

ПОЛИФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ ИОНОХРОМНЫЕ АРОИЛГИДРАЗОНЫ 1,3-ДИГИДРОКСИ-6-ОКСО-6*H*-БЕНЗО[*c*]ХРОМЕН-2,4-ДИКАРБАЛЬДЕГИДА

© 2020 г. О. Г. Николаева^а, О. Ю. Карлутова^а, А. Д. Дубоносов^{б,*},
В. А. Брень^а, В. И. Минкин^а

^а Научно-исследовательский институт физической и органической химии Южного федерального университета, Ростов-на-Дону, 344090 Россия

^б Федеральный исследовательский центр Южный научный центр Российской академии наук, пр. Чехова 41, Ростов-на-Дону, 344006 Россия

*e-mail: aled@ipoc.sfedu.ru

Поступило в Редакцию 22 июля 2020 г.

После доработки 22 июля 2020 г.

Принято к печати 4 августа 2020 г.

Синтезированы ионохромные ди(ароилгидразоны) нового 1,3-дигидрокси-6-оксо-6*H*-бензо[*c*]хромен-2,4-дикарбальдегида. Полученные соединения представляют собой полифункциональные хемосенсоры, способные детектировать фторид-, цианид- и ацетат-анионы, а также катионы переходных металлов. Образование комплексов с анионами приводит к изменению окраски раствора в ДМСО со светло-желтой на оранжево-красную. Добавление хлоридов двухвалентных никеля, кобальта и цинка изменяет цвет раствора на оранжевый. Одновременно наблюдается существенное тушение исходной флуоресценции.

Ключевые слова: бензо[*c*]хромен, кумарин, ионохромизм, поглощение, флуоресценция, ионохромный эффект (naked-eye effect)

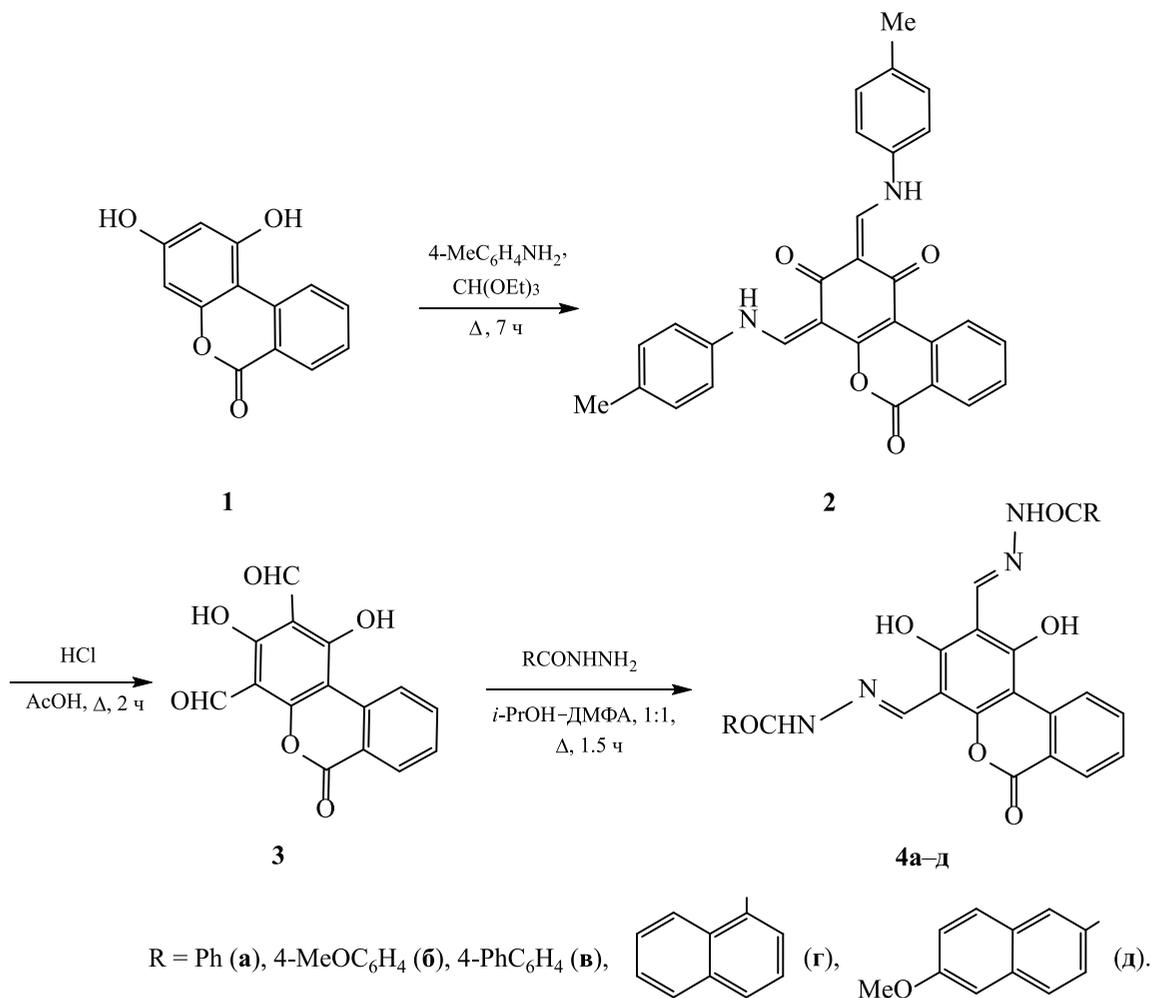
DOI: 10.31857/S0044460X2012001X

Кумарины (производные 2*H*-хромен-2-она) составляют обширную группу гетероциклических соединений, интенсивно изучаемых в органической, физической и медицинской химии [1–4]. Некоторые кумарины используются в качестве базовых структур для дизайна лекарственных препаратов [5–7], на их основе получен ряд противоопухолевых, антипролиферативных, антиоксидантных, противогрибковых, противовоспалительных и противовирусных средств [8–13]. Замещенные кумарины, как правило, обладают флуоресценцией в видимой части спектра, а также другими полезными фотофизическими свойствами, благодаря которым они применяются в лазерных красителях, светоизлучающих устройствах, фотоэлементах; 2*H*-хромен-2-он можно считать одним из наиболее универсальных каркасов для создания флуоресцентных, ионохромных, хемо- и биосенсорных систем [3, 14–17].

Мы разработали метод получения 1,3-дигидрокси-6-оксо-6*H*-бензо[*c*]хромен-2,4-дикарбальдегида с двумя активными гидроксиформильными центрами, способными к дальнейшей модификации. Сплавление 1,3-дигидрокси-6*H*-бензо[*c*]хромен-6-она **1** [18] с *n*-толуидином в присутствии триэтил ортоформата приводит к 2,4-бис[[(4-метилфенил)амино]метилен]-1*H*-бензо[*c*]хромен-1,3,6(2*H*,4*H*)-триону **2** с выходом 75% (схема 1). Гидролиз соединения **2** в соляной кислоте приводит к 1,3-дигидрокси-6-оксо-6*H*-бензо[*c*]хромен-2,4-дикарбальдегиду **3**.

В спектре ЯМР ¹H соединения **2** в ДМСО наблюдается расщепление сигналов протонов CHNH в дублеты, *J* = 13–14 Гц, что однозначно свидетельствует о его нахождении в кето-енаминной форме [19]. Одновременно происходит удвоение всех сигналов, связанное, согласно литературным данным [20], с *Z/E*-изомеризацией по связи C=C.

Схема 1.



В спектре ЯМР ^1H дикарбальдегида **3** проявляются триплетные сигналы протонов H^8 и H^9 аннелированного бензольного кольца при 7.63 и 7.93 м. д. и дублеты протонов H^7 и H^{10} при 8.24 м. д. и 8.96 м. д. Синглеты протонов формильных групп в положениях 2 и 4 фиксируются в слабом поле при 10.21 и 10.24 м. д.

Кипячение дикарбальдегида **3** в смеси пропан-2-ол–ДМФА (1:2) с гидразидами ароматических кислот (схема 1) привело к получению ароилгидразонов **4a–д**. В ИК спектрах ароилгидразонов **4a–д** присутствуют полосы колебаний карбонильных групп кумаринового и гидразонового фрагментов в области 1706–1727 и 1645–1692 cm^{-1} соответственно. Полосы колебаний групп $\text{C}=\text{N}$ наблюдаются при 1617–1625 cm^{-1} .

В спектрах ЯМР ^1H соединений **4a–д** при 8.88–9.01 и 12.09–12.38 м. д. присутствуют синглеты

протонов групп CH и NH гидразоновых фрагментов соответственно. Сигналы 1- и 3-гидроксигрупп кумаринового фрагмента проявляются в виде двух однопротонных синглетов при 13.72–13.81 и 14.88–14.96 м. д.

Как следует из литературных данных, гидросиениминное строение соединений **4** должно способствовать не только ESIPT-флуоресценции (Excited-State Intramolecular Proton Transfer), обусловленной быстрым внутримолекулярным $\text{O} \rightarrow \text{N}$ переносом протона в синглетном возбужденном состоянии, но и ее ингибированию при образовании комплексов *in situ* с катионами переходных металлов [21–25]. Кроме того, соединения **4** имеют дополнительные центры координации – группы NH ароилгидразоновых фрагментов, которые способны детектировать анионы [26, 27].

Оценку ионохромной и хемосенсорной активности соединений **4** по отношению к анионам и

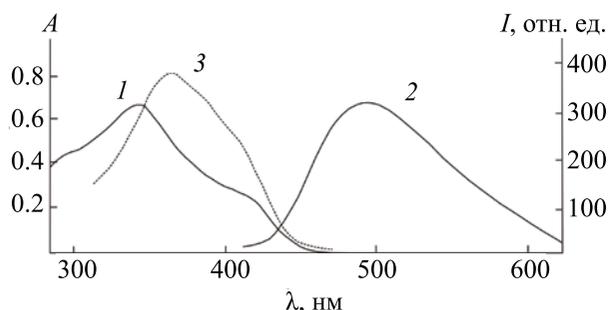


Рис. 1. Спектры поглощения (1), флуоресценции (2) и возбуждения флуоресценции (3) соединения **4b** в ДМСО ($\lambda_{\text{возб}} = 350$ нм, $\lambda_{\text{набл}} = 490$ нм, $c = 2.5 \times 10^{-5}$ моль/л).

катионам *d*-металлов проводили по данным электронных спектров поглощения и флуоресценции. Электронные спектры ароилгидразонов **4a–d** в ДМСО характеризуются длинноволновыми максимумами при 335–347 нм с широким плечом в области 390–440 нм (см. таблицу, рис. 1).

Ароилгидразоны **4a–d** проявляют характерную ESIPT-флуоресценцию в области 497–502 нм с большой величиной сдвига Стокса (см. таблицу, рис. 1) [21, 22]. Перекрытие полос поглощения и эмиссии практически отсутствует, а величина $\Delta\nu$ достигает 6015 см^{-1} (**4g**). Спектры возбуждения флуоресценции соединений **4a–d** достаточно хорошо совпадают с их спектрами поглощения (рис. 1, кривая 3).

Добавление анионов в виде тетрабутиламмониевых солей Bu_4NX ($X = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}, \text{CN}, \text{SCN}, \text{AcO}, \text{NO}_3, \text{HSO}_4, \text{H}_2\text{PO}_4$) к растворам ароилгидразонов **4a–d** в ДМСО приводит к появлению новых длинноволновых максимумов поглощения в видимой области спектра в случае фторид-, ацетат- и цианид-анионов (рис. 2), тогда как остальные анионы оказывают незначительное влияние на интенсивность абсорбции.

Батохромный сдвиг полосы поглощения образующегося комплекса увеличивается в ряду $\text{AcO}^- < \text{CN}^- < \text{F}^-$. Наиболее отчетливый ионохромный эффект (naked-eye effect [26]), сопровождающийся изменением окраски со светло-желтой на оранжево-красную, наблюдается в присутствии фторид-анионов. По аналогии с известными литературными данными [26, 27] можно полагать, что анионы образуют координационные связи с атомами во-

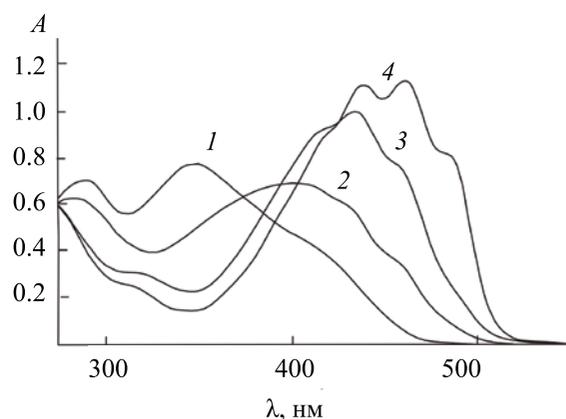


Рис. 2. Спектры поглощения ароилгидразона **4b** в ДМСО ($c = 2.5 \times 10^{-5}$ моль/л) до (1) и после прибавления анионов AcO^- (2), CN^- (3) и F^- (4) ($c = 5.0 \times 10^{-5}$ моль/л).

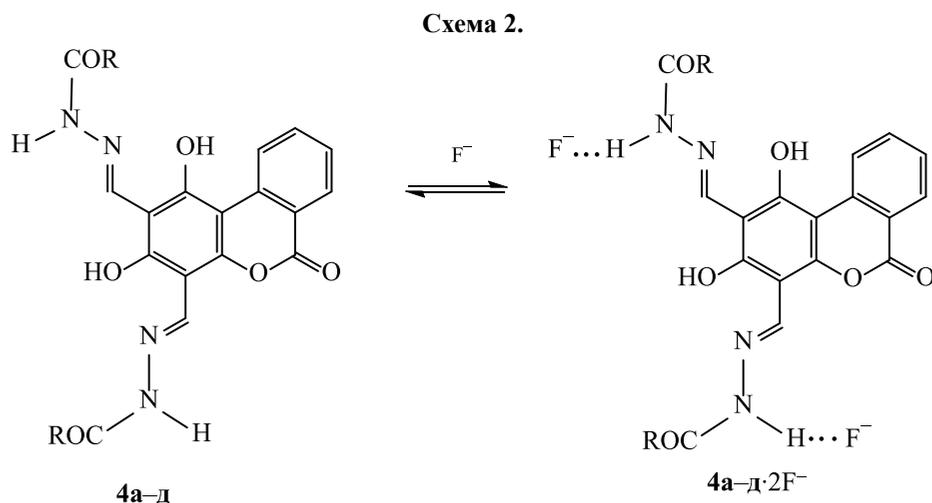
дорода гидразинилиденовых групп NH (вплоть до полного отрыва протона при взаимодействии с фторид-анионом). Одновременно происходит батохромный сдвиг полосы испускания на 10–20 нм, сопровождающийся значительным уменьшением интенсивности эмиссии. По данным спектрофотометрического титрования и метода изомолярных серий соединения, **4a–d** образуют с анионами F^- комплексы состава 1:2 (схема 2).

Ароилгидразоны **4** по-разному реагируют на добавление хлоридов Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Ba^{2+} , Zn^{2+} , Hg^{2+} , Cu^{2+} , Cd^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Pb^{2+} к их растворам в ДМСО. В спектрах бензоилгидразонов **4a–в** появляются новые уширенные максимумы поглощения в видимой области спектра при 390–440 нм (рис. 3), окраска растворов изменяется со светло-желтой на оранжевую в присутствии катионов никеля(II), кобальта(II) и цинка(II) вследствие образования комплексов. Катионы остальных металлов оказывают лишь незначительное влияние на спектры поглощения.

Одновременно наблюдается практически полное тушение исходной флуоресценции раствора. Поглощение и флуоресценция ароилгидразонов **4a–d** в ДМСО

№	λ_{abs} , нм (ϵ , л·моль ⁻¹ ·см ⁻¹)	λ_{fl} , нм (I, отн. ед.) ^a
4a	336 (56800), 417 пл (14000)	525 (245)
4б	341 (54000), 420 пл (22400)	496 (320)
4в	347 (63200), 423 пл (40800)	531 (110)
4г	335 (48100), 430 пл (14400)	580 (130)
4д	341 (69600), 425 пл (14800)	543 (185)

^a $c = 2.0 \times 10^{-6}$ моль/л.



что вызвано ингибированием транспорта протонов вследствие частичного или полного замещения протонов групп OH катионами металлов [22, 24]. Гидразоны **4г, д** – производные нафталинкарбонновых кислот – демонстрируют аналогичное изменение спектров поглощения и испускания в присутствии катионов *d*-металлов.

Таким образом, полученные нами ди(ароил-гидразоны) 1,3-дигидрокси-6-оксо-6*H*-бензо[*c*]хромен-2,4-дикарбальдегида представляют собой полифункциональные ионохромные соединения, способные к детектированию фторид-, цианид- и ацетат-анионов, а также катионов *d*-металлов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры ЯМР ¹H получены на спектрометре Bruker DPX-250 (250 МГц) в ДМСО-*d*₆. В качестве внутреннего стандарта использовали остаточные сигналы протонов дейтерорастворителя. Колебательные спектры записывали на приборе Varian Excalibur 3100 FT-IR методом нарушенного полного внутреннего отражения с использованием кристалла ZnSe. Электронные спектры поглощения снимали на спектрофотометре Varian Cary 100, спектры люминесценции измерены на спектрофлуориметре Varian Cary Eclipse. Для приготовления растворов использовали ДМСО спектральной чистоты, хлориды *d*-металлов и тетрабутиламмониевые соли (Aldrich). Температуры плавления определяли в стеклянных капиллярах на приборе ПТП (М). Элементный анализ выполняли классическим методом [29].

1,3-Дигидрокси-6*H*-бензо[*c*]хромен-6-он **1** получали по методике [18].

2,4-Бис{[(4-метилфенил)амино]метилен}-1*H*-бензо[*c*]хромен-1,3,6(2*H*,4*H*)-трион (2). Смесь 20 ммоль (4.56 г) соединения **1**, 40 ммоль (4.28 г) *n*-толуидина и 40 ммоль (6 мл) этил ортоформиата выдерживали 7 ч при 170°C. Темно-желтый сплав промывали этанолом (150 мл) и перекристаллизовывали из ДМФА. Выход 7.00 г (75%), желто-оранжевый порошок, т. пл. 285–287°C (ДМФА). ИК спектр, ν , см⁻¹: 1600, 1580, 1500. Спектр ЯМР ¹H (ДМСО-*d*₆), δ , м.д. (*J*, Гц): 2.30 с (6H, 2Me), 7.24–7.40 м (9H, 8ArH, H⁸), 7.75 т (1H, H⁹, *J* = 7.5, *J* = 6.9), 8.09 д (1H, H⁷, *J* = 7.5), 8.51 д (1H, CHN, *J* = 14.1, *Z*-изомер), 8.57 д (1H, CHN, *J* = 13.2, *E*-изомер), 8.74 д (1H, CHN, *J* = 14.1, *Z*-изомер), 8.76 д (1H, CHN, *J* = 13.8, *E*-изомер), 9.46 д (1H, H¹⁰, *J* = 7.8), 13.18 д (1H, NH, *J* = 14.1, *Z*-изомер), 13.23 д (1H, NH, *J* = 14.1, *Z*-изомер), 13.65 д (1H, CHN, *J* = 13.5, *E*-изомер), 14.04 д (1H, CHN, *J* = 12.6, *E*-изомер). Соотношение изомеров *Z/E* ~ 2:1. Найдено,

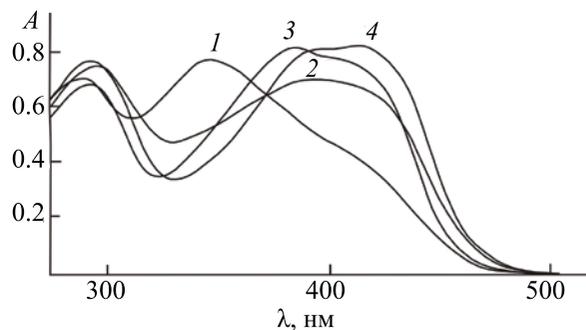


Рис. 3. Электронные спектры поглощения ароилгидразона **4в** в ДМСО ($c = 2.5 \times 10^{-5}$ моль/л) до (1) и после прибавления катионов Co²⁺ (2), Zn²⁺ (3) и Ni²⁺ (4), ($c = 5.0 \times 10^{-5}$ моль/л).

%, С 75.46; Н 4.93; N 6.18. $C_{29}H_{22}N_2O_4$. Вычислено, %: С 75.31; Н 4.79; N 6.06.

1,3-Дигидрокси-6-оксо-6H-бензо[с]хромен-2,4-дикарбальдегид (3). К раствору 10 ммоль (4.62 г) соединения **2** в 500 мл CH_3COOH добавляли 300 мл 18%-ной HCl. Реакционную смесь кипятили 2 ч, охлаждали и разбавляли водой (500 мл). Осадок отфильтровывали, сушили и перекристаллизовывали из CH_3COOH . Выход 1.05 г (37%), коричневатого-розовый порошок, т. пл. 287–290°C (AcOH). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1740, 1640, 1600. Спектр ЯМР 1H (DMCO- d_6), δ , м. д. (J , Гц): 7.63 т (1H, H⁸, $J = 7.2$, $J = 7.8$), 7.93 т (1H, H⁹, $J = 7.5$, $J = 7.2$), 8.25 д (1H, H⁷, $J = 7.5$), 8.96 д (1H, H¹⁰, $J = 7.8$), 10.21 с (1H, CHO), 10.24 с (1H, CHO). Найдено, %: С 63.23; Н 2.75. $C_{15}H_8O_6$. Вычислено, %: С 63.39; Н 2.84.

Ди(ароилгидразоны) 1,3-дигидрокси-6-оксо-6H-бензо[с]хромен-2,4-дикарбальдегида (4a–д). Смесь 1 ммоль (0.284 г) диальдегида **3** и 2 ммоль соответствующего гидразида ароматической кислоты в 25 мл смеси *i*-PrOH–DMFA, 1:2, кипятили 1.5 ч. Осадок отфильтровывали, промывали *i*-PrOH и перекристаллизовывали из DMFA.

N',N''' –[(1,3-Дигидрокси-6-оксо-6H-бензо[с]хромен-2,4-диил)диметилиден]добензогидразид (4a). Выход 0.14 г (56%), желтый порошок, т. пл. > 300°C (DMFA). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3341, 3226, 3049, 2926, 2853, 1706, 1692, 1645, 1617, 1597, 1583, 1568, 1529. Спектр ЯМР 1H (DMCO- d_6), δ , м. д.: 7.48–7.49 м (5H, 4ArH, H⁸), 7.80 т (1H, H⁹, $J = 7.5$, $J = 8.1$), 7.80 т (1H, H⁹, $J = 7.5$, $J = 8.1$), 7.88 д (2H_{Ar}, $J = 8.9$), 7.90 д (2H_{Ar}, $J = 8.4$), 8.10 д (1H, H⁷, $J = 6.8$), 8.93 с (1H, CH), 8.98 д (1H, H¹⁰, $J = 8.3$), 9.00 с (1H, CH), 12.26 с (1H, NH), 12.30 с (1H, NH), 13.72 с (1H, OH), 14.88 с (1H, OH). Найдено, %: С 66.86; Н 4.03; N 10.63. $C_{29}H_{20}N_4O_6$. Вычислено, %: С 66.92; Н 3.87; N 10.76.

N',N''' –[(1,3-Дигидрокси-6-оксо-6H-бензо[с]хромен-2,4-диил)диметилиден]ди(4-метоксибензогидразид) (4б). Выход 0.21 г (73%), желтый порошок, т. пл. > 300°C (DMFA). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3259, 3236, 3060, 2932, 2849, 1713, 1682, 1667, 1615, 1572, 1512. Спектр ЯМР 1H (DMCO- d_6), δ , м. д.: 3.79 с (6H, 2OMe), 6.95 д (4H_{Ar}, $J = 8.9$), 7.40 т (1H, H⁸, $J = 7.4$, $J = 7.5$), 7.77 т (1H, H⁹, $J = 7.4$, $J = 8.0$), 7.84 д (2H_{Ar}, $J = 8.6$), 7.85 д (2H_{Ar}, $J = 8.6$), 8.05 д (1H, H⁷, $J = 7.7$), 8.91 м (3H, H¹⁰, 2CH), 12.09

с (1H, NH), 12.13 с (1H, NH), 13.74 с (1H, OH), 14.90 с (1H, OH). Найдено, %: С 64.26; Н 4.23; N 9.73. $C_{31}H_{24}N_4O_8$. Вычислено, %: С 64.14; Н 4.17; N 9.65.

N',N''' –[(1,3-Дигидрокси-6-оксо-6H-бензо[с]хромен-2,4-диил)диметилиден]ди([1,1'-бифенил]-4-карбогидразид) (4в). Выход 0.21 г (63%), желтый порошок, т. пл. > 300°C (DMFA). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3280, 3194, 2954, 2930, 2921, 2854, 1716, 1678, 1644, 1623, 1568, 1551, 1505. Спектр ЯМР 1H (DMCO- d_6), δ , м. д.: 7.38–7.44 м (7H, 6H_{Ar}, H⁸), 7.65–7.73 м (9H, 8H_{Ar}, H⁹), 7.98–7.99 м (5H, 4H_{Ar}, H⁷), 8.98 с (2H, CH, H¹⁰), 8.99 с (1H, CH), 12.38 с (2H, 2NH), 13.78 с (1H, OH), 14.94 с (1H, OH). Найдено, %: С 73.32; Н 4.23; N 8.43. $C_{38}H_{28}N_4O_6$. Вычислено, %: С 73.21; Н 4.20; N 8.33.

N',N''' –[(1,3-Дигидрокси-6-оксо-6H-бензо[с]хромен-2,4-диил)диметилиден]ди(нафталин-1-карбогидразид) (4г). Выход 0.13 г (43%), желтый порошок, т. пл. > 300°C (DMFA). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3274, 2954, 2922, 2854, 1727, 1677, 1622, 1595, 1509. Спектр ЯМР 1H (DMCO- d_6), δ , м. д.: 7.57–7.60 м (12H, 10H_{Ar}, H⁸, H⁹), 7.61–8.03 м (6H, 4H_{Ar}, H⁷, H¹⁰), 9.00 с (1H, CH), 9.02 с (1H, CH), 12.47 с (1H, NH), 12.59 с (1H, NH), 13.75 с (1H, OH), 15.01 с (1H, OH). Найдено, %: С 71.52; Н 4.03; N 9.11. $C_{37}H_{24}N_4O_6$. Вычислено, %: С 71.61; Н 3.90; N 9.03.

N',N''' –[(1,3-Дигидрокси-6-оксо-6H-бензо[с]хромен-2,4-диил)диметилиден]ди(6-метокси-нафталин-2-карбогидразид) (4д). Выход 0.29 г (87%), желтый порошок, т. пл. > 300°C (DMFA). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3236, 2950, 2923, 2854, 1714, 1645, 1625, 1588, 1541, 1509. Спектр ЯМР 1H (DMCO- d_6), δ , м. д.: 3.86 с (6H, 2OMe), 7.16–7.26 м (5H, 4H_{Ar}, H⁸), 7.46 с (1H_{Ar}), 7.77–7.89 м (8H, 7H_{Ar}, H⁹), 8.11 д (1H, H⁷, $J = 6.8$), 8.40–8.42 м (2H_{Ar}), 9.00–9.02 м (2H, CH, H¹⁰), 9.06 с (1H, CH), 12.34 с (1H, NH), 12.35 с (H, NH), 13.81 с (1H, OH), 14.96 с (1H, OH). Найдено, %: С 68.75; Н 4.28; N 8.35. $C_{39}H_{28}N_4O_8$. Вычислено, %: С 68.82; Н 4.15; N 8.23.

ФОНДОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Исследование выполнено при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания в сфере научной деятельности (№ 0852-2020-0019), а также в рамках государственного задания

Южного научного центра РАН (№ 01201354239, А.Д. Дубоносов).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Advances in Structure and Activity Relationship of Coumarin Derivatives / Ed. S. Penta. Amsterdam: Elsevier-Academic Press, 2015. 190 p.
- Дубоносов А.Д., Николаева О.Г., Тихомирова К.С., Брень В.А. Кумарины: Химия и биологическая активность / Под ред. В.Г. Карцева. М.: ICSPF Press, 2019. С. 111.
- Cao D., Liu Z., Verwilt P., Koo S., Jangjili P., Kim J.S., Lin W. // Chem. Rev. 2019. Vol. 119. N 18. P. 10403. doi 10.1021/acs.chemrev.9b00145
- Calcio G. E., Tagliapietra S., Martina K., Palmisano G., Cravotto G. // RSC Adv. 2016. Vol. 6. P. 46394. doi 10.1039/C6RA07071J
- Privileged Scaffolds in Medicinal Chemistry. Design, Synthesis, Evaluation / Ed. S. Bräse. Cambridge: RSC, 2015. 476 p.
- Anamika U.D., Ekta J.N., Sharma S. // Curr. Org. Chem. 2019. Vol. 22. N 26. P. 2509. doi 10.2174/1385272822666181029102140
- Grover J., Jachak S.M. // RSC Adv. 2015. Vol. 5. N 49. P. 38892. doi 10.1039/C5RA05643H
- Emami S., Dadashpour S. // Eur. J. Med. Chem. 2015. Vol. 102. P. 611. doi 10.1016/j.ejmech.2015.08.033
- Medina F.G., Marrero J.G., Macias-Alonso M., González M.C., Córdova-Guerrero I., Teissier García A.G., Osegueda-Robles S. // Nat. Prod. Rep. 2015. Vol. 32. N 10. P. 1472. doi 10.1039/c4np00162a
- An R., Hou Z., Li J.-T., Yu H.-N., Mou Y.-H., Guo C. // Molecules. 2018. Vol. 23. N 9. P. 2281. doi 10.3390/molecules23092281
- Matos M.J., Vázquez-Rodríguez, S., Fonseca A., Uriarte, E., Santana L., Borges F. // Curr. Org. Chem. 2017. Vol. 21. N 4. P. 311. doi 10.2174/1385272820666161017170652
- Kathiravan. M.K., Salake A.B., Chothe A.S., Dudhe P.B., Watode R.P., Mukta M.S., Gadhwe S. // Bioorg. Med. Chem. 2012. Vol. 20. N 19. P. 5678. doi 10.1016/j.bmc.2012.04.045
- Hassan M.Z., Osman H., Ali M.A., Ahsan M.J. // Eur. J. Med. Chem. 2016. Vol. 123. P. 236. doi 10.1016/j.ejmech.2016.07.056
- Yamaji M., Hakoda Y., Okamoto H., Tani F. // Photochem. Photobiol. Sci. 2017. Vol. 12. N 4. P. 555. doi 10.1039/c6pp00399k
- Al-Masoudi N.A., Al-Salihi N.J., Marich Y.A., Markus T. // J. Fluoresc. 2015. Vol. 25. N 6. P. 1847. doi 10.1007/s10895-015-1677-z
- Nazir R., Stasyuk A.J., Gryko D.T. // J. Org. Chem. 2016. Vol. 81. N 22. P. 11104. doi 10.1021/acs.joc.6b02094
- Wang Z.S., Cui Y., Hara K., Dan-oh Y., Kasada C., Shinpo A. // Adv. Mater. 2007. Vol. 19. N 8. P. 1138–1141. doi 10.1002/adma.200601020
- Krzyszewski M., Vakuliuk O., Gryko D.T. // Eur. J. Org. Chem. 2013. Vol. 2013. N 25. P. 5631. doi 10.1002/ejoc.201300374
- Brown N.M.D., Nonhebel D.C. // Tetrahedron. 1968. Vol. 24. N 16. P. 5655. doi 10.1016/0040-4020(68)88164-5
- Sauer M., Yeung C., Chong J.H., Patrick B.O., MacLachlan M.J. // J. Org. Chem. 2006. Vol. 71. N 2. P. 775. doi 10.1021/jo052277t
- Hu J.-W., Tsai H.-Y., Fang S.-K., Chang C.-W., Wang L.-C., Chen K.-Y. // Dyes Pigm. 2017. Vol. 145. P. 493. doi 10.1016/j.dyepig.2017.06.037
- Zhao J., Ji S., Chen Y., Guo H., Yang P. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2012. Vol. 14. P. 8803. doi 10.1039/C2CP23144A
- Kwon J.E., Park S.Y. // Adv. Mater. 2011. Vol. 23. N 32. P. 3615. doi 10.1002/adma.201102046
- Dubonosov A.D., Bren V.A., Minkin V.I. Tautomerism: Concepts and Applications in Science and Technology / Ed. L. Antonov. Weinheim: Wiley-VCH, 2016. P. 229.
- Suganya S., Naha S., Velmathi S. // ChemistrySelect. 2018. Vol. 3. N 25. P. 7231. doi 10.1002/slct.201801222
- Kaur B., Kaur N., Kumar S. // Coord. Chem. Rev. 2018. Vol. 358. P. 13. doi 10.1016/j.ccr.2017.12.002
- Kaur N., Kaur G., Fegade U.A., Singh A., Sahoo S.K., Kuwar A.S., Singh N. // Trends Anal. Chem. 2017. Vol. 95. P. 86. doi 10.1016/j.trac.2017.08.003
- Anslyn E.V., Wang B. Chemosensors: Principles, Strategies, and Applications. Hoboken: Wiley, 2011. 540 p.
- Гельман Н.Э., Терентьева Н.А., Шанина Г.М., Купаренко Л.М., Резл В. Методы количественного органического элементного микроанализа. М.: Химия, 1987.

Polyfunctional Ionochromic 1,3-Dihydroxy-6-oxo-6*H*-benzo[*c*]-chromene-2,4-dicarbaldehyde Aroylhydrazones

O. G. Nikolaeva^a, O. Yu. Karlutova^a, A. D. Dubonosov^{b,*}, V. A. Bren^a, and V. I. Minkin^a

^a *Institute of Physical and Organic Chemistry, Southern Federal University, Rostov-on-Don, 344090 Russia*

^b *Federal Research Center "The Southern Scientific Center of the Russian Academy of Sciences",
Rostov-on-Don, 344006 Russia*

**e-mail: aled@ipoc.sfedu.ru*

Received July 22, 2020; revised July 22, 2020; accepted August 4, 2020

Bisaroylhydrazones of a novel 1,3-dihydroxy-6-oxo-6*H*-benzo[*c*]chromene-2,4-dicarbaldehyde were synthesized. The obtained compounds represent multifunctional chemosensors capable of detecting fluoride, cyanide, and acetate anions and transition metal cations. The formation of complexes with anions leads to a change in the color of the solution in DMSO from light yellow to orange-red. The addition of bivalent nickel, cobalt and zinc chlorides changes the color of the solution to orange. At the same time, there is a significant quenching of the initial fluorescence.

Keywords: benzo[*c*]chromene, coumarin, ionochromism, absorption, fluorescence, naked-eye effect