

УДК 547.815.1:547.812:535.37
DOI: 10.7868/S25000640250205

МУЛЬТИФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ ХЕМОСЕНСОРНЫЕ СВОЙСТВА ФЛУОРЕСЦЕИН-КУМАРИНОВЫХ ГИДРАЗОНОВ

© 2025 г. О.Г. Николаева¹, Е.Н. Шепеленко², И.В. Дубоносова¹,
О.Ю. Карлутова¹, А.Д. Дубоносов², В.А. Брень¹

Аннотация. Синтезированы ранее неизвестные флуоресцеин-кумариновые гидразоны. Они представляют собой multifunctional chromogenic and/or fluorogenic capable of naked eye detecting Zn^{2+} , Cu^{2+} (в ацетонитриле) и Al^{3+} (в этаноле). Наиболее длинноволновые максимумы поглощения синтезированных соединений наблюдаются в диапазоне 364–396 нм, что в сочетании с отсутствием эмиссионных свойств соответствует их существованию в спиролактамной форме. Оптимальные сенсорные свойства в полной мере демонстрирует флуоресцеин, содержащий в спироциклическом мостике 6,7-дигидрокси-4-метилкумариновый заместитель. В ацетонитриле в присутствии иона Zn^{2+} наблюдается изменение окраски его раствора с бледно-желтой на ярко-желтую, тогда как другие катионы не влияют заметно на характер абсорбции. Добавление катионов Cu^{2+} (в ацетонитриле) или Al^{3+} (в этаноле) приводит к контрастному naked-eye эффекту с окрашиванием растворов в характерный розовый цвет, обусловленный образованием длинноволновых максимумов поглощения в районе 440–470 нм. Одновременно наблюдается возникновение эмиссии в диапазоне 471–506 нм, что свидетельствует о переходе спиролактамной формы флуоресцеин-кумаринового гидразона в открытую форму. Полученные соединения могут быть использованы для селективного определения нескольких аналитов при помощи одной сенсорной молекулы.

Ключевые слова: флуоресцеин, кумарин, хемосенсоры, эмиссия, naked-eye (ионохромный) эффект.

MULTIFUNCTIONAL CHEMOSENSOR PROPERTIES OF FLUORESCCEIN-COUMARIN HYDRAZONES

O.G. Nikolaeva¹, E.N. Shepelenko², I.V. Dubonosova¹,
O.Yu. Karlutova¹, A.D. Dubonosov², V.A. Bren¹

Abstract. Previously unknown fluorescein-coumarin hydrazones have been synthesized. These are multifunctional chromogenic and/or fluorogenic capable of naked eye detecting Zn^{2+} , Cu^{2+} (in acetonitrile) and Al^{3+} (in ethanol). The longest wave-length absorption maxima of the synthesized compounds are observed in the range of 364–396 nm, which in combination with the absence of emission properties, corresponds to their existence in the spirolactam form. Fluorescein containing 6,7-dihydroxy-4-methylcoumarin substituent in the spirocyclic bridge possesses optimal sensor properties. In acetonitrile in the presence of the Zn^{2+} ion, a change in the color of its solution from pale yellow to bright yellow is observed, while other cations do not have a significant effect on the absorption pattern. The addition of Cu^{2+} (in acetonitrile) or Al^{3+} (in ethanol) cations leads to a contrasting naked-eye effect with the coloring of the solutions in a characteristic pink color due to the formation of long wave-length absorption maxima in the region of 440–470 nm. Emission in the range of 471–506 nm is also observed, indicating the transformation of the spirolactam form of the fluorescein-coumarin hydrazone to the open form. The resulting compounds can be used for the selective determination of several analytes using a single sensor molecule.

Keywords: fluorescein, coumarin, chemosensors, emission, naked-eye effect.

¹ Научно-исследовательский институт физической и органической химии Южного федерального университета (Institute of Physical and Organic Chemistry of the Southern Federal University, Rostov-on-Don, Russian Federation), Российская Федерация, 344090, г. Ростов-на-Дону, пр. Стачки, 194/2

² Федеральный исследовательский центр Южный научный центр Российской академии наук (Federal Research Centre the Southern Scientific Centre of the Russian Academy of Sciences, Rostov-on-Don, Russian Federation), Российская Федерация, 344006, г. Ростов-на-Дону, пр. Чехова, 41, e-mail: aled@ipoc.sfedu.ru

- Rodriguez R., Müller S., Colombeau L., Solier S., Sindikubwabo F., Cañeque T. 2025. Metal ion signaling in biomedicine. *Chemical Reviews*. 125(2): 660–744. doi: 10.1021/acs.chemrev.4c00577
- Chen H., Tang Z., Yang Y., Hao Y., Chen W. 2024. Recent advances in photoswitchable fluorescent and colorimetric probes. *Molecules*. 29(11): 2521. doi: 10.3390/molecules29112521
- Andreini C., Banci L., Bertini I., Rosato A. 2006. Zinc through the three domains of life. *Journal of Proteome Research*. 5(11): 3173–3178. doi: 10.1021/pr0603699
- Banerjee M., Ghosh M., Ta S., Das J., Das D. 2019. A smart optical probe for detection and discrimination of Zn^{2+} , Cd^{2+} and Hg^{2+} at nano-molar level in real samples. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. 377(15): 286–297. doi: 10.1016/j.jphotochem.2019.04.002
- Tapiero H., Townsend D.M., Tew K.D. 2003. Trace elements in human physiology and pathology. Copper. *Biomedicine and Pharmacotherapy*. 57(9): 386–398. doi: 10.1016/S0753-3322(03)00012-X
- Gaggelli E., Kozłowski H., Valensin D., Valensin G. 2006. Copper homeostasis and neurodegenerative disorders (Alzheimer's, Prion, and Parkinson's diseases and amyotrophic lateral sclerosis). *Chemical Reviews*. 106(6): 1995–2044. doi: 10.1021/cr040410w
- Skalny A.V., Aschner M., Jiang Y., Gluhcheva Y.G., Tizabi Y., Lobinski R., Tinkov A.A. 2021. Molecular mechanisms of aluminum neurotoxicity: Update on adverse effects and therapeutic strategies. *Advances in Neurotoxicology*. 5: 1–34. doi: 10.1016/bs.ant.2020.12.001
- Khan J. 2024. Synthesis and applications of fluorescent chemosensors: a review. *Journal of Fluorescence*. 34(6): 2485–2494. doi: 10.1007/s10895-023-03455-1
- Park J.-K., Shin J., Jang S., Seol M.-L., Kang J., Choi S., Eom H., Kwon O., Park S., Noh D.-Y., Nam I. 2022. Rational design of fluorescent/colorimetric chemosensors for detecting transition metal ions by varying functional groups. *Inorganics*. 10(11): 189. doi: 10.3390/inorganics10110189
- Upadhyay S., Singh A., Sinha R., Omer S., Negi K. 2019. Colorimetric chemosensors for d-metal ions: a review in the past, present and future prospect. *Journal of Molecular Structure*. 1193: 89–102. doi: 10.1016/j.molstruc.2019.05.007
- Kumari N., Singh S., Baral M., Kanungo B.K. 2023. Schiff bases: a versatile fluorescence probe in sensing cations. *Journal of Fluorescence*. 33(3): 859–893. doi: 10.1007/s10895-022-03135-6
- Chen X., Pradhan T., Wang F., Kim J.S., Yoon J. 2012. Fluorescent chemosensors based on spiroring-opening of xanthenes and related derivatives. *Chemical Reviews*. 112(3): 1910–1956. doi: 10.1021/cr200201z
- Oliveira E., Bértolo E., Núñez C., Pilla V., Santos H.M., Fernández-Lodeiro J., Fernandez-Lodeiro A., Djafari J., Capelo J.L., Lodeiro C. 2018. Green and red fluorescent dyes for translational applications in imaging and sensing analytes: a dual-color flag. *ChemistryOpen*. 7(1): 9–52. doi: 10.1002/open.201700135
- Cao D., Liu Z., Verwilt P., Koo S., Jangjili P., Kim J.S., Lin W. 2019. Coumarin-based small-molecule fluorescent chemosensors. *Chemical Reviews*. 119(18): 10403–10519. doi: 10.1021/acs.chemrev.9b00145
- Hesz D., Kiss E., Bojtár M., Kunfi A., Mester D., Kállay M., Kubinyi M. 2024. Photochemistry of a water-soluble coumarin-based photoswitch. *Dyes and Pigments*. 221: 111821. doi: 10.1016/j.dyepig.2023.111821
- Pan Q., Wang S., Ren X., Liu W., Xu R., Yao Q., Zou Y., Zhang C., Fan J., Chen P., Wang D., Peng X. 2023. Photo-assisted ultrasonic curing for ultrafast and deep prototyping based on coumarin derivatives. *Chemical Engineering Journal*. 477: 147104. doi: 10.1016/j.cej.2023.147104
- Dubonosov A., Bren V. 2020. Fluorogenic polyfunctional coumarin-based chemosensors for multianalyte detection. In: *Fluorescence methods for investigation of living cells and microorganisms*. London, IntechOpen: 353–376. doi: 10.5772/intechopen.93118
- Zhang J., Zhang L., Wei Y., Ma J., Shuang S., Cai Z., Dong C. 2014. A selectively fluorescein-based colorimetric probe for detecting copper(II) ion. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. 122: 731–736. doi: 10.1016/j.saa.2013.11.096
- Chemosensors: principles, strategies, and applications*. 2011. Hoboken, N.J., Wiley: 540 p. doi: 10.1002/9781118019580
- Podshibyakin V.A., Shepelenko E.N., Karlutova O.Yu., Dubonosova I.V., Borodkin G.S., Popova O.S., Zaichenko S.B., Dubonosov A.D., Bren V.A., Minkin V.I. 2022. Solvent-dependent selective “naked eye” chromofluorogenic multifunctional rhodamine-based probe for Al^{3+} , Cu^{2+} , Hg^{2+} , S^{2-} and CN^{-} ions. *Tetrahedron*. 110: 132710. doi: 10.1016/j.tet.2022.132710