

МОЛЕКУЛЯРНЫЕ ИОН-АКТИВНЫЕ ПЕРЕКЛЮЧАТЕЛИ ОПТИЧЕСКИХ И ФЛУОРЕСЦЕНТНЫХ СВОЙСТВ НА ОСНОВЕ РОДАМИНА 6G

© 2023 г. Е. Н. Шепеленко¹, В. А. Подшибякин², И. В. Дубоносова², О. Ю. Карлутова²,
А. Д. Дубоносов^{1,*}, В. А. Брень²

¹ *Федеральный исследовательский центр Южный научный центр Российской академии наук,
пр. Чехова 41, Ростов-на-Дону, 344006 Россия*

² *Научно-исследовательский институт физической и органической химии Южного федерального университета,
Ростов-на-Дону, 344090 Россия
e-mail: aled@ipoc.sfedu.ru

Поступило в редакцию 24 апреля 2023 г.

После доработки 18 июля 2023 г.

Принято к печати 21 июля 2023 г.

Синтезирована серия производных родамина 6G с *o*-гидроксиарилиминными заместителями. Полученные соединения в ацетонитриле способны к индуцированной катионом H⁺ трансформации спиролактамной формы в открытую форму. Процесс сопровождается образованием новых длинноволновых максимумов поглощения при 527–529 нм и полос флуоресценции в области 557–560 нм. При взаимодействии катионов Zn²⁺ с соединением, содержащим 2-гидрокси-4-диметиламинофенильный заместитель, наблюдается возникновение эмиссии при 429 нм. Тушение этой флуоресценции осуществляется селективно анионами CN[–]. Катионы меди(II) вызывают трансформацию спироструктуры родамина с 2-гидрокси-3-*трет*-бутилбензофурановой группой в открытую форму. Изомеризация сопровождается хромогенным naked-eye эффектом – изменением окраски раствора с бледно-желтой на розовую и появлением флуоресценции при 556 нм. Наблюдаемые ион-индуцированные спектральные трансформации могут быть использованы при создании оптических и флуоресцентных хемосенсоров.

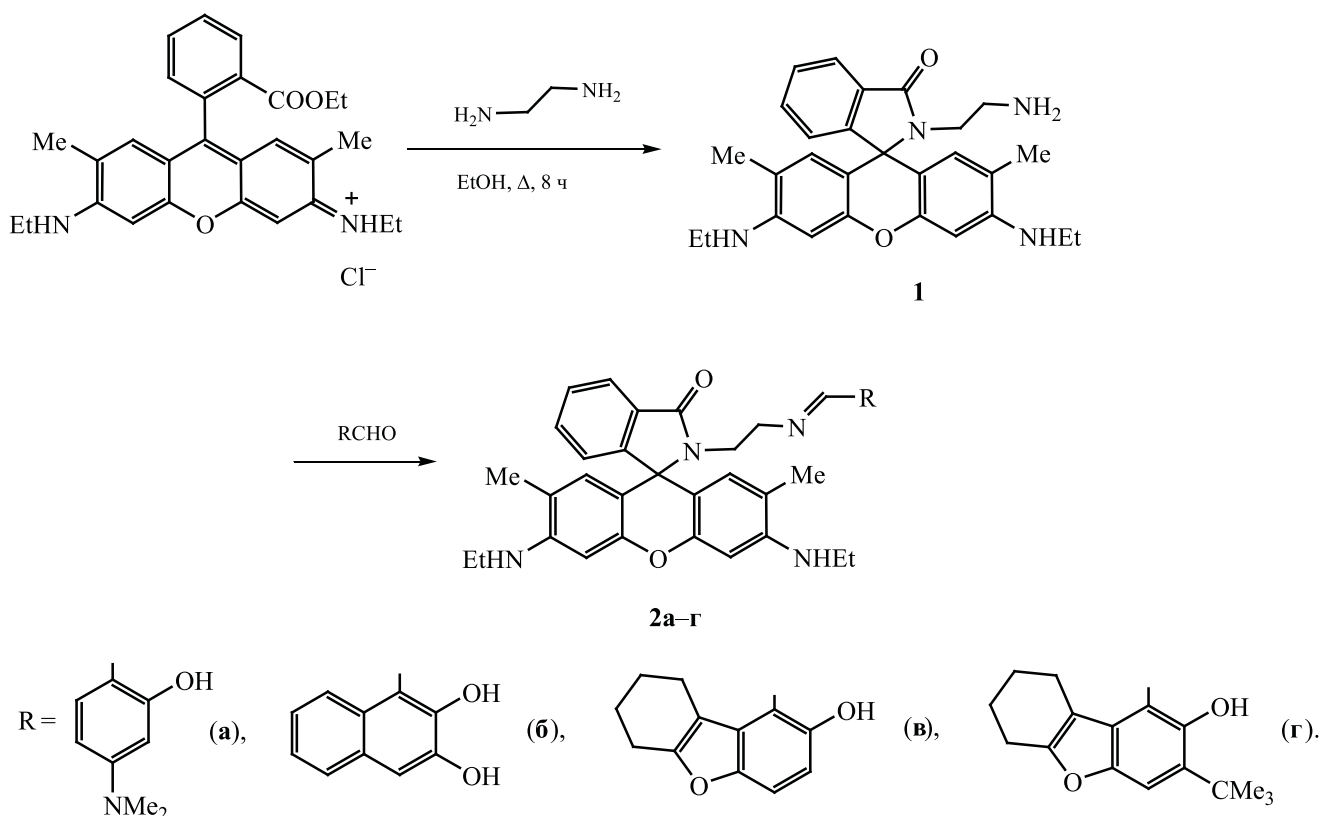
Ключевые слова: молекулярные переключатели, родамин 6G, флуоресценция, хемосенсоры, ионохромный эффект (naked-eye effect)

DOI: 10.31857/S0044460X23080073, EDN: IXJEJN

Органические молекулярные переключатели представляют собой молекулы, способные к обратимому переходу между двумя изомерными формами под влиянием внешних воздействий: электромагнитного излучения, температуры, магнитного поля, электрического тока, pH среды, ионного состава раствора [1–7]. Обе изомерные формы обладают существенно различными свойствами, поддающихся переключению (например, структурными, магнитными, оптическими, флуоресцентными), что обуславливает их широкое применение в качестве элементов устройств мо-

лекулярной электроники, оптической записи информации, фотофармакологии, биовизуализации, хемо- и биосенсорики [8–13]. Особый интерес представляют молекулярные переключатели, способные к обратной координации с катионами металлов или анионами, приводящей к значительным изменениям сдвига Стокса и интенсивности эмиссии. Такие свойства используются при дизайне флуоресцентных хемосенсорных молекул, а создание подобных молекулярных устройств остается одной из самых актуальных задач органической, физической, биологической химии и

Схема 1.



химии материалов [14–17]. Для экспресс-анализа ионного состава среды наиболее привлекательны ион-активные переключатели, способные к видимым невооруженным глазом (naked-eye effect) изменениям спектров поглощения и/или флуоресценции в растворах и на тест-полосках [18–24].

Одной из наиболее часто применяемых платформ для создания катион-активных систем является семейство родаминовых красителей, поскольку координация с катионом приводит к раскрытию спиролактамного кольца и модулированию оптических и эмиссионных свойств [25–27]. Производные родаминов В и 6G в циклической спироформе бесцветны и не флуоресцируют, однако при комплексообразовании с ионами металлов переходят в открытую форму, обладающую интенсивной окраской от розовой до красно-фиолетовой и характерной длинноволновой эмиссией в области 540–590 нм. Этот процесс обратим, а механизм переключения off-on-off [28] делает такие систе-

мы подходящими для последовательного детектирования ионов [29–32]. В качестве рецепторной группы эффективно использование арилазометиновых фрагментов, обладающих способностью к координации с различными катионами металлов и анионами [33, 34].

Ранее мы исследовали производные родамина В с различными гидроксиминными заместителями [35–37] и синтезировали ряд полифункциональных молекулярных переключателей оптических и флуоресцентных свойств. Однако для родамина 6G сведения о полифункциональных соединениях такого рода крайне ограничены [38]. С целью получения новых бифункциональных молекулярных переключателей оптических и флуоресцентных свойств, селективно реагирующих на катионы цинка(II) и цианид-анионы, а также катионы меди(II), в настоящей работе осуществлены синтез ион-активных производных родамина 6G, содержащих *o*-гидроксиминные рецепторные группы,

Таблица 1. Электронные спектры поглощения родаминов **2а–г** в ацетонитриле ($c\ 2.5 \times 10^{-5}$ моль/л)

№	$\lambda_{\max}$, нм ($\lg \epsilon$, л·моль $^{-1}$ ·см $^{-1}$)
2а	312 (4.44), 332 (4.48)
2б	306 (4.48), 363 (4.02), 400 (4.08)
2в	305 (4.46), 346 пл (3.86)
2г	307 (4.40), 352 пл (3.83)

и исследование их спектрально-люминесцентных свойств.

Соединения **2а–г** были получены конденсацией 2-(2-аминоэтил)-3',6'-бис(этиламино)-2',7'-диметилспиро[изоиндолин-1,9'-ксантен]-3-она **1** [39] с ароматическими *о*-гидроксиальдегидами (схема 1).

Строение полученных соединений подтверждено данными ИК, ЯМР ^1H и ^{13}C спектроскопии (S1–S12, см. Дополнительные материалы). Сигналы протонов гидроксильных групп соединений **2в, г**, различающихся наличием объемной *трет*-бутильной группы в положении 3 бензофурана (схема 1), находятся при 13.42 и 14.11 м. д. соответственно. Различие в химических сдвигах связано с ослаблением внутримолекулярной водородной связи в случае соединения **2г** из-за стерического эффекта *трет*-бутильной группы в *орто*-положении к ОН-группе, а также уменьшением магнитного экранирования протона гидроксильной группы [40]. Об этом также свидетельствует значительная

разница в точках плавления 265–266°C (**2в**) и 180–182°C (**2г**) и в положении сигнала гидроксильной группы в ИК спектрах 3437 (**2в**) и 3431 см $^{-1}$ (**2г**).

Растворы родаминов **2а, в, г** в ацетонитриле характеризуются поглощением в области 332–352 нм, а производное нафталъдегида **2б** имеет более длинноволновый максимум абсорбции при 400 нм (табл. 1). Коротковолновые полосы поглощения при 305–312 нм относятся к π – π^* -переходам в родаминовом фрагменте, находящемся в спироформе [41]. Длинноволновые максимумы соответствуют π – π^* -переходам в арилазотетининовых заместителях [42].

Спектральные данные всех полученных соединений соответствуют циклической спиролактамной форме, что дополнительно подтверждается отсутствием характерной эмиссии в области >520 нм [25–27]. Принципиальная способность родаминов **2а–г** к изомеризации в открытую форму была проверена в присутствии органических кислот с различным значением pK_a . Уксусная и трихлоруксусная кислоты слабо влияют на спектральные характеристики, однако добавление трифторуксусной кислоты к бесцветным (**2а, в**) или светло-желтым (**2б, г**) растворам родаминов в ацетонитриле приводит к появлению розового окрашивания, обусловленного возникновением новых полос поглощения в области 527–529 нм. Одновременно наблюдается появление флуоресценции при 557–560 нм (рис. 1, на примере соеди-

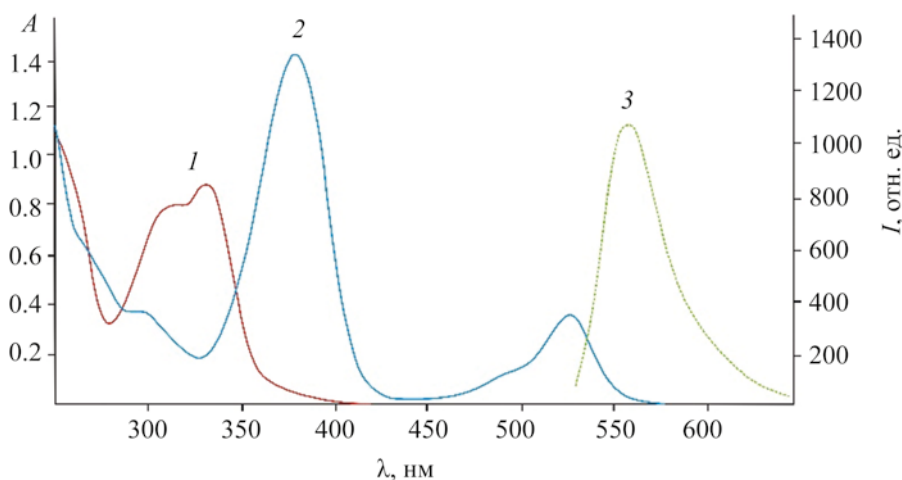
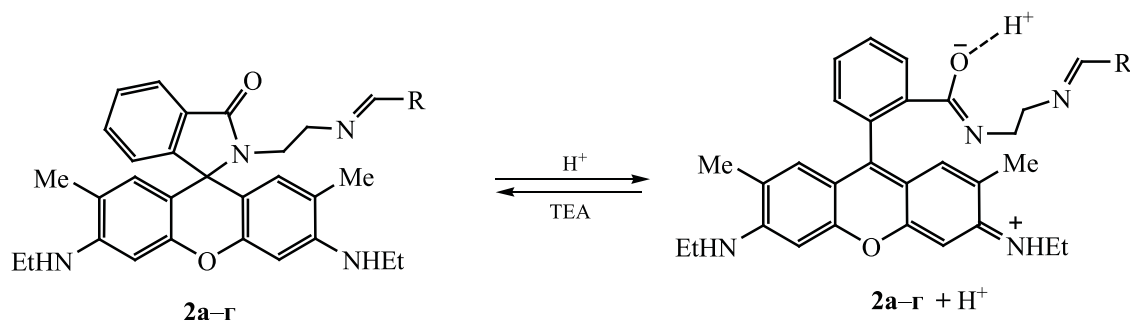


Рис. 1. Спектр поглощения родамина **2а** в ацетонитриле (1), спектры поглощения (2) и флуоресценции (3) после прибавления CF_3COOH ($c_{2a}\ 2.5 \times 10^{-5}$ моль/л, $c_{\text{CF}_3\text{COOH}}\ 5.0 \times 10^{-5}$ моль/л, $\lambda_{\text{возб}}\ 555$ нм).

Схема 2.



нения **2a**). Спектры возбуждения флуоресценции хорошо совпадают с индуцированными спектрами поглощения. Согласно данным [25, 27, 43], эти спектральные трансформации соответствуют индуцированной катионом H^+ изомеризации спироформы родамина в открытую форму (схема 2).

Ион-индуцированные изменения спектров поглощения и эмиссии родаминов **2a–г** в присутствии ряда катионов металлов (Na^+ , Ba^{2+} , Zn^{2+} , Hg^{2+} , Cu^{2+} , Cd^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+}) или анионов (F^- , Cl^- , Br^- , I^- , CN^-) изучались в растворах в ацетонитриле. Все полученные родамины оказались индифферентны к добавлению анионов. Соединение **2a**

образует комплексы с катионами Zn^{2+} и Hg^{2+} , что приводит к батохромному смещению длинноволнового максимума поглощения в область 380 и 365 нм соответственно (рис. 2), тогда как остальные катионы не влияют сколько-либо заметно на спектрально-люминесцентные характеристики (рис. S13, см. Дополнительные материалы). Раствор окрашивается в желтый цвет, однако такие небольшие сдвиги полос соответствуют сохранению спироформы комплекса [25, 27] (схема 3).

Спектральные изменения при добавлении катионов Zn^{2+} были обнаружены также для родамина **2б** (рис. S14, S15, см. Дополнительные материалы). Взаимодействие соединения с 2,3-дигидроксинафталиновым рецептором (**2б**) с перхлоратом цинка(II) приводит к гипсохромному смещению длинноволновой полосы поглощения 400 до 362 нм (рис. S14, см. Дополнительные материалы), желтый цвет раствора при этом становится менее интенсивным. Одновременно возникает малоинтенсивная флуоресценция комплекса **2б**· Zn^{2+} с максимумом 441 нм (рис. S14, см. Дополнительные материалы).

Координация с катионом ртути(II) не вызывает каких-либо изменений эмиссионной способности лиганда **2a**, тогда как комплекс с ионом цинка флуоресцирует в области 429 нм (рис. 2). На рис. 3 приведен график Джоба, показывающий, что образующийся комплекс **2a** и Zn^{2+} имеет состав 1:1.

Полученный *in situ* комплекс **2a**· Zn^{2+} , характеризующийся наиболее контрастными спектрально-люминесцентными изменениями, был исследован на возможность последующего детек-

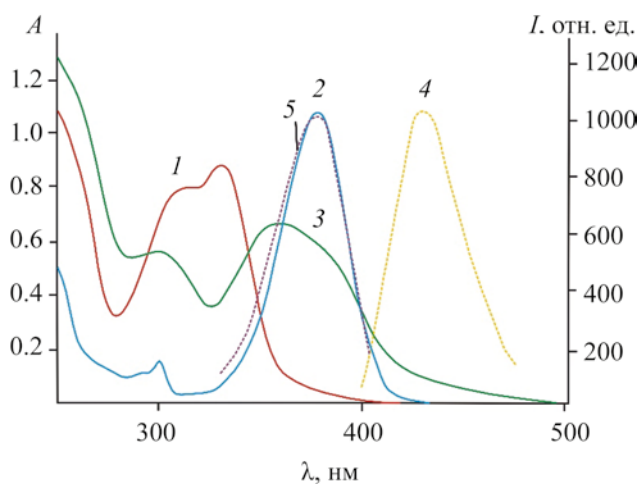
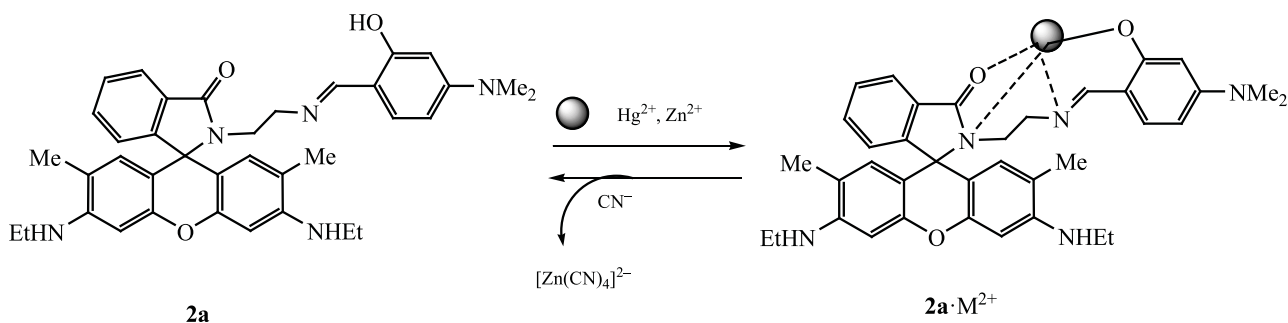


Рис. 2. Спектры поглощения родамина **2a** в ацетонитриле до (1) и после прибавления катионов Zn^{2+} (2) и Hg^{2+} (3); спектры флуоресценции (4) и возбуждения флуоресценции (5) в присутствии Zn^{2+} ($c_{2a} 2.5 \times 10^{-5}$ моль/л, $c_{\text{кат}} 5.0 \times 10^{-5}$ моль/л, $\lambda_{\text{возб}} 350$ нм, $\lambda_{\text{люм}} 429$ нм).

Схема 3.



тирования анионов (F^- , Cl^- , Br^- , I^- , CN^-) [44, 45]. Для него было обнаружено селективное взаимодействие с цианид-анионами, приводящее к полному тушению эмиссии 429 нм и полному восстановлению спектра поглощения родамина **2a** (схема 3). Процесс может быть произведен многократно, что позволяет осуществлять модулирование флуоресцентных свойств при последовательном добавлении ионов Zn^{2+} и CN^- к ацетонитрильному раствору соединения **2a**.

Растворы родамина **2в** в ацетонитриле исключительно слабо реагируют на добавление перхлоратов различных металлов (рис. S16, см.

Дополнительные материалы). Однако родамин **2г** взаимодействует с катионами Cu^{2+} (рис. 4) с появлением характерного розового окрашивания, максимума поглощения при 528 нм и флуоресценции в районе 556 нм (рис. 4). Остальные катионы не оказывают заметного влияния на спектрально-люминесцентные характеристики соединения **2г** (рис. S17, см. Дополнительные материалы). Спектр возбуждения флуоресценции хорошо совпадает со спектрами поглощения образующегося комплекса. Такие спектрально-люминесцентные трансформации обусловлены индуцированной катионом Cu^{2+} изомеризации спиролактамной формы родамина **2г** в открытую форму [25, 27, 42] (схема 4). Малая интенсивность эмиссии комплекса с медью(II) связана с парамагнитными свойствами иона Cu^{2+} [25].

Таким образом, синтезирована серия производных родамина с *o*-гидроксиарилиминными рецепторными группами. Все полученные соединения в ацетонитриле способны к индуцированной катионом H^+ изомеризации спиролактамной формы в открытую форму. Процесс сопровождается образованием новых длинноволновых максимумов поглощения при 527–529 нм и полос флуоресценции в области 557–560 нм. Обратная изомеризация происходит под действием триэтиламина. Соединение, содержащее 2-гидрокси-4-диметиламинофенильный заместитель, в присутствии катионов Zn^{2+} способно к off-on включению эмиссии при 429 нм. Тушение флуоресценции (on-off процесс) осуществляется селективно анионом CN^- . Родамин с 2-гидрокси-3-*трет*-бутилбензофурановой группой демонстрирует индуцированную ка-

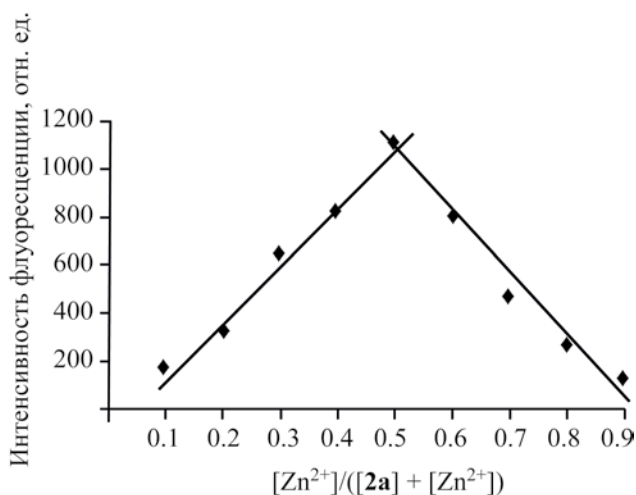
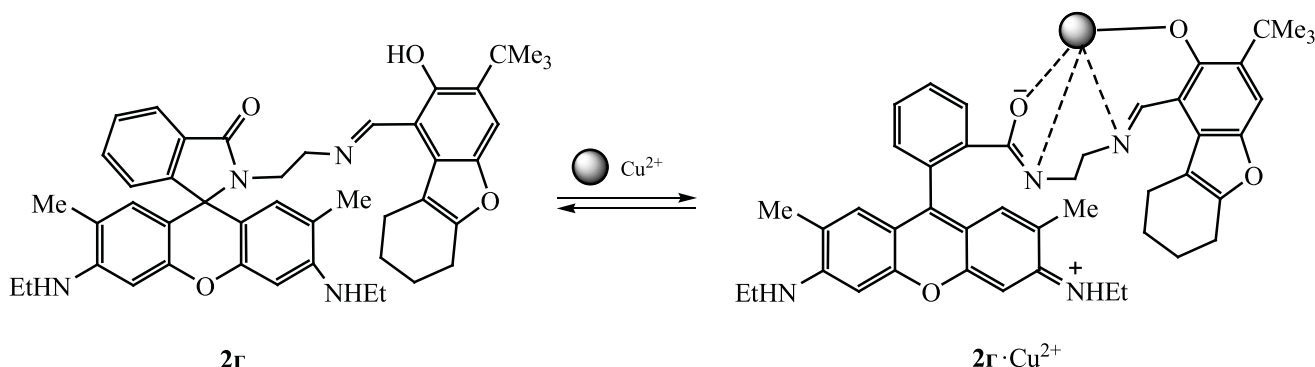


Рис. 3. График Джоба на длине волны флуоресценции 429 нм, отражающий взаимодействие соединения **2a** и Zn^{2+} в ацетонитриле. Суммарная концентрация $[\text{2a}] + [\text{Zn}^{2+}]$ составляет 5.0×10^{-5} моль/л.

Схема 4.



тионами меди(II) трансформацию спироструктуры в открытую форму. Изомеризация происходит с проявлением хромогенного naked-eye эффекта, изменением окраски раствора с бледно-желтой на розовую и появлением флуоресценции при 556 нм. Наблюдаемые ион-индуцированные спектральные трансформации могут быть использованы при создании оптических и флуоресцентных хемосенсоров.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры ЯМР 1H регистрировали на спектрометре Bruker Avance Neo 300 (300 МГц для 1H и 75 МГц для ^{13}C) в $CDCl_3$. В качестве внутреннего стандарта использовали остаточные сигналы протонов дейтерорастворителя. Колебательные спектры записывали на приборе FT/IR-6800 (JASCO).

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 натрия, бария, кадмия, ртути(II), меди(II), цинка, никеля(II), кобальта(II) (Aldrich) и тетра-*n*-бутиламмониевые соли (TBAX, X = F, Cl, Br, I, CN) (Aldrich). Спектрально-флуоресцентные исследования проводили в растворе в ацетонитриле в кварцевой кювете с длиной оптического пути l 1.0 см объемом V 2 мл. Для спектрально-люминесцентных измерений использовали растворы родаминов в ацетонитриле (c 5.0×10^{-5} моль/л) и растворы перхлораты металлов в ацетонитриле (c 1.0×10^{-4} моль/л). Непосредственно в

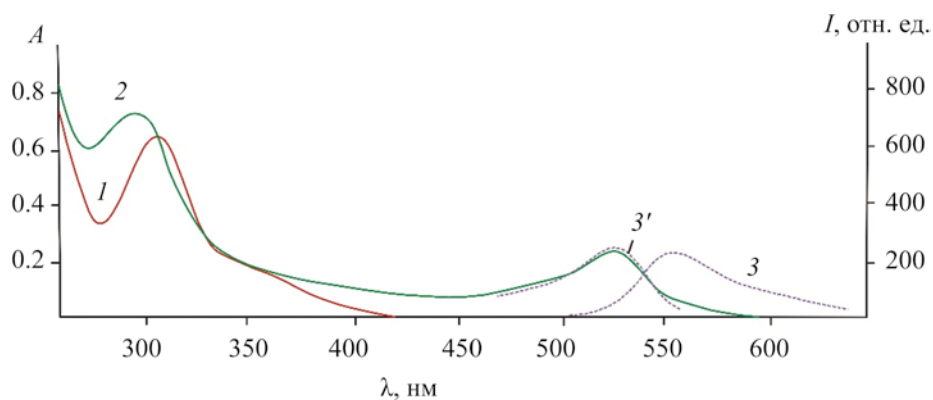


Рис. 4. Спектры поглощения родамина **2g** в ацетонитриле до (**1**) и после прибавления катионов Cu^{2+} (**2**); спектры флуоресценции и возбуждения флуоресценции в присутствии ионов Cu^{2+} (**3**) ($\lambda_{\text{возб}}$ 528 нм), (**3'**, $\lambda_{\text{люм}}$ 556 нм), (c_{2g} 2.5×10^{-5} моль/л, $c_{\text{кат}}$ 5.0×10^{-5} моль/л).

кювете смешивали 1 мл раствора родамина и 1 мл раствора перхлората и тщательно перемешивали. Таким образом, рабочая концентрация растворов родаминов составляла 2.5×10^{-5} моль/л, а концентрация катионов 5.0×10^{-5} моль/л. Температуры плавления измеряли на приборе Фишера–Джонса Fisher Scientific. Элементный анализ выполняли классическим методом [46].

2-(2-Аминоэтил)-3',6'-бис(этиламино)-2',7'-диметилспиро[изоиндолин-1,9'-ксантен]-3-он **1** получали по методике [39].

Родамины 2а–г. Смесь амина **1** (1 ммоль) и соответствующего ароматического альдегида (1 ммоль) нагревали до полного растворения в 15 мл этанола и оставляли на 18 ч. Полученный осадок отфильтровывали и перекристаллизовывали из этанола.

3',6'-Бис(диэтиламино)-2-(2-{[4-(диметиламино)-2-гидроксibenзилиден]амино}этил)-2',7'-диметилспиро[изоиндолин-1,9'-ксантен]-3-он (2а). Выход 0.46 г (77%), желтый порошок, т. пл. 220–221°C (C_2H_5OH). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1614 (C=C), 1694 (C=O), 3430 (OH). Спектр ЯМР 1H ($CDCl_3$), δ , м. д.: 1.34 т (6H, Me, J 7.2 Гц), 1.89 с (6H, Me), 2.98 с (6H, Me), 3.20–3.27 м (6H, CH_2), 3.37–3.42 м (2H, CH_2), 3.50 уш. с (2H, NH), 6.08–6.17 м (2H_{Ar}), 6.25 с (2H_{Ar}), 6.39 с (2H_{Ar}), 6.92 д (1H_{Ar}, J 8.7 Гц), 7.05–7.08 м (1H_{Ar}), 7.43–7.49 м (2H_{Ar}), 7.80 с (CHN), 7.94–7.97 м (1H_{Ar}), 13.34 уш. с (OH). Спектр ЯМР ^{13}C ($CDCl_3$), δ_C , м. д.: 14.8, 16.7, 38.4, 40.1, 41.2, 55.1, 65.0, 96.6, 99.1, 103.2, 106.0, 109.0, 118.0, 122.9, 123.8, 128.0, 128.5, 131.1, 132.5, 147.5, 151.7, 153.7, 164.1, 165.6, 168.3. Найдено, %: C 77.00; H 6.65; N 8.81. $C_{41}H_{42}N_4O_3$. Вычислено, %: C 77.09; H 6.63; N 8.77.

3',6'-Бис(этиламино)-2-(2-{[2,3-дигидрокси-нафталин-1-ил]метилен]амино}этил)-2',7'-диметилспиро[изоиндолин-1,9'-ксантен]-3-он (2б). Выход 0.41 г (66%), желтый порошок, т. пл. 229–230°C (C_2H_5OH). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1621 (C=C), 1675 (C=O), 3426 (OH). Спектр ЯМР 1H ($CDCl_3$), δ , м. д.: 1.33 т (6H, Me, J 7.2 Гц), 1.80 с (6H, Me), 3.13–3.24 м (4H, CH_2), 3.47 с (4H, CH_2), 3.51 уш. с (2H, NH), 6.21 с (2H_{Ar}), 6.38 с (2H_{Ar}), 7.05–7.11 м (2H_{Ar}), 7.16–7.21 м (1H_{Ar}), 7.25–7.27 м (1H_{Ar}), 7.43–7.54 м (3H_{Ar}), 7.62 д (CHN, J 8.1 Гц), 7.97–8.02 м (1H_{Ar}), 8.24 д (1H_{Ar}, J 7.2 Гц),

12.64 уш. с (2H, OH). Спектр ЯМР ^{13}C ($CDCl_3$), δ_C , м. д.: 14.7, 16.6, 38.3, 40.6, 48.1, 65.3, 96.5, 104.3, 105.5, 112.2, 117.3, 118.3, 123.0, 123.1, 124.0, 125.1, 126.3, 127.5, 128.2, 128.3, 129.0, 130.9, 132.9, 147.7, 148.4, 151.8, 153.4, 157.3, 168.8, 173.2. Найдено, %: C 74.68; H 6.12; N 8.97. $C_{39}H_{38}N_4O_4$. Вычислено, %: C 74.74; H 6.11; N 8.94.

3',6'-Бис(этиламино)-2-(2-{[(2-гидрокси-6,7,8,9-тетрагидродибензо[*b,d*]фуран-1-ил)метилен]амино}этил)-2',7'-диметилспиро[изоиндолин-1,9'-ксантен]-3-он (2в). Выход 0.52 г (79%), желтый порошок, т. пл. 265–266°C (C_2H_5OH). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1617 (C=C), 1687 (C=O), 3437 (OH). Спектр ЯМР 1H ($CDCl_3$), δ , м. д.: 1.33 т (6H, Me, J 7.2 Гц), 1.84–1.91 м (10H, 2Me + 2 CH_2), 2.71–2.74 м (4H, CH_2), 3.20–3.22 м (4H, CH_2), 3.43 с (6H, 2 CH_2 + 2NH), 6.24 с (2H_{Ar}), 6.37 с (2H_{Ar}), 6.71–6.78 м (1H_{Ar}), 7.06–7.09 м (1H_{Ar}), 7.26–7.27 м (1H_{Ar}), 7.44–7.49 м (2H_{Ar}), 7.96–7.98 м (CHN), 8.58 с (1H_{Ar}), 13.42 с (OH). Спектр ЯМР ^{13}C ($CDCl_3$), δ_C , м. д.: 14.8, 16.6, 22.4, 23.0, 23.7, 23.8, 38.3, 41.3, 56.9, 65.1, 96.6, 105.9, 110.6, 112.2, 112.4, 112.5, 114.7, 118.0, 122.8, 123.9, 127.7, 128.1, 128.5, 131.1, 132.6, 147.4, 147.5, 151.8, 153.7, 156.0, 158.8, 162.6, 168.4. Найдено, %: C 75.18; H 6.48; N 8.58. $C_{41}H_{42}N_4O_4$. Вычислено, %: C 75.21; H 6.47; N 8.56.

2-(2-{[(3-трет-Бутил-2-гидрокси-6,7,8,9-тетрагидродибензо[*b,d*]фуран-1-ил)метилен]амино}этил)-3',6'-бис(этиламино)-2',7'-диметилспиро[изоиндолин-1,9'-ксантен]-3-он (2г). Выход 0.64 г (90%), желтый порошок, т. пл. 180–182°C (C_2H_5OH). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1618 (C=C), 1672 (C=O), 3431 (OH). Спектр ЯМР 1H ($CDCl_3$), δ , м. д.: 1.34 т (6H, Me, J 7.2 Гц), 1.44–1.47 м (10H, 2Me + 2 CH_2), 1.88 с (9H, Me), 2.71–2.74 м (4H, CH_2), 3.20–3.25 м (4H, CH_2), 3.37–3.48 м (6H, 2 CH_2 + 2NH), 6.26 с (2H_{Ar}), 6.37 с (2H_{Ar}), 7.07–7.09 м (1H_{Ar}), 7.37 с (1H_{Ar}), 7.44–7.52 м (2H_{Ar}), 7.96–7.98 м (CHN), 8.62 м (1H_{Ar}), 14.10 с (OH). Спектр ЯМР ^{13}C ($CDCl_3$), δ_C , м. д.: 14.8, 16.7, 22.5, 23.1, 23.7, 23.8, 29.5, 35.0, 38.3, 41.2, 56.6, 65.1, 96.6, 105.8, 110.4, 111.9, 112.6, 118.0, 122.8, 123.9, 125.5, 128.1, 128.4, 131.0, 132.6, 133.3, 147.1, 147.5, 151.8, 153.8, 155.0, 158.8, 163.3, 168.3. Найдено, %: C 76.01; H 7.08; N 7.89. $C_{45}H_{50}N_4O_4$. Вычислено, %: C 76.03; H 7.09; N 7.88.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Шепеленко Евгений Николаевич, ORCID:
<https://orcid.org/0000-0002-8764-9560>

Подшибякин Виталий Алексеевич, ORCID:
<https://orcid.org/0000-0003-4755-9218>

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>

БЛАГОДАРНОСТЬ

Авторы выражают благодарность сотрудникам Центра «Нанотехнологии» Южно-Российского государственного политехнического университета (НПИ) им. М.И. Платова за проведение ЯМР-экспериментов.

ФИНАНСОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания в сфере научной деятельности (№ FENW-2023-2020), а также в рамках реализации государственного задания Южного научного центра РАН (№ 122020100282-6, Е.Н. Шепеленко и А.Д. Дубоносов).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

ДОПОЛНИТЕЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Дополнительные материалы для этой статьи доступны по doi 10.31857/S0044460X23080073 для авторизованных пользователей.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Molecular Photoswitches: Chemistry, Properties, and Applications / Ed. Z.L. Pianowski. Weinheim: Wiley-VCH, 2022.
2. Molecular Switches / Eds B.L. Feringa, W.R. Browne. Weinheim: Wiley, 2011.
3. Magri D.C. // Coord. Chem. Rev. 2021. Vol. 426. Article 213598. doi 10.1016/j.ccr.2020.213598
4. Pianowski Z.L. // Chem. Eur. J. 2019. Vol. 25. P. 25128. doi 10.1002/chem.201805814
5. Knipe P.C., Thompson S., Hamilton A.D. // Chem. Sci. 2015. Vol. 6. P. 1630. doi 10.1039/c4sc03525a
6. Qu D., Wang Q., Zhang Q., Ma X., Tian H. // Chem. Rev. 2015. Vol. 115. P. 7543. doi 10.1021/cr5006342
7. Bianchi A., Delgado-Pinar E., García-España E., Giorgi C., Pina F. // Coord. Chem. Rev. 2014. Vol. 260. P. 156. doi 10.1016/j.ccr.2013.09.023
8. Fitzmaurice O., Bartkowski M., Giordani S. // Front. Chem. 2022. Vol. 10. Article 859450. doi 10.3389/fchem.2022.859450
9. Volaric J., Szymanski W., Simeth N.A., Feringa B.L. // Chem. Soc. Rev. 2021. Vol. 50. P. 12377. doi 10.1039/d0cs00547a
10. Li M., Zhao J., Chu H., Mi Y., Zhou Z., Di Z., Zhao M., Li L. // Adv. Mater. 2019. Vol. 31. Article 1804745. doi 10.1002/adma.201804745
11. Andréasson J., Pischel U. // Coord. Chem. Rev. 2021. Vol. 429. Article 213695. doi 10.1016/j.ccr.2020.213695
12. Welleman I.M., Hoorens M.W.H., Feringa B.L., Hendrikus H. Boersma H.H., Szymański W. // Chem. Sci. 2020. Vol. 11. P. 11672. doi 10.1039/D0SC04187D
13. Wang G., Zhang J. // J. Photochem. Photobiol. (C). 2012. Vol. 13. P. 299. doi 10.1016/j.jphotochemrev.2012.06.002
14. Krämer J., Kang R., Grimm L.M., De Cola L., Picchetti P., Biedermann F. // Chem. Rev. 2022. Vol. 122. P. 3459. doi 10.1021/acs.chemrev.1c00746
15. Khan S., Chen X., Almahri A., Allehyani E.S., Alhumaydhi F.A., Ibrahim M.M., Ali S. // J. Environ. Chem. Eng. 2021. Vol. 9. Article 106381. doi 10.1016/j.jece.2021.106381
16. Patil N.S., Dhake R.B., Ahamed M.I., Fegade U. // J. Fluoresc. 2020. Vol. 30. P. 1295. doi 10.1007/s10895-020-02554-7
17. Upadhyay S., Singh A., Sinha R., Omer S., Negi K. // J. Mol. Struct. 2019. Vol. 1193. P. 89. doi 10.1016/j.molstruc.2019.05.007
18. Wan H., Xu Q., Gu P., Li H., Chen D., Li N., He J., Lu J. // J. Hazard. Mater. 2021. Vol. 403. Article 123656.
19. Wu D., Sedgwick A.C., Gunnlaugsson T., Akkaya E.U., Yoon J., James T.D. // Chem. Soc. Rev. 2017. Vol. 46. P. 7105. doi 10.1039/C7CS00240H
20. Lee M.H., Kim J.S., Sessler J.L. // Chem. Soc. Rev. 2015. Vol. 44. P. 4185. doi 10.1039/C4CS00280F
21. Kaur B., Kaur N., Kumar S. // Coord. Chem. Rev. 2018. Vol. 358. P. 13. doi 10.1016/j.ccr.2017.12.002
22. Saleem M., Lee K.H. // RSC Adv. 2015. Vol. 5. P. 72150. doi 10.1039/C5RA11388A

23. Wu J., Kwon B., Liu W., Anslyn E.V., Wang P., Kim J.S. // *Chem. Rev.* 2015. Vol. 115. P. 7893. doi 10.1021/cr500553d
24. Nikolaeva O.G., Shepelenko E.N., Tikhomirova K.S., Revinskii Yu.V., Dubonosov A.D., Bren V.A., Minkin V.I. // *Mendeleev Commun.* 2016. Vol. 26. P. 402. doi 10.1016/j.mencom.2016.09.012
25. Wang Y., Wang X., Ma W., Lu R., Zhou W., Gao H. // *Chemosensors.* 2022. Vol. 10. Article 399. doi 10.3390/chemosensors10100399
26. Chi W., Qi Q., Lee R., Xu Z., Liu X. // *J. Phys. Chem. (C).* 2020. Vol. 124. P. 3793. doi 10.1021/acs.jpcc.9b11673
27. Chen X., Pradhan T., Wang F., Kim J.S., Yoon J. // *Chem. Rev.* 2012. Vol. 112. P. 1910. doi 10.1021/cr200201z
28. Kaur R., Saini S., Kaur N., Singh N., Jang D.O. // *Spectrochim. Acta (A).* 2020. Vol. 225. Article 117523. doi 10.1016/j.saa.2019.117523
29. Oliveira E., Bertolo E., Nunez C., Pilla V., Santos H.M., Fernandez-Lodeiro J., Fernandez-Lodeiro A., Djafari J., Capelo J.L., Lodeiro C. // *ChemistryOpen.* 2018. Vol. 7. P. 9. doi 10.1002/open.201700135
30. Mondal S., Bandyopadhyay C., Ghosh K. // *Supramol. Chem.* 2019. Vol. 31. P. 1. doi 10.1080/10610278.2018.1522444
31. Hu J., Long C., Fu Q., Ni P., Yin Z. // *J. Photochem. Photobiol. (A).* 2019. Vol. 379. P. 105. doi 10.1016/j.jphotochem.2019.04.031
32. Dong M., Ma T.H., Zhang A.J., Dong Y.M., Wang Y.W., Peng Y. // *Dyes Pigm.* 2010. Vol. 87 P. 164. doi 10.1016/j.dyepig.2010.03.015
33. Khan S., Chen X., Almahri A., Allehyani E.S., Alhumaydhi F.A., Ibrahim M.M., Ali S. // *J. Environ. Chem. Eng.* 2021. Vol. 9. Article 106381. doi 10.1016/j.jece.2021.106381
34. Gopalakrishnan K., Angamaly S.A., Pradeep S.D., Madhusoodhanan D.T., Manoharan D.K., Mohanan P.V. // *J. Fluoresc.* 2022. Vol. 32. P. 189. doi 10.1007/s10895-021-02839-5
35. Podshibyakin V.A., Shepelenko E.N., Karlutova O.Y., Dubonosova I.V., Borodkin G.S., Popova O.S., Zaichenko S.B., Dubonosov A.D., Bren V.A., Minkin V.I. // *Tetrahedron.* 2022. Vol. 110. Article 132710. doi 10.1016/j.tet.2022.132710
36. Shepelenko E.N., Podshibyakin V.A., Dubonosova I.V., Karlutova O.Yu., Dubonosov A.D., Bren V.A., Minkin V.I. // *Russ. J. Gen. Chem.* 2022. Vol. 92. P. 2436. doi 10.1134/S10703632221100349
37. Попов Л.Д., Шепеленко Е.Н., Подшибякин В.А., Валова Т.М., Венидиктова О.В., Айт А.О., Дубоносов А.Д. // *ЖОХ.* 2023. Т. 93. С. 417; Popov L.D., Shepelenko E.N., Podshibyakin V.A., Valova T.M., Venidiktova O.V., Ayt A.O., Dubonosov A.D. // *Russ. J. Gen. Chem.* 2023. Vol. 93. P. 535. doi 10.1134/S107036322303009X
38. Roy A., Shee U., Mukherjee A., Mandal S.K., Roy P. // *ACS Omega.* 2019. Vol. 4. P. 6864. doi 10.1021/acsomega.9b00475
39. Wu J., Hwang I., Kim K.S., Kim J.S. // *Org. Lett.* 2007. Vol. 9. P. 907. doi 10.1021/ol070109c
40. Ершов В.В., Никифоров Г.А., Володькин А.А. Пространственно-затрудненные фенолы. М.: Химия, 1972.
41. Xu Z., Mao X., Wang Y., Wu W., Mao P., Zhao X., Fan Y., Li H. // *RSC Adv.* 2017. Vol. 7. P. 42312. doi 10.1039/c7ra05424f
42. Wang Y., Chang H., Wu W., Peng W., Yan Y., He C., Chen T., Zhao X., Xu Z. // *Sensors and Actuators (B).* 2016. Vol. 228. P. 395. doi 10.1016/j.snb.2016.01.052
43. Said A.I., Staneva D., Angelova S., Grabchev I. // *J. Photochem. Photobiol. (A).* 2022. Vol. 433. Article 114218. doi 10.1016/j.jphotochem.2022.114218
44. Suganya S., Naha S., Velmathi S. // *ChemistrySelect.* 2018. Vol. 3. P. 723. doi 10.1002/slct.201801222
45. Mukherjee S., Talukder S. // *J. Fluoresc.* 2017. Vol. 27. P. 1567. doi 10.1007/s10895-016-1974-1
46. Гельман Н.Э., Терентьева Е.А., Шанина Т.М., Купаренко Л.М., Резл В. Методы количественного органического элементного микроанализа. М.: Химия, 1987.

Rhodamine 6G Based Molecular Ion-Active Switches of Optical and Fluorescent Properties

E. N. Shepelenko^a, V. A. Podshibyakin^b, I. V. Dubonosova^b, O. Yu. Karlutova^b,
A. D. Dubonosov^{a,*}, and V. A. Bren^b

^a Federal Research Centre the Southern Scientific Centre of the Russian Academy of Sciences,
Rostov-on-Don, 344006 Russia

^b Institute of Physical and Organic Chemistry, Southern Federal University, Rostov-on-Don, 344090 Russia
*e-mail: aled@ipoc.sfedu.ru

Received April 24, 2023; revised July 18, 2023; accepted July 21, 2023

A series of rhodamine 6G derivatives with *o*-hydroxyarylime substituents was synthesized. The obtained compounds in acetonitrile are capable of H⁺ induced transformation of the spirolactam form into open form. The process is accompanied by the formation of new long-wave absorption maxima at 527–529 nm and fluorescence bands at 557–560 nm. The compound containing 2-hydroxy-4-dimethylaminophenyl substituent in the presence of Zn²⁺ cations displays switching of emission at 429 nm. This fluorescence is quenched selectively by the CN[–] anion. Copper(II) cations cause the transformation of the spirostructure of rhodamine with a 2-hydroxy-3-*tert*-butylbenzofuran group into an open form. Isomerization occurs with a chromogenic naked-eye effect – a change in the color of the solution from pale yellow to pink and the appearance of fluorescence at 556 nm. The observed ion-induced spectral transformations can be used in design of optical and fluorescent chemosensors.

Keywords: molecular switches, rhodamine 6G, fluorescence, chemosensors, ionochromic effect (naked-eye effect)