НАУКА ЮГА РОССИИ 2018 Т. 14 № 2 С. 14–19
SCIENCE IN THE SOUTH OF RUSSIA 2018 VOL. 14 No 2 P. 14–19

ХИМИЯ И НОВЫЕ МАТЕРИАЛЫ

УДК 547.81:535.37
DOI: 10.23885/2500-0640-2018-14-2-14-19

ХЕМОСЕНСОРНЫЕ БЕНЗОИЛГИДРАЗОНЫ КУМАРИНОВЫХ АЛЬДЕГИДОВ

© 2018 г. О.Г. Николаева[1], Ю.В. Ревинский[2], К.С. Тихомирова[1], О.И. Дмитриева[1], А.Д. Дубоносов[2], В.А. Брень[1]

Аннотация. Синтезированы бензоилгидразоны 6,7-дигидрокси-4-метил-8-формилкумарина и 3,4-бензо-7-гидрокси-8-формилкумарина, проявляющие свойства хромогенных и флуоресцентных хемосенсоров на катионы ряда *d*-металлов, а также фторид-, цианид- и ацетат-анионы. Их строение установлено при помощи методов электронной, колебательной и ЯМР ^{1}H-спектроскопии, а также масс-спектрометрии. ИК-спектры содержат полосы поглощения, характерные для валентных колебаний карбонильных групп α-пиронового кольца кумаринового фрагмента в области 1681–1717 см$^{-1}$. В спектрах ЯМР при 9,14–9,21 и 9,50–12,44 м.д. наблюдаются синглетные сигналы протонов групп CH и NH гидразонового фрагмента соответственно. Полученные соединения демонстрируют селективные сенсорные свойства по отношению к катионам Cu^{2+} и анионам CN^-.

Ключевые слова: кумарин, 3,4-бензокумарин, хромогенный эффект, флуоресценция, хемосенсоры.

CHEMOSENSOR BENZOYLHYDRAZONES OF COUMARIN ALDEHIDES

O.G. Nikolaeva[1], Yu.V. Revinskii[2], K.S. Tikhomirova[1], O.I. Dmitrieva[1], A.D. Dubonosov[2], V.A. Bren[1]

Abstract. Benzoylhydrazones of 6,7-dihydroxy-4-methyl-8-formylcoumarin and 3,4-benzo-7-hydroxy-8-formylcoumarin, exhibiting properties of chromogenic and fluorescent chemosensors for *d*-metal cations as well as fluoride, cyanide and acetate anions, were synthesized. Their structure was established by means of electronic, IR and NMR ^{1}H spectroscopy and mass-spectrometry. There are characteristic valence vibrations of carbonyl groups of coumarin α-pyrone ring in IR spectra in the region of 1681–1717 cm^{-1}. NMR spectra contain singlet signals of CH and NH hydrazone protons at 9.14–9.21 and 9.50–12.44 ppm, respectively. The obtained compounds demonstrate selective sensor properties for detection of Cu^{2+} cations and CN^- anions.

Keywords: coumarin, 3,4-benzocoumarin, chromogenic effect, fluorescence, chemosensors.

Хемосенсорные системы представляют значительный интерес для экспресс-мониторинга различных катионов и анионов, поскольку взаимодействие «гость – хозяин» приводит к изменению одного или нескольких физических свойств, например цветовой окраски (хромогенные, в том числе «naked-eye», сенсоры) или флуоресценции (флуорогенные сенсоры) [1–7]. Вследствие высокой чувствительности, селективности, возможности проведения анализа *in situ* и *in vivo* флуоресценция представляет собой один из самых эффективных инструментов для обнаружения разнообразных аналитов [8–10]. Благодаря данным эффектам хемосенсоры находят широкое применение не только в органической химии, но и в биологии, медицине и экологических науках. Полифункциональные

[1] Научно-исследовательский институт физической и органической химии Южного федерального университета, (Institute of Physical and Organic Chemistry, 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 РАН (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

сенсоры, содержащие в молекуле два или более центров координации, способны к независимому определению нескольких видов катионов и/или анионов благодаря спектральным откликам через один и тот же или разные каналы [11–15]. Кумариновые системы представляют собой один из наиболее популярных каркасов для создания и модификации ион-рецепторных систем [16–17]. Это связано в первую очередь с выраженными эмиссионными свойствами замещенных кумаринов и возможностью их регулирования при помощи введения в молекулу электронодонорных или электроноакцепторных заместителей [18; 19]. Наличие гидроксиениминного фрагмента в целевых молекулах создает принципиальную возможность детектирования катионов металлов [2], а NH-группа гидразонового заместителя способна к координации с фторид- и цианид-анионами [20]. Однако анализ литературных данных показывает, что подавляющее количество исследований посвящено разнообразным производным самого кумарина, тогда как сведения о сенсорах на основе бензокумаринов практически отсутствуют [21].

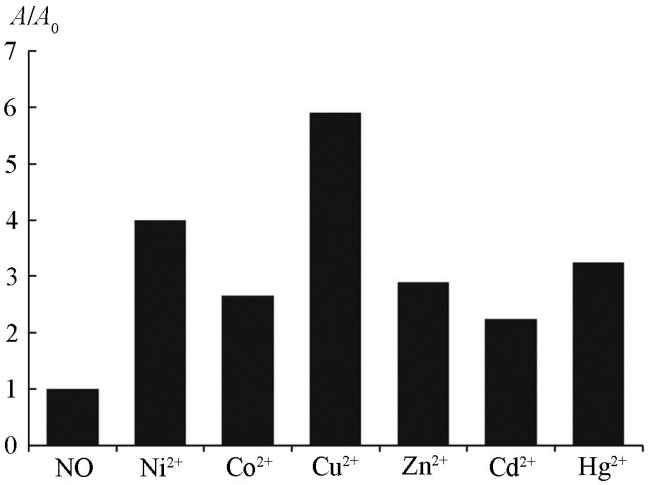
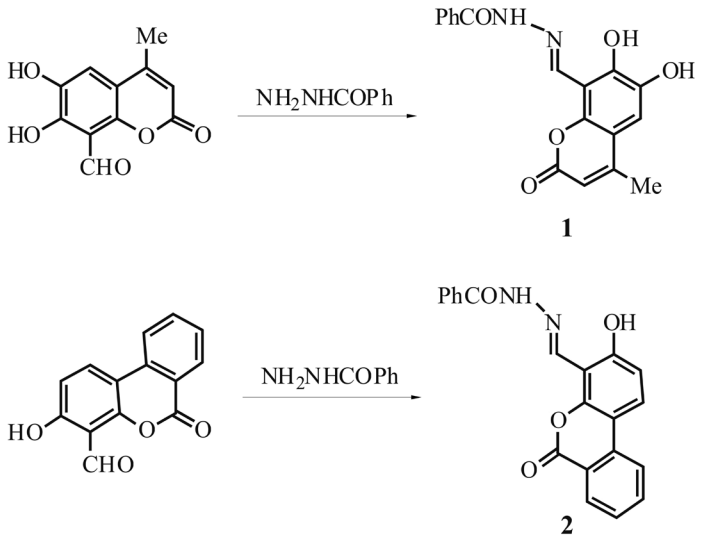


Рис. 1. Изменение интенсивности поглощения гидразона **1** в ацетонитриле на длине волны 380 нм после добавления перхлоратов металлов (c_1 5,0 × 10^{-5} М, $c_{кат.}$ 2,5 × 10^{-4} М).
Fig. 1. Changes in the absorption intensity of hydrazone **1** in acetonitrile at 380 nm after addition of the metal perchlorates (c_1 5.0 × 10^{-5} M, $c_{cat.}$ 2.5 × 10^{-4} M).

В связи с этим в данной работе мы осуществили синтез бензоилгидразонов 6,7-дигидрокси-4-метил-8-формилкумарина **1** и 3,4-бензо-7-гидрокси-8-формилкумарина **2,** исследовали и провели сравнение их хемосенсорных и флуоресцентных свойств. Бензоилгидразоны **1**, **2** были синтезированы конденсацией соответствующих альдегидов с гидразидом бензойной кислоты (схема 1).

Схема 1



В ИК-спектре соединения **1** наблюдается полоса колебаний карбонильной группы α-пиронового кольца кумаринового фрагмента в области 1681 $см^{-1}$ и полоса колебаний группы C=N в области 1623 $см^{-1}$. В спектрах ЯМР ^1H в ДМСО-d_6 содержатся трехпротонный синглетный сигнал при 2,36 м.д. и однопротонный синглетный сигнал с химическим сдвигом 6,23 м.д., соответствующие метильной группе в положении 4 и H^3-протону кумаринового фрагмента. При 9,14 и 9,50 м.д. наблюдаются синглетные сигналы протонов групп CH и NH гидразонового фрагмента соответственно. Сигналы гидроксильных групп кумаринового фрагмента проявляются в виде двух синглетов в области

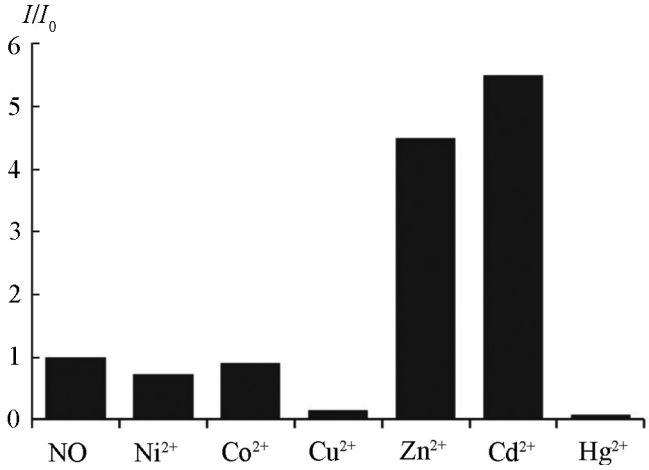


Рис. 2. Относительное изменение интенсивности флуоресценции гидразона **1** (*c* 5,0 × 10^{-6} М) в ацетонитриле при добавлении катионов *d*-металлов (*c* 2,5 × 10^{-5} моль/л), $\lambda_{возб}$ 375 нм, $\lambda_{набл}$ 540 нм.

Fig. 2. Changes in the relative intensity of fluorescence for hydrazone **1** (*c* 5.0 × 10^{-6} M) in acetonitrile upon addition of *d*-metal cations (*c* 2.5 × 10^{-5} M), λ_{exc} 375 nm, λ_{obs} 540 nm.

12,44 м.д. и 12,94 м.д. В ИК-спектрах соединения **2** содержатся полосы валентных колебаний группы C=O кумарина при 1717 $см^{-1}$ и группы C=N с частотой 1619 $см^{-1}$. В спектрах ЯМР ^{1}H в ДМСО-d_6 при 9,21 и 12,44 м.д. наблюдаются синглетные сигналы групп CH и NH соответственно. Синглетный сигнал гидроксильной группы кумаринового фрагмента проявляется в области 12,66 м.д.

Электронные спектры поглощения соединений **1**, **2** в ацетонитриле содержат максимумы в области 282–368 нм (табл. 1), характерные для гидроксииминных производных кумарина [22]. Следует отметить, что бензоаннелирование в гидразоне **2** вызывает гипсохромный сдвиг как полос поглощения, так и максимума эмиссии.

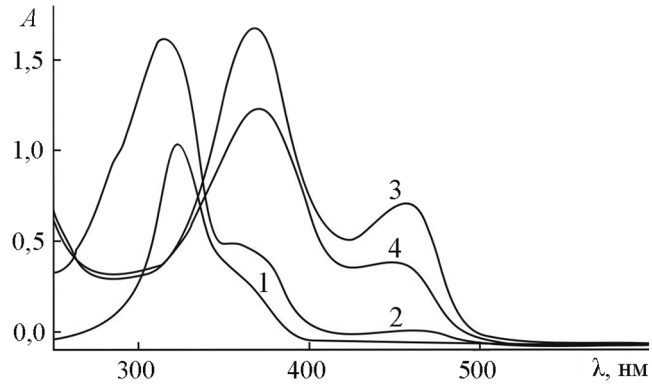


Рис. 3. Электронные спектры поглощения гидразона **1** в ацетонитриле до (1) и после прибавления анионов F^- (2), CN^- (3) и AcO^- (4) (c_1 5,0 × 10^{-5} М, $c_{ан.}$ 2,5 × 10^{-4} М).

Fig. 3. Electronic absorption spectra of hydrazone **1** in acetonitrile before (1) and after addition of anions F^- (2), CN^- (3) and AcO^- (4) (c_1 5.0 × 10^{-5} M, $c_{an.}$ 2.5 × 10^{-4} M).

Соединения **1**, **2** обладают флуоресценцией в области 511–543 нм с большой величиной Стоксова сдвига (табл. 1), характерной для производных кумарина [18; 19].

Добавление перхлоратов *d*-металлов к растворам соединения **1** в ацетонитриле приводит к появлению новых интенсивных максимумов поглощения в видимой области спектра 380–420 нм (рис. 1). Наибольший гиперхромный эффект наблюдается в присутствии катионов Cu^{2+}, при этом происходит изменение окраски с желтой на ярко-оранжевую («naked-eye»-эффект) [1–3]. Одновременно наблюдается разгорание (или тушение) исходной флуоресценции раствора, сильно зависящее от типа катиона (рис. 2).

Добавление анионов в виде *тетра*-бутиламмониевых солей (TBAX: X = F, Cl, Br, I, CN, SCN, AcO, NO_3, HSO_4, H_2PO_4) к растворам гидразона **1** в ацетонитриле приводит к появлению новых длинноволновых максимумов поглощения в видимой области спектра в случае фторид-, ацетат- и цианид-анионов (рис. 3), тогда как остальные анионы не оказывают заметного влияния на интенсивность абсорбции. Наиболее отчетливый колориметрический «naked-eye»-эффект (изменение окраски с желтой на ярко-красную) наблюдается в присутствии анионов CN^-.

По данным спектрофотометрического титрования и метода изомолярных серий, соединение **1** образует с цианид-анионами комплекс состава 1 : 1 (рис. 4), а его предел чувствительности составляет 1,1 μМ.

Гидразон **2** с 3,4-аннелированным бензольным кольцом обладает целым рядом особенностей по сравнению с соединением **1**. При взаимодействии с перхлоратами *d*-металлов в ацетонитриле он селективно реагирует с Cu^{2+}, при этом наблюдается появление новой широкой полосы поглощения в области 670 нм (рис. 5). Столь значительный батохромный сдвиг наблюдается достаточно редко и обычно связывается не с присоединением катиона по гидроксииниминному фрагменту, а с депротонированием NH-группы ионом меди(II) [7; 23].

В отличие от соединения **1** гидразон **2** не реагирует селективно на присутствие анионов F^-, CN^- и AcO^- (рис. 6). Все три аниона (в отличие от ионов Cl^-, Br^-, I^-, SCN^-, NO_3^-, HSO_4^- и $H_2PO_4^-$) производят одинаковый хромогенный эффект – изменение окраски с желтой на ярко-оранжевую.

Таблица 1. Электронные спектры соединений **1**, **2** в ацетонитриле при 293 K
Table 1. Electronic spectra of compounds **1**, **2** in acetonitrile at 293 K

Соединение Compound	Поглощение, λ_{max}/нм, (λ_{max}/л × моль$^{-1}$ × см$^{-1}$) Absorption, λ_{max}/nm, (λ_{max}/L × mol^{-1} × cm^{-1})	Флуоресценция, λ_{max}/нм Fluorescense, λ_{max}/nm (I/au), c 5,0 × 10^{-6} M
1	318 (21540), 368 пл (7740)	543 (104)
2	282 (24060), 312 (18860), 350 пл (8200)	511 (441)

Таким образом, осуществлен синтез бензоилгидразонов 6,7-дигидрокси-4-метил-8-формилкумарина **1** и 3,4-бензо-7-гидрокси-8-формилкумарина **2**, которые представляют собой хромогенные и флуоресцентные хемосенсоры на катионы *d*-металлов и фторид-, цианид- и ацетат-анионы. Бензоаннелирование приводит к существенному изменению сенсорных свойств гидразона **2**, что создает возможность его применения для селективного детектирования катионов меди(II).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры ЯМР ^{1}H получены на спектрометре Varian Unity-300 (300 МГц) в ДМСО-d_6. В качестве внутреннего стандарта использовался остаточный сигнал ДМСО (δ 2,49 м.д.), значения δ измеряли с точностью до 0,01 м.д. Колебательные спектры записаны на приборе Varian Excalibur 3100 FT-IR методом нарушенного полного внутреннего отражения с использованием кристалла ZnSe. Масс-спектры зарегистрированы на газовом хромато-масс-спектрометре Shimadzu GCMS-QP2010SE с системой прямого ввода пробы образца (энергия ионизации 70 эВ). Электронные спектры поглощения измерены на спектрофотометре Varian Cary 100. Спектры флуоресценции сняты на спектрофлуориметре Varian Cary Eclipse. Для приготовления растворов использовали растворители спектроскопической чистоты (Aldrich). Температуры плавления измеряли в стеклянных капиллярах на приборе ПТП (М).

N-(Бензоил)гидразон 6,7-дигидрокси-4-метил-8-формилкумарина (1). Смесь 6,7-дигидрокси-4-метил-8-формилкумарина (0,22 г, 1 ммоль) и гидразида бензойной кислоты (0,136 г, 1 ммоль) в пропан-2-оле кипятили в течение 1,5 ч. Выпавший осадок отфильтровывали, промывали пропан-2-олом и перекристаллизовывали из ДМФА. Выход 0,13 г (38 %), т. пл. > 300 °C. ИК-спектр, n, см$^{-1}$: 3250 (OH), 3065 (NH), 2987, 1918, 1806, 1681 (C=O), 1661 (C=O), 1623 (C=N), 1582 (C=C$_{Ar}$), 1552. Спектр ЯМР ^{1}H (DMSO-d_6), δ, м.д.: 2,36 с (3H, Me), 6,23 с (1H, H^3), 7,15 с (1H, H^5), 7,56–7,59 м (3H, H$_{Ar}$), 7,97–8,00 д (2H, H$_{Ar}$, J = 7,2 Гц), 9,14 с (1H, CH), 9,50 с (H, NH), 12,44 с (1H, OH), 12,94 с (1H, OH). Масс-спектр, m/z: 338 [M]$^+$. Найдено, %: C 63,75; H 4,00; N 8,17. $C_{18}H_{14}N_2O_5$. Вычислено, %: C 63,90; H 4,17; N 8,28.

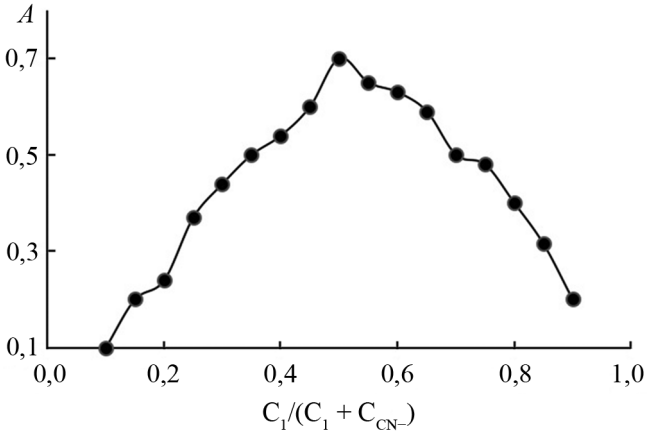


Рис. 4. График Джоба на длине волны поглощения 457 нм соединения **1** и CN$^-$ в ацетонитриле. Суммарная концентрация [**1**] + [CN$^-$] = 5,0 × 10^{-5} M.
Fig. 4. The Job's plot using optical density at 457 nm of compound **1** and CN$^-$ in acetonitrile. The total concentration [**1**] + [CN$^-$] = 5.0 × 10^{-5} M.

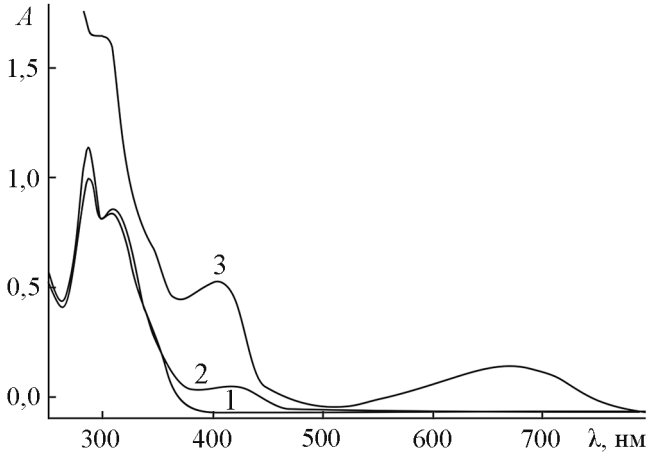


Рис. 5. Электронные спектры поглощения гидразона **2** в ацетонитриле до (1) и после прибавления катионов Cd^{2+} (2) и Cu^{2+} (3) (c_2 5,0 × 10^{-5} M, $c_{кат.}$ 2,5 × 10^{-4} M).
Fig. 5. Electronic absorption spectra of hydrazone **2** in acetonitrile before (1) and after addition of cations Cd^{2+} (2) and Cu^{2+} (3) (c_2 5.0 × 10^{-5} M, $c_{cat.}$ 2.5 × 10^{-4} M).

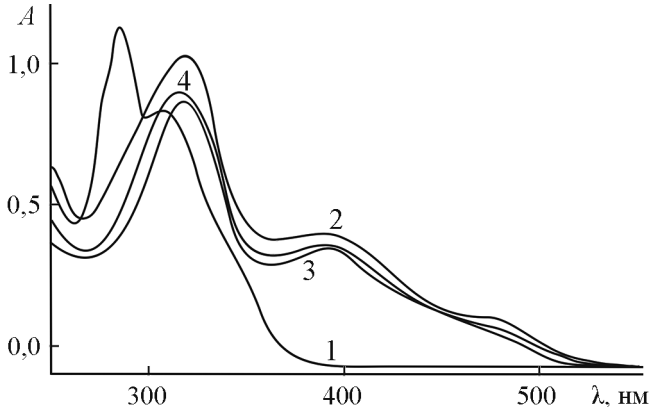


Рис. 6. Электронные спектры поглощения гидразона **2** в ацетонитриле до (1) и после прибавления анионов F^- (2), CN^- (3) и AcO^- (4) (c_2 5,0 × 10^{-5} М, $c_{ан.}$ 2,5 × 10^{-4} М).

Fig. 6. Electronic absorption spectra of hydrazone **2** in acetonitrile before (1) and after addition of anions F^- (2), CN^- (3) and AcO^- (4) (c_2 5.0 × 10^{-5} M, $c_{an.}$ 2.5 × 10^{-4} M).

N-(Бензоил)гидразон 3,4-бензо-7-гидрокси-8-формилкумарина (2). 3,4-Бензо-7-гидрокси-8-формилкумарин (0,24 г, 1 ммоль) и гидразид бензойной кислоты (0,136 г, 1 ммоль) растворяли в 30 мл смеси ДМФА – пропан-2-ол (1 : 2) и кипятили в течение 1,5 ч. Выпавший осадок отфильтровывали, промывали пропан-2-олом и перекристаллизовывали из ДМФА. Выход 0,14 г (39 %), т. пл. > 300 °С. ИК-спектр, n, $см^{-1}$: 3442, 3284, 3214, 3081, 3042, 3007, 1717 (C=O), 1645 (C=O), 1619 (C=N), 1611, 1580 ($C=C_{Ar}$), 1527. Спектр ЯМР ^1H (DMSO-d_6), δ, м.д.: 6,99–7,02 д (1H, H_{Ar}, J = 8,7 Гц), 7,54–7,66 м (4H, H_{Ar}), 7,88–7,93 т (1H, H_{Ar}, J = 7,5 Гц , J = 7,5 Гц), 7,88–7,93 т (1H, H_{Ar}, J = 7,8 Гц, J = 7,5 Гц), 7,98–8,00 д (2H, H_{Ar}, J = 7,5 Гц), 8,20–8,22 д (1H, H_{Ar}, J = 7,8 Гц), 8,27–8,32 т (2H, H_{Ar}, J = 8,4 Гц , J = 6,9 Гц), 9,21 с (1H, CH), 12,44 ш. с (1H, NH), 12,66 ш. с (1H, OH). Масс-спектр, m/z: 358 $[M]^+$. Найдено, %: C 70,46; H 4,03; N 7,73. $C_{21}H_{14}N_2O_4$. Вычислено, %: C 70,39; H 3,94; N 7,82.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 16-03-00102). Ю.В. Ревинский и А.Д. Дубоносов работали в рамках реализации ГЗ ЮНЦ РАН № 01201354239.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ (REFERENCES)

1. Anslyn E.V., Wang B. 2011. *Chemosensors: Principles, Strategies, and Applications.* Hoboken, N.J., Wiley: 540 p.
2. Dubonosov A.D., Bren V.A., Minkin V.I. 2016. Enolimine-Ketoenamine Tautomerism for Chemosensing. In: *Tautomerism: Concepts and Applications in Science and Technology*. L. Antonov (Ed.). Weinheim, Wiley-VCH: 229–250.
3. Gale P.A., Caltagirone C. 2018. Fluorescent and colorimetric sensors for anionic species. *Coord. Chem. Rev.* 354: 2–27. doi: 10.1016/j.ccr.2017.05.003
4. Wu D., Sedgwick A.C., Gunnlaugsson T., Akkaya E.U., Yoon J., James T.D. 2017. Fluorescent chemosensors: the past, present and future. *Chem. Soc. Rev*. 46(23): 7105–7123. doi: 10.1039/c7cs00240h
5. Daly B., Ling J., de Silva P. 2015. Current developments in fluorescent PET (photoinduced electron transfer) sensors and switches. *Chem. Soc. Rev.* 44(13): 4203–4211. doi: 10.1039/C4CS00334A
6. Formica M., Fusi V., Giorgi L., Micheloni M. 2012. New fluorescent chemosensors for metal ions in solution. *Coord. Chem. Rev.* 256(1–2): 170–192. doi: 10.1016/j.ccr.2011.09.010
7. Kaur N., Kumar S. 2011. Colorimetric metal ion sensors. *Tetrahedron.* 67(48): 9233–9264. doi: 10.1016/j.tet.2011.09.003
8. Valeur B., Berberan-Santos M.N. 2012. *Molecular Fluorescence: Principles and Applications*. Weinheim, Wiley-VCH: 592 p.
9. Carter K.P., Young A.M., Palmer A.E. 2014. Fluorescent Sensors for Measuring Metal Ions in Living Systems. *Chem. Rev*. 114(8): 4564–4601. doi: 10.1021/cr400546e
10. Yang Y., Zhao Q., Feng W., Li F. 2013. Luminescent chemodosimeters for bioimaging. *Chem. Rev.* 113: 192–270. doi: 10.1021/cr2004103
11. Yu L., Wang S., Huang K., Liu Z., Gao F., Zeng W. 2015. Fluorescent probes for dual and multi analyte detection. *Tetrahedron.* 71(29): 4679–4706. doi: 10.1016/j.tet.2015.04.115
12. Min C.H., Na S., Shin J.E., Kim J.K., Jo T.G., Kim C. 2017. A new Schiff-based chemosensor for chromogenic sensing of Cu^{2+}, Co^{2+} and S^{2-} in aqueous solution: experimental and theoretical studies. *New J. Chem*. 41: 3991–3999. doi: 10.1039/C7NJ00054E
13. Burlov A.S., Tsukanov A.V., Borodkin G.S., Revinskii Yu.V., Bren V.A., Garnovskii A.D., Minkin V.I., Dubonosov A.D., Tsivadze A.Yu. 2006. Complexing properties of ambidentate benzo-15-crown-5-substituted azomethine ligands. *Russ. J. Gen. Chem.* 76(6): 992–996. doi: 10.1134/S1070363206060259
14. Tolpygin I.E., Popova L.L., Revinskii Yu.V., Tsukanov A.V., Dmitrieva O.I., Bren V.A., Minkin V.I., Rybalkin V.P., Shepelenko E.N., Dubonosov A.D. 2008. Chemosensors based on N-(9-anthrylmethyl)-benzene-1,2-diamine. *Rus. J. Org. Chem.* 44(4): 557–560. doi: 10.1134/S1070428008040155
15. Tolpygin I.E., Bren V.A., Dubonosov A.D., Minkin V.I., Rybalkin V.P. 2003. New fluorescent chemosensors on the basis of 9-aminomethylanthracene. *Rus. J. Org. Chem.* 39(9): 1364–1366. doi: 10.1023/B:RUJO.0000010232.50792.88
16. Song Y., Chen Z., Li H. 2012. Advances in Coumarin-Derived Fluorescent Chemosensors for Metal Ions. *Current Org. Chem.* 16(22): 2690–2707. doi: 10.2174/138527212804004544
17. Katerinopoulos H.E. 2004. The Coumarin Moiety as Chromophore of Fluorescent Ion Indicators in Biological Systems. *Current Pharm. Design.* 10(30): 3835–3852. doi: 10.2174/1381612043382666

18. Liu X., Cole J.M., Waddell P.G, Tze-Chia L., Jignesh R., Zeidler A. 2012. Molecular Origins of Optoelectronic Properties in Coumarin Dyes: Toward Designer Solar Cell and Laser Applications. *J. Phys. Chem. A*. 116(1): 727–737. doi: 10.1021/jp209925y

19. Chen L., Hu T.-S., Yao Z.-J. 2008. Development of New Pyrrolocoumarin Derivatives with Satisfactory Fluorescent Properties and Notably Large Stokes Shifts. *Eur. J. Org. Chem.* 2008(36): 6175–6182. doi: 10.1002/ejoc.200800883

20. Dubonosov A.D., Bren V.A., Minkin V.I., Shepelenko E.N., Tikhomirova K.S., Starikov A.G., Revinskii Yu.V. 2015. Photoswitchable dihetarylethene chemosensors for the selective "naked-eye" detection of fluoride anions. *Tetrahedron.* 71(46): 8817–8822. doi: 10.1016/j.tet.2015.09.030

21. Roy N., Dutta A., Mondal P., Paul P.C., Singh T.S. 2016. A new coumarin based dual functional chemosensor for colorimetric detection of Fe^{3+} and fluorescence turn-on response of Zn^{2+}. *Sens. Actuators B.* 236(29): 719–731. doi: 10.1016/j.snb.2016.06.061

22. Minkin V.I., Dubonosov A.D., Bren V.A., Nikolaeva O.G., Tsukanov A.V., Burov O.N., Fedyanina A.Yu. 2013. Benzoid-quinoid tautomerism of Schiff bases and their structural analogs: LV. Crown-containing *N*-phenylimines derived from *ortho*-hydroxycarbaldehydes of the coumarin series. *Russ. J. Org. Chem.* 49(3): 374–378. doi: 10.1134/S107042801303010X

23. Kaur N., Kumar S., 2008. Near-IR region absorbing 1,4-diaminoanthracene-9,10-dione motif based ratiometric chemosensors for Cu^{2+}. *Tetrahedron.* 64(14): 3168–3175. doi: 10.1016/j.tet.2008.01.095

Поступила 10.04.2018