

Федеральное государственное автономное
образовательное учреждение высшего образования
«ЮЖНЫЙ ФЕДЕРАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»

На правах рукописи



Козленко Анастасия Сергеевна

**СИНТЕЗ, ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ И ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ
ИССЛЕДОВАНИЕ СПИРОПИРАНОВ, СОДЕРЖАЩИХ
ЗАРЯЖЕННЫЙ ФРАГМЕНТ**

1.4.3 – Органическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Ростов-на-Дону – 2023

Работа выполнена в Научно-исследовательском институте физической и органической химии Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Южный федеральный университет»

Научный руководитель: **Лукьянов Борис Сергеевич**
кандидат химических наук,
ведущий научный сотрудник,
НИИ физической и органической химии
Федеральное государственное автономное
образовательное учреждения высшего
образования «Южный федеральный университет»

Официальные оппоненты: **Аксенова Инна Валерьевна**
доктор химических наук, профессор,
ведущий научный сотрудник,
Федеральное государственное автономное
образовательное учреждение высшего
образования «Северо-Кавказский
федеральный университет», г. Ставрополь
Милов Алексей Александрович
кандидат химических наук,
старший научный сотрудник,
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
«Федеральный исследовательский центр Южный научный
центр Российской академии наук»
г. Ростов-на-Дону

Защита состоится «21» сентября 2023 года в 14:00 часов на заседании диссертационного совета ЮФУ801.01.03 по химическим наукам при Южном федеральном университете по адресу: 344090 г. Ростов-на-Дону, пр. Стачки, 194/2, НИИ физической и органической химии ЮФУ.

С диссертацией можно ознакомиться в Зональной научной библиотеке Южного федерального университета по адресу: 344090, г. Ростов-на-Дону, ул. Зорге, д. 21-Ж, 2 этаж и на сайте <https://hub.sfedu.ru/diss/show/1314925/>

Отзыв (в нем укажите дату, а также полностью свою фамилию, имя, отчество, ученую степень со специальностью, звание, организацию, подразделение, должность, адрес, e-mail) с заверенной подписью рецензента и печатью учреждения просим направлять в 2 экз. ученому секретарю диссертационного совета ЮФУ801.01.03 при ЮФУ Душенко Галине Анатольевне по адресу: 344006 г. Ростов-на-Дону, ул. Большая Садовая, д. 105/42, НИИ физической и органической химии ЮФУ (а также в формате .pdf – на e-mail: gadushenko@sfedu.ru).

Автореферат разослан “___” _____ 2023 года

Ученый секретарь
диссертационного совета ЮФУ801.01.03,
доктор химических наук



Душенко Г.А.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Spiropiranes представляют собой перспективный класс органических молекулярных переключателей, которые могут быть использованы для создания интеллектуальных материалов и сенсорных систем различного назначения. Одним из их неоспоримых преимуществ является возможность тонкой настройки свойств соединений при помощи минимальных модификаций структуры и процедуры синтеза.

В последние десятилетия большой интерес вызывают катионные Spiropiranes. Так, производные ряда хинолина и пиридина оказались фотохромны в твердой фазе, что в сочетании с возможностью варьирования анионной части молекулы открыло возможности создания молекулярных фотоманетиков. Также на их основе были получены ионные жидкости с фотоконтролируемой вязкостью. Изменение положения четвертичного атома азота с 5' на 6' в случае пиридиновых производных приводило к изменению характера наблюдаемых фотохромных свойств.

Введение сопряженного катионного заместителя в 2*H*-хромоновую часть Spiropiranes позволило добиться батохромного смещения максимума их поглощения в область 642 – 738 нм (в отличие от характерных для аналогов, не содержащих сопряженный заместитель, 552 – 650 нм) и увеличить время жизни фотоиндуцированной мероцианиновой (МЦ) формы в несколько раз – вплоть до 4516.5 с. Кроме того, МЦ формы подобных соединений, аналогично родственным им гептаметиновым цианиновым красителям, характеризовались наличием достаточно интенсивной полосы фотолюминисценции в области более 750 нм, что делает их перспективными флуоресцентными зондами для биовизуализации.

Ожидается, что введение донорного заместителя в положение 5 и 5'' приведет к увеличению времени жизни МЦ формы соединений. Также важным аспектом является исследование влияния наличия и типа аниона на свойства соединений. Это позволит оценить значимость подобного рода структурных модификаций для создания молекулярных переключателей с определенным набором физико-химических свойств.

Цель работы. Целью диссертационного исследования является разработка эффективных методов синтеза и получение Spiropiranes, содержащих винил-3*H*-индолиевый фрагмент в различных положениях 2*H*-хромоновой части и донорные метоксильные группы в положениях 5 и 5''; определение особенностей реакций, протекающих при синтезе данных соединений; изучение строения, спектральных и фотодинамических свойств полученных производных при помощи современных физико-химических методов анализа и квантово-химического моделирования, а также систематизация данных о влиянии положения катионного фрагмента, характера заместителей в гетареновой и 2*H*-хромоновой части молекулы и аниона на свойства соединений.

Научная новизна и практическая значимость. Разработаны методики синтеза новых катионных Spiropiranes индолинового ряда с сопряженным катионным фрагментом в 2*H*-хромоновой части. Осуществлен синтез систематической серии новых производных, содержащих сопряженный винил-3*H*-индолиевый фрагмент в бензопирановой части и донорные метоксильные группы в положениях 5 и 5''. Оценена возможность получения производных, содержащих донорный заместитель лишь в одном из указанных положений. Обнаруженные особенности протекания реакции обоснованы с использованием квантово-химического моделирования. Предложена методика получения Spiropiranes с йодид и перхлорат анионами и исследовано влияние типа аниона на свойства соединений. Также впервые получены и исследованы цвиттер-ионные производные, содержащие *N*-пропилсульфонатный фрагмент. Благодаря данной структурной особенности соединения водорастворимы и способны к фотоинициируемому изменению рН среды, что делает их перспективными в качестве фотофармакологических агентов, флуоресцентных зондов и каталитических систем с контролируемой активностью.

Строение соединений исследовано методами ЯМР, ИК и масс-спектрологии высокого разрешения, структура двух производных установлена методом РСА. Впервые получены кристаллы соединения, содержащие смесь геометрических изомеров ТТЦ–ТТТ и ТТТ–ТТЦ.

При помощи теоретического моделирования рассмотрены возможные предпосылки к различной стабильности МЦ форм в случае 6' и 8'-катионзамещенных производных, а также выявлена взаимосвязь между характером распределения электронной плотности в молекуле и способностью к фотоиницируемой трансформации.

Установлено, что введение донорных заместителей в положения 5 и 5'' способствует батохромному смещению максимума поглощения соединений и в значительной степени увеличивает время жизни фотоиндуцируемой формы для всех рассмотренных спиропиранов и ее термодинамическую стабильность в рассмотренных случаях 6'-катионзамещенных производных. Обнаружена сохраняющаяся в случае метоксизамещенных производных тенденция к батохромному смещению максимумов поглощения СП и МЦ форм относительно формил-содержащих аналогов. Установлено, что замена аниона с йодида на перхлорат не влияет на спектрально-кинетические свойства 8'-катионзамещенных соединений, что важно в случае планирования создания материалов на их основе с иными анионами, поскольку позволяет с высокой степенью вероятности прогнозировать их свойства. Вместе с тем в случае 6'-катионзамещенных производных тип аниона оказывает существенное влияние на время жизни фотоиндуцируемой формы, что открывает дополнительные возможности варьирования свойств. Полученные результаты могут быть в значительной степени перспективны для создания новых интеллектуальных материалов и сенсорных систем. Практическая значимость работы подтверждается патентом РФ 2786996 от 27 декабря 2022 года.

Выявленные в результате исследования закономерности, а также разработанные методики синтеза будут полезны при планировании синтеза и создании производных катионных спиропиранов с требуемыми свойствами. Спиروпираны данного типа могут быть использованы для создания устройств записи и хранения информации, сенсорных систем, в том числе для предотвращения фальсификации или же для применения в области фотобиологии и фотофармакологии и прочих интеллектуальных материалов. Исследования, проведенные в данной работе, выполнены в рамках научных направлений и программ Министерства науки и высшего образования РФ и Российской академии наук при финансовой поддержке грантов Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (проект FENW-2023-0020), проекта ИП-212-21-14 в рамках программы «Приоритет-2030» ЮФУ, грантов РНФ (22-73-00330, 21-73-10300, 19-73-00224), гранта Президента РФ (МК-1721.2019.3) и грантов РФФИ (20-03-00214 и 20-53-04023).

Личное участие соискателя в получении результатов, изложенных в диссертации, заключалось в планировании и проведении экспериментов по синтезу и исследованию физико-химических свойств целевых соединений, квантово-химическому моделированию, обсуждению результатов, систематизации данных и подготовке публикаций.

Апробация работы. Результаты исследований докладывались на: Международной научно-практической конференции «Перспективные технологии и материалы» (г. Севастополь, 2022), X Всероссийской молодежной школе-конференции «Квантово-химические расчеты: структура и реакционная способность органических и неорганических молекул» (г. Иваново, 2022), VI North Caucasus Organic Chemistry Symposium (г. Ставрополь, 2022), XII International Conference of Chemistry for Young Scientists «MENDELEEV 2021» (г. Санкт-Петербург, 2021), XVII Ежегодной молодежной научной конференции «Наука и технологии Юга России» (г. Ростов-на-Дону, 2021 г.).

Публикации. По теме диссертации опубликовано 9 статей в научных журналах из списка ВАК, 8 тезисов докладов на международных и отечественных конференциях, а также получен 1 Патент РФ.

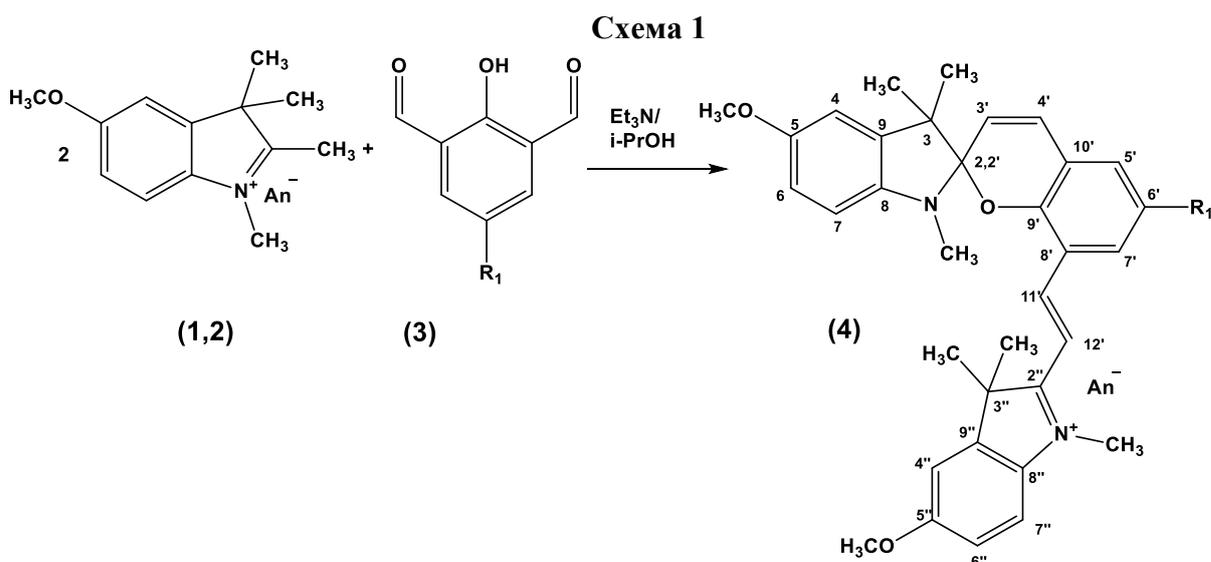
Объем и структура работы. Диссертация состоит из введения, литературного обзора, обсуждения результатов, экспериментальной части, выводов, списка цитируемых

литературных источников, включающего 172 наименования, и приложений. Работа изложена на 176 страницах печатного текста, содержит 14 схем, 30 таблиц и 44 рисунка.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

1. Синтез индолиновых спиропиранов, содержащих винил-3*H*-индолиевый заместитель, и их структурных аналогов

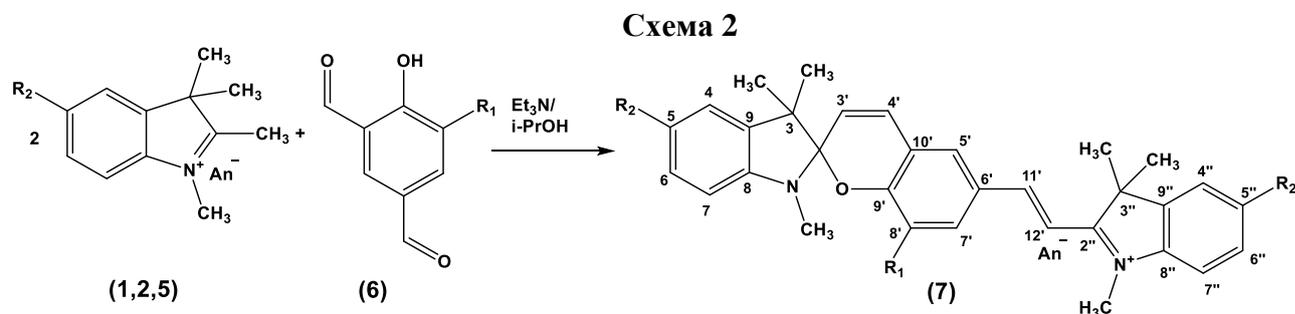
Синтез соединений с винил-3*H*-индолиевым заместителем в 2*H*-хромоновой части (**4**, **7**) осуществлялся путем реакции конденсации (Схемы 1 и 2) соответствующих диформилфенолов (**3**, **6**) с двойным молярным избытком производных 3*H*-индолия (**1**, **2**, **5**) в изопропиловом спирте с добавлением эквимольного альдегиду количества триэтиламина в качестве депротонирующего агента. Очистка соединений производилась с использованием методов колоночной хроматографии, экстракции и перекристаллизации.



(1): An⁻ = I⁻;
(2): An⁻ = ClO₄⁻.

(3a): R₁ = -OCH₃;
(3b): R₁ = -CH₃
(3c): R₁ = -F
(3d): R₁ = -Cl
(3e): R₁ = -Br

(4a): R₁ = -OCH₃; An⁻ = I⁻; (13.7%)
(4b): R₁ = -CH₃; An⁻ = I⁻; (75.6%)
(4c): R₁ = -F; An⁻ = I⁻; (54.3%)
(4d): R₁ = -Cl; An⁻ = I⁻; (45.7%)
(4e): R₁ = -Br; An⁻ = I⁻; (37.8%)
(4f): R₁ = -OCH₃; An⁻ = ClO₄⁻; (9.2%)
(4g): R₁ = -CH₃; An⁻ = ClO₄⁻; (65.4%)
(4h): R₁ = -F; An⁻ = ClO₄⁻; (52.7%)

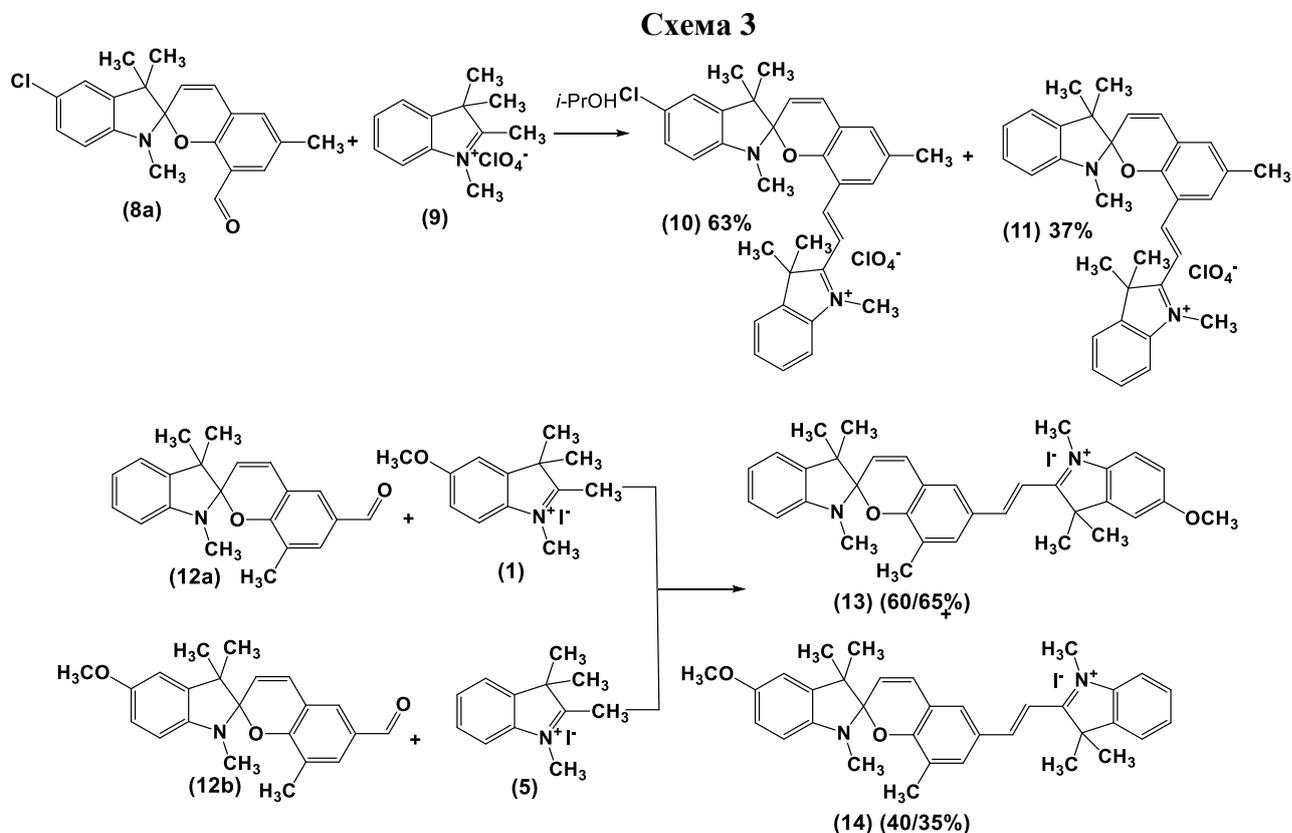


(1): R₂ = -OCH₃;
An⁻ = I⁻;
(2): R₂ = -OCH₃;
An⁻ = ClO₄⁻
(5): R₂ = -H; An⁻ = I⁻;

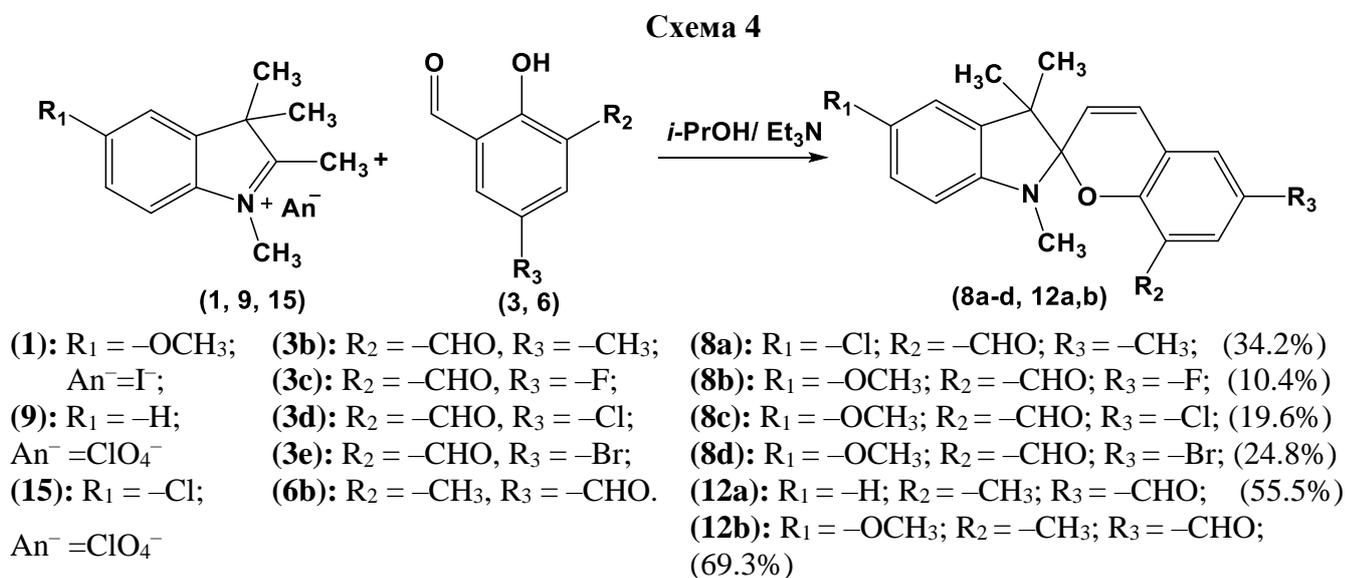
(6a): R₁ = -OCH₃;
(6b): R₁ = -CH₃
(6c): R₁ = -F

(7a): R₁, R₂ = -OCH₃; An⁻ = I⁻; (41.5%)
(7b): R₁ = -CH₃; R₂ = -OCH₃; An⁻ = I⁻; (20.3%)
(7c): R₁ = -F; R₂ = -OCH₃; An⁻ = I⁻; (14.0%)
(7d): R₁ = -CH₃; R₂ = -H; An⁻ = I⁻; (50.6%)
(7e): R₁, R₂ = -OCH₃; An⁻ = ClO₄⁻; (30.7%)
(7f): R₁ = -CH₃; R₂ = -OCH₃; An⁻ = ClO₄⁻; (11.8%).

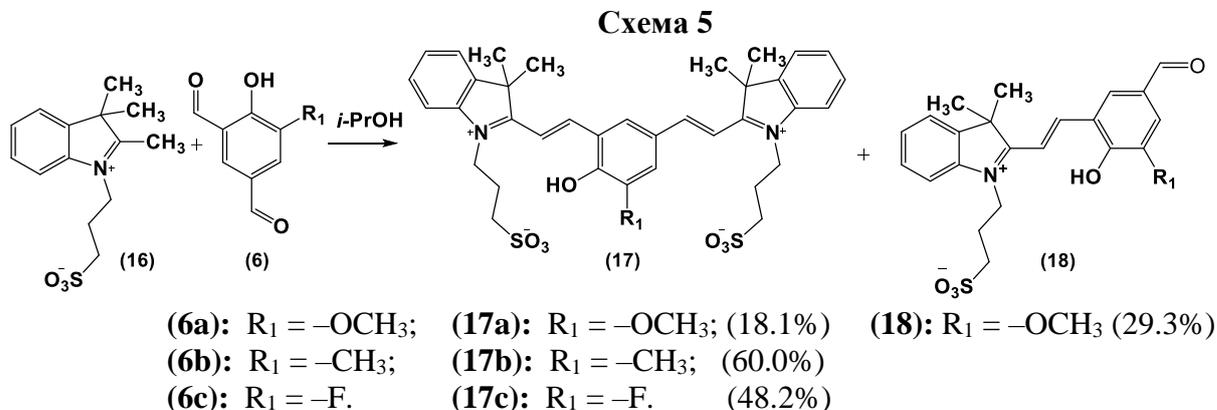
С целью исследования возможности синтеза производных (**10**, **13**, **14**), содержащих заместители в одном из положений 5 или 5'' также проводилась аналогичная реакция конденсации между солями 3*H*-индолия (**1,5,9**) и формилзамещенными спиропиранами (**8a**, **12a,b**). Во всех случаях были получены смеси продуктов, как показано на Схеме 3. На схеме отражены мольные доли соответствующего продукта в смеси. Ввиду схожести физико-химических свойств образующихся соединений, разделить полученные смеси не удалось.



Необходимые для синтеза спиропираны (**8a**, **12a,b**) были получены взаимодействием эквимольного количества соответствующих солей 3*H*-индолия и альдегидов в присутствии триэтиламина. С целью оценки влияния наличия катионного заместителя в 5,5''-диметоксизамещенных катионных производных по аналогичной методике были синтезированы спиропираны (**8b-d**) (Схема 4).



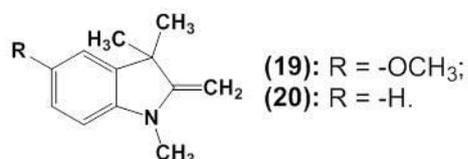
В случае N-пропилсульфоксипроизводных (17) синтез проводился аналогично (7), однако, ввиду использования самопротонирующегося основания Фишера (16) добавления депротонирующего агента не требовалось (Схема 5). Очистка соединений производилась с использованием методов колоночной хроматографии и перекристаллизации. Интересно, что в случае синтеза производного (17a) также удалось выделить значительное количество побочно образующегося моноконденсированного продукта (18).



2. Особенности синтеза соединений, содержащих различные заместители в индолиновом и индолиевом фрагментах

Учитывая высокую чувствительность свойств спиропиранов к смене заместителей в молекуле, крайне интересной задачей являлось получение 5- или 5''- монозамещенных соединений. Однако в рассмотренных в ходе исследования случаях как для 8', так и для 6'- катионзамещенных производных были получены смеси продуктов целевой конденсации и замещения индолиновой части по положению 4' (Схема 3). Предпосылки к протеканию данных конкурирующих процессов были оценены с использованием квантово-химического моделирования. На первой стадии с помощью анализа распределения молекулярного электростатического потенциала была оценена локализация центров потенциальной электрофильной атаки исходных спиропиранов солями 3*H*-индолия. Выявлено, что наиболее реакционноспособной является МЦ форма соединений, причем в обоих случаях атомы кислорода формильной группы и фенолятный имеют сопоставимую склонность к взаимодействию с солями 3*H*-индолия. Таким образом, можно предположить, что на первой стадии процесса протон от солевого производного может переходить на оба нуклеофильных центра с образованием промежуточных протонированных форм МЦН₁ и МЦН₂ и оснований Фишера (19, 20) (рисунок 1).

Рисунок 1



Предположить вероятный механизм реакции можно на основе распределения двойного дескриптора ($f^{\pm} = f^{+} - f^{-}$), полученного на основании функций Фукуи. Согласно полученным значениям f^{\pm} основание Фишера (20) является более сильным нуклеофилом по сравнению с (19) (см. таблицу 1). Относительно же протонированных форм следует отметить, что (МЦН⁺)₂ стабильнее, чем соответствующие (МЦН⁺)₁ на 11.6 и 11.2 ккал·моль⁻¹ для (12a) и (12b) соответственно, т.е. предпочтительна атака атома кислорода формильной группы. В то время как (МЦН⁺)₁ формы проявляют лишь свойства электрофила по положению С(4'), т.е. склонны вступать только в реакцию замены гетареновой части, в случае (МЦН⁺)₂ потенциально активны оба положения С(4') и С(12') (рисунок 2). Поэтому для (МЦН⁺)₂ дальнейший ход реакции также может варьироваться, включая в себя замену гетареновой части. В случае (12a) (МЦН⁺)₂ активность положения С(4') в несколько раз выше, чем С(12').

Таким образом, в соответствии с принципом ЖМКО, соединение **(19)** будет преимущественно атаковать центр C(12'), образуя продукт **(13)**.

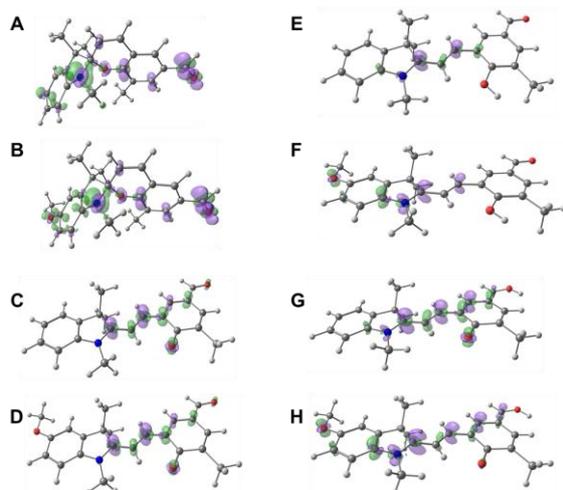


Рисунок 2. Распределение двойного дескриптора реакционной способности f^\pm для СП (A, B), МЦ (C, D), $(\text{МЦН}^+)_1$ (E, F) и $(\text{МЦН}^+)_2$ (G, H) форм соединений **(12a)** и **(12b)** соответственно.

Таблица 1. Двойной дескриптор f^\pm для исходных и промежуточных соединений.

Соединение	Атом	f^\pm	Соединение	Атом	f^\pm
(1)	C(13)	0.036	(19)	C(13)	-0.126
(5)	C(13)	0.035	(20)	C(13)	-0.111
(12a) СП	O(2')	0.127	(12b) СП	O(2')	0.136
	C(12'')	0.144		C(12')	0.152
	C(4')	0.015		C(4')	0.003
	O(1')	0.016		O(1')	0.021
(12a) МЦ	O(2')	-0.032	(12b) МЦ	O(2')	-0.028
	C(12')	-0.014		C(12')	-0.012
	C(4')	0.078		C(4')	0.079
	O(1')	-0.064		O(1')	-0.056
(12a) $(\text{МЦН}^+)_2$	O(2')	-0.015	(12b) $(\text{МЦН}^+)_2$	O(2')	0.002
	C(12')	-0.006		C(12')	0.003
	C(4')	0.060		C(4')	0.057
	O(1')	-0.018		O(1')	0.003
(12a) $(\text{МЦН}^+)_1$	C(12')	0.004	(12b) $(\text{МЦН}^+)_1$	C(12')	0.035
	C(4')	0.058		C(4')	0.044

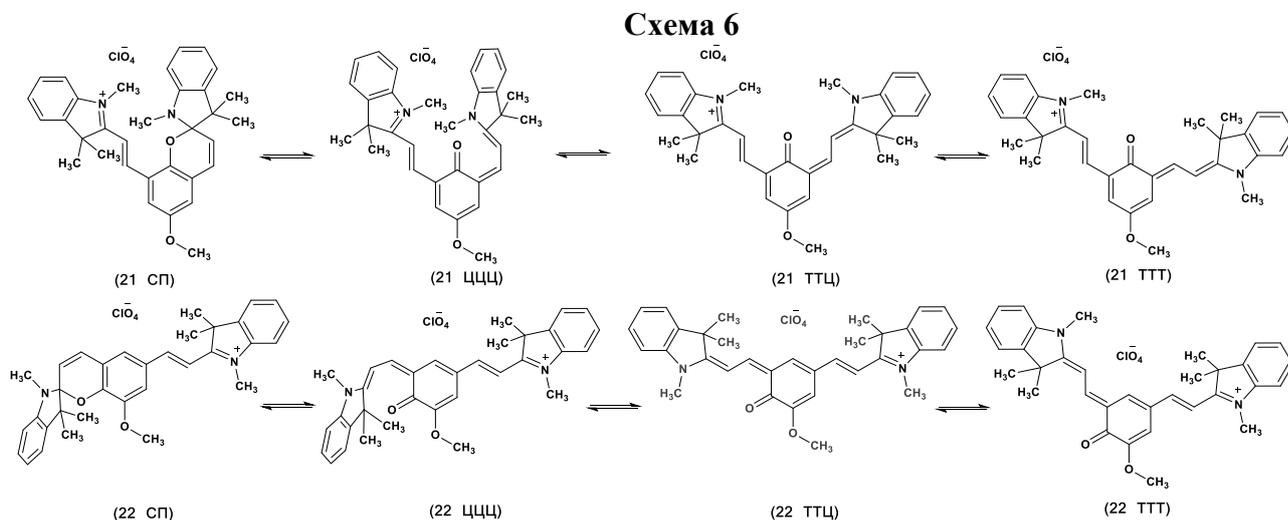
Однако за счет реакционной способности атома C(4') будет инициирована также замена гетареновой части, что способствует наличию **(14)**. В случае же **(12b)** $(\text{МЦН}^+)_2$, хотя общая тенденция и сохраняется, активность положений C(4') и C(12') в целом намного более близка. Сообразно тому же принципу, **(12a)** $(\text{МЦН}^+)_2$ более активно будет вступать во взаимодействие с **(20)** по положению C(4'), формируя **(12a)** МЦ, а затем образующийся в ходе реакции индол **(19)** снова приведет к образованию смеси продуктов.

3. Теоретическое исследование предпосылок к различной стабильности СП и МЦ форм в случае 6'- и 8'-катионзамещенных спиропиранов

В случае производных, содержащих винил-3*H*-индолиевый фрагмент в 2*H*-хроменовой части, установлено, что большинство 8'-катионзамещенных спиропиранов в растворах находятся в СП форме, а изомерные им 6'-катионзамещенные соединения – в виде смеси СП и МЦ форм. С целью установления возможных причин большей термической стабильности МЦ формы во втором случае на примере соединений **(21)** и **(22)** проведено квантово-химическое моделирование, включающее в себя рассмотрение СП и основных МЦ изомеров – ЦЦЦ, ТТЦ и ТТТ (Схема 6). В качестве начального приближения были использованы структуры соединений, установленные методом РСА. В дальнейшем при рассмотрении структур иных изомеров конфигурация катионного фрагмента оставалась неизменной. Моделирование проводилось как в газовой фазе, так и с наложением неявной модели растворителя IEF-PCM (DMCO).

Учитывая наличие в молекулах рассматриваемых соединений протяженной цепи сопряжения, можно предположить, что именно формирование эффективной сопряженной системы оказывает ключевой эффект на стабилизацию МЦ формы в одном из случаев. Для оценки вклада данного типа взаимодействий был проведен энергетический делеционный анализ NBO. Полученные результаты свидетельствуют о том, что стабильность СП формы соединений обусловлена локализованным вкладом, тогда как стабильность МЦ форм может быть обоснована энергией электронной делокализации E(HJ). Большие различия в энергии для СП и ЦЦЦ изомеров в случае **(21)** указывают на низкую вероятность соответствующих реакций изомеризации. В случае моделирования без учета аниона общая картина профиля

претерпевает значительные изменения, однако сохранение довольно большой разницы в значениях $\Delta E(L)$ для СП и ЦЦЦ форм (**31a**) позволяет предполагать, что раскрытие пиранового цикла невозможно в нормальных условиях и в случае отсутствия аниона. Таким образом, устойчивость пиранового цикла является свойством непосредственно катионной части соединения (**21**), и обусловлена выраженным дисбалансом между локализованным и делокализованным вкладами в стабильность структуры в пользу первого.



В случае соединения (**22**) величины $\Delta E(L)$ и $\Delta E(HL)$ значительно меньше по сравнению с (**21**) и близки между собой. Это позволяет предположить, что все рассматриваемые структуры могут существовать. При этом следует отметить, что ЦЦЦ форма более стабильна благодаря локализованному, а ТТЦ – благодаря нелокализованному вкладу, что указывает на наличие нескольких факторов стабилизации. Для соединения (**22**) без перхлорат-аниона схематические энергетические профили $\Delta E(L)$ и $\Delta E(HL)$ в целом аналогичны случаю с учетом аниона, однако для ЦЦЦ и ТТЦ формы с учетом аниона значения $\Delta E(L)$ и $\Delta E(HL)$ значительно превышают таковые при рассмотрении лишь органической катионной части. Это позволяет предположить, что большая устойчивость ТТЦ по сравнению с ЦЦЦ также обусловлена воздействием перхлорат-аниона на катионную часть молекулы, причем с учетом влияния ДМСО данный эффект становится намного более выраженным. В дальнейшем рассмотрим лишь случай с наложением модели растворителя.

С целью более детального исследования изменений в электронной структуре соединений были построены карты МЭСП, показанные на рисунке 3. Отрицательные значения потенциала локализованы в окрестностях перхлорат-аниона. В МЦ формах также наблюдаются небольшие минимумы значений МЭСП в районе хиноидного и метоксильного атома кислорода. Положительный же заряд наиболее сконцентрирован в окрестностях атома азота винил-3*H*-индолиевого фрагмента, однакоон достаточно равномерно распределен по всей цепи сопряжения. Более подробно распределение электронной плотности в молекулах удобно оценивать, рассматривая заряды на атомах. С целью выбора оптимальной схемы вычисления были рассмотрены заряды Малликена (МРА), атомный полярный тензор (АРТ), заряды на основе электростатического потенциала, рассчитанные по схеме Мерца-Кольмана (МК) и основанные на естественном анализе заселенностей (NPA). Исходя из полученных значений зарядов, наибольшая разница зарядов атомов С(2,2') и О(1') для всех схем, за исключением NPA, наблюдается в случае (**22**). При рассмотрении зарядов NPA ситуация практически одинакова для обоих соединений. Можно предположить, что значительную роль на первой стадии изомеризации при переходе от СП к ЦЦЦ форме будет играть необходимость переноса заряда (ПЗ) с индолиновой на бензопирановую часть молекулы. При этом чем меньше перераспределение электронной плотности, тем, вероятно, легче будет происходить разрыв $C_{\text{спиро}}-O$ связи. Согласно полученным значениям зарядов МК при

переходе из СП в МЦ форму изменение заряда на атоме O(1') составило около 16000% для соединения (21) и лишь 30% в случае (22).

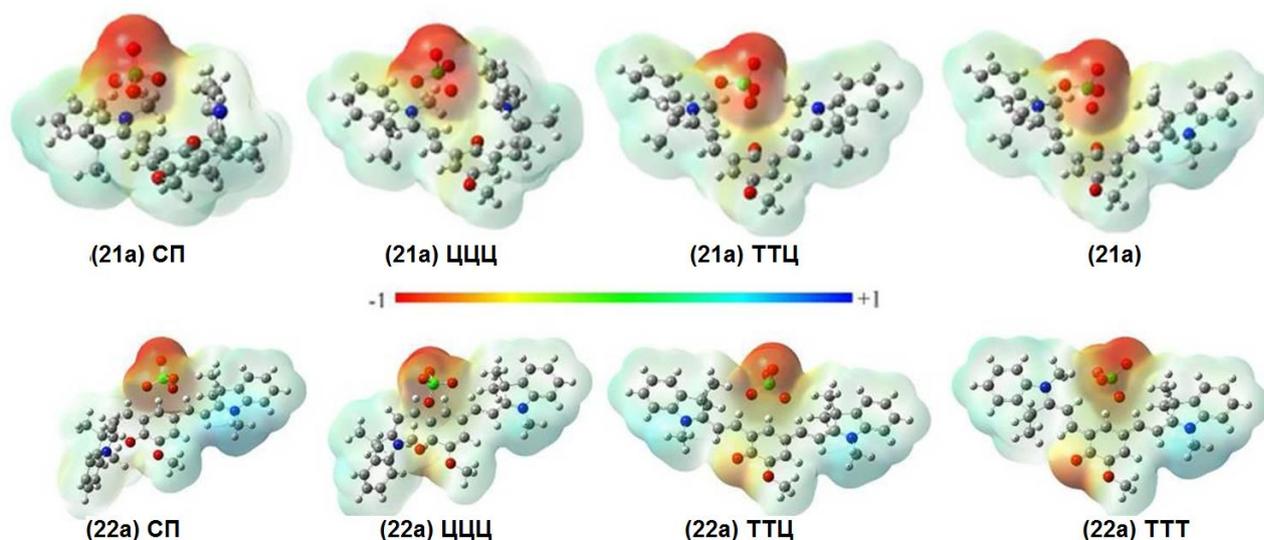


Рисунок 3. Карты распределения МЭСП для рассмотренных изомерных структур в ДМСО.

4. Строение и свойства 5- и 5''-метоксизамещенных производных катионных спиропиранов

Строение соединений было установлено с использованием методов элементного анализа, ИК и ЯМР спектроскопии в ЦКП «Молекулярная спектроскопия» Южного федерального университета, а также методом масс-спектропии высокого разрешения на базе Северо-Кавказского федерального университета. В ИК спектрах твердых образцов соединений (4,7) присутствуют полосы поглощения, характерные для метоксильных групп – валентных колебаний С–Н связей при 2854 – 2832 см⁻¹ и деформационных при 1299 – 1210 см⁻¹. Полосы поглощения колебаний С_{спиро}–О связи наблюдаются в характерном диапазоне 918 – 965 см⁻¹. В случае соединений (4с-е, h, 7с) в спектрах также присутствуют полосы колебаний связи С–Hal, а для соединений, содержащих перхлорат-анион – характерные полосы колебаний связи Cl=O.

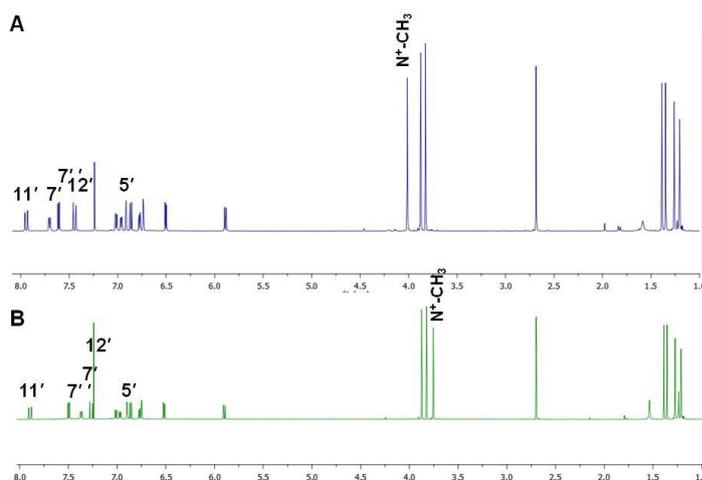


Рисунок 4. Общий вид спектров ЯМР ¹H соединений (4с) (А) и (4h) (В)

По данным спектроскопии ЯМР спиропираны (4) в растворах преимущественно находятся в СП форме, о чем свидетельствует наличие пар дублетных сигналов спиново связанных протонов Н-3' и Н-4' с КССВ 10.3 – 10.4 Гц при 5.84 – 5.90 и 6.82 – 6.91 м.д. соответственно. Протоны винильного фрагмента Н-11' и Н-12' проявляются в виде дублетных сигналов с КССВ 16.4 – 16.6 Гц, указывающей на *транс*-конфигурацию связи С(11')=С(12') при 7.86 – 8.10 и 7.27 – 7.57 м.д. соответственно. Протоны метильных групп при атомах азота проявляются в

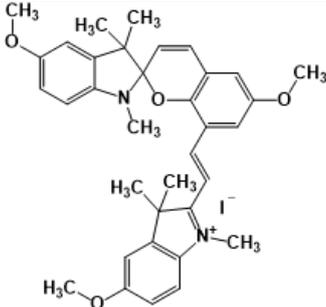
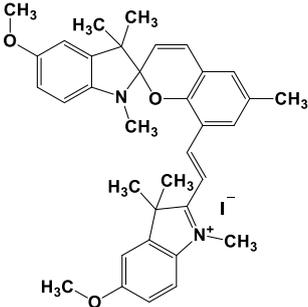
виде трехпротонных синглетных сигналов при 2.66 – 2.70 м.д. для индолинового и при 3.72 – 4.06 м.д. для 3*H*-индолиевого цикла. Стоит отметить, что протоны Н-12', Н-7'', N⁺–СН₃ и Н-7' в случае йодидов смещены в слабое поле относительно соответствующих перхлоратов на

0.08 –0.33 м.д. (рисунок 4). Это может быть вызвано частичным донированием электронной плотности в π -систему в окрестностях четвертичного атома азота вследствие высокой склонности йодид-аниона к поляризации. Смещение же сигналов в область слабого поля обуславливается проявлением γ -эффекта.

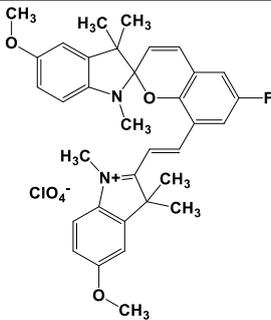
В спектрах ^{13}C значимые различия наблюдаются в основном только для атома углерода N-метильной группы катионного фрагмента – наибольшее слабopольное смещение для перхлората относительно йодида достигается в случае б'-метоксипроизводных, а б'-фторзамещенные СПП, напротив, демонстрируют смещение соответствующего сигнала перхлората в сильное поле. Лишь в случае соединений (4b) и (4g) наблюдаются значимые смещения сигналов других атомов: например, сигналы ядер С-2,2' и С-9' перхлората смещаются в слабое поле относительно таковых для йодида на 0.83 и 1.06 м.д. соответственно, а сигналы ядер С-11' и С-2'' – на 3.03 и 0.81 м.д. К тому же, в случае соединения (4g) в растворе CDCl_3 также неожиданно обнаружено около 10 мол. % МЦ изомера.

Спектрально-кинетические и фотолуминесцентные исследования, представленные здесь и далее, выполнены совместно с лабораторией фотохимии НИИ ФОХ ЮФУ. Все упомянутые соединения, кроме (4a, f, g), при облучении их растворов в ацетонитриле УФ светом ($\lambda_{\text{obl}} = 365$ нм) продемонстрировали прямой фотохромизм (таблица 2). Наиболее длинноволновый максимум поглощения СП форм соединений находится в диапазоне 433 – 482 нм, причем в ряду (4a) – (4b) – (4c) наблюдается гипсохромное его смещение по мере увеличения акцепторного эффекта заместителя в положении б'. Соединения (4a,f) в условиях эксперимента оказались нефотохромны, вероятно, ввиду выраженного донорного мезомерного эффекта заместителя в положении б'. В случае же метилзамещенных производных перхлорат также не продемонстрировал детектируемого изменения спектров поглощения, в отличие от аналогичного йодида.

Таблица 2. Спектрально-кинетические свойства соединений

№	Соединение	Форма	Поглощение		Флуоресценция		$\tau_{\text{МЦ}}, \text{с}$
			$\lambda_{\text{макс}}, \text{нм}$ ($\epsilon \cdot 10^{-4}, \text{M}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$)	$\lambda_{\text{макс}}, \text{нм}$	$\Phi_{\text{фл}}$		
(4a)		СП	246 (3.98); 277* (1.21); 315 (0.98); 413 (2.05); 482 (1.79)				
		МЦ	–	–	–	–	
(4b)		СП	246 (3.98), 276* (1.32), 315 (0.92), 347 (0.85), 426 (2.42), 457* (2.31)				
		МЦ	732	776	0.011	32.8	

(4c)		СП	246 (4.59), 314 (1.38), 454 (2.59)			
		МЦ	741			141.2
(4d)		СП	246, 275*, 318, 340*, 418*, 453			
		МЦ	714	777	0.011	898.7
(4e)		СП	206; 245; 275*; 318; 341*; 426*; 450			
		МЦ	708	771	0.011	1237.5
(4f)		СП	245 (2.46); 268* (1.39); 316 (0.94); 411 (1.95); 480 (1.72)			
		МЦ	—	—	—	—
(4g)		СП	247 (2.02); 269* (1.42); 302 (0.83); 350* (0.89); 433 (2.48)			
		МЦ	—	—	—	—

(4h)		СП	245 (2.36), 315 (1.07), 455 (2.15)		
		МЦ	741		140.7

* – плечо.

Наибольшая стабильность фотоиндуцированного МЦ установлена для бромзамещенного СПП (4e) – время жизни его составило 1237.5 с. Далее оно уменьшается в ряду (4d) – (4c) – (4b), для последнего составляя всего 32.8 с. При замене йодид-аниона на перхлорат значительных изменений в спектральных характеристиках не обнаружено. Положение максимумов поглощения СП форм отличается на 1 – 3 нм, для МЦ форм соединений (4c) и (4h) эти значения равны, а время жизни йодида на 0.4 с больше, чем перхлората. При сравнении с ранее описанными 5,5''-незамещенными перхлоратами становится очевидно, что введение метоксильных групп в положения 5 и 5'' способствует гипсохромному смещению максимумов поглощения СП формы на 7 – 9 нм, а в случае фотоиндуцированной МЦ формы на 3 нм и увеличению времени жизни в 5 раз для соединений (4c) и (4h). В случае соединения (4b) установлено, что реакция рециклизации может протекать как термически, так и при облучении видимым светом ($\lambda_{обл} = 578$ нм). Квантовые выходы «фотоокрашивания» ($\Phi_{СП-МЦ}$) и «фотообесцвечивания» ($\Phi_{МЦ-СП}$) составили $0.36 \cdot 10^{-2}$ и $0.56 \cdot 10^{-2}$ соответственно.

В случае МЦ изомеров соединений (4b,d,e) была зарегистрирована фотолюминисценция с максимумом излучения на 776, 777 и 771 нм соответственно и квантовыми выходами равными 0.011 в независимости от типа заместителя в положении 6'.

Из-за наличия двойного набора сигналов (СП и МЦ форм) спектры ЯМР 6'-катионзамещенных производных соединений имеют сложный вид (рисунок 5). Вклад МЦ формы при этом возрастает по мере увеличения отрицательного индуктивного эффекта атома, непосредственно связанного с С-8'. Так, в ряду (7b) – (7a) – (7c) содержание МЦ формы в растворе постепенно возрастает от 41 до 91 мол. %. В случае же соединений (7d) и (7e) вклад МЦ формы пренебрежительно мал.

Для СП изомеров соединений (7), аналогично описанным выше 8'-катионзамещенным производным (4), характерно наличие пары дублетных сигналов *цис*-ориентированных протонов Н-3' и Н-4' при 5.90 – 5.95 и 7.02 – 7.12 м.д. соответственно с КССВ 10.2 – 10.9 Гц и пары дублетных сигналов *транс*-ориентированных протонов Н-11' и Н-12' ($^3J = 15.3 – 17.2$ Гц) при 8.16 – 8.33 и 7.40 – 7.55 м.д. соответственно. В спектре NOESY 1H - 1H для СП формы (7b) наблюдается корреляция между дублетным сигналом протона Н-12' и обоими сигналами Н-5' и Н-7', что указывает на наличие в растворе СП формы с двумя конфигурациями катионного фрагмента – ТТЦ и ТТТ.

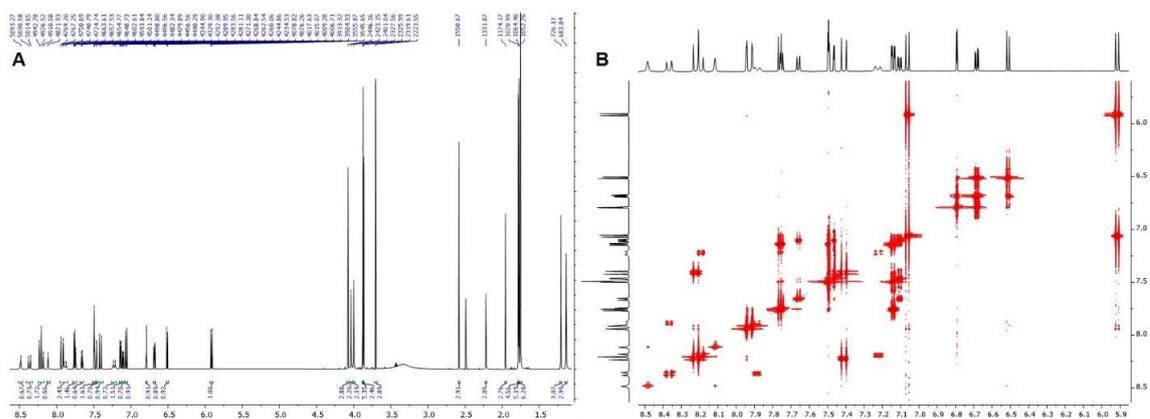
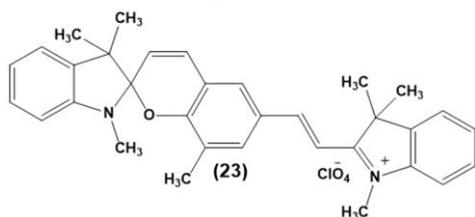


Рисунок 5. Общий вид спектра ЯМР ^1H (А) и область ароматических протонов в спектре COSY ^1H - ^1H (В) соединения (**7b**).

В случае МЦ форм в спектрах присутствуют две пары дублетных сигналов спиновосвязанных протонов Н-11'/ Н-12' (8.24 – 8.37 и 7.77 – 7.97 м.д., $^3J = 14.1 - 16.3$ Гц) и Н-3'/ Н-4' (6.86 – 7.31 и 8.06 – 8.27 м.д., $^3J = 14.6 - 15.6$ Гц) соответственно. В спектре NOESY ^1H - ^1H соединения (**7b**) наблюдается корреляция между сигналами протонов 4' и 5', а также сигналами протонов N-CH₃ группы и протона 3', что указывает на ТТЦ-конфигурацию винил-3*H*-индолиевого фрагмента, образовавшегося при раскрытии спироцикла. За счет такой конфигурации свободные электронные пары атома кислорода экранируют протон 3', значительно смещая его сигнал в область сильного поля. Аналогичный эффект для сигнала ядра Н-3' наблюдается и в случае остальных соединений. Для протона Н-5' также наблюдается наибольшее дезэкранирование – он проявляется в виде синглетного сигнала на 8.15 – 8.48 м.д.

Рисунок 6.



При замене йодид-аниона на перхлорат в случае соединений (**7a**) и (**7g**) соотношение СП и МЦ форм остается неизменным, а для (**7b**) и (**7h**) различие составляет около 10%. При этом в подспектрах СП формы сигналы протонов Н-11' и Н-5' йодидов смещены относительно аналогичных для перхлоратов в область сильного поля. В случае же МЦ изомера сильнополюное смещение на 0.08 м.д. наблюдается лишь для протона Н-

3', в то время как сигналы протонов Н-11', Н-12' и Н-7' смещены в область слабого поля на 0.1 – 0.21 м.д. Для соединений (**7f**) и (**23**) (рисунок 6), не содержащих метоксигрупп в положениях 5 и 5'', вклад МЦ формы составляет порядка 9 мол.% для йодида и 67 мол.% для перхлората, однако, значимых различий в положениях сигналов протонов СП форм нет. Вместе с тем, сигналы N⁺-CH₃ групп МЦ форм данных соединений смещены в область сильного поля в случае йодида, что может свидетельствовать о частичном внесении электронной плотности в π-систему вследствие поляризации йодид-аниона.

Спектрально-кинетические свойства соединений представлены в таблице 3. Соединения (**7a-c**) в ацетонитриле также существуют в виде смеси СП и МЦ форм с вкладом последней, равным 50, 20 и 83 мол. % соответственно. Среди трех рассматриваемых соединений наиболее гипсохромно смещен интенсивный максимум поглощения МЦ изомера (**7c**) – он находится при 642 нм. Для соединений (**7a**) и (**7b**) аналогичные максимумы наблюдаются при 676 и 666 нм, соответственно. При облучении растворов соединений УФ светом ($\lambda_{обл} = 365$ нм) наблюдается снижение интенсивности вышеупомянутых максимумов, что свидетельствует об обратном фотохромизме (рисунок 7). Константа скорости темновой реакции понижается на ~ 65% при переходе от (**7a**) к (**7b**) и на ~ 61% при переходе от (**7b**) к (**7c**). Это позволяет предположить, что на время жизни фотоиндуцированного СП в основном влияет электронный эффект заместителя в положении 8'. При этом не содержащий метоксигрупп в индолиновых циклах СП (**7f**) характеризуется намного более высокой

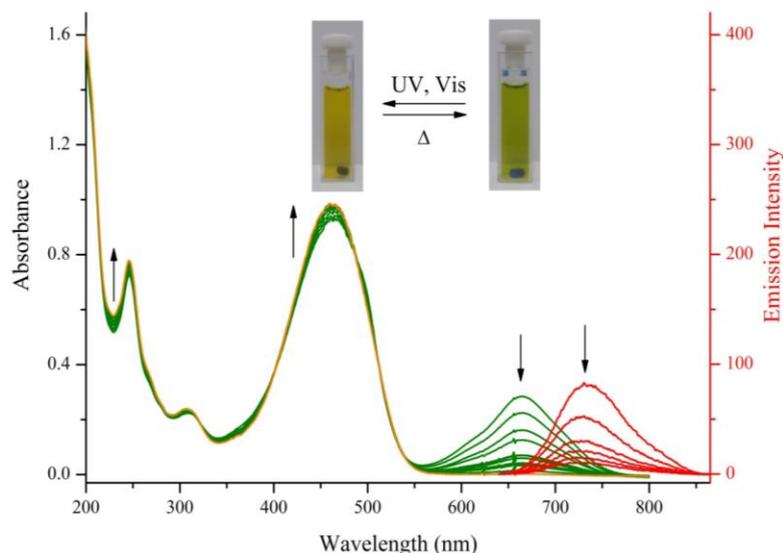


Рисунок 7. Изменения в спектрах поглощения при облучении УФ светом ($\lambda_{\text{обл}} = 365 \text{ нм}$) раствора (**7b**)

константой скорости раскрытия спироцикла, чем его метоксизамещенный аналог (**7b**). Помимо этого, введение метоксигрупп в случае соединений (**7b**)-(**7f**) и (**7g**)-(**7h**) приводит к bathochromному смещению максимумов поглощения СП и МЦ форм порядка 10 нм, о чем говорит сравнение с их 5,5'-незамещенными аналогами. Данный факт является характерным следствием введения донорного заместителя в концевые положения цепи сопряжения.

Таблица 3. Спектрально-кинетические свойства соединений (**7a-c, f-h**) в ацетонитриле.

№	Структура	Форма	$\lambda_{\text{макс, нм}}$ ($\epsilon \cdot 10^{-4}, \text{M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$)	$\lambda_{\text{Фл, ма кс, нм}}$	$\Phi_{\text{Фл}}$	$k_{\Delta} \cdot 10^{-3}$
(7a)		СП	246, 272, 315, 398*, 453*, 473*, 502			5.977
		МЦ	676	754	0.006	
(7b)		СП	246 (3.93), 307 (1.22), 463 (4.93)			0.56
		МЦ	666 (7.08)	730	0.017	2.1
(7c)		СП	246, 283, 317, 387, 441*, 471*, 496			0.820
		МЦ	642	722	0.045	
(7f)		СП	247, 296, 455			7.917
		МЦ	656	724	0.017	

(7g)		СП	229*, 247*, 273, 394*, 450*, 474, 503			0.006
		МЦ	678	766	3.4	
(7h)		СП	224* (1.91), 223* (1.82), 248 (1.65), 264* (1.45), 313 (0.93), 461 (4.50)			2.637
		МЦ	665	726	0.018	

* – Плечо

Замена йодид-аниона на перхлорат, как и в случае 8'-катионзамещенных производных, практически не оказывает влияния на положение максимумов поглощения обеих форм и характер наблюдаемых фотохромных свойств, однако на 18% замедляет УФ-иницируемую циклизацию и более чем в три раза замедляет термическую релаксацию системы. Также стоит отметить, что квантовый выход реакции «фотообесцвечивания» перхлората (**7h**) на 44% выше такового для йодида (**7b**).

В случае соединений (**4b**) и (**7b**) из растворов в этаноле удалось получить монокристаллы, которые были исследованы методом РСА (рисунок 8). Структуры соединений депонированы в Кембриджскую кристаллографическую базу данных (CCDC) в виде CIF-файлов. Рентгеноструктурные исследования проведены в лаборатории структурной химии (отдел строения вещества) ИПХФ РАН (г. Черноголовка) и в ЦКП СКФУ (г. Ставрополь). В обоих случаях в кристаллах соединений присутствуют молекулы воды. Соединение (**4b**) находится в кристаллах в СП форме, а (**7b**) – в виде двух МЦ изомеров: ТТТ–ТТЦ и ТТЦ–ТТТ, что для подобных соединений отмечено впервые.

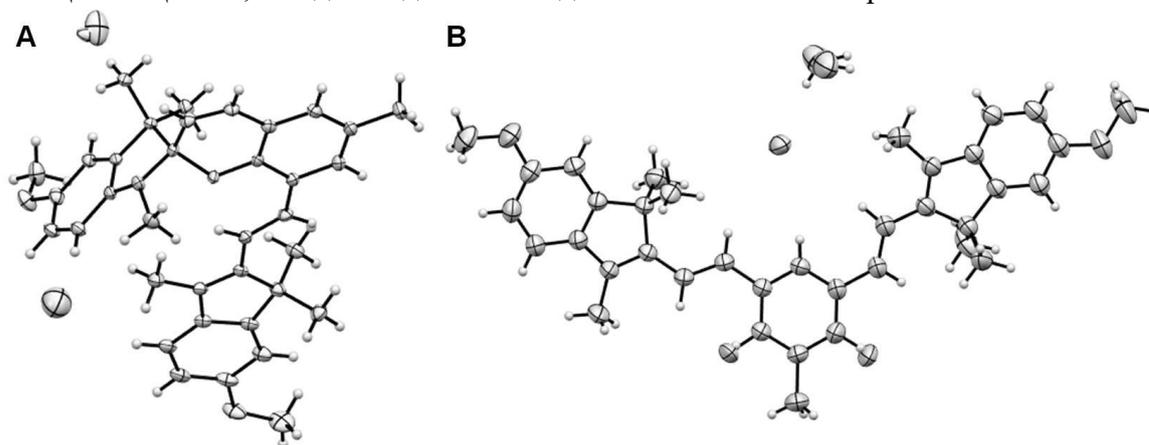


Рисунок 8. Структура соединений (**4b**) (А) и (**7b**) (В), полученная по результатам РСА.

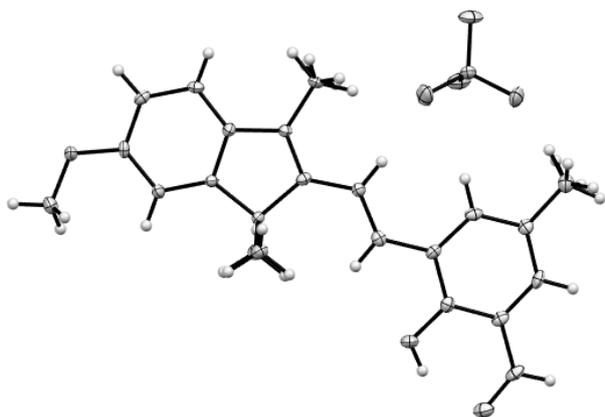
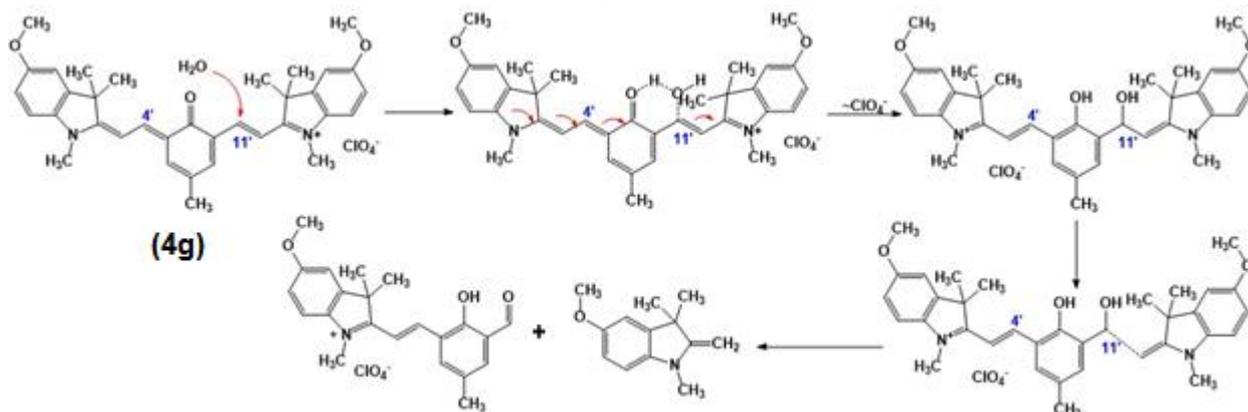


Рисунок 9. Структура соединения **24** по результатам РСА.

Из раствора соединения (**4g**) были получены монокристаллы соединения (**24**) (рисунок 9). По результатам РСА оно представляет собой протонированную МЦ форму формилсодержащего спиропирана и является продуктом гидролиза целевого производного (**4g**) в водном этаноле. На основании расчета распределения функции Фукуи предложен механизм процесса гидролиза. Он заключается в атаке молекулой воды атомов С(11') или С(4'), причем в ТТЦ форме атом С(11') является

предпочтительным центром для нуклеофильной атаки, а механизм, вероятно, включает в себя кватернизацию ранее нейтрального индолинового фрагмента вследствие перераспределения электронной плотности в молекуле при присоединении протона к фенолятному атому кислорода и перенос аниона к нему, как показано на схеме 7.

Схема 7



5. Теоретическое исследование реакционной способности 5,5'-диметоксизамещенных катионных спиропиранов

Природа наблюдаемых полос поглощения в случае СПП с различным положением винил-3*H*-индолиевого заместителя была исследована на примере пары соединений (**4b**) и (**7b**) с использованием подхода TD DFT. Согласно результатам расчетов, в ацетонитриле МЦ изомеры во всех случаях более энергетически выгодны относительно соответствующих СП форм. Данный эффект более выражен в случае (**7b**). Экспериментально наблюдаемая в спектрах (**4b**) полоса поглощения при 457 нм может быть рассмотрена в качестве суперпозиции переходов $S_0 \rightarrow S_1$ и $S_0 \rightarrow S_3$. Основные вовлеченные в переход орбитали локализованы преимущественно в бензопирановой части молекулы и катионном фрагменте, что указывает на $\pi \rightarrow \pi^*$ характер соответствующего перехода. В случае же обоих СП изомеров соединения (**7b**) наиболее длинноволновая полоса поглощения соответствует $S_0 \rightarrow S_1$ (главным образом $H-1 \rightarrow L$) переходу, который имеет смешанный характер $\pi \rightarrow \pi^* + ПЗ$. В случае же МЦ формы соединения (**4b**) наиболее длинноволновый максимум поглощения соответствует суперпозиции переходов $S_0 \rightarrow S_1$ для ТТЦ-ТТЦ и ТТТ-ТТЦ форм, основным переходом в обоих случаях является $H \rightarrow L$. Исходя из локализации соответствующих орбиталей, данный переход носит преимущественно $\pi \rightarrow \pi^*$ характер с вкладом ПЗ в окрестностях фенолятного атома кислорода. Сходный тип электронных переходов наблюдается в случае соединения (**7b**).

Способность соединения (**7b**) к образованию как минимум двух стабильных изомерных форм в основном состоянии вызывает интерес в связи с перспективностью использования его в качестве трехпозиционного молекулярного переключателя. С целью более глубокого понимания предпосылок к возникновению данного явления нами было проведено квантово-химическое моделирование процесса изомеризации. Процесс изомеризации изучался в рамках распространенной четырехступенчатой модели, включающей изомеры СП, ЦЦЦ, ЦТЦ, ТТЦ и ТТТ. Также рассмотрены процессы изомеризации катионного фрагмента. Согласно результатам вычислений, лимитирующей стадией изомеризации является переход ЦЦЦ→ЦТЦ – энергия активации равна $23.45 \text{ ккал}\cdot\text{моль}^{-1}$. Энергетический барьер на первой стадии составил $4.65 \text{ ккал}\cdot\text{моль}^{-1}$, а при дальнейших переходах в ТТЦ и ТТТ формы 4.60 и $6.91 \text{ ккал}\cdot\text{моль}^{-1}$ соответственно. Описанные закономерности сохраняются при моделировании как в среде ДМСО, так и в этаноле, за исключением слабовыраженного увеличения вероятности стабилизации ТТТ-ТТЦ изомера в последнем случае. Вращение же катионного фрагмента немного более выгодно в СП форме – энергия активации в данном случае составляет $10.82 \text{ ккал}\cdot\text{моль}^{-1}$ в ДМСО и $10.65 \text{ ккал}\cdot\text{моль}^{-1}$ в этаноле. Для сходного процесса в МЦ форме – около $14 \text{ ккал}\cdot\text{моль}^{-1}$. Таким образом, изомеризация катионного фрагмента может происходить хаотично, а наличие в растворах МЦ формы без облучения обусловлено ее большей термодинамической стабильностью по сравнению с исходной СП. Более подробную информацию о распределении электронной плотности в молекуле позволяет получить анализ атомных заселенностей по схеме Мерца-Кольмана. В случае формы СП–ТТТ в растворе ДМСО связи $\text{C}(9')\text{--O}(1')$ и $\text{C}(2,2')\text{--O}(1')$ поляризованы в значительно большей степени, чем для СП–ТТС формы. Заряды, локализованные на атомах $\text{C}(9')$, $\text{O}(1')$ и $\text{C}(2,2')$ СП–ТТТ формы, равны 0.155 , -0.324 и 0.487 , а в случае СП–ТТЦ 0.136 , -0.243 и 0.143 соответственно. Более эффективная нейтрализация положительного заряда и ярко выраженное чередование зарядов вдоль цепи связей $\text{N}(1'')\text{--C}(2'')\text{--C}(12')\text{--C}(11')\text{--C}(6')$ указывает на более эффективное сопряжение катионного фрагмента с бензопирановой частью молекулы в форме СП–ТТЦ.

6. Цвиттер-ионные структуры

Соединения (**17,18**) представляют собой цвиттер-ионные структуры, в которых положительный заряд сконцентрирован на атомах азота индолиевых циклов, а отрицательный – на атомах кислорода сульфогрупп. Согласно данным спектроскопии ЯМР (рисунок 10) в растворах они существуют в смеси самопротонированной МЦН и СП форм. Мольная доля СП формы составляет $\sim 16\%$ для (**17c**), $\sim 12\%$ в случае (**17a**) и $\sim 14\%$ для (**17b**), а для формилсодержащего производного (**18**) вклад МЦН изомера равен 59% . Большая устойчивость СП формы соединения (**18**) по сравнению с (**17a**) может быть вызвана менее выраженной делокализацией электронной плотности фенолятного атома кислорода МЦН формы вследствие достаточно короткой цепи сопряжения, что приводит к большей ионности связи $\text{O}(1')\text{--H}$ и делает протон более подвижным, в связи с чем он достаточно легко переходит к атому кислорода сульфогруппы.

В МЦН форме соединений (**17**) протоны Н-3' и Н-4' винильного фрагмента, образовавшегося при раскрытии спироцикла, аналогично таковым в винильном фрагменте катионного заместителя Н-11' и Н-12', проявляются в виде дублетных сигналов с КССВ $15.2\text{--}16.2$ Гц. При этом сигнал протона Н-3' значительно смещен в область сильного поля относительно остальных за счет экранирующего эффекта неподеленных электронных пар кислорода – он проявляется при $7.85\text{--}7.78$, 7.86 и 7.28 м.д. для (**17a-c**) соответственно.

В подспектре МЦН формы (**18**) присутствуют характерные дублетные сигналы *транс*-ориентированных протонов Н-3' и Н-4' при $8.03\text{--}7.95$ и 8.55 м.д. соответственно с КССВ 16.4 Гц. В случае СП формы эти протоны проявляются в виде дублетных сигналов при 5.83 и $7.09\text{--}7.01$ м.д. с КССВ 10.3 Гц. Сигналы формильных групп СП и МЦН изомеров располагаются при 9.76 и 9.90 м.д. соответственно.

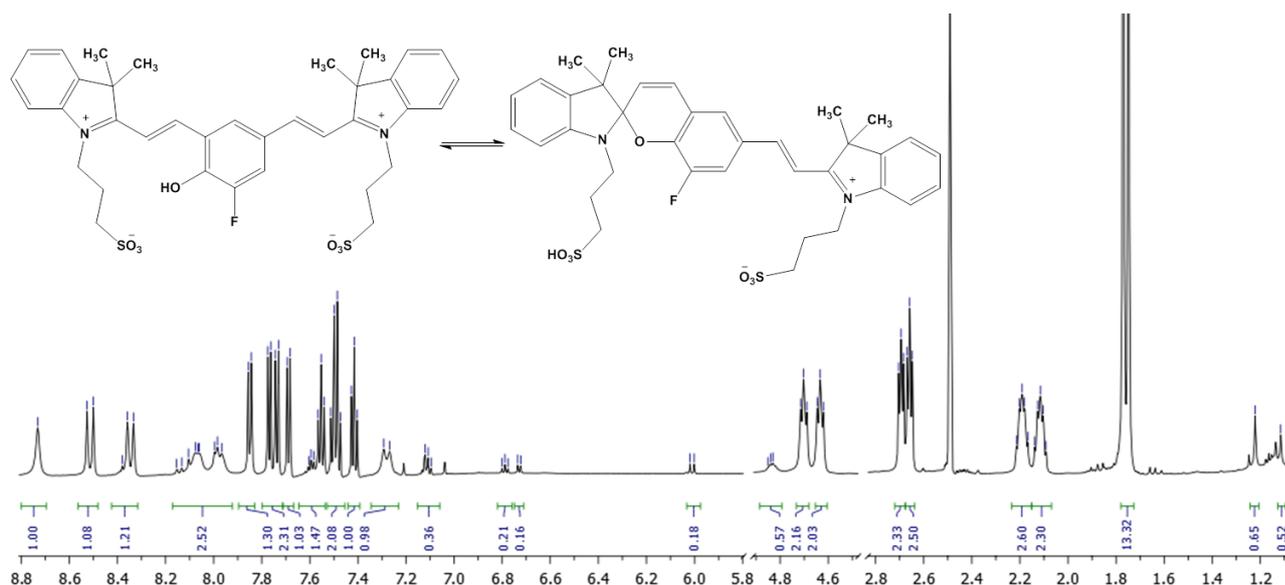


Рисунок 10. ЯМР ^1H спектр соединения (17с)

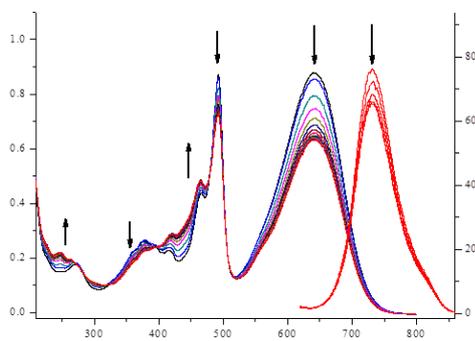


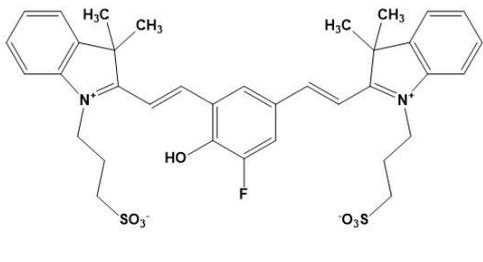
Рисунок 11. Изменения в спектрах поглощения (17b) при облучении видимым светом ($\lambda_{\text{обл}} = 578 \text{ нм}$).

При облучении растворов соединений (17b,c) в этаноле видимым светом с длиной волны 578 нм наблюдалось падение интенсивности полос поглощения с максимумами при 495 и 670 нм в случае (17b) и 493 и 642 нм для (17c), вероятно, соответствующих самопротонированным формам МЦН (рисунок 11) и синхронное уменьшение интенсивности флуоресценции МЦН при 741 и 731 нм соответственно. Вместе с тем возрастает интенсивность полос поглощения СП форм при 417 – 471 нм. Следовательно, оба соединения демонстрируют обратный фотохромизм. При этом время жизни фотоиндуцированной циклической формы (17b) меньше, чем (17c), как показано в таблице 4. Таким образом, общая тенденция стабилизации МЦ

формы при введении акцепторных заместителей в бензопирановый цикл сохраняется и в данном случае.

Таблица 4. Спектрально-кинетические свойства соединений (17b,c) в этаноле.

№	Структура	Форма	$\lambda_{\text{макс}}$, нм	$\lambda_{\text{Фл макс}}$, нм	$\Phi_{\text{Фл}}$	$k_{\text{д}} \cdot 10^3$
(17b)		СП	226*, 247, 315, 382, 427*, 471*			2.752
		МЦ	495, 670	741	0.033	

(17c)		СП	271, 379, 417, 467,			3.187
		МЦ	493, 642	731	0.045	

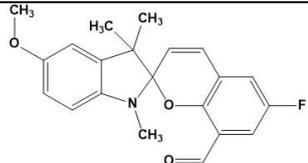
*– плечо.

7. Исследование влияния катионного заместителя в бензопирановой части

Все вышеуказанные соединения в качестве общей черты содержали винил-3*H*-индолиевый заместитель в 2*H*-хроменовой части. С целью более полного исследования структурных факторов, влияющих на свойства соединений, рассмотрим также некоторые примеры 5-метоксизамещенных производных, содержащих формильные группы в положениях, соответствующих сопряженному заместителю в рассмотренных выше новых спиропиранах. Все соединения ряда (8) в растворах находятся исключительно в СП форме. Сигналы ядер Н-5' и Н-7' смещаются в область сильного поля в ряду (8d)–(8c)–(8b), что обусловлено различием в суммарном воздействии электронных эффектов соответствующих атомов галогенов. По сравнению с 8'-катионзамещенными производными, в случае спиропиранов (8b-d) химические сдвиги соответствующих протонов ожидаемо практически одинаковы, значительные различия наблюдаются только для протонов Н-7 и Н-7'.

Максимумы поглощения соединений, содержащих формильную группу, гипсохромно смещены относительно таковых для их солевых аналогов (4c-e) на 89 – 98 нм для СП формы и на 96 – 103 нм в случае МЦ за счет укорочения цепи сопряжения (см. таблицы 2 и 5). При этом величина смещения убывает по мере снижения электроотрицательности галогена. В то время как катионные производные (4c-e) характеризовались ярко выраженными фотохромными свойствами, соединения (8b,c) оказались нефотохромны в условиях эксперимента. При этом до облучения в спектрах (8c,d) присутствует максимум поглощения при 611 и 609 нм соответственно, который соответствует МЦ форме. Однако изменений интенсивности данной полосы при облучении в случае (8c) не наблюдается. Соединение (8d) характеризуется наличием прямого фотохромизма при облучении УФ светом, причем его МЦ форма обладает достаточно продолжительным временем жизни – 374.7 с. Кроме того, благодаря повышенной стабильности открытой формы СПП (8d) помимо позитивного фотохромизма проявляет и негативные фотохромные свойства при облучении видимым светом. После прекращения облучения наблюдалась термическая реакция релаксации с возвращением системы в состояние термического равновесия.

Таблица 5. Спектрально-кинетические свойства соединений (8b-d) при облучении светом с длиной волны 365 нм в ацетонитриле при 293 К.

№	Структура	Форма	Поглощение	
			$\lambda_{\text{макс}}, \text{нм}$ ($\epsilon \cdot 10^{-4}, \text{M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$)	$\tau_{\text{МЦ}}, \text{с}$
(8b)		СП	203 (2.85), 231 (3.00), 240* (2.70), 320* (0.43), 356 (0.74)	—
		МЦ	—	

(8c)		СП	208 (2.92), 231 (2.77), 319* (0.31), 357 (0.56)	—
		МЦ	611	
(8d)		СП	211, 244, 270*, 314, 361	374.7
		МЦ	609	

* - плечо

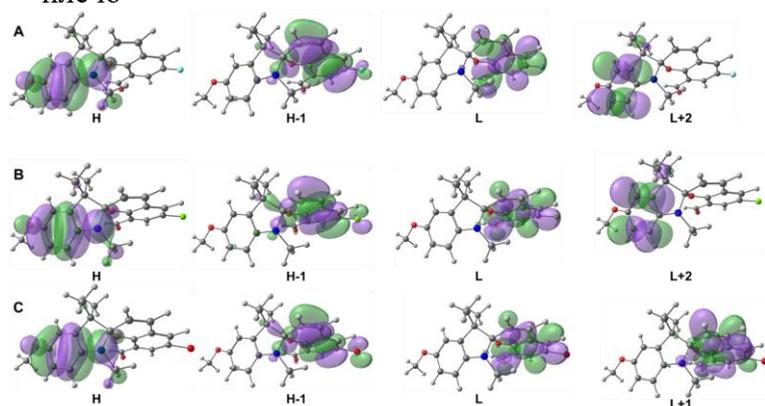


Рисунок 12. Орбитали, участвующие в электронных переходах при возбуждении СП форм соединений **(8b-d)** (A-C) соответственно.

поглощения СП формы соединений является суперпозицией переходов S_0-S_1 и S_0-S_4 . Орбитали, вовлеченные в переходы, показаны на рисунке 12. Более интенсивное возбуждение S_0-S_4 для **(8b,c)** значительно отличается от такового в случае соединения **(8d)**. В первых двух случаях участвующие орбитали локализованы преимущественно в индолиновом фрагменте, а переход носит главным образом $\pi \rightarrow \pi^*$ характер с ПЗ с пиранового атома кислорода и атома азота на бензольный цикл индолинового фрагмента. Так, заряд на атоме кислорода метоксильной группы в возбужденном состоянии для **(8b,c)** возрастает, что указывает на то, что в данном случае она не выступает в качестве донора (таблица 6). В случае же **(8d)** происходит как $\pi \rightarrow \pi^*$ переход H-1 \rightarrow L, так и ПЗ с индолинового фрагмента (H) на бензопирановый (L+1).

Исходя из величин зарядов на атомах, рассчитанных по схеме Мерца-Кольмана (таблица 6), степень ионности связи $C_{\text{спиро}}-O$ в основном состоянии скачкообразно увеличивается при переходе от **(8b)** к **(8c)**, и продолжает расти в случае **(8d)**. Такая особенность свидетельствует о большей склонности данной связи подвергаться гетеролитическому разрыву, что, вероятно, является одной из причин наблюдения примеси МЦ форм в растворах **(8c,d)** до облучения. Вероятно, этот эффект вызван выраженным электронодонорным эффектом атома брома, сообщающего дополнительную электронную плотность пирановому атому кислорода, что способствует ослаблению связи $C_{\text{спиро}}-O$ и облегчает раскрытие цикла.

Таблица 6. Заряды на атомах в случае соединений **(8b-d)**, рассчитанные по схеме МК.

№	Со- стоя- ние	Заряд на атоме						
		СП форма			МЦ форма			
		O(1)	C(2,2')	O(1')	C(9')	C(2,2')	O(1')	C(9')
(8b)	S_0	-0.384	0.552	-0.211	0.139	0.041	-0.700	0.520
	S_1^*	-0.405	0.613	-0.354	0.208	-0.217	-0.599	0.516
	S_4^*	-0.397	0.743	-0.371	0.170	—	—	—

Таким образом, полученные результаты не согласуются с гипотезой о том, что введение донорного заместителя в положение 5 и акцепторного в 6' будет стимулировать проявление фотохромных свойств. С целью изучения возможных причин столь разительного различия свойств СПП **(8b-d)** было проведено квантово-химическое моделирование.

Согласно полученным результатам, максимум наиболее длинноволновой полосы в спектрах

	S_1	-0.418	0.650	-0.355	0.126	0.035	-0.697	0.524
(8c)	S_0	-0.429	0.525	-0.272	0.177	0.023	-0.701	0.568
	S_1^*	-0.402	0.610	-0.360	0.279	-0.246	-0.604	0.557
	S_4^*	-0.390	0.718	-0.376	0.217	–	–	–
	S_1	-0.415	0.644	-0.363	0.208	0.186	-0.707	0.507
(8d)	S_0	-0.428	0.527	-0.279	0.202	0.018	-0.701	0.578
	S_1^*	-0.399	0.619	-0.371	0.300	-0.250	-0.605	0.566
	S_4^*	-0.389	0.707	-0.378	0.230	–	–	–
	S_1	-0.415	0.641	-0.369	0.234	-0.003	-0.692	0.575

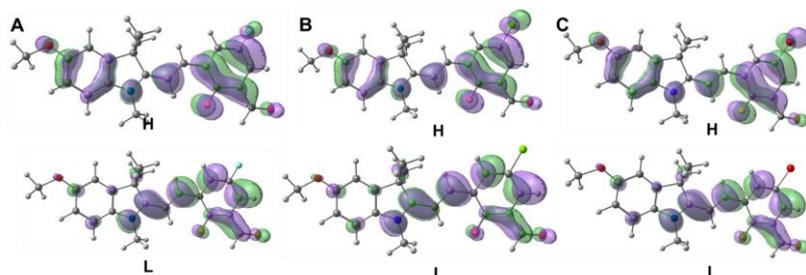


Рисунок 13. Орбитали, участвующие в электронных переходах при возбуждении ТТЦ МЦ форм соединений **(8b-d)** (A-C) соответственно.

Наиболее длинноволновый максимум поглощения МЦ изомеров спиропиранов **(8c,d)** отвечает ТТЦ изомерам соединений. Стоит отметить, что в переход вовлечены атомы галогенов, причем во всех трех

случаях по результатам моделирования они донируют электронную плотность в π -систему молекулы (рисунок

13). Для соединения **(8b,c)** такой переход может быть невозможен из-за малой склонности к донированию электронной плотности у атомов хлора фтора по сравнению с атомом брома.

ВЫВОДЫ

1. Рассмотрены особенности и ограничения синтеза производных, содержащих одинаковые и различные заместители в положениях 5 и 5''. Получение различно замещенных производных в индивидуальном виде невозможно в связи со склонностью соединений вступать в реакцию замены гетареновой части.
2. Для 8'-катионзамещенных спиропиранов, как правило, характерно наличие положительного фотохромизма, а для 6'-катионзамещенных аналогов – отрицательного. Увеличение донорного эффекта заместителя в положении 6' вызывает гипсохромное смещение максимумов поглощения МЦ формы в пределах 741 – 708 нм. В случае 6'- катионпроизводных наблюдается гипсохромное смещение максимума поглощения и флуоресценции, а также уменьшение константы скорости темновой реакции, по мере увеличения электроотрицательности атома, связанного с С(8'). Для некоторых из полученных катионных производных зарегистрировано наличие фотоконтролируемой флуоресценции с максимумами в ближнем ИК диапазоне при 726 – 776 нм.
3. Введение метоксильного заместителя в положения 5 и 5'' приводит к батохромному смещению максимумов поглощения и флуоресценции для СП и МЦ форм 6'-катионпроизводных и МЦ форм 8'-катионпроизводных, увеличению времени жизни фотоиндуцируемого изомера, а также гипсохромному смещению максимумов поглощения СП форм для 8'-катионпроизводных.
4. Замена йодид аниона на перхлорат не влияет на спектрально-кинетические характеристики 8'-катионзамещенных производных, однако в случае изомеров с катионным фрагментом в положении 6' приводит к более значимым изменениям.
5. Способность к раскрытию спироцикла (как термическому, так и фотохимическому) связана с необходимой для этого степенью переноса заряда. Стабилизация МЦ формы 6'- катионзамещенных производных относительно их 8'-катионзамещенных изомеров,

помимо этого, обусловлена балансом локализованного и нелокализованного вкладов в энергию.

6. Получены первые представители фотокислот, содержащих катионный винил-3*H*-индолиевый заместитель в 2*H*-хромоновой части. Данные соединения характеризуются наличием флуоресценции МЦН изомеров и хорошей растворимостью в воде.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ ИЗЛОЖЕНО В СЛЕДУЮЩИХ ПУБЛИКАЦИЯХ:

1. New cationic spiropyrans with photoswitchable NIR fluorescence / **A. S. Kozlenko**, I. V. Ozhogin, A. D. Pugachev, I. A. Rostovtseva, N. I. Makarova, N. V. Demidova, V. V. Tkachev, G. S. Borodkin, A. V. Metelitsa, I. M. El-Sewify, B. S. Lukyanov // *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. – 2023. – V. 297. – Art. No 122712. – DOI: 10.1016/j.saa.2023.122712 [WoS (Q1), Scopus (Q1)]
2. Особенности конденсации формилзамещенных индолиновых спиропиранов с солями 3*H*-индолия / **А. С. Козленко**, А. Д. Пугачев, И. В. Ожогин, Г. С. Бородкин, В. И. Минкин, В. В. Быкусов, В. В. Ткачев, Б. С. Лукьянов // *Известия Академии наук. Серия химическая*. – 2023. – Т. 72, №4. – С. 979-989. – DOI: 10.1007/s11172-023-3863-9 [WoS (Q3), Scopus (Q3)]
3. A Modern Look at Spiropyrans: From Single Molecules to Smart Materials / **A. S. Kozlenko**, I. V. Ozhogin, A. D. Pugachev, M. B. Lukyanova, I. M. El-Sewify, B. S. Lukyanov // *Topics in Current Chemistry*. – 2023. – V. 381. – Art. No 8. – DOI: 10.1007/s41061-022-00417-2 [WoS (Q1), Scopus (Q1)]
4. Синтез и исследование структуры нового спиропирана с сопряженным винил-3*H*-индолиевым фрагментом и продукта его гидролиза / **А. С. Козленко**, А. Д. Пугачев, И. В. Ожогин, В. В. Ткачев, В. В. Быкусов, Н. В. Станкевич, С. М. Алдошин, В. И. Минкин, Б. С. Лукьянов // *Химия гетероциклических соединений*. – 2022. – Т. 58, №12. – С. 712-720. – DOI: 10.1007/s10593-023-03147-5 [WoS (Q3), Scopus (Q3)]
5. DFT modeling of indoline spiropyrans with a cationic substituent in the gas phase / V. V. Koval, **A. S. Kozlenko**, V. I. Minkin, I. M. El-Sewify, B. S. Lukyanov // *Mendeleev Communications*. – 2022. – V. 32, №4. – P. 467-470. – DOI: 10.1016/j.mencom.2022.07.013 [WoS (Q3), Scopus (Q3)]
6. Novel polychromogenic fluorine-substituted spiropyrans demonstrating either uni- or bidirectional photochromism as multipurpose molecular switches / A. D. Pugachev, I. V. Ozhogin, N. I. Makarova, I. A. Rostovtseva, M. B. Lukyanova, **A. S. Kozlenko**, G. S. Borodkin, V. V. Tkachev, I. M. El-Sewify, I. V. Drogan, A. V. Metelitsa, S. M. Aldoshin // *Dyes and Pigments*. – V. 199. – Art. No. 110043. – DOI: 10.1016/j.dyepig.2021.110043 [WoS (Q1), Scopus (Q1)]
7. Спиропираны: мир молекул в движении / **А. С. Козленко**, А. Д. Пугачев, И. В. Ожогин, И. М. иль Суфи, Б. С. Лукьянов // *Химия гетероциклических соединений*. – 2021. – Т. 57, №10. – С. 984-989. – DOI: 10.1007/s10593-021-03010-5 [WoS (Q3), Scopus (Q3)]
8. Квантово-химическое исследование строения и энергетических характеристик спиропиранов, содержащих катионный 3*H*-индолиевый заместитель / В. В. Коваль, **А. С. Козленко**, В. И. Минкин, Б. С. Лукьянов // *Журнал общей химии*. – 2021. – Т. 91, №6. – С. 977-980. – DOI: 10.31857/S0044460X21060159 [WoS (Q4), Scopus (Q4)]
9. New indoline spiropyrans with highly stable merocyanine forms / **A. S. Kozlenko**, N. I. Makarova, I. V. Ozhogin, A. D. Pugachev, M. B. Lukyanova, I. A. Rostovtseva, G. S. Borodkin, N. V. Stankevich, A. V. Metelitsa, B. S. Lukyanov // *Mendeleev Communications*. – 2021. – V. 31, No 3. – P. 403-406. – DOI: 10.1016/j.mencom.2021.04.040 [WoS (Q3), Scopus (Q3)]
10. Патент № 2786996 С1 Российская Федерация, МПК С07D 491/153, С09К 9/02. 1,3,3-триметил-5-метокси-6'-бром-8'-[(Е)-2-(1'',3'',3''-триметил-5-метокси-3*H*-индолий-2''-ил)винил]-спиро[индолин-2,2'-2*H*-хромен] йодид, обладающий фотохромными

- свойствами : № 2022109455 : заявл. 08.04.2022 : опубл. 27.12.2022 / **А. С. Козленко**, А. Д. Пугачев, Н. И. Макарова [и др.] ; патентообладатель федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования "Южный федеральный университет"
11. Отображение влияния галогена в положении б'индолиновых спиропиранов при помощи ЯМР спектроскопии / В. В. Быкусов, **А. С. Козленко**, А. Д. Пугачев [и др.] // Химия: достижения и перспективы : сборник научных статей по материалам VII Всероссийской научно-практической конференции студентов и молодых ученых, посвященной памяти д.х.н. В. В. Лукова, Ростов-на-Дону [19-21 мая 2022 года] / Министерство науки и высшего образования Российской Федерации, Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования "Южный федеральный университет" ; под редакцией Левченкова С. И. – Ростов-на-Дону ; Таганрог : Издательство Южного федерального университета, 2022. – С. 152-154
 12. Синтез и исследование структуры нового спиропирана с сопряженным винил-3*H*-индолиевым фрагментом и продукта его гидролиза / В. В. Быкусов, **А. С. Козленко**, А. Д. Пугачев [и др.] // Перспективные технологии и материалы : материалы Международной научно-практической конференции, г. Севастополь, 21-23 сентября 2022 г. – Севастополь : Севастопольский государственный университет, 2022. – С. 67-71
 13. Новые катионные спиропираны как перспективные компоненты интеллектуальных наноматериалов / **А. С. Козленко**, А. Д. Пугачев, И. В. Ожогин [и др.] // Перспективные технологии и материалы : материалы Международной научно-практической конференции, г. Севастополь, 21-23 сентября 2022 г. – Севастополь : Севастопольский государственный университет, 2022. – С. 82-85.
 14. Особенности протекания реакции изомеризации в зависимости от положения сопряженного катионного фрагмента в молекулах спиропиранов / **А. С. Козленко**, В. В. Коваль, А. Д. Пугачев [и др.] // Квантово-химические расчеты: структура и реакционная способность органических и неорганических молекул : X Всероссийская молодежная школа-конференция Иваново, 23-25 марта 2022 г. : сборник научных статей. – Иваново : Ивановский государственный университет, 2022. – С. 88-90
 15. The variety of merocyanine forms of new cationic spiropyrans / **A. S. Kozlenko**, I. V. Ozhogin, A. D. Pugachev, O. P. Demidov, G. S. Borodkin, B. S. Lukyanov // VI North Caucasus Organic Chemistry Symposium, 18-22 April 2022 : book of abstracts. - Ставрополь: СКФУ, 2022. – P. 99. – Режим доступа: https://drive.google.com/file/d/1jrUxnF_5d9oN6WB2t2cwruGjR2VRafi6/view (дата обращения 06.06.2023)
 16. Quantum chemical study of correlations between bonds' nature, merocyanine stability and positions of substituents for spiropyrans containing conjugated cationic 3*H*-indolium fragment / **A. S. Kozlenko**, V. V. Koval, A. D. Pugachev [et al.] // XII International Conference on Chemistry for Young Scientists "Mendeleev 2021" : [book of abstracts]. – Saint Petersburg : VVM Publishing LLC, 2021. – P. 143
 17. Новые спиропираны индолинового ряда с чрезвычайно высокой стабильностью мероцианиновой формы / В. В. Быкусов, **А. С. Козленко**, А. Д. Пугачев [и др.] // Наука и технологии Юга России : XVII Ежегодная молодежная научная конференция, г. Ростов-на-Дону, 15-30 апреля 2021 г. : тезисы докладов. – Ростов-на-Дону : ЮНЦ РАН, 2021. – С. 50. – Режим доступа: https://www.ssc-ras.ru/ckfinder/userfiles/files/Sbornik_BK_2021_.pdf (дата обращения 06.06.2023)
 18. Влияние характера противоиона на относительную стабильность форм спиропиранов с сопряженным катионным заместителем / **А. С. Козленко**, А. Д. Пугачев, В. В. Коваль [и др.] // Наука и технологии Юга России : XVII Ежегодная молодежная научная конференция, г. Ростов-на-Дону, 15-30 апреля 2021 г. : тезисы докладов. – Ростов-на-Дону : ЮНЦ РАН, 2021. – С. 64. – Режим доступа: https://www.ssc-ras.ru/ckfinder/userfiles/files/Sbornik_BK_2021_.pdf (дата обращения 06.06.2023)