

СИНТЕЗ, СПЕКТРАЛЬНО-ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ И ИОНОХРОМНЫЕ СВОЙСТВА РОДАМИНА В, СОДЕРЖАЩЕГО ТЕРМИНАЛЬНЫЙ (4-ГИДРОКСИБЕНЗИЛ)-ТРИФЕНИЛФОСФОНИЙХЛОРИДНЫЙ ЗАМЕСТИТЕЛЬ

© 2023 г. Л. Д. Попов¹, Е. Н. Шепеленко², В. А. Подшибякин³, Т. М. Валова⁴,
О. В. Венидиктова⁴, А. О. Айт⁴, А. Д. Дубоносов^{2,*}

¹ Южный федеральный университет, Ростов-на-Дону, 344090 Россия

² Федеральный исследовательский центр Южный научный центр Российской академии наук,
пр. Чехова 41, Ростов-на-Дону, 344006 Россия

³ Научно-исследовательский институт физической и органической химии Южного федерального университета,
Ростов-на-Дону, 344090 Россия

⁴ Федеральный научно-исследовательский центр «Кристаллография и фотоника» Российской академии наук,
Москва, 119333 Россия

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

Поступило в редакцию 3 ноября 2022 г.

После доработки 21 декабря 2022 г.

Принято к печати 30 декабря 2022 г.

Синтезировано производное родамина В, содержащее терминальный (4-гидроксibenзил)трифенилфосфонийхлоридный заместитель. Его строение установлено при помощи ИК, ЯМР ¹H и ¹³C спектроскопии. Изучены спектрально-люминесцентные свойства и комплексообразование полученного соединения в растворах с катионами Co²⁺, Cu²⁺, Ni²⁺ и Zn²⁺. Эти ионы вызывают контрастный иохромный naked-eye эффект с изменением бесцветной окраски раствора на красно-малиновую, связанной с изомеризацией спиролактamной формы родамина в открытую форму. Процесс сопровождается появлением флуоресценции в области 560–600 нм. Особо интенсивной эмиссией характеризуется комплекс с катионом цинка(II), что придает полученному родмину свойства высокочувствительного и эффективного хемосенсора на ионы Zn²⁺.

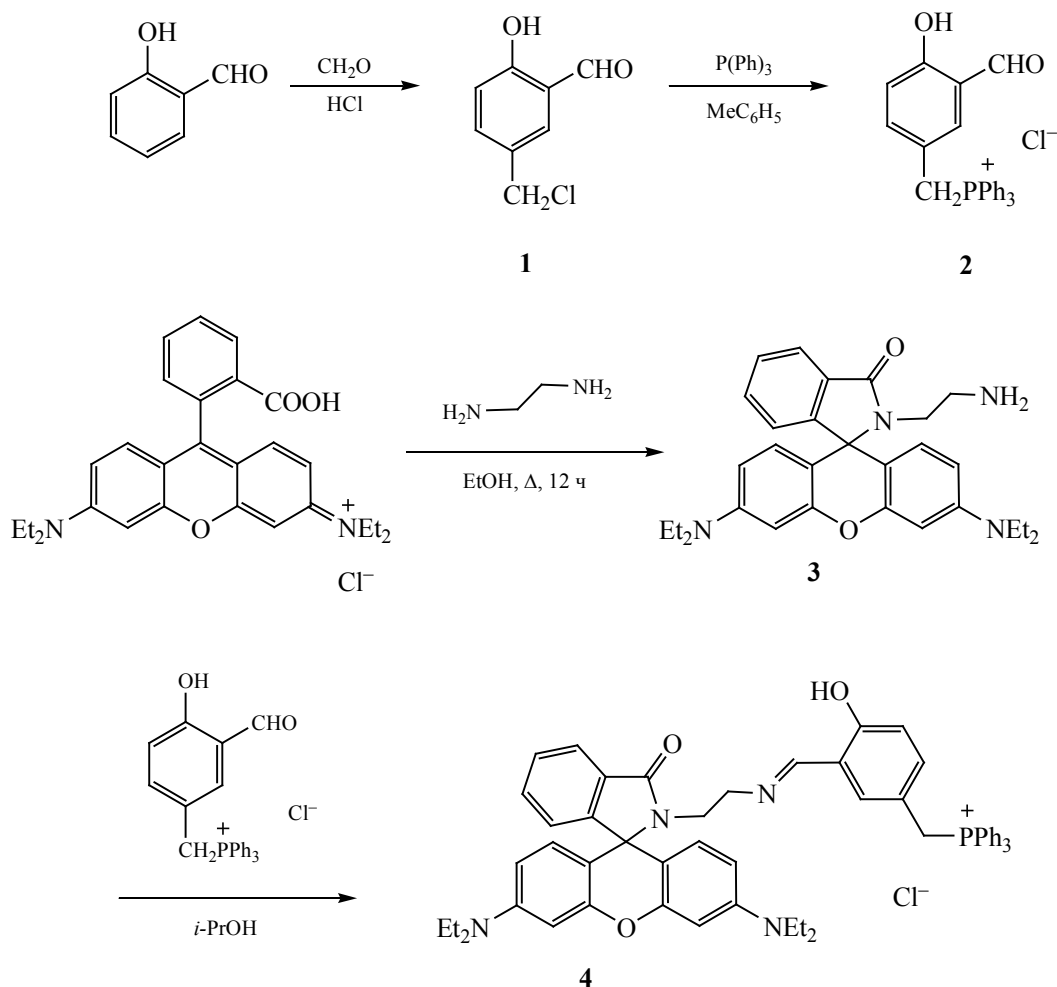
Ключевые слова: родамин, производные родамина В, иохромный эффект (naked-eye эффект), органические хемосенсоры

DOI: 10.31857/S0044460X23030095, **EDN:** OSQXWJ

Создание органических хемосенсоров для детектирования неорганических катионов или анионов составляет активно развивающееся направление органической, биологической и аналитической химии [1–5]. Органический хемосенсор представляет собой молекулярную систему, которая способна к селективному взаимодействию

между рецепторной частью сенсора и аналитом и преобразованию этого процесса в соответствующие оптические или электрохимические сигналы. Особенно привлекательны оптические методы определения ионов (абсорбция, флуоресценция), поскольку зачастую процесс детектирования может быть различим невооруженным глазом

Схема 1.



[6–11]. Современные хромогенные и флуорогенные сенсоры обладают высокой селективностью и чувствительностью [12–24]. В качестве основы для получения ионохромных и флуоресцентных сенсоров такого типа часто используются производные дибензопирана (родамины В и 6G, флуоресцеин) [25–28]. Их спиролактамные изомерные формы как правило слабо окрашены и не флуоресцируют. В присутствии катионов металлов может происходить раскрытие спирокольца, приводящее к окрашиванию вследствие формирования новых максимумов поглощения, а также к появлению интенсивной длинноволновой эмиссии [29–33].

С целью создания новых флуоресцентных хромогенных хемосенсоров было получено производ-

ное родамина В, содержащее терминальный (4-гидроксифенил)трифенилфосфонийхлоридный заместитель (схема 1), исследованы его спектрально-люминесцентные и ионохромные свойства по отношению к катионам Co^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} и Zn^{2+} .

Строение полученного соединения установлено при помощи данных ИК, ЯМР ^1H и ^{13}C спектроскопии. В ИК спектре соединения 4 проявляются полосы валентных колебаний карбонильной группы родамина при 1690 см^{-1} и группы OH в области 2960 см^{-1} . В спектре ЯМР ^1H соединения 4 наблюдаются сигналы протонов родаминового ядра и синглетные сигналы протонов групп CH и OH при 7.89 и 13.00 м. д. соответственно. Сигнал группы CH_2 , связанной с трифенилфосфониевым

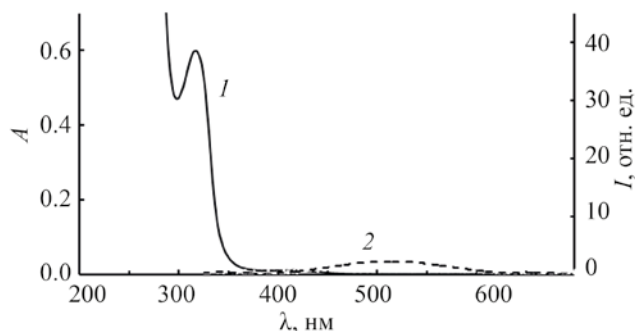


Рис. 1. Спектры поглощения (1) и флуоресценции (2) ($\lambda_{\text{возб}}$ 315 нм) родамина **4** в ацетонитриле (c 4.0×10^{-5} моль/л).

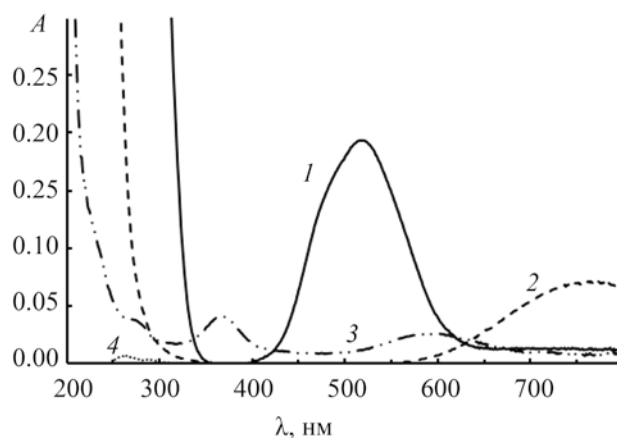


Рис. 2. Спектры поглощения растворов солей $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (1), $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (2), $\text{Ni}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (3) и $\text{Zn}(\text{ClO}_4)_2$ (4) в ацетонитриле (c 4×10^{-3} моль/л, что соответствует мольному соотношению роданин **4**/катион $\text{Me} = 1:100$).

фрагментом, проявляется в виде двух синглетов при 5.09 и 5.14 м. д., что свидетельствует о затрудненном вращении вокруг метиленовой связи.

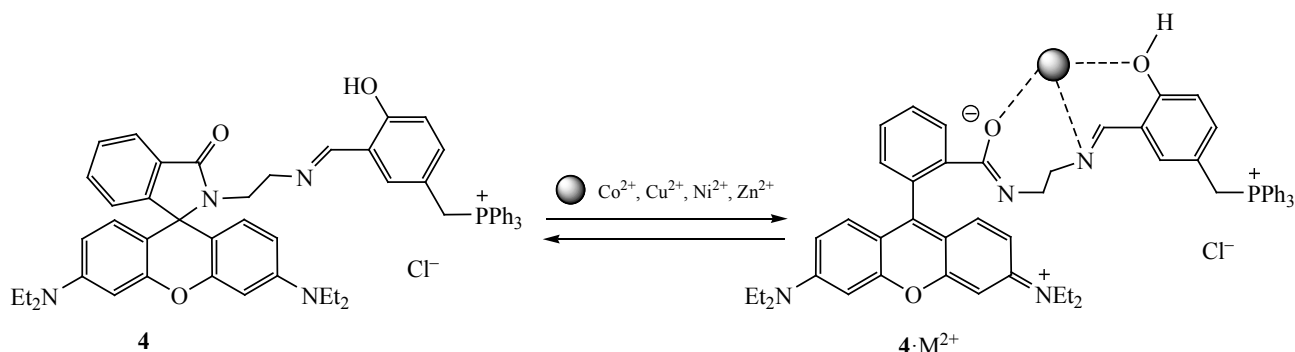
Родамин **4** обладает полосой поглощения с максимумом при 319 нм (рис. 1). Отсутствие какого-либо поглощения в области 400–600 нм соответствует спиролактамной изомерной форме родамина [27, 28]. Соединение **4** демонстрирует чрезвычайно малоинтенсивную флуоресценцию в области 500 нм (рис. 1).

В ранее проводившихся исследованиях сенсорных свойств роданиновых производных [34–36], как правило, не проводился учет влияния

собственной окраски растворов солей d -металлов в ацетонитриле. Чтобы избежать возможных неточностей, мы исследовали поглощение солей $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ni}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Zn}(\text{ClO}_4)_2$ в заведомо больших концентрациях (рис. 2).

Добавление катионов кобальта(II) к раствору родамина **4** приводит к проявлению naked-eye хромогенного эффекта [18] с изменением бесцветной окраски раствора на красно-малиновую вследствие ион-индуцированного раскрытия спиролактамного изомера. В области 520 нм появляется новая длинноволновая полоса поглощения, а

Схема 2.



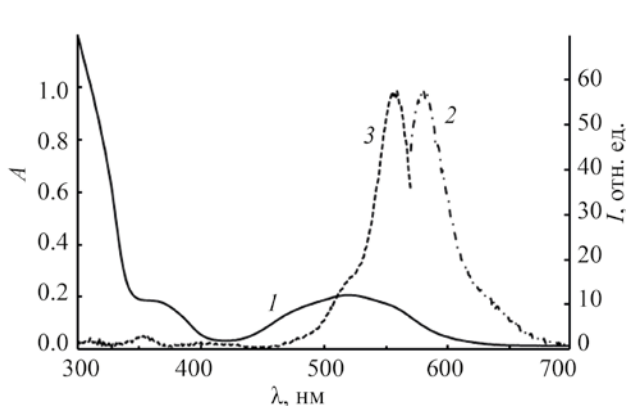


Рис. 3. Спектры поглощения (1), флуоресценции (2) ($\lambda_{\text{возб}}$ 560 нм) и возбуждения флуоресценции (3) ($\lambda_{\text{набл}}$ 580 нм) родамина **4** в ацетонитриле (c 4.0×10^{-5} моль/л) в присутствии ионов Co^{2+} (1:100) через 24 ч темного хранения.

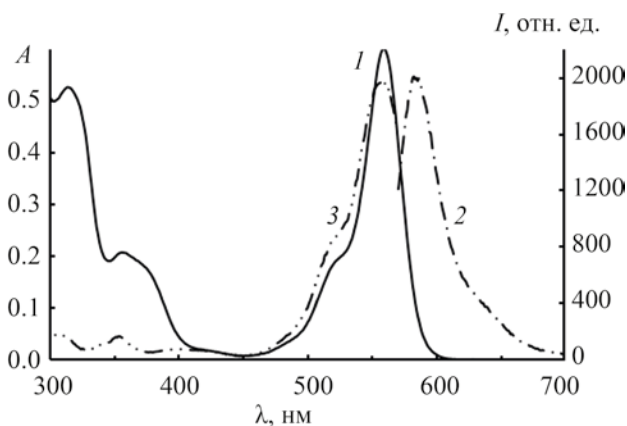


Рис. 4. Спектры поглощения (1), флуоресценции (2) ($\lambda_{\text{возб}}$ 560 нм) и возбуждения флуоресценции (3) ($\lambda_{\text{набл}}$ 580 нм) родамина **4** в ацетонитриле (c 4.0×10^{-5} моль/л) в присутствии ионов Zn^{2+} (1:100) через 24 ч темного хранения.

новая эмиссия возникает в области 578 нм (рис. 3, табл. 1). Практически сходными свойствами обладают и катионы меди(II), тогда как катионы никеля(II) вызывают чрезвычайно слабый naked-eye хромогенный эффект (табл. 1).

Катионы цинка(II) вызывают исключительно контрастный эффект naked-eye, а интенсивность флуоресценции в области 585 нм многократно возрастает (рис. 4, табл. 1), что позволяет считать родамин **4** высокочувствительным сенсором на ионы Zn^{2+} .

Согласно данным [23, 26–28] совокупность вышеописанных спектрально-люминесцентных свойств, индуцированных катионами Co^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} и Zn^{2+} , обусловлена активацией карбонильной группы и изомеризацией спиролактаманной формы родамина **4** в открытую форму (предполагаемый механизм взаимодействия представлен на схеме 2).

Впервые показано, что добавление катионов d-металлов в ацетонитрильный раствор спиролактаманых производных родамина **4** с мольным соот-

Таблица 1. Спектральные характеристики солей металлов (c 4×10^{-3} моль/л), соединения **4** и его комплексов с ионами металлов (1:100) в ацетонитриле^a

Соединение	$\lambda_{\text{абс}}^{\text{max-соль}}$, нм (A^{max})	$\lambda_{\text{абс}}^{\text{max}}$, нм (A^{max})	$\lambda_{\text{возб.}}^{\text{max}}$, нм	$\lambda_{\text{фл}}^{\text{max}}$, нм ($I_{\text{фл}}^{\text{max}}$, отн. ед.)
4 (свободный лиганд)	—	315 (0.60), 410 (0.01)	315	510 (~2)
$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	< 350, 520 (0.197)	пл 360 (0.19), пл 475 (0.15), 520 (0.21), пл 550 (0.18)	560	580 (60)
$\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	< 320, 748 (0.07)	350 (0.21), 530 (0.13)	350 530	460 (45), 545 (25) 555 (190)
$\text{Ni}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	< 300, 364 (0.03), 596 (0.04)	315 (0.61), 375 (0.18), 560 (0.05)	560	580 (310)
$\text{Zn}(\text{ClO}_4)_2$	< 300 (< 0.01)	315 (0.53), 350 (0.21), 560 (0.60)	370 560	450 (140), 585 (70) 585 (2000)

^a $\lambda_{\text{абс}}^{\text{max-соль}}$ — длина волны максимума полосы поглощения соли; $\lambda_{\text{абс}}^{\text{max}}$, $\lambda_{\text{возб}}^{\text{max}}$, $\lambda_{\text{фл}}^{\text{max}}$ — длины волн максимумов полос поглощения, возбуждения флуоресценции и флуоресценции комплекса соответственно; A^{max} и $I_{\text{фл}}^{\text{max}}$ — оптическая плотность и интенсивность флуоресценции в максимумах полос поглощения и флуоресценции соответственно.

ношением лиганд/катион = 1:100, приводит к появлению полос поглощения в области 500–600 нм, отличных от полос поглощения солей металлов и лиганда, что свидетельствует об образовании комплексов с открытой изомерной формой $4 \cdot M^{2+}$.

Таким образом, синтезировано производное родамина В, содержащее терминальный (4-гидроксibenзил)трифенилфосфонийхлоридный заместитель. Изучены спектрально-люминесцентные свойства и комплексообразование полученного соединения в растворах с катионами Co^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} и Zn^{2+} . Соединение является бифункциональным хромофлуорогенным хемосенсором на катионы, реагирующим на указанные ионы с проявлением хромогенного naked-eye эффекта с изменением бесцветной окраски раствора на красно-малиновую вследствие катион-индуцированного раскрытия спиролактаманного цикла. Одновременно наблюдается появление флуоресценции в области 560–600 нм. Особо интенсивную эмиссию вызывает ион цинка(II), что придает полученному родмину свойства высокочувствительного и эффективного флуоресцентного хемосенсора на катионы Zn^{2+} .

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры ЯМР 1H и ^{13}C получены на спектрометре Bruker Avance Neo 300 (300 МГц для 1H и 75 МГц для ^{13}C) в $DMCO-d_6$. В качестве внутреннего стандарта использовали остаточные сигналы протонов дейтерорастворителя. Колебательные спектры записывали на приборе FT/IR-6800 FTIR (JASCO). Электронные спектры поглощения снимали на спектрофотометре Cary 60 bio (Agilent Technologies) в кварцевой кювете с длиной оптического пути l 1 см. Рабочая концентрация раствора родамина составляла c 4×10^{-5} моль/л. Флуоресцентные измерения проводили на спектрофлуориметре CARY ECLIPSE (Varian) в кварцевой кювете с длиной оптического пути l 1 см. Рабочая концентрация растворов составляла c 4×10^{-5} моль/л. Напряжение на фотоумножителе спектрофлуориметра составляло 600 В. Ширина щелей монохроматоров испускания и возбуждения – 5 нм. Для исследования с ионами цинка ширина щели уменьшалась до 2.5 нм из-за высокой интенсивности флуоресценции с после-

дующим пересчетом с использованием коэффициента 5.2 для соответствия с измерениями остальных комплексов. Для приготовления растворов использовали ацетонитрил спектральной чистоты, перхлораты или нитраты d -металлов (Aldrich). Для комплексообразования соли металлов добавляли в мольных соотношениях лиганд/Me = 1:100. Температуру плавления измеряли в стеклянных капиллярах на приборе ПТП-М. Элементный анализ выполняли классическим методом [37]. Экспериментальные данные получены с использованием оборудования Центра коллективного пользования Южного федерального университета «Молекулярная спектроскопия».

2-Гидрокси-5-хлорметилбензальдегид (1) получали по модифицированной методике [38]. К смеси 0.14 моль (17.2 г) салицилового альдегида, 4.74 моль (150 мл) 37%-ной соляной кислоты и 0.57 моль (10.8 мл) 37%-ного формальдегида добавляли хлорид цинка в качестве катализатора (0.01%) и перемешивали 24 ч при комнатной температуре. Смесь насыщали газообразным HCl и оставляли на 24 ч. Продукт отфильтровывали, промывали смесью диэтиловый эфир–вода (1:1), затем этанолом и сушили. Выход 13.80 г (89%), белый порошок, т. пл. 86–87°C.

(4-Гидрокси-3-формилбензил)трифенилфосфонийхлорид (2) получали по модифицированной методике [39]. К раствору 11.7 ммоль (2.0 г) альдегида **1**, в 100 мл толуола добавляли 11.8 ммоль (3.1 г) трифенилфосфина. Смесь кипятили 2 ч, затем охлаждали. Осадок отфильтровывали и сушили. Выход 4.81 г (95%), белый порошок, т. пл. 275–276°C.

2-(2-Аминоэтил)-3',6'-бис(диэтиламино)спиро[изоиндолин-3,9'-ксантен]-1-он (3) получали по методике [40].

(3-{[(2-{3',6'-Бис(диэтиламино)-3-оксоспиро[изоиндолин-1,9'-ксантен]-2-ил}этил)имино]метил}-4-гидроксибензил)трифенилфосфонийхлорид (4). К раствору 1.0 ммоль (0.48 г) ксантена **3** в 5 мл изопропилового спирта добавляли 1 ммоль (0.90 г) фосфонийхлорида **2**. Реакционную смесь кипятили 4 ч, упаривали до объема 1.5 мл и охлаждали. Выпавший осадок отфильтровывали. Выход 0.80 г (89%), желтый порошок, т. пл. 271–273°C. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1614 (C=C),

1633 (C=N), 1690 (C=O), 2960 (OH). Спектр ЯМР ^1H (ДМСО- d_6), δ , м. д.: 1.07 т (12H, 4Me, J 7.2 Гц), 3.24–3.32 м (12H, 6CH₂), 5.09 с (1H, CH₂), 5.14 с (1H, CH₂), 6.27 уш. с (4H_{Ar}), 6.39 уш. с (2H_{Ar}), 6.68–6.71 м (1H_{Ar}), 6.87–6.90 м (2H_{Ar}), 7.05–7.07 м (1H_{Ar}), 7.52–7.56 м (2H_{Ar}), 7.62–7.73 м (12H_{Ar}), 7.78–7.86 м (4H_{Ar}), 7.89 с (1H, CHN), 13.00 с (1H, OH). Спектр ЯМР ^{13}C (ДМСО- d_6), δ_{C} , м. д.: 12.9, 44.1, 56.5, 64.5, 97.7, 105.4, 108.6, 117.4, 117.7, 118.9, 119.1, 122.8, 124.2, 128.8, 128.9, 130.4, 130.5, 130.6, 130.7, 130.8, 133.3, 133.9, 134.4, 134.6, 134.6, 134.8, 135.4, 135.5, 148.9, 153.2, 153.7, 155.6, 160.9, 165.1, 167.6. Найдено, %: C 74.76; H 6.27; N 8.25. C₅₆H₅₆N₄O₃PCl. Вычислено, %: C: 74.78; H: 6.28; N: 6.23.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Попов Леонид Дмитриевич, ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-9565-8005>

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

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

Валова Татьяна Михайловна, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-2103-8011>

Венидиктова Ольга Владимировна, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-2289-0863>

Айт Антон Оскарович, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-1992-3775>

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

БЛАГОДАРНОСТЬ

Авторы выражают благодарность сотрудникам Центра коллективного пользования «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) и государственного задания Федерального научно-исследовательского центра «Кристаллография и фотоника» РАН (тема № 119040590066-7).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Chemosensors: Principles, Strategies, and Applications / Eds E.V. Anslyn, B. Wang. Hoboken: Wiley, 2011.
2. Sensors in Water Pollutants Monitoring: Role of Material / Eds. D. Pooja, P. Kumar, P. Singh, S. Patil. Singapore: Springer, 2020.
3. Dongare P.R., Gore A.H. // ChemistrySelect. 2021. Vol. 6. P. 5657. doi 10.1002/slct.202101090
4. You L., Zha D., Anslyn E.V. // Chem. Rev. 2015. Vol. 115. P. 7840. doi 10.1021/cr5005524
5. Chhatwal M., Kumar A., Singh V., Gupta R.D., Awasthi S.K. // Coord. Chem. Rev. 2015. Vol. 292. P. 30. doi 10.1016/j.ccr.2015.02.009
6. Advances in Spectroscopy: Molecules to Materials / Eds D.K. Singh, S. Das, A. Materny. Singapore: Springer, 2019.
7. Lakowicz J.R. Principles of Fluorescence Spectroscopy. Singapore: Springer, 2006.
8. Saleem M., Lee K.H. // RSC Adv. 2015. Vol. 5. P. 72150. doi 10.1039/C5RA11388A
9. Kaur B., Kaur N., Kumar S. // Coord. Chem. Rev. 2018. Vol. 358. P. 13. doi 10.1016/j.ccr.2017.12.002
10. 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
11. Kaur N., Kumar S. // Tetrahedron. 2011. Vol. 67. P. 9233. doi 10.1016/j.tet.2011.09.003
12. 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
13. 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
14. 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
15. 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
16. Daly B., Ling J., de Silva P. // Chem. Soc. Rev. 2015. Vol. 44. P. 4203. doi 10.1039/C4CS00334A

17. *Fu Y., Finney N.S.* // RSC Adv. 2018. Vol. 8. P. 29051. doi 10.1039/C8RA02297F
18. *Yeung M.C., Yam V.W.* // Chem. Soc. Rev. 2015. Vol. 44. P. 4192. doi 10.1039/C4CS00391H
19. *Lee M.H., Kim J.S., Sessler J.L.* // Chem. Soc. Rev. 2015. Vol. 44. P. 4185. doi 10.1039/C4CS00280F
20. *Carter K.P., Young A.M., Palmer A.E.* // Chem. Rev. 2014. Vol. 114. P. 4564. doi 10.1021/cr400546e
21. *Sun W., Li M., Fan J., Peng X.* // Acc. Chem. Res. 2019. Vol. 52. P. 2818. doi 10.1021/acs.accounts.9b00340
22. *Wan H., Xu Q., Gu P., Li H., Chen D., Li N., He J., Lu J.* // J. Hazard. Mater. 2021. Vol. 403. Article 123656.
23. *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
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. *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
26. *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
27. *Chen X., Pradhan T., Wang F., Kim J.S., Yoon J.* // Chem. Rev. 2012. Vol. 112. P. 1910. doi 10.1021/cr200201z
28. *Zheng H., Zhan X.Q., Bian Q.N., Zhang X.J.* // Chem. Commun. 2013. Vol. 49. P. 429. doi 10.1039/C2CC35997A
29. *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. V. 109. Article 132710. doi 10.1016/j.tet.2022.132710
30. *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
31. *Choudhury N., Ruidas B., Mukhopadhyay C.D., De P.* // ACS Appl. Polymer Mater. 2020. Vol. 2. P. 5077. doi 10.1021/acsapm.0c00878
32. *Mondal S., Bandyopadhyay C., Ghosh K.* // Supramol. Chem. 2019. Vol. 31. P. 1. doi 10.1080/10610278.2018.1522444
33. *Mondal S., Ghosh K.* // Supramol. Chem. 2019. Vol. 31. P. 645. doi 10.1080/10610278.2019.1632456
34. *Deng F., Dongsheng Sun D., Yang S., Huang W., Huang C., Xu Z., Liu L.* // Spectrochim. Acta (A). 2022. Vol. 268. Article 120662. doi 10.1016/j.saa.2021.120662
35. *Sun J., Tian-rong Li T., Yang Z.* // J. Photochem. Photobiol. (A). 2021. Vol. 411. Article 113207. doi 10.1016/j.jphotochem.2021.113207
36. *Karuk Elmas S.N., Dinckan S., Arslan F.N., Aydin D., Savran T., Yilmaz I.* // J. Photochem. Photobiol. (A). 2021. Vol. 421. Article 113521. doi 10.1016/j.jphotochem.2021.113521
37. *Гельман Н.Э., Терентьева Е.А., Шанина Т.М., Купаренко Л.М., Резл В.* Методы количественного органического элементного микроанализа. М.: Химия, 1987.
38. *Wei Z., Liu Y.Q., Wang S.Z., Yao L., Nie H.F., Wang Y.A., Liu X.Y., Zheng Z.B., Li S.* // Bioorg. Med. Chem. 2017. Vol. 25. P. 4497. doi 10.1016/j.bmc.2017.06.041
39. *Kureshy R.I., Prathap K.J., Roy T., Maity N.C., Khan N.H., Abdi S.H.R., Bajaj H.C.* // Adv. Synth. Catal. 2010. Vol. 352. P. 3053. doi: 10.1002/adsc.201000428
40. *Shu H., Wu X., Zhou B., Han Y., Jin M., Zhu J., Bao X.* // Dyes Pigm. 2017. Vol. 136. P. 535. doi 10.1016/j.dyepig.2016.08.063

Synthesis, Spectral-Luminescent and Ionochromic Properties of Rhodamine B Containing Terminal (4-Hydroxybenzyl)triphenylphosphonium Chloride Substituent

L. D. Popov^a, E. N. Shepelenko^b, V. A. Podshibyakin^c, T. M. Valova^d,
O. V. Venidiktova^d, A. O. Ayt^d, and A. D. Dubonosov^{b,*}

^a Southern Federal University, Rostov-on-Don, 344090 Russia

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

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

^d Federal Scientific Research Center "Crystallography and Photonics" of the Russian Academy of Sciences,
Moscow, 119333 Russia

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

Received November 3, 2022; revised December 21, 2022; accepted December 30, 2022

A rhodamine B derivative containing a terminal (4-hydroxybenzyl)triphenylphosphonium chloride substituent was synthesized. Its structure was determined using IR, ¹H NMR and ¹³C spectroscopy. The spectral luminescent properties and complexation of the compound obtained in solutions with Co²⁺, Cu²⁺, Ni²⁺ and Zn²⁺ cations were studied. These ions cause a contrasting ionochromic naked-eye effect with the change of colorless solution to crimson-red color due to the isomerization of the spirolactam form of rhodamine into an open form. The process is accompanied by the appearance of fluorescence in the region of 560–600 nm. The complex with zinc(II) cation exhibits particularly intensive emission, which gives the obtained rhodamine the properties of a highly sensitive and effective chemosensor for Zn²⁺ ions.

Keywords: rhodamine, rhodamine B derivatives, ionochromic effect (naked eye effect), organic chemosensors