

ИЗУЧЕНИЕ НЕКОТОРЫХ СПЕКТРАЛЬНЫХ СВОЙСТВ И ПРОЦЕССОВ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ С ИОНАМИ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ НОВОГО ОСНОВАНИЯ ШИФФА, СОДЕРЖАЩЕГО ФЛУОРЕСЦЕИНОВЫЙ И СУЛЬФАМИДНЫЙ ФРАГМЕНТЫ

© 2019 г. Л. Д. Попов^{a,*}, С. А. Бородкин^a, О. И. Аскалепова^a, Ю. П. Туполова^a, В. Г. Власенко^b, А. С. Бурлов^c, И. Н. Щербаков^a, В. А. Барачевский^d, Т. М. Валова^d, О. И. Венидиктова^d

^a Южный федеральный университет, ул. Зорге 7 Ростов-на-Дону, 344090 Россия

*e-mail: ldpopov@mail.ru

^b Научно-исследовательский институт физики Южного федерального университета, Ростов-на-Дону, Россия

^c Научно-исследовательский институт физической и органической химии Южного федерального университета, Ростов-на-Дону, Россия

^d Центр фотохимии Федерального научно-исследовательского центра “Кристаллография и фотоника” Российской академии наук, Москва, Россия

Поступило в Редакцию 17 апреля 2019 г.

После доработки 28 июня 2019 г.

Принято к печати 9 июля 2019 г.

Синтезирован новый азометин на основе *N*-аминофлуоресцеина и *орто*-тозиламинобензальдегида. Строение и свойства полученного соединения изучены методами ИК, ЯМР ¹H и электронной спектроскопии, потенциометрии. При помощи метода DFT проведены квантово-химические расчеты электронных спектров поглощения. Изучено комплексообразование полученного азометина в растворах с катионами Cu²⁺, Ni²⁺, Co²⁺. Препаративно выделены металлохелаты Cu(II), Ni(II), Zn(II), Cd(II) состава 1:2. Для полученных металлхелатов предположено октаэдрическое строение координационного узла.

Ключевые слова: азометин, флуоресцеин, комплексообразование в растворах, металлохелаты

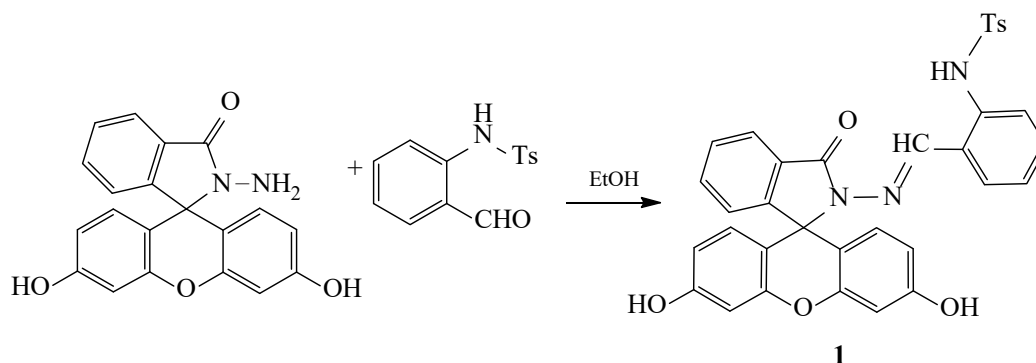
DOI: 10.1134/S0044460X19110167

Производные флуоресцеина представляют практический интерес, так как они используются в качестве адсорбционных индикаторов, флуоресцентных меток, красителей и т. д. Введение в молекулу флуоресцеина дополнительных хелатоформных фрагментов способствует образованию ими металлокомплексных соединений, что расширяет возможности использования таких производных в качестве эффективных сенсоров на катионы металлов [1]. Одним из таких классов соединений являются азометины на основе *N*-аминофлуоресцеина. В литературе имеются немногочисленные примеры таких соединений [2–9].

Цель настоящего исследования заключалась в получении и изучении спектральных свойств нового основания Шиффа – продукта конденсации *орто*-тозиламинобензальдегида и *N*-аминофлуоресцеина (схема 1).

В спектре ЯМР ¹H соединения **1** в ДМСO-*d*₆ сигналы протонов группы CH₃ наблюдаются в области 2.27 м. д. Сигналы ароматических протонов регистрируются в области 6.5–8.0 м. д. Азометиновый протон резонирует синглетным сигналом при 9.32 м. д. Сигналы гидроксильных и аминогрупп проявляются в области 9.93 (2H, OH) и 10.40 м. д. (1H, NH), их интенсивность уменьша-

Схема 1.



ется при добавлении D_2O . Данные ИК спектроскопии также подтверждают предложенную структуру.

Исходя из строения азометина **1**, можно предположить существование в растворе, в зависимости от кислотности среды, протонированной, молекулярной и ионной форм. Наиболее вероятно в кислой среде протонирование атомов азота азометиновой группировки и циклического фрагмента, а процесс ионизации может сопровождаться отщеплением трех протонов: от аминогруппы тозилного фрагмента и фенольных фрагментов.

Константы протолитического равновесия были определены методом потенциометрии [10]. Значение константы $pK_{a1} = 3.55 \pm 0.10$ характеризует основные свойства иминного атома азота, а значение константы $pK_{a2} = 9.67 \pm 0.03$ свидетельствует о слабых кислотных свойствах атома азота тозилного фрагмента. Депротонирование фенольных гидроксильных групп наблюдается в сильнощелочной среде и не может быть определено с достаточной точностью.

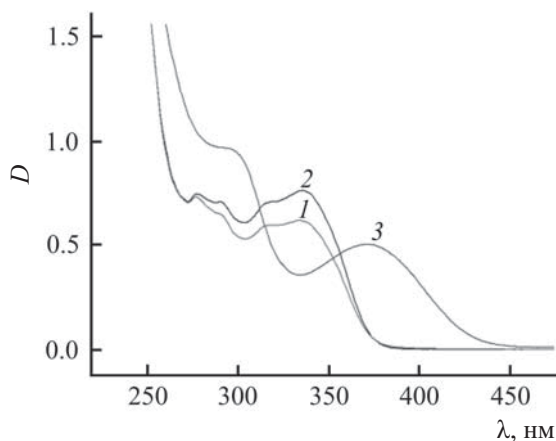


Рис. 1. ЭСП азометина **1** в растворе вода–ДМСО при pH = 6.8 (1), 2.0 (2), 13.0 (3). $c = 2.52 \times 10^{-5}$ моль/л.

Электронные спектры поглощения (ЭСП) соединения **1**, зарегистрированные в разных средах, показывают, что при переходе из сильнокислой среды в нейтральную происходит уменьшение интенсивности светопоглощения в области 335 нм с $\lg \epsilon_{\max} = 4.48$ до $\lg \epsilon_{\max} = 4.39$, а при увеличении концентрации гидроксид-ионов до pH = 13 наблюдается гипобатохромный сдвиг с 335 до 370 нм с $\lg \epsilon_{\max} = 4.30$ (рис. 1). Наиболее вероятно, что спектральные изменения в области 335 нм связаны с протонированием в кислой среде иминного атома азота. Смещение длинноволновой полосы поглощения в сильнощелочной среде связано с образованием фенолятной структуры.

Для интерпретации ЭСП был выполнен квантово-химический расчет в вакуумном приближении методом функционала плотности (DFT). Применяли гибридный обменно-корреляционный функционал B3LYP [11, 12] с базисным набором 6-31G(d) [13]. Таким образом, была смоделирована равновесная структура молекулы **1**. В рамках

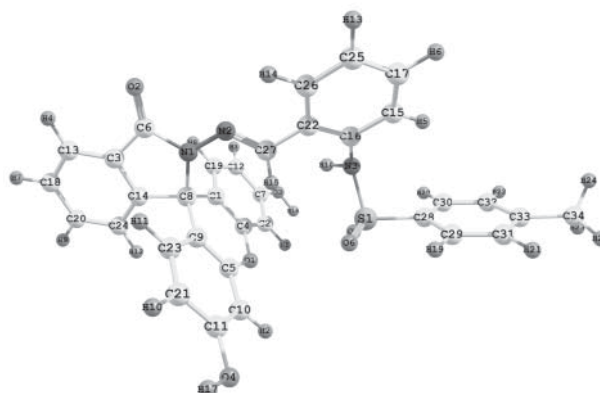


Рис. 2. Вид оптимизированной геометрии молекулы азометина **1**.

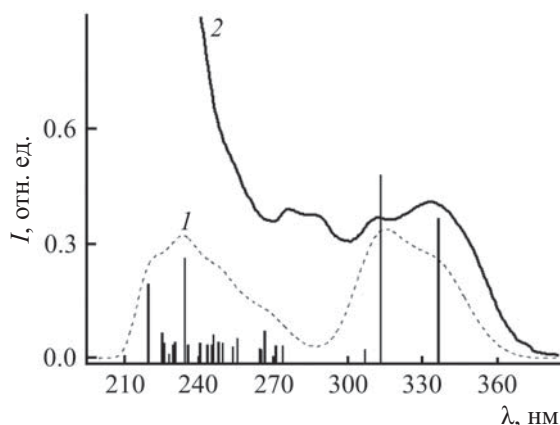


Рис. 3. Теоретический (1) и экспериментальный (2) электронный спектр поглощения соединения **1** (растворитель – ацетонитрил).

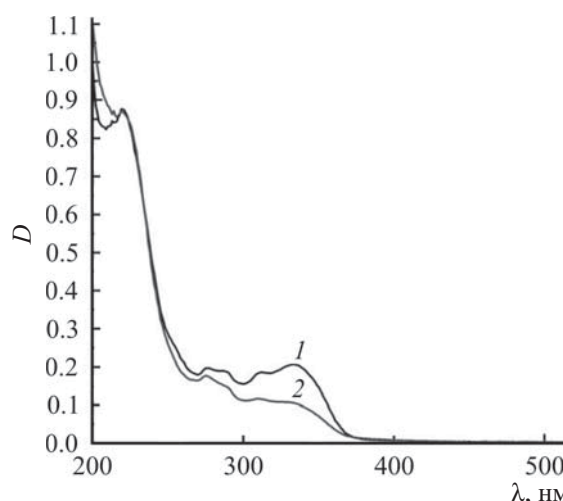


Рис. 4. Спектры поглощения соединения **1** в ацетонитриле до (1) и после (2) облучения УФ светом. $c = 2.52 \times 10^{-5}$ моль/л.

приближения TD DFT с использованием тех же функционала и базисного набора с применением сольватационной модели поляризуемой среды (PCM) (растворитель – ацетонитрил) были рассчитаны синглет-синглетные электронные переходы. Все расчеты методом DFT проведены с использованием программного комплекса GAUSSIAN 03 [14]. Для визуализации молекул и расчета длин и величин углов использовали программу Diamond 3.1d [15], для построения теоретических ЭСП – Chemission 1.77 [16].

На рис. 2 показан вид молекулы соединения **1**, полученный после оптимизации и соответствующий минимуму потенциальной энергии. Пространственная структура молекулы азометина **1** определяется диэдральным углом около 90° между плоскостями ксантенового PL_1 и изоиндольного PL_2 фрагментов. По отношению к изоиндольному PL_2 фрагменту бензилиденовый фрагмент PL_3 , связанный через аминный мостик, повернут на 24.76° . В свою очередь, тозиламиноый PL_3 и бензилиденовый PL_4 фрагменты развернуты на 59.28° по отношению друг к другу.

В ЭСП соединения **1** в растворе ацетонитрила наблюдается широкая полоса поглощения с двумя длинноволновыми максимумами около 334 и 311 нм, двумя максимума меньшей интенсивности при 287 и 276 нм и плечом около 253 нм. Отнесение этих максимумов ЭСП к конкретным электронным переходам между МО соединения **1** было прове-

дено на основе квантово-химического расчета в приближении нестационарной теории функционала плотности TD DFT [B3LYP/6-31G(d)] с учетом эффекта растворителя (ацетонитрила) по схеме поляризуемого континуума PCM. На рис. 3 сопоставлены экспериментальные и теоретические ЭСП, из которого видно, что разница в положении теоретических и экспериментальных максимумов ЭСП составляет всего несколько нм.

Самому длинноволновому электронному переходу π -связующей орбитали (ВЗМО) на π^* -разрыхляющую орбиталь (НСМО) лигандов невозможно сопоставить соответствующий максимум ЭСП, что обусловлено небольшим значением силы осциллятора для данного перехода. Определяющими для двух максимумов экспериментального ЭСП около 334 и 311 нм являются электронные переходы ВЗМО-1→НСМО и ВЗМО-2→НСМО соответственно. π^* -НСМО имеет наибольшую электронную локализацию на изоиндольном PL_2 и бензилиденовом фрагментах PL_3 , тогда как для ВЗМО-1 и ВЗМО-2 локализация имеет место на ксантеновом PL_1 фрагменте. Следующий максимум ЭСП при 253 нм отвечает электронным переходам с ВЗМО-1, имеющий π -характер, на π^* -НСМО+1, для которой электронная плотность локализована, в основном, на бензольном кольце тозиламинового фрагмента.

Как известно, некоторые основания Шиффа проявляют фотохромные свойства в растворах

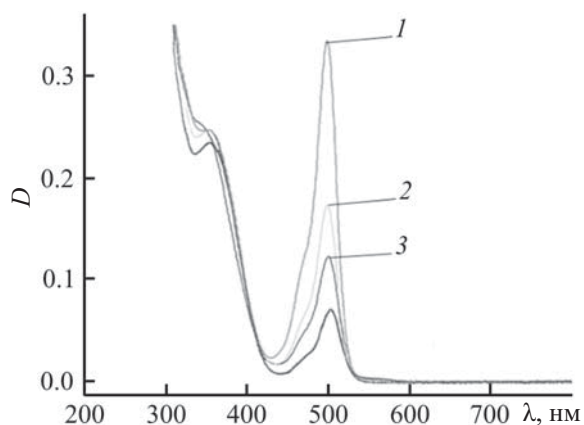


Рис. 5. Спектры поглощения растворов соединения **1** с катионами Cu^{2+} (1), Ni^{2+} (2), Co^{2+} (3). $c_L = 2.5 \times 10^{-5}$ моль/л, $c_{M(II)} = 8.0 \times 10^{-6}$ моль/л.

[17]. С этой целью мы провели эксперимент с облучением раствора азометина. Как видно из рис. 4, при облучении происходит незначительное изменение спектра поглощения, что обусловлено *цис/транс*-изомеризацией азометина. Также соединение **1** проявляет слабую флуоресценцию.

Для изучения сенсорной способности азометина **1** по отношению к некоторым катионам были зарегистрированы ЭСП этих растворов. В ЭСП растворов соединения **1** с катионами Cu^{2+} , Ni^{2+} и Cu^{2+} наблюдается появление новых длинноволновых полос поглощения в интервале 440–530 нм (рис. 5) с максимумом в области 500 нм.

Молярный коэффициент поглощения отражает индивидуальные свойства окрашенных соединений и является их определяющей характеристикой. Для наиболее интенсивно окрашенных соединений ϵ не превышает 100 000–120 000 ($\lg \epsilon_{\max} = 5.0\text{--}5.1$). Брауде на основе квантово-химических расчетов показал, что значения ϵ выше 100 000 являются маловероятными [18]. Реакция комплексообразования производного флуоресцеина **1** с ионами Cu^{2+} относится к высокочувствительным ($\lg \epsilon_{\max} = 4.84$), а с ионами Ni^{2+} проявляет среднюю чувствительность ($\lg \epsilon_{\max} = 4.26$).

Как известно, полнота реакции комплексообразования зависит от pH среды, которая является одним из важных факторов, определяющих равновесие данной реакции. Для гидролизующихся ионов металлов повышение pH раствора приводит

к увеличению концентрации анионов лиганда, но в то же время из-за увеличения степени гидролиза уменьшается концентрация ионов металла. Поэтому для исследования реакции комплексообразования в аналитических целях необходимо определить оптимальное значение pH раствора, при котором наблюдается максимальный выход окрашенного соединения.

Исследование зависимости поглощения растворов комплексов Cu(II) и Ni(II) с соединением **1** от кислотности среды показало, что максимальная степень комплексообразования наблюдается при pH = 10.0 ($\lambda_{\max} = 500$ нм). Нами были построены зависимости интенсивности поглощения растворов комплексов Cu(II) и Ni(II) с соединением **1** от концентрации этого соединения при концентрациях катионов 4.0×10^{-6} М. Для полного связывания катионов Cu^{2+} и Ni^{2+} достаточен 2-кратный избыток исследуемого лиганда. Для определения катионов Cu^{2+} и Ni^{2+} в реальных объектах следует использовать 10–20-кратный избыток лиганда ($c_L = 1.0 \times 10^{-4}$ моль/л).

При выбранных условиях ($\lambda_{\max} = 500$ нм, $c_L = 1.0 \times 10^{-4}$ моль/л, pH = 10.0) наблюдается линейная зависимость интенсивности поглощения от концентрации катионов с хорошим коэффициентом корреляции (для Cu^{2+} $y = 69925x - 0.0011$; для Ni^{2+} $y = 18533x + 0.0058$).

Так как реакция комплексообразования производного флуоресцеина **1** с ионами Cu^{2+} относится к высокочувствительным, желательно выявить мешающее действие других ионов на определение ионов Cu^{2+} . При оптимальных условиях комплексообразования реагента с ионами Cu^{2+} ($\lambda_{\max} = 500$ нм, $c_L = 1.0 \times 10^{-4}$ моль/л, pH = 10.0) исследованы интенсивности поглощения растворов комплексов реагента с различными ионами металлов ($c_{M(II)} = 8.0 \times 10^{-6}\text{--}5.0 \times 10^{-5}$ моль/л, $c_L = 1.0 \times 10^{-4}$ моль/л). Из построенных зависимостей $A = f(c_M)$ определено, что присутствие в растворе ионов Mg^{2+} , Zn^{2+} , Pb^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{2+} , Cd^{2+} , Fe^{3+} существенно не изменяет интенсивность поглощения при $\lambda_{\max} = 500$ нм, и, следовательно, катионы Cu^{2+} могут быть определены селективно в их присутствии. Катионы Ni^{2+} и Co^{2+} не оказывают мешающего влияния при соотношении 1:1 и меньше. Однако с увеличением концентрации этих ионов,

их вклад в интенсивность поглощения полосы при $\lambda_{\max} = 500$ нм становится более существенным, что мешает селективному определению Cu^{2+} .

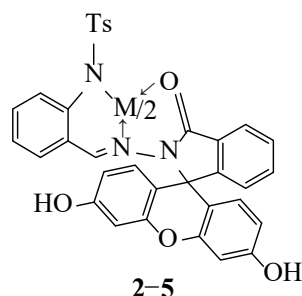
При оптимальных условиях комплексообразования были исследованы интенсивности флуоресценции растворов комплексов реагента **1** с ионами металлов Ni^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+} ($c_L = 2.5 \times 10^{-5}$ моль/л). Исходя из полученных данных следует, что комплексы производного флуоресцеина **1** с ионами меди и никеля уменьшают интенсивность флуоресценции относительно раствора лиганда, а комплексы с ионами кобальта незначительно увеличивают интенсивность флуоресценции.

Наличие в структуре соединения **1** трех подвижных протонов, способных замещаться на ион металла, определяет возможность получения соответствующих металлокомплексов. При его взаимодействии с ацетатами Zn, Cu(II), Ni(II) и Cd были синтезированы соединения, которые, на основании данных элементного анализа, соответствуют составу ML_2 .

В спектрах ЯМР ^1H металлокомплексов цинка(II) и кадмия(II) в $\text{DMSO}-d_6$ наблюдается исчезновение сигнала только одного протона NH, вид и положение сигналов других протонов меняются незначительно. В ИК спектрах комплексов цинка(II), никеля(II), меди(II) и кадмия(II), по сравнению со спектром лиганда, наблюдаются исчезновение полосы поглощения, связанной с валентными колебаниями группы NH и низкочастотное смещение полосы поглощения валентных колебаний группы $\text{C}=\text{O}$ на ~ 30 cm^{-1} , что свидетельствует о координации этой группы к иону металла при комплексообразовании.

Магнетохимические измерения показали, что комплекс меди(II) парамагнитен, величина $\mu_{\text{эф}}$ составляет 2.05 М. Б. и не изменяется при понижении температуры до 77 К, что свидетельствует об образовании моноядерного комплекса. Комплекс никеля(II) также является парамагнитным ($\mu_{\text{эф}} = 3.22$ М. Б.), что свидетельствует о его неплоском строении. Такая величина $\mu_{\text{эф}}$ не позволяет сделать однозначный вывод о строении полиэдра. Поэтому для комплекса никеля(II) был снят спектр диффузного отражения. Наличие трех полос в спектре диффузного отражения комплекса никеля(II) {585 нм [$^3\text{A}_{2g} \rightarrow ^3\text{T}_{1g}(\text{P})$], 787 нм [$^3\text{A}_{2g} \rightarrow ^3\text{T}_{1g}$] и

Схема 2.



M = Cd(II) (**2**), Zn(II) (**3**), Ni(II) (**4**), Cu(II) (**5**).

890 нм [$^3\text{A}_{2g} \rightarrow ^3\text{T}_{2g}$]) соответствует псевдооктаэдрическому строению хелатного узла в твердой фазе [19]. Учитывая сходство ИК спектров всех полученных металлокомплексов, для них предположено псевдооктаэдрическое строение хелатного узла (схема 2).

Таким образом, нами был получен новый мультифункциональный азометин, содержащий флуоресцеиновый фрагмент, который образует устойчивые комплексные соединения с катионами Cu^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} в растворах. Производное флуоресцеина **1** является селективным сенсором на катион Cu^{2+} , причем присутствие других катионов не препятствует обнаружению ионов Cu^{2+} . Введение ионов Co^{2+} в раствор азометина приводит к увеличению интенсивности в эмиссионных спектрах, а при добавлении ионов Cu^{2+} и Ni^{2+} наблюдается снижение интенсивности флуоресценции. Препаративно выделены металлхелаты Cu(II), Ni(II), Zn(II), Cd(II) состава 1:2. Для полученных металлохелатов предположено октаэдрическое строение координационного узла.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Элементный анализ выполнен на приборе PerkinElmer 240C в лаборатории микроанализа Южного федерального университета. Спектры ЯМР ^1H сняты на спектрометре Varian Unity (300 МГц). ИК спектры зарегистрированы на приборе Varian Scimitar 3100 FT-IR на приставке НПВО в области 400–4000 cm^{-1} . Электронные спектры зарегистрированы на приборе Varian Cary 50 Scan в области 200–800 нм. Магнитная восприимчивость поликристаллических образцов определена относительным методом Фарадея в температурном

интервале 77.4–300 К. Измерение проведено при напряженности магнитного поля 7.16×10^5 А/м. В качестве этанола для калибровки использован $\text{Hg}[\text{Co}(\text{CNS})_4]$. Измерение рН растворов и потенциометрическое определение констант ионизации и протонизации реагентов выполнено на иономере Экотест 2000 с ионселективным электродом и электродом сравнения. При потенциометрическом определении pK_a 0.1 ммоль соединения **1** растворяли в 15.00 мл ДМСО, добавляли 5.00 мл 0.1000 М. водного раствора соляной кислоты и 5.00 мл бидистиллированной воды. Полученный раствор титровали 0.1000 М. водным раствором NaOH.

Гидразон (*N*-{2-[(1*E*)-{(3',6'-дигидрокси-3-оксо-2,3-дигидроспиро[изоиндол-1,9'-ксантен]-2-ил)}имино)метил]фенил}-4-метилбензол-1-сульфамида) (1). К горячему раствору 0.600 г (0.0018 моль) *N*-аминофлуоресцеина [20] в 15 мл этанола добавляли раствор 0.500 г (0.0018 моль) *орто*-тозиламинобензальдегида 10 мл этанола. Полученный раствор кипятили 5 ч, затем упаривали наполовину. Выпавший при охлаждении осадок отфильтровывали, промывали этанолом и перекристаллизовывали из смеси этанол–ДМФА (2:1). Выход 0.69 г (72%), белый аморфный порошок, т. пл. $>300^\circ\text{C}$. ИК спектр, ν , см^{-1} : 566, 624, 748, 804, 886, 990, 1089, 1112, 1168 с (SO_2), 1277, 1305 с (SO_2), 1446, 1497, 1610 (C=N), 1699 (C=O), 3327 (NH), 3410 ш (OH). Спектр ЯМР ^1H (ДМСО- d_6), δ , м. д.: 2.27 с (3H, CH_3), 6.49 д. д (2H, $^3J_{\text{HH}} = 8.7$, $^4J_{\text{HH}} = 2.1$ Гц), 6.59 д (2H, $^3J_{\text{HH}} = 8.4$ Гц), 6.65 д (2H, $^4J_{\text{HH}} = 2.1$ Гц), 7.07 д (2H, $^3J_{\text{HH}} = 6.3$ Гц), 7.21 м (7H), 7.56 м (2H), 7.92 д. д (1H, $^3J_{\text{HH}} = 6.3$ Гц, $^4J_{\text{HH}} = 1.2$ Гц), 9.32 с (1H, =CH–N), 9.93 с (2H, OH), 10.40 с (1H, NH). Найдено, %: С 67.20; Н 4.60; N 7.40; S 5.00. $\text{C}_{34}\text{H}_{25}\text{N}_3\text{O}_6\text{S}$. Вычислено, %: С 67.67; Н 4.14; N 6.96; S 5.31.

Синтез комплексов (общая методика). К кипящей суспензии соединения **1** (0.12 ммоль) в 10 мл метанола добавляли раствор 0.06 ммоль ацетата соответствующего металла в 5 мл метанола. Через 10 мин кипения к реакционной смеси добавляли 0.12 ммоль Et_3N . Наблюдали постепенное растворение осадка. Полученную смесь кипятили 4 ч, затем осадок отфильтровывали, промывали горячим метанолом и сушили в вакууме до постоянной массы.

Комплекс кадмия(II) (2). Выход 70%, светло-желтый аморфный порошок, т. пл. $>300^\circ\text{C}$. ИК спектр, ν , см^{-1} : 553, 575, 655, 748, 801, 850, 898, 959, 992, 1064, 1078, 1106 с (SO_2), 1175, 1255 с (SO_2), 1326, 1350, 1445, 1471, 1487, 1558, 1606 (C=N), 1670 (C=O), 3220 ш (OH). Спектр ЯМР ^1H (ДМСО- d_6), δ , м. д.: 2.25 с (3H, CH_3), 6.19–6.90 м (7H), 6.92–7.12 м (6H), 7.55–7.65 м (3H), 7.72–7.95 м (3H), 10.17 уш. с (2H, OH). Найдено, %: С 62.4; Н 3.9; Cd 8.1; N 6.9. $\text{C}_{68}\text{H}_{48}\text{CdN}_6\text{O}_{12}\text{S}_2$. Вычислено, %: С 62.06; Н 3.64; Cd 8.53; N 6.38.

Комплекс цинка(II) (3). Выход 56%, светло-желтый аморфный порошок, т. пл. $>300^\circ\text{C}$. ИК спектр, ν , см^{-1} : 557, 652, 750, 807, 848, 960, 1067, 1108 с (SO_2), 1169, 1257 с (SO_2), 1322, 1354, 1445, 1472, 1490, 1607 (C=N), 1668 (C=O), 3260 ш (OH). Спектр ЯМР ^1H (ДМСО- d_6), δ , м. д.: 2.24 с (3H, CH_3), 6.15–6.75 м (7H), 6.92–7.20 м (6H), 7.28–7.95 м (6H), 9.93 уш. с (2H, OH). Найдено, %: С 64.9; Н 3.5; N 6.9; Zn 4.8. $\text{C}_{68}\text{H}_{48}\text{N}_6\text{O}_{12}\text{S}_2\text{Zn}$. Вычислено, %: С 64.43; Н 3.78; N 6.61; Zn 5.15.

Комплекс никеля(II) (4). Выход 86%, светло-зеленый аморфный порошок, т. пл. $>300^\circ\text{C}$. ИК спектр, ν , см^{-1} : 557, 578, 672, 685, 750, 810, 854, 900, 961, 996, 1076, 1109 с (SO_2), 1130, 1172, 1235 с (SO_2), 1275, 1317, 1342, 1444, 1469, 1506, 1608 (C=N), 1663 (C=O), 3300 ш (OH). Найдено, %: С 64.9; Н 3.4; Ni 4.8; N 6.2. $\text{C}_{68}\text{H}_{48}\text{NiN}_6\text{O}_{12}\text{S}_2$. Вычислено, %: С 64.64; Н 3.79; Ni 4.65; N 6.65.

Комплекс меди(II) (5). Выход 79%, коричневый аморфный порошок, т. пл. $>300^\circ\text{C}$. ИК спектр, ν , см^{-1} : 563, 597, 660, 706, 749, 841, 855, 919, 952, 1073, 1118 с (SO_2), 1208 с (SO_2), 1279, 1312, 1356, 1407, 1468, 1579, 1608 (C=N), 1660 (C=O), 3220 ш (OH). Найдено, %: С 64.3; Н 3.9; Cu 5.2; N 6.8. $\text{C}_{68}\text{H}_{48}\text{CuN}_6\text{O}_{12}\text{S}_2$. Вычислено, %: С 64.39; Н 3.78; Cu 5.01; N 6.62.

Исследование проведено с использованием оборудования Центра коллективного пользования «Молекулярная спектроскопия» Южного федерального университета.

ФОНДОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Работа выполнена в рамках внутреннего гранта Южного федерального университета (грант № ВнГр-07/2017-29) и при поддержке

Министерства науки и высшего образования в рамках выполнения работ по госзаданию ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН в части спектральных исследований (ЭСП).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Formica M., Fusi V., Giorgi L., Micheloni M. // *Coord. Chem. Rev.* 2012. Vol. 256. N 1–2. P. 170. doi 10.1016/j.ccr.2011.09.010
2. Hyman L.M., Stephenson C.J., Dickens M.G., Shimizu K.D., Franz K.J. // *Dalton Trans.* 2010. Vol. 39. N 2. P. 568. doi 10.1039/B914568K
3. Li T., Yang Z., Li Y., Liu Z., Qi G., Wang B. // *Dyes Pigm.* 2011. Vol. 88. N 1. P. 103. doi 10.1016/j.dyepig.2010.05.008
4. Abebe F.A., Sinn E. // *Tetrahedron Lett.* 2011. Vol. 52. N 41. P. 5234. doi 10.1016/j.tetlet.2011.07.127
5. Fang-Jun. H., Yin C-A., Yang Y-T., Su J., Chao J-B., Liu D-S. // *Anal. Chem.* 2012. Vol. 84. N 5. P. 2219. doi 10.1021/ac202734m
6. Goswami S., Paul S., Manna A. // *Tetrahedron Lett.* 2014. Vol. 55. N 29. P. 3946. doi 10.1016/j.tetlet.2014.05.018
7. Yin W., Zhu H., Wang R. // *Dyes Pigm.* 2014. Vol. 107. P. 127. doi 10.1016/j.dyepig.2014.03.012
8. Abebe F.A., Eribal C.S., Ramakrishna G., Sinn E. // *Tetrahedron Lett.* 2011. Vol. 52. N 43. P. 5554. doi 10.1016/j.tetlet.2011.08.072
9. An J-m., Yan M-h., Yang Z-y., Li T-r., Zhou Q-x. // *Dyes Pigm.* 2013. Vol. 99. N 1. P. 1. doi 10.1016/j.dyepig.2013.04.018
10. Попов Л.Д., Туполова Ю.П., Аскалепова О.И., Щербаков И.Н., Левченков С.И., Луков В.В., Коган В.А., Каймакан Э.Б., Зубенко А.А. // *ЖОХ.* 2010. Т. 80. Вып. 8. С. 1378; Popov L.D., Tupolova Yu.P., Askalepova O.I., Shcherbakov I.N., Levchenkov S.I., Lukov V.V., Kogan V.A., Kaimakan E.B., Zubenko A.A. // *Russ. J. Gen. Chem.* 2010. Vol. 80. N 8. P. 1689. doi 10.1134/S1070363210080207
11. Lee C., Yang W., Parr R.G. // *Phys. Rev. (B).* 1988. Vol. 37. N 2. P. 785. doi 10.1103/PhysRevB.37.785
12. Becke A.D. // *J. Chem. Phys.* 1993. Vol. 98. N 7. P. 5648. doi 10.1063/1.464913
13. Ditchfield R., Hehre W.J., Pople J.A. // *J. Chem. Phys.* 1971. Vol. 54. N 2. P. 724. doi 10.1063/1.1674902
14. Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B., Scuseria G.E., Robb M.A., Cheeseman J.R., Montgomery J.A., Jr., Vreven T., Kudin K.N., Burant J.C., Millam J.M., Iyengar S.S., Tomasi J., Barone V., Mennucci B., Cossi M., Scalmani G., Rega N., Petersson G.A., Nakatsuji H., Hada M., Ehara M., Toyota K., Fukuda R., Hasegawa J., Ishida M., Nakajima T., Honda Y., Kitao O., Nakai H., Klene M., Li X., Knox J.E., Hratchian H.P., Cross J.B., Adamo C., Jaramillo J., Gomperts R., Stratmann R.E., Yazyev O., Austin A.J., Cammi R., Pomelli C., Ochterski J.W., Ayala P.Y., Morokuma K., Voth G.A., Salvador P., Dannenberg J.J., Zakrzewski V.G., Dapprich S., Daniels A.D., Strain M.C., Farkas O., Malick D.K., Rabuck A.D., Raghavachari K., Foresman J.B., Ortiz J.V., Cui Q., Baboul A.G., Clifford S., Cioslowski J., Stefanov B.B., Liu G., Liashenko A., Piskorz P., Komaromi I., Martin R.L., Fox D.J., Keith T., Al-Laham M.A., Peng C.Y., Nanayakkara A., Challacombe M., Gill P.M.W., Johnson B., Chen W., Wong M.W., Gonzalez C., Pople J.A. *Gaussian 03, Revision A.1*, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, USA (2003).
15. Diamond – Crystal and Molecular Structure Visualization Crystal Impact. <http://www.crystalimpact.com/diamond>
16. Chemissian. <http://www.chemissian.com>
17. Minkin V.I., Tsukanov A.V., Dubonosov A.D., Bren V.A. // *Mol. Struct.* 2011. Vol. 998. N 2. P. 179. doi 10.1016/j.molstruc.2011.05.029
18. Nolan E.M., Lippard S.J. // *Acc. Chem. Res.* 2009. Vol. 42. N 1. P. 193. doi 10.1021/ar8001409
19. Ливер Э. Электронная спектроскопия неорганических соединений. М.: Мир, 1987. Т. 2. С. 93; Lever A.B.P. *Inorganic Electronic Spectroscopy*. Amsterdam; Oxford; New York; Tokio: Elsevier Sci. Publ. B.V., 1984. P. 250.
20. Chen X., Ma H. // *Anal. Chim. Acta.* 2006. Vol. 575. N 2. P. 217. doi 10.1016/j.aca.2006.05.097

Study of Some Spectral Properties and Complex Formation with Transition Metals Ions of a New Schiff Base Containing Fluorescein and Sulfamide Fragments

L. D. Popov^{a, *}, S. A. Borodkin^a, O. I. Askalepova^a, Yu. P. Tupolova^a, V. G. Vlasenko^b, A. S. Burlov^c, I. N. Shcherbakov^a, and V. A. Barachevskii^d, T. M. Valova^d, and O. I. Venidiktova^d

^a Southern Federal University, ul. Zorge 7, Rostov-on-Don, 344090 Russia

*e-mail: ldpopov@mail.ru

^b Institute of Physics, Southern Federal University, Rostov-on-Don, Russia

^c Scientific Research Institute of Physical and Organic Chemistry, Southern Federal University, Rostov-on-Don, Russia

^d Photochemistry Center, Federal Scientific Research Center "Crystallography and Photonics" of the Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia

Received April 17, 2019; revised June 28, 2019; accepted July 9, 2019

A new azomethine based on *N*-aminofluorescein and *ortho*-tosylaminobenzaldehyde was synthesized. Structure and properties of the obtained compound were studied by IR, ¹H NMR and electron spectroscopy, as well as potentiometry. Using the DFT method, quantum chemical calculations of electronic absorption spectra were performed. The complexation of the obtained azomethine in solutions with Cu²⁺, Ni²⁺, and Co²⁺ cations was studied. Metal chelates (1:2) with Cu(II), Ni(II), Zn(II), Cd(II) were isolated. For the obtained metal chelates, the octahedral structure of the coordination site was assumed.

Keywords: azomethine, fluorescein, complexation in solutions, metal chelates