

СИНТЕЗ, ИОНОХРОМНЫЕ СВОЙСТВА КУМАРИН-РОДАМИНОВЫХ ПРОИЗВОДНЫХ И ИХ ПРИМЕНЕНИЕ В ТЕСТ-ПОЛОСКАХ

А.Д. Дубоносов, О.Г. Николаева, Л.Д. Попов, Е.Н. Шепеленко, И.В. Дубоносова, В.А. Брень

Александр Дмитриевич Дубоносов (ORCID 0000-0003-4701-2271)*, Евгений Николаевич Шепеленко (ORCID 0000-0002-8764-9560)

Федеральный исследовательский центр Южный научный центр РАН, пр. Чехова, 41, Ростов-на-Дону, Российская Федерация, 344006

E-mail: aled54@mail.ru*, e-shepelenko@mail.ru

Ольга Геннадьевна Николаева (ORCID 0000-0003-1032-7237), Ирина Владимировна Дубоносова (ORCID 0000-0002-3368-5259), Владимир Александрович Брень (ORCID 0000-0003-3192-6204)

Научно-исследовательский институт физической и органической химии, Южный федеральный университет, пр. Стачки, 194/2, Ростов-на-Дону, Российская Федерация, 344090

E-mail: ognikolaeva@sfedu.ru, dubonosova@sfedu.ru, vabren@mail.ru

Леонид Дмитриевич Попов (ORCID 0000-0001-9565-8005)

Химический факультет, Южный федеральный университет, ул. Зорге, 7, Ростов-на-Дону, Российская Федерация, 344090

E-mail: ldpopov@mail.ru

*Синтезирована серия ранее неизвестных производных кумарин-родаминов. Полученные соединения проявляют длинноволновое поглощение в области 408–443 нм в ацетонитриле. Однако наличие метильной группы в мостике, связующим кумариновую и родаминовую части молекулы, приводит к гипсохромному сдвигу вплоть до 310 нм вследствие стерического эффекта, ослабляющего сопряжение. Полученные соединения существуют в циклической спиролактамной форме, что дополнительно подтверждается отсутствием флуоресценции в районе более 520 нм. Изучены ионохромные и сенсорные свойства кумарин-родаминов в присутствии катионов d-металлов в растворах в ацетонитриле. Обнаружено высокоселективное взаимодействие с катионами Hg^{2+} , приводящее к появлению характерной красной окраски, обусловленной появлением нового максимума поглощения в области 560 нм, а также интенсивной флуоресценции в области 580–584 нм. Другие катионы не оказывают существенного влияния на спектрально-люминесцентные характеристики синтезированных соединений. Этот спектральный отклик обусловлен катион-индуцированным раскрытием спиролактамного кольца. Более того, добавление цианид-ионов к образованным *in situ* комплексам с Hg^{2+} селективно инициирует обратную изомеризацию в нефлуоресцентную спиролактамную форму с восстановлением исходных спектральных характеристик. Описанные превращения могут быть повторены по крайней мере 4–5 раз, что обеспечивает эффективное модулирование эмиссионных свойств. С целью практического применения найденных эффектов были получены тест-полоски, импрегнированные кумарин-родаминовыми производными, которые позволяют *in situ* в режиме реального времени обнаруживать ионы Hg^{2+} без использования дополнительного оборудования. Таким образом, кумарин-родаминовые производные могут быть использованы в качестве эффективных молекулярных переключателей оптических свойств, а также при получении материалов для мониторинга состава окружающей среды.*

Ключевые слова: кумарины, родамины, флуоресценция, ионохромизм, тест-полоски

Для цитирования:

Дубоносов А.Д., Николаева О.Г., Попов Л.Д., Шепеленко Е.Н., Дубоносова И.В., Брень В.А. Синтез, ионохромные свойства кумарин-родаминовых производных и их применение в тест-полосках. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2026. Т. 69. Вып. 8. С. 25–32. DOI: 10.6060/ivkkt.20266908.7005.

For citation:

Dubonosov A.D., Nikolaeva O.G., Popov L.D., Shepelenko E.N., Dubonosova I.V., Bren V.A. Synthesis, ionochromic properties of coumarin-rhodamine derivatives and their application in test strips. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2026. V. 69. N 8. P. 25–32. DOI: 10.6060/ivkkt.20266908.7005.

**SYNTHESIS, IONOCROMIC PROPERTIES OF COUMARIN-RHODAMINE DERIVATIVES
AND THEIR APPLICATION IN TEST STRIPS**

A.D. Dubonosov, O.G. Nikolaeva, L.D. Popov, E.N. Shepelenko, I.V. Dubonosova, V.A. Bren

Alexander D. Dubonosov (ORCID 0000-0003-4701-2271)*, Evgeniy N. Shepelenko (ORCID 0000-0002-8764-9560)
Federal Research Centre the Southern Scientific Centre of the RAS, Chekhov ave., 41, Rostov-on-Don, Russia,
344006

E-mail: aled54@mail.ru*, e-shepelenko@mail.ru

Olga G. Nikolaeva (ORCID 0000-0003-1032-7237), Irina V. Dubonosova (ORCID 0000-0002-3368-5259), Vladimir A. Bren (ORCID 0000-0003-3192-6204)

Institute of Physical and Organic Chemistry, Southern Federal University, Stachka ave., 194/2, Rostov-on-Don,
Russia, 344090

E-mail: ognikolaeva@sfedu.ru, dubonosova@sfedu.ru, vabren@mail.ru

Leonid D. Popov (ORCID 0000-0001-9565-8005)

Department of Chemistry, Southern Federal University, Zorge st., 7, Rostov-on-Don, Russia, 344090

E-mail: ldpopov@mail.ru

A series of previously unknown coumarin-rhodamine derivatives was synthesized. The resulting compounds exhibit long-wavelength absorption in the range of 408–443 nm in acetonitrile. However, the presence of a methyl group in the bridge connecting the coumarin and rhodamine fragments of the molecule leads to a hypsochromic shift to 310 nm due to a steric effect that weakens conjugation. The obtained compounds exist in the cyclic spirolactam form, which is further confirmed by the absence of fluorescence above 520 nm. The ionochromic and sensory properties of coumarin-rhodamines were studied in the presence of d-metal cations in acetonitrile solutions. A highly selective interaction of the obtained compounds with Hg^{2+} cations was discovered, accompanied by the appearance of a characteristic red color due to the appearance of new absorption maxima in the region of 560 nm, as well as the appearance of intense fluorescence at 580–584 nm. This spectral response is due to the cation-induced opening of the spirolactam ring. Furthermore, the addition of cyanide ions (CN^-) to the in situ formed Hg^{2+} complexes initiates a selective reverse isomerization back to the non-fluorescent spirolactam form, effectively restoring the original spectral characteristics. The described transformations can be repeated at least 4–5 times, which ensures effective modulation of the emission properties. To facilitate practical applications, test strips impregnated with the coumarin-rhodamine hybrids were developed, enabling rapid, real time and instrument-free detection of Hg^{2+} ions. Thus, coumarin-rhodamine derivatives can be used as effective molecular switches of optical properties, as well as in the production of materials for monitoring the composition of the environment.

Keywords: coumarins, rhodamines, fluorescence, ionochromism, test strips

ВВЕДЕНИЕ

Молекулярные переключатели – это сложные органические системы, построенные таким образом, чтобы обратимо переходить между двумя или несколькими четко различимыми и устойчи-

выми состояниями. Эти трансформации, как правило, инициируются внешними стимулами, такими как световое излучение, электрическое поле, изменение уровня pH или ионного состава окружающей среды [1–6]. Присущая молекулярным переключателям способность контролировать эти переходы,

обычно сопровождается значительными изменениями физико-химических свойств (например, оптических, электронных, структурных), что делает их чрезвычайно ценными для различных применений. Особое значение имеют молекулярные фотопереклюатели, активируемые исключительно светом. Они широко используются в передовых технологиях, включая высокоплотную запись и хранение информации. Более того, их свойства востребованы развивающейся областью молекулярной электроники для создания наноразмерных компонентов, а также, что особенно важно, фотофармакологией, где свет используется для точного контроля высвобождения или активации лекарств в заданных биологических мишенях [7-9]. Другой важный класс представляют ион-контролируемые системы, которые преимущественно используются в качестве хемосенсоров. Они незаменимы для визуального обнаружения и экспресс-детектирования ионов, потенциально опасных или токсичных для здоровья человека. Такие хемосенсорные приложения охватывают различные области, включая критически важный экологический мониторинг, обеспечение безопасности пищевых продуктов и поддержание строгого контроля качества фармацевтических препаратов [10-12].

В настоящей работе описан синтез и спектральные свойства новых кумарин-родаминовых производных. Благодаря своим свойствам замещенные кумарины служат синтетической платформой для получения ионохромных соединений и хемосенсоров, а также находят применение в качестве компонентов лазерных красителей и фотостабилизаторов [13-15]. Спироциклические производные родамина В, как правило, слабо окрашены и не проявляют эмиссионных свойств. Их ион-индуцируемый переход в открытую форму сопровождается углублением окраски и появлением интенсивной длинноволновой флуоресценции [16-20]. Сведения о кумарин-родаминовых гибридах в литературе весьма ограничены [21-23], хотя есть все основания полагать, что разработка этой темы может привести к получению новых сенсорных систем, молекулярных переключателей и логических устройств.

Целью данной работы был синтез новых ион-активных кумарин-родаминовых производных, исследование их оптических и флуоресцентных свойств и изготовление тест-полосок для визуального детектирования катионов-поллютантов.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Спектры ^1H ЯМР регистрировали на спектрометре Varian (300 MHz) при 20 °C в CDCl_3 (**3a-d**) и $\text{DMSO}-d_6$ (**3e**). В качестве внутреннего стандарта использовали остаточные сигналы протонов дейтерорастворителей. Колебательные спектры были записаны на ИК спектрометре FT/IR-6800 (JASCO) с приставкой ATR PRO ONE для ослабленного полного внутреннего отражения. Электронные спектры поглощения снимали на спектрофотометре Varian Cary 100. Спектры флуоресценции измеряли на спектрофлуориметре Varian Cary Eclipse. Для приготовления растворов использовали ацетонитрил спектральной чистоты, перхлораты Hg^{2+} , Cu^{2+} , Cd^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} и тетра-*n*-бутиламмониевые соли (TBAX, X = F, Cl, Br, I, CN) (Aldrich). Спектрально-люминесцентные исследования проводили в ацетонитриле в кварцевой кювете с длиной оптического пути $l = 1,0$ см объемом $V = 2,0$ мл. Были использованы исходные растворы соединений **3a-e** (с $5,0 \cdot 10^{-5}$ моль/л) и растворы перхлоратов металлов в ацетонитриле (с $1,0 \cdot 10^{-4}$ моль/л). Непосредственно в кювете смешивали 1 мл раствора кумарин-родаминового производного **3a-e** и 1 мл раствора перхлората и тщательно перемешивали. Таким образом, рабочая концентрация растворов соединений **3a-e** составляла $2,5 \cdot 10^{-5}$ моль/л, а концентрация катионов $5,0 \cdot 10^{-5}$ моль/л. Для определения квантового выхода флуоресценции комплексов соединений **3** с катионами тестовый образец и эталон возбуждались на одинаковой длине волны. Квантовый выход флуоресценции экспериментального образца рассчитывался по площади спектров флуоресценции. Флуоресцеин ($\phi = 0,79$ в 0,1 моль/л растворе NaOH) использовался в качестве эталонного образца [22]. Температуры плавления измеряли на приборе Фишера-Джонса Fisher Scientific.

Получение кумарин-родаминовых производных 3a-e (общая методика). К раствору 0,5 ммоль соответствующего формилкумарина в 15-25 мл подходящего растворителя добавляли раствор 0,5 ммоль (0,23 г) 2-(2-аминоэтил)-3',6'-бис(этиламино)-2',7'-диметилспиро[изоиндолин-1,9'-ксантен]-3-она в 5 мл изопропанола. Реакционную смесь кипятили с обратным холодильником 12 ч, затем охлаждали. Выпавший осадок отфильтровывали и перекристаллизовывали из смеси ДМФА-изопропанол (1:2).

3',6'-Бис(диэтиламино)-2-(2((6-гидрокси-4-метил-2-оксо-2H-хромен-5-ил)метил)амино)-этил)спиро[изоиндолин-1,9'-ксантен]-3-он (3a). К раствору 0,5 ммоль (0,12 г) 6-гидрокси-4-метил-5-формилкумарина в 20 мл изопропанола добавляли раствор 0,5 ммоль 2-(2-аминоэтил)-3',6'-бис-

(этиламино)-2',7'-диметилспиро[изоиндолин-1,9'-ксантен]-3-она в 5 мл изопропанола. Реакционную смесь кипятили с обратным холодильником 11 ч, затем охлаждали. Выпавший осадок отфильтровывали и перекристаллизовывали. Выход 0,22 г (36%), желто-оранжевый порошок, т.пл. 214-216 °С. ИК (ν , см^{-1}): 3425, 3074, 2968, 2922, 2899, 2870, 1715, 1684, 1632, 1612. ^1H ЯМР (δ , м.д., $J/\text{Гц}$): 1,17-1,24 (12H, м, $4\text{Me}_{\text{род}}$); 2,41-2,64 (8H, м, $4\text{CH}_{2\text{род}}$); 3,31-3,54 (7H, м, $\text{Me}_{\text{кум}}$, $2\text{CH}_{2\text{мост}}$); 6,27 (1H, с, $\text{H}^3_{\text{кум}}$); 6,32 (2H, д, $\text{H}^{4,6}_{\text{род}}$, $J = 1,3$); 6,41-6,54 (2H, м, $\text{H}^{1,9}_{\text{род}}$); 7,11 (3H, д, $\text{H}^{2,8,12}_{\text{род}}$, $J = 9,1$); 7,24 (1H, д, $\text{H}^7_{\text{кум}}$, $J = 9,2$); 7,31 (1H, д, $\text{H}^8_{\text{кум}}$, $J = 9,2$); 7,47-7,50 (2H, м, $\text{H}^{14,13}_{\text{род}}$); 7,93-7,95 (1H, м, $\text{H}^{15}_{\text{род}}$); 8,78 (1H, с, CH); 14,55 (1H, ш. с, OH). Найдено, %: C 73,75; H 6,82; N 7,88. $\text{C}_{43}\text{H}_{48}\text{N}_4\text{O}_5$. Вычислено, %: C 73,69; H 6,90; N 7,99.

3',6'-Бис(диэтиламино)-2-(2((7,8-дигидрокси-4-метил-2-оксо-2H-хромен-6-ил)метиленамино)этил)спиро[изоиндолин-1,9'-ксантен]-3-он (3b). К раствору 0,5 ммоль (0,11 г) 7,8-дигидрокси-4-метил-6-формилкумарина в 15 мл изопропанола добавляли раствор 0,5 ммоль 2-(2-аминоэтил)-3',6'-бис(этиламино)-2',7'-диметилспиро[изоиндолин-1,9'-ксантен]-3-она в 5 мл изопропанола. Реакционную смесь кипятили с обратным холодильником 7 ч, затем охлаждали. Выпавший осадок отфильтровывали и перекристаллизовывали. Выход 0,21 г (59%), красно-оранжевый порошок, т.пл. 192-194 °С. ИК (ν , см^{-1}): 3357, 3227, 3075, 2967, 2926, 2862, 1736, 1684, 1631, 1609. ^1H ЯМР (CDCl_3 , δ , м.д., $J/\text{Гц}$): 1,08-1,12 (12H, м, $4\text{Me}_{\text{род}}$); 2,23 (3H, с, $\text{Me}_{\text{кум}}$); 3,25-3,37 (8H, м, $4\text{CH}_{2\text{род}}$); 3,42 (4H, м, $2\text{CH}_{2\text{мост}}$); 5,91 (1H, с, $\text{H}^3_{\text{кум}}$); 6,21 (2H, с, $2\text{H}^{4,6}_{\text{род}}$); 6,35 (4H, д, $2\text{H}^{2,8,1,9}_{\text{род}}$, $J = 8,9$ Гц); 6,82 (1H, с, $\text{H}^5_{\text{кум}}$); 7,02 (1H, д, $\text{H}^{12}_{\text{род}}$, $J = 6,7$); 7,39 (3H, т, $2\text{H}^{14,13}_{\text{род}}$, $J = 3,4$ Гц); 7,84-7,86 (1H, м, $\text{H}^{15}_{\text{род}}$); 7,93 (1H, с, CH); 9,89 (1H, ш. с, $\text{OH}_{\text{кум}}$); 10,19 (1H, с, $\text{OH}_{\text{кум}}$). Найдено, %: C 72,11; H 6,84; N 7,93. $\text{C}_{43}\text{H}_{48}\text{N}_4\text{O}_6$. Вычислено, %: C 72,04; H 6,75; N 7,82.

3',6'-Бис(диэтиламино)-2-(2((3-гидрокси-6,7-бензо[с]-5-оксо-6H-6-он-хромен-8-ил)метиленамино)этил)спиро[изоиндолин-1,9'-ксантен]-3-он (3с). К раствору 0,5 ммоль (0,11 г) 6,7-дигидрокси-4-метил-8-формилкумарина в 25 мл изопропанола добавляли раствор 0,5 ммоль 2-(2-аминоэтил)-3',6'-бис(этиламино)-2',7'-диметилспиро[изоиндолин-1,9'-ксантен]-3-она в 5 мл изопропанола. Реакционную смесь кипятили с обратным холодильником 7 ч, затем охлаждали. Выпавший осадок отфильтровывали и перекристаллизо-

вывали. Выход 0,29 г (81%), темно-красный порошок, т.пл. 224-226 °С. ИК (ν , см^{-1}): 3348, 3075, 2968, 2927, 2870, 1736, 1691, 1632, 1611. ^1H ЯМР (CDCl_3 , δ , м.д., $J/\text{Гц}$): 1,18-1,22 (12H, м, $4\text{Me}_{\text{род}}$); 2,23 (3H, с, $\text{Me}_{\text{кум}}$); 3,37-3,39 (10H, м, 5CH_2); 3,54 (2H, м, $\text{CH}_{2\text{род}}$); 5,95 (1H, с, $\text{H}^3_{\text{кум}}$); 6,21-6,84 (6H, м, $2\text{H}^{2,8,1,9,4,6}_{\text{род}}$); 6,90 (1H, с, $\text{H}^5_{\text{кум}}$); 7,13 (1H, м, $\text{H}^{12}_{\text{род}}$); 7,49 (3H, т, $2\text{H}^{14,13}_{\text{род}}$, $J = 3,7$ Гц); 7,92-7,95 (1H, м, $\text{H}^{15}_{\text{род}}$); 8,36 (1H, с, CH); 10,60 (1H, ш. с, $\text{OH}_{\text{кум}}$); 13,26 (1H, с, $\text{OH}_{\text{кум}}$). Найдено, %: C 72,12; H 6,81; N 7,86. $\text{C}_{43}\text{H}_{48}\text{N}_4\text{O}_6$. Вычислено, %: C 72,04; H 6,75; N 7,82.

3',6'-Бис(диэтиламино)-2-(2((3-гидрокси-7,8-бензо[с]-5-оксо-6H-хромен-4-ил)метиленамино)этил)спиро[изоиндолин-1,9'-ксантен]-6-он (3d). К раствору 0,5 ммоль (0,12 г) 3-гидрокси-4-формил(7,8-бензо[с])кумарина в 15 мл смеси ДМФА-изопропанол (1:2) добавляли раствор 0,5 ммоль 2-(2-аминоэтил)-3',6'-бис(этиламино)-2',7'-диметилспиро[изоиндолин-1,9'-ксантен]-3-она в 5 мл изопропанола. Реакционную смесь кипятили с обратным холодильником 9 ч, затем охлаждали. Выпавший осадок отфильтровывали и перекристаллизовывали. Выход 0,16 г (43%), ярко-желтый порошок, т.пл. 244-246 °С. ИК (ν , см^{-1}): 3385, 3241, 3074, 2969, 2926, 2870, 1736, 1687, 1628, 1609. ^1H ЯМР (CDCl_3 , δ , м.д., $J/\text{Гц}$): 1,16-1,20 (12H, м, $4\text{Me}_{\text{род}}$); 3,31-3,43 (10H, м, 5CH_2); 3,55 (2H, т, CH_2 , $J = 7,8$); 6,35 (2H, д, $2\text{H}^{2,8}_{\text{род}}$, $J = 2,6$, $J = 8,9$ Гц); 6,49 (2H, д, $2\text{H}^{1,9}_{\text{род}}$, $J = 8,8$); 6,43 (2H, д, $2\text{H}^{4,6}_{\text{род}}$, $J = 2,5$); 6,86 (1H, д, $\text{H}^8_{\text{кум}}$, $J = 9,1$); 7,13 (1H, д, $\text{H}^{12}_{\text{род}}$, $J = 6,7$); 7,45-7,50 (3H, м, $2\text{H}^{14,13}_{\text{род}}$, $\text{H}^4_{\text{кум}}$); 7,78 (1H, т, $\text{H}^5_{\text{кум}}$, $J = 7,8$); 7,91-7,96 (3H, м, $\text{H}^{15}_{\text{род}}$, $2\text{H}^{3,7}_{\text{кум}}$); 8,34 (1H, д, $\text{H}^6_{\text{кум}}$, $J = 7,9$); 8,74 (1H, с, CH); 14,69 (1H, ш. с, OH). Найдено, %: C 74,88; H 6,72; N 7,62. $\text{C}_{46}\text{H}_{50}\text{N}_4\text{O}_5$. Вычислено, %: C 74,77; H 6,82; N 7,58.

3',6'-Бис(диэтиламино)-2-(2((1-(4-гидрокси-2-оксо-2H-хромен-3-ил)этилиден)амино)этил)спиро[изоиндолин-1,9'-ксантен]-3-он (3е). К раствору 1 ммоль (0,12 г) 3-ацетил-4-гидроксикумарина в 5 мл этанола добавляли раствор 1 ммоль 2-(2-аминоэтил)-3',6'-бис(этиламино)-2',7'-диметилспиро[изоиндолин-1,9'-ксантен]-3-она в 5 мл этанола. Реакционную смесь кипятили с обратным холодильником 1 ч, затем охлаждали. Выпавший осадок отфильтровывали, промывали кипящим метанолом и высушивали. Выход 0,50 г (75%), белый порошок, т.пл. 198 °С (разл.). ИК (ν , см^{-1}): 3162, 3021, 2966, 2925, 2899, 2870, 1700, 1668, 1609. ^1H ЯМР (δ , м.д., $J/\text{Гц}$, $\text{DMSO}-d_6$): 1,62-1,65 (12H, м, $4\text{Me}_{\text{род}}$); 1,78-2,00 (8H, м, $4\text{CH}_{2\text{род}}$); 2,40-2,57 (7H, м, Me , $2\text{CH}_{2\text{мост}}$); 5,41-5,53 (4H, м, $2\text{H}_{\text{род}}$); 6,20-6,22 (2H, м, $2\text{H}_{\text{род}}$);

м); 6,26-6,49 ($3H_{\text{род}}$, м); 6,75-6,84 ($3H_{\text{род}}$, м); 6,99-7,07 ($4H_{\text{кум}}$, м); 12,52 (1H, ш. с, OH). Найдено, %: С 73,55; Н 6,42; N 8,43. $C_{41}H_{42}N_4O_5$. Вычислено, %: С 73,41; Н 6,31; N 8,35.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Разработан метод синтеза кумарин-родаминовых производных конденсацией замещенных формил(ацетил)кумаринов **1a-e** с 2-(2-аминоэтил)-3',6'-бис(этиламино)-2',7'-диметилспиро[изоиндолин-1,9'-ксантен]-3-оном [24] **2** (схема 1).

В ИК спектрах соединений **3** содержатся полосы валентных колебаний карбонильной группы пиранового фрагмента при 1712-1761 см^{-1} и карбонильной группы родаминового фрагмента при 1703-1687 см^{-1} . Полосы колебаний групп $C=N$ наблюда-

ются в районе 1618-1679 см^{-1} . В спектрах ^1H ЯМР соединений **3a-d** в дейтерохлороформе проявляются сигналы протонов исходных формилкумаринов, протонов родаминового фрагмента при 1,16-1,20 м.д. (четыре группы CH_3) и 3,36-3,65 м.д. (шесть групп CH_2), 6,49-6,68 м.д., 7,16-7,18 м.д., 7,62-7,98 м.д., а также синглетные сигналы групп CH при 9,32-9,69 м.д.

Растворы кумарин-родаминовых производных **3a-e** в ацетонитриле характеризуются длинноволновым поглощением в области 357-390 нм, а соединение **3d** вследствие стерического эффекта метильной группы в соединительном мостике, ослабляющего сопряжение кумаринового и родаминового фрагментов, поглощает в более коротковолновой области 310 нм (табл. 1, рис. 1).

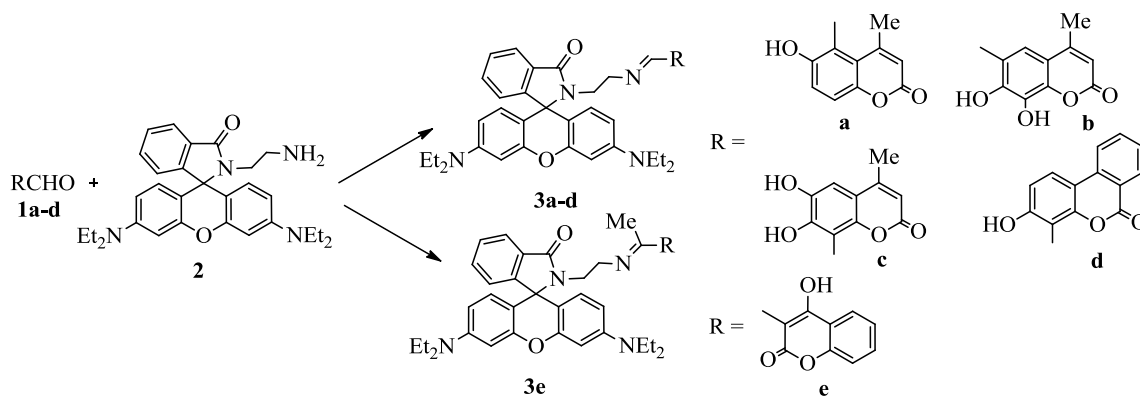


Схема 1. Синтез кумарин-родаминовых производных **3a-e**
Scheme 1. Synthesis of coumarin-rhodamine derivatives **3a-e**

Таблица 1
Электронные спектры поглощения соединений **3a-e**
в ацетонитриле ($c = 2,5 \cdot 10^{-5}$ моль/л)
Table 1. Electronic absorption spectra of rhodamines
3a-e in acetonitrile ($c = 2,5 \cdot 10^{-5}$ mol L^{-1})

№	Поглощение, λ_{max} , нм ($\lg \varepsilon$, л·моль $^{-1}$ ·см $^{-1}$)
3a	390 (4,02), 443 (3,51)
3b	364 (3,94), 442 (3,83)
3c	357 (4,26), 441 (3,82)
3d	368 (4,18), 408 (3,78)
3e	286 (4,55), 310 (4,52)

Данные ИК, ^1H ЯМР спектроскопии и электронной спектроскопии поглощения свидетельствуют о нахождении всех полученных соединений **3a-d** в циклической спиролактаманной форме (схема 1). Этот факт согласуется также с отсутствием характерной эмиссии открытой формы в области более 520 нм [16, 17].

Иохроомные свойства кумарин-родаминовых производных **3a-e** под влиянием катионов d-металлов (Hg^{2+} , Cu^{2+} , Cd^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+}) были

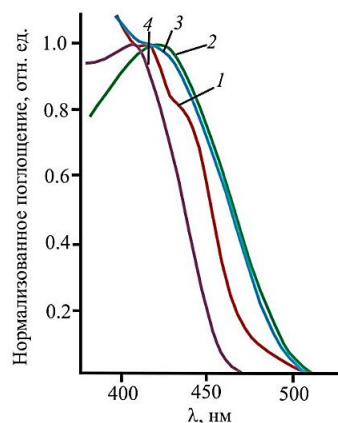


Рис. 1. Нормализованные спектры поглощения соединений **3a-d** в ацетонитриле

Fig. 1. Normalized absorption spectra of compounds **3a-d** in acetonitrile

исследованы в растворах в ацетонитриле при комнатной температуре. Обнаружено высокоселективное взаимодействие полученных соединений с катионами Hg^{2+} , сопровождающееся появлением

характерного красного окрашивания, обусловленного появлением нового максимума поглощения в районе 560 нм, а также появлением интенсивной флуоресценции 580-584 нм (рис. 2). Другие катионы не оказывают существенного влияния на спектрально-люминесцентные характеристики соединения **3a-e**. Спектры возбуждения флуоресценции хорошо совпадают со спектрами поглощения образующихся комплексов.

Следует отметить, что этот эффект наиболее выражен в случае соединения **3a**, тогда как для стерически напряженной структуры **3e** изменение цвета и соответствующая эмиссия выражены слабо (табл. 2).

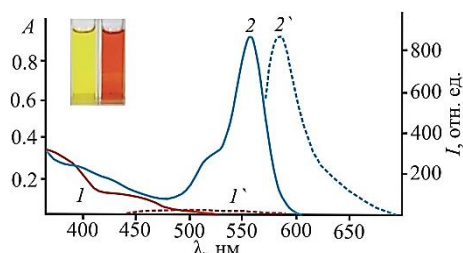


Рис. 2. Спектры поглощения (1, 2) и флуоресценции (1', 2') соединения **3a** в ацетонитриле до и после прибавления катионов Hg^{2+} ($c_{3a} = 2,5 \cdot 10^{-5}$ моль/л, $c_{\text{кат}} = 5,0 \cdot 10^{-5}$ моль/л). На врезке – фотографии кювет до и после взаимодействия с ионами ртути(II)

Fig. 2. Absorption (1, 2) and fluorescence (1', 2') spectra of compound **3a** in acetonitrile before and after the addition of Hg^{2+} cations ($c_{3a} = 2,5 \cdot 10^{-5}$ mol L^{-1} , $c_{\text{cat}} = 5,0 \cdot 10^{-5}$ mol L^{-1}). The inset shows photographs of the cuvettes before and after interaction with mercury(II) ions

Квантовые выходы образующихся *in situ* комплексов с катионами Hg^{2+} составляют 0,61, 0,40, 0,37 (для соединений **3a**, **3b** и **3c** соответственно, λ_{exc} 440 нм) и 0,64 (для соединения **3d**, λ_{exc} 405 нм). Для соединения **3e** в силу особенностей его строения и обусловленных этим обстоятельством спектральных характеристик определение не производилось. Для концентраций катиона Hg^{2+} в диапазоне $0,1\text{--}5,0 \cdot 10^{-5}$ моль/л была построена линейная кривая. Предел обнаружения составил 0,08 мкМ [25].

Описанные спектрально-люминесцентные трансформации обусловлены индуцированной катионом Hg^{2+} изомеризацией спиролактамной формы производных **3a-e** в открытую форму [16-18] (схема 2, на примере соединения **3a**).

Селективность кумарин-родаминовых производных **3a-d** по отношению к катионам Hg^{2+} в присутствии других ионов металлов определялась путем мониторинга изменений интенсивности поглощения. Для соединения **3e** ввиду малой эффективности раскрытия спиролактамного цикла изме-

рения не проводились. Полученные результаты, хорошо различимые визуально невооруженным глазом (зеленые столбцы на рис. 3, на примере соединения **3a**), указывают на то, что конкурирующие ионы металлов не влияют принципиально на селективность обнаружения катионов ртути (II).

Таблица 2

Флуоресцентные свойства соединений **3a-e** в ацетонитриле в присутствии катионов Hg^{2+} ($c = 2,5 \cdot 10^{-5}$ моль/л, $c_{\text{кат}} = 5,0 \cdot 10^{-5}$ моль/л)

Table 2. Fluorescent properties of compounds **3a-e** in acetonitrile in the presence of Hg^{2+} cations ($c = 2,5 \cdot 10^{-5}$ mol L^{-1} , $c_{\text{cat}} = 5,0 \cdot 10^{-5}$ mol L^{-1})

№	Флуоресценция, λ , нм (I , отн. ед.)
3a	583 (820)
3b	581 (640)
3c	580 (490)
3d	584 (900)
3e	540 (190)

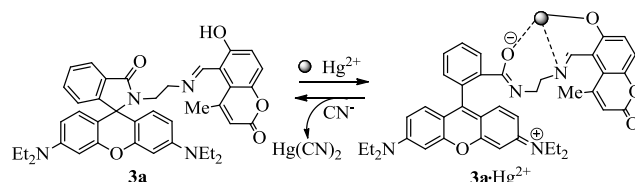


Схема 2. Предполагаемый механизм координации соединения **3a** с катионом ртути(II) в ацетонитриле

Scheme 2. Proposed mechanism for the coordination of compound **3a** with mercury (II) cation in acetonitrile

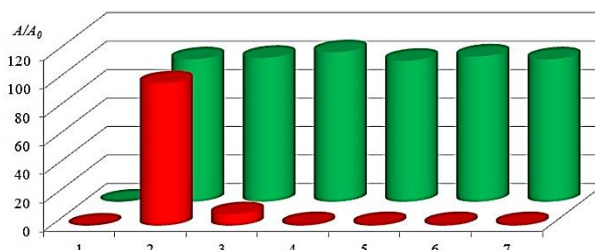


Рис. 3. Изменения интенсивности поглощения соединения **3a** в ацетонитриле ($c = 2,5 \cdot 10^{-5}$ моль/л) на длине волны 558 нм в присутствии катионов металлов (красные столбики) и в присутствии иона Hg^{2+} в смеси с конкурирующими катионами металлов (зеленые столбики) ($c = 5,0 \cdot 10^{-5}$ моль/л): 1- без ионов, 2 - Hg^{2+} , 3 - Cu^{2+} , 4 - Cd^{2+} , 5 - Zn^{2+} , 6 - Ni^{2+} , 7 - Co^{2+})

Используя принцип «эстафетного» распознавания [26], мы оценили способность комплексов 3-Hg^{2+} , образованных *in situ*, взаимодействовать с рядом анионов в виде тетра-*n*-бутиламмоний-

евых солей (ТВАХ, $X = F, Cl, Br, I, CN$). Из протестированных анионов только ионы CN^- селективно реагировали с комплексом, что приводило к полному восстановлению исходных абсорбционных и эмиссионных свойств кумарин-родаминовых производных **3**. Для соединения-лидера **3a** трансформации, показанные на схеме 2, могут повторяться не менее 4-5 раз, что позволяет эффективно модулировать флуоресценцию между состояниями с ингибированной эмиссией (0%), высокoeffективной эмиссией (100%) и ингибированной флуоресценцией (0%) путем последовательного добавления ионов Hg^{2+} and CN^- к раствору соединения **3a** в ацетонитриле. Таким образом, полученные соединения представляют собой полифункциональные молекулярные переключатели, способные модулировать флуоресценцию.

Для проведения экспресс-анализа катионов ртути(II) в образце в режиме реального времени были изготовлены бумажные тест-полоски на основе соединения **3a**. С этой целью полоски офсетной бумаги «Юнландия» (Российская Федерация) выдерживали в растворе соединения **3a** в ацетонитриле с концентрацией $1,0 \cdot 10^{-4}$ моль/л в течение 5 мин, после чего высушивали на воздухе при комнатной температуре. При погружении тест-полоски в содержащий катионы Hg^{2+} полуводный раствор в ацетонитриле (1:1, v/v) наблюдается немедленное коричневатое-красное окрашивание, что позволяет проводить определение катионов ртути(II) в присутствии конкурирующих ионов (Hg^{2+} , Cu^{2+} , Cd^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , $0,1 \cdot 10^{-5} - 5,0 \cdot 10^{-5}$ моль/л) без использования дополнительного оборудования (рис. 4).



Рис. 4. Фотографии тест-полосок соединения **3a** до и после погружения в раствор, содержащий катионы Hg^{2+} ($c_{кат} = 5,0 \cdot 10^{-5}$ моль/л)

Fig. 4. Photographs of test strips of compound **3a** before and after immersion in a solution containing Hg^{2+} cations ($c_{cat} = 5,0 \cdot 10^{-5}$ mol L⁻¹)

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Синтезированы новые кумарин-родаминовые производные. В ацетонитриле они обладают поглощением $\lambda < 443$ нм и не проявляют флуоресцентных свойств, что в сочетании с другими спек-

тральными данными свидетельствует об их спиро-лактамном строении. Полученные соединения селективно реагируют на катионы ртути(II) с изменением окраски раствора с желтой на красную ($\lambda_{полл} 560$ нм) вследствие катион-индуцированного раскрытия спироцикла. Одновременно наблюдается появление интенсивной флуоресценции в области 580-584 нм (квантовый выход ϕ 0,37-0,64).

Последующее добавление ионов CN^- к образующимся *in situ* комплексам селективно приводит к процессу обратной изомеризации в спироформу с восстановлением исходных спектральных параметров. Описанные трансформации могут быть повторены не менее 4-5 раз, что придает кумарин-родаминовым производным свойства ион-управляемых молекулярных переключателей, осуществляющих эффективное включение-выключение флуоресцентных свойств.

Кроме того, были изготовлены тест-полоски, содержащие 3',6'-бис(диэтиламино)-2-(2((6-гидрокси-4-метил-2-оксо-2H-хромен-5-ил)метил-амин)-этил)спиро[изоиндолин-1,9'-ксантен]-3-он, для удобного обнаружения ионов Hg^{2+} в режиме реального времени без использования дополнительного инструментального оборудования.

Таким образом, полученные кумарин-родаминовые гибриды могут применяться в качестве молекулярных переключателей спектрально-люминесцентных свойств, а также при создании материалов для визуального экспресс-мониторинга состава окружающей среды.

БЛАГОДАРНОСТЬ И ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования РФ (номер научной темы FENW-2026-015), а также в рамках реализации гос-ударственного задания Южного научного центра РАН на 2026 г. (номер гос. рег. 125012000461-8, Е.Н. Шепеленко и А.Д. Дубоносов). Авторы выражают благодарность ЦКП «Нанотехнологии» ЮРГПУ (НПИ) за проведение ЯМР-экспериментов.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

The research was conducted within the framework of the state assignment of the Ministry of Education and Science of the Russian Federation (scientific topic No. FENW-2026-015), as well as within the framework of the state assignment of the Southern Scientific Centre of the Russian Academy of Sciences for 2026 (State reg. No. 125012000461-8, E.N. Shepelenko and A.D.

Dubonosov). The authors gratefully acknowledge Center for Collective Usage "Nanotechnology" of the South Russian State Polytechnic University (NPI) for conducting NMR experiments.

The authors declare the absence of a conflict of interest warranting disclosure in this article.

REFERENCES ЛИТЕРАТУРА

1. Molecular Photoswitches: Chemistry, Properties, and Applications. Ed. by Z.L. Pianowski. Weinheim: Wiley-VCH. 2022. 1152 p.
2. Boelke J., Hecht S. Designing Molecular Photoswitches for Soft Materials Applications. *Adv. Optical Mater.* 2019. V. 7. N 16. 1900404. DOI: 10.1002/adom.201900404.
3. Pianowski Z.L. Recent Implementations of Molecular Photoswitches into Smart Materials and Biological Systems. *Chem. Eur. J.* 2019. V. 25. N 20. P. 5128–5144. DOI: 10.1002/chem.201805814.
4. Goulet-Hanssens A., Eisenreich F., Hecht S. Enlightening Materials with Photoswitches. *Adv. Mater.* 2020. V. 32. N 20. 1905966. DOI: 10.1002/adma.201905966.
5. Knipe P.C., Thompson S., Hamilton A.D. Ion-mediated conformational switches. *Chem. Sci.* 2015. V. 6. N 3. P. 1630–1639. DOI: 10.1039/C4SC03525A.
6. Qu D., Wang Q., Zhang Q., Ma X., Tian H. Photoresponsive Host–Guest Functional Systems. *Chem. Rev.* 2015. V. 115. N 15. P. 7543–7558. DOI: 10.1021/cr5006342.
7. Kobauri P., Dekker F.J., Szymanski W., Feringa B.L. Rational Design in Photopharmacology with Molecular Photoswitches. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2023. V. 62. N 30. P. e202300681. DOI: 10.1002/anie.202300681.
8. Di Martino M., Sessa L., Diana R., Piotto S., Concilio S. Recent Progress in Photoresponsive Biomaterials. *Molecules.* 2023. V. 28. N 9. P. 3712. DOI: 10.3390/molecules28093712.
9. Olesińska-Mönch M., Deo C. Small-molecule photoswitches for fluorescence bioimaging: engineering and applications. *Chem. Commun.* 2023. V. 59. N 6. P. 660–669. DOI: 10.1039/D2CC05870G.
10. Krämer J., Kang R., Grimm L.M., De Cola L., Picchetti P., Biedermann F. Molecular Probes, Chemosensors, and Nanosensors for Optical Detection of Biorelevant Molecules and Ions in Aqueous Media and Biofluids. *Chem. Rev.* 2022. V. 122. N 3. P. 3459–3636. DOI: 10.1021/acs.chemrev.1c00746.
11. Saleem M., Lee K.H. Optical sensor: a promising strategy for environmental and biomedical monitoring of ionic species. *RSC Adv.* 2015. V. 5. N 88. P. 72150–72287. DOI: 10.1039/C5RA11388A.
12. Wu J., Kwon B., Liu W., Anslyn E.V., Wang P., Kim J.S. Chromogenic/Fluorogenic Ensemble Chemosensing Systems. *Chem. Rev.* 2015. V. 115. N 15. P. 7893–7943. DOI: 10.1021/cr500553d.
13. Hessz D., Kiss E., Bojtár M., Kunfi A., Mester D., Kallay M., Kubinyi M. Photochemistry of a water-soluble coumarin-based photoswitch. *Dyes Pigm.* 2024. V. 221. P. 111821. DOI: 10.1016/j.dyepig.2023.111821.
14. 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.9b00145.
15. Dubonosov A.D., Bren V.A. Fluorogenic Polyfunctional Coumarin-Based Chemosensors for Multianalyte Detection. In: Fluorescence Methods for Investigation of Living Cells and Microorganisms. Ed. by N. Grigoryeva. London: IntechOpen. 2020. P. 353–376. DOI: 10.5772/intechopen.93118.
16. Wang Y., Wang X., Ma W., Lu R., Zhou W., Gao H. Recent Developments in Rhodamine-Based Chemosensors: A Review of the Years 2018–2022. *Chemosensors.* 2022. V. 10. N 10. P. 399. DOI: 10.3390/chemosensors10100399.
17. Chi W., Qi Q., Lee R., Xu Z., Liu X. A Unified Push–Pull Model for Understanding the Ring-Opening Mechanism of Rhodamine Dyes. *J. Phys. Chem. C.* 2020. V. 124. N 6. P. 3793–3801. DOI: 10.1021/acs.jpcc.9b11673.
18. Podshibyakin V.A., Shepelenko E.N., Karlutova O.Y., Dubonosova I.V., Borodkin G.S., Popova O.S., Zaidenko S.B., Dubonosov A.D., Bren V.A., Minkin V.I. Solvent-dependent selective “naked eye” chromofluorogenic multifunctional rhodamine-based probe for Al^{3+} , Cu^{2+} , Hg^{2+} , S^{2-} and CN^{-} ions. *Tetrahedron.* 2022. V. 110. P. 132710. DOI: 10.1016/j.tet.2022.132710.
19. Овчинников Н.Л., Яшин Д.В., Шеляпина М.Г., Бутман М.Ф. Влияние механоактивации природного и обогащенного седиментацией бентонита на эффективность адсорбции родамина Б. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2026. Т. 69. Вып. 6. С. 86–97. Ovchinnikov N.L., Yashin D.V., Shelyapina M.G., Butman M.F. Effect of mechanoactivation of the natural and enriched by sedimentation bentonite on the rhodamine B adsorption efficiency. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2026. V. 69. N 6. P. 86–97. DOI: 10.6060/ivkkt.20266906.6813.
20. Ву Тхи Зуен, Динь Ван Так. Синтез наноматериалов Ag/Fe_3O_4 из экстракта листьев гуавы и их применение в качестве катализатора восстановления метиленового синего и родамина Б. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2025. Т. 68. Вып. 4. С. 41–48. Vu Thi Duyen, Dinh Van Tac. The synthesis Ag/Fe_3O_4 nanoparticles using guava leaf extract (Psidium guajava L.) and its application for catalytic reduction of methylene blue and rhodamine B. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2025. V. 68. N 4. P. 41–48. DOI: 10.6060/ivkkt.20256804.7133.
21. Kothavale S., Sekar N. A new type of triphenylamine based coumarin–rhodamine hybrid compound: synthesis, photophysical properties, viscosity sensitivity and energy transfer. *RSC Adv.* 2016. V. 6. P. 105387–105397. DOI: 10.1039/c6ra24485h.
22. Adak A.K., Purkait R., Manna S.M., Ghosh B.C., Pathak S., Sinh C. Fluorescence sensing and intracellular imaging of Pd^{2+} ions by a novel coumarinyl–rhodamine Schiff base. *New J. Chem.* 2019. V. 43. P. 3899–3906. DOI: 10.1039/c8nj06511j.
23. Meng H., Huang X.-Q., Lin Y., Yang D.-Y., Lv Y.-J., Cao X.-Q., Zhang G.-X., Dong J., Shen S.-L. A new ratiometric fluorescent probe for sensing lysosomal HCl based on fluorescence resonance energy transfer strategy. *Spectrochim. Acta A.* 2019. V. 223. P. 117355. DOI: 10.1016/j.saa.2019.117355.
24. Wu J., Hwang I., Kim K.S., Kim J.S. Rhodamine-Based Hg^{2+} -Selective Chemodosimeter in Aqueous Solution: Fluorescent OFF–ON. *Org. Lett.* 2007. V. 9. N 5. P. 907–910. DOI: 10.1021/ol070109c.
25. Long G.L., Winefordner J.D. Limit of Detection. A Closer Look at the IUPAC Definition. *Anal. Chem.* 1983. V. 55. P. 712A–A724. DOI: 10.1021/ac00258a724.
26. Suganya S., Naha S., Velmathi S. A critical review on colorimetric and fluorescent probes for the sensing of analytes via relay recognition from the year 2012–17. *Chemistry Select.* 2018. V. 3. N 25. P. 7231–7268. DOI: 10.1002/slct.201801222.

Поступила в редакцию (Received) 21.01.2026

Принята к опубликованию (Accepted) 02.03.2026