

# СПЕКТРАЛЬНО-ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ И ИОНОХРОМНЫЕ СВОЙСТВА АЗОМЕНИМИН-КУМАРИНОВЫХ КОНЪЮГАТОВ

© 2022 г. О. Г. Николаева<sup>а</sup>, О. С. Попова<sup>а</sup>, И. В. Дубоносова<sup>а</sup>, О. Ю. Карлутова<sup>а</sup>, А. Д. Дубоносов<sup>б,\*</sup>, В. А. Брень<sup>а</sup>, В. И. Минкин<sup>а</sup>

<sup>а</sup> Научно-исследовательский институт физической и органической химии Южного федерального университета, Ростов-на-Дону, 344090 Россия

<sup>б</sup> 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 27 января 2022 г.

После доработки 27 января 2022 г.

Принято к печати 17 февраля 2022 г.

Впервые синтезированы азометинимин-кумариновые моно- и бисконъюгаты – полифункциональные хромогенные и флуорогенные системы для детектирования фторид-, ацетат-, дигидрофосфат- и цианид-анионов, а также катионов *d*-металлов ( $Zn^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$ ,  $Hg^{2+}$  и  $Cu^{2+}$ ) за счет проявления ионохромных эффектов (naked-eye effects) и разгорания/тушения исходной ESIPT-эмиссии с аномальным сдвигом Стокса. Моноконъюгат на основе 6,7-дигидрокси-4-метил-2-оксо-2*H*-хромен-8-карбальдегида может быть использован для селективного обнаружения анионов  $CN^-$  в присутствии ионов-конкурентов ( $F^-$ ,  $AsO^-$ ,  $H_2PO_4^-$ ,  $Cl^-$ ,  $NO_3^-$  и  $HSO_4^-$ ). Он проявляет селективную активность по отношению к катионам  $Hg^{2+}$  в присутствии ионов  $Na^+$ ,  $K^+$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Ba^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Co^{2+}$  и  $Pb^{2+}$ .

**Ключевые слова:** азометинимины, кумарины, ионохромный эффект (naked-eye effect), флуоресценция

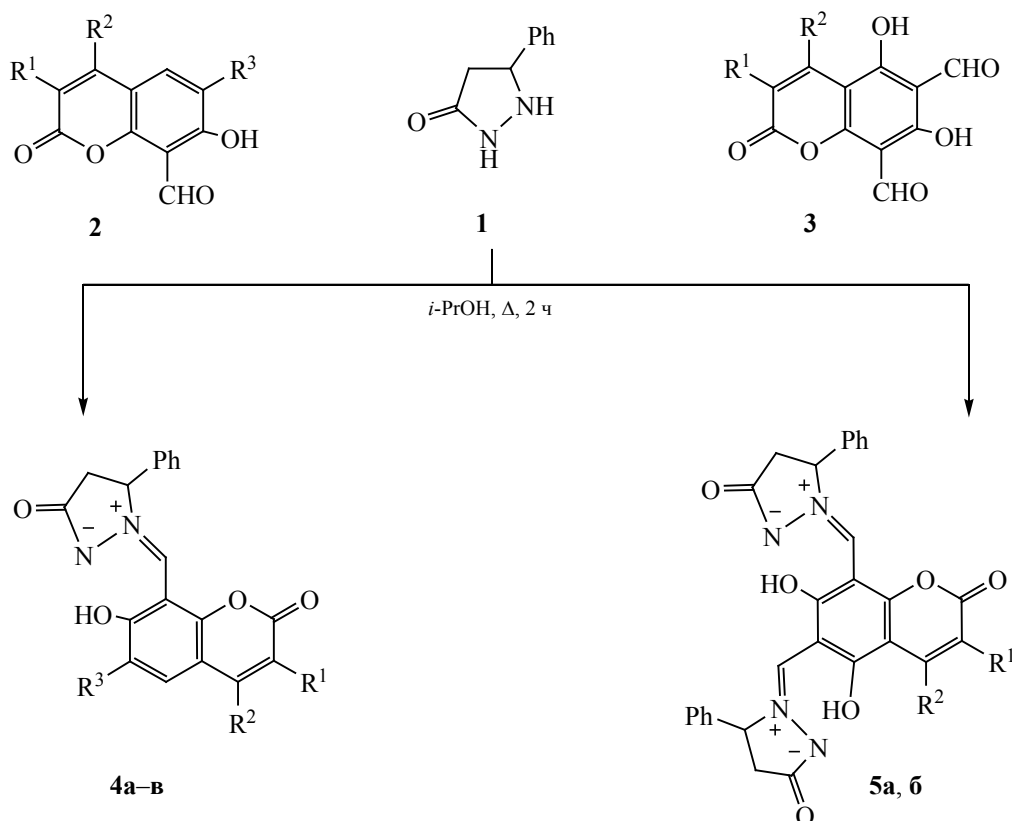
**DOI:** 10.31857/S0044460X22050134, **EDN:** CKLCHP

Высокая реакционная способность азометиниминов благодаря присутствию в молекулах полярного фрагмента  $N^--N^+=C$  играет важную роль в получении различных конденсированных гетероциклов [1–5]. Продукты циклоприсоединения с аннелированным пиразолидиновым циклом применяются в качестве полифункциональных биологически активных соединений, анти-ВИЧ агентов, ингибиторов NO-синтазы, антидиабетических препаратов [6–8]. Азометинимины на основе пиразолидин-3-она при облучении УФ светом демонстрируют отрицательный фотохромизм вследствие внутримолекулярной фотоциклизации в диазиридины, а также способны к проявлению ионохромных хемосенсорных свойств [9–11].

Кумарин (2*H*-хромен-2-он) представляет собой один из наиболее универсальных каркасов для создания флуоресцентных, ионохромных и сенсорных систем [12–14]. На основе замещенных кумаринов получены противогрибковые, противовоспалительные и противовирусные лекарственные препараты [15, 16]. Проявление флуоресценции в видимой области спектра обуславливает применение производных кумаринов в лазерных красителях, светоизлучающих устройствах и фотоэлементах [17–20]. Сведения о системах, включающих одновременно азометиниминный и кумариновый фрагменты, отсутствуют.

С целью получения новых полифункциональных хромогенных и флуорогенных хемосенсоров

Схема 1.



$R^1 = R^3 = H$ ,  $R^2 = Me$  (**4a**),  $R^1 + R^2 = C_4H_4$ ,  $R^3 = H$  (**4b**),  $R^1 = H$ ,  $R^2 = Me$ ,  $R^3 = OH$  (**4в**),  $R^1 = H$ ,  $R^2 = Me$  (**5a**),  $R^1 + R^2 = C_4H_4$  (**5b**).

для детектирования катионов и анионов мы синтезировали азотинимин-кумариновые конъюгаты **4** и **5** (схема 1). Соединения **4a–в** и **5a, б** получают с умеренными выходами при конденсации 5-фенилпиразолидин-3-она **1** с формил- или диформилкумаринами **2** и **3** в пропан-2-оле.

Структура полученных соединений подтверждена данными ИК, ЯМР  $^1H$  спектроскопии и масс-спектрометрии. В ИК спектрах конъюгатов **4, 5** присутствуют полосы валентных колебаний карбонильных групп пиранонового фрагмента при  $1724–1759\text{ см}^{-1}$  и 5-фенилпиразолидин-3-онового фрагмента при  $1673–1703\text{ см}^{-1}$ . Полосы колебаний групп  $C=N$  наблюдаются в области  $1603–1620\text{ см}^{-1}$ .

В спектрах ЯМР  $^1H$  соединений **4, 5** проявляются сигналы протонов исходных кумаринов и син-

глетные сигналы групп  $CH$  и  $OH$  при  $7.77–7.92$  и  $13.28–16.78$  м. д. соответственно.

В электронных спектрах поглощения конъюгатов **4a, б** и **5a** в ацетонитриле присутствуют длинноволновые максимумы при  $324–360$  нм с широким плечом при  $389–420$  нм (табл. 1). В спектрах бензо[*c*]аннелированных соединений **4в** и **5б** длинноволновое плечо отсутствует.

Азотинимин-кумариновые конъюгаты **4, 5** проявляют характерную ESIPT-флуоресценцию (Excited-State Intramolecular Proton Transfer) [21–23] в области  $469–540$  нм с аномальной величиной сдвига Стокса (ACC), достигающей  $7750\text{ см}^{-1}$  (табл. 1, рис. 1, кривая 1'). ACC-Эмиссия обусловлена быстрым внутримолекулярным  $O \rightarrow N$  переносом протона в синглетном возбужденном состоянии [11], однако в данном случае

**Таблица 1.** Поглощение и флуоресценция конъюгатов **4а–в** и **5а, б** в ацетонитриле ( $c 2.5 \times 10^{-5}$  моль/л)

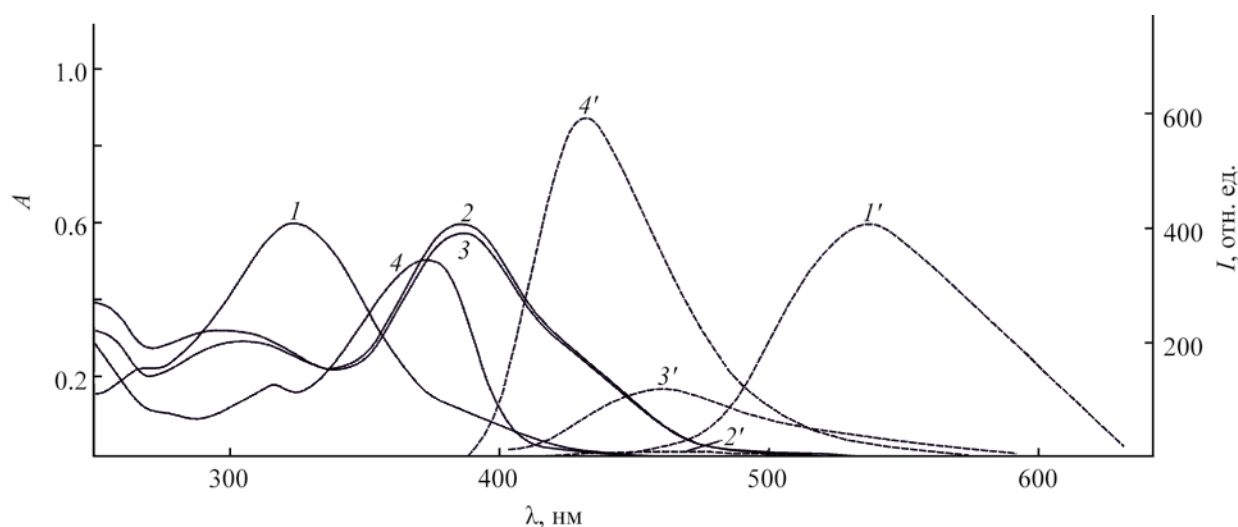
№	$\lambda_{\max}$ , нм ( $\epsilon$ , л·моль <sup>-1</sup> ·см <sup>-1</sup> )	$\lambda_{\text{фл}}$ , нм ( $I$ , отн. ед.)	Сдвиг Стокса, $\Delta\nu_{\text{фл}}$ (см <sup>-1</sup> )
<b>4а</b>	266 (9200), 324 (24000), 389 пл (5600)	540 (400)	7200
<b>4б</b>	289 (26400), 336 (26000), 400 пл (5000)	538 (350)	6400
<b>4в</b>	274 (25200), 344 (26400)	469 (95)	7750
<b>5а</b>	290 (15300), 340 (38100), 420 пл (21200)	530 (40)	5950
<b>5б</b>	276 (32000), 360 (29200)	480 (50)	4950

внутримолекулярная водородная связь  $\text{OH} \cdots \text{N}$  реализуется в необычном семичленном квазицикле, хотя большинство известных ESIPT-систем имеют шестичленные или пятичленные циклы с водородной связью. Перекрытие полос поглощения и эмиссия практически отсутствует, а спектры возбуждения флуоресценции хорошо совпадают с их спектрами поглощения.

Хромогенная и флуорогенная активность моно(**4**) и бисконъюгатов (**5**) с одной или двумя пиразолидиновыми группами исследовалась по отношению к анионам и катионам d-металлов по данным спектров поглощения и флуоресценции [24–27]. Моноконъюгаты **4а, б** в ацетонитриле практически индифферентны к добавлению перхлоратов  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Hg}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ , однако в присутствии тетрабутилаmmo-

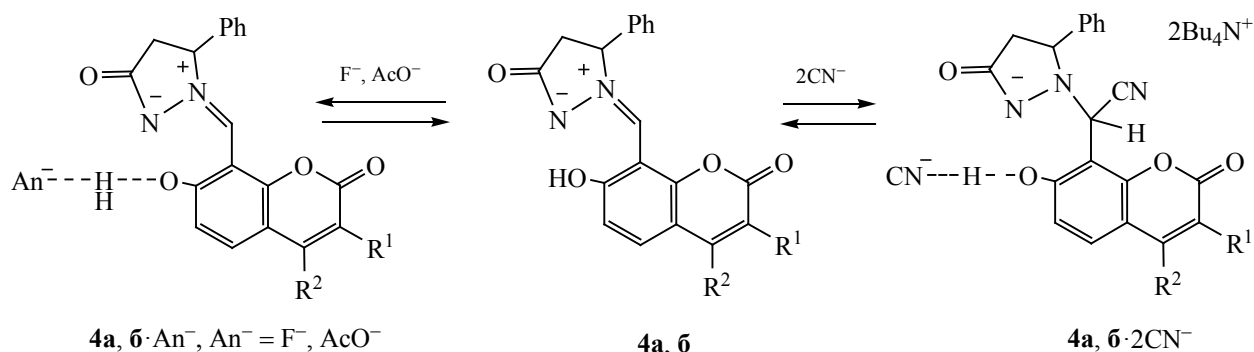
ниевых солей ( $\text{Bu}_4\text{N}^+\text{X}^-$ :  $\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}, \text{CN}, \text{SCN}, \text{AcO}, \text{NO}_3, \text{HSO}_4, \text{H}_2\text{PO}_4$ ) наблюдается naked-eye эффект с изменением бесцветной окраски раствора на желтую, вызванный появлением новых длинноволновых максимумов поглощения в видимой области спектра в присутствии анионов  $\text{F}^-$ ,  $\text{AcO}^-$ ,  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  и  $\text{CN}^-$  (рис. 1).

Фторид- и ацетат-анионы образуют координационные связи с атомами водорода группы  $\text{OH}$  (вплоть до полного отрыва протона фторид-анионом) [28–30]. Появление новых длинноволновых максимумов (рис. 1, кривые 2, 3) сопровождается значительным уменьшением интенсивности эмиссии (рис. 1, кривые 2', 3') вследствие существенного ингибирования ESIPT-процесса. По данным спектрофотометрического титрования и метода изомольных серий, соединения **4а, б** образуют с ани-



**Рис. 1.** Спектры поглощения и флуоресценции конъюгата **4а** в ацетонитриле ( $c 2.5 \times 10^{-5}$  моль/л) до ( $1, 1'$ ,  $\lambda_{\text{возб}} 325$  нм) и после прибавления анионов  $\text{F}^-$  ( $2, 2'$ ,  $\lambda_{\text{возб}} 460$  нм),  $\text{AcO}^-$  ( $3, 3'$ ,  $\lambda_{\text{возб}} 460$  нм) и  $\text{CN}^-$  ( $4, 4'$ ,  $\lambda_{\text{возб}} 375$  нм) ( $c_{\text{MeCN}} 5.0 \times 10^{-5}$  моль/л).

Схема 2.



онами  $F^{-}$  и  $AcO^{-}$  комплексы состава 1:1 (рис. 2а), а с цианид-анионами – комплексы состава 1:2 (рис. 2б).

Эти данные в сочетании с более коротковолновым поглощением комплексов соединений **4а**, **6** с ионами  $CN^{-}$  и существенным разгоранием исходной эмиссии (рис. 1, кривые 4, 4') позволяют предположить иной механизм детектирования цианид-анионов, включающий, вероятно, ковалентное присоединение цианогруппы по связи  $C=N$  [31, 32] (схема 2).

Для подтверждения предполагаемого механизма связывания анионов было проведено более детальное исследование взаимодействия конъюгата **4а** с анионами  $F^{-}$  и  $CN^{-}$  методом ЯМР  $^1H$  в  $CD_3CN$ . В присутствии фторид-аниона наблюдается почти

полное исчезновение сигнала протона группы  $OH$  при 13.74 м. д., однако сигналы протонов кумаринового фрагмента практически не изменяются. Напротив, цианид-анион вызывает не только исчезновение сигнала  $OH$ , но и значительный сдвиг дублетных сигналов кумариновых протонов  $H^5$  и  $H^6$  в сильное поле, что подтверждает образование ковалентной связи между ионом  $CN^{-}$  и атомом углерода двойной связи  $C=N^{+}$  (схема 2) [31, 32].

Азотетинимин-кумариновый конъюгат **4в** на основе 6,7-дигидрокси-4-метил-2-оксо-2H-хромен-8-карбальдегида в отличие от соединений **4а**, **6** способен к селективному детектированию анионов  $CN^{-}$  даже в присутствии целого ряда конкурирующих ионов ( $F^{-}$ ,  $AcO^{-}$ ,  $H_2PO_4^{-}$ ,  $Cl^{-}$ ,  $NO_3^{-}$  и  $HSO_4^{-}$ ). Кроме того, он проявляет селективную активность по отношению к катионам  $Hg^{2+}$  (рис. 3).

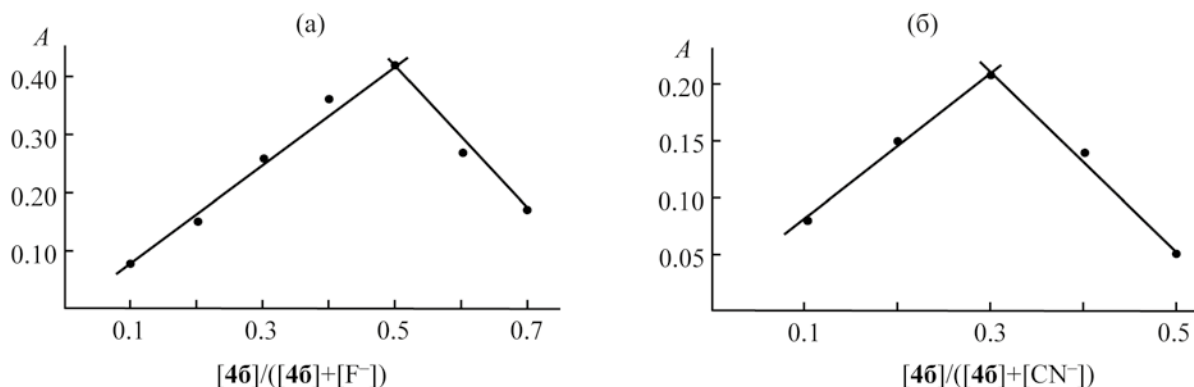
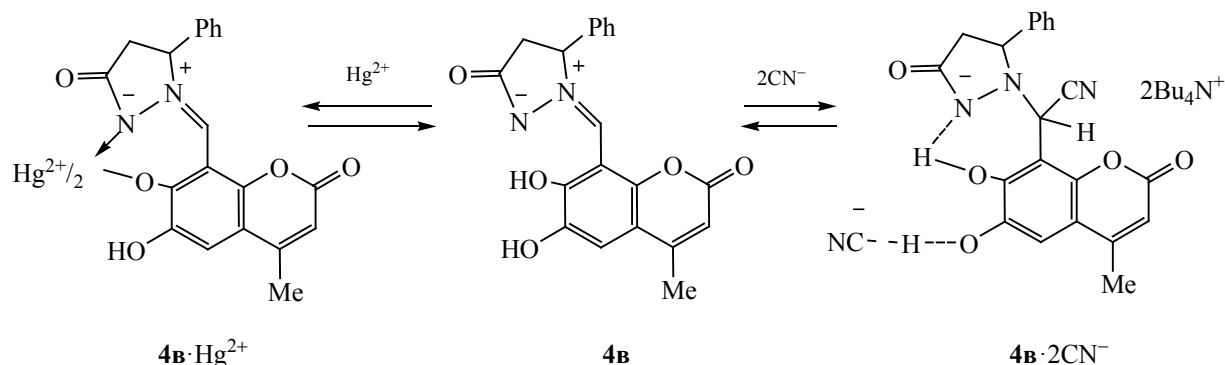


Рис. 2. Графики Джоба в ацетонитриле на длинах волн поглощения 390 нм (а) и 370 нм (б), отражающие взаимодействие конъюгата **4б** с ионами  $F^{-}$  и  $CN^{-}$  соответственно. Суммарные концентрации  $[4b]+[F^{-}]$  и  $[4b]+[CN^{-}]$  равны  $2.5 \times 10^{-5}$  моль/л.

Схема 3.

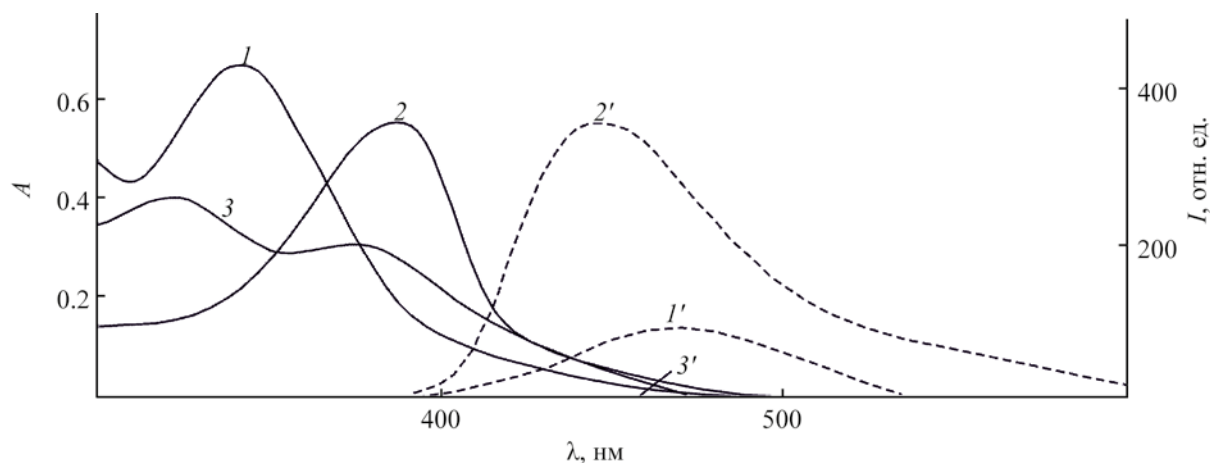


Образование комплекса соединения **4в** с цианид-анионами вызывает отчетливый ионохромный эффект (naked-eye effect [26]), сопровождающийся изменением бесцветной окраски в ацетонитриле на желтую и появлением нового длинноволнового максимума поглощения при 487 нм. По данным метода изомолярных серий, образуется комплекс состава 1:2, однако в данном случае ион  $CN^-$  образует координационную связь с группой  $OH$ , не вовлеченной во внутримолекулярную водородную связь (схема 3).

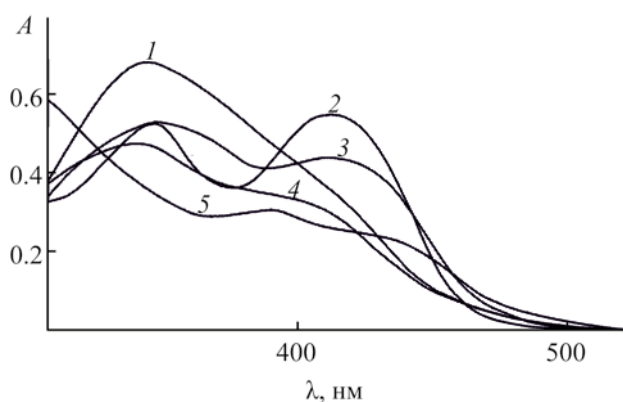
Это подтверждается как данными квантово-химических расчетов методом DFT B3LYP/6-311++G(d,p) с учетом сольватации ( $CH_3CN$ ) близкого по структуре соединения [33], так и малым

по сравнению с конъюгатами **4а**, **б** гипсофлорным смещением полосы исходной АСС-эмиссии [ $\Delta\lambda = 24$  нм (**в**) и  $\sim 110$  нм (**а**, **б**)] с одновременным значительным увеличением ее интенсивности (рис. 3, кривая 2').

Катионы  $Hg^{2+}$  в присутствии ионов  $Na^+$ ,  $K^+$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Ba^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$  (в виде перхлоратов/ацетатов) селективно взаимодействуют с конъюгатом **4в** в ацетонитриле и проявляют различимый невооруженным глазом ионохромный эффект, связанный с желтым окрашиванием бесцветного раствора. При этом происходит замещение атома водорода гидроксильной группы с полным ингибированием исходной АСС-флуоресценции (рис. 3, кривые 3 и 3', схема 3). Катионы



**Рис. 3.** Спектры поглощения и флуоресценции конъюгата **4в** в ацетонитриле ( $c 2.5 \times 10^{-5}$  моль/л) до (*1, 1'*,  $\lambda_{\text{возб}}$  325 нм) и после прибавления анионов  $CN^-$  (*2, 2'*,  $\lambda_{\text{возб}}$  390 нм) и катионов  $Hg^{2+}$  (*3, 3'*,  $\lambda_{\text{возб}}$  380 нм) ( $c 5.0 \times 10^{-5}$  моль/л).



**Рис. 4.** Спектры поглощения бисконъюгата **5a** в ацетонитриле ( $c = 1.7 \times 10^{-5}$  моль/л) до (1) и после прибавления катионов  $Zn^{2+}$  (2),  $Pb^{2+}$  (3),  $Hg^{2+}$  (4) и  $Cu^{2+}$  (5) ( $c_{кат} = 3.5 \times 10^{-5}$  моль/л).

прочих металлов оказывают незначительное влияние на характер абсорбции и эмиссии.

Бисконъюгаты **5a**, **б** с двумя пиразолидиновыми группами не проявляют селективных ионохромных свойств и реагируют на группу катионов  $d$ -металлов  $Zn^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$ ,  $Hg^{2+}$  и  $Cu^{2+}$  (рис. 4), а также на анионы  $F^-$ ,  $CN^-$ ,  $AcO^-$  и  $H_2PO_4^-$  (рис. 5).

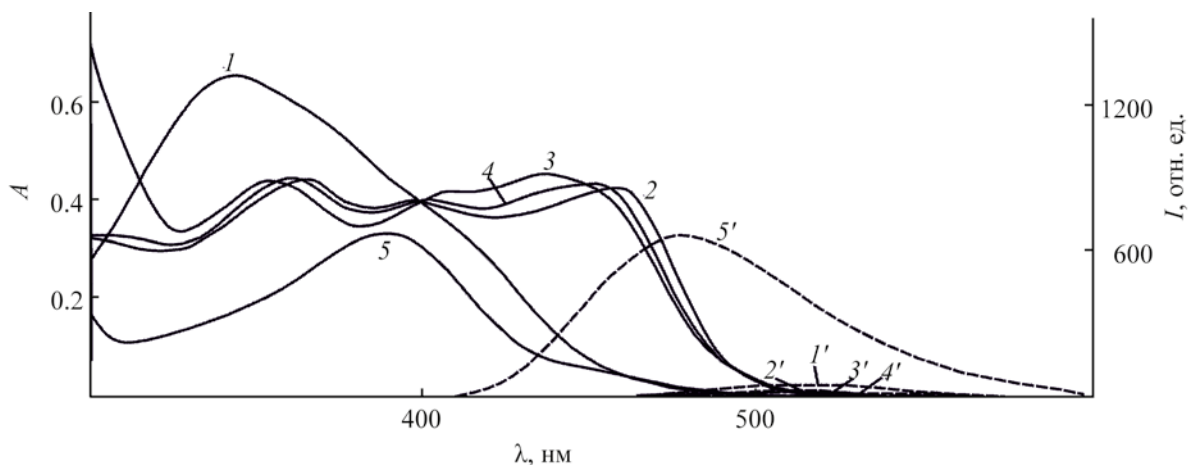
Характер ионохромных и флуоресцентных изменений в спектрах бисконъюгатов **5a**, **б** при образовании комплексов с ионами принципиально не отличается от описанного выше для моноконъюгатов. Катионы  $d$ -металлов вызывают желтое окра-

шивание бесцветных растворов соединений **5a**, **б** в ацетонитриле (рис. 4). Одновременно происходит полное тушение исходной АСС-флуоресценции, что свидетельствует о замещении атома водорода группы  $OH$ . Анионы  $F^-$ ,  $AcO^-$  и  $H_2PO_4^-$  образуют ярко-желтые комплексы по механизму образования координационных связей с гидроксильными группами, а ион  $CN^-$ , по-видимому, дополнительно образует ковалентные связи с группой  $C=N^+$ . В последнем случае наблюдается разгорание новой интенсивной флуоресценции в области 480 нм (рис. 5, кривая 5').

Таким образом, синтезированы новые азометинимин-кумариновые моно- и бисконъюгаты, представляющие собой полифункциональные ионохромные флуоресцентные системы, пригодные для детектирования фторид-, ацетат-, дигидрофосфат- и цианид-анионов, а также катионов  $d$ -металлов –  $Zn^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$ ,  $Hg^{2+}$  и  $Cu^{2+}$ . Моноконъюгат на основе 6,7-дигидрокси-4-метил-2-оксо-2H-хромен-8-карбальдегида способен к селективному обнаружению анионов  $CN^-$  в присутствии ионов-конкурентов  $F^-$ ,  $AcO^-$ ,  $H_2PO_4^-$ ,  $Cl^-$ ,  $NO_3^-$  и  $HSO_4^-$ . Кроме того, он проявляет селективную активность по отношению к катионам  $Hg^{2+}$  в присутствии катионов  $Na^+$ ,  $K^+$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Ba^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Co^{2+}$  и  $Pb^{2+}$ .

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры ЯМР  $^1H$  регистрировали на спектрометре Unity-300 (Varian, 300 МГц) в  $DMCO-d_6$ .



**Рис. 5.** Спектры поглощения и флуоресценции бисконъюгата **5a** в ацетонитриле ( $c = 1.7 \times 10^{-5}$  моль/л) до (1, 1',  $\lambda_{возб} = 415$  нм) и после прибавления анионов  $F^-$  (2, 2',  $\lambda_{возб} = 480$  нм),  $AcO^-$  (3, 3',  $\lambda_{возб} = 480$  нм),  $H_2PO_4^-$  (4, 4',  $\lambda_{возб} = 480$  нм) и  $CN^-$  (5, 5',  $\lambda_{возб} = 385$  нм) ( $c_{MeCN} = 3.5 \times 10^{-5}$  моль/л).

В качестве внутреннего стандарта использовали остаточные сигналы протонов дейтерорастворителя. Колебательные спектры записывали на приборе Excalibur 3100 FT-IR. Электронные спектры поглощения снимали на спектрофотометре Varian Cary 100. Спектры люминесценции измеряли на спектрофлуориметре Varian Cary Eclipse. Для приготовления растворов использовали ацетонитрил спектральной чистоты, перхлораты или ацетаты *d*-металлов и тетрабутиламмониевые соли (Aldrich). Температуру плавления измеряли в стеклянных капиллярах на приборе ПТП-М. Элементный анализ выполняли классическим методом [34]. Экспериментальные данные получены с использованием оборудования Центра коллективного пользования Южного федерального университета «Молекулярная спектроскопия».

**Азометинимин-кумариновые конъюгаты (4а–в, 5а, б).** К раствору 1 ммоль формилкумарина **2а–в** или диформилкумарина **3а, б** в *i*-PrOH, ДМФА или в смеси *i*-PrOH–ДМФА добавляли раствор 1 ммоль (0.16 г) 5-фенилпиразолидин-3-она **1** в 5 мл *i*-PrOH (**2а–в**) или 2 ммоль (0.32 г) 5-фенилпиразолидин-3-она **1** в 10 мл *i*-PrOH (**3а, б**) и кипятили 2 ч. Осадок отфильтровывали и перекристаллизовывали.

**(2Z)-2-[(7-Гидрокси-4-метил-2-оксо-2H-хромен-8-ил)метилен]-5-оксо-3-фенилпиразолидин-2-ий-1-ид (4а).** Использовали раствор 1 ммоль (0.204 г) 7-гидрокси-4-метил-2-оксо-2H-хромен-8-карбальдегида **2а** в 15 мл *i*-PrOH. Выход 0.16 г (47%), желто-оранжевый порошок, т. пл. 255–257°C (*i*-PrOH). ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ : 3090, 3059, 2954, 2923, 2854, 1732, 1673, 1620, 1590, 1574. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  (ДМСО- $d_6$ ),  $\delta$ , м. д.: 2.34 д (3H, Me,  $J$  0.7 Гц), 2.76 д. д (1H, H<sup>4</sup>,  $J$  16.7, 4.9 Гц), 3.39 д. д (1H, H<sup>4'</sup>,  $J$  16.7, 9.7 Гц), 6.16 д (1H, H<sup>3</sup><sub>кумарин</sub>,  $J$  1.0 Гц), 6.19 д. д (1H, H<sup>5</sup>,  $J$  4.7, 5.1 Гц), 6.83 д (1H, H<sup>6</sup><sub>кумарин</sub>,  $J$  8.9 Гц), 7.42–7.52 м (5H<sub>Ar</sub>), 7.77 с (1H, CH), 7.78 д (1H, H<sup>5</sup><sub>кумарин</sub>,  $J$  8.9 Гц), 13.74 уш. с (1H, OH). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  (ДМСО- $d_6$ ),  $\delta_{\text{C}}$ , м. д.: 181.85 (C<sup>3</sup>), 153.19 (C<sup>2'</sup>), 147.60 (C<sup>3</sup>), 139.13 (C<sup>7</sup>), 138.75 (C<sup>5'</sup>), 129.38 (C<sup>8</sup>H, C<sup>12</sup>H), 129.08 (C<sup>10</sup>H), 126.76 (C<sup>9</sup>H, C<sup>11</sup>H), 126.69 (C<sup>6</sup>), 119.10 (C<sup>6'</sup>), 116.01 (C<sup>1</sup>), 108.79 (C<sup>4'</sup>), 72.90 (C<sup>5</sup>), 56.59 (CH<sub>3</sub>), 38.28 (C<sup>4</sup>). Спектр ЯМР  $^{15}\text{N}$  (ДМСО- $d_6$ ),  $\delta$ , м. д.: 252.7 (N<sup>1</sup>), 266.3 (N<sup>2</sup>). Найдено, %: С 69.05; Н 4.56; N 8.12. C<sub>20</sub>H<sub>16</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Вычислено, %: С 68.96; Н 4.63; N 8.04.

**(2Z)-2-[(3-Гидрокси-6-оксо-6H-бензо[с]хромен-4-ил)метилен]-5-оксо-3-фенилпиразолидин-2-ий-1-ид (4б).** Использовали раствор 1 ммоль (0.228 г) 3-гидрокси-6-оксо-6H-бензо[с]хромен-4-карбальдегида **2б** в 25 мл смеси *i*-PrOH–ДМФА, 1:1. Выход 0.15 г (38%), светло-желтый порошок, т. пл. 265–267°C (*i*-PrOH–ДМФА, 1:1). ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ : 3090, 3042, 2956, 2924, 2853, 1739, 1693, 1682, 1614, 1569. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  (ДМСО- $d_6$ ),  $\delta$ , м. д.: 2.76 д. д (1H, H<sup>4</sup>,  $J$  16.5, 4.8 Гц), 3.39 д. д (1H, H<sup>4'</sup>,  $J$  16.8, 6.9 Гц), 6.23 д. д (1H, H<sup>5</sup>,  $J$  4.8, 4.8 Гц), 6.92 д (1H, H<sup>8</sup><sub>кумарин</sub>,  $J$  9.0 Гц), 7.42–7.52 м (5H<sub>Ar</sub>), 7.58 т (1H, H<sup>2</sup><sub>кумарин</sub>,  $J$  7.8, 8.4 Гц), 7.85 с (1H, CH), 7.89 т (1H, H<sup>1</sup><sub>кумарин</sub>,  $J$  7.8, 7.5 Гц), 8.15 д (1H, H<sup>3</sup><sub>кумарин</sub>,  $J$  8.1 Гц), 8.29 д (1H, H<sup>10</sup><sub>кумарин</sub>,  $J$  7.8 Гц), 8.42 д (1H, H<sup>9</sup><sub>кумарин</sub>,  $J$  9.0 Гц), 13.74 уш. с (1H, OH). Найдено, %: С 71.95; Н 4.26; N 7.32. C<sub>23</sub>H<sub>16</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Вычислено, %: С 71.87; Н 4.20; N 7.29.

**(2Z)-2-[(6,7-Дигидрокси-4-метил-2-оксо-2H-хромен-8-ил)метилен]-5-оксо-3-фенилпиразолидин-2-ий-1-ид (4в).** Использовали раствор 1 ммоль (0.220 г) 6,7-дигидрокси-4-метил-2-оксо-2H-хромен-8-карбальдегида **2в** в 30 мл *i*-PrOH. Выход 0.13 г (37%), желтый порошок, т. пл. 298–300°C (ДМФА). ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ : 3350, 3090, 3066, 2953, 2925, 2854, 1724, 1676, 1624, 1566. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  (ДМСО- $d_6$ ),  $\delta$ , м. д.: 2.32 д (3H, Me,  $J$  0.7 Гц), 2.79 д. д (1H, H<sup>4</sup>,  $J$  16.9, 4.8 Гц), 3.42 д. д (1H, H<sup>4'</sup>,  $J$  16.8, 9.6 Гц), 6.16 д (1H, H<sup>3</sup><sub>кумарин</sub>,  $J$  1.2 Гц), 6.19 д. д (1H, H<sup>5</sup>,  $J$  4.7, 4.7 Гц), 7.23 с (1H, CH), 7.43–7.53 м (5H<sub>Ar</sub>), 7.56 д (1H, H<sup>5</sup><sub>кумарин</sub>,  $J$  1.2 Гц), 9.27 уш. с (1H, OH), 14.36 уш. с (1H, OH). Найдено, %: С 65.89; Н 4.38; N 7.63. C<sub>20</sub>H<sub>16</sub>N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Вычислено, %: С 65.93; Н 4.43; N 7.69.

**(2Z,2'Z)-2,2'-[(5,7-Дигидрокси-4-метил-2-оксо-2H-хромен-6,8-диил)диметилен]бис(5-оксо-3-фенилпиразолидин-2-ий-1-ид) (5а).** Использовали раствор 1 ммоль (0.248 г) 5,7-дигидрокси-4-метил-2-оксо-2H-хромен-6,8-дикарбальдегида **3а** в 10 мл *i*-PrOH. Выход 0.25 г (47%), зеленовато-желтый порошок, т. пл. 300–302°C (ДМФА). ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ : 3488, 3070, 3034, 2954, 2925, 2854, 1748, 1703, 1605, 1538. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  (ДМСО- $d_6$ ),  $\delta$ , м. д.: 2.48 с (3H, Me), 2.87 д. д (2H, H<sup>4</sup>, H<sup>4'</sup>,  $J$  17.1, 5.3 Гц), 3.44 д. д (2H, H<sup>4</sup>, H<sup>4'</sup>,  $J$  17.1, 9.8 Гц), 5.84 д (1H, H<sup>3</sup><sub>кумарин</sub>,  $J$  1.2 Гц), 6.07 д. д (2H, H<sup>5</sup>, H<sup>5'</sup>,  $J$  5.3, 5.3 Гц), 7.43–7.56 м

(10H<sub>Ar</sub>), 7.67 д (1H, CH, *J* 1.0 Гц), 7.86 с (1H, CH, *J* 1.0 Гц), 16.58 уш. с (1H, OH), 16.66 уш. с (1H, OH). Найдено, %: С 67.23; Н 4.60; N 10.51. C<sub>37</sub>H<sub>24</sub>N<sub>4</sub>O<sub>6</sub>. Вычислено, %: С 67.16; Н 4.51; N 10.44.

**(2*Z*,2'*Z*)-2,2'-[(1,3-Дигидрокси-6-оксо-6*H*-бензо[с]хромен-2,4-дил)диметилиден]бис-(5-оксо-3-фенилпиразолидин-2-ий-1-ид) (56).** Использовали раствор 1 ммоль (0.284 г) 1,3-дигидрокси-6-оксо-6*H*-бензо[с]хромен-2,4-дикарбальдегида в 25 мл смеси *i*-PrOH–DMФА, 1:2. Выход 0.27 г (47%), желтый порошок, т. пл. 298–300°C (DMФА). ИК спектр,  $\nu$ , см<sup>-1</sup>: 3444, 2954, 2923, 2854, 1759, 1698, 1603, 1587. Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (DMCO-*d*<sub>6</sub>),  $\delta$ , м. д.: 2.48 с (3H, Me), 2.76 д. д (2H, H<sup>4</sup>, H<sup>4'</sup>, *J* 17.0, 5.1 Гц), 3.49 д. д (2H, H<sup>4</sup>, H<sup>4'</sup>, *J* 17.1, 9.6 Гц), 6.10 д. д (2H, H<sup>5</sup>, H<sup>5'</sup>, *J* 4.8, 5.3 Гц), 7.44–7.60 м (11H, 10H<sub>Ar</sub>, H<sup>2</sup><sub>кумарин</sub>), 7.73 с (1H, CH), 7.77 т (1H, H<sup>1</sup><sub>кумарин</sub>, *J* 8.4, 8.7 Гц), 7.92 с (1H, CH), 8.07 д (1H, H<sup>3</sup><sub>кумарин</sub>, *J* 7.8 Гц), 9.26 д (1H, H<sup>10</sup><sub>кумарин</sub>, *J* 8.7 Гц), 16.43 уш. с (1H, OH), 16.78 уш. с (1H, OH). Найдено, %: С 69.31; Н 4.28; N 9.76. C<sub>33</sub>H<sub>24</sub>N<sub>4</sub>O<sub>6</sub>. Вычислено, %: С 69.22; Н 4.22; N 9.79.

#### ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Николаева Ольга Геннадьевна, ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-1032-7237>

Попова Оксана Станиславовна, ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-5481-6572>

Дубоносова Ирина Владимировна, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-3368-5259>

Карлутова Ольга Юрьевна, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-3290-101X>

Дубоносов Александр Дмитриевич, ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-4701-2271>

Брень Владимир Александрович, ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-3192-6204>

Минкин Владимир Исаакович, ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-6096-503X>

#### ФИНАНСОВАЯ ПОДДЕРЖКА

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

Южного научного центра РАН № 122020100282-6, А.Д. Дубоносов).

#### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

В.И. Минкин является членом редколлегии Журнала общей химии. Остальные авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Deepthi A., Thomas N.V., Sruthi S.L.* // New J. Chem. 2021. Vol. 45. N 20. P. 8847. doi 10.1039/D1NJ01090E
2. *Wu M.C., Xia P.J., Hu Y.Z., Ye Z.P., Chen K., Xiang H.Y., Yang H.* // Tetrahedron. 2021. Vol. 83. Article 131992. doi 10.1016/j.tet.2021.131992
3. *Nájera C., Sansano J.M., Yus M.* // Org. Biomol. Chem. 2015. Vol. 13. P. 8596. doi 10.1039/C5OB01086A
4. *Belskaya N.P., Bakulev V.A., Fan Z.* // Chem. Heterocycl. Compd. 2016. Vol. 52. P. 627. doi 10.1007/s10593-016-1943-2
5. *Mei G.J., Zhu Z.Q., Zhao J.J., Bian C.Y., Chen J., Chen R.W., Shi F.* // Chem. Commun. 2017. Vol. 53. P. 2768. doi 10.1039/C6CC09775H
6. *Panfil I., Urbaczzyk-Lipkowska Z., Suwicska K., Solecka J., Chmielewski M.* // Tetrahedron. 2002. Vol. 58. P. 1199. doi 10.1016/S0040-4020(01)01195-4
7. *Volpe C., Meninno S., Capobianco A., Vigliotta G., Lattanzi A.* // Adv. Synth. Catal. 2019. Vol. 361. P. 1018. doi 10.1002/adsc.201801567
8. *Bugarinović J.P., Pešić M.S., Minić A., Katanić J., Ilić-Komatina D., Pejović A., Mihailović V., Stevanović D., Nastasijević B., Damljanović I.* // J. Inorg. Biochem. 2018. Vol. 189. P. 134. doi 10.1016/j.jinorgbio.2018.09.015
9. *Kuzmin M.G., Kozmenko M.V.* Organic Photochromes / Ed. A.V. Eltsov. New-York; London: Plenum Press, 1990. P. 245.
10. *Брень В.А., Попова О.С., Толпыгин И.Е., Черноиванов В.А., Ревинский Ю.В., Дубоносов А.Д.* // Изв. АН. Сер. хим. 2015. Т. 64. № 3. С. 668; *Bren V.A., Popova O.S., Tolpygin I.E., Chernoiivanov V.A., Revinskii Yu.V., Dubonosov A.D.* // Russ. Chem. Bull. 2015. Vol. 64. N 3. P. 668. doi 10.1007/s11172-015-0916-4
11. *Bren V.A., Dubonosov A.D., Popova O.S., Revinskii Yu.V., Tikhomirova K.S., Minkin V.I.* // Int. J. Photoenergy. 2018. Vol. 2018. Article 9746534. doi 10.1155/2018/9746534
12. *Dubonosov A.D., Bren V.A.* In: Fluorescence Methods for Investigation of Living Cells and Microorganisms / Ed. N. Grigoryeva. London: IntechOpen, 2020. P. 353.
13. *Nikolaeva O.G., Shepelenko E.N., Tikhomirova K.S., Revinskii Yu.V., Dubonosov A.D., Bren V.A., Minkin V.I.* //



- Mendelev Commun. 2016. Vol. 26. N 5. P. 402. doi 10.1016/j.mencom.2016.09.012
14. 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
  15. Anamika U.D., Ekta J.N., Sharma S. // Curr. Org. Chem. 2019. Vol. 22. N 26. P. 2509. doi 10.2174/1385272822666181029102140
  16. Calcio Gaudino E., Tagliapietra S., Martina K., Palmisano G., Cravotto G. // RSC Adv. 2016. Vol. 6. P. 46394. doi 10.1039/C6RA07071J
  17. Yamaji M., Hakoda Y., Okamoto H., Tani F. // Photochem. Photobiol. Sci. 2017. Vol. 12. N 4. P. 555. doi 10.1039/c6pp00399k
  18. 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
  19. 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
  20. Krzeszewski M., Vakuliuk O., Gryko D.T. // Eur. J. Org. Chem. 2013. Vol. 2013. N 25. P. 5631. doi 10.1002/ejoc.201300374
  21. Kwon J.E., Park S.Y. // Adv. Mater. 2011. Vol. 23. N 32. P. 3615. doi 10.1002/adma.201102046
  22. Zhao J., Ji S., Chen Y., Guo H., Yang P. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2002. Vol. 14. P. 8803. doi 10.1039/C2CP23144A
  23. Li Y., Bai X., Liang R., Zhang X., Nguyen Y.H., VanVeller B., Du L., Phillips D.L. // J. Phys. Chem. B. 2021. Vol. 125. N 47. P. 12981. doi 10.1021/acs.jpcc.1c05798
  24. Udhayakumari D. // Spectrochim. Acta (A). 2020. Vol. 228. Article 117817. doi 10.1016/j.saa.2019.117817
  25. Wang F., Wang L., Chen X., Yoon J. // Chem. Soc. Rev. 2014. Vol. 43. N 13. P. 4312. doi 10.1039/c4cs00008k
  26. Kaur B., Kaur N., Kumar S. // Coord. Chem. Rev. 2018. Vol. 358. P. 13. doi 10.1016/j.ccr.2017.12.002
  27. 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.2017.08.00
  28. Yeap G.Y., Hrishikesan T., Chan Y.H., Mahmood W.A.K. // J. Fluoresc. 2017. Vol. 27. N 1. P. 105. doi 10.1007/s10895-016-1938-5
  29. Zhao L.Y., Wang G.K., Chen J.H., Zhang L.M., Liu B., Zhang J.F., Zhao Q.H., Zhou Y. // J. Fluorine Chem. 2014. Vol. 158. P. 53. doi 10.1016/j.jfluchem.2013.11.002
  30. Liu F., Fan C, Tu Y., Pu S. // RSC Adv. 2018. Vol. 8. P. 31113. doi 10.1039/c8ra05439h
  31. Aydiner B., Sahin O., Cakmaz D., Kaplan G., Kaya K., Ozmen Ozdemir U., Seferoglu N., Seferoglu Z. // New J. Chem. 2020. Vol. 44. P. 19155. doi 10.1039/d0nj03003a
  32. Lee H.J., Park S.J., Sin H.J., Na Y.J., Kim C. // New J. Chem. 2015. Vol. 39. P. 3900. doi 10.1039/c5nj00169b
  33. Popova O.S., Revinskii Yu.V., Tkachev V.V., Utenyshev A.N., Karlutova O.Yu., Starikov A.G., Dubonosov A.D., Bren V.A., Aldoshin S.M., Minkin V.I. // J. Mol. Struct. 2020. Vol. 1199. Article 127013. doi 10.1016/j.molstruc.2019.127013
  34. Гельман Н.Э., Терентьева Н.А., Шанина Г.М., Купаренко Л.М., Резл В. Методы количественного органического элементного микроанализа. М.: Химия, 1987.

## Spectral-Luminescent and Ionochromic Properties of Azomethine Imine-Coumarin Conjugates

O. G. Nikolaeva<sup>a</sup>, O. S. Popova<sup>a</sup>, I. V. Dubonosova<sup>a</sup>, O. Yu. Karlutova<sup>a</sup>, A. D. Dubonosov<sup>b,\*</sup>, V. A. Bren<sup>a</sup>, and V. I. Minkin<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Institute of Physical and Organic Chemistry, Southern Federal University, Rostov-on-Don, 344090 Russia

<sup>b</sup> Federal Research Centre the Southern Scientific Centre of the Russian Academy of Sciences, Rostov-on-Don, 344006 Russia

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

Received January 27, 2022; revised January 27, 2022; accepted February 17, 2022

Azomethine imine-coumarin mono- and bis-conjugates were synthesized for the first time. The compounds obtained represent multifunctional chromogenic and fluorescent compounds capable of detecting fluoride, acetate, dihydrophosphate and cyanide anions, as well as *d*-metal cations Zn<sup>2+</sup>, Pb<sup>2+</sup>, Hg<sup>2+</sup> and Cu<sup>2+</sup> due to naked eye effects) and enhancing/quenching of initial ESIPT emission with anomalous Stokes shift. A monoconjugate based on 6,7-dihydroxy-4-methyl-2-oxo-2*H*-chromen-8-carbaldehyde is capable of selective detection of CN<sup>-</sup> anions in the presence of competing ions F<sup>-</sup>, AcO<sup>-</sup>, H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup> and HSO<sub>4</sub><sup>-</sup>. It exhibits selective sensor activity for Mg<sup>2+</sup> cations in the presence of Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Ba<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, Cd<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup> and Pb<sup>2+</sup> ions.

**Keywords:** azomethine imines, coumarins, ionochromism, naked-eye effect, fluorescence