

Дубонос А.Д.¹, Николаева О.Г.², Брень В.А.²

Кумариновые полифункциональные хемосенсоры для мониторинга токсичных анионов и катионов тяжелых металлов

¹ФГБУН «Федеральный исследовательский центр Южный научный центр Российской академии наук», Ростов-на-Дону, Российская Федерация

²ФГАОУ ВО «Южный федеральный университет», Научно-исследовательский институт физической и органической химии, Ростов-на-Дону, Российская Федерация

Хемосенсоры – это органические молекулы, позволяющие осуществлять экспресс-мониторинг жизненно важных или, наоборот, токсич-

ных для живых организмов катионов и анионов в биологических объектах, различных субстратах и лекарственных препаратах [1,2]. Они представляют собой реальную альтернативу дорогостоящим, нетранспортабельным атомно-абсорбционным, атомно-эмиссионным и рентгенофлуоресцентным спектрометрам. Важнейшая роль в этом плане принадлежит полифункциональным хемосенсорам, способным к определению нескольких видов катионов и анионов.

Цель работы. Создание производных кумарина, способных к эффективному детектированию *in situ* токсичных ионов благодаря образованию окрашенных комплексов, легко различимых невооруженным глазом.

Материалы и методы работы. Синтезированные соединения исследовали в растворах до и после добавления анионов в виде тетрабутиламмониевых солей (ТВАХ: X = F, Cl, Br, CN, SCN, AcO, NO₃, HSO₄, H₂PO₄) и катионов Na⁺, Ca²⁺, Zn²⁺, Hg²⁺, Cu²⁺, Cd²⁺, Ni²⁺, Co²⁺, Pb²⁺ в виде хлоридов. Сенсорная активность оценивалась методами электронной спектроскопии поглощения и флуоресцентного анализа.

Результаты. Синтезированы *бис*-ароилгидразоны нового 1,3-дигидрокси-6-оксо-6*H*-бензо[*c*]хромен-2,4-дикарбальдегида. Присутствующий в их структуре хромен-2-оновый фрагмент считается одним из наиболее универсальных каркасов для получения противовоспалительных, противовирусных средств и хемосенсорных систем [3,4].

Бис-ароилгидразоны обладают ESIPT флуоресценцией (Excited-State Intramolecular Proton Transfer) в области 497-502 нм с большой величиной Стоксова сдвига. Их взаимодействие с анионами приводит к появлению максимумов поглощения в видимой области спектра 420-480 нм в случае фторид-, ацетат- и цианид-анионов, тогда как остальные анионы оказывают незначительное влияние. Наиболее отчетливый сенсорный эффект с изменением окраски со светло-желтой на оранжево-красную наблюдается в присутствии ионов F⁻. Одновременно происходит батохромный сдвиг полосы испускания на 10-20 нм, сопровождающийся значительным уменьшением интенсивности эмиссии.

Добавление хлоридов металлов к растворам *бис*-ароилгидразонов вызывает образование уширенных максимумов поглощения при 390-440 нм с изменением окраски со светло-желтой на оранжевую в присутствии катионов никеля(II), кобальта(II) и цинка(II). При этом наблюдается практически полное тушение исходной флуоресценции, вызванное ингибированием ESIPT процесса вследствие замещения протонов групп ОН катионами металлов.

Выводы. Синтезированные *бис*-ароилгидразоны 1,3-дигидрокси-6-оксо-6*H*-бензо[*c*]хромен-2,4-дикарбальдегида представляют собой полифункциональные хемосенсоры и могут быть использованы для эффективного визуального и флуоресцентного анализа токсичных катионов и анионов в различных субстратах.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (государственное задание в области научной деятельности, проект ЮФУ № БАЗА0110/20-1-05ИХ). А.Д. Дубоносов работал в рамках государственного задания ЮНЦ РАН № 01201354239.

Литература

1. Chemosensors: Principles, Strategies, and Applications. / Eds. B. Wang, E.V. Anslyn. Hoboken: Wiley, 2011. 515 p.
2. Dubonosov A.D., Bren V.A., Minkin V.I. Enolimine-Ketoenamine Tautomerism for Chemosensing // Tautomerism: Concepts and Applications in Science and Technology / Ed. L. Antonov. Weinheim: Wiley-VCH, 2016. P. 229-252.
3. Hassan M.Z., Osman H., Ali M.A., Ahsan M.J. Therapeutic potential of coumarins as antiviral agents // Eur. J. Med. Chem. 2016. V. 123. P. 236-255. doi: 10.1016/j.ejmech.2016.07.056
4. Дубоносов А.Д., Николаева О.Г., Тихомирова К.С., Брень В.А. Фотохромные спиropираны и хемосенсорные системы на основе кумарина // В кн. Кумарины: Химия и биологическая активность / Под ред. В.Г. Карцева. М.: ICSPF Press, 2019. С. 111-142.