

**СПЕКТРАЛЬНО-ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА
НОВЫХ ДИГИДРОКСИ-2Н-1-БЕНЗОПИРАН-2-ОНОВ, СИНТЕЗИРОВАННЫХ
НА ОСНОВЕ 2,4,6-ТРИГИДРОКСИТОЛУОЛА**

Д.Н. Кузнецов, К.И. Кобраков, С.С. Бобылев

Дмитрий Николаевич Кузнецов*, Константин Иванович Кобраков

Кафедра органической химии, Российский государственный университет им. А.Н. Косыгина (Технологии. Дизайн. Искусство), ул. Садовническая, 33, стр.1, Москва, Российская Федерация, 117997
E-mail: occd@mail.ru*, kobrakovk@mail.ru

Сергей Сергеевич Бобылев

Государственный научно-исследовательский институт органической химии и технологии, шоссе Энтузиастов, 23, Москва, Российская Федерация, 111024
E-mail: bobylev_s@mail.ru

2,4,6-Тригидрокситолуол (метилфлороглуцин) является перспективным реагентом в органическом синтезе, благодаря разработке эффективного метода его получения из 2,4,6-тринитротолуола (ТНТ, тротил). В рамках изучения синтетического потенциала метилфлороглуцина нами ранее был синтезирован ряд производных 5,7-дигидрокси-2Н-1-бензопиран-2-онов взаимодействием 2,4,6-тригидрокситолуола и 2,4,6-тригидрокси-3-метилбензойной кислоты с полифункциональными карбонилсодержащими соединениями (ацетоуксусный эфир и арилзамещенные β -кетонитрилы). В настоящей работе впервые проведен детальный анализ электронных спектров поглощения и флуоресценции синтезированных ранее производных 5,7-дигидрокси-2Н-1-бензопиран-2-онов. В электронных спектрах поглощения изученных соединений поглощение в длинноволновой области спектра определяется электронными переходами с внутримолекулярным переносом заряда с электронодонорных гидроксильных групп на карбонильную или иминиевую группу через сопряженную π -электронную систему (PZ_{OH}^{CO} или $PZ_{OH}^{NH_2^+}$). Выявлена возможность управления bathochromным или гипсоchromным смещением длинноволновой полосы поглощения за счет введения различных по электронному характеру заместителей в молекулу синтезированных соединений, либо за счет изменения полярности растворителя. Показано что некоторые изученные соединения обладают выраженной люминесценцией в сине-зеленой области спектра (390-508 нм) с квантовым выходом 9 – 40%. Наивысший квантовый выход (38%) достигнут при введении в 6 положение 5,7-дигидрокси-2Н-1-бензопиран-2-она карбоксильной группы. Бромирование этого соединения приводит к снижению квантового выхода до 9,5%. Введение в 3 положение 5,7-дигидрокси-4,8-диметилхромен-2-она фенилзамещенного фрагмента наряду с О-ацилированием приводит к резкому снижению квантового выхода. Полученные результаты позволяют рассматривать изученные соединения в качестве перспективных объектов для направленного поиска новых биосенсеров.

Ключевые слова: 2,4,6-тригидрокситолуол, метилфлороглуцин, 2Н-1-бензопиран-2-оны, люминесценция

Для цитирования:

Кузнецов Д.Н., Кобраков К.И., Бобылев С.С. Спектрально-люминесцентные свойства новых дигидрокси-2Н-1-бензопиран-2-онов, синтезированных на основе 2,4,6-тригидрокситолуола. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2020. Т. 63. Вып. 9. С. 37–42

For citation:

Kuznetsov D.N., Kobrakov K.I., Bobylev S.S. Spectral-luminescent properties of some new dihydroxy-2H-1-benzopyran-2-ones synthesized based on 2,4,6-trihydroxytoluene. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* [Russ. J. Chem. & Chem. Tech.]. 2020. V. 63. N 9. P. 37–42

**SPECTRAL-LUMINESCENT PROPERTIES
OF SOME NEW DIHYDROXY-2H-1-BENZOPYRAN-2-ONES SYNTHESIZED BASED
ON 2,4,6-TRIHIDROXYTOLUENE**

D.N. Kuznetsov, K.I. Kobrakov, S.S. Bobylev

Dmitry N. Kuznetsov* Konstantin I. Kobrakov

Department of Organic Chemistry, Russian State University named after A.N. Kosygina (Technology. Design. Art), Sadovnicheskaya st., 33, bld. 1, Moscow, 117997, Russia

E-mail: occd@mail.ru*, kobrakovk@mail.ru

Sergey S. Bobylev

State Research Institute of Organic Chemistry and Technology, Entuziastov Highway, 23, Moscow, 111024, Russia

E-mail: bobylev_s@mail.ru

2,4,6-trihydroxytoluene (methylphloroglucinol) is a promising reagent in organic synthesis, after development out getting it from 2,4,6-trinitrotoluene. We previously synthesized derivatives of 5,7-dihydroxy-2H-1-benzopyran-2-ones by the interaction of 2,4,6-trihydroxytoluene and 2,4,6-trihydroxy-3-methylbenzoic acid with polyfunctional carbonyl compounds. The first time, a detailed analysis of the electronic absorption and fluorescence spectra of derivatives of 5,7-dihydroxy-2H-1-benzopyran-2-ones is carried out. In the electronic absorption spectra of the studied compounds, the absorption in the long-wavelength region of the spectrum is determined by electronic transitions with intramolecular charge carry. The possibility of controlling the bathochromic or hypsochromic shift of the long-wavelength absorption band by introducing substituents of various electronic nature into the molecule has been revealed. It was shown that some of the studied compounds have pronounced luminescence in the blue-green region of the spectrum (390–508 nm) with a quantum yield of 9–40%. The highest quantum yield (38%) was achieved when the 5,7-dihydroxy-2H-1-benzopyran-2-one carboxyl group was introduced into position 6. The bromination of this compound leads to a decrease in the quantum yield to 9.5 % The introduction into the 3 position of 5,7-dihydroxy-4,8-dimethylchromen-2-one phenyl substituted fragment along with O-acylation leads to a sharp decrease in the quantum yield. It is concluded that the studied objects are promising as basic structures for the search for new biosensors.

Key words: 2,4,6-trihydroxytoluene, methylphloroglucinol, 2H-1-benzopyrans, luminescence

ВВЕДЕНИЕ

Синтетический потенциал, заключенный в структуре 2,4,6-тригидрокситолуола (метилфлороглюцин, МФГ), еще совсем недавно не мог быть эффективно реализован из-за малой его доступности и высокой цены.

После разработки в лаборатории № 18 ИОХ РАН метода синтеза МФГ из 2,4,6-тринитротолуола (ТНТ, тротил), извлеченного из боеприпасов, снятых с вооружения, МФГ стал коммерчески доступным и привлекательным реагентом [1, 3].

Проводя в течение последних 10 лет систематические исследования по выявлению возможностей и перспектив превращения ТНТ в продукты мирного назначения, мы показали, что МФГ является высокорекреационноспособным субстратом в синтезе азокрасителей и азопигментов, обладающих высокими эксплуатационными, а также фунгицидными и хелатирующими свой-

ствами [2-5]. В серии работ [6-9] нами описаны синтезы на основе МФГ 2H-1-бензопиран-2-онов и акридинов – аналогов природных полициклических соединений, перспективных для изучения в качестве химико-фармацевтических препаратов или прекурсоров в схемах фрагментарно-ориентированного дизайна лекарственных средств. Поскольку производные 2H-1-бензопиран-2-онов обладают также, как правило, превосходной люминесценцией в сине-зеленой области спектра и нашли широкое применение в качестве оптических отбеливателей [10], органических светодиодов (OLEDs) [11-13], люминесцентных меток и сенсоров на различные аналиты [14-18], представлялось интересным и перспективным как в теоретическом плане, так и с точки зрения расширения спектра возможных путей практического использования продуктов химической трансформации ТНТ, оценить фотофизические свойства синтезированных нами новых производных этого ряда.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Электронные спектры поглощения измерены на спектрофотометре Spekord M-40 при температуре 25 °С в кварцевых кюветках $l = 0,5-1,0$ см в диапазоне длин волн от 200 до 550 нм. Растворы исследуемых соединений приготовлены в этаноле с концентрацией 10^{-4} моль/л.

Спектры флуоресценции зарегистрированы на приборе Shimadzu UV2501 PC в кварцевых кюветках с длиной оптического пути 1,0 см в диапазоне длин волн от 200 до 650 нм, спектральная ширина щели монохроматора возбуждения не превышала 2,5 нм, с длиной волны возбуждения, соответствующей максимуму длины волны поглощения. Концентрация исследуемых соединений составляла 10^{-4} моль/л, измерения проводили при температуре 25 °С. В качестве растворителей использовали этанол, диоксан и этилацетат. В качестве стандартов для измерения квантового выхода использовали растворы: *n*-терфенила ($Q = 0,90$), антрацена ($Q = 0,27$), 1,4-бис(5-фенилоксазол-2-ил)бензола ($Q = 0,98$) и родамина 6Ж ($Q = 0,94$).

Целевые соединения **1-23** (табл. 1) синтезированы по разработанным авторами методикам взаимодействием МФГ и 2,4,6-тригидрокси-3-метилбензойной кислоты с полифункциональными карбонилсодержащими соединениями, а именно с ацетокусным эфиром и арилзамещенными β -кетонитрилами. Модификацию 5,7-дигидрокси-2Н-1-бензопиран-2-онов в О-ацил- и бромпроизводные проводили известными способами – реакциями ацилирования и бромирования. Методики получения и доказательство строения целевых соединений **1-23** приведены в работах [6-8].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В электронных спектрах поглощения (ЭСП) синтезированных соединений **1-23** поглощение в длинноволновой области спектра определяется электронными переходами с внутримолекулярным переносом заряда за счет протонирования электрона с электронодонорных гидроксильных групп на карбонильную или иминиевую группу через сопряженную π -электронную систему ($\text{PZ}_{\text{OH}}^{\text{CO}}$ или $\text{PZ}_{\text{OH}}^{\text{NH}_2^+}$).

В ЭСП соединений **1-11** и **17-23**, записанных в этаноле, присутствуют две полосы поглощения, соответствующие переносу заряда с каждой гидроксигруппы на карбонильную группу (табл. 1). Такие переходы можно схематически представить на примере 5,7-дигидрокси-4,8-диметилхромен-2-она **1** (схема 1). При этом вероятно, что более длинноволновая полоса поглощения

ответственна за электронный переход с переносом заряда по более длинной сопряженной системе.

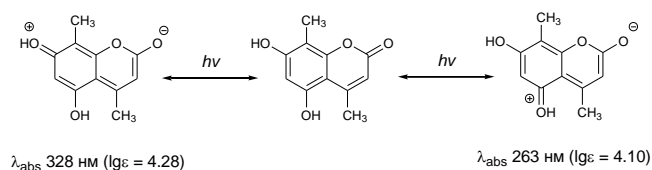
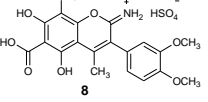
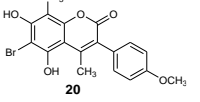
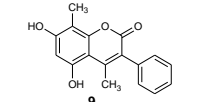
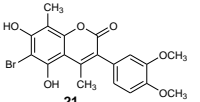
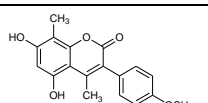
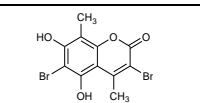
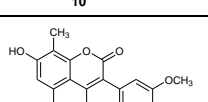
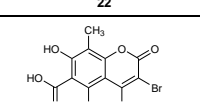


Схема Scheme

Таблица 1

Фотофизические характеристики 5,7-дигидрокси-2Н-1-бензопиран-2-онов и их производных
Table 1. Photophysical characteristics of 5,7-dihydroxy-2Н-1-benzopyran-2-ones and their derivatives

Структурная формула	λ_{abs} , нм (lg ϵ)	Структурная формула	λ_{abs} , нм (lg ϵ)
1	2	3	4
	273 (2,89)		285 (4,15)
	263 (4,10) 328 (4,28)		284 (3,90)
	225 (4,71) 253 (4,68) 284 (4,51) 345 (4,54)		286 (3,98)
	276 (4,07) 381 (4,04)		283 (3,61)
	275 (4,28) 381 (4,18)		298 (4,23)
	277 (3,83) 383 (3,75)		260 (3,84) 321 (3,95)
	226 (4,36) 380 (4,04)		260 (3,99) 324 (4,04)
	228 (4,17) 375 (3,85)		264 (3,91) 328 (4,14)

1	2	3	4
	227 (3,59) 370 (3,36)		263 (3,81) 331 (4,01)
	266 (4,21) 336 (4,34)		257 (3,82) 329 (4,01)
	266 (4,05) 338 (4,19)		265 (3,82) 335 (4,12)
	266 (3,99) 341 (4,13)		288 (4,19) 358 (4,27)

О поляризации молекулы при возбуждении свидетельствует более сильное длинноволновое смещение полос поглощения соединений при увеличении полярности растворителя (табл. 2) [19].

Таблица 2

Фотофизические характеристики 5,7-дигидрокси-2Н-1-бензопиран-2-онов и их производных в различных растворителях

Table 2. Photophysical characteristics of 5,7-dihydroxy-2H-1-benzopyran-2-ones and their derivatives in various solvents

№ Соединения	Растворитель (ϵ)	λ_{abs} , нм ($\lg \epsilon$)
1	Диоксан (2,2)	315 (4,33)
	Этилацетат (6,0)	316 (3,77)
	Этанол (24,3)	263 (4,10), 328 (4,28)
2	Диоксан (2,2)	324 (3,71)
	Этилацетат (6,0)	281 (3,96), 324 (4,09)
	Этанол (24,3)	225 (4,71), 253 (4,68), 284 (4,51), 336 (4,54)
3	Диоксан (2,2)	317 (3,48)
	Этилацетат (6,0)	309 (2,85)
	Этанол (24,3)	276 (4,07), 381 (4,04)
12	Диоксан (2,2)	282 (3,51)
	Этилацетат (6,0)	281 (3,95)
	Этанол (24,3)	285 (4,15)
22	Диоксан (2,2)	319 (4,20)
	Этилацетат (6,0)	320 (4,08)
	Этанол (24,3)	265 (3,82), 335 (4,12)

Батохромный сдвиг полос поглощения в спектрах иминиевых солей **3-8** относительно аналогичных полос в ЭСП 5,7-дигидрокси-2Н-1-бензопиран-2-онов **9-11** связан с большей электроакцепторностью положительно заряженного атома азота по сравнению с атомом кислорода.

Введение в бензольное кольцо 5,7-дигидрокси-2Н-1-бензопиран-2-онов (соединения **1, 3-5**) в 6 положение карбоксильной группы (соединения **2, 6-8**) приводит к изменению положения полос поглощения в коротковолновой области спектра.

Ацилирование гидроксигрупп молекулы 5,7-дигидрокси-2Н-1-бензопиран-2-онов резко уменьшает возможность смещения неподеленной пары электронов атома кислорода гидроксильных групп к карбонильной группе (C=O) пиранового кольца. В результате чего в ЭСП 5,7-диацилокси-4,8-диметилхромен-2-онов **12-16** вместо двух полос поглощения появляется одна усредненная полоса в области 283-286 нм. Данное предположение подтверждается отсутствием смещения этой полосы при увеличении полярности растворителя (табл. 2).

Введение фенильных радикалов незначительно влияет на положение длинноволновых полос поглощения в ЭСП.

Бромирование соединений **1** и **2** с получением соединений **22** и **23** приводит к незначительному батохромному сдвигу длинноволновых полос поглощения.

Люминесцентные свойства 2Н-1-бензопиран-2-онов определяются относительным расположением низших электронно-возбужденных состояний $\pi\pi^*$ - и $\pi\pi^*$ -типа. Незамещенный, кумарин не флуоресцирует – он имеет нижнее возбужденное синглетное состояние $\pi\pi^*$ -типа с энергией 3,4 эВ [20]. Введение в 7 положение сильных электронодонорных заместителей приводит к появлению флуоресценции, в частности 7-гидрокси-4-метилкумарин характеризуется следующими фотофизическими константами: $\lambda_{\text{abs}} = 360$ нм, $\lambda_{\text{em}} = 450$ нм, $\epsilon = 1,7 \cdot 10^3 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$, $\Phi = 0,63$ [21].

Из всего синтезированного массива соединений для более подробного исследования абсорбционно-люминесцентных характеристик были выбраны молекулы, являющиеся представителями каждого ряда структурно схожих соединений. Для изучаемых веществ определялись: спектральное распределение коэффициента экстинкции, форма спектра люминесценция и квантовый выход люминесценции.

Установлено, что соединения **3, 6, 22, 19** не представляют интереса для изучения возможной люминесценции, так как формы их спектров поглощения изменяются при разбавлении. Растворы перечисленных выше соединений характеризуются слабой люминесценцией (условный квантовый выход составляет 1-6%) [см. приложение к статье: <http://journals.isuct.ru/ctj/article/view/1926>].

Наоборот, наибольший интерес представляло изучение соединений **2**, **9**, **12**, **16**, **23**, спектры, поглощения которых не изменяют свою форму при разбавлении [см. приложение к статье: <http://journals.isuct.ru/ctj/article/view/1926>].

Данные по абсорбционно-люминесцентным свойствам указанных соединений, записанные в этаноле, сведены в табл. 3.

Таблица 3

Фотофизические характеристики соединений с постоянным ЭСП

Table 3. Photophysical characteristics of compounds with constant electronic absorption spectrum

№ Соединения	Квантовый выход флуоресценции (Ф _г , %)	λ_{abs} , нм	λ_{em} , нм	Стоксов сдвиг (ν_{ss} , нм)
МФГ	0,5	273	-	-
1	14	328	456	128
2	38	345	485	140
9	0.5	336	-	-
12	0.6	285	-	-
16	0.6	298	-	-
23	9.5	358	494	137

Из данных табл. 3 следует, что исходный 2,4,6-тригидрокситолуол не люминесцирует. 5,7-Дигидрокси-4,8-диметилхромен-2-он **1** люминесцирует (456 нм) при возбуждении в длинноволновой области (328 нм), квантовый выход люминесценции составляет 14%.

Квантовый выход люминесценции соединения **2**, по сравнению с соединением **1**, возрастает до 38%, положение 0-0 перехода смещается в красную область спектра на 18 нм. Бромирование соединения **2** (соединение **23**) приводит к смещению положения 0-0 перехода еще на 14 нм в красную область спектра, но квантовый выход люминесценции понижается до 9,5%.

Соединения **9**, **12** и **16** очень слабо люминесцируют, квантовый выход люминесценции не превышает 1%.

Таким образом, показано, что введение заместителей в 5,7-дигидрокси-4,8-диметилхромен-2-он вызывает смещение длинноволновой полосы поглощения – как батохромное, так и гипсохромное, в зависимости от природы заместителя. Наивысший квантовый выход (38%) достигнут при введении карбоксильной группы в положение 6. Бромирование этого соединения приводит к снижению квантового выхода до 9,5%. Введение в 3 положение 5,7-дигидрокси-4,8-диметилхромен-2-она фенилзамещенного фрагмента наряду с О-ацилированием приводит к резкому снижению квантового выхода.

ВЫВОДЫ

Впервые проведен детальный анализ электронных спектров поглощения и флуоресценции неописанных ранее 5,7-дигидрокси-2Н-1-бензопиран-2-онов и их производных. Показано что все изученные соединения обладают выраженной люминесценцией в сине-зеленой области спектра (390-508 нм) с квантовым выходом 9-40%, причем введение различных заместителей в 5,7-дигидрокси-4,8-диметилхромен-2-он позволяет смещать длинноволновую полосу поглощения как батохромно, так и гипсохромно. Полученные результаты позволяют рассматривать изученные соединения в качестве перспективных объектов для направленного поиска новых биосенсоров.

ЛИТЕРАТУРА REFERENCES

1. Kashaev V.A., Khisamutdinov G.Kh., Shevelev S.A., Valeshni S.I., Shakhnes A.Kh., Bavrina A.P. Preparation of 2,4,6-triaminotoluene and its salts with inorganic acids from 2,4,6-trinitrotoluene. *Theor. Found. Chem. Eng.* 2008. V. 42. N 5. P. 650–656. DOI: 10.1134/S004057950805028X.
2. Кобраков К.И., Кузнецов Д.Н., Ручкина А.Г., Шарпар Н.М. Синтез и свойства азосоединений на основе нитроанилинов — производных 2,4,6-тринитротолуола и 1,3,5-тринитробензола. *Хим. технология*. 2019. Т. 20. № 10. С. 440-444. DOI: 10.31044/1684-5811-2019-20-10-440-444.
Kobrakov K.I., Kuznetsov D.N., Ruchkina A.G., Sharpar N.M. Synthesis and properties azocompounds based on nitroanilines - derivatives of 2,4,6-trinitrotoluene and 1,3,5-trinitrobenzene. *Khim. Tekhnol.* 2019. V. 20. N 10. P. 440-444 (in Russian). DOI: 10.31044/1684-5811-2019-20-10-440-444.
3. Ushkarov V.I., Kobrakov K.I., Alafinov A.I., Shevelev S.A., Shakhnes A.Kh. Methylphloroglucinol as an available semiproduct for azo dye synthesis. *Theor. Found. Chem. Eng.* 2007. V. 41. N 5. P. 671-674. DOI: 10.1134/S0040579507050375.
4. Кобраков К.И., Станкевич Г.С., Ручкина А.Г., Волянский О.В., Ковальчукова О.В., Алафинов А.И. Новый полупродукт для перспективных азокрасителей на основе 2,4,6-тригидрокситолуола. *Изв. вузов. Технол. текстил. пром-ти*. 2012. Т. 339. № 3. С. 142-144.
Kobrakov K.I., Alafinov A.I., Stankevich G.S., Ruchkina A.G., Volyansky O.V., Kovalchukova O.V. A new intermediate product for perspective azo-dyes on the basis of 2,4,6-trinitrotoluene. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Teknol. Tekstil. Prom-ti*. 2012. V. 339. N 3. P. 142-144 (in Russian).
5. Алафинов А.И., Кобраков К.И., Кузнецов Д.Н., Дмитриева М.Б. Синтез новых азопроизводных метилфлороглуцина – потенциальных красителей и пигментов для текстильных материалов. *Бутлеров. сообщ.* 2013. Т. 34. № 3. С. 93-97. Alafinov A.I., Kobrakov K.I., Kuznetsov D.N., Dmitrieva M.B. Synthesis of new nitrogen of methyl phloroglucinol – potential dyes and pigments for textiles. *Butlerov. Soobshch.* 2013. V. 34. N 3. P. 93-97 (in Russian).
6. Bobilev S.S., Kobrakov K.I., Kuznetsov D.N., Ruchkina A.G., Shevelev S.A., Shakhnes A.Kh., Fakhrutdinov A.N. Synthesis and transformations of dihydroxy-2H-1-benzopyran-2-ones. *Russ. Chem. Bull.* 2015. V. 64. N 1. P. 154-160. DOI: 10.1134/S1070428015110093.

7. **Bobylev S.S., Kuznetsov D.N., Kobrakov K.I., Ruchkina A.G., Fakhrutdinov A.N.** Synthesis and transformations of dihydroxy-2H-1-benzopyran-2-ones. *Russ. J. Org. Chem.* 2015. V. 51. N 11. P. 1572–1577. DOI: 10.1134/S1070428015110093.
8. **Shubin D.A., Bobylev S.S., Kuznetsov D.N., Ruchkina A.G., Kobrakov K.I.** Synthesis and some properties of 2,4,6-trihydroxy-3-methylbenzoic acid. *Russ. Chem. Bull.* 2019. V. 68. N 1. P. 74–78. DOI: 10.1007/s11172-019-2418-2.
9. **Melyshenkova V.V., Kuznetsov D.N., Ruchkina A.G., Kobrakov K.I.** Synthesis of new acridine-9-carboxylic acid derivatives. *Russ. Chem. Bull.* 2018. V. 67. N 5. P. 878–883. DOI: 10.1007/s11172-018-2152-1.
10. **Wilze K., Johnson A.** Handbook of Detergents, Chemistry, Production, and Application of Fluorescent Whitening Agents, Part F. Boca Raton: Taylor & Francis. CRC Press. 2007. 593 p.
11. **Yan L., Li R., Shen W., Qi Z.** Multiple-color AIE coumarin-based Schiff bases and potential application in yellow OLEDs. *J. Lumin.* 2018. V. 194. P. 151–155. DOI: 10.1016/j.jlumin.2017.10.032.
12. **Chang C., Cheng H., Lu Y., Tien K., Lin H., Lin C., Yang C., Wu C.** Enhancing color gamut of white OLED displays by using microcavity green pixels. *Org. Electron.* 2010. V. 11. N 2. P. 247–254. DOI: 10.1016/j.orgel.2009.11.002.
13. **Yu T., Zhang P., Zhao Y., Zhang H., Meng J., Fan D.** Synthesis, characterization and high-efficiency blue electroluminescence based on coumarin derivatives of 7-diethylamino-coumarin-3-carboxamide. *Org. Electron.* 2009. V. 10. N 4. P. 653–660 DOI: 10.1016/j.orgel.2009.02.026.
14. **Dsouza R.N., Pischel U., Nau W.M.** Fluorescent dyes and their supramolecular host/guest complexes with macrocycles in aqueous solution. *Chem. Rev.* 2011. V. 111. N 12. P. 7941–7980. DOI: 10.1021/cr200213s.
15. **Murphree S.S.** Heterocyclic dyes: Preparation, properties, and applications. *Prog. Heterocycl. Chem.* 2011. V. 22. P. 21–58. DOI: 10.1016/S0959-6380(11)22002-6.
16. **Wagner B.D.** The Use of coumarins as environmentally-sensitive fluorescent probes of heterogeneous inclusion systems. *Molecules.* 2009. V. 14. P. 210–237. DOI: 10.3390/molecules14010210.
17. **Sameiro M., Gonçalves T.** Fluorescent labeling of biomolecules with organic probes. *Chem. Rev.* 2009. V. 109. N 1. P. 190–212. DOI: 10.1021/cr0783840.
18. **Cao D., Liu Z., Verwilt P., Koo S., Jangjili P., Kim J.-S., Lin W.** Coumarin-based small-molecule fluorescent chemosensors. *Chem. Rev.* 2019. V. 119. N 18. P. 10403–10519. DOI: 10.1021/acs.chemrev.9b00640.
19. **Antina E.V., Berezin M.B., Guseva G.B., Ksenofontov A.A., V'yugin A.I.** Zinc(II) bis(dipyrrometenate)s as new fluorescent chemosensors of N- and O-containing analytes. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2016. V. 59. N 6. P. 22–27. DOI: 10.6060/tcct.20165906.5398k
20. **Kuznetsova N.A., Kalia O.L.** The photochemistry of coumarins. *Russ. Chem. Rev.* 1992. V. 61. N 7. P. 1243–1267. DOI: 10.1070/RC1992v061n07ABEH000992.
21. **Martynov V.I., Pakhomov A.A., Popova N.V., Deyev I.E., Petrenko A.G.** Synthetic fluorophores for visualizing biomolecules in living systems. *Acta Naturae.* 2016. V. 8. N 4. P. 33–46. DOI: 10.32607/20758251-2016-8-4-33-46.

Поступила в редакцию 10.10.2019
Принята к опубликованию 13.03.2020

Received 10.10.2019
Accepted 13.03.2020