Ca^{2+} , Co^{2+} , Cr^{3+} , Ni^{2+} , Mg^{2+} , Al^{3+} и Cu^{2+} . Все растворы готовили на деминерализованной воде с концентрацией 1 мМ и использовали в указанном виде.

Для имитации условий, приближенных к природным водоемам, применяли модельные растворы, содержащие 1 мкМ «мешающих» ионов металлов, а также гумат калия (ГК) в концентрациях от 20 до 100 мг/л. Такие условия позволяли оценить селективность сенсора в присутствии органических и неорганических компонентов, характерных для реальных природных вод.

Рабочие растворы Соединения 1 и его ассоциатов с тетрафенилборатом (ТФБ) готовили с концентрацией 1 мкМ. Эти растворы использовались для выявления ионов Cd^{2+} как в чистой водной среде, так и в условиях, моделирующих загрязненную природную воду. Все измерения спектров поглощения и люминесценции проводились с использованием флуоресцентного спектрофотометра Shimadzu RF-6000 и спектрофотометра Shimadzu UV-2600, обеспечивающих высокую чувствительность и точность регистрации оптических откликов сенсора.

Гетерогенные хемосенсоры, использованные в работе, представляли собой прозрачные полимерные пленки, полученные по следующей методике: в 1 мл водно-метанольной смеси (1:1) добавляли 40 мкл раствора сополимера силоксан-акрилата (50% по массе, далее KE) и 100 мкл раствора спиропирана с концентрацией 1 мМ. В результате получали суспензию, содержащую краситель в концентрации 0,1 мМ и акрилатный полимер в концентрации 2%.

Для приготовления сенсорной системы на основе ассоциатов СП с анионом ТФБ применяли аналогичную процедуру, предварительно растворяя тетрафенилборат натрия и спиропиран в метаноле в мольном соотношении 10:1. Полученную суспензию наносили на стеклянную подложку площадью 4,05 см² и высушивали до формирования прозрачной, нерастворимой пленки. Такая матрица обеспечивала надежную фиксацию чувствительных молекул и ионпроницаемость, необходимую для эффективного взаимодействия с анализируемыми ионами в водной среде.

2. Результаты и обсуждение

В ходе настоящего исследования было продемонстрировано, что Соединение 1 может эффективно использоваться в качестве чувствительной люминесцентной молекулы для детектирования ионов кадмия (Cd^{2+}) в водной среде. Несмотря на ограниченную

растворимость и низкую интенсивность эмиссии в воде, соединение проявляло устойчивое усиление люминесценции при увеличении концентрации Cd^{2+} , что позволяет использовать его в качестве сенсорного элемента (рис. 1, а). При использовании в водном растворе предел обнаружения (LOD) составил 0,18 мкМ. Основной пик эмиссии наблюдался на длине волны 470 нм при возбуждении ультрафиолетовым излучением с $\lambda = 330$ нм. Спектры поглощения были сходны в различных растворителях, за исключением области ближнего УФ (390–410 нм), где появлялось характерное поглощение, указывающее на открытие спироцикла (см. рис. 1, б), согласно ранее описанным данным [13].

Мы предположили, что именно форма спиропирана с раскрытой Spiro-O связью в 2Н-хроменом кольце отвечает за формирование координационных комплексов с ионами металлов, согласно схеме, представленной на рис. 1, в. Для повышения доли этой активной формы в сенсорной системе мы перешли к гетерогенным полимерным пленкам, обеспечивающим иммобилизацию молекул в матрице и повышение их стабильности.

Эксперименты показали, что при высушивании Соединения 1 на стекле с использованием матрицы полилактида (ПЛА) наблюдалось образование раскрытой формы или значительное повышение ее доли. Это проявлялось в виде эффекта фотопереключения при облучении УФ-светом ($\lambda = 365$ нм), что сопровождалось появлением полосы поглощения на 400 нм и ростом оптической плотности при 570 нм (рис. 2). Эмиссионный спектр в этих условиях демонстрировал дополнительный пик при 540 нм, согласующийся с литературными данными [10] и указывающий на увеличение квантового выхода вследствие преобладания люминесцирующей формы.

Для дальнейшего снижения предела обнаружения и повышения селективности сенсора мы применили комплексный подход: 1) заменили ПЛА на ионпроницаемую полимерную матрицу на основе силоксан-акрилатного сополимера (КЕ), 2) использовали ассоциаты спиропирана с анионом тетрафенилбората натрия (ТФБ), предотвращающим самотушение флуорофора. Полученные гетерогенные пленки на основе СП·ТФБ·КЕ демонстрировали характерное поглощение в области 550 нм и интенсивную эмиссию с максимумом при

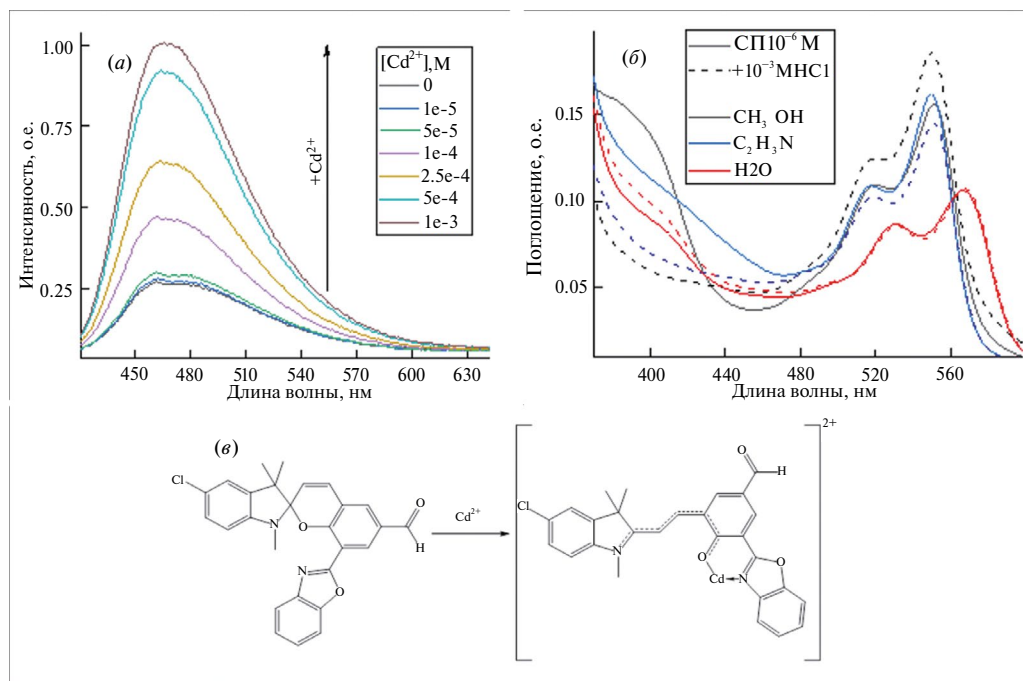


Рис. 1. Спектры флуоресценции (а) и поглощения (б) водных растворов 1 мкМ Соединения 1; структура Соединения 1 и схема координации с ионами кадмия при раскрытии спироцикла (в)

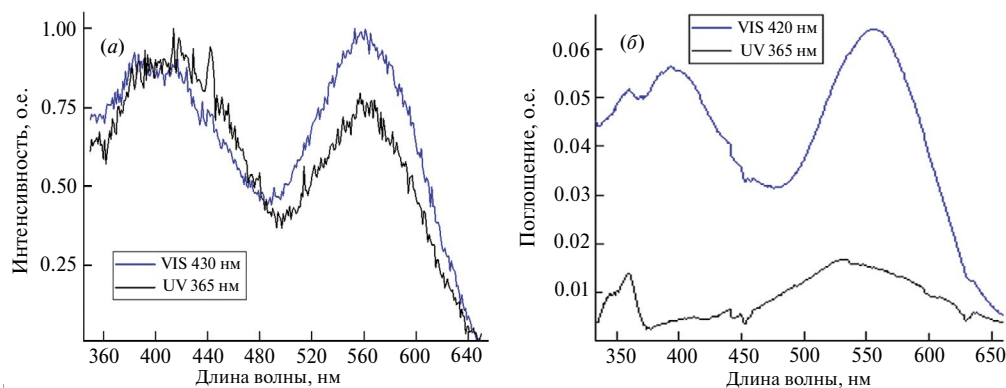


Рис. 2. Спектры флуоресценции (а) и поглощения (б) пленок полилактида с Соединением 1 (СП·ПЛА) после 30 с облучения UV- и VIS-излучением

620 нм (рис. 3). Хотя пленки СП·КЕ не проявляли фотопереключаемости, они сохраняли спектральные признаки раскрытой формы, аналогично системе СП·ПЛА.

Использование гетерогенных сенсорных пленок позволило достичь значительного повышения чувствительности. Как видно из таблицы, по сравнению с растворами СП в воде, где LOD составлял 0,18 мкМ, в гетерогенных системах этот показатель был снижен на четыре порядка, причем ассоциация СП с ТФБ и иммобилизация в КЕ-матрице обеспечили дополнительное усиление – пределы обнаружения составили 17,03 нМ для СП·КЕ и всего 1,66 нМ для СП·ТФБ·КЕ (рис. 4, а, б). Это представляет собой существенное достижение, учитывая, что рекомендованная ВОЗ предельно допустимая концентрация кадмия составляет 0,3 нМ. Более того, сенсорные пленки функционируют без использования органических соразтворителей, что критично для их применения в полевых условиях.

Селективность разработанных сенсоров была протестирована в присутствии мешающих ионов при их 10-кратном избытке по отношению к Cd^{2+} (0,1 мкМ против 1 мкМ). Как показано на рис. 5, а, наличие других ионов не влияло на отклик сенсора более чем на 15%, это подтверждает его высокую селективность. При этом повышение концентрации Cd^{2+} в 5 раз (до 0,5 мкМ) обеспечивало достижение практически максимального отклика даже в присутствии гумата калия (ГК) в диапазоне от 20 до 100 мг/л, что соответствует условиям природных и сточных вод (см. рис. 5, б).

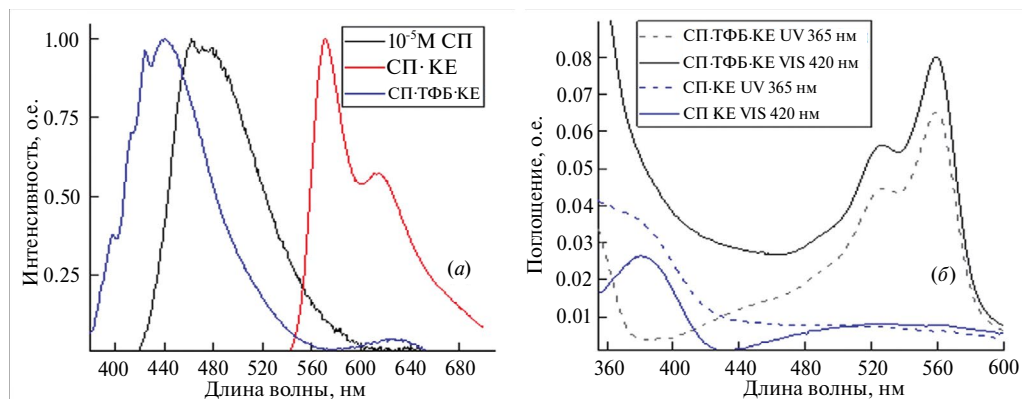


Рис. 3. Спектры флуоресценции (а) и поглощения (б) пленок силоксан-акрилата с Соединением 1 (СП·КЕ)

Таблица

Пределы обнаружения кадмия Cd^{2+} (LOD), полученные Соединением 1 (СП), пленками
силоксан-акрилата с Соединением 1 (СП·КЕ) и его ассоциатами с анионом тетрафенилбората
(СП·ТФБ·КЕ) в воде и другими материалами из обзора [14], выявленные с помощью метода
обнаружения флуоресценций, усиленной хелатированием (СНЕФ)
в различных растворителях

Образец	ГК, мг/л	LOD, мкМ	Растворитель	Аналит
СП	0 20	0,183 2,228	H_2O	Cd^{2+}
СП КЕ	0 20	0,017 0,018	H_2O	Cd^{2+}
СП·ТФБ·КЕ	0 20	0,002 0,009	H_2O	Cd^{2+}
[24]	—	0,189	CH_3OH	Cd^{2+} и Cu^{2+}
[25]	—	0,171	$\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$	Cd^{2+}
[26]	—	2,3	$\text{H}_2\text{O}/\text{C}_2\text{H}_5\text{N}$ (1:9)	Cd^{2+}
[27]	—	0,00001	$\text{H}_2\text{O}/\text{C}_2\text{H}_5\text{OS}$ (1:9)	Zn^{2+} , Cd^{2+} и F^-
[28]	—	0,0148	$\text{H}_2\text{O}/\text{C}_2\text{H}_5\text{N}$ (1:4)	Cd^{2+}
[29]	—	0,0678	$\text{C}_3\text{H}_7\text{NO}$	Cd^{2+}
[30]	—	0,2345	$\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_3\text{OH}$ (1:4)	Cd^{2+}

Примечание. Прочерк означает, что вещество не использовалось в указанной работе.

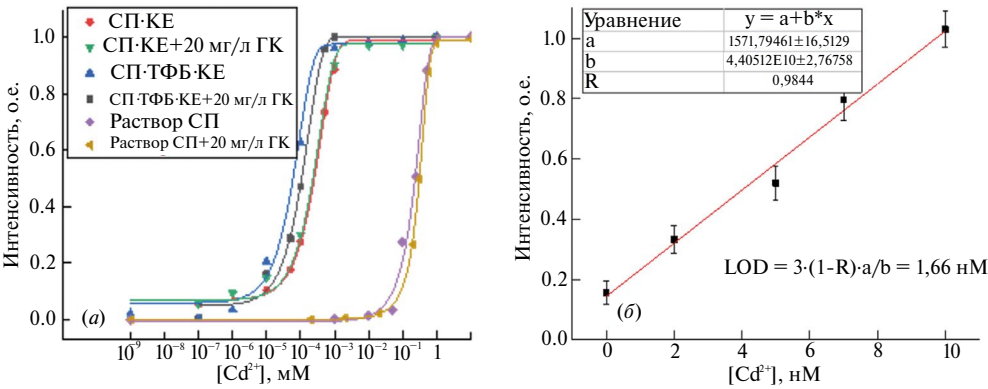


Рис. 4. Зависимости интенсивности люминесценции от концентрации ионов кадмия Cd^{2+} в воде для растворов Соединения 1 (СП), пленок силоксан-акрилата с Соединением 1 (СП·КЕ) и его ассоциатов с анионом тетрафенилбората (СП·ТФБ·КЕ) (а); зависимость интенсивности люминесценции в диапазоне концентраций Cd^{2+} 1–10 нМ (б)

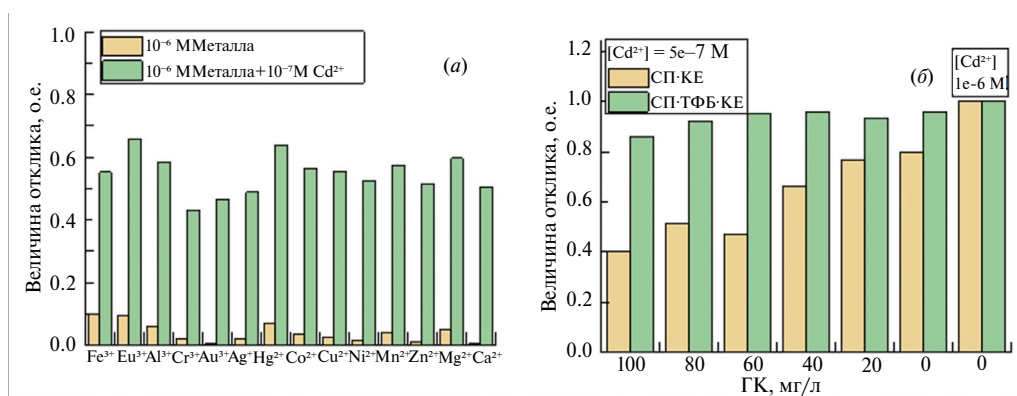


Рис. 5. Флуоресцентный отклик пленок силоксан-акрилата с Соединением 1 (СП-КЕ) в ответ на добавление 0,1 мкМ Cd^{2+} в раствор с концентрацией 1 мкМ мешающих катионов металлов (а); флуоресцентный отклик пленок СП-КЕ и СП-ТФБ-КЕ в ответ на добавление 0,5 мкМ Cd^{2+} в раствор, содержащий 0–100 мг/л гумата калия (ГК) (б)

Заключение

Используемая в данной работе производная спиропирана 8-(1,3-Бензоксазол-2-ил)-5'-хлор-1',3',3'-триметилспиро[2Н-1-бензопиран-2,2'-индолин]-6-карбальдегид продемонстрировал эффективное комплексообразование с катионами кадмия Cd^{2+} , позволяя определить концентрацию металла в водных средах вплоть до значений $\text{LOD} = 1,66 \text{ нМ}$, что в 16 раз ниже ПДК, рекомендованный ВОЗ (26,7 нМ). Было показано, что включение спиропирана в ионпроницаемую матрицу силоксан-акрилатного латекса и использование в качестве координирующего агента ассоциатов спиропирана с анионном тетрафенилбората натрия приводит к снижению предела обнаружения ионов кадмия на 5 порядков. Таким образом полученные прозрачные люминесцентные пленки показали себя не только как перспективные лабораторные материалы для определения содержания кадмия, но и как селективные сенсоры, способные в присутствии широкого спектра мешающих катионов и высоких концентраций гумата калия в воде служить для мониторинга природных и сточных вод.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ

1. Minkin V.I. Photo-, thermo-, solvato-, and electrochromic spiroheterocyclic compounds // *Chem Rev.* Vol. 104, No. 5. P. 2751–2776.
2. Minkin V.I., Starikov A.G., Starikova A.A. Light-controlled spin-state-switching rearrangements of transition metal complexes with photochromic ligands // *Pure and Applied Chemistry.* 2017. Vol. 89, No. 8. P. 985–1005.
3. Aldoshin S.M., Sanina N.A. Photochromic magnetic materials based on transition metal oxalate complexes // *Russian Chemical Reviews.* 2016. Vol. 85, No. 11. P. 1185–1197.
4. Chen J.R. et al. Synthesis and characterization of coumarin-based spiropyran photochromic colorants // *Org. Lett.* 2008. Vol. 10, No. 21. P. 4823–4826.
5. Paramonov S.V., Lokshin V., Fedorova O.A. Spiropyran, chromene or spirooxazine ligands: Insights into mutual relations between complexing and photochromic properties // *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews.* 2011. Vol. 12, No. 3. P. 209–236.
6. Zakharova M.I. et al. Quantitative investigations of cation complexation of photochromic 8-benzothiazole-substituted benzopyran: towards metal-ion sensors // *Photochemical, Photobiological Sciences.* 2010. Vol. 9, No. 2. P. 199–207.
7. Tomasulo M. et al. Photoswitchable fluorescent assemblies based on hydrophilic BODIPY-spiropyran conjugates // *Journal of Physical Chemistry C.* 2008. Vol. 112, No. 21. P. 8038–8045.

8. Seefeldt B. et al. Spiropyrans as molecular optical switches // *Photochemical and Photobiological Sciences*. 2010. Vol. 9, No. 2. P. 213–220.
9. Solovyova E.V. et al. Synthesis and complex formation of spirobenzopyranindolines containing rhodamine fragment // *Russ. J. Gen. Chem.* 2017. Vol. 87, No. 5. P. 1007–1014.
10. Felicio L.G.B. et al. Water soluble spiropyran for Hg^{2+} sensing in water // *J. Mol. Struct.* 2024. Vol. 1298. P. 136963.
11. Khunkhong N. et al. A novel spirooxazine derivative as a colorimetric probe for Fe^{2+} and Pb^{2+} determination on microfluidic paper-based analytical device (μPAD) for maintaining in photochromic efficiency // *Dyes and Pigments*. 2023. Vol. 208. P. 110869.
12. Chernyshev A.V. et al. Polychromogenic molecular systems based on photo- and ionochromic spiropyrans // *Dyes and Pigments*. 2018. Vol. 158. P. 506–516.
13. Voloshin N.A. et al. Spiropyrans and spirooxazines 5. Synthesis of photochromic 8-(4,5-diphenyl-1,3-oxazol-2-yl)-substituted spiro[indoline-benzopyrans] // *Russian Chemical Bulletin*. 2009. Vol. 58, No. 1. P. 156–161.
14. Voloshin N.A. et al. Photo- and thermochromic spirans 40. Spiropyrans based on 5-benzoxazolyl-4-hydroxyisophthalic aldehyde // *Chem. Heterocycl. Compd.* 2014. Vol. 49, No. 12. P. 1815–1820.
15. Alhashimy N. et al. Novel synthesis and characterisation of 3,3-dimethyl-5'-(2-benzothiazolyl)-spironaphth(indoline-2,3'-[3H]naphth[2,1-b] [1,4]oxazine) derivatives // *Tetrahedron Lett.* 2009. Vol. 50, No. 21. P. 2573–2576.
16. Zakharova M.I. et al. Kinetic modelling of the photochromism and metal complexation of a spiropyran dye: Application to the Co(II) – Spiroindoline-diphenyloxazolebenzopyran system // *Dyes and Pigments*. 2011. Vol. 89, No. 3. P. 324–329.
17. Panda S.K. et al. An efficient PET-based probe for detection and discrimination of Zn^{2+} and Cd^{2+} in near-aqueous media and live-cell imaging // *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* 2022. Vol. 427. P. 113816.
18. Algethami J.S. et al. Recent Advancements in Fluorometric and Colorimetric Detection of Cd^{2+} Using Organic Chemosensors: A Review (2019–2024) // *Crit. Rev. Anal. Chem.* 2024. Apr. 24. P. 1–20. DOI: 10.1080/10408347.2024.2339968.
19. Mironenko A.Yu. et al. FRET pumping of rhodamine-based probe in light-harvesting nanoparticles for highly sensitive detection of Cu^{2+} // *Anal. Chim. Acta*. 2022. Vol. 1229. P. 340388.
20. Aparin I.O., Melnychuk N., Klymchenko A.S. Ionic Aggregation-Induced Emission: Bulky Hydrophobic Counterions Light Up Dyes in Polymeric Nanoparticles // *Adv. Opt. Mater.* 2020. Vol. 8, No. 14. P. 2000027.
21. Shulov I. et al. Fluorinated counterion-enhanced emission of rhodamine aggregates: Ultrabright nanoparticles for bioimaging and light-harvesting // *Nanoscale*. 2015. Vol. 7, No. 43. P. 18198–18210.
22. Andreiuk B. et al. Bulky Barbiturates as Non-Toxic Ionic Dye Insulators for Enhanced Emission in Polymeric Nanoparticles // *Chemistry*. 2021. Vol. 27, No. 50. P. 12877–12883.
23. Chepak A. et al. Light Harvesting Nanoprobe for Trace Detection of Hg^{2+} in Water // *Molecules*. 2023. Vol. 28, No. 4. P. 1633.
24. Pham T.C., Kim Y.K., Park J.B., Jeon S., Ahn J., Yim Y.Y., Juyoung L.S., A Selective Colorimetric and Fluorometric Chemosensor Based on Conjugated Polydiacetylenes for Cadmium Ion Detection // *ChemPhotoChem*. 2019. Vol. 3, No. 11. P. 1133–1137. <https://doi.org/10.1002/cptc.201900165>.
25. Wang P., Duan L., Liao Y. A retrievable and highly selective peptide-based fluorescent probe for detection of Cd^{2+} and Cys in aqueous solutions and live cells // *Microchem. J.* 2019. Vol. 146. P. 818–827. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2019.02.004>
26. Krishnaveni K., Murugesan S., Siva A. Fluorimetric and colorimetric detection of multianalytes $\text{Zn}^{2+}/\text{Cd}^{2+}/\text{F}^-$ ions via 5-bromosalicyl hydrazone appended pyrazole receptor; live cell imaging analysis in HeLa cells and zebra fish embryos // *Inorg. Chem. Commun.* 2021. Vol. 132. 108843. <https://doi.org/10.1016/j.inoche.2021.108843>
27. Mohanasundaram D., Bhaskar R.G.V., Kumar G., Rajesh J., Rajagopal G. // A quinoline based Schiff base as a turn-on fluorescence chemosensor for selective and robust detection of Cd^{2+} ion in semi-aqueous medium // *Microchem. J.* 2021. Vol. 164. 106030. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2021.106030>
28. Zhang Y.-P., Niu, W.-Y., Ma Ch.-M., Yang Y.-Sh., Guo H.-Ch., Xue J.-J., Fluorogenic recognition of Zn^{2+} , Cd^{2+} by a new Pyrazoline-based Multi-Analyte chemosensor and its application in live cell imaging // *Inorg. Chem. Commun.* 2021. Vol. 130. 108735. <https://doi.org/10.1016/j.inoche.2021.108735>

29. Behura R., Mohanty P., Sahu G., Dash P.P., Behera S., Dinda R., Hota P.R., Sahoo H., Bhaskaran R., Barick A.K., Mohapatra P., Jali B.R. A highly selective Schiff base fluorescent sensor for Zn²⁺, Cd²⁺ and Hg²⁺ based on 2,4-dinitrophenylhydrazine derivative // *Inorg. Chem. Commun.* 2023. Vol. 154. 110959. <https://doi.org/10.1016/j.inoche.2023.110959>
30. Tian G., Han Y.-Z., Yang Q. 1, 10-phenanthroline derivative as colorimetric and ratiometric fluorescence probe for Zn²⁺ and Cd²⁺ // *Results Chem.* 2023. Vol. 5. 100899. <https://doi.org/10.1016/j.rechem.2023.100899>

REFERENCES

1. Minkin V.I. Photo-, thermo-, solvato-, and electrochromic spiroheterocyclic compounds. *Chem. Rev.* 2004;104(5):2751–2776.
2. Minkin V.I., Starikov A.G., Starikova A.A. Light-controlled spin-state-switching rearrangements of transition metal complexes with photochromic ligands. *Pure and Applied Chemistry*. 2017;89(8):985–1005.
3. Aldoshin S.M., Sanina N.A. Photochromic magnetic materials based on transition metal oxalate complexes. *Russian Chemical Reviews*. 2016;85(11):1185–1197.
4. Chen J.R. et al. Synthesis and characterization of coumarin-based spiropyran photochromic colorants. *Org. Lett.* 2008;10(21):4823–4826.
5. Paramonov S.V., Lokshin V., Fedorova O.A. Spiropyran, chromene or spirooxazine ligands: Insights into mutual relations between complexing and photochromic properties. *Journal of Photochemistry and Photobiology C*. 2011;12(3):209–236.
6. Zakharova M.I. et al. Quantitative investigations of cation complexation of photochromic 8-benzothiazole-substituted benzopyran: towards metal-ion sensors. *Photochemical & Photobiological Sciences*. 2010;9(2):199–207.
7. Tomasulo M. et al. Photoswitchable fluorescent assemblies based on hydrophilic BODIPY-spiropyran conjugates. *Journal of Physical Chemistry C*. 2008;112(21):8038–8045.
8. Seefeldt B. et al. Spiropyran as molecular optical switches. *Photochemical and Photobiological Sciences*. 2010;9(2):213–220.
9. Solovyova E.V. et al. Synthesis and complex formation of spirobenzopyranindolines containing rhodamine fragment. *Russ. J. Gen. Chem.* 2017;87(5):1007–1014.
10. Felicio L.G.B. et al. Water soluble spiropyran for Hg²⁺ sensing in water. *J. Mol. Struct.* 2024;1298:136963.
11. Khunkhong N. et al. A novel spirooxazine derivative as a colorimetric probe for Fe²⁺ and Pb²⁺ determination on microfluidic paper-based analytical device (μPAD) for maintaining in photochromic efficiency. *Dyes and Pigments*. 2023;208:110869.
12. Chernyshev A.V. et al. Polychromogenic molecular systems based on photo- and ionochromic spiropyran. *Dyes and Pigments*. 2018;158:506–516.
13. Voloshin N.A. et al. Spiropyran and spirooxazines 5. Synthesis of photochromic 8-(4,5-diphenyl-1,3-oxazol-2-yl)-substituted spiro[indoline-benzopyran]. *Russian Chemical Bulletin*. 2009;58(1):156–161.
14. Voloshin N.A. et al. Photo- and thermochromic spirans 40. Spiropyran based on 5-benzoxazolyl-4-hydroxyisophthalic aldehyde. *Chem. Heterocycl. Compd.* 2014;49(12):1815–1820.
15. Alhashimy N. et al. Novel synthesis and characterisation of 3,3-dimethyl-5'-(2-benzothiazolyl)-spironaphth(indoline-2,3'-[3H]naphth[2,1-b] [1,4]oxazine) derivatives. *Tetrahedron Lett.* 2009;50(21):2573–2576.
16. Zakharova M.I. et al. Kinetic modelling of the photochromism and metal complexation of a spiropyran dye: Application to the Co(II) – Spiroindoline-diphenyloxazolebenzopyran system. *Dyes and Pigments*. 2011;89(3):324–329.
17. Panda S.K. et al. An efficient PET-based probe for detection and discrimination of Zn²⁺ and Cd²⁺ in near-aqueous media and live-cell imaging. *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* 2022;427:113816.
18. Algethami J.S. et al. Recent Advancements in Fluorometric and Colorimetric Detection of Cd²⁺ Using Organic Chemosensors: A Review (2019–2024). *Crit. Rev. Anal. Chem.* 2024;Apr. 24:1–20. DOI: 10.1080/10408347.2024.2339968.
19. Mironenko A.Yu. et al. FRET pumping of rhodamine-based probe in light-harvesting nanoparticles for highly sensitive detection of Cu²⁺. *Anal. Chim. Acta*. 2022;1229:340388.

20. Aparin I.O., Melnychuk N., Klymchenko A.S. Ionic Aggregation-Induced Emission: Bulky Hydrophobic Counterions Light Up Dyes in Polymeric Nanoparticles. *Adv. Opt. Mater.* 2020;8(14):2000027.
21. Shulov I. et al. Fluorinated counterion-enhanced emission of rhodamine aggregates: Ultrabright nanoparticles for bioimaging and light-harvesting. *Nanoscale*. 2015;7(43):18198–18210.
22. Andreiuk B. et al. Bulky Barbiturates as Non-Toxic Ionic Dye Insulators for Enhanced Emission in Polymeric Nanoparticles. *Chemistry*. 2021;27(50):12877–12883.
23. Chepak A. et al. Light Harvesting Nanoprobe for Trace Detection of Hg^{2+} in Water. *Molecules*. 2023;28(4):1633.
24. Pham T.C., Kim Y.K., Park J.B., Jeon S., Ahn J., Yim Y.Y., Juyoung L.S., A Selective Colorimetric and Fluorometric Chemosensor Based on Conjugated Polydiacetylenes for Cadmium Ion Detection. *ChemPhotoChem*. 2019;3(11):1133–1137. <https://doi.org/10.1002/cptc.201900165>
25. Wang P., Duan L., Liao Y. A retrievable and highly selective peptide-based fluorescent probe for detection of Cd^{2+} and Cys in aqueous solutions and live cells. *Microchem. J.* 2019;146:818–827. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2019.02.004>
26. Krishnaveni K., Murugesan S., Siva A. Fluorimetric and colorimetric detection of multianalytes $\text{Zn}^{2+}/\text{Cd}^{2+}/\text{F}^-$ ions via 5-bromosalicyl hydrazone appended pyrazole receptor; live cell imaging analysis in HeLa cells and zebra fish embryos. *Inorg. Chem. Commun.* 2021;132. 108843. <https://doi.org/10.1016/j.inoche.2021.108843>
27. Mohanasundaram D., Bhaskar R.G.V., Kumar G., Rajesh J., Rajagopal G. A quinoline based Schiff base as a turn-on fluorescence chemosensor for selective and robust detection of Cd^{2+} ion in semi-aqueous medium. *Microchem. J.* 2021;164. 106030. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2021.106030>
28. Zhang Y.-P., Niu W.-Y., Ma Ch.-M., Yang Y.-Sh., Guo H.-Ch., Xue J.-J., Fluorogenic recognition of Zn^{2+} , Cd^{2+} by a new Pyrazoline-based Multi-Analyte chemosensor and its application in live cell imaging. *Inorg. Chem. Commun.* 2021;130. 108735. <https://doi.org/10.1016/j.inoche.2021.108735>
29. Behura R., Mohanty P., Sahu G., Dash P.P., Behera S., Dinda R., Hota P.R., Sahoo H., Bhaskaran R., Barick A.K., Mohapatra P., Jali B.R. A highly selective Schiff base fluorescent sensor for Zn^{2+} , Cd^{2+} and Hg^{2+} based on 2,4-dinitrophenylhydrazine derivative. *Inorg. Chem. Commun.* 2023;154. 110959. <https://doi.org/10.1016/j.inoche.2023.110959>
30. Tian G., Han Y.-Z., Yang Q. 1, 10-phenanthroline derivative as colorimetric and ratiometric fluorescence probe for Zn^{2+} and Cd^{2+} . *Results Chem.* 2023;5. 100899. <https://doi.org/10.1016/j.rechem.2023.100899>