

УДК 547.574.4:547-386
DOI: 10.7868/S25001640190403

ИОНОХРОМНЫЕ СВОЙСТВА БИС-ТЕРПИРИДИНОВОГО КОМПЛЕКСА Co(II), СОДЕРЖАЩЕГО ТЕРМИНАЛЬНЫЕ ГИДРОКСИИМИНОВЫЕ ГРУППЫ

© 2019 г. Л.Д. Попов¹, Е.Н. Шепеленко², О.И. Дмитриева³,
И.И. Шейхет³, А.Д. Дубоносов², И.Н. Щербаков¹

Аннотация. Осуществлен синтез бис-терпиридинового комплекса кобальта(II), содержащего терминальные *орто*-гидроксииминные группы. Присутствие в ИК-спектре комплекса в сравнении со спектром исходного азометинового лиганда полосы валентных колебаний групп OH в области 3370 см⁻¹ и малая вариация положения полосы валентных колебаний связи C=N однозначно свидетельствуют о координации иона Co(II) по терпиридиновою фрагменту азометина и сохранении в комплексе гидроксииминных заместителей. Наличие в составе комплекса перхлорат-анионов подтверждается регистрацией в спектре характеристической интенсивной полосы поглощения в области 1100 см⁻¹.

Полученное соединение проявляет иохроминые «naked-eye» свойства по отношению к катионам меди(II) в присутствии катионов других конкурирующих *d*-металлов. При этом наблюдается изменение окраски раствора в ацетонитриле с бледно-фиолетовой на ярко-оранжевую ($\lambda_{\text{макс}} = 404$ нм). Присутствие фторид- и цианид-анионов в растворе приводит к появлению ярко-красного окрашивания ($\lambda_{\text{макс}} = 509$ нм).

Ключевые слова: терпиридин, *орто*-гидроксиимин, комплекс, иохромизм, катионы, анионы.

IONOCHROMIC PROPERTIES OF *BIS*-TERPYRIDINE Co(II) COMPLEX CONTAINING TERMINAL HYDROXYIMINE GROUPS

L.D. Popov¹, E.N. Shepelenko², O.I. Dmitrieva³,
I.I. Sheykhet³, A.D. Dubonosov², I.N. Shcherbakov¹

Abstract. *Bis*-terpyridine cobalt(II) complex containing terminal *ortho*-hydroxyimine groups was synthesized. The presence in the IR spectrum of the complex (in comparison with the spectrum of initial azomethine ligand) of OH stretching vibrations band in the region of 3370 cm⁻¹ and the small variation in the position of the C=N bond stretching vibrations band clearly indicate the coordination of the Co(II) ion at the terpyridine azomethine fragment and the retaining of hydroxyimine substituents in the complex. The presence of perchlorate anions in the complex is confirmed by registration in the spectrum of characteristic intensive absorption band in the region of 1100 cm⁻¹.

The obtained compound exhibits ionochromic “naked-eye” properties towards copper(II) cations in the presence of other competing *d*-metal cations. At the same time, there occurs a change in the color of the solution in acetonitrile from pale purple to bright orange ($\lambda_{\text{макс}} = 404$ nm). The addition of fluoride and cyanide anions in the solution leads to a bright red coloration ($\lambda_{\text{макс}} = 509$ nm).

Keywords: terpyridine, *ortho*-hydroxyimine, complex, ionochromism, cations, anions.

¹ Химический факультет Южного федерального университета (Department of Chemistry, Southern Federal University, Rostov-on-Don, Russian Federation), Российская Федерация, 344090, г. Ростов-на-Дону, ул. Зорге, 7, e-mail: shcherbakov@sfnu.ru

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.sfnu.ru

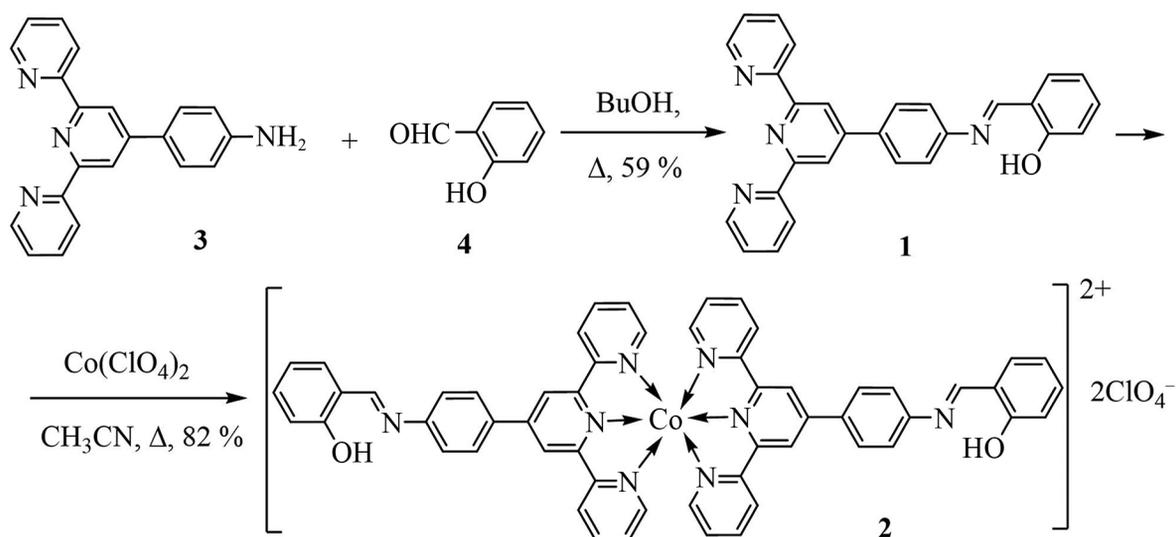
³ Научно-исследовательский институт физической и органической химии Южного федерального университета (Institute of Physical and Organic Chemistry, Southern Federal University, Rostov-on-Don, Russian Federation), Российская Федерация, 344090, г. Ростов-на-Дону, пр. Стачки, 194/2

Ароматические и гетероциклические азометины (основания Шиффа) являются широко распространенными органическими структурами, которые могут быть легко синтезированы посредством одностадийной синтетической процедуры [1; 2]. Создана обширная библиотека азометиновых оснований, пригодных в том числе для использования в качестве элементов оптических устройств хранения информации и молекулярной электроники [3], молекулярных переключателей [4; 5] и хемосенсорных систем [6–8]. Как правило, большинство из этих прикладных приложений основано на таутомерных свойствах *орто*-гидроксипроизводных оснований Шиффа [9]. Кроме того, имеются сведения о важной роли азометиновой связи C=N для молекулярной сборки микро- и наноструктур [10] и полифункциональных систем [11]. Ранее мы показали, что объединение в одной молекуле *о*-гидроксииминового и терпиридинового фрагментов [12] приво-

дит к образованию бифункциональных хемосенсоров, содержащих в молекуле два центра координации и способных к независимому определению нескольких видов катионов благодаря спектральным откликам через разные каналы [13–16]. Особой привлекательностью обладают хромогенные или флуорогенные «naked-eye» сенсоры, применяемые для визуального экспресс-мониторинга катионов и анионов в различных пробах в биологических, медицинских и экологических исследованиях [17–20].

В настоящей работе были осуществлены синтез терпиридинового производного салицилового альдегида **1**, его комплекса с перхлоратом кобальта(II) **2** и исследование их ионохромных свойств по отношению к катионам и анионам. Азометин **1** получали конденсацией терпиридинового амина **3** [21] с салициловым альдегидом **4**. При его взаимодействии с $\text{Co}(\text{ClO}_4)_2$ образовывался комплекс **2** (схема 1).

Схема 1



В ИК-спектре азометина **1** проявляются полосы валентных колебаний связей C=N и C=C при 1612 и 1603 cm^{-1} соответственно. В спектре ЯМР ^1H регистрируются сигналы протонов пиридинового и бензольного колец в области 6,80–8,75 м.д., а в области 12,96 м.д. – сигналы протонов гидроксильной группы. Сохранение в ИК-спектре комплекса **2** в сравнении со спектром азометина **1** полосы валентных колебаний групп OH в области 3370 cm^{-1} и малая вариация положения полосы валентных колебаний связи C=N однозначно свидетельствуют о координации иона Co(II) по терпиридиновому фрагменту азометина **1** и сохранении в комплексе терминальных гидроксиминовых групп. Наличие в составе

комплекса **2** перхлорат-анионов подтверждается регистрацией в спектре характеристической интенсивной полосы поглощения в области 1100 cm^{-1} . Анализ на содержание кобальта в комплексе **2** соответствует его *бис*-строению. Анализ комплекса **2** на содержание C, H, N не проводился из-за склонности перхлоратов к взрывному разложению.

Электронный спектр поглощения азометина **1** характеризуется длинноволновой структурированной полосой поглощения в диапазоне 290–340 нм. Соединение **1** обладает флуоресценцией, характеризующейся двумя полосами испускания (табл. 1). Коротковолновая составляющая эмиссионного спектра 489 нм с обычной величиной стоксова сдви-

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

Соединение Compound	Поглощение, $I_{\max}/\text{нм}$, ($\epsilon_{\max}/\text{л} \times \text{моль}^{-1} \times \text{см}^{-1}$) Absorption, $I_{\max}/\text{нм}$, ($\epsilon_{\max}/\text{л} \times \text{моль}^{-1} \times \text{см}^{-1}$)	Флуоресценция, $\epsilon_{\max}/\text{нм}$ Fluorescence, $\epsilon_{\max}/\text{нм}$ $c 2,0 \times 10^{-6} \text{ M}$
1	291 (28530), 321 (21440)	489, 531
2	333 (44000), 363 (39400), 522 (3100)	–
5 [12]	326 (26320)	492

га хорошо моделируется структурой **5** [12] без наличия внутримолекулярной водородной связи (рис. 1). Длинноволновая составляющая 531 нм с большой величиной стока сдвига связана с проявлением ESIPT-эффекта (Excited-State Intermolecular Proton Transfer) за счет быстрого внутримолекулярного O→N переноса протона в синглетном возбужденном состоянии [22; 23].

Эффект «двойной» флуоресценции ранее неоднократно наблюдался в исследованных нами молекулярных переключателях с *o*-гидроксииминовой компонентой [24; 25].

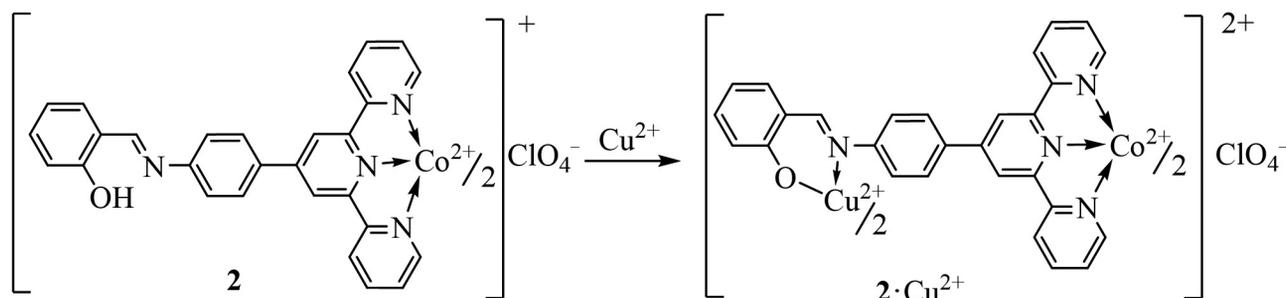
Исследование ионохромных свойств соединений **1**, **2** в растворах в ацетонитриле по отношению к катионам и анионам проводили при помощи спектров поглощения и флуоресценции. Добавление катионов *d*-металлов Ni^{2+} , Cd^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} и Hg^{2+} в виде перхлоратов к растворам азометина **1** приводит к появлению новых максимумов поглощения в видимой области спектра 430–450 нм без проявления селективности. Одновременно происходит значительное тушение эмиссии, связанное с полным или частичным замещением протонов OH-групп кати-

онами металлов и дезактивацией ESIPT-процесса [9; 22; 23]. Ион Co^{2+} координируется по терпиридино-новому фрагменту [12] с образованием нового малоинтенсивного длинноволнового максимума поглощения 522 нм, сопровождающегося появлением бледно-фиолетовой окраски раствора. Спектральные данные комплекса **1** · Co^{2+} , полученного *in situ* в ацетонитриле, полностью совпадают со спектральными данными комплекса с кобальтом(II) **2**, выделенного препаративно.

В отличие от лиганда **1** комплекс **2** в присутствии перхлоратов Ni^{2+} , Cd^{2+} , Cu^{2+} , Co^{2+} , Zn^{2+} , Hg^{2+} проявляет селективные ионохромные свойства по отношению к катионам меди(II) (в незначительной степени – к ионам Ni^{2+}) (рис. 2).

По аналогии с данными работы [12] наблюдаемый ионохромизм обусловлен комплексообразованием по *o*-гидроксиимино-овому фрагменту (схема 2). При этом наблюдается отчетливый «naked-eye» эффект [9; 19; 20], обусловленный изменением окраски раствора с бледно-фиолетовой на ярко-оранжевую. Комплекс **2** и его аддукты с металлами не флуоресцируют.

Схема 2



Комплекс **2** также проявляет избирательные ионохромные свойства по отношению к анионам. Добавление анионов в виде тетрабутиламмониевых солей (TBAX: X = F, Cl, Br, I, CN, SCN, AcO, NO_3^- , HSO_4^- , H_2PO_4^-) к растворам соединения **2** в ацетонитриле приводит к появлению новых длинновол-

вых полос поглощения в видимой области спектра в случае фторид- и цианид-анионов (рис. 3), в то время как остальные анионы не оказывают влияния на характер абсорбции.

Изучение механизма вышеописанных превращений не входило в задачи данной работы, однако

по аналогии с данными статьи [26] можно предположить, что имеет место весьма сложное взаимодействие различных по природе эффектов: частичная или даже полная декоординация иона металла-комплексообразователя, вхождение фторид- или цианид-анионов в координационную сферу и т.д. Так или иначе, наблюдается контрастный ионохромный «naked-eye» эффект (изменение окраски раствора с бледно-фиолетовой на ярко-красную) в присутствии анионов F^- и CN^- .

Таким образом, осуществлен синтез бис-терпиридинового комплекса Co(II), содержащего терминальные гидроксиминные группы. Полученное соединение проявляет ионохромные свойства по отношению к катионам меди(II) с изменением окраски раствора в ацетонитриле с бледно-фиолетовой на ярко-оранжевую, к фторид- и цианид-анионам – с изменением окраски раствора с бледно-фиолетовой на ярко-красную. Эти эффекты могут быть использованы при создании бифункциональных хромогенных хемосенсоров для экспресс-анализа катионов и анионов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры ЯМР 1H получены на спектрометре Varian Unity-300 (300 МГц) в ДМСО- d_6 . В качестве внутреннего стандарта использовался остаточный сигнал ДМСО (d 2,49 м.д.), значения d 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. 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). Анализ на содержание кобальта в комплексе **2** проводился гравиметрическим способом после прокаливания образца при температуре 800 °С до постоянной массы.

Азаметин (1). К горячему раствору 0,33 г (1,0 ммоль) 4-([2,2':6',2''-терпиридин]-4'-ил)анилина **2** в 10 мл BuOH прибавляли раствор 0,12 г (1,0 ммоль) салицилового альдегида в 5 мл BuOH. Реакционную смесь кипятили 15 мин, прибавляли 10 мг п-толуолсульфокислоты и продолжали кипятить еще 45 мин. Раствор охлаждали, выпавшие кристаллы отфильтровывали и перекристал-

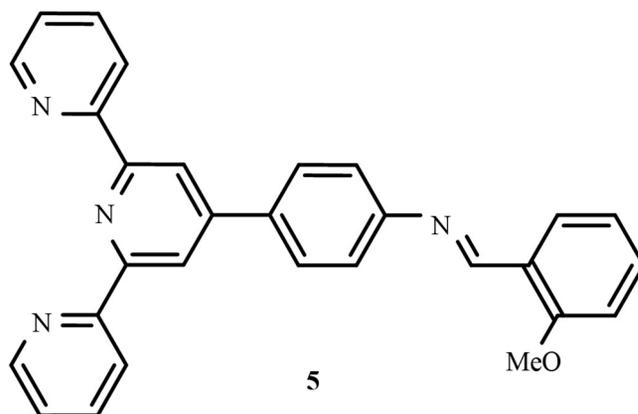


Рис. 1. Структура *o*-метоксиазометина **5** (по данным работы [12]).
Fig. 1. The structure of the *o*-methoxyazomethine **5** (according to [12]).

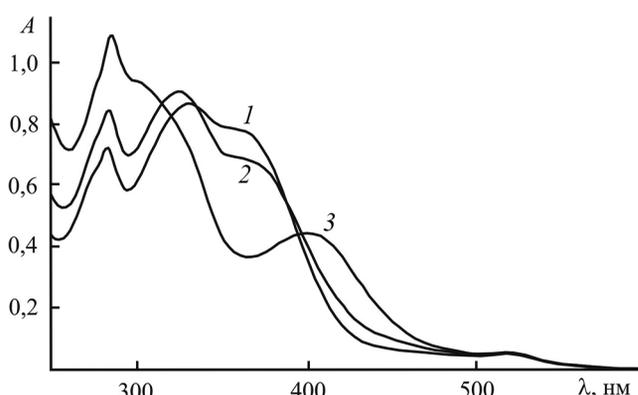


Рис. 2. Электронные спектры поглощения комплекса **2** в ацетонитриле до (1) и после добавления катионов Ni^{2+} (2) и Cu^{2+} (3) (в виде перхлоратов) ($c_2 2,0 \times 10^{-5} M$, $c_{кат} 1,0 \times 10^{-4} M$).
Fig. 2. Electronic absorption spectra of complex **2** in acetonitrile before (1) and after addition of cations Ni^{2+} (2) and Cu^{2+} (3) (in a form of perchlorates) ($c_2 2,0 \times 10^{-5} M$, $c_{кат} 1,0 \times 10^{-4} M$).

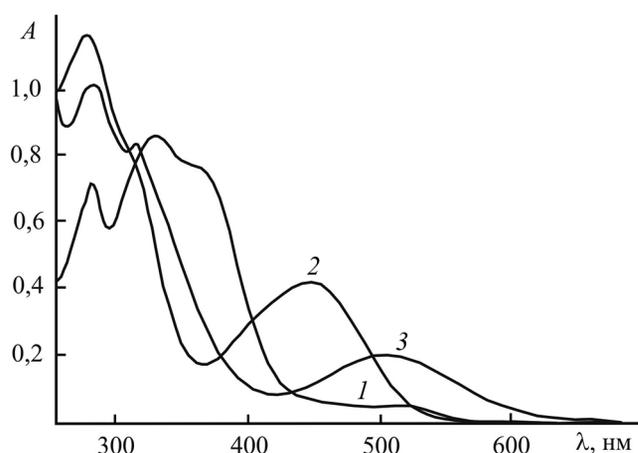


Рис. 3. Электронные спектры поглощения комплекса **2** в ацетонитриле до (1) и после прибавления анионов F^- (2) и CN^- (3) ($c_2 2,0 \times 10^{-5} M$, $c_{ан} 1,0 \times 10^{-4} M$).
Fig. 3. Electronic absorption spectra of complex **2** in acetonitrile before (1) and after addition of anions F^- (2) and CN^- (3) ($c_2 2,0 \times 10^{-5} M$, $c_{ан} 1,0 \times 10^{-4} M$).

лизывали из смеси MeOH – ДМФА (3 : 1). Выход 69 %, т. пл. 196–197 °С. ИК-спектр, ν , cm^{-1} : 3375 (ОН), 1612 (C=N), 1603 (C=C), 1589 (C–C). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 6,99 м (2H_{Ar}), 7,42–7,71 м (6H_{Ar}), 8,01–8,05 м (4H_{Ar}), 8,66–8,77 м (6H_{Ar}), 9,06 с (1H, CH=N), 12,96 с (1H, OH). Найдено, %: C 78,69; H 4,51; N 13,20. $\text{C}_{28}\text{H}_{20}\text{N}_4\text{O}$. Вычислено, %: C 78,52; H 4,67; N 13,08.

Комплекс (2). К горячей суспензии 0,14 г (0,16 ммоль) азометина **1** в 10 мл ацетонитрила добавляли раствор 0,14 г (0,16 ммоль) соли $\text{Co}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ в 4 мл ацетонитрила. Реакционную

смесь кипятили 10 мин и оставляли при комнатной температуре на 3 часа. Выпавший осадок отфильтровывали, промывали кипящим ацетонитрилом и метанолом, затем высушивали в вакууме. Коричневые кристаллы. Выход 82 %, т. пл. > 200 °С (разл.). ИК-спектр, ν , cm^{-1} : 3371 (ОН), 1617, 1596, 1569, 1283, 1177, 1100 (ClO_4^-), 838, 790, 756, 727, 623, 535, 461. Найдено, %: Co 5,48. $\text{C}_{56}\text{H}_{40}\text{N}_8\text{CoO}_{10}\text{Cl}_2$. Вычислено, %: C 60,40; H 3,59; N 10,06; Co 5,29.

Публикация подготовлена в рамках реализации ГЗ ЮНЦ РАН, № гр. проекта 01201354239.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ (REFERENCES)

- Borisova N.E., Reshetova M.D., Ustynyuk Yu.A. 2007. Metal-Free Methods in the Synthesis of Macrocyclic Schiff Bases. *Chem. Rev.* 107(1): 46–79. doi: 10.1021/cr0683616
- Vigato P.A., Tamburini S., Bertolo L. 2007. The Development of Compartmental Macrocyclic Schiff Bases and Related Polyamine Derivatives. *Coord. Chem. Rev.* 251(11): 1311–1492. doi: 10.1016/j.ccr.2006.11.016
- Yanez C.O., Andrade C.D., Yao S., Luchita G., Bondar M.V., Belfield K.D. 2009. Photosensitive Polymeric Materials for Two-Photon 3D WORM Optical Data Storage Systems. *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 1(10): 2219–2229. doi: 10.1021/am900587u
- Melloni A., Paccani R.R., Donati D., Zanirato V., Sinicropi A., Parisi M.L., Martin E., Ryazantsev M., Ding W.J., Frutos L.M. 2010. Modeling, Preparation, and Characterization of a Dipole Moment Switch Driven by Z/E Photoisomerization. *J. Am. Chem. Soc.* 132(27): 9310–9319. doi: 10.1021/ja906733q
- Staykov A., Watanabe M., Ishihara T., Yoshizawa K. 2014. Photoswitching of Conductance through Salicylidene Methylamine. *J. Phys. Chem. C.* 118(47): 27539–27548. doi: 10.1021/jp5081884
- Dalapati S., Jana S., Guchhait N. 2014. Anion Recognition by Simple Chromogenic and Chromo-Fluorogenic Salicylidene Schiff Base or Reduced-Schiff Base Receptors. *Spectrochim. Acta A.* 129: 499–508. doi: 10.1016/j.saa.2014.03.090
- Minkin V.I., Tsukanov A.V., Dubonosov A.D., Bren V.A. 2011. Tautomeric Schiff bases: Iono-, solvato-, thermo-, and photochromism. *J. Mol. Struct.* 998(1): 179–191. doi: 10.1016/j.molstruc.2011.05.029
- Zhang X., Yin J., Yoon J. 2014. Recent Advances in Development of Chiral Fluorescent and Colorimetric Sensors. *Chem. Rev.* 114(9): 4918–4959. doi: 10.1021/cr400568b
- 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.
- Jia Y., Li J. 2015. Molecular Assembly of Schiff Base Interactions: Construction and Application. *Chem. Rev.* 115(3): 1597–1621. doi: 10.1021/cr400559g
- Duan L., Qi W., Yan X.H., He Q., Cui Y., Wang K.W., Li D.X., Li J.B. 2009. Proton Gradients Produced by Glucose Oxidase Microcapsules Containing Motor F0F1-ATPase for Continuous ATP Biosynthesis. *J. Phys. Chem. B.* 113(2): 395–399. doi: 10.1021/jp807883e
- Shepelenko E.N., Podshibyakin V.A., Revinskii Yu.V., Tikhomirova K.S., Popov L.D., Dubonosov A.D., Shcherbakov I.N., Bren V.A., Minkin V.I. 2018. Bifunctional terpyridine/o-hydroxyimine chemosensors. *J. Mol. Struct.* 1154: 219–224. doi: 10.1016/j.molstruc.2017.09.069
- 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
- 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
- Bren V.A., Dubonosov A.D., Minkin V.I., Gribanova T.N., Rybalkin V.P., Shepelenko E.N., Tsukanov A.V., Borisenko R.N. 2005. Photochromic cation sensors. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 431(1): 417–422. doi: 10.1080/15421400590946956
- Минкин В.И., Грибанова Т.Н., Дубоносов А.Д., Брень В.А., Миняев Р.М., Шепеленко Е.Н., Цуканов А.В. 2004. Таутомерные бензо-15-краун-5-содержащие хемосенсоры для катионов металлов. *Росс. хим. журнал.* 48(1): 30–37. Minkin V.I., Gribanova T.N., Dubonosov A.D., Bren V.A., Minyaev R.M., Shepelenko E.N., Tsukanov A.V. 2004. [Tautomeric benzo-15-crown-5-containing chemosensors for metal cations]. *Rossiyskiy khimicheskiy zhurnal.* 48(1): 30–37. (In Russian).
- De Acha N., Elosúa C., Corres J.M., Arregui F.J. 2019. Fluorescent Sensors for the Detection of Heavy Metal Ions in Aqueous Media. *Sensors.* 19(3): 599–632. doi:10.3390/s19030599
- Suganya S., Naha S., Velmathi S. 2018. A Critical Review on Colorimetric and Fluorescent Probes for the Sensing of Analytes via Relay Recognition from the year 2012–17. *Chemistry Select.* 3(25): 7231–7268. doi: 10.1002/slct.201801222
- 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
- Kaur N., Kumar S. 2011. Colorimetric metal ion sensors. *Tetrahedron.* 67(48): 9233–9264. doi: 10.1016/j.tet.2011.09.003
- Durrell A.C., Li G., Koepf M., Young K.J., Negre C.F.A., Allen L.J., McNamara W.R., Song H., Batista V.S.,

- Crabtree R.H., Brudvig G.W. 2014. Photoelectrochemical oxidation of a turn-on fluorescent probe mediated by a surface MnII catalyst covalently attached to TiO₂ nanoparticles. *J. Catal.* 310: 37–44. doi: 10.1016/j.jcat.2013.07.001
22. Kwon J.E., Park S.Y. 2011. Advanced organic optoelectronic materials: harnessing excited-state intramolecular proton transfer (ESIPT) process. *Adv. Mater.* 23(32): 3615–3642. doi: 10.1002/adma.201102046
23. Zhao J., Ji S., Chen Y., Guo H., Yang P. 2012. Excited state intramolecular proton transfer (ESIPT): from principal photophysics to the development of new chromophores and applications in fluorescent molecular probes and luminescent materials. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 14(25): 8803–8817. doi: 10.1039/C2CP23144A
24. Shepelenko E.N., Revinskii Yu.V., Tikhomirova K.S., Karamov O.G., Dubonosov A.D., Bren V.A., Minkin V.I. 2016. Photochromic and fluorescent 5-coumarinyl-4-pyrrolylthiazoles. *Mendeleev Comm.* 26(3): 193–195. doi: 10.1016/j.mencom.2016.04.004
25. Bren V.A., Tolpygin I.E., Tikhomirova K.S., Popova O.S., Bren Zh.V., Revinskii Yu.V., Dubonosov A.D., Minkin V.I. 2015. Ionoactive imines – 1-R-benzimidazol-2-amine derivatives. *Chem. Heterocycl. Compd.* 50(12): 1665–1670. doi: 10.1007/s10593-015-1636-2
26. Mukherjee S., Pal P., Bar M., Baitalik S. 2018. Chromogenic and fluorogenic detection of selected anions by bis-terpyridine Fe(II) complex through displacement approach. *J. Chem. Sci.* 130(7): 84–94. doi: 10.1007/s12039-018-1484-6

Поступила 14.10.2019