

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

Диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук

Научный руководитель:
к.х.н., в.н.с. Лукьянов Борис Сергеевич

Ростов-на-Дону

2023

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	3
1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР	8
1.1. Принципы молекулярного дизайна и свойства спиропиранов с заряженными фрагментами и родственных им соединений	8
1.2. Фотокислоты ряда индолина: строение и свойства.....	19
1.3. Применение методов квантово-химического моделирования для изучения строения и реакционной способности соединений	22
1.3.1. Исследование энергетического профиля реакции	22
1.3.2. Иные аспекты исследования реакционной способности.....	25
2. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ.....	29
2.1. Постановка задачи	29
2.2. Синтез исходных и промежуточных соединений.....	31
2.3. Синтез целевых соединений	35
2.3.1. Особенности синтеза соединений, содержащих различные заместители в индолиновом и индолиевом фрагментах	38
2.4. Теоретическое исследование предпосылок к различной стабильности СП и МЦ форм в случае 6'- и 8'-катионзамещенных спиропиранов	48
2.5. Строение и свойства 5- и 5''-метоксизамещенных производных катионных спиропиранов	60
2.5.1. 8'-катионзамещенные соединения	60
2.5.2. 6'-катионзамещенные соединения	70
2.5.3. Особенности кристаллизации катионных спиропиранов.....	83
2.5.4. Теоретическое исследование реакционной способности 5,5''-диметоксизамещенных катионных спиропиранов	93
2.6. Цвиттер-ионные структуры	103
2.6. Исследование влияния катионного заместителя в бензопирановой части на свойства соединений	109
ВЫВОДЫ	120
3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ	121
3.1. Методы синтеза промежуточных и целевых соединений	121
3.2. Методика спектроскопических измерений	149
3.3. Методика рентгеноструктурного анализа.....	150
3.4. Методика квантово-химических исследований	151
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	153
ПРИЛОЖЕНИЕ	173

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время важным и непрерывно развивающимся направлением науки является разработка интеллектуальных материалов. Их отличительной чертой является способность к изменению того или иного свойства под воздействием внешним стимулов. Такие материалы позволяют контролировать многие процессы без непосредственного вмешательства человека, в том числе в закрытых системах. Для их создания, как правило, требуются основа будущего материала (полимер, керамика, металлическая или иная подложка) и молекулярные переключатели, которые обеспечивают изменчивость свойств. Одним из наиболее перспективных классов таких соединений являются спиропираны индолинового ряда (СПП). Несмотря на то, что впервые представители данного класса были получены Р. Вицингером еще в 1940 году [1], интерес к ним не снижается по сей день именно за счет растущих потребностей стремительного научно-технического прогресса. Хотя вначале вспышка интереса к СПП была обусловлена обнаружением у них фотохромных свойств [2], позже оказалось, что переход между спироциклической (СП) и мероцианиновой (МЦ) формами может быть инициирован воздействием самых разнообразных факторов: изменением полярности или уровня кислотности среды, присутствием катионов металлов и некоторых анионов, приложением механической силы и т.д. [3, 4]. За счет значительного изменения геометрических параметров молекул, сопутствующего изомеризации, СПП представляют значительный интерес в качестве компонентов молекулярных машин, что более подробно освещено в работах [5, 6]. Однако большинство работ последних лет посвящено спиропирансодержащим материалам. Поскольку возможность их применения в той или иной сфере является конечной целью, то именно потенциальным направлением использования определяется, какими свойствами должна обладать молекула [7, 8]. В настоящее время можно выделить несколько основных сфер потенциального практического применения.

Прежде всего, СПП являются перспективными компонентами различных сенсорных систем. Они могут быть использованы в качестве флуоресцентных маркеров на различные пептиды [9], нуклеотидные последовательности [10], антиоксиданты [11] и микродозы биологически важных катионов металлов [12, 13], что важно для ранней диагностики многих заболеваний и нарушений метаболизма. Фотоуправляемое комплексообразование СПП также представляет интерес при изготовлении систем контроля загрязнения окружающей среды [14 – 16]. Благодаря своим ацидохромным свойствам СПП могут применяться для контроля уровня pH [17 – 19], причем введение в молекулу нескольких склонных к протонному обмену центров, как в случае соединения

(1), позволяет создать функционирующий в широком диапазоне pH (от 2 до 12) флуоресцентный молекулярный переключатель. Это может представлять интерес для диагностики некоторых заболеваний желудка [20]. Также данное свойство чрезвычайно полезно в области биовизуализации: поскольку раковые клетки характеризуются выраженным дисбалансом значений pH внутри клетки и в межклеточной жидкости [21], зонды на основе СПП могут применяться для локализации раковых опухолей [22]. Также сенсорные системы на основе полимерных материалов, в структуру которых включены молекулы СПП, могут использоваться для детектирования газообразных кислот и оснований в окружающей среде. Образец подобного сенсора был создан, например, сополимеризацией СПП (2) с метилметакрилатом и бутилакрилатом [23] (рисунок 1В). Основными требованиями в данном случае являются высокая чувствительность и часто селективность процесса образования комплексов и протонированных форм. В ряде случаев наличие флуоресцентных свойств позволяет повысить чувствительность детектирования, а для применения на биологических объектах это условия и вовсе является обязательным. При этом важно, чтобы максимум фотолюминесценции не совпадал с таковым для естественной флуоресценции тканей, а лежал в диапазоне длин волн так называемого «биологического окна» – 650 – 1350 нм [24].

Особый интерес в последние годы вызывают метастабильные фотокислоты (МФК), способные отщеплять протон (3) [25] (рисунок 1С). Это обусловлено наличием в молекуле сульфоксильной группы, характеризующейся pK_a 4.5 – 7 [26]. За счет способности к контролируемой диссоциации протона, такие соединения позволяют корректировать уровень кислотности среды, что открывает дополнительные возможности в катализе или же фотофармакологии. Например, З. Ши и соавторами была показана возможность ускорения реакции этерификации при облучении за счет предварительно внесенной в реакционную смесь фотокислоты [25], а И. Луо с коллегами обнаружили способность фотокислоты увеличивать активность антибиотика колистина по отношению к *Pseudomonas aeruginosa* при облучении, что позволило значительно снизить дозу препарата, необходимую для достижения терапевтического эффекта [27].

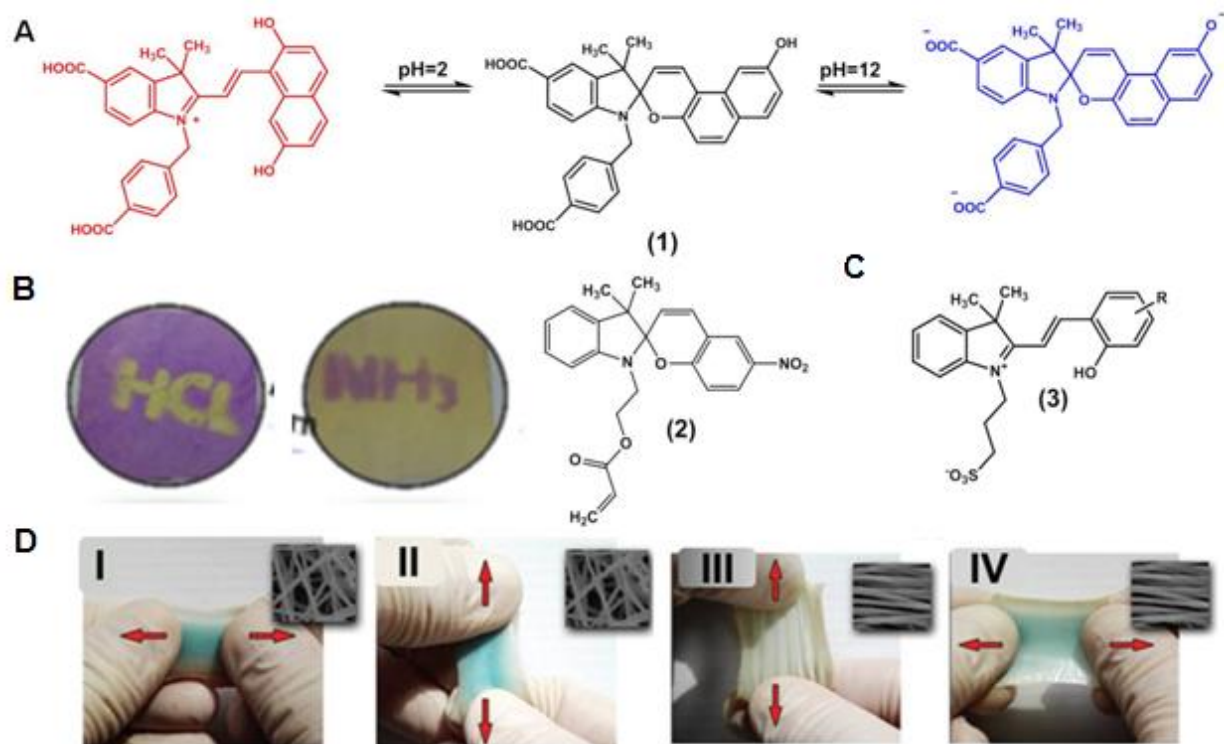


Рисунок 1. Эффективный pH сенсор широкого диапазона действия на основе СПП (А); сенсор на газообразные кислоты и основания (В); общая формула фотокислот (С); полимерный материал, чувствительный к растяжению в одном или нескольких направлениях (D).

Важность сенсорных материалов на основе СПП неоспорима и в других сферах жизни. Так, например, группой японских исследователей были разработаны полиакрилатные волокна с внедренным в структуру полимера СПП, позволяющие быстро детектировать рентгеновское излучение, что может быть полезно при создании униформы для работников АЭС [28]. Также были разработаны термосенсоры, позволяющие контролировать условия хранения вакцин [29]. Интересно, что подобные системы в настоящий момент могут иметь два механизма действия: первый основан на собственных термохромных свойствах СПП, а второй – на способности молекул реагировать на повышающуюся вблизи точки стеклования растворителя вязкость среды. В последнее время также активно проводятся разработки по созданию флуоресцентных меток для защиты от подделок [30, 31].

Некоторые спиропиран-модифицированные полимеры позволяют детектировать приложение механической силы к детали, что может значительно повысить безопасность производственных процессов за счет возможности своевременного детектирования избыточной нагрузки на деталь или ее механического износа [32, 33]. Интересно, что

контролируя взаимное положение волокон полимера в детали можно добиться механоиндуцируемого отклика при избыточном напряжении лишь в одном из направлений [34] (рисунок 1D). Благодаря высокой чувствительности механохромные полимеры могут быть чрезвычайно полезны в области хирургии и диагностики. Изменение цвета может помочь отследить угрозу повреждения тканей [35] во время проведения операций или головного мозга при черепно-мозговых травмах [36]. Это становится возможным благодаря тензодатчику на основе поли(диметилсилоксанового) эластомера с ковалентно включенным СПП порядка 0.25 мас.%. Такой интеллектуальный полимер может адекватно измерять ударные деформации по изменению цвета в течение долей миллисекунды благодаря высокой скорости деформации 1500 с^{-1} . Немаловажно, что его можно использовать повторно благодаря обратимости реакции раскрытия цикла. Совсем недавно две разные исследовательские группы одновременно получили полимерные материалы с памятью формы и механохромными свойствами [37, 38]. Эти исследования, безусловно, могут открыть новые возможности использования СПП. Например, спиропиранмодифицированные гидрогели было предложено применять для создания систем дозирования лекарственных препаратов в офтальмологии [39].

Интересным направлением является создание полимерных материалов для аккумуляции тепла. Такие свойства были недавно показаны для полиметилметакрилатных пленок, модифицированных 6,8-динитро-СПП с N-алкилсложноэфирным линкером [40].

Еще одной важной областью потенциального применения является молекулярная электроника и биоэлектроника [41]. Так, на основе СПП были разработаны полупроводниковые материалы с контролируемой проводимостью [42, 43] и запоминающие устройства с высокой плотностью записи информации [44, 45] (рисунок 2). Последнее стало возможным благодаря наличию выраженных фотохромных свойств в твердом состоянии в случае катионных производных СПП **(4-7)** [44, 46]. Оказалось, что даже заместители, находящиеся на значительном удалении от спироцентра оказывают значительное влияние на обратимость фотохромного отклика соединений. Так, на основе СПП **(6)** можно создавать устройства многократной записи, в то время как **(7)** способен переключаться лишь единожды. Принципиально важными свойствами для применения в данной области является продолжительное время жизни фотоиндуцируемой МЦ формы и положение максимума ее поглощения в диапазоне длин волн функционирования современных устройств записи и считывания – около 650–800 нм [47].

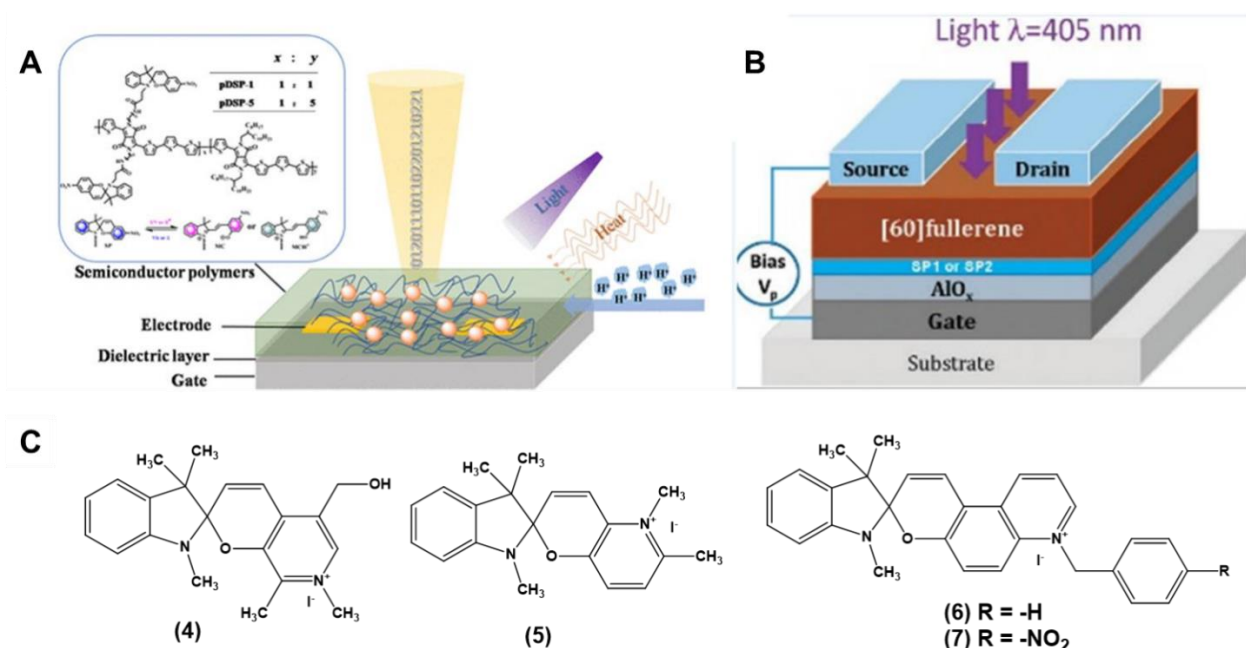


Рисунок 2. Полупроводниковый материал на основе СПП (А); устройства хранения информации с повышенной плотностью записи (В) и структура соединения (4-7) (С).

Учитывая разнообразные перспективы применения, разработка методов получения СПП с требуемыми свойствами является актуальным направлением исследований. Поиск и систематизация взаимосвязи структуры и свойств соединений лежит в основе прогнозирования свойств и рационального планирования синтеза. Потому целью данного диссертационного исследования является синтез новых представителей ряда СПП с рассмотрением ограничений применяемого синтетического подхода и последующим поиском закономерностей взаимосвязи структуры и свойств соединений. Основными задачами исследования стали получение новых производных катионных СПП и их нейтральных аналогов, а также изучение влияния заместителей и противоиона на свойства соединений. Структура соединений была установлена с использованием методов ЯМР, ИК и масс-спектрологии высокого разрешения, для некоторых производных – монокристаллического РСА. Спектрально-кинетические характеристики получены с использованием метода УФ-видимой спектроскопии. Особую практическую важность имеет разработка соединений, обладающих всем спектром часто требуемых свойств – длинноволновым поглощением и флуоресценцией МЦ изомера, характеризующегося к тому же значительным временем жизни. Практическая значимость результатов, полученных при выполнении работы, подтверждается патентом РФ 2786996 от 27 декабря 2022 года.

1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

Подробно применение, принципы молекулярного дизайна и методы синтеза СПП рассмотрены в обзорных статьях, опубликованных в 2023 году в журнале «Topics in Current Chemistry» [48] и в 2021 г в журнале «Химия гетероциклических соединений» [6, 49]. В настоящем разделе приведены некоторые наиболее важные для дальнейшего обсуждения данные, включая обзор свойств и практических приложений соединений, структурно родственных целевым.

1.1. Принципы молекулярного дизайна и свойства спиропиранов с заряженными фрагментами и родственных им соединений

Одним из основных преимуществ СПП перед другими динамическими молекулярными системами является возможность тонкой настройки свойств при минимальных структурных изменениях. Основные принципы планирования структуры соединений в зависимости от области их потенциального применения приведены на рисунке 3.

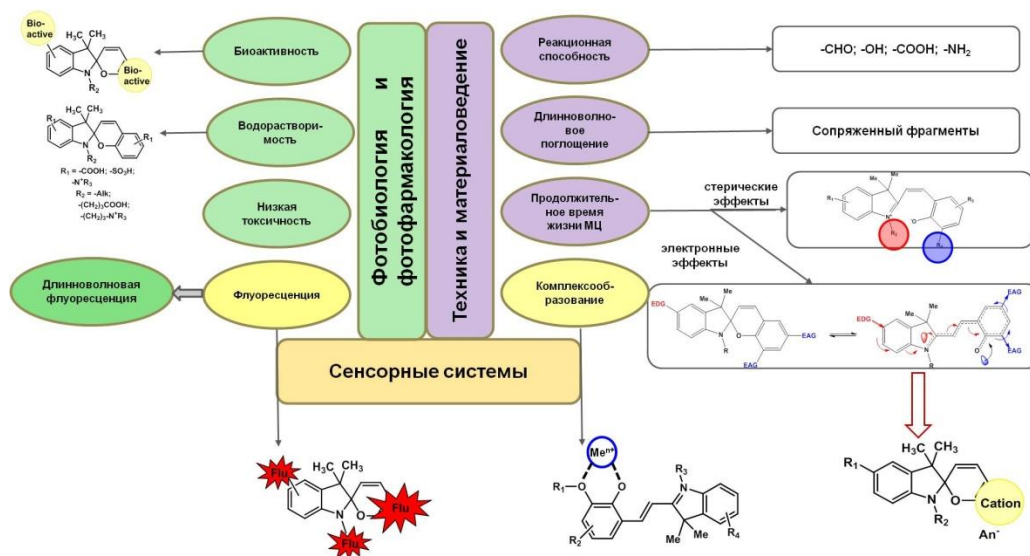


Рисунок 3. Общие принципы молекулярного дизайна СПП.

Стоит отметить, что процедура синтеза СПП в большинстве случаев достаточно проста. Как правило, она заключается в конденсации с производных основания Фишера (8) с ароматическими *орто*-гидроксиальдегидами (9) (схема 1A) [1]. Для уменьшения доли побочно образующегося продукта (11) было предложено получать соответствующее основание *in situ* при помощи депротонирования его соли органическим основанием (схема 1B) [50]. Конденсация может происходить и между солью и альдегидом, приводя к образованию стирильной соли (13), как было показано на примере соединения (10b)

(схема 1C) [51]. Для дальнейшей циклизации же применялось не привычное органическое основание (например, триэтиламин), а ток сухого аммиака. Однако в случае производных ряда индолина такой подход в большинстве случаев нецелесообразен. Напротив, основной тенденцией в настоящее время является минимизация стадий синтеза. Ввиду особенностей реакционной способности соединений уменьшить количество стадий пока не представляется возможным, но были предложены концепции *one-pot* синтезов различно замещенных СПП [52]. Они могут быть трех- или четырехстадийными в зависимости от исходных реагентов. Синтез может быть начат с циклизации N-замещенного фенилгидразина по Фишеру с дальнейшим алкилированием и конденсацией или же с уже готового индола (схема 1D). В некоторых случаях процессы II и III могут быть осуществлены в одну стадию. Как видно, таким образом могут быть получены СПП, содержащие различные заместители в индолиновом цикле и 2*H*-хроменовом фрагменте с достаточно высокими выходами (50-80%). Если же есть необходимость в замещении положения 4', применяется реакция взаимодействия индолин-2-илиденкетон (19) с фенолами (20).

Недавно был предложен метод получения потенциально мультипозиционных молекулярных переключателей на основе производных СПП типа (10a') (схема 2) [53]. В данном случае получение спиропирана стало возможным благодаря большей устойчивости 2*H*-пиранового цикла по сравнению с оксазиновым.

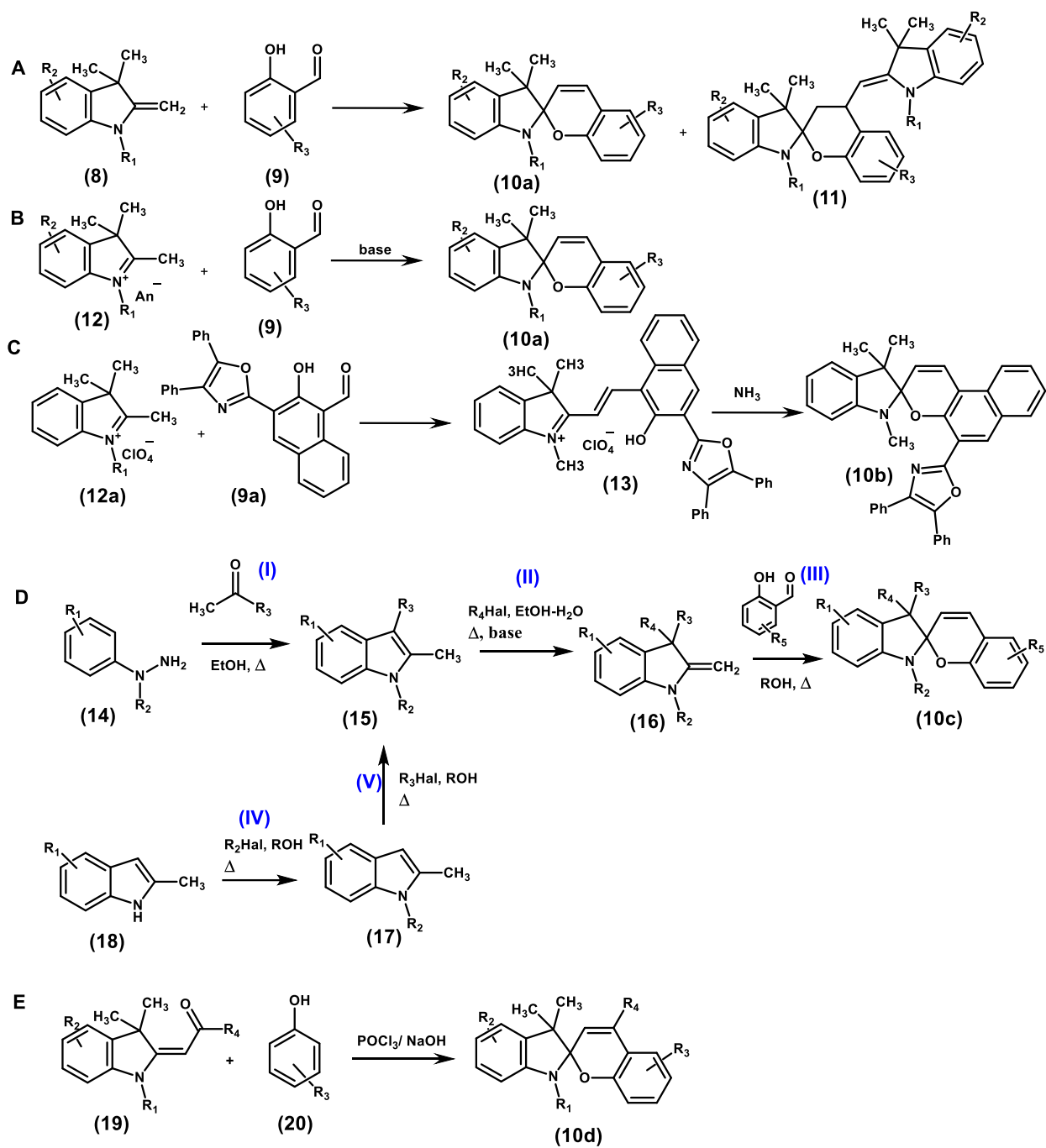


Схема 1. Основные подходы к синтезу СПП.

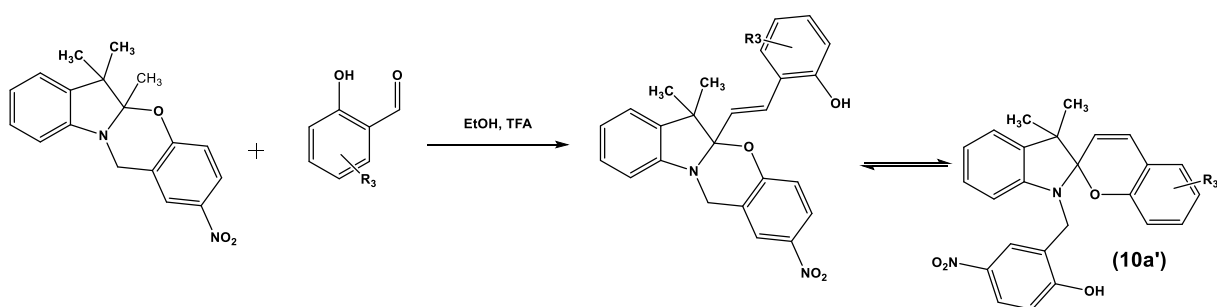


Схема 2. Синтез и изомеризация N-2-гидрокси-4-нитротолуилпроизводных СПП.

Ввиду относительной простоты процедуры синтеза варьировать структуру и свойства СПП достаточно легко, что является их неоспоримым преимуществом. В качестве эталонного соединения уже в течение долгого времени рассматривается 1,3,3-триметил-6'-нитроспиро[индолин-2,2'-2*H*-хромен] **(21)** [54] (рисунок 4). Основными свойствами, необходимыми для успешного практического применения, можно считать продолжительное время жизни активного изомера, наличие поглощения и/или флуоресценции в длинноволновом диапазоне. Такими характеристиками, как правило, обладают соединения, содержащие донорные заместители в индолиновой и акцепторные – в бензопирановой части, а также сопряженные фрагменты. Чрезвычайно перспективными в данном случае представляются СПП, структура которых включает в себя катионный фрагмент. Положительно заряженные гетероциклы могут быть аннелированы с пирановой частью, как в случае соединений **(4, 5, 22-26)** [46, 55 – 59], а также не сопряжены **(27-30)** [10, 45, 60 – 62] или сопряжены с ним **(31-33)** (рисунок 4). Введение четвертичного атома азота в положение 5' (СПП **(5)**) приводит к стабилизации его фотоиндуцируемого МЦ изомера ($k_{\text{МЦ-СП}}^{\text{EtOH}}$ меньше в 25 раз) по сравнению с эталонным соединением **(21)** (см. табл. П1). В целом данное структурное изменение приводит к батохромному смещению максимумов поглощения как СП, так и МЦ изомера (показано на примере соединений **(23, 24a,b)** и **(34-36)** в табл. П1). При этом перемещение четвертичного атома азота в положение 6' вызывает резкую стабилизацию МЦ формы соединения **(22)** – оно проявляет отрицательный фотохромизм. Вероятно, это обусловлено эффективной нейтрализацией положительного заряда, которая может быть проиллюстрирована в рамках теории резонанса (схема 3).

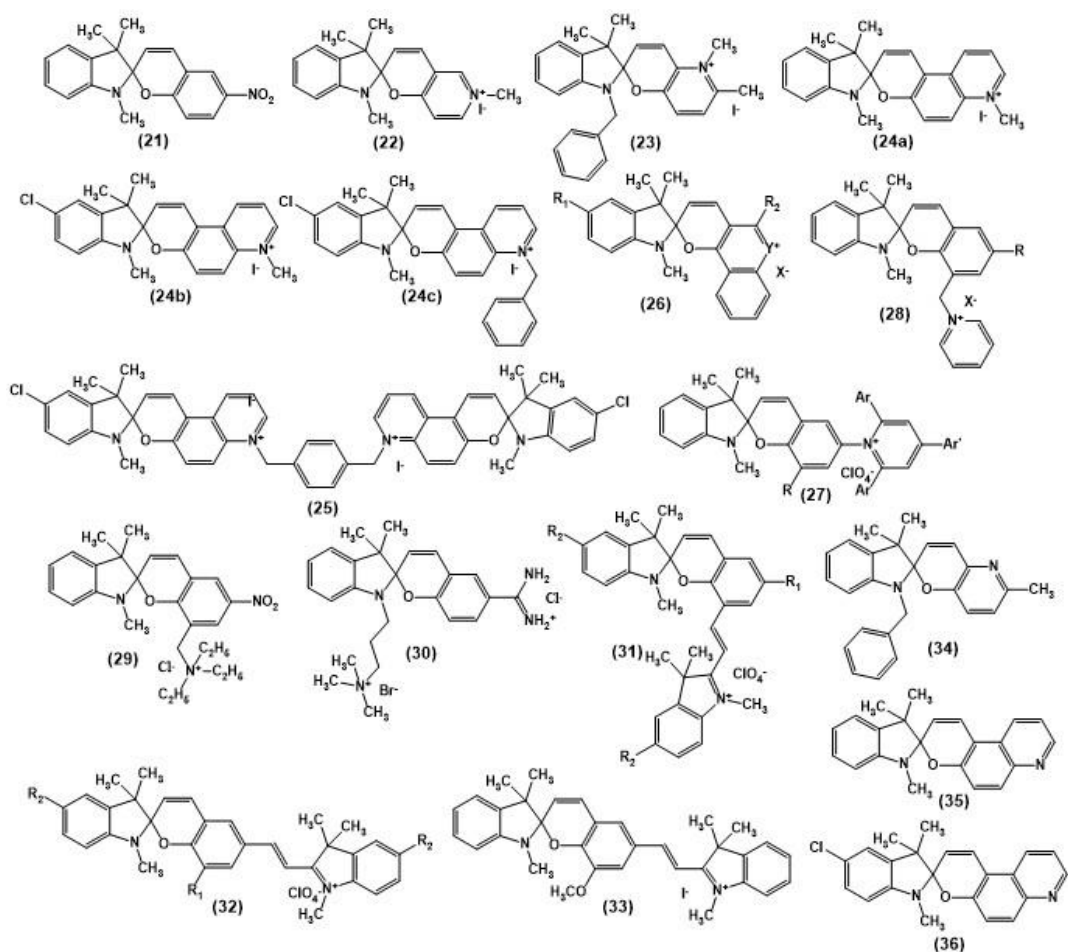


Рисунок 4. Структурные формулы рассматриваемых соединений.

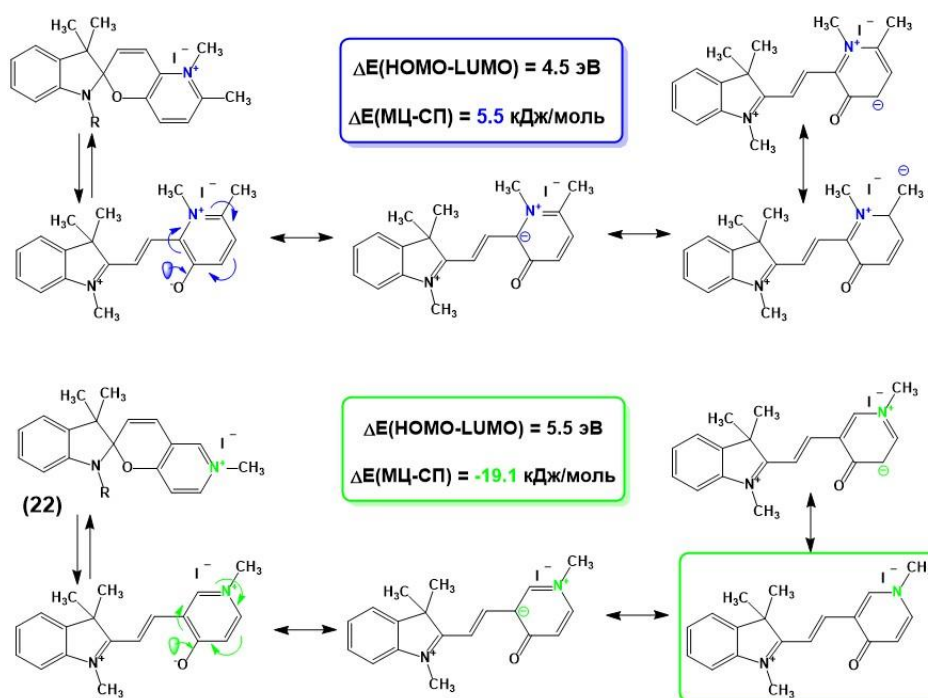


Схема 3. Принципы распределения электронной плотности и причины стабилизации МЦ формы СПП (22) с точки зрения теории резонанса.

Введение объемного бензильного заместителя при индолиновом атоме азота практически не влияет на положение максимумов поглощения в этаноле, однако в хлороформе наблюдается гипсохромное смещение максимума поглощения МЦ соединения **(23)** на 22 нм относительно **(5)** [56]. Введение атома хлора в положение 5 в случае соединений **(24a)** и **(24b)** настолько сильно увеличивает время жизни фотоиндуцируемого МЦ, что такая разница не может быть обусловлена лишь сменой растворителя, применяемого в эксперименте [57, 59]. Более значительное изменение положения максимума поглощения наблюдается в ряду соединений **(26 a-t)** (Таблица П1). Интересно, что оно остается батохромным несмотря на характер электронных эффектов заместителя в положении 5 и тип аниона [58].

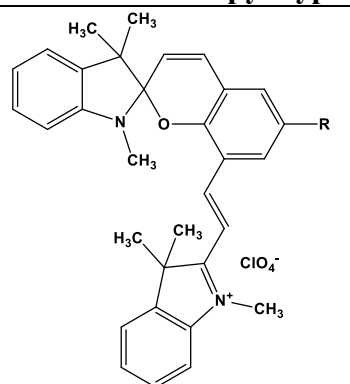
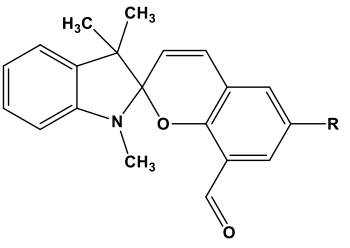
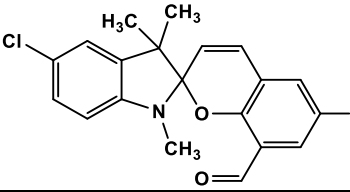
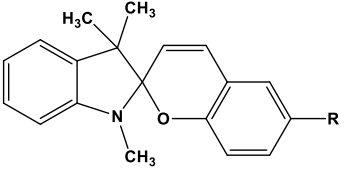
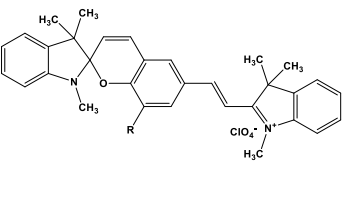
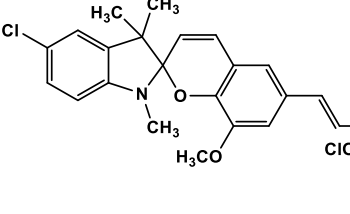
Тип аниона является важным структурным фактором в случае некоторых катионных производных СПП. Во-первых, именно от межионных взаимодействий в данном случае зависит структура кристаллов катионных СПП. Это означает, что этим же фактором в значительной степени определяется склонность к твердофазному фотохромизму. Данный тезис был подтвержден и исследован на широкой серии производных, родственных **(5)** и содержащих различные анионы [58]. Также Фунасако с соавторами показали, что замена йодид-аниона на $[\text{PtF}_6]^-$ в СПП **(5)** позволяет получить при облучении раствора соединения кристаллы СП формы, характеризующиеся наличием прямого фотохромизма, что невозможно в случае йодида [56]. Кроме того, на основе аналогов того же катионного производного с бис(трифторметилсульфанил)амидным ($\text{N}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2^-$) и бис(фторсульфанил)имидным ($\text{N}(\text{SO}_2\text{F})_2^-$) анионами с целью фотоуправления полярностью растворителя были разработаны первые представители ионных жидкостей [63].

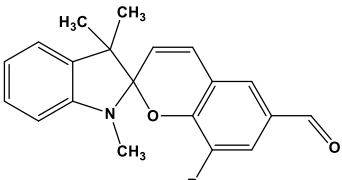
Следующим важным свойством, как уже было сказано ранее, является наличие длинноволнового максимума поглощения МЦ формы. Увеличение цепи сопряжения в молекуле путем добавления аннелированного бензольного кольца при переходе от пиридиниевых к хинолиниевым производным вызывает батохромное смещение максимума поглощения на 20 – 30 нм. В случае же бис-СПП **(25)** такого эффекта не наблюдается именно из-за нарушения цепи сопряжения [59]. Интересно, что время жизни фотоиндуцируемого МЦ достаточно сильно возрастает при замене метильного заместителя при хинолиниевом атоме азота **(24b)** на бензильный в **(24c)**. Также ярко данный заместитель влияет и на обратимость фотохромных свойств соединений в твердой фазе [44]. Вероятно, этот эффект обусловлен электронодефицитной природой фенильного ядра бензильного заместителя, вследствие чего общая акцепторная способность

четвертичного атома азота увеличивается. То есть, данный эффект также иллюстрирует определяющую роль сопряжения на свойства СПП.

В 2016 году были впервые описаны производные, содержащие сопряженный винил-3*H*-индолиевый заместитель в бензопирановой части [64, 65]. Благодаря своим нетривиальным для СПП свойствам они вызвали значительный интерес и были в дальнейшем представлены достаточно широким семейством соединений **(31-33)** [66 – 73]. В целом представители данного ряда отличаются батохромным смещением максимумов поглощения как СП, так и МЦ изомеров на 70 и более нм относительно своих аналогов **(37-40)**, не содержащих катионный фрагмент [66, 67, 69, 70]. Кроме того, их МЦ формы в большинстве случаев обладают относительно большим значением времени жизни. Например, для соединения **(31d)** оно составляет 238.7 с, для **(31e)** – 189.5 с, для **(31f)** – 4250.3 с, а в случае **(31g)** – 4516.5 с, что является одним из наибольших значений среди известных СПП [67, 73]. При этом стоит отметить, что соединения типа **(31)** характеризуются наличием положительного УФ-инициируемого фотохромизма, а соединения ряда **(32)** отличаются повышенной стабильностью МЦ изомеров в состоянии термического равновесия, а при облучении проявляют негативно-фотохромные свойства. Для некоторых представителей данного класса также характерно наличие фотолюминисценции в ближнем ИК диапазоне длин волн, что позволяет рассматривать их в качестве потенциальных биомаркеров. Так, максимумы излучения соединений **(31 h, e, d)** находятся при 790, 767 и 764 нм соответственно, а **(32 d)** – при 715 нм [69, 73]. СПП, не содержащие катионных заместителей и при этом флуоресцирующие в диапазоне длин волн свыше 700 нм были получены только в виде диад или производных фуллерена [74 – 76]; либо же флуоресценцией с максимумом около 700 нм характеризуются протонированные формы СПП с фрагментами родола или 7-диэтиламинокумарин-3-гидразида [77, 78]. Недавно были описаны новые производные СПП, содержащие в бензопирановой части гидроксильную группу и бензимидазолиевый заместитель [79]. В данном случае флуоресценция наблюдалась для циклической формы соединений за счет внутримолекулярного переноса протона при возбуждении, причем сдвиг Стокса составил 7200 – 8400 см⁻¹. Таким образом, введение сопряженных гетероциклических фрагментов, способствующих переносу протона, также способствует появлению выраженной флуоресценции даже в СП форме. Более подробно данные, используемые в этом разделе, обобщены в таблицах 1 и П1.

Таблица 1. Спектрально-кинетические свойства спиропиранов, содержащих сопряженный катионный винил-3*H*-индолиевый фрагмент и их аналогов в ацетонитриле. Данные опубликованы в работах [66 – 70, 72, 23].

№	Структура	$\lambda_{\text{макс}}^{\text{СП}}, \text{нм}$	$\lambda_{\text{макс}}^{\text{МП}}, \text{нм}$	$\tau_{1/2}, \text{с}$
(31)		R		
a		–OCH ₃	490	–
b		–CH ₃	464	728
c		–C(CH ₃) ₃	455	715
d		–Br	444	708
e		–Cl	446	709
f		–CO ₂ C ₂ H ₅	425	643
g		–CO ₂ CH ₃	434	642
h		–F	445	738
(37)		R		
a		–OCH ₃	381	650
b		–CH ₃	361	621
c		–C(CH ₃) ₃	358	615
d		–CO ₂ C ₂ H ₅	358	566
e		–CO ₂ CH ₃	346	566
f		–F	362	623
(38)			361	627
(39)		R		
a		–OCH ₃	334	582
b		–CH ₃	323	–
c		–CO ₂ C ₂ H ₅	327	–
d		–CO ₂ CH ₃	319	570
(32)		R		
a		–OCH ₃	324	668
b		–CH ₃	452	655
c		CH ₂ (C ₆ H ₅)	457	648
d		–F	434	632
(e)			472	680

(40)		R			
a		–OCH ₃	340	573	22.7
b		–CH ₃	299	571	24.7
c		CH ₂ (C ₆ H ₅)	331	567	26.7
d		–F	327	552	93.8, 89.6*

Кроме того, йодид **(33)** было предложено использовать в качестве pH-сенсора, работающего в широком диапазоне значений [71]. В отличие от классических СПП, способных реагировать лишь на присутствие кислот, это соединение позволяет также определять и наличие щелочей за счет присутствия в молекуле центра потенциальной нуклеофильной атаки, как показано на схеме 4.

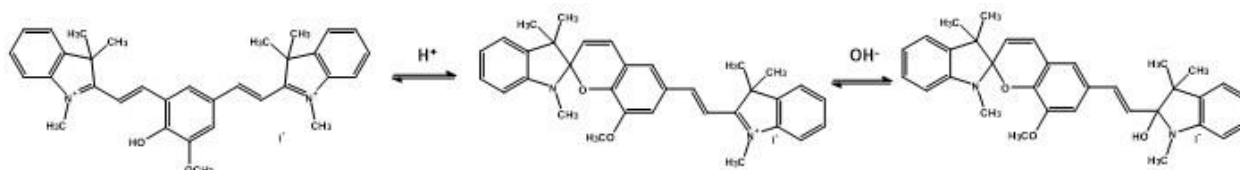


Схема 4. Превращения СПП **(33)** при различных значениях pH.

МЦ формы подобных катионных производных СПП могут быть также классифицированы как представители гептаметиновых цианиновых красителей (Cy7), подробный обзор методов синтеза и сфер применения которых был недавно опубликован Н.Ж. Медейрос и соавторами [80]. Такие соединения чаще всего используются в качестве сенсоров на катионы металлов, цианид-анионы и некоторые органические соединения. Особенно интересен механизм определения, заключающийся во взаимодействии частицы-аналита с эфирным заместителем в *мезо*-положении цианинового красителя **(41-43)**, инициирующий образование флуоресцентного мероцианиноподобного продукта **(44, 45)**, как показано на рисунке 5 [81, 82]. В основном подобный процесс предлагается использовать для определения гидросульфидов и меркаптанов, включая биологически важный их представитель – глутатион (GSH).

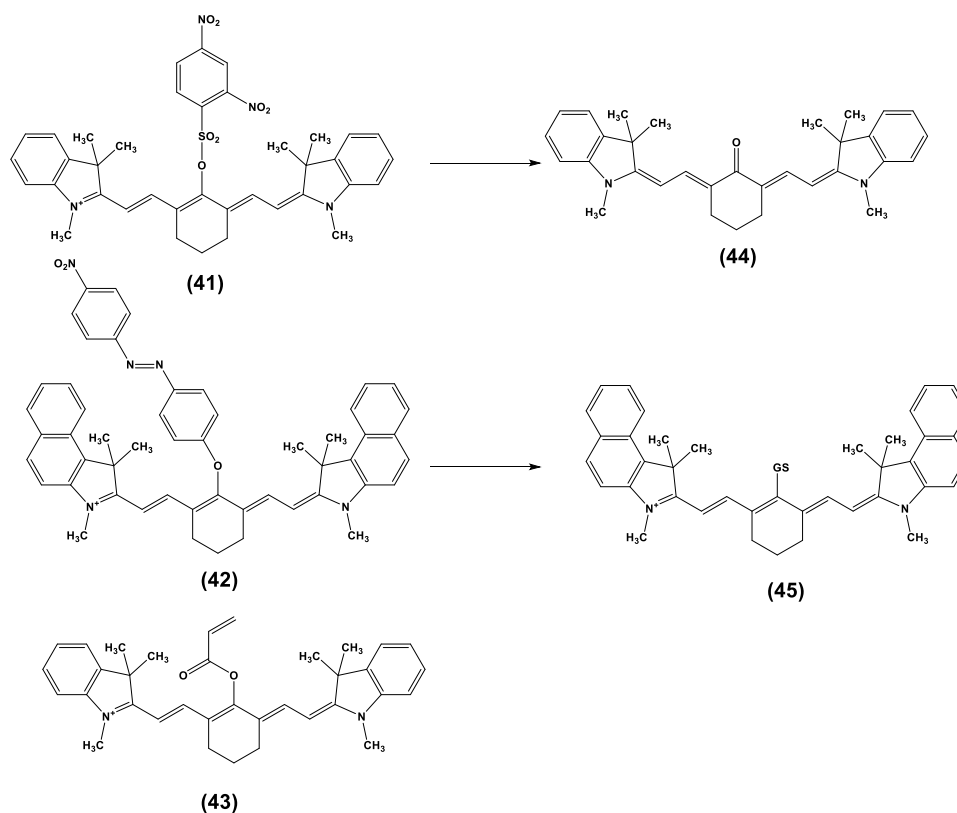


Рисунок 5. Принцип сенсорного определения соединений серы при помощи различных представителей Су7.

При этом авторы не детектировали изменение спектров поглощения, свойственного СПП, что вероятно связано с насыщенностью центрального циклогексанового фрагмента. В то же время соединения **(46-48)** (схема 5) применялись для детектирования алкалинфосфатазы [83], катионов меди [84] и озона [85]. Однако, во всех случаях исследователями не были затронуты вопросы возможности циклизации описываемых соединений и образования СП формы.

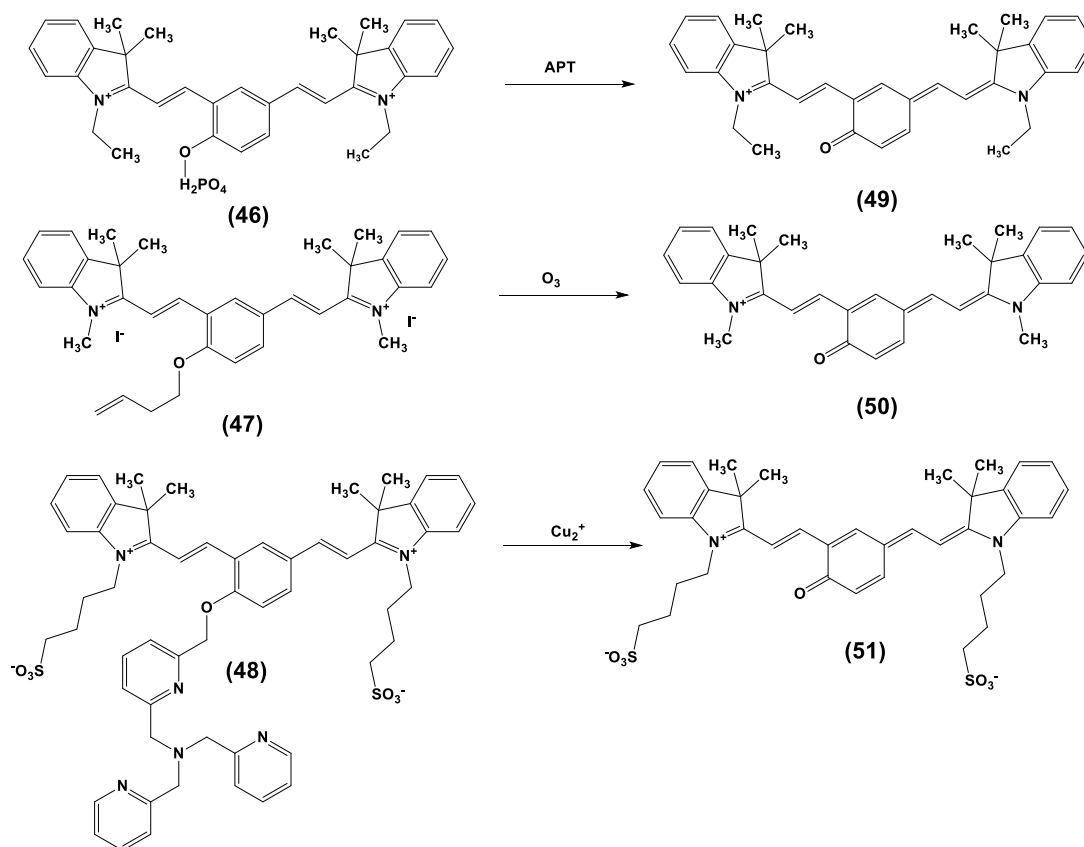


Схема 5. Прочие аналоги катионных СПП, применяющиеся в качестве сенсоров

1.2. Фотокислоты ряда индолина: строение и свойства

Отдельно стоит рассмотреть подкласс МФК (**3**), который был описан Лиао и соавторами несколько лет назад [25]. Эти соединения содержат в своей структуре пропилсульфоксильный фрагмент при индолиновом атоме азота. Благодаря такой особенности структуры они способны отщеплять протон под воздействием излучения, как показано на схеме 6. За это свойство они получили название фотокислот. Подробно исследования в данном направлении систематизированы в недавней работе [86].

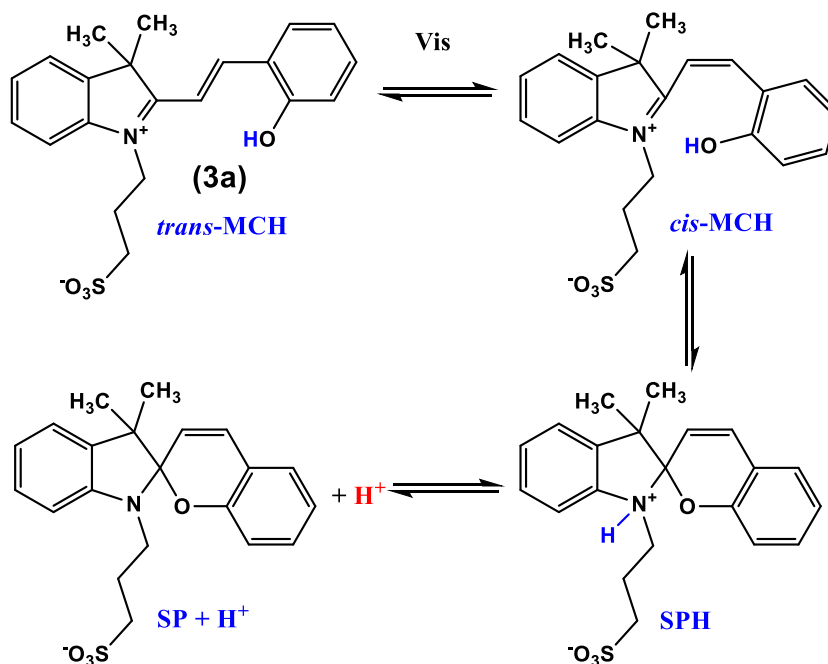


Схема 6. Схема изомеризации и депротонирования фотокислот.

Дж. Лиу с соавторами исследовали свойства широкого ряда фотокислот (**3b-m**), показанных в таблице 2 [87]. В случае 6' и 8'-замещенных соединений кислотность их растворов значительно понижается при переходе от акцепторных заместителей к донорным, что коррелирует с ионностью связи О–Н в МЦ форме подобно закономерностям, характерным для всех кислот. Этот эффект менее выражен в случае *мета*-замещенных производных (в положении R₃). В целом же введение заместителей, за исключением 5- и 8'-метоксисодержащих производных, увеличивает силу кислоты по сравнению с незамещенным аналогом (**3a**) (pK_a = 6.23).

Таблица 2. Зависимость силы фотокислот от электронных эффектов заместителей.

3(b-m)

Заместитель	pK _a (R ₁)	pK _a (R ₂)	pK _a (R ₃)	pK _a (R ₄)
–NO ₂	–	–	–	4.72
–CF ₃	–	–	–	5.66
–CN	–	–	–	5.46
–F	6.20	5.72	6.12	5.90
–Cl	–	5.20	–	5.83
–Br	5.39	–	–	5.71
–OCH ₃	7.05	–	6.52	6.20

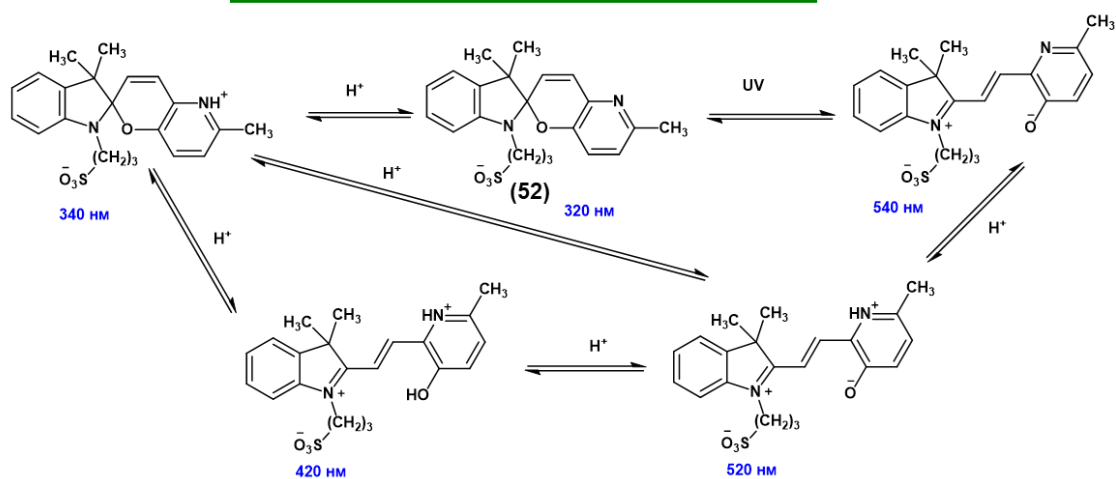
Увеличение донорной способности ↓

Введение хиолинового фрагмента в молекулу (**52**) позволяет контролировать рН в диапазоне 3 – 7 единиц благодаря возможности мультипозиционного переноса протона между несколькими акцепторными атомами в молекуле, как показано на рисунке 6А. Подобные образцы предлагается применять при создании молекулярных машин, работающих без накопления побочных продуктов [88], и систем с рН-зависимой флуоресценцией [89]. Дополнительные возможности контролируемого изменения оптических характеристик открывают смеси фотокислот с рН-чувствительными красителями (рисунок 6В) [90, 91]. Также существенный батохромный сдвиг максимума поглощения относительно исходных структур (**3**) может быть достигнут при увеличении цепи сопряжения аналогично ранее обсуждаемым СПП, что было продемонстрировано на примере соединения (**53**) [92].

Фотоконтроль уровня pH

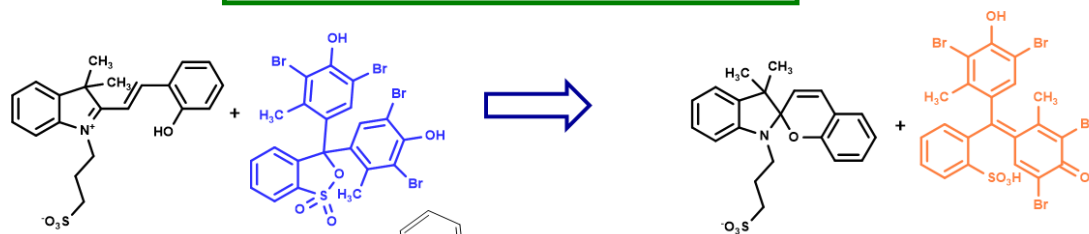
A

Внутримолекулярный перенос протона



B

Межмолекулярный перенос протона



C

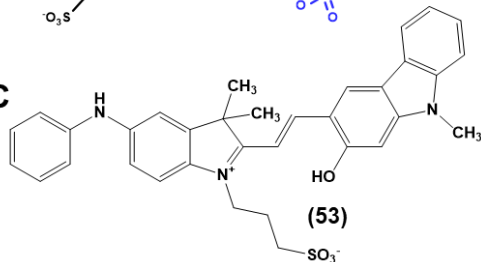


Рисунок 6. Контроль изменения уровня кислотности среды (A, B) и структура соединения (53) (C).

1.3. Применение методов квантово-химического моделирования для изучения строения и реакционной способности соединений

1.3.1. Исследование энергетического профиля реакции

Наиболее часто для обоснования различий в реакционной способности соединений и исследования механизма реакций прибегают к построению энергетического профиля процесса. Одним из наиболее важных для обоснования и предсказания свойств СПП является исследование механизма изомеризации. Большинство соединений данного типа в отсутствие внешнего воздействия существуют в СП форме, которая при определенных условиях способна переходить в МЦ – в таком случае речь идет о прямом или положительном фотохромизме. В то же время существует ряд соединений, в обычных условиях находящихся в виде смеси СП и МЦ форм [93 – 95]. Если же при облучении изначально существующая в растворе МЦ форма переходит в СП, наблюдается обратный или отрицательный фотохромизм, а недавно для таких систем на примере СПП (**40с**, **54**–**55**) была описана возможность отклонения в обе стороны от положения равновесия при облучении светом с различной длиной волны, как показано на рисунке 7 [67, 94, 96]. Такие системы получили название «фотохромных весов».

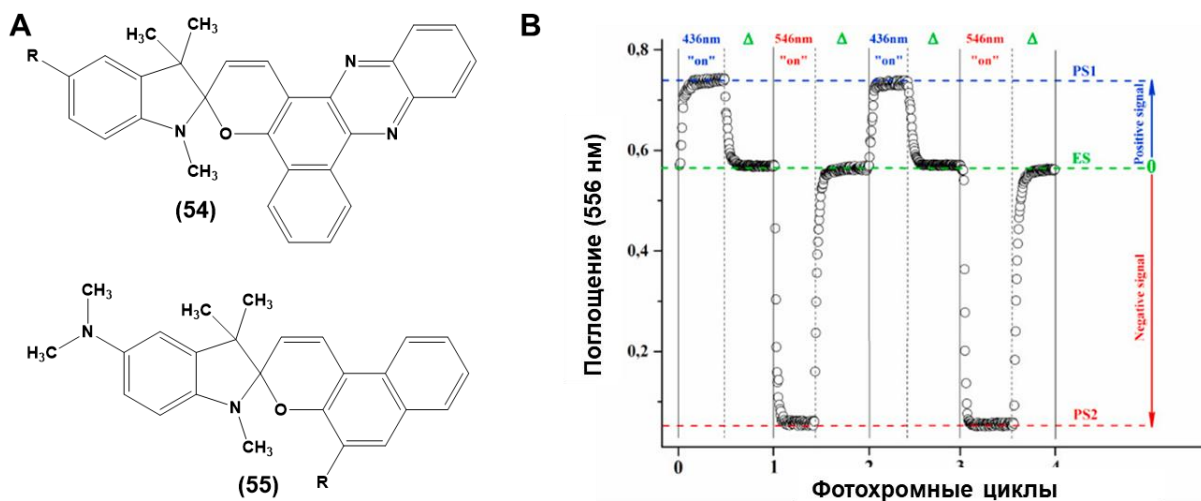


Рисунок 7. Структурные формулы представителей «фотохромных весов» (А) и кинетический профиль рабочих циклов биполярного молекулярного переключателя (**54**) (R = –NO₂) в ацетоне при 240 К [94] (В).

В зависимости от конфигурации исходной СП формы можно предположить два пути раскрытия спироцикла, как показано на схеме 7. В целом или частично подобный подход был рассмотрен в ряде теоретических исследований [97 – 99].

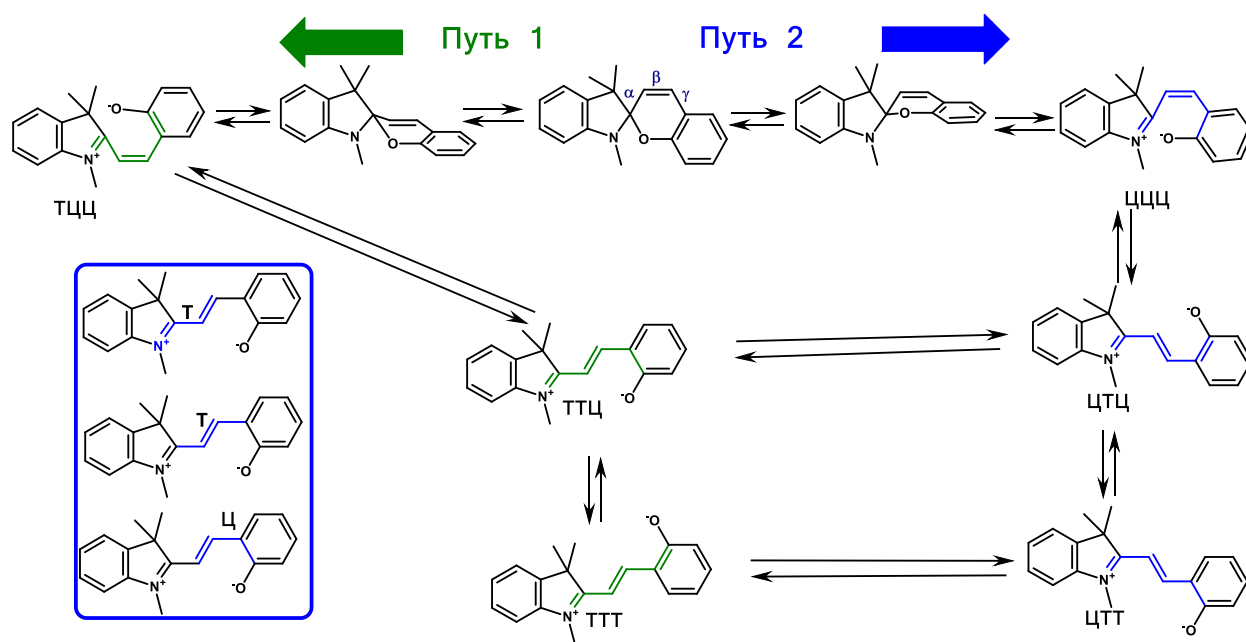


Схема 7. Возможные пути раскрытия спироцикла.

Практически же в большинстве случаев удастся выделить только две МЦ формы: ТТЦ и ТТТ [93, 100]. В качестве причины нестабильности ЦТЦ и ЦТТ Т.Г. Мензонатто и коллеги недавно предложили рассматривать пространственное отталкивание фрагментов структуры [101]. β -Цисоидные изомеры скорее всего невозможно детектировать из-за короткого времени жизни. Исключение составляет СПП (56) (рисунок 8), в случае которого спектрофотометрически было обнаружено присутствие изомера, определенного авторами как ЦЦЦ [102], что предположительно обуславливается стерическим затруднением реакции рециклизации вследствие присутствия *трет*-бутильной группы в непосредственной близости к спироцентру. Другим примером детектирования цисоидной формы является косвенное наблюдение ее в масс-спектрометрических исследованиях [103], а позже П. Наумовым с соавторами было обнаружено, что именно ее образованием обусловлено фотоокрашивание кристаллов СПП (5) [104]. В прошлом году исследовательскому коллективу из Португалии удалось доказать существование промежуточного алленового интермедиата, возникающего в процессе рециклизации СПП (57) на матрице из твердого криптона при 15 К [105].

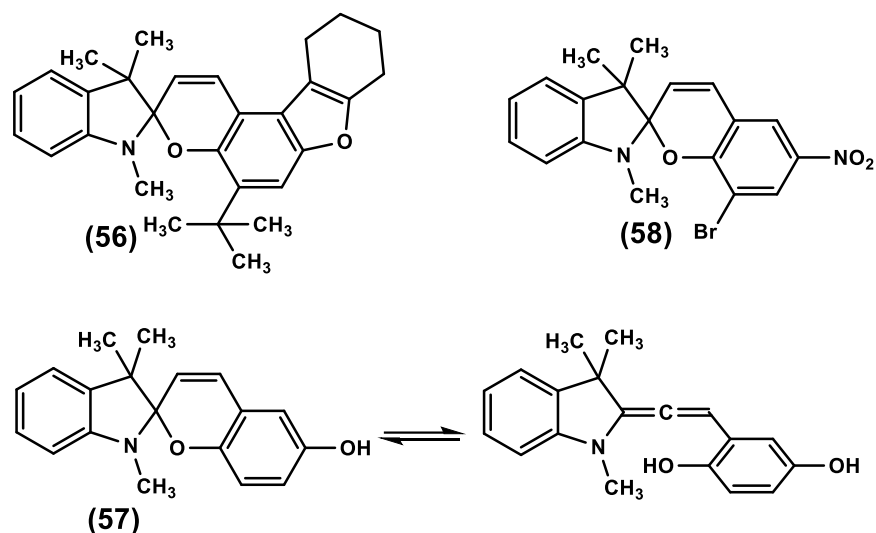


Рисунок 8. Структуры СПП (56-58) и алленового интермедиата.

По результатам расчетов энергетический барьер лимитирующей стадии (перехода из ЦЦЦ в ЦТЦ) соединений с устойчивой в основном состоянии СП формой обычно составляет около $40 \text{ ккал}\cdot\text{моль}^{-1}$ [97, 98]. В то же время было установлено, что барьер экспериментально наблюдаемого процесса ТТЦ – ТТТ изомеризации в случае СПП (58) – около $10 \text{ ккал}\cdot\text{моль}^{-1}$ [93, 106]. Однако такой подход не позволяет объяснить феномен наличия либо отсутствия фотохромных свойств в случае различных соединений. К тому же, в большинстве случаев рассматриваемые процессы протекают не в основном (S_0), а в одном из возбужденных (S_n) состояний. Здесь стоит оговорить, что для некоторых СПП была показана склонность к протеканию фотохимического акта в триплетном состоянии [97, 107, 108], хотя, такие примеры крайне немногочисленны, потому далее рассматриваются лишь синглетные.

Для исследования фотохимических процессов в настоящее время применяется несколько подходов. Первый заключается в идее, что возбуждение молекулы происходит вначале без изменения ее геометрии, а весь процесс изомеризации протекает на поверхности потенциальной энергии (ППЭ) возбужденного состояния (S_n) [109]. Второй подход, согласно которому изомеризация начинается в основном состоянии, достигая точки конического пересечения двух ППЭ, был реализован Ф. Лиу с соавторами [110]. Однако, все еще остаются нераскрытыми вопросы взаимосвязи структуры и наличия либо отсутствия фотохромных свойств.

1.3.2. Иные аспекты исследования реакционной способности

Несмотря на то, что энергетические характеристики являются, как правило, основным определяющим фактором направления хода реакции, полученные величины барьеров не дают представления о том, какими особенностями молекулярной структуры обусловлены те или иные свойства. В зависимости от особенностей конкретной задачи, с этой целью могут быть использованы различные методы исследования электронной структуры молекул. Если задача заключается в сравнении распределения электронной плотности двух близких структур, достаточно удобным инструментом могут служить атомные заряды. Для их вычисления разработано множество подходов, которые в общем случае могут быть разделены на три вида: основанные на анализе исходной волновой функции ψ (Малликен, NPA), полученной из нее электронной плотности $\rho(r)$ (AIM) и электростатического потенциала V (CHELPG, МК). Самым первым и часто применяемым методом анализа атомной заселенности стали заряды Малликена [111]. Частичные заряды Малликена представляют собой разность заряда, который несут электроны на изолированном свободном атоме, и суммы заселенностей базисных функций, описывающих атом в составе молекулы (уравнение 1). Несмотря на широкую применимость, анализ заселенностей по Малликену имеет ряд недостатков, делающих результаты неприменимыми для описания экспериментально наблюдаемых свойств. В частности, они плохо воспроизводят значения дипольного момента молекулы и характеризуются сильной зависимостью от выбранного базисного набора. Введение диффузных функций резко ухудшает качество анализа по Малликену, в связи с чем применение его для ионных систем особенно нецелесообразно.

$$q_A = Z_A - \sum_i \eta_i \sum_{a \in A} \Theta_{i,a} \quad (1)$$

Одной из возможных причин нефизичности зарядов Малликена также может являться равное разбиение перекрестного термина волновой функции. Попытки рационализировать разбиение были предприняты Росом и Шкитом [112], а также Стаутом и Политзером [113]. Однако для получаемых зарядов не наблюдалось лучшей согласованности с экспериментом, а в последнем случае отмечалась зависимость результата от поворота молекулы.

Более универсальными являются методы оценки частичных зарядов, основанные на электронной плотности молекулы. Так, метод атомных популяций Хиршфельда [114] основан на разбиении общей деформационной плотности в молекуле $\rho^{\text{деф}}(r)$ (уравнение 2) на составляющие, пропорциональные весовым коэффициентам данных атомов (уравнение

3). Тогда выражение частичного атомного заряда приобретает вид, отраженный в уравнении 4.

$$\rho^{def} = \frac{\rho_i^{am}(r)}{\rho^{npo}(r)} \rho^{mol}(r) \quad (2)$$

$$w(r) = \frac{\rho_A^{am}(r - R_A)}{\rho^{npo}(r)} \quad (3)$$

$$q_A = - \int w_A(r) \cdot \rho^{def}(r) dr \quad (4)$$

В целом метод Хиршфельда более обоснован с физической точки зрения. Одним из его ключевых достоинств является то, что деформационная плотность может быть в некоторых случаях получена экспериментально (например, по данным рентгеноструктурного анализа), что позволяет верифицировать полученные результаты. Также он не чувствителен к базисному набору и полученные при помощи него результаты обычно хорошо согласуются с основными химическими концепциями, такими как электроотрицательность. Однако заряды Хиршфельда плохо воспроизводят дипольные моменты и значения электростатического потенциала из-за того, что собственные дипольные моменты атомов в данном случае игнорируются. Для решения этой проблемы была разработана коррекция метода Хиршфельда, в рамках которой после вычисления атомных зарядов по стандартной схеме находится дипольный момент молекулы исходя из полученных величин и сравнивается с дипольным моментом, рассчитанным из реального распределения молекулярной электронной плотности [115].

Еще одним семейством метода анализа популяций являются атомные заряды на основе электростатического потенциала, такие как CHELPG [116] и заряды Мерца-Кольмана [117]. В обоих случаях электростатический потенциал, рассчитанный для каждой точки в сетке, усредняется по областям пространства, соответствующим локализации определенных атомов. Разница двух подходов заключается в различных настройках сетки.

В случае СПП, распределение зарядов атомов исследовано достаточно скудно. Так, на примере нафтопиранового производного были описаны лишь общие закономерности распределения зарядов по Малликену [118] или вычисленных исходя из молекулярного электростатического потенциала (МЭСП) [119 – 122]. С. Абдел-Моталлебом и соавторами на основе оценки распределения МЭСП была выдвинута гипотеза о том, что именно делокализация заряда в МЦ форме СПП является движущей силой процесса раскрытия цикла [123].

Однако атомные заселенности не предоставляют информацию о природе химической связи. В настоящее время для ее исследования чаще всего применяются два метода: теория атомов в молекулах Бадера (QTAIM) и анализ естественных орбиталей связи (NBO). В основе QTAIM лежит топологический анализ электронной плотности, благодаря чему удастся локализовать на ней критические точки, соответствующие положению ядер (электронная плотность отсутствует), и критические точки связей (в них электронная плотность между двумя ядерными критическими точками максимальна) [124]. Это дает возможность оценивать энергии некоторых связей на основе значений лапласиана в критической точке связи и степень делокализации электронной плотности по величине эллиптичности. В основе NBO анализа лежит идея локализованных молекулярных орбиталей, образованных попарно связанными атомами [125]. Основным показателем будет в таком случае область локализации той или иной орбитали. Также энергетический делеционный анализ NBO дает возможность вычленить локализованный (люисовский) и нелокализованный (нелюисовский) вклады в энергию стабилизации молекулы. Стоит отметить, что анализ методами NBO и QTAIM также позволяет рассчитывать заселенности атомов. Они представляют собой разность заряда атомного ядра и суммарного заряда электронов, входящих в область пространства, принадлежащего конкретному атому. Еще один интересный метод топологического анализа распределения МЭСП был разработан С.Р. Гардом и соавторами, обобщение возможностей которого недавно было представлено в обзорной работе [126].

Вышеперечисленные методы позволяют детально изучать электронную структуру молекул, но не дают представления о протекании динамических процессов, то есть о реакционной способности соединений. В первом приближении дать представление о вероятности взаимодействия различных участков двух молекул может анализ поверхности МЭСП [127]. Логика данного подхода проста: для осуществления какого-либо взаимодействия вначале необходимо, чтобы реакционные центры молекул пространственно сблизились. На этой предреакционной стадии ключевую роль играют, как правило, электростатические силы притяжения и отталкивания, которые легли в основу концепции молекулярного распознавания [128]. Для анализа возможности первичного взаимодействия требуется оценить значения МЭСП в экстремумах функции.

Еще одним широко применимым методом оценки реакционной способности являются функции Фукуи (ФФ). Они представляют собой разность электронной плотности исходной молекулы и системы с аналогичной геометрией, но имеющей избыток либо недостаток электронов, призванный моделировать первичный акт реакции

при атаке молекулы нуклеофильным либо электрофильным агентом. Для сравнения реакционной способности двух субстанций относительно нуклеофильной и электрофильной атаки было предложено использовать дескрипторы реакционной способности f^+ и f^- соответственно (уравнения 5 и 6). Разность же этих двух функций ($f^\pm = f^+ - f^-$), в свою очередь, может быть рассмотрена в качестве эффективного двойного дескриптора реакционной способности $f^\pm$ [129, 130], позволяющего оценить преимущественный характер реагента. Так, положительное значение данной функции будет свидетельствовать о выраженной нуклеофильности, а отрицательное – электрофильности рассматриваемого потенциального реакционного центра.

$$f_A^+ = q_N^A - q_{N+1}^A \quad (5)$$

$$f_A^- = q_{N-1}^A - q_N^A \quad (6)$$

2. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

2.1. Постановка задачи

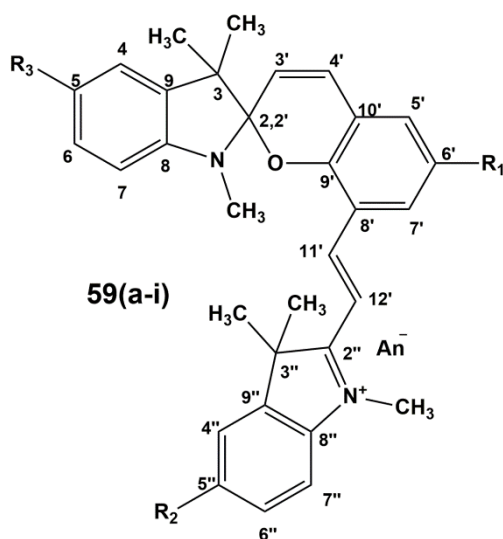
В последнее десятилетие СПП индолинового ряда вызывают интерес преимущественно в качестве фототерапевтических агентов; переключаемых флуоресцентных сенсоров, применяющихся в области биологических исследований, медицины, экологии и обеспечения безопасности; элементов молекулярной электроники и молекулярных машин. Для успешного применения в большинстве этих сфер к свойствам соединений выдвигается ряд специфических требований, таких как продолжительное время жизни фотоиндуцируемого изомера, поглощение и флуоресценция МЦ формы в области длин волн ближнего ИК диапазона (так называемого «биологического окна», 650–1300 нм). Также, в зависимости от поставленной задачи, может быть необходима возможность варьирования или же, напротив, сохранения свойств соединений при незначительных структурных изменениях. В первом случае возможность получения соединений с отличными от ранее известных свойствами при минимальной модификации условий синтеза позволяет в достаточно сжатые сроки получать серии соединений для различных целей. Во втором, жесткость наблюдаемых свойств, напротив, дает гарантию их предсказуемости при внедрении соединения в состав различных материалов.

Широкие возможности практического применения открывает недавно разработанный тип СПП, содержащих в молекуле сопряженный катионный *3H*-индолиевый фрагмент. Являясь в некоторой степени структурными аналогами широко применяемых гептаметиновых цианиновых красителей, они склонны к проявлению сходных спектральных свойств, дополненных возможностью переключения. В связи с этим логично предположить перспективность применения данного класса соединений для создания устройств хранения информации, в области биовизуализации и обеспечения безопасности.

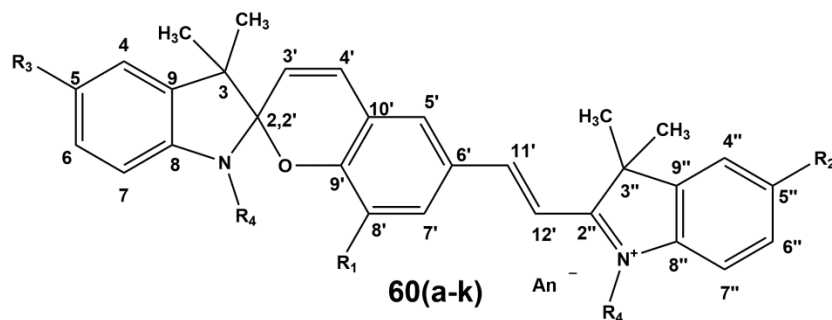
Важным вопросом остается диапазон возможности изменения их свойств при дальнейшей структурной модификации, включающей в себя как изменение структуры органической части молекулы, так и замену аниона, поскольку ранее на примере катионных СПП ряда хинолина уже было показано, что варьирование аниона может в значительной степени изменять свойства соединений [63, 131, 132].

Таким образом, целью настоящего диссертационного исследования является синтез новых производных катионных СПП с последующим изучением взаимосвязи структуры и свойств соединений ряда (59) и (60). При этом значительный интерес представляет рассмотрение закономерностей протекания реакций образования и, соответственно,

ограничений в синтезе подобных производных, а также детальное рассмотрение особенностей изомеризации соединений.



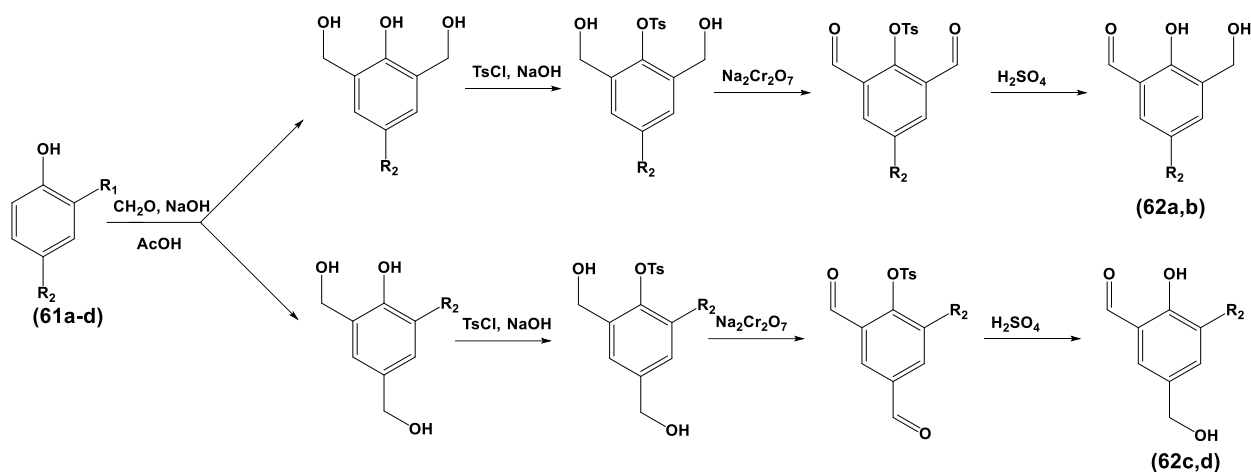
	R₁	R₂	R₃	An⁻
a	-OCH ₃	-OCH ₃	-OCH ₃	I ⁻
b	-CH ₃	-OCH ₃	-OCH ₃	I ⁻
c	-F	-OCH ₃	-OCH ₃	I ⁻
d	-Cl	-OCH ₃	-OCH ₃	I ⁻
e	-Br	-OCH ₃	-OCH ₃	I ⁻
f	-OCH ₃	-OCH ₃	-OCH ₃	ClO ₄ ⁻
g	-CH ₃	-OCH ₃	-OCH ₃	ClO ₄ ⁻
h	-F	-OCH ₃	-OCH ₃	ClO ₄ ⁻
i	-CH ₃	-H	-Cl	ClO ₄ ⁻



	R₁	R₂	R₃	R₄	An⁻
a	-OCH ₃	-OCH ₃	-OCH ₃	-CH ₃	I ⁻
b	-CH ₃	-OCH ₃	-OCH ₃	-CH ₃	I ⁻
c	-F	-OCH ₃	-OCH ₃	-CH ₃	I ⁻
d	-CH ₃	-OCH ₃	-H	-CH ₃	I ⁻
e	-CH ₃	-H	-OCH ₃	-CH ₃	I ⁻
f	-CH ₃	-H	-H	-CH ₃	I ⁻
g	-OCH ₃	-OCH ₃	-OCH ₃	-CH ₃	ClO ₄ ⁻
h	-CH ₃	-OCH ₃	-OCH ₃	-CH ₃	ClO ₄ ⁻
i	-OCH ₃	-H	-H	-(CH ₂) ₃ SO ₃ ⁻	-
j	-CH ₃	-H	-H	-(CH ₂) ₃ SO ₃ ⁻	-
k	-F	-H	-H	-(CH ₂) ₃ SO ₃ ⁻	-

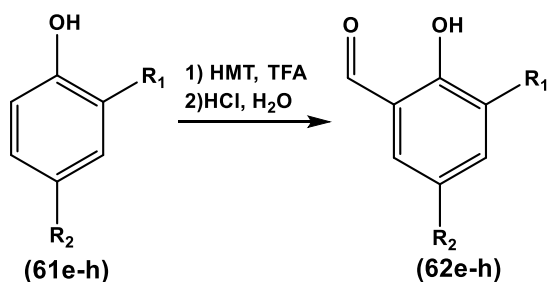
2.2. Синтез исходных и промежуточных соединений

Используемые в синтезе целевых соединений диформилфенолы (**62a-d**) были получены по четырехстадийной методике из фенолов (**61**). Формилирование проводилось параформом в щелочной среде с использованием тозилльной защиты фенольного гидроксила.



	(61)				(62)			
	a	b	c	d	a	b	c	d
R₁	–H	–H	–Me	–OMe	–CHO	–CHO	–Me	–OMe
R₂	–Me	–OMe	–H	–H	–Me	–OMe	–CHO	–CHO

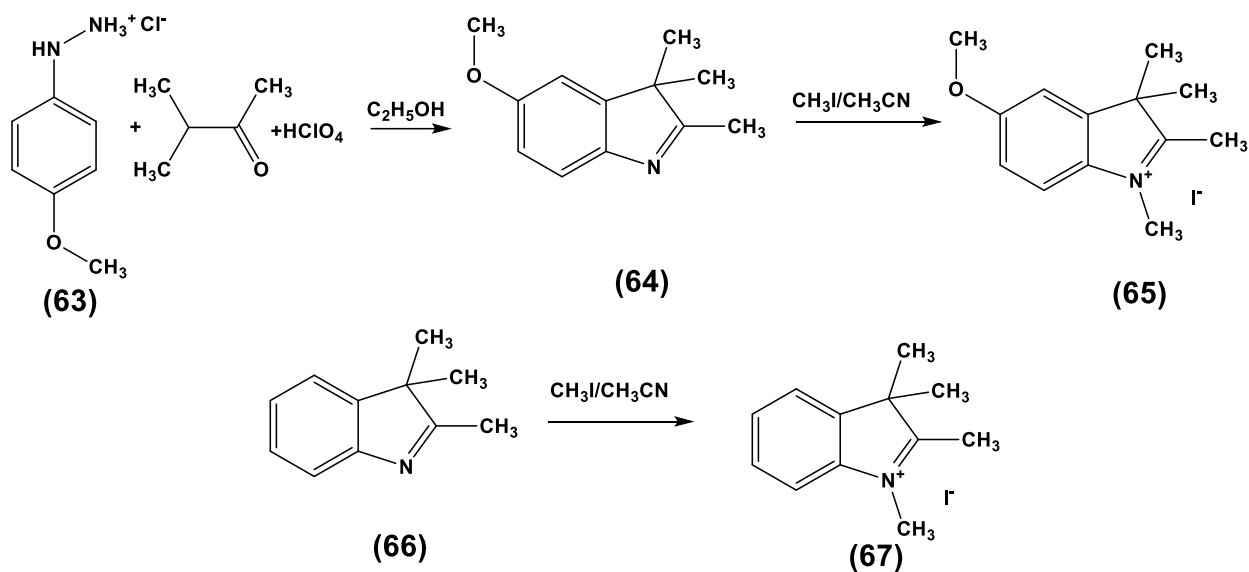
Диформилфенолы (**62e-i**) синтезированы по модифицированной методике Даффа в трифторуксусной кислоте [133].



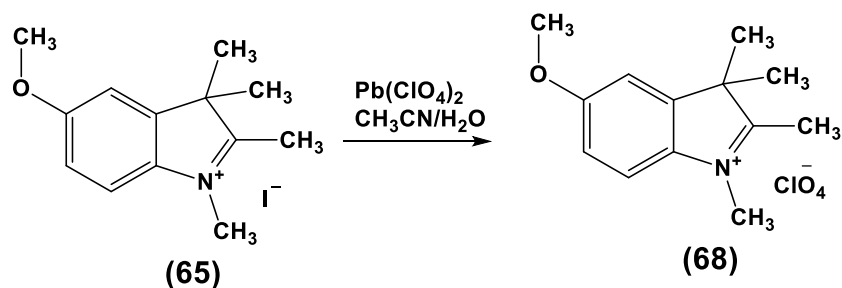
	(61)				(62)			
	e	f	g	h	e	f	g	h
R₁	–H	–H	–H	–F	–CHO	–CHO	–CHO	–F
R₂	–F	–Cl	–Br	–H	–F	–Cl	–Br	–CHO

Йодид 5-метокси-1,2,3,3-тетраметил-3*H*-индолия (**65**) был получен по двухстадийной методике, включающей в себя циклоконденсацию гидрохлорида *n*-метоксифенилгидразина (**63**) с 3-метилбутан-2-оном и последующее метилирование

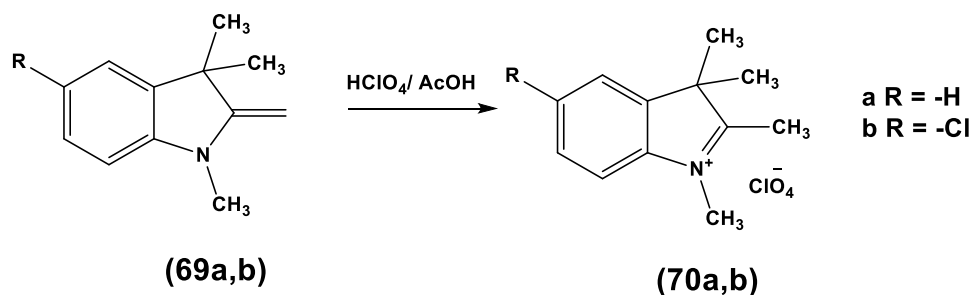
полученного продукта **(64)** метилиодидом [134]. Йодид 5-незамещенного 3*H*-индолия **(67)** получен аналогично последней стадии из 2,3,3-триметилиндолинина **(66)**.



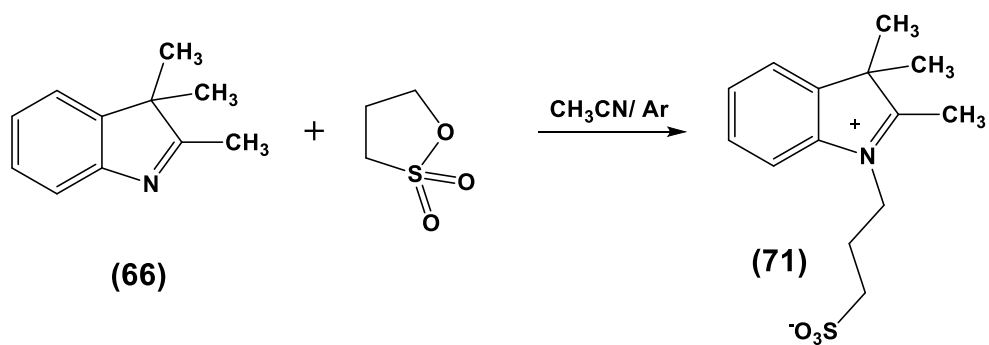
Перхлорат 1,2,3,3-тетраметил-5-метокси-3*H*-индолия **(68)** получен заменой аниона в йодиде соответствующего производного **(65)** при взаимодействии с перхлоратом свинца (II). Данный метод оказался достаточно эффективным и вместе с тем более экономически выгодным, чем ранее применяемая для катионных СПИ техника замены аниона с использованием хлорида серебра [132].



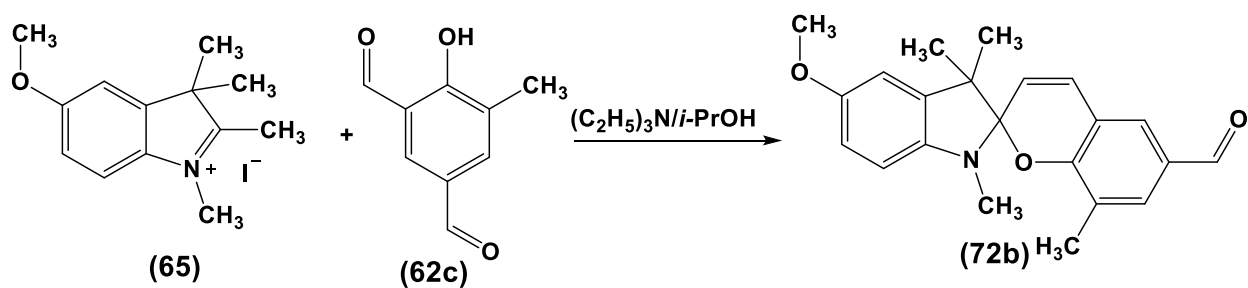
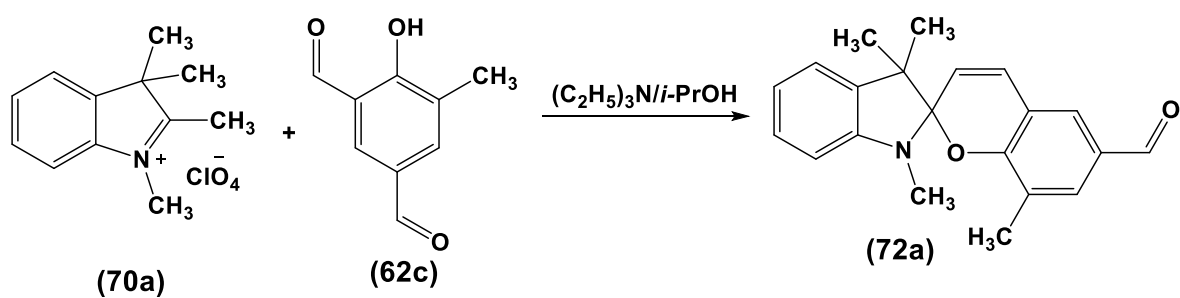
Перхлораты 3*H*-индолия **(70)** были получены взаимодействием соответствующего 1,3,3-триметил-2-метилен-индолинов **(69)** с хлорной кислотой:

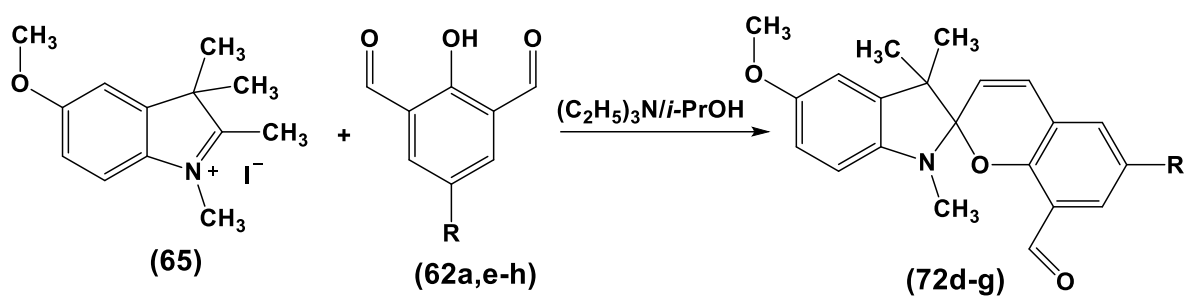
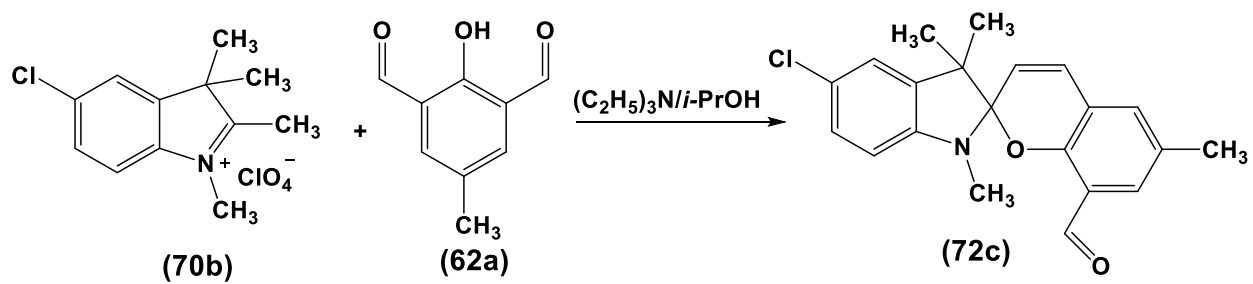


3-(3,3-диметил-2-метилениндолин-1-ил)пропан-1-сульфоновая кислота **(71)** получена взаимодействием пропансултона с 3,3-диметил-2-метилен-3*H*-индолином в инертной атмосфере.



С целью описания эффекта, оказываемого катионным заместителем на свойства молекулярной системы, а также синтеза катионных производных с различно замещенными индолиновыми циклами по классической методике были получены формилсодержащие СПП (72a-g).

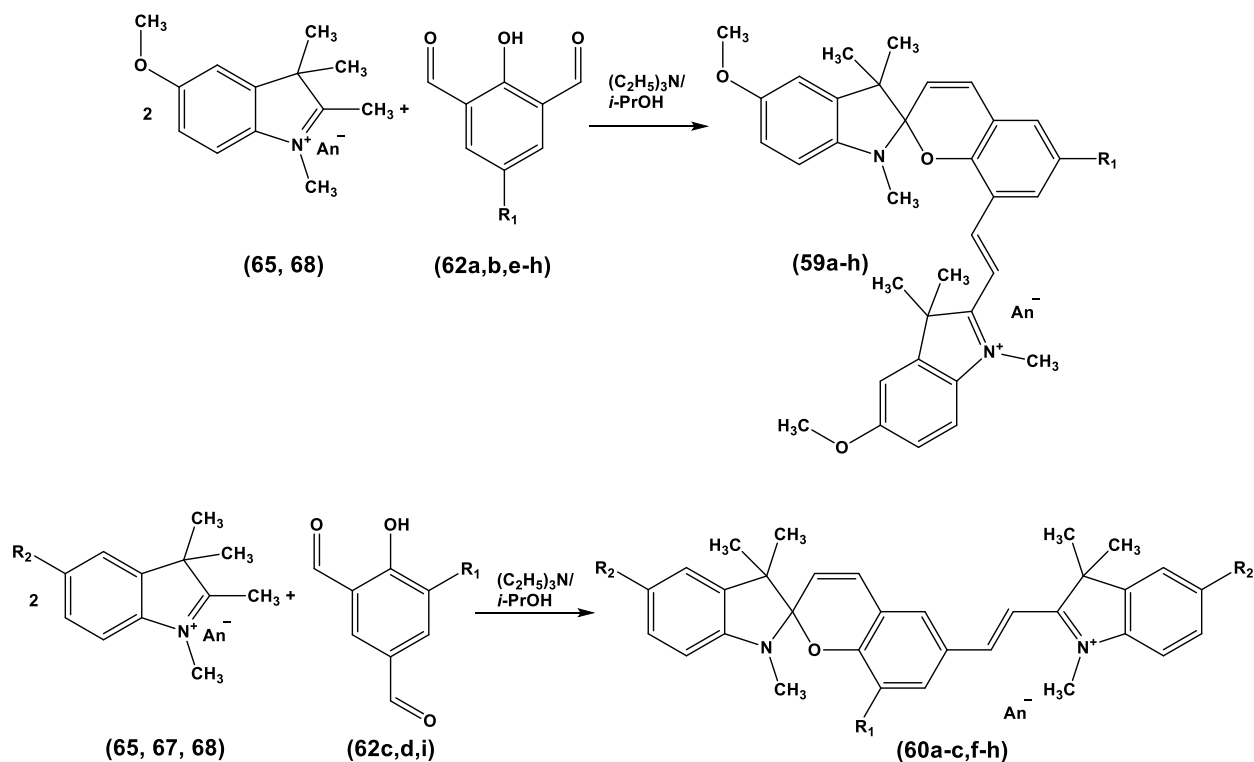




R = -CH₃ (d); -F (e); -Cl (f); -Br (g)

2.3. Синтез целевых соединений

Катионные СПП, содержащие одинаковые заместители в положениях 5 и 5'' получены в одну стадию конденсацией соответствующих *o*-гидроксиароматических альдегидов (**62**) с производными 3*H*-индолия в присутствии органического основания.



В случае соединений типа (**59**) выход продукта реакции, как правило, значительно превышает таковой по сравнению с соединениями структуры (**60**). Данные для некоторых производных приведены в таблице 3.

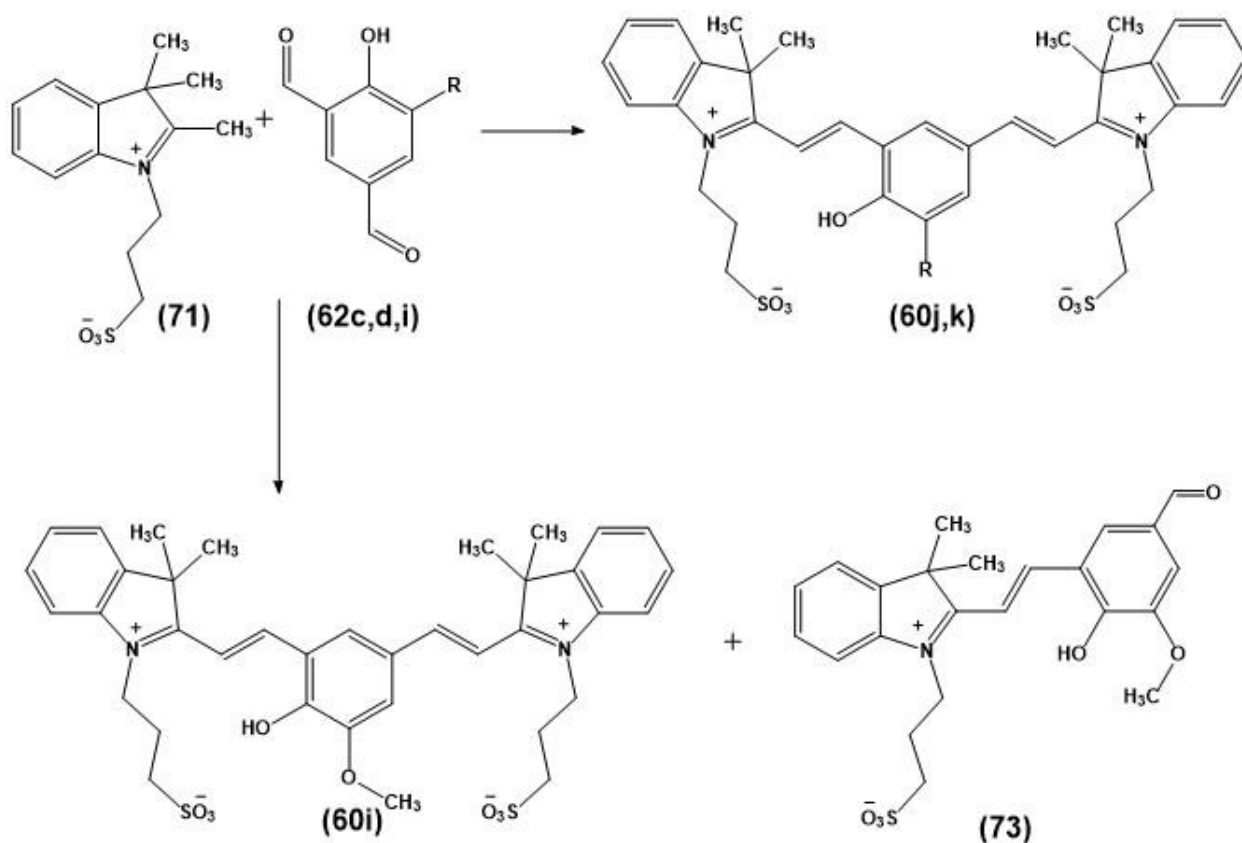
Таблица 3. Значения выхода реакции образования некоторых катионных спиропиранов.

Соединение	(59a)	(59b)	(59c)	(60a)	(60b)	(60c)
Выход реакции (η), %	13.67	75.60	54.30	41.54	20.34	13.95

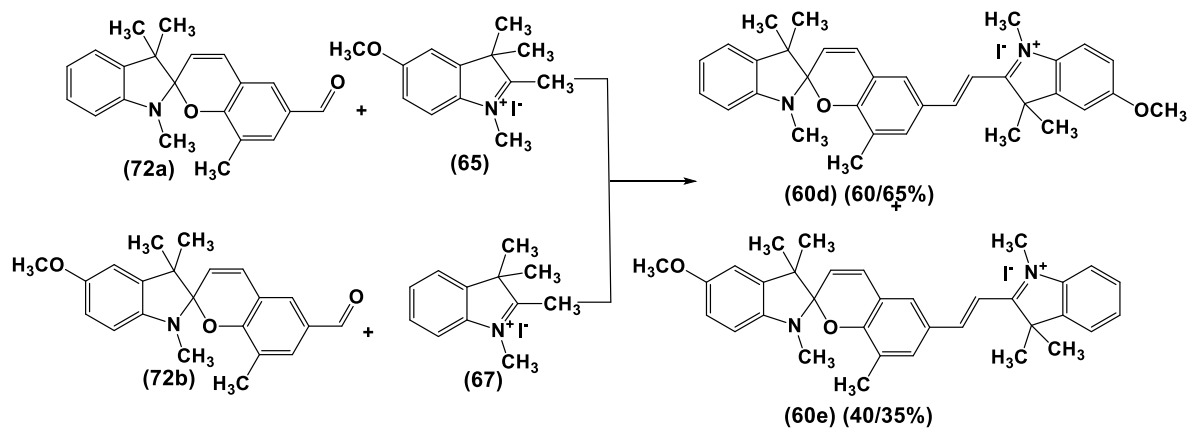
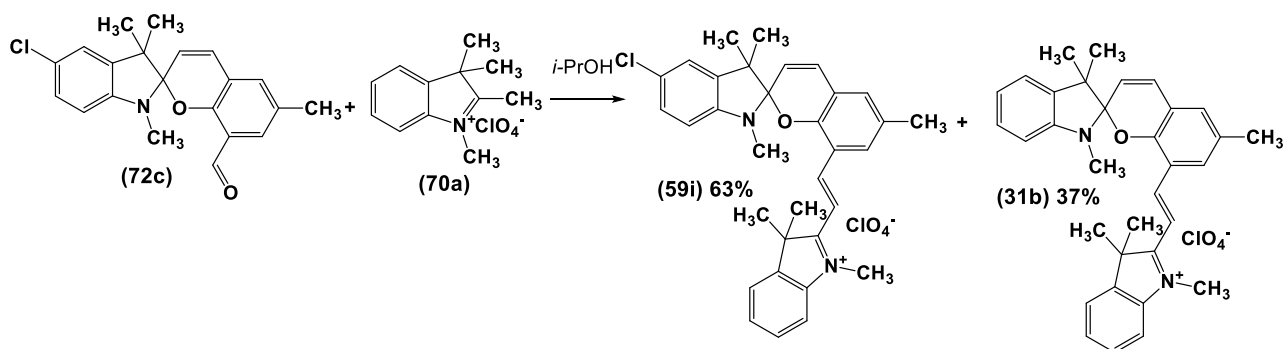
Для катионных СПП (**60**) в реакционной смеси наблюдается значительный вклад моноформилзамещенных аналогов, в которых реакция конденсации по второй формильной группе не прошла. Например, при синтезе соединения (**60b**) в ходе очистки было выделено 11.87% соответствующего моноформилсодержащего СПП (в пересчете на индивидуальный соответствующий продукт). Обусловлено это различной активностью формильных групп в *орто*- и *пара*-положении относительно фенольного атома кислорода. В некоторых случаях полностью избавиться от побочного продукта не

представлялось возможным, что, вероятно, связано с частичным разложением соединения в ходе очистки.

Для синтеза производных **(60i-k)** применялась реакция конденсации производного основания Фишера **(71)** с соответствующими альдегидами **(62c,d,i)** в среде изопропилового спирта. Соединения **(60j)** и **(60k)** являются единственным продуктом реакции, образующимся в достаточном количестве для их выделения из реакционной смеси, причем СПП **(60j)** является основным продуктом реакции даже в случае соотношения исходных реагентов 1:1. В случае же соответствующего метоксипроизводного, напротив, образуется смесь целевого диконденсированного продукта **(60i)** с выходом 18.13% и моноформилзамещенного СПП **(73)** с выходом 29.35% в пересчете на индивидуальный продукт **(73)**.



Соединения **(59i)**, **(60d,e)** с различными заместителями в положениях 5 и 5'' были получены взаимодействием СПП, содержащих свободную формильную группу, с соответствующими солями производных 1,2,3,3-тетрамethyl-3*H*-индолия, как показано ниже. При этом был выявлен ряд ограничений возможности получения подобных систем. Выделение индивидуальных соединений подобного типа оказалось невозможным как для 6', так и 8'-катионзамещенных производных вследствие образования смесей продуктов реакции со сходным строением и физико-химическими характеристиками.



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

Различная активность реакционных центров играет особую роль в случае синтеза производных, в которых заместители в положениях 5 и 5'' не одинаковы. Так, перхлорат 1,2,3,3-тетраметил-5-хлор-3*H*-индолия обладает заметно меньшей активностью по сравнению с 5-незамещенным производным. В случае синтеза соединения **(59i)** продукт реакции представлен смесью целевого СПП и соединения **(31b)** с вкладом последнего около 37% (рисунок 9А). При попытке получить монокристаллы из реакционной смеси удалось вырастить таковые лишь для **(31b)**. При этом полученные в данном случае монокристаллы характеризовались более плотной упаковкой молекул (рисунок 9В,С), что приводит к увеличению числа укороченных контактов с 11 для ранее полученного образца соединения **(31b)** до 24 для описываемого случая.

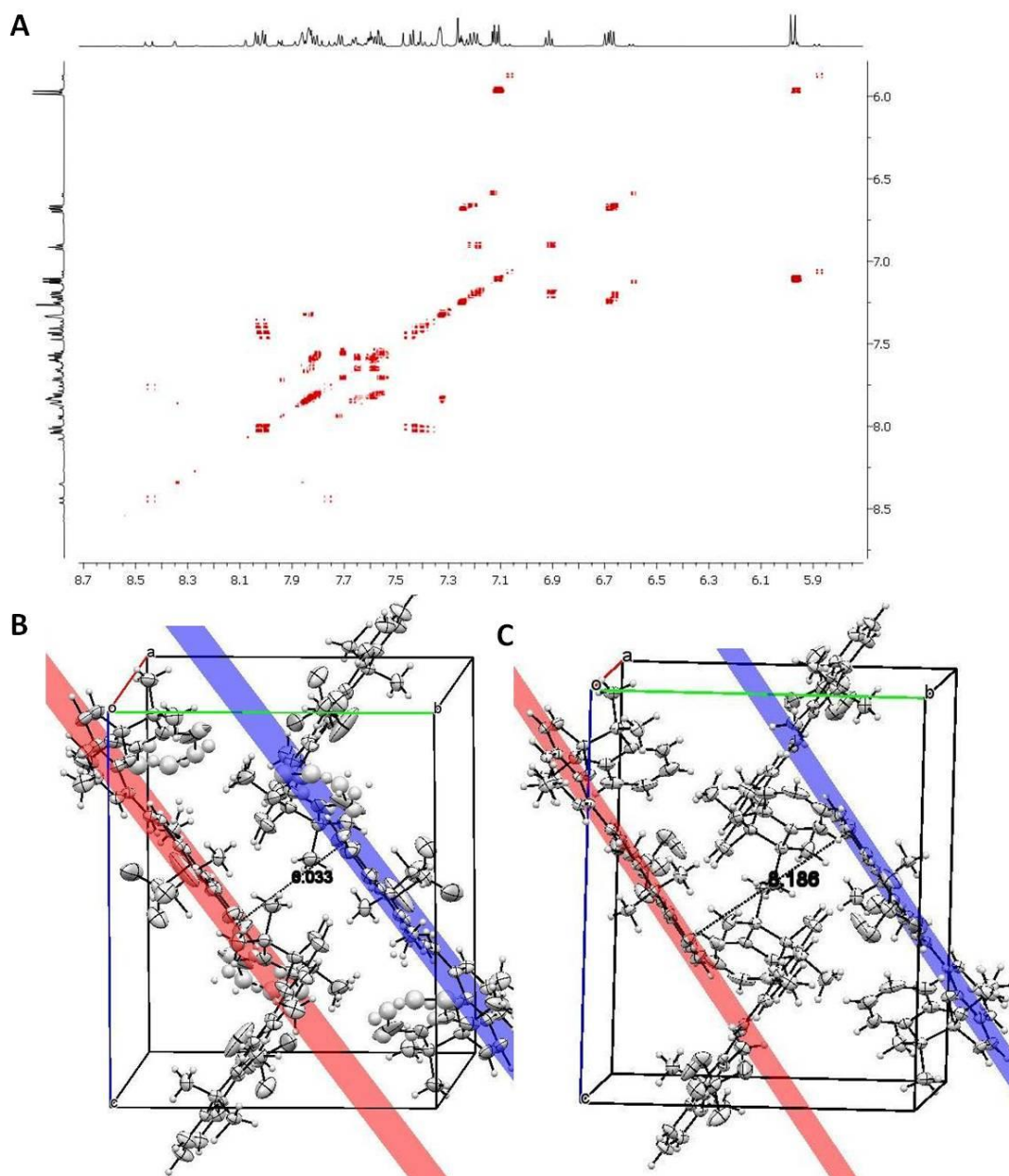


Рисунок 9. Область ароматических протонов в спектре COSY ^1H - ^1H смеси соединений **(59i)** и **(31b)** (A); элементарная ячейка ранее опубликованной (B) и полученной из смеси (C) структуры **(31b)**.

Таким образом, одновременно с целевой конденсацией по свободной формильной группе СПП **(72c)** в реакционной смеси происходит замена его гетареновой части. Предполагаемый механизм процесса включает в себя раскрытие пиранового цикла исходного СПП **(72c)** под действием полярного растворителя, конденсацию молекулы перхлората 1,2,3,3-тетраметил-3*H*-индолия **(70a)** по свободной формильной группе и перенос протона и аниона с еще не вступившего в реакцию перхлората 1,2,3,3-тетраметил-3*H*-индолия на фенолятный атом кислорода образовавшегося мероцианина **(59i)**. Далее

происходит нуклеофильная атака данного мероцианина промежуточно образовавшимся 2-метил-1,3,3-триметил-3*H*-индолем, приводящая к замене гетареновой части молекулы и образованию продукта **(31b)**, как показано на схеме 8. Вероятно, в данном случае активность соответствующего положения существенно возрастает за счет акцепторного влияния атома хлора.

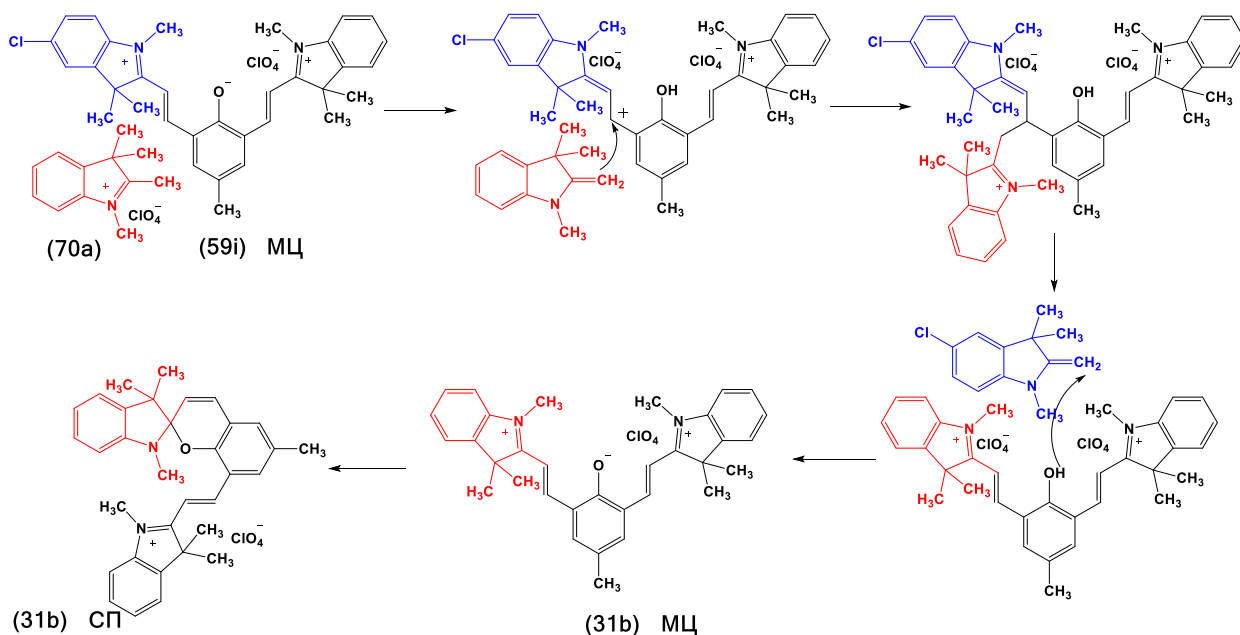


Схема 8. Предполагаемый механизм замены гетареновой части в ходе синтеза катионного СПП с различными заместителями в индолиевых гетероциклах.

Не менее интересны особенности образования катионных производных из 6'-формилзамещенных СПП. Так, взаимодействие производных **(72a)** и **(72b)** с йодидами 1,2,3,3-тетраметил-5-метокси-3*H*-индолия (**65**) и 1,2,3,3-тетраметил-3*H*-индолия (**67**) соответственно привели к образованию смеси соединений **(60e)** и **(60d)** с преобладанием последнего в обоих случаях (рисунок 10). Установление положения метоксильной группы стало возможным благодаря наличию корреляций между ядрами входящего в ее состав атома углерода и протонами соответствующих индолиновых фрагментов в спектрах HMBC ^1H - ^{13}C (рисунок 11).

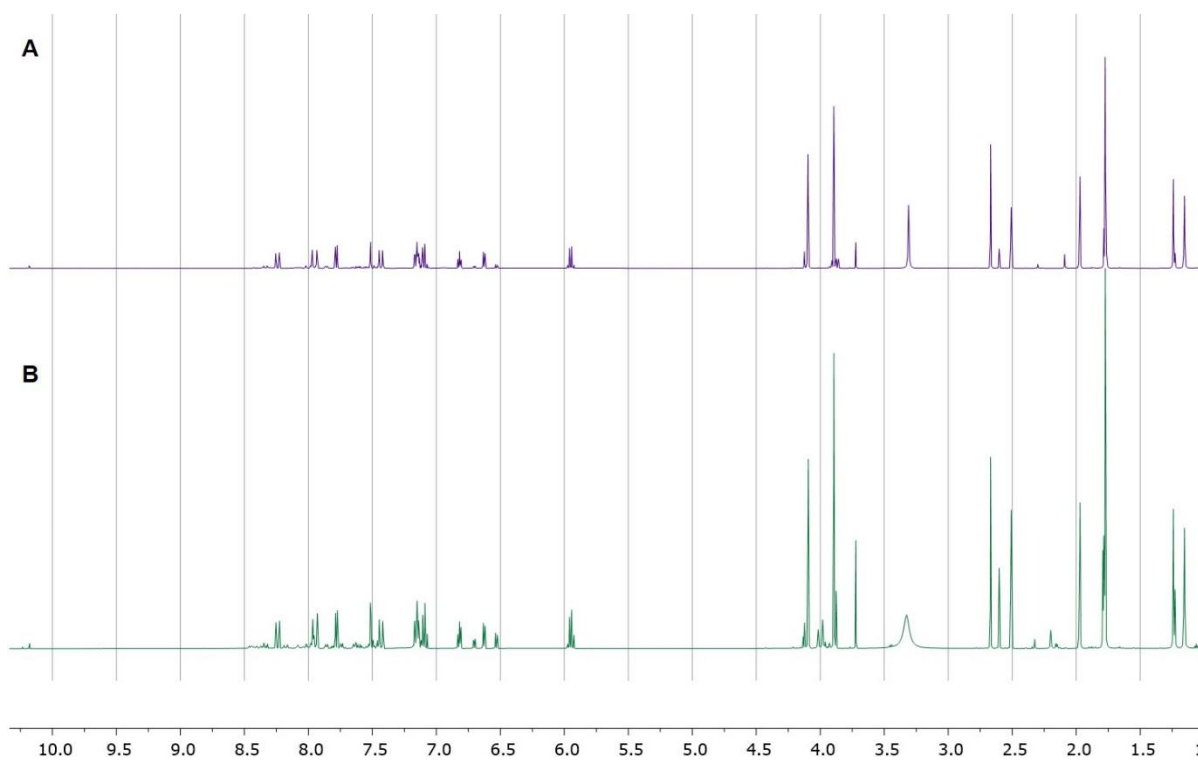


Рисунок 10. Спектры ЯМР ^1H продуктов реакции соединений **(72b)** и **(67)** (A) и **(72a)** и **(65)** (B).

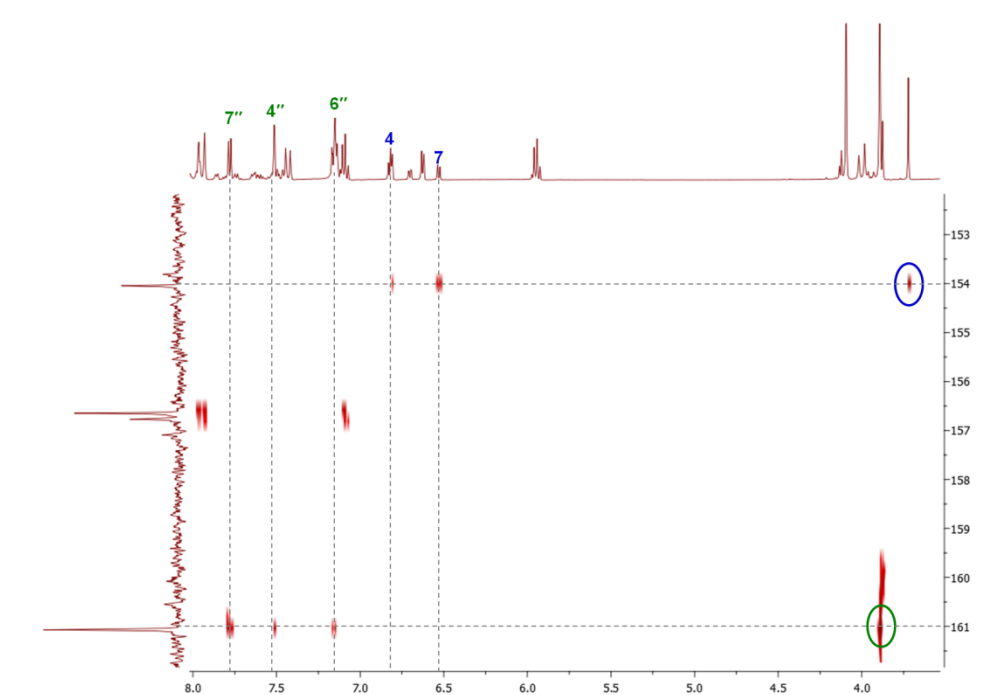


Рисунок 11. Фрагмент спектра НМВС ^1H - ^{13}C , отражающий корреляции метоксигрупп в минорном (**(60e)**, синий) и мажорном (**(60d)**, зеленый) продуктах реакции.

В случае синтеза из СПП **(72b)**, в котором целевым продуктом было соединение **(60e)**, его доля составляет около 40 мол. %, а при синтезе на основе соединения **(72a)** – 35

мол. %, если реакционная смесь нагревалась около 12 ч. При меньшей продолжительности нагревания смеси **(72b)** и **(67)** (7 ч.) доля **(60e)** в продукте реакции составляла 15 мол. %.

С целью более глубокого понимания причин, вызывающих преимущественное образование соединения **(60e)** вне зависимости от строения исходных реагентов, было проведено квантово-химическое моделирование. В основу применяемого подхода легла гипотеза о том, что наблюдаемое явление может быть вызвано различиями либо в выгодности образования преимущественного продукта реакции, либо в активности исходных и промежуточно образующихся соединений. При этом возможность гидролиза исходного СПП на первой стадии процесса была исключена, поскольку в таком случае с достаточно высокой вероятностью кроме обнаруженных продуктов образовывались бы и солевые СПП **(60b)** и **(60f)** с одинаковыми индолиновым и 3*H*-индолиевым гетероциклами в структуре. При этом по результатам расчетов подтвердилось самопроизвольное образование значительных количеств МЦ формы обоих СПП **(72a,b)**. Разница энергий Гиббса составила 3.9 и 5.2 ккал·моль⁻¹ соответственно в пользу МЦ изомера, а константа равновесия процесса изомеризации между СП и МЦ формами оказалась равна 1.01 в обоих случаях.

Поскольку разница энергий Гиббса образования соединений **(60d,e)** составляет всего 0.7 ккал·моль⁻¹ в МЦ и 1.38 ккал·моль⁻¹ в СП форме, ход реакции скорее всего будет определяться активностью соединений, принимающих участие в процессе. Для исследования реакционной способности активных центров исходных соединений был избран комбинированный подход использования МЭСП и ФФ. Распределение МЭСП в данном случае дает достаточно обширную информацию об электронной структуре молекулы и потенциальных реакционных центрах. Так, в молекуле исходного диформилфенола наблюдаются минимумы МЭСП равные -27.2 и -42.2 ккал·моль⁻¹ для формильных групп в *орто*- и *пара*-положении соответственно. В случае соединения **(67)** в районе активной метильной группы присутствует максимум МЭСП 58.4 ккал·моль⁻¹, а величина аналогичного максимума для йодида **(65)** составляет 58.2 ккал·моль⁻¹. Локальные минимумы МЭСП, обусловленные неподеленными электронными парами пиранового атома кислорода, для СП формы соединений **(72a)** и **(72b)** характеризуются значениями -1.8 и -2.0 ккал·моль⁻¹, а для кислорода формильной группы -49.6 и -50.0 ккал·моль⁻¹ соответственно. В случае МЦ изомеров наблюдается ярко выраженное разделение заряда, обусловленное переносом электронной плотности с индолиновой части молекулы на фенолятный атом кислорода. Значения минимумов МЭСП составляют -53.7 и -55.7 ккал·моль⁻¹ для фенолятного атома кислорода и -61.1 и -62.5 ккал·моль⁻¹ для

кислорода формильной группы соединений **(72a)** и **(72b)** соответственно. Это дает возможность предположить, что оба атома кислорода в МЦ форме СПП могут являться акцепторами протонов. Также, в обоих формах соединений **(72a)** и **(65)** присутствует локальный максимум МЭСП в районе атома C(4'), однако в МЦ форме значение его выше, чем в СП. Карты и значения избранных экстремумов МЭСП потенциально активных центров представлены на рисунке 12.

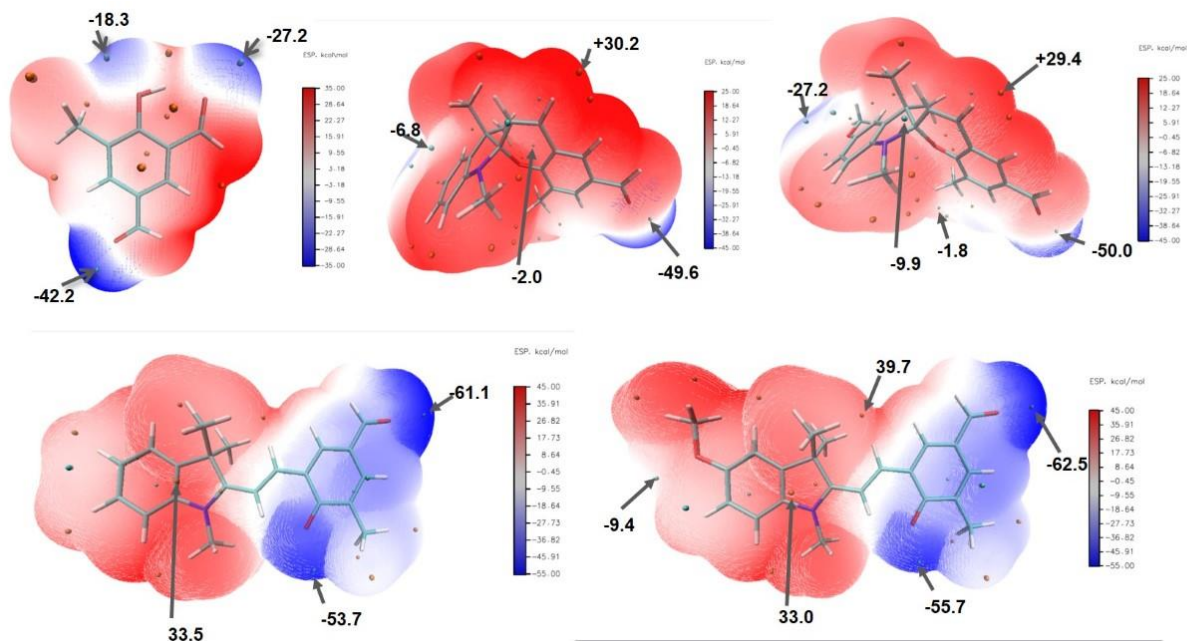


Рисунок 12. Карты МЭСП исходных соединений.

С целью более точной оценки реакционной способности соединений были рассчитаны ФФ f^+ для нуклеофильной атаки, f^- для электрофильной и двойственный дескриптор $f^\pm$, значения которых приведены в таблице 4. Пространственное распределение соответствующих функций изображено на рисунке 13. По результатам анализа, реакционная способность активной метильной группы оказалась также практически одинаковой в случае обоих йодидов **(65)** и **(67)**, а положительное значение $f^\pm$ свидетельствует об электрофильной природе реагента. В случае же СП форм соединений **(72a)** и **(72b)**, несмотря на достаточно большое значение f^- на атомах кислорода и углерода формильной группы, $f^\pm$ указывает на отсутствие потенциальных центров, которые могли бы быть атакованы соответствующими производными 1,2,3,3-тетраметил-3*H*-индолия. Все активные положения в данных молекулах носят электрофильный характер. Ситуация значительно изменяется при переходе в МЦ форму. Потенциальными центрами электрофильной атаки является формильная группа, а также фенолятный атом кислорода O(1'), что согласуется с предположениями, сделанными на основе карт МЭСП.

В таком случае йодиды индолия могут потенциально атаковать оба этих реакционных центра. При этом активность атомов C(12') практически одинакова для МЦ форм **(72a)** и **(72b)**, в отличие от нуклеофильности атома O(1'), которая выше в случае **(72b)** МЦ. Вероятно, данный эффект вызван донированием электронной плотности метоксигруппы в π -систему, что приводит к увеличению значения МЭСП на атоме O(1') и приближению структуры данного мероцианина скорее к бетаиновой, нежели к хиноидной. В СП форме соединений донорный эффект метоксигруппы находит отражение в смещении сигналов протонов индолинового цикла соединения **(72b)** в область более сильного поля по сравнению с таковыми для СПП **(72a)** в спектрах ЯМР ^1H . В случае же МЦ структур он приводит к уменьшению эффективности переноса заряда, о чем можно судить по более высокому значению параметра BLA (bond length alternation) в случае **(72b)** МЦ (0.025) по сравнению с **(72a)** МЦ (0.020). Вместе с тем атом C(4') намного более склонен подвергаться нуклеофильной атаке со стороны образовавшегося в результате депротонирования основания Фишера по сравнению с C(12') для МЦ форм обоих соединений.

Таблица 4. Функции реакционной способности Фукуи (f^+ и f^-), а также двойной дескриптор $f^\pm$ для исходных и промежуточных соединений.

Соединение	Атом	f^-	f^+	$f^\pm$	Соединение	Атом	f^-	f^+	$f^\pm$
(62c)	C(8)	0.032	0.144	0.112					
	C(9)	0.043	0.045	0.002					
(67)	C(13)	0.003	0.039	0.036	(74a)	C(13)	0.159	0.033	-0.126
(65)	C(13)	0.003	0.039	0.035	(74b)	C(13)	0.141	0.031	-0.111
(72a) СП	O(2')	0.012	0.139	0.127	(72b) СП	O(2')	0.009	0.145	0.136
	C(12')	0.008	0.152	0.144		C(12')	0.006	0.158	0.152
	C(4')	0.018	0.034	0.015		C(4')	0.016	0.019	0.003
	O(1')	0.018	0.034	0.016		O(1')	0.012	0.033	0.021
(72a) МЦ	O(2')	0.067	0.035	-0.032	(72b) МЦ	O(2')	0.061	0.034	-0.028
	C(12')	0.040	0.026	-0.014		C(12')	0.037	0.025	-0.012
	C(4')	0.019	0.097	0.078		C(4')	0.018	0.097	0.079
	O(1')	0.109	0.046	-0.064		O(1')	0.100	0.044	-0.056
(72a) (МЦН $^+$) $_2$	O(2')	0.033	0.018	-0.015	(72b) (МЦН $^+$) $_2$	O(2')	0.016	0.018	0.002
	C(12')	0.018	0.013	-0.006		C(12')	0.009	0.012	0.003
	C(4')	0.041	0.100	0.060		C(4')	0.041	0.098	0.057
	O(1')	0.040	0.022	-0.018		O(1')	0.018	0.022	0.003
(72a) (МЦН $^+$) $_1$	C(12')	0.066	0.069	0.004	(72b) (МЦН $^+$) $_1$	C(12')	0.039	0.074	0.035
	C(4')	0.027	0.085	0.058		C(4')	0.035	0.079	0.044

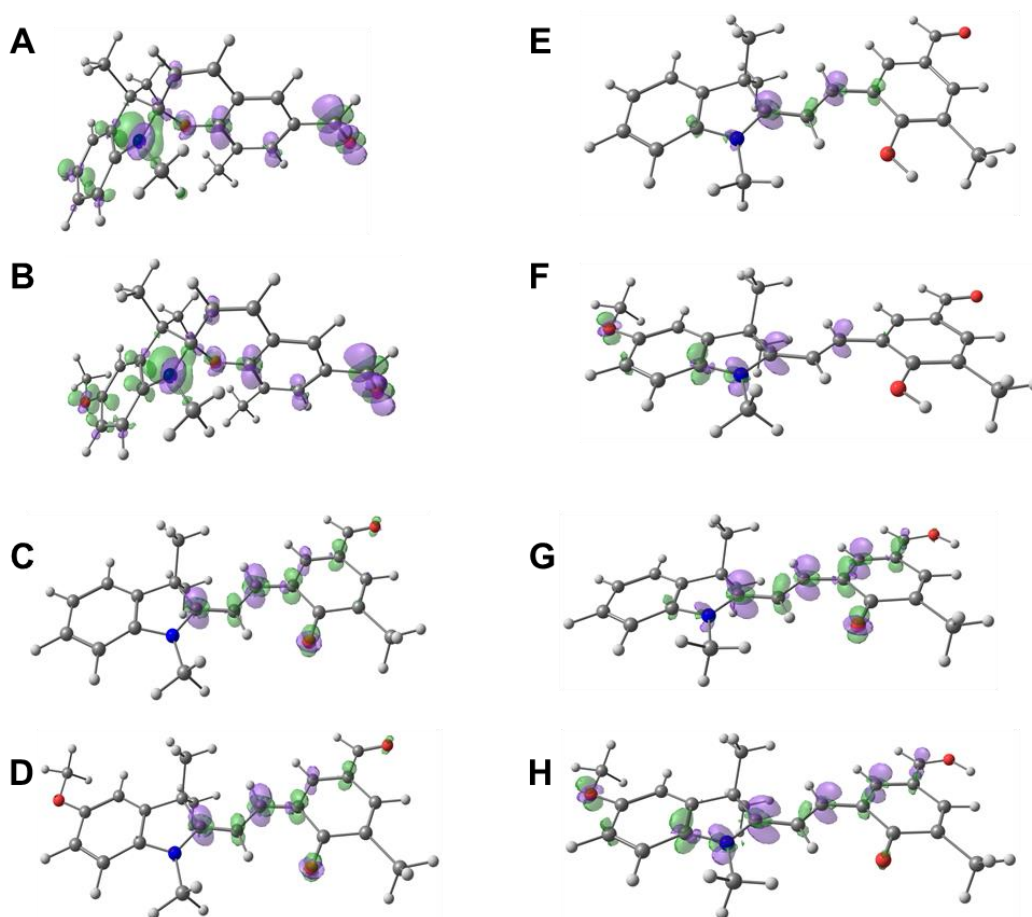


Рисунок 13. Распределение двойного дескриптора реакционной способности f^E для СП (А, В), МЦ (С, D), $(\text{МЦН}^+)_1$ (Е, F) и $(\text{МЦН}^+)_2$ (G, H) форм соединений **(72a)** и **(72b)** соответственно.

Исходя из полученных данных можно предположить протекание в реакционной смеси двух конкурирующих процессов. Первый заключается в целевой конденсации йодидов 1,2,3,3-тетрамethyl-3*H*-индолия по формильной группе МЦ формы СПП **(72a)** и **(72b)**, а второй – замену индолинового фрагмента (схема 9). В обоих случаях на первой стадии вследствие переноса протона в качестве промежуточного продукта образуется 1,3,3-триметил-2-метилениндолин **(74a)** или 1,3,3-триметил-2-метилен-5-метоксииндолин **(74b)**. МЦ формы СПП же при этом переходят в соответствующие протонированные формы $(\text{МЦН}^+)_1$, где акцептором водорода выступает кислород формильной группы, или же $(\text{МЦН}^+)_2$, в которых водород присоединяется к фенолятному атому кислорода. Далее основания Фишера **(74a)** или **(74b)** атакуют образовавшиеся карбокатионы, приводя либо к замене гетареновой части спиропирана, либо конденсируясь с отщеплением воды по атому C(12').

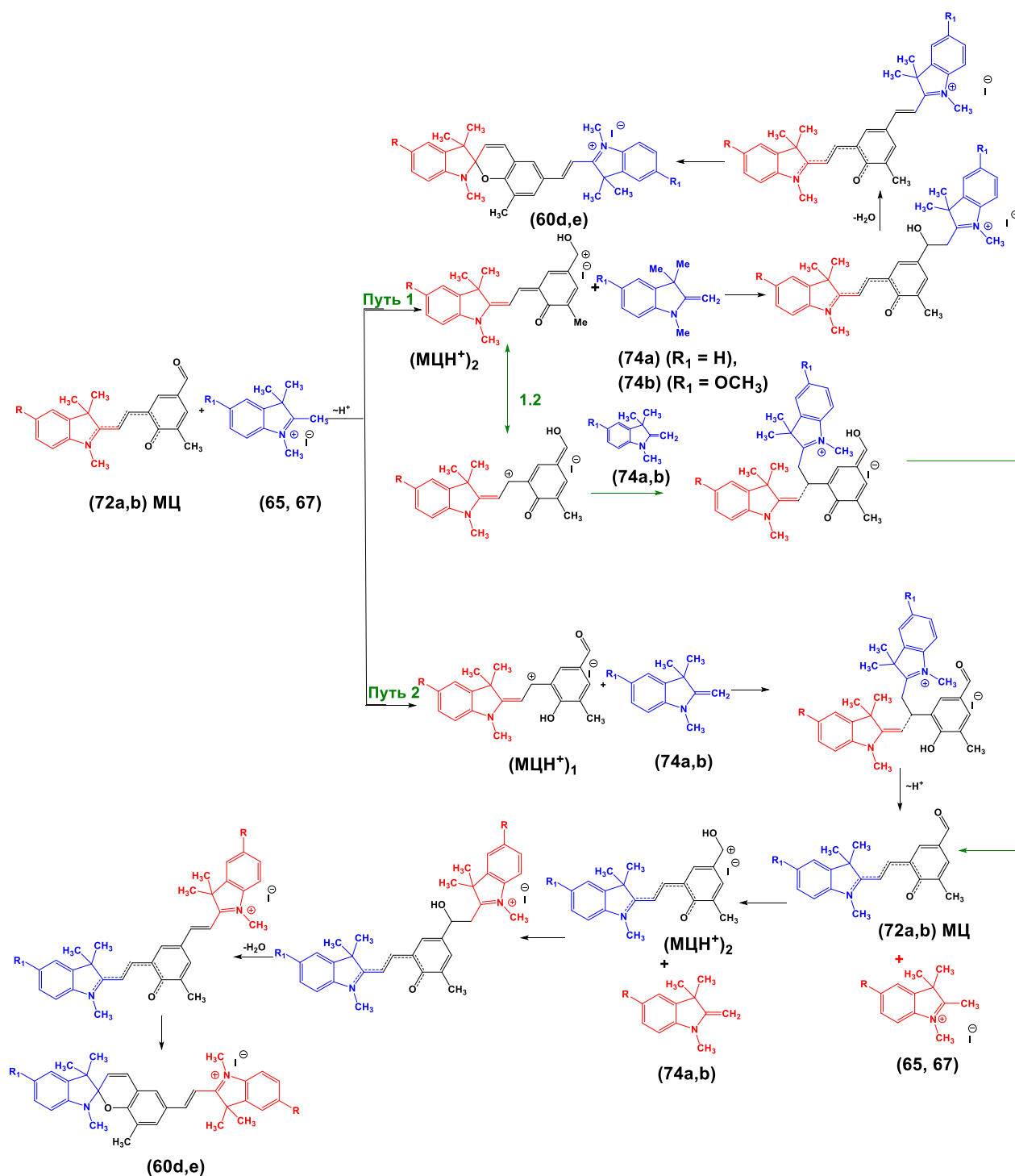


Схема 9. Предполагаемые механизмы процессов, протекающих в реакционной смеси. R, R₁ = -H, -OCH₃, причем R ≠ R₁.

Согласно полученным значениям $f^\pm$, основание Фишера (74a) является более сильным нуклеофилом по сравнению с (74b) (см. таблицу 4). Относительно же протонированных форм следует отметить, что (MCH⁺)₂ стабильнее, чем соответствующие (MCH⁺)₁ на 11.6 и 11.2 ккал·моль⁻¹ для (72a) и (72b) соответственно, т.е. вероятность их образования и протекания реакции по пути 1 выше, чем по пути 2. В то время как (MCH⁺)₁

формы проявляют лишь свойства электрофила по положению C(4'), т.е. склонны вступать только в реакцию замены гетареновой части. В случае же $(\text{МЦН}^+)_2$ потенциально активны оба положения C(4') и C(12') (рисунок 13). Потому, для $(\text{МЦН}^+)_2$ дальнейший ход реакции также может варьироваться, включая в себя замену гетареновой части, как показано на схеме 7 (путь 1.2, зеленые стрелки). В случае **(72a)** $(\text{МЦН}^+)_2$ активность положения C(4') в несколько раз выше, чем C(12'). В таком случае в соответствии с принципом ЖМКО соединение **(74b)** будет преимущественно атаковать центр C(12'), образуя продукт **(60d)**. Однако за счет реакционной способности атома C(4') будет инициирована также замена гетареновой части, что способствует наличию **(60e)**. В случае же **(72b)** $(\text{МЦН}^+)_2$, хотя общая тенденция и сохраняется, активность положений C(4') и C(12') в целом намного более близка. Сообразно тому же принципу, **(72a)** $(\text{МЦН}^+)_2$ более активно будет вступать во взаимодействие с **(74a)** по положению C(4'), формируя **(72a)** МЦ, а затем образующийся в ходе реакции индол **(74b)** снова приведет к образованию смеси продуктов.

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

Согласно ранее полученным экспериментальным данным, для соединений, содержащих винил-3*H*-индолиевый заместитель в положении 6', характерна частичная термическая стабилизация МЦ формы [69, 70, 135]. Следовательно, положение сопряженного катионного заместителя определяет склонность спироцикла к раскрытию в условиях отсутствия возбуждающего излучения. С целью установления внутримолекулярных факторов, обуславливающих различную относительную стабильность СП и МЦ форм, были проведены квантово-химические расчеты относительной стабильности СП и основных МЦ изомеров – ЦЦЦ, ТТЦ и ТТТ на примере соединений **(31a)** и **(32a)**, как показано на схеме 10. Ранее было экспериментально установлено, что соединение **(31a)** в растворе ДМСО находится в СП форме, а **(32a)** – в виде равновесной смеси СП:МЦ в соотношении 2:1. При этом в кристаллах, полученных методом медленного испарения из этанола, соединение **(31a)** обнаружено также в СП форме, а СПП **(32a)** – в виде индивидуального ТТТ–ТТТ изомера [135]. Структуры соединений, установленные методом РСА, были использованы в качестве начального приближения. В дальнейшем при предположении структур иных рассматриваемых изомеров конфигурация катионного фрагмента оставалась неизменной. Моделирование проводилось как в газовой фазе, так и с применением неявной модели растворителя IEF-RSCM (ДМСО). Для оценки влияния аниона были рассмотрены системы, не включающие его и представляющие собой, таким образом, только катионный СПП. Такие структуры дополнительно помечены штрихом (').

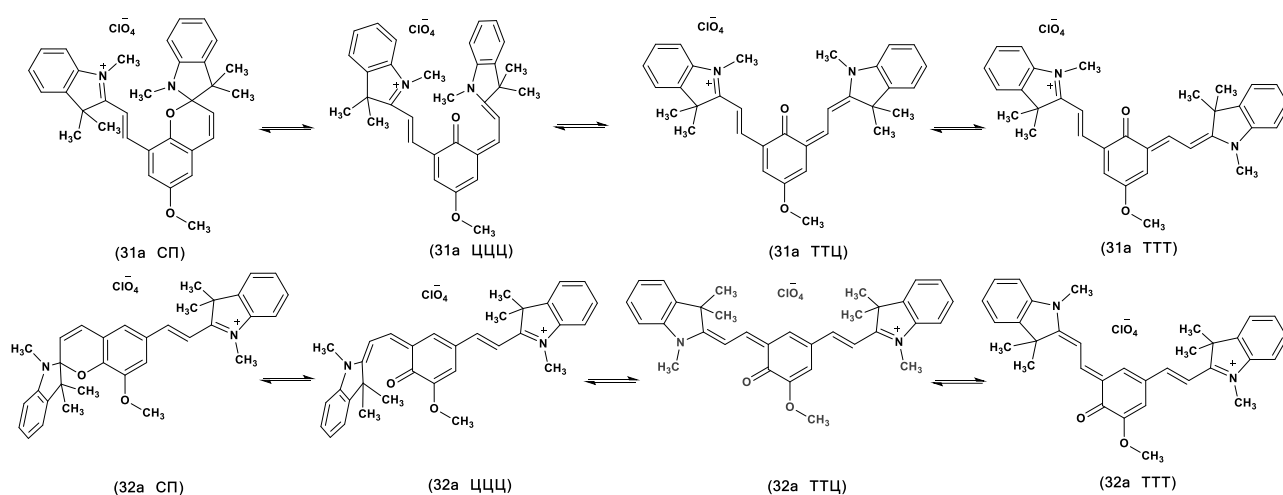


Схема 10. Рассматриваемые изомерные формы соединений **(31a)** и **(32a)**.

Относительные энергетические характеристики изомеров в сравнении с соответствующими СП формами приведены в таблице 5. Как видно, во всех случаях наиболее энергетически выгодным является изомер ТТЦ. При этом характер изменения относительной полной энергии значительно отличается для случаев с учетом аниона и без него. Так, в случае **(31a)'** в газовой фазе образование ЦЦЦ и ТТТ изомеров оказывается в значительной степени не выгодным. Аналогичная ситуация наблюдается и для ТТТ формы **(31a)**. В остальных же случаях ТТХ изомеры более выгодны по энергии по сравнению с соответствующими им СП формами, а в случае соединения **(32a)**, за исключением случая в газовой фазе в присутствии аниона, также, хоть и низкие, но отрицательные относительные значения имеют и ЦЦЦ изомеры. Это нетипично для СПП – чаще всего наибольшей стабильностью характеризуется СП форма соединений [98, 109]. Интересно, что введение в систему аниона приводит к выраженной депланаризации органической части только в случае **(31a)** в газовой фазе, как показано на рисунке 14.

Таблица 5. Значение относительной полной энергии различных МЦ изомеров ($E_{\text{отн}}$, ккал·моль⁻¹) в сравнении с соответствующей СП формой.

Форма	С анионом				Без аниона			
	(31a) ГФ	(31a) ДМСО	(32a) ГФ	(32a) ДМСО	(31a)' ГФ	(31a)' ДМСО	(32a)' ГФ	(32a)' ДМСО
СП	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
ЦЦЦ	1.14	1.57	1.54	-0.12	26.98	1.00	-1.23	-0.24
ТТЦ	-0.96	-6.35	-8.75	-8.31	-8.15	-7.15	-6.86	-8.08
ТТТ	3.21	-6.16	-10.37	-7.76	27.62	-7.01	-4.01	-7.52

*ГФ – газовая фаза (без применения модели растворителя).

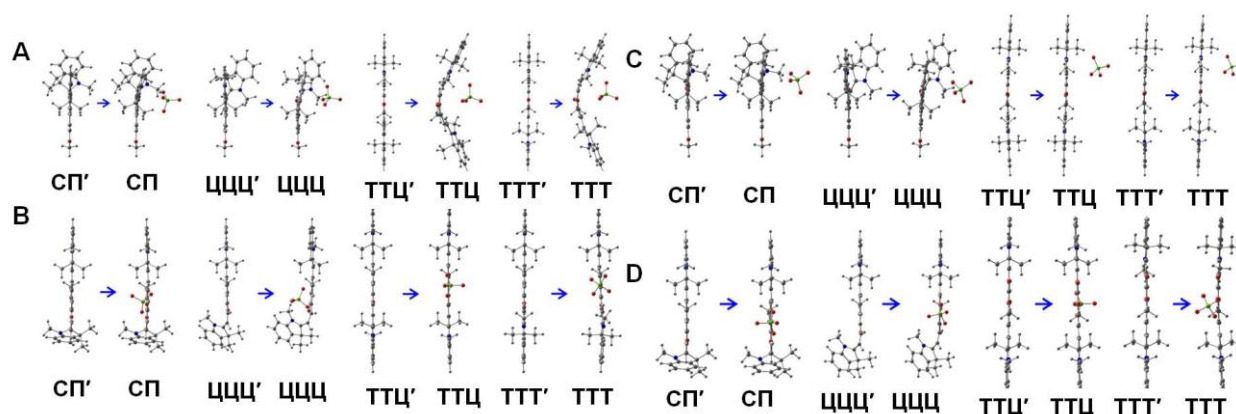


Рисунок 14. Изменение геометрии молекул при добавлении аниона для соединений **(31a)** и **(32a)** соответственно в газовой фазе (A, B) и среде ДМСО (C, D).

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, позволяющий оценить локализованный (люйсовский) и нелокализованный (нелюйсовский) вклад в стабильность молекул. В рамках данного подхода взаимодействия, которые могли бы быть интерпретированы как связи в рамках подхода NBO, между катионной и анионной частью не были зафиксированы, что является подтверждением их преимущественно ионного характера. Орбитальное взаимодействие не оказывает значимого влияния. Однако в некоторых случаях наличие аниона вызывает изменение положения 3с–4е гиперсвязей, как показано на рисунке 15, что свидетельствует о достаточно заметном влиянии аниона на распределение электронной плотности в катионной части. Полученные схематические энергетические профили приведены на рисунках 16 и 17.

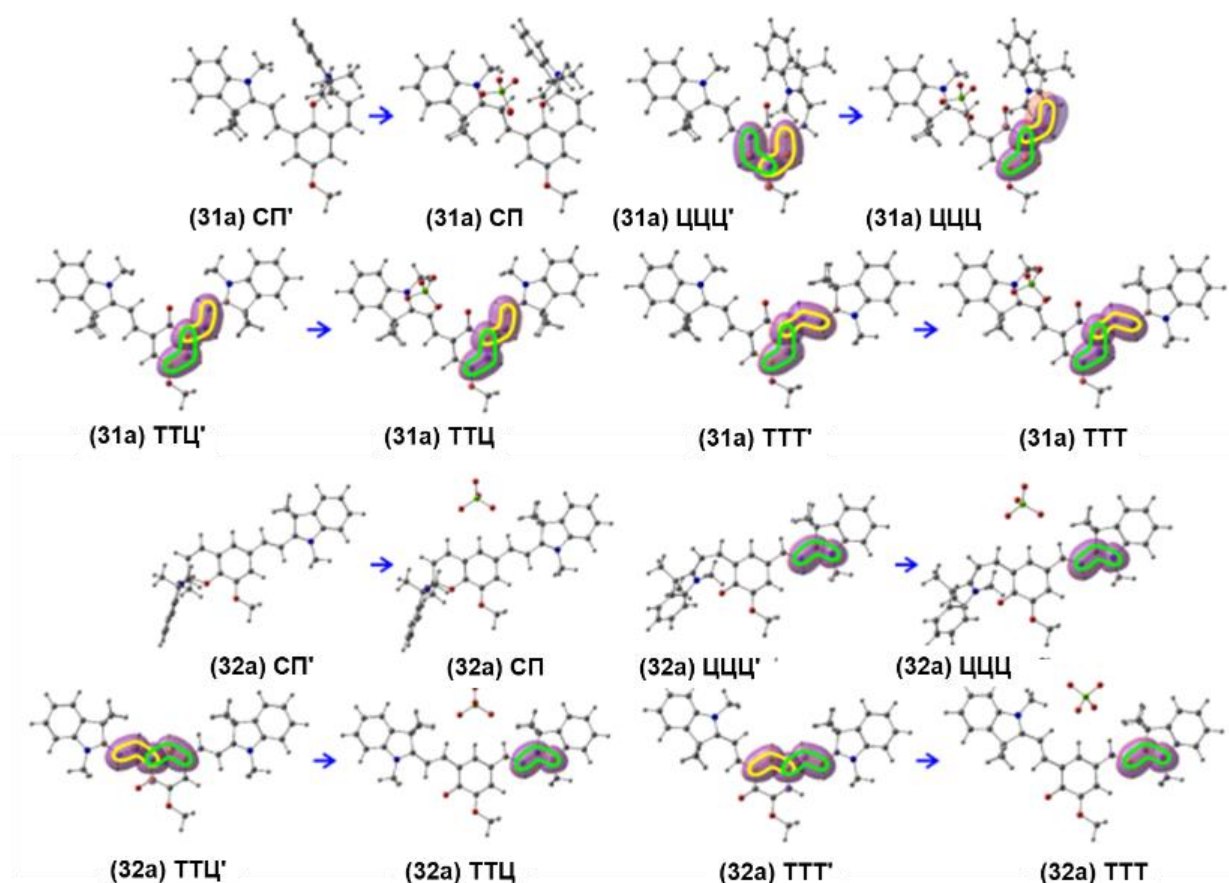


Рисунок 15. Положение 3с–4е гиперсвязи для различных изомеров соединений (31a) и (32a).

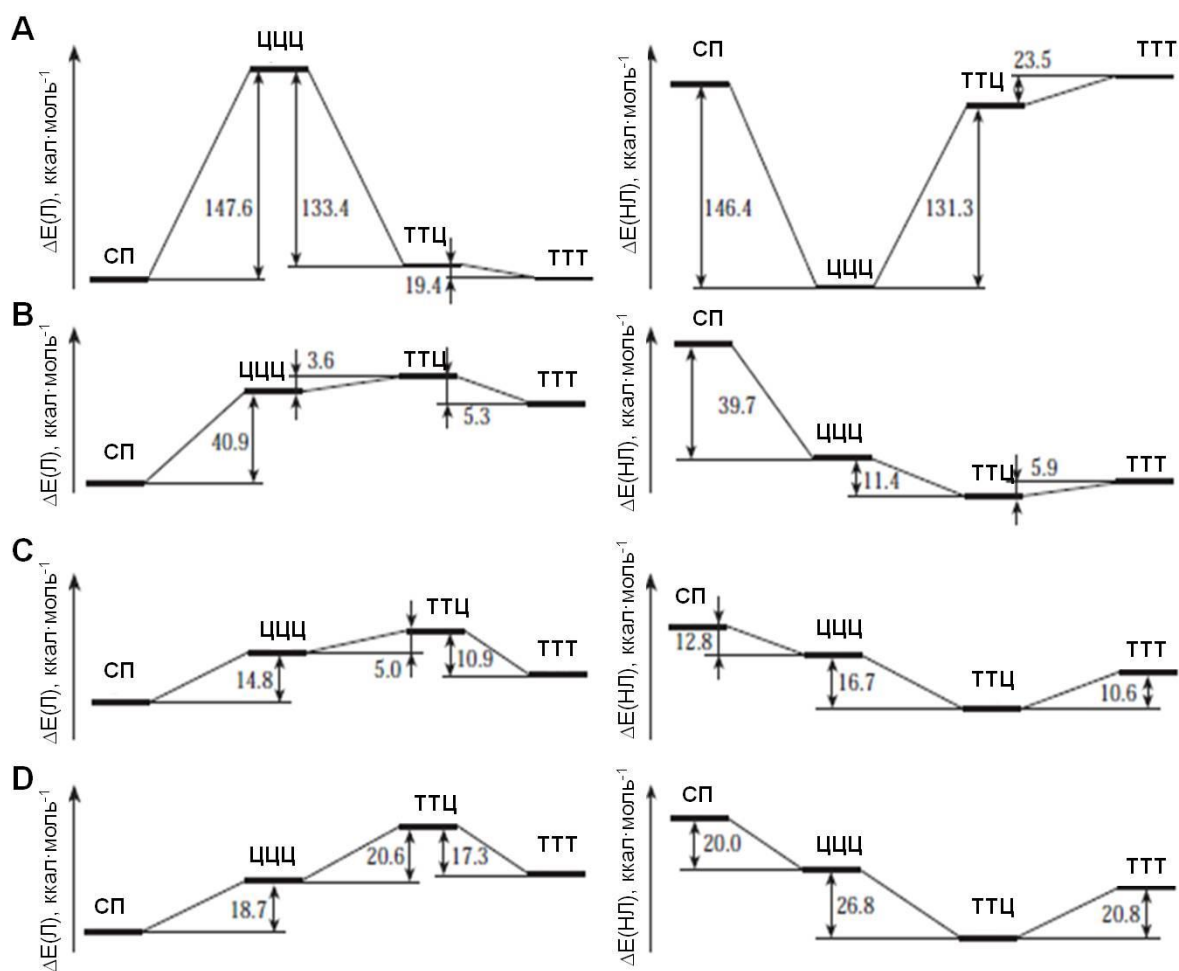


Рисунок 16. Схематические энергетические профили энергии $E(L)$ волновой функции льюисовского и нельюисовского $E(НЛ)$ типов для рассматриваемых изомерных структур в газовой фазе для системы с учетом аниона (A, C) и без него (B, D) в случае (31a) и (32a) соответственно.

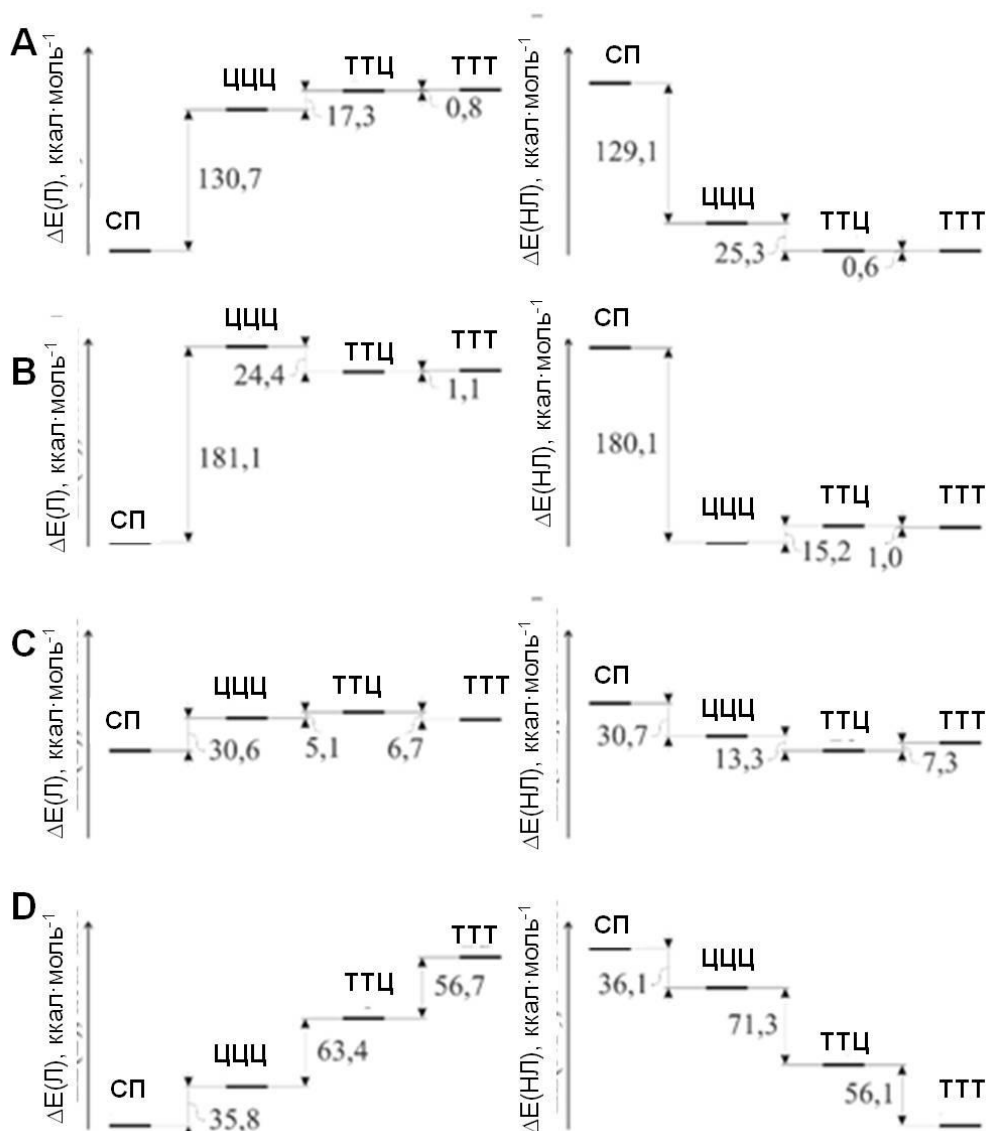


Рисунок 17. Схематические энергетические профили энергии $E(L)$ волновой функции льюисовского и нельюисовского $E(NL)$ типов для рассматриваемых изомерных структур в среде ДМСО для системы с учетом аниона (А,С) и без него (В, D) в случае **(31a)** и **(32a)** соответственно.

Исходя из полученных значений энергий видно, что стабильность СП формы соединений обусловлена локализованным вкладом, тогда как стабильность МЦ форм может быть обоснована энергией электронной делокализации $E(NL)$. Однако большие различия в энергии для СП и ЦЦЦ изомеров в случае **(31a)** 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 **(31a)**, и обусловлена выраженным дисбалансом между локализованным и делокализованным вкладами в стабильность структуры в пользу первого.

В случае же соединения **(32a)** величины $\Delta E(\text{Л})$ и $\Delta E(\text{НЛ})$ значительно меньше по сравнению с **(31a)** и близки между собой. Это позволяет предположить, что все рассматриваемые структуры могут существовать. При этом следует отметить, что ЦЦЦ форма более стабильная благодаря локализованному, а ТТЦ – благодаря нелокализованному вкладу, что указывает на наличие нескольких факторов стабилизации. Для соединения **(32a)** без перхлорат-аниона схематические энергетические профили $\Delta E(\text{Л})$ и $\Delta E(\text{НЛ})$ в целом аналогичны случаю с учетом аниона, однако для ЦЦЦ и ТТЦ формы с учетом аниона значения $\Delta E(\text{Л})$ и $\Delta E(\text{НЛ})$ значительно превышают таковые в случае рассмотрения 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 в случае учета влияния ДМСО данный эффект намного более выражен. 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 18. При этом положение аниона сохранено из данных РСА и уточнено в ходе оптимизации структуры. Отрицательные значения потенциала локализованы в окрестностях перхлорат-аниона. В МЦ формах также наблюдаются небольшие минимумы значений МЭСП в районе фенолятного и метоксильного атома кислорода. Положительный же заряд наиболее сконцентрирован в окрестностях атома азота винил-3*H*-индолиевого фрагмента, однако, судя по всему, он достаточно равномерно распределен по всей цепи сопряжения.

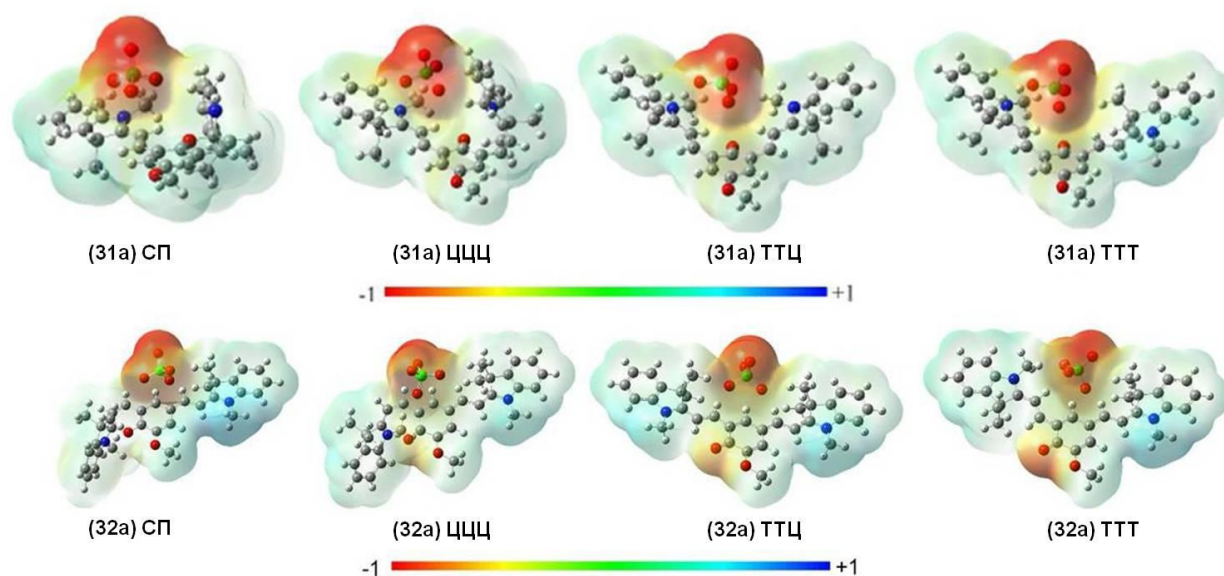


Рисунок 18. Карты распределения МЭСП для рассмотренных изомерных структур в ДМСО.

Более подробно распределение электронной плотности в молекулах удобно оценить при помощи рассмотрения зарядов 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 основывающиеся на естественном анализе заселенностей (NPA). Поскольку разрыв $C_{\text{спиро}}-O$ связи происходит гетеролитически [136], особенно важна при этом изначальная степень ионности разрывающейся связи. Из представленных в таблице 6 данных следует, что наибольшая разница зарядов атомов $C(2,2')$ и $O(1')$ для всех схем, за исключением NPA, наблюдается в случае **(32a)**. В случае рассмотрения зарядов NPA ситуация практически одинакова для обоих соединений. Отметим, что значения зарядов МРА для $C(2,2')$ отрицательны, а для $O(1')$ положительны, что противоречит различию в электроотрицательности данных элементов.

Таблица 6. Значения заселенностей некоторых атомов, рассчитанные для соединений **(31a)** и **(32a)** по схемам МК, Малликена, АРТ и NPA с использованием B3LYP/6-311++G(d,p) в ДМСО. Звездочкой помечены значения, полученные при суммировании зарядов с атомами водорода.

Атом	Тип заряда	Соединения (31a)				Соединения (32a)			
		СП	ЦЦЦ	ТТЦ	ТТТ	СП	ЦЦЦ	ТТЦ	ТТТ
C(2,2')	МК	0.522	0.326	0.127	0.045	0.607	0.428	0.235	0.332
	МК*	0.522	0.326	0.127	0.045	0.607	0.428	0.235	0.332

	MPA	-0.549	0.130	0.010	-0.155	-0.643	-0.019	-0.166	0.052
	MPA*	-0.549	0.130	0.010	-0.155	-0.643	-0.019	-0.166	0.052
	APT	1.277	0.731	2.196	2.396	1.521	1.194	2.331	2.290
	APT*	1.277	0.731	2.196	2.396	1.521	1.194	2.331	2.290
	NPA	0.493	0.421	0.375	0.369	0.488	0.441	0.388	0.386
O(1')	MK	-0.004	-0.613	-0.632	-0.653	-0.519	-0.672	-0.716	-0.683
	MK*	-0.004	-0.613	-0.632	-0.653	-0.519	-0.672	-0.716	-0.683
	MPA	0.172	-0.265	-0.278	-0.312	0.238	-0.285	-0.366	-0.383
	MPA*	0.172	-0.265	-0.278	-0.312	0.238	-0.285	-0.366	-0.383
	APT	-1.187	-0.574	-0.525	-0.650	-2.095	-1.654	-1.500	-1.581
	APT*	-1.187	-0.574	-0.525	-0.650	-2.095	-1.654	-1.500	-1.581
	NPA	-0.588	-0.705	-0.720	-0.726	-0.557	-0.676	-0.669	-0.675
C(9')	MK	-0.142	0.532	0.578	0.587	0.306	0.511	0.620	0.491
	MK*	-0.142	0.532	0.578	0.587	0.306	0.511	0.620	0.491
	MPA	0.001	-0.883	-0.508	-0.538	-0.500	-0.825	-0.705	-0.740
	MPA*	0.001	-0.883	-0.508	-0.538	-0.500	-0.825	-0.705	-0.740
	APT	0.563	0.320	0.376	0.570	1.551	1.459	1.452	1.556
	APT*	0.563	0.320	0.376	0.570	1.551	1.459	1.452	1.556
	NPA	0.386	0.452	0.557	0.578	0.360	0.436	0.444	0.451
N(1)	MK	-0.438	0.072	0.075	0.126	-0.348	-0.058	-0.051	-0.067
	MK*	-0.438	0.072	0.075	0.126	-0.348	-0.058	-0.051	-0.067
	MPA	0.232	0.527	0.245	0.218	0.309	0.487	0.209	0.287
	MPA*	0.232	0.527	0.245	0.218	0.309	0.487	0.209	0.287
	APT	-1.192	-0.356	-1.435	-1.932	-1.403	-0.506	-1.700	-1.392
	APT*	-1.192	-0.356	-1.435	-1.932	-1.403	-0.506	-1.700	-1.392
	NPA	-0.518	-0.349	-0.371	-0.377	-0.520	-0.347	-0.365	-0.361
C(4')	MK	-0.179	0.121	0.034	0.117	-0.090	0.090	0.073	-0.007
	MK*	-0.020	0.234	0.193	0.232	0.081	0.228	0.201	0.219
	MPA	-0.007	-0.088	-0.378	0.152	-0.271	-0.081	-0.039	-0.175
	MPA*	0.219	0.134	-0.606	0.106	0.026	0.311	-0.265	-0.189
	APT	0.151	1.325	1.878	2.341	0.192	1.426	2.175	2.061
	APT*	0.178	1.331	1.931	2.463	0.267	1.544	2.292	2.189
	NPA	-0.167	-0.078	-0.062	-0.062	-0.186	-0.080	-0.056	-0.048
C(3')	MK	-0.299	-0.520	-0.311	-0.320	-0.380	-0.510	-0.404	-0.407
	MK*	-0.125	-0.314	-0.123	-0.137	-0.192	-0.304	-0.121	-0.168
	MPA	-0.202	-0.563	-0.360	-0.177	-0.131	-0.482	-0.341	-0.428
	MPA*	0.031	-0.322	-0.037	0.027	0.103	-0.251	-0.044	-0.206
	APT	-0.232	-1.074	-1.955	-2.244	-0.303	-1.495	-2.240	-1.992
	APT*	-0.171	-0.989	-1.841	-2.198	-0.239	-1.456	-2.107	-1.894
	NPA	-0.216	-0.323	-0.333	-0.321	-0.232	-0.323	-0.330	-0.317
C(11')	MK	-0.203	-0.035	-0.114	-0.087	0.083	-0.039	0.145	-0.045
	MK*	0.050	0.169	0.113	0.120	0.205	0.105	0.243	0.067
	MPA	-0.226	-0.359	-0.349	-0.169	0.142	-0.117	-0.073	0.084
	MPA*	-0.258	-0.417	-0.506	-0.278	-0.098	-0.350	-0.308	-0.186
	APT	1.173	1.624	1.768	1.886	1.814	2.312	2.409	2.324
	APT*	1.244	1.683	1.820	1.937	1.947	2.431	2.540	2.421
	NPA	-0.044	-0.055	-0.059	-0.059	-0.042	-0.063	-0.064	-0.060
C(12')	MK	-0.076	-0.366	-0.282	-0.251	-0.309	-0.289	-0.407	-0.260
	MK*	-0.036	-0.167	-0.116	-0.081	-0.134	-0.124	-0.221	-0.102
	MPA	-0.080	-0.264	-0.354	-0.357	-0.448	-0.393	-0.328	-0.359

	MPA*	-0.324	0.060	-0.073	-0.115	-0.218	-0.147	-0.091	-0.137
	APT	-1.210	-1.710	-1.824	-1.934	-1.794	-2.341	-2.462	-2.396
	APT*	-1.100	-1.598	-1.694	-1.799	-1.740	-2.298	-2.422	-2.350
	NPA	-0.298	-0.325	-0.324	-0.322	-0.309	-0.329	-0.329	-0.326
N(1'')	MK	0.073	-0.024	0.082	0.111	0.212	0.118	-0.038	-0.050
	MK*	0.073	-0.024	0.082	0.111	0.212	0.118	-0.038	-0.050
	MPA	0.523	0.349	0.230	0.206	0.249	0.220	0.229	0.226
	MPA*	0.523	0.349	0.230	0.206	0.249	0.220	0.229	0.226
	APT	-0.855	-1.253	-1.239	-1.280	-1.267	-1.907	-1.988	-1.994
	APT*	-0.855	-1.253	-1.239	-1.280	-1.267	-1.907	-1.988	-1.994
	NPA	-0.334	-0.361	-0.357	-0.354	-0.353	-0.378	-0.375	-0.373
C(2'')	MK	0.148	0.245	0.219	0.165	0.076	0.061	0.356	0.200
	MK*	0.148	0.245	0.219	0.165	0.076	0.061	0.356	0.200
	MPA	0.130	0.155	0.366	0.387	-0.157	-0.150	-0.270	0.174
	MPA*	0.130	0.155	0.366	0.387	-0.157	-0.150	-0.270	0.174
	APT	1.441	1.958	2.066	2.172	1.955	2.502	2.587	2.518
	APT*	1.441	1.958	2.066	2.172	1.955	2.502	2.587	2.518
	NPA	0.409	0.385	0.389	0.391	0.395	0.362	0.373	0.372
C(5')	MK	-0.449	-0.283	-0.261	-0.177	0.060	-0.089	-0.227	-0.121
	MK*	-0.233	-0.105	-0.093	-0.012	0.060	-0.089	-0.227	-0.121
	MPA	0.355	0.384	0.394	0.059	0.366	0.985	0.992	1.078
	MPA*	0.559	0.605	0.602	0.141	0.366	0.985	0.992	1.078
	APT	-0.023	0.540	0.656	0.397	-0.525	-1.744	-2.307	-2.438
	APT*	0.064	0.619	0.750	0.497	-0.525	-1.744	-2.307	-2.438
	NPA	-0.213	-0.189	-0.192	-0.204	-0.064	-0.218	-0.203	-0.212
C(6')	MK	0.569	0.484	0.480	0.402	0.069	0.086	-0.181	0.036
	MK*	0.569	0.484	0.480	0.402	0.069	0.086	-0.181	0.036
	MPA	-0.684	-0.637	-0.195	-0.645	0.735	0.308	0.339	0.512
	MPA*	-0.684	-0.637	-0.195	-0.645	0.735	0.308	0.339	0.512
	APT	0.448	-0.418	-0.903	-1.146	-1.223	-1.940	-2.226	-2.163
	APT*	0.448	-0.418	-0.903	-1.146	-1.223	-1.940	-2.226	-2.163
	NPA	0.306	0.258	0.257	0.267	-0.114	-0.142	-0.153	-0.132
C(8')	MK	0.236	-0.056	-0.002	-0.042	0.344	0.219	0.168	0.252
	MK*	0.236	-0.056	-0.002	-0.042	0.344	0.219	0.168	0.252
	MPA	0.405	0.351	0.174	0.576	-0.824	-0.942	-0.549	-0.842
	MPA*	0.405	0.351	0.174	0.576	-0.824	-0.942	-0.549	-0.842
	APT	-0.738	-1.123	-1.124	-1.209	0.257	0.446	0.602	0.685
	APT*	-0.738	-1.123	-1.124	-1.209	0.257	0.446	0.602	0.685
	NPA	-0.132	-0.165	-0.189	-0.190	0.301	0.281	0.273	0.284
C(10')	MK	0.210	-0.214	-0.245	-0.313	0.060	-0.089	-0.227	-0.121
	MK*	0.210	-0.214	-0.245	-0.313	0.060	-0.089	-0.227	-0.121
	MPA	0.183	0.545	0.420	0.485	0.366	0.985	0.992	1.078
	MPA*	0.183	0.545	0.420	0.485	0.366	0.985	0.992	1.078
	APT	-0.022	-0.758	-1.304	-1.329	-0.525	-1.744	-2.307	-2.438
	APT*	-0.022	-0.758	-1.304	-1.329	-0.525	-1.744	-2.307	-2.438
	NPA	-0.121	-0.179	-0.191	-0.205	-0.064	-0.218	-0.203	-0.212
C(7')	MK	-0.522	-0.410	-0.416	-0.345	-0.394	-0.334	-0.179	-0.286
	MK*	-0.329	-0.227	-0.231	-0.166	-0.181	-0.143	-0.018	-0.109
	MPA	-0.609	-0.681	-0.773	-0.875	0.245	0.370	0.098	0.260
	MPA*	-0.348	-0.404	-0.492	-0.597	0.323	0.425	0.161	0.350

	APT	0.052	0.553	0.808	1.144	0.094	-0.008	-0.020	0.038
	APT*	0.138	0.631	0.886	1.226	0.197	0.076	0.061	0.120
	NPA	-0.177	-0.143	-0.131	-0.125	-0.242	-0.276	-0.241	-0.273

Можно предположить, что значительную роль на первой стадии изомеризации при переходе из СП в ЦЦЦ форму 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 **(31a)** и лишь 30 % в случае **(32a)**. В случае рассмотрения МРА знак заряда в ЦЦЦ форме меняется на отрицательный, а само изменение составляет около 200 %, причем в случае **(32a)** оно больше, чем для **(31a)**. Изменение рассчитанного по схеме АРТ заряда составляет около 50 % для **(31a)** и 20 % для **(32a)**, а для NPA около 20 % в обоих случаях.

Заряд же атома C(2,2') понижается на 30 – 40 % для обоих соединений, а для N(1) повышается на 116 % и 83 % соответственно для **(31a)** и **(32a)**. Понижение же его на атоме C(3') составляет 74 % и 34 % для **(31a)** и **(32a)** соответственно. При этом суммирование зарядов атома углерода и связанного с ним водорода приводит к практически двукратному возрастанию значений изменения заряда, как показано в таблице 7.

Таблица 7. Изменение величины зарядов, вычисленных по схемам МК, Малликена, АРТ и NPA с использованием B3LYP/6-311++G(d,p) в ДМСО, на атомах соединений **(31a)** и **(32a)** при переходе от СП формы к ЦЦЦ. Звездочкой помечены значения, полученные при суммировании зарядов с атомами водорода.

Соединение (31a)								Соединение (32a)							
Атом	$\Delta q_{\text{МК}}$	$\Delta q_{\text{МК}^*}$	$\Delta q_{\text{МРА}}$	$\Delta q_{\text{МРА}^*}$	$\Delta q_{\text{АРТ}}$	$\Delta q_{\text{АРТ}^*}$	Δq_{NPA}	Атом	$\Delta q_{\text{МК}}$	$\Delta q_{\text{МК}^*}$	$\Delta q_{\text{МРА}}$	$\Delta q_{\text{МРА}^*}$	$\Delta q_{\text{АРТ}}$	$\Delta q_{\text{АРТ}^*}$	Δq_{NPA}
N(1)	116%	116%	127%	127%	70%	70%	33%	N(1)	83%	83%	58%	58%	64%	64%	33%
C(2,2')	37%	37%	124%	124%	43%	43%	15%	C(2,2')	30%	30%	97%	97%	22%	22%	10%
C(3')	74%	151%	178%	1140%	363%	479%	49%	C(3')	34%	59%	268%	343%	393%	508%	39%
C(4')	168%	1251%	1212%	39%	775%	649%	53%	C(4')	201%	182%	70%	1092%	641%	479%	57%
C(10')	202%	202%	198%	198%	3336%	3336%	48%	C(10')	248%	248%	169%	169%	233%	233%	241%
C(9')	476%	476%	61734%	61734%	43%	43%	17%	C(9')	67%	67%	65%	65%	6%	6%	21%
O(1')	16256%	16256%	254%	254%	52%	52%	20%	O(1')	30%	30%	220%	220%	21%	21%	22%
C(5')	37%	55%	8%	8%	2406%	869%	11%	C(5')	11%	12%	34%	38%	184%	149%	63%
C(6')	15%	15%	7%	7%	193%	193%	16%	C(6')	25%	25%	58%	58%	59%	59%	25%
C(7')	21%	31%	12%	16%	955%	357%	19%	C(7')	15%	21%	51%	32%	109%	62%	14%
C(8')	124%	124%	13%	13%	52%	52%	25%	C(8')	36%	36%	14%	14%	74%	74%	7%
C(11')	83%	239%	59%	61%	38%	35%	26%	C(11')	146%	49%	182%	257%	27%	25%	53%
C(12')	379%	361%	230%	119%	41%	45%	9%	C(12')	7%	8%	12%	32%	30%	32%	7%
C(2'')	66%	66%	19%	19%	36%	36%	6%	C(2'')	21%	21%	4%	4%	28%	28%	8%
N(1'')	133%	133%	33%	33%	47%	47%	8%	N(1'')	44%	44%	12%	12%	51%	51%	7%

В изменении зарядов МРА, АРТ и NPA для C(2,2') наблюдается та же тенденция. Также значительный ПЗ наблюдается для атомов C(3'), C(4'), C(9'), C(10') и C(11'), что связано с формированием цепи сопряжения в молекуле. При этом возрастание значений NPA для атомов C(5'), C(6') и C(11') является отображением вклада нельюисовских взаимодействий, учитывая природу данного типа зарядов.

В процессе дальнейших переходов в ТТЦ и ТТТ формы заряд на атоме O(1') возрастает непрерывно в случае **(31a)**, а для соединения **(32a)** минимальное его значение (максимальное по модулю отрицательное) наблюдается в случае ТТЦ изомера (таблица 6). Положительный же заряд локализуется главным образом на атоме C(2''), причем акцепторные свойства N(1'') более ярко выражены в случае **(32a)**, что также является следствием высокой степени сопряжения в молекуле. Переход же из ТТЦ в ТТТ сопровождается ПЗ, сравнимым с таковым для первой стадии. Именно с затруднением при переходе в ТТТ–ТТЦ форму, вероятно, связано то, что в кристаллическом состоянии она обнаружена не была.

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

2.5.1. 8'-катионзамещенные соединения

Строение соединений было установлено с использованием методов элементного анализа, ИК и ЯМР спектроскопии с использованием двумерных корреляционных методов COSY ^1H - ^1H для точного соотнесения сигналов в протонных спектрах, а также HSQC ^1H - ^{13}C и HMBC ^1H - ^{13}C для соотнесения всех сигналов в спектрах ЯМР ^{13}C . Для некоторых соединений также были зарегистрированы спектры HMBC ^1H - ^{15}N и NOESY ^1H - ^1H . В случае производных, содержащих йодид-анион, также использовалась масс-спектрометрия высокого разрешения.

В ИК спектрах твердых образцов соединений (**59a-h**) присутствуют полосы поглощения *транс*-C–H и *транс*-C=C связей винильного фрагмента при 2956 – 2919 и 1660 – 1594 cm^{-1} соответственно. Метоксильные группы дают две серии полос поглощения – валентных колебаний C–H связей при 2854 – 2853 cm^{-1} и деформационных при 1299 – 1267 cm^{-1} . Полосы поглощения, отвечающие колебаниям связи C_{Ar}–N индолинового цикла наблюдаются при 1158 – 1195 cm^{-1} , а связи C=N⁺ в катионном индолиевом фрагменте – при 1534 – 1540 cm^{-1} . Полосы поглощения колебаний C_{спиро}–O связи наблюдаются в характерном диапазоне 927 – 960 cm^{-1} . В случае соединений (**59c-e, h**) в спектрах присутствуют полосы колебаний связи C–Hal, а для соединений, содержащих перхлорат-анион также характерные полосы колебаний связи Cl=O, как показано в таблице 8.

Таблица 8. Данные ИК спектроскопии соединений (**59a-h**)

Колебание	Номер соединения и соответствующее значение волнового числа, cm^{-1}							
	(59a)	(59b)	(59c)	(59d)	(59e)	(59f)	(59g)	(59h)
C–H <i>транс</i>	2953, 2924	2953, 2921	2950, 2921	2956, 2922	2956, 2919	2953, 2923	2953, 2925	2952, 2921
C _{Ar} –O–CH ₃	2854	2853	2853	2853	2853	2853	2854	2854
C=C <i>транс</i>	1624, 1594	1643, 1607	1611, 1602	1647, 1610	1651, 1604	1653, 1609	1644, 1605	1660, 1612
C _{Ar} =C _{Ar}	1479, 1463	1567, 1485, 1463, 1456	1577, 1483, 1462	1570, 1488, 1456	1567, 1486, 1462, 1455	1483, 1462	1485, 1462, 1456	1578, 1484, 1462
C=N ⁺	1536	1537	1538	1540	1539	1539	1538	1534
C _{Ar} –O–C	1288, 1269	1297, 1270	1299, 1276	1298, 1268	1299, 1285	1298, 1285	1297, 1269	1299, 1267
C _{Ar} –N	1187	1190, 1167	1186, 1159	1183	1183, 1163	1195, 1161	1190, 1167	1174, 1158
C _{спиро} –O	960	929	928	932	928	952	932	927
C–Hal	–	–	1133	745	567	–	–	1106

Cl=O (ClO ₄ ⁻)	—	—	—	—	—	1095	1100	1091
--	---	---	---	---	---	------	------	------

По данным спектроскопии ЯМР СПП (**59a-h**) в растворах в CDCl₃ 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 (рисунок 19). 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 Н-7' и Н-5' проявляются с характерными значениями ³J = 2.3 – 2.9 Гц при 7.54 – 7.96 и 6.88 – 7.32 м.д. соответственно. В случае соединений (**59c**) и (**59h**) для них также наблюдается ССВ на атомах фтора с константой 8.7 – 8.8 и 7.6 Гц соответственно (рисунок 20).

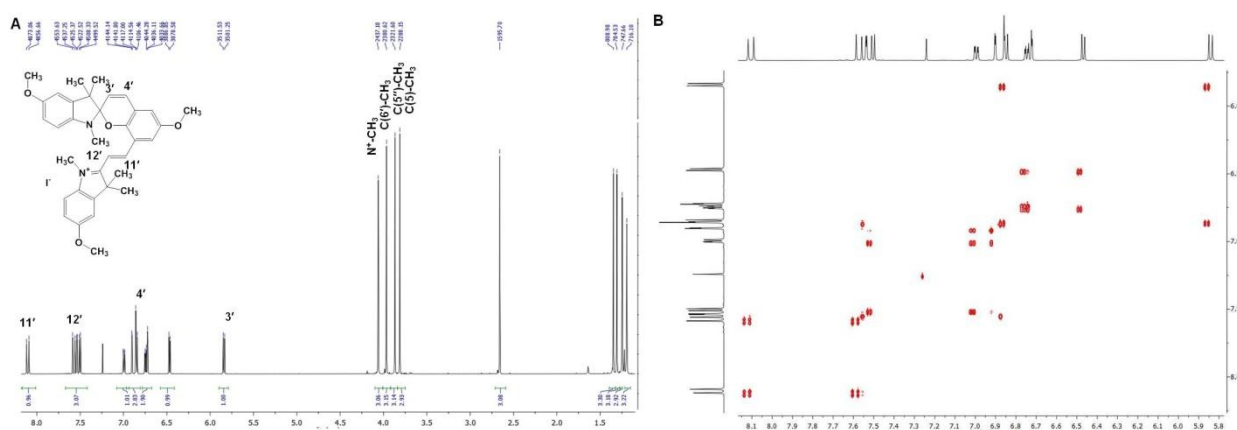


Рисунок 19. Общий вид спектра ЯМР ¹H (A) и область ароматических протонов в спектре COSY ¹H-¹H (B) соединения (**59a**) в CDCl₃.

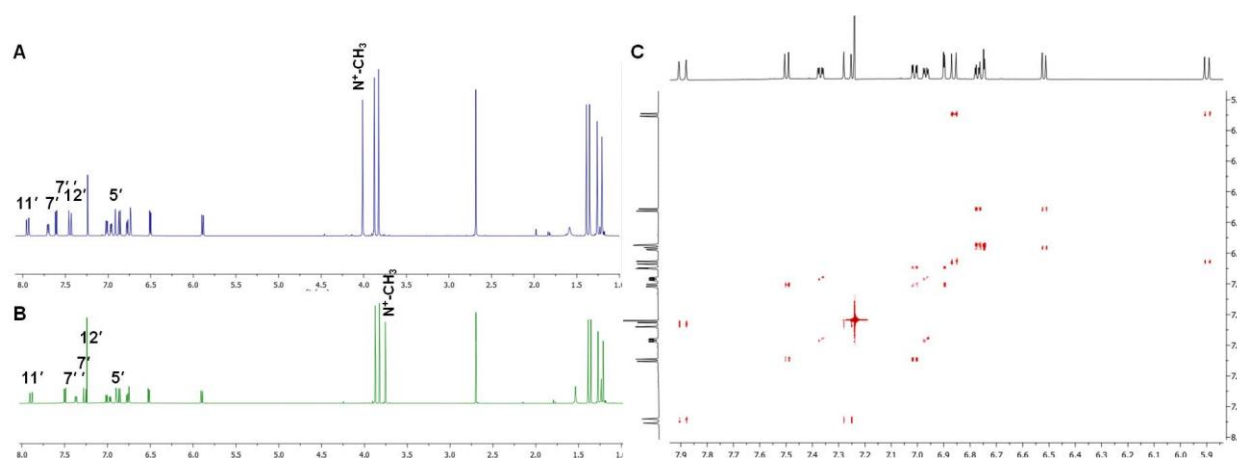


Рисунок 20. Общий вид спектров ЯМР ¹H соединений (**59c**) (A) и (**59h**) (B), а также область ароматических протонов в спектре COSY ¹H-¹H соединения (**59c**) в CDCl₃ (C).

Протоны метильных групп при атомах азота проявляются в виде трехпротонных синглетных сигналов при 2.66 – 2.70 м.д. для индолинового и при 4.06 – 3.72 м.д. для 3*H*-индолиевого цикла. Стоит отметить, что протоны Н-12', Н-7'', N⁺–CH₃ и Н-7' в случае йодидов смещены в слабое поле относительно соответствующих перхлоратов на 0.08 – 0.33 м.д. (рисунок 20А). 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 ¹³C значимые различия наблюдаются в основном только для атома углерода N-метильной группы катионного фрагмента – наибольшее слабопольное смещение для перхлората относительно йодида достигается в случае 6'-метоксипроизводных, а 6'-фторзамещенные СПП, напротив, демонстрируют смещение соответствующего сигнала перхлората в сильное поле. Лишь в случае соединений **(59b)** и **(59g)** 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 **(59g)** в растворе CDCl₃ неожиданно обнаружено около 10 мол.% МЦ формы (рисунок 21). Ввиду симметрии молекулы протоны Н-11'/Н-4' и Н-12'/Н-3' проявляются в виде двухпротонных дублетных сигналов с КССВ 16.5 Гц, свидетельствующей о *транс*-конфигурации винильных фрагментов. Протоны метильных групп при 3*H*-индолиевых атомах азота и метоксигрупп проявляются соответственно в виде синглетных шестипротонных сигналов при 4.25 м.д. и 3.91 м.д.

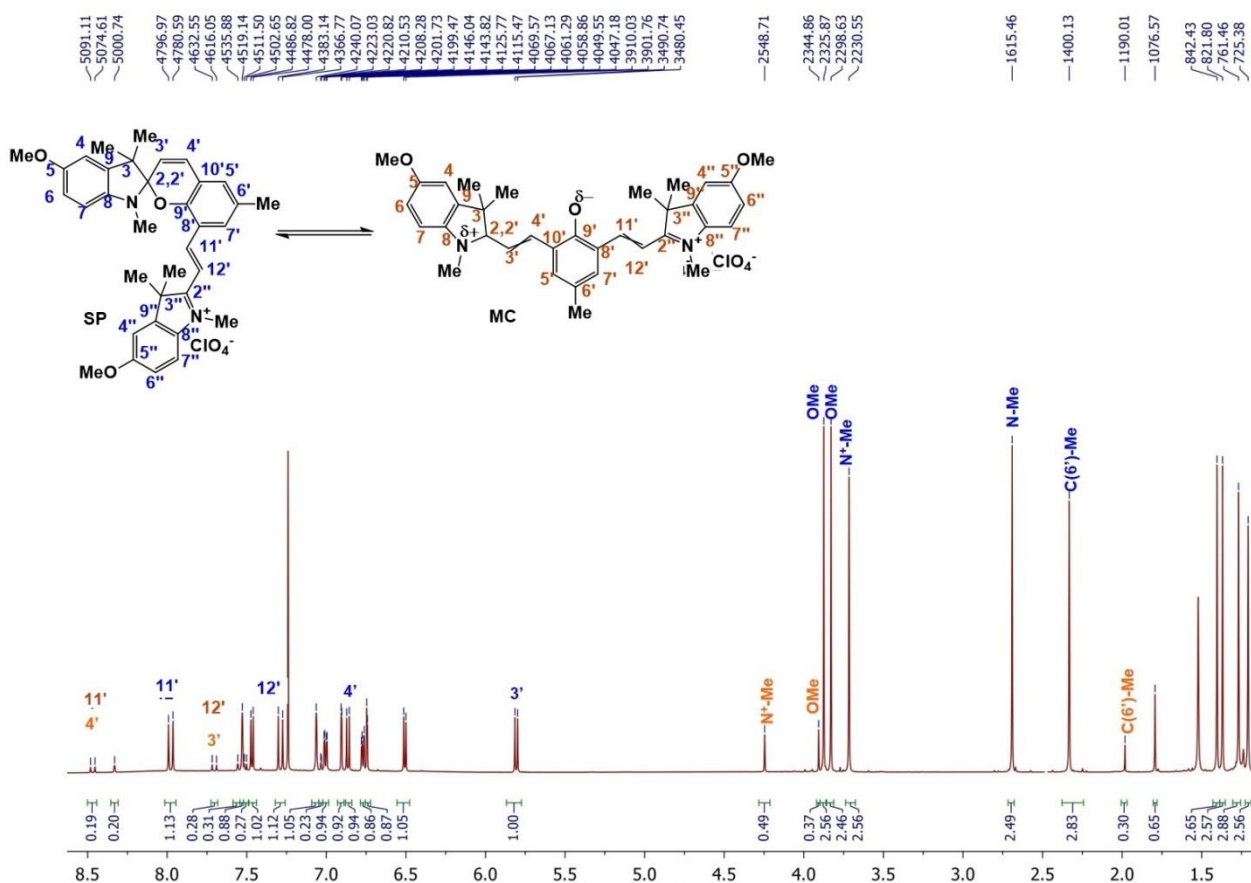


Рисунок 21. Общий вид спектра ЯМР ^1H соединения (59g) в CDCl_3 .

Метоксильные группы в индолиновом и катионном индолиевом циклах проявляются также в виде трехпротонных синглетных сигналов при 3.81 – 3.84 и 3.87 – 3.88 м.д. соответственно. Характеристики основных сигналов в спектрах ЯМР ^1H соединений представлены в таблице 9.

В наиболее слабopольной области спектров ЯМР ^{13}C во всех случаях находится сигнал атома C-2'', что обусловлено локализацией в данной области положительного заряда. При этом в ряду (59a) – (59c) – (59e) наблюдается постепенное смещение его в область сильного поля – химические сдвиги соответствующих сигналов составили 180.44, 180.05 и 179.93 м.д. Более выраженная обратная закономерность наблюдается для сигналов ядер C-8', C-9' и C-2,2' – в их случае смещение составляет 1.04, 4.01 и 1.22 м.д. соответственно (рисунок 22). Стоит также отметить, что в случае фторзамещенных производных (59c) и (59h) наблюдается ССВ с ядрами ^{19}F . Так, ядро C-6' проявляется в виде дублетного сигнала при 156.44 м.д. с КССВ 241.6 Гц, ядра C-5' и C-7' – при 118.72 и 116.30 м.д. с КССВ 24.0 и 24.6 Гц соответственно, а ядра C-8' и C-10' – при 120.95 и 121.17 м.д. с КССВ 8.0 Гц.

Таблица 9. Основные характеристики сигналов в спектрах ЯМР ^1H в CDCl_3 ; δ [м.д.] (мультиплетность, J [Гц]).

	(59a)	(59b)	(59c)	(59d)	(59e)	(59f)	(59g)	(59h)
H-11'	8.10 (д, $J = 16.4$)	8.01 (д, $J = 16.4$)	7.95 (д, $J = 16.5$)	7.87 (д, $J = 16.5$)	7.86 (д, $J = 16.5$)	8.07 (д, $J = 16.4$)	7.98 (д, $J = 16.4$)	7.90 (д, $J = 16.5$)
H-12'	7.57 (д, $J = 16.4$)	7.46 (д, $J = 16.4$)	7.45 (д, $J = 16.5$)	7.39 (д, $J = 16.5$)	7.38 (д, $J = 16.5$)	7.38 (д, $J = 16.4$)	7.29 (д, $J = 16.4$)	7.27 (д, $J = 16.4$)
H-7'	7.54 (д, $J = 2.9$)	7.86 (с)	7.70 (дд, $J = 8.8, 2.9$)	7.82 (д, $J = 2.5$)	7.96 (д, $J = 2.3$)	7.31 (д, $J = 2.9$)	7.53 (с)	7.37 (дд, $J = 8.7, 3.0$)
H-5'	6.88 – 6.83 (м, 2H)	7.05 (с)	6.97 (дд, $J = 7.6, 2.9$)	7.19 (д, $J = 2.5$)	7.32 (д, $J = 2.3$)	6.91 – 6.83 (м, 3H)	7.06 (с)	6.97 (дд, $J = 7.6, 3.0$)
H-3'	5.84 (д, $J = 10.3$)	5.79 (д, $J = 10.3$)	5.89 (д, $J = 10.3$)	5.88 (д, $J = 10.3$)	5.86 (д, $J = 10.3$)	5.86 (д, $J = 10.3$)	5.81 (д, $J = 10.3$)	5.90 (д, $J = 10.3$)
H-4'	6.87 – 6.82 (м, 2H)	6.86 (д, $J = 10.3$)	6.87 (д, $J = 10.3$)	6.86 (д, $J = 10.4$)	6.85 (д, $J = 10.3$)	6.91 – 6.83 (м, 3H)	6.86 (д, $J = 10.3$)	6.86 (д, $J = 10.3$)
H-7	6.47 (д, $J = 8.3$)	6.49 (д, $J = 8.3$)	6.51 (д, $J = 8.3$)	6.53 (д, $J = 8.3$)	6.52 (д, $J = 8.4$)	6.48 (д, $J = 8.9$)	6.51 (д, $J = 8.3$)	6.52 (д, $J = 8.3$)
H-6	6.75 (дд, $J = 8.3, 2.5$)	6.77 (дд, $J = 8.3, 2.4$)	6.78 (дд, $J = 8.3, 2.5$)	6.80 (дд, $J = 8.3, 2.5$)	6.79 (дд, $J = 8.3, 2.5$)	6.78 – 6.69 (м, 2H)	6.77 (дд, $J = 8.4, 2.3$)	6.77 (дд, $J = 8.3, 2.6$)
H-4	6.72 (д, $J = 2.5$)	6.73 (д, $J = 2.2$)	6.74 (д, $J = 2.5$)	6.74 (д, $J = 2.5$)	6.73 (д, $J = 2.5$)	6.78 – 6.69 (м, 2H)	6.74 (д, $J = 2.4$)	6.75 (д, $J = 2.6$)
H-7''	7.50 (д, $J = 8.8$)	7.56 (д, $J = 8.8$)	7.61 (д, $J = 8.8$)	7.63 (д, $J = 8.9$)	7.63 (д, $J = 8.8$)	7.42 (д, $J = 8.8$)	7.47 (д, $J = 8.8$)	7.50 (д, $J = 8.8$)
H-6''	6.99 (дд, $J = 8.8, 2.4$)	7.00 (дд, $J = 8.9, 2.3$)	7.02 (дд, $J = 8.8, 2.4$)	7.02 (дд, $J = 8.9, 2.4$)	7.01 (дд, $J = 8.8, 2.4$)	7.00 (дд, $J = 8.8, 2.4$)	7.01 (дд, $J = 8.8, 2.3$)	7.01 (дд, $J = 8.8, 2.5$)
H-4''	6.90 (д, $J = 2.3$)	6.92 (д, $J = 2.1$)	6.92 (д, $J = 2.4$)	6.92 (д, $J = 2.4$)	6.93 (д, $J = 2.4$)	6.91 – 6.83 (м, 3H)	6.90 (д, $J = 2.2$)	6.90 (д, $J = 2.4$)
$\text{N}^+ - \text{CH}_3$	4.06	3.94	4.01	3.91	3.90	3.92	3.72	3.76
$\text{N} - \text{CH}_3$	2.66	2.67	2.69	2.70	2.69	2.67	2.69	2.70
$\text{C}(5) - \text{CH}_3$	3.81	3.83	3.83	3.84	3.82	3.82	3.83	3.83
$\text{C}(5'') - \text{CH}_3$	3.87	3.87	3.88	3.88	3.87	3.87	3.87	3.88

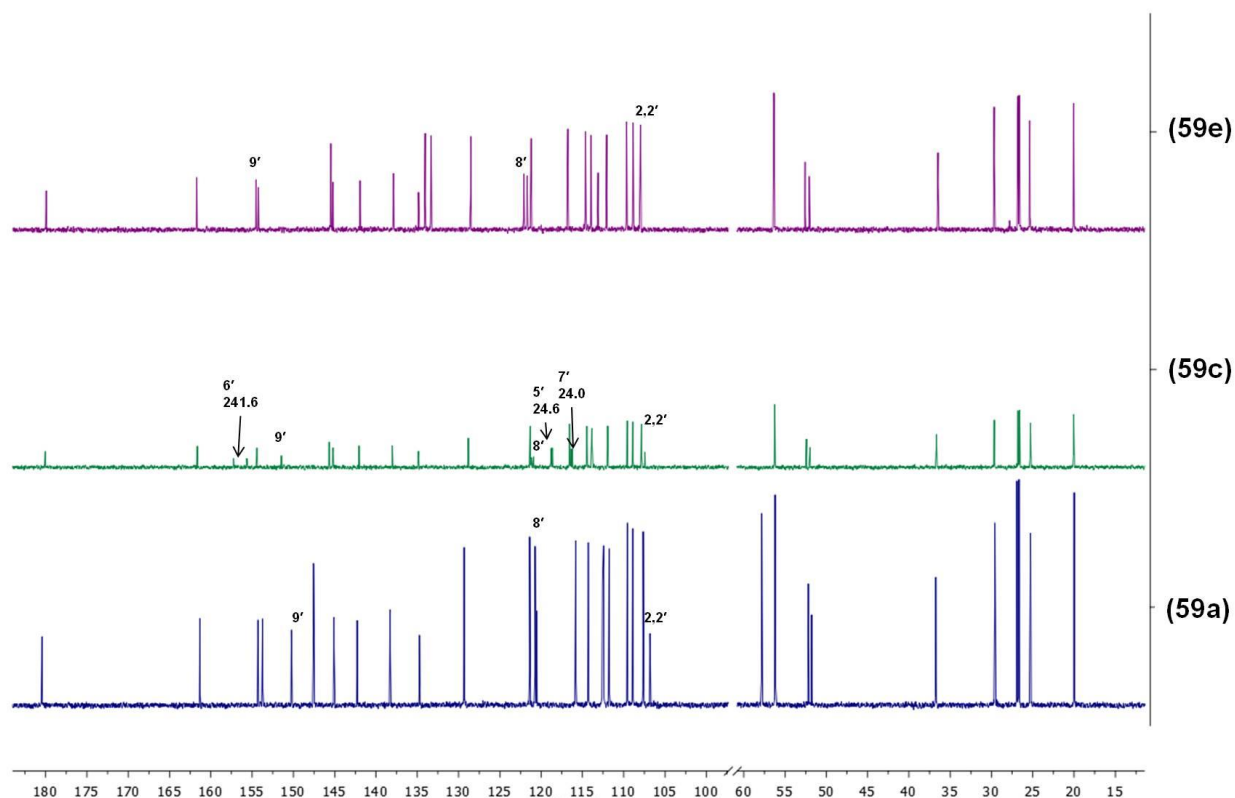
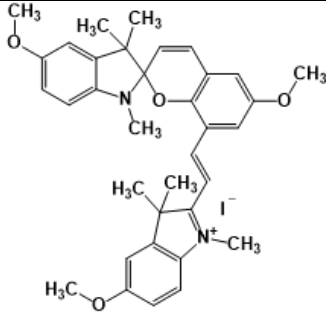
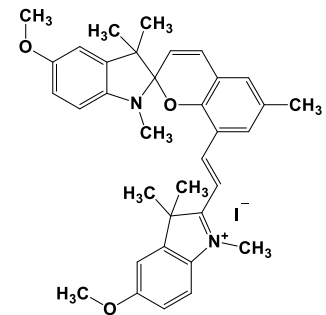
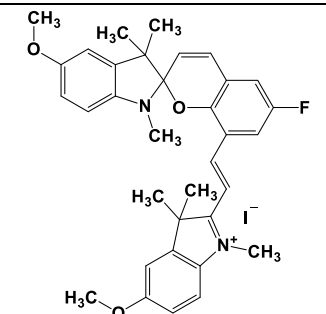
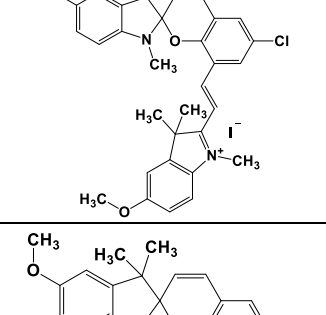
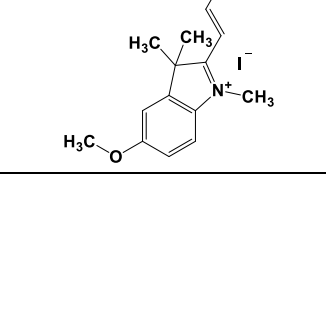
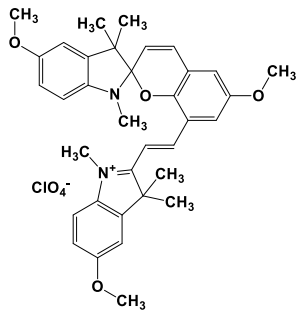
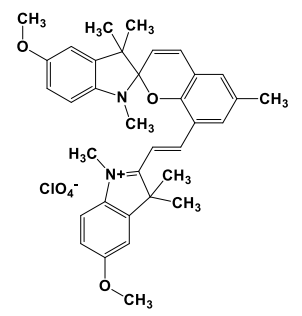
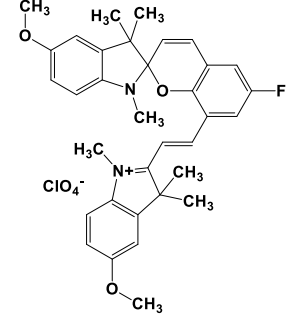


Рисунок 22. Общий вид спектров ЯМР ^{13}C соединений **(59a,c,e)** в CDCl_3 .

Спектрально-кинетические свойства полученных соединений **(59)** представлены в таблице 10. Все упомянутые соединения, кроме **(59a, f, g)**, при облучении их растворов в ацетонитриле УФ светом ($\lambda_{\text{обл}} = 365 \text{ нм}$) продемонстрировали позитивный фотохромизм. СПП **(59b)** проявлял аналогичные свойства при облучении и менее декструктивным видимым светом ($\lambda_{\text{обл}} = 436 \text{ нм}$), что делает его особо перспективным кандидатом для использования в биомедицинских приложениях. Наиболее длинноволновый максимум поглощения СП форм соединений находится в диапазоне 433 – 482 нм, причем в ряду **(59a) – (59b) – (59c)** наблюдается его гипсохромное смещение по мере увеличения акцепторного эффекта заместителя в положении 6'. В случае же перхлоратов **(59f-h)** наиболее гипсохромно смещенным максимумом (при 433 нм) характеризуется 6'-метилзамещенное производное. Соединения **(59a,f)** в условиях эксперимента оказались не фотохромны, вероятно, ввиду выраженного донорного мезомерного эффекта заместителя в положении 6'. В случае же метилзамещенных производных перхлорат также не продемонстрировал детектируемого изменения спектров поглощения, в отличие от аналогичного йодида (рисунок 23А).

Таблица 10. Спектрально-кинетические свойства соединений (59)

№	Соединение	Форма	Поглощение	Флуоресценция		$\tau_{\text{МЦ}}, \text{с}$
			$\lambda_{\text{макс}}, \text{нм}$ ($\varepsilon \cdot 10^{-4}, \text{М}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$)	$\lambda_{\text{макс}}, \text{нм}$	$\Phi_{\text{флу}}$	
(59a)		СП	246 (3.98); 277 ^{пл} (1.21); 315 (0.98); 413 (2.05); 482 (1.79)	—	—	—
		МЦ	—			
(59b)		СП	246 (3.98), 276 ^{пл} (1.32), 315 (0.92), 347 (0.85), 426 (2.42), 457 ^{пл} (2.31)	776	0.011	32.8
		МЦ	732			
(59c)		СП	246 (4.59), 314 (1.38), 454 (2.59)	NA	NA	141.2
		МЦ	741			
(59d)		СП	246, 275 ^{пл} , 318, 340 ^{пл} , 418 ^{пл} , 453	777	0.011	898.7
		МЦ	714			
(59e)		СП	206; 245; 275 ^{пл} ; 318; 341 ^{пл} ; 426 ^{пл} ; 450	771	0.011	1237.5
		МЦ	708			

(59f)		СП	245 (2.46); 268 ^{ПЛ} (1.39); 316 (0.94); 411 (1.95); 480 (1.72)	—	—	—
		МЦ	—			
(59g)		СП	247 (2.02); 269 ^{ПЛ} (1.42); 302 (0.83); 350 ^{ПЛ} (0.89); 433 (2.48)	—	—	—
		МЦ	—			
(59h)		СП	245 (2.36), 315 (1.07), 455 (2.15)	NA	NA	140.7
		МЦ	741			

* ПЛ — плечо;

** «—» — Форма и ее соответствующие характеристики не наблюдаются (в случае не фотохромных соединений);

*** NA — данные отсутствуют.

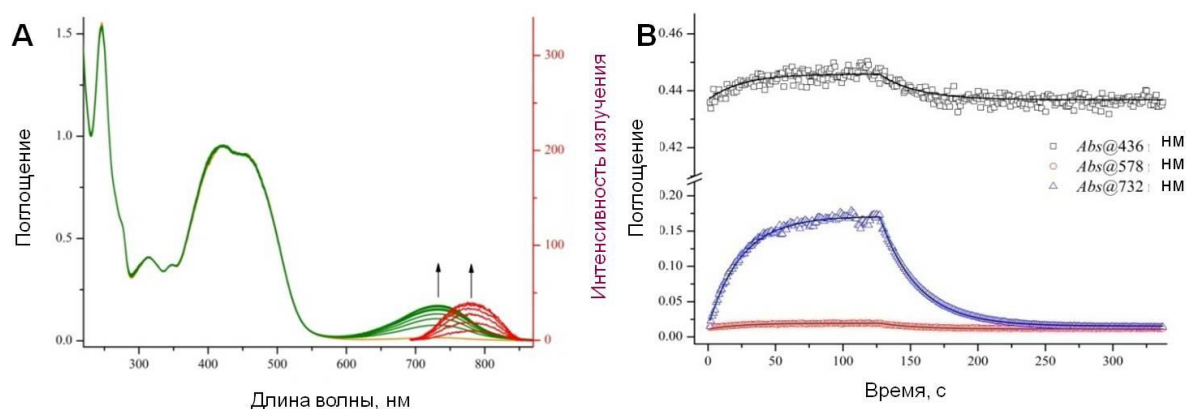


Рисунок 23. Изменение спектров поглощения и флуоресценции ($\lambda_{\text{возб}} = 680$ нм) (**59b**) при облучении видимым светом ($\lambda_{\text{обл}} = 436$ нм, $dt = 10$ с) в ацетонитриле ($C = 4 \cdot 10^{-5}$ М, $T = 293$ К) (А) и изменения оптической плотности раствора СПП (**59b**) в ацетонитриле при длинах волн наблюдения ($\lambda_{\text{набл}} = 732$ нм (синий); $\lambda_{\text{набл}} = 578$ нм (красный); $\lambda_{\text{набл}} = 436$ нм (черный)) при последовательном облучении видимым светом ($\lambda_{\text{обл}} = 436$ и 578 нм). $T = 293$ К (В). Точки – экспериментальные данные, сплошные линии – результаты расчетов.

Наибольшая стабильность фотоиндуцированного МЦ установлена для бромзамещенного СПП (**59e**) – время жизни его составило 1237.5 с. Далее оно уменьшается в ряду (**59d**) – (**59c**) – (**59b**), для последнего составив 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 (**59c**) и (**59h**) эти значения равны, а время жизни йодида на 0.4 с больше, чем перхлората, что можно считать незначительной разницей.. Исключение составляют, как уже было сказано ранее, только соединения (**59b**) и (**59g**), второе из которых не показало фотохромных свойств. Вероятно, это обусловлено отсутствием ярко выраженного донорного либо акцепторного эффекта метильной группы в положении 6', за счет чего большее влияние начинает оказывать распределение электронной плотности в катионном заместителе. При сравнении же с соединениями (**31a,c**) (см. таблицу 1) становится очевидно, что введение метоксильных групп в положения 5 и 5'' не оказывает влияния на положение максимумов поглощения, но приводит к увеличению времени жизни фотоиндуцированного МЦ изомера в несколько раз.

В случае соединения (**59b**) установлено, что реакция рециклизации может протекать как термически, так и при облучении видимым светом ($\lambda_{\text{обл}} = 578$ нм). Кинетические кривые соответствующих процессов показаны на рисунке 23В. Квантовые выходы «фотоокрашивания» ($\Phi_{\text{СП-МЦ}}$) и «фотообесцвечивания» ($\Phi_{\text{МЦ-СП}}$) составили $0.36 \cdot 10^{-2}$ и $0.56 \cdot 10^{-2}$ соответственно.

В случае МЦ изомеров соединений **(59b,d,e)** была зарегистрирована фотолюминисценция с максимумом излучения на 776, 777 и 771 нм соответственно и квантовыми выходами равными 0.011 вне зависимости от типа заместителя в положении 6'.

2.5.2. 6'-катионзамещенные соединения

В ИК спектрах твердых образцов соединений **(60a-h)** присутствуют полосы поглощения *транс*-C–H и *транс*-C=C связей винильного фрагмента при 2963 – 2911 и 1619 – 1604 см⁻¹ соответственно. Метоксильные группы дают две серии полос поглощения – валентных колебаний C–H связей при 2832 – 2853 см⁻¹ и деформационных при 1282 – 1210 см⁻¹. Полосы поглощения, отвечающие колебаниям связи C_{Ar}–N индолинового цикла наблюдаются при 1150 – 1199 см⁻¹, а связи C=N⁺ в катионном индолиевом фрагменте – при 1509 – 1537 см⁻¹. Полосы поглощения колебаний C_{спиро}–O связи наблюдаются в характерном диапазоне 918 – 965 см⁻¹. В случае соединений **(60g, h)** в спектрах присутствуют полосы колебаний связи Cl=O, как показано в таблице 11.

Таблица 11. Данные ИК спектроскопии соединений **(60a-c, f-h)**

Колебание	Номер соединения и соответствующее значение волнового числа, см ⁻¹					
	(60a)	(60b)	(60c)	(60f)	(60g)	(60h)
C–H <i>транс</i>	2953, 2925	2962, 2925	2922	2963, 2911	2926	2917
C _{Ar} –O–CH ₃	2853	2832	2853	–	2837	2848
C=C <i>транс</i>	1606	1604	1606	1619	1605	1605
C _{Ar} =C _{Ar}	1562, 1462	1558, 1509, 1455, 1433	1564, 1484, 1463	1561, 1488, 1441	1550, 1455	1566, 1456, 1432
C=N ⁺		1537	1531	1529	1512	1509
C _{Ar} –O–C	1279	1267, 1210	1282, 1240	–	1266, 1249	1270, 1215
C _{Ar} –N	1182, 1163	1178, 1154	1182, 1151	1199, 1150	1197, 1158	1181, 1158
C _{спиро} –O	953	935	938	918	937	965
Cl=O (ClO ₄ ⁻)	–	–	–	–	1074	1083

Соединения **(60a-h)**, содержащие катионный заместитель в положении 6', в растворах находятся в виде смесей СП и МЦ изомеров. Вклад МЦ формы при этом возрастает по мере увеличения отрицательного индуктивного эффекта атома, непосредственно связанного с C-8'. Так, в ряду **(60b)** – **(60a)** – **(60c)** вклад МЦ формы постепенно возрастает от 41 мол. % до 91 мол. %. Из-за наличия двойного набора сигналов спектры данных соединений имеют сложный вид (рисунок 24). В связи с этим полное соотнесение сигналов всех ядер является нетривиальной задачей. В случае же соединений **(60d)** и **(60e)** вклад МЦ формы пренебрежительно мал, что делает невозможным соотнесение ее сигналов. Кроме того данные соединения выделены только в виде неразделяемой смеси, как было указано ранее. В спектрах **(60a)** и **(60c)** помимо сигналов двух форм целевого соединения наблюдается наличие следовых количеств (около 5 мол.%) соответствующих формилсодержащих СПП. Вероятнее всего, это вызвано тем, что соединение частично разрушается в процессе очистки.

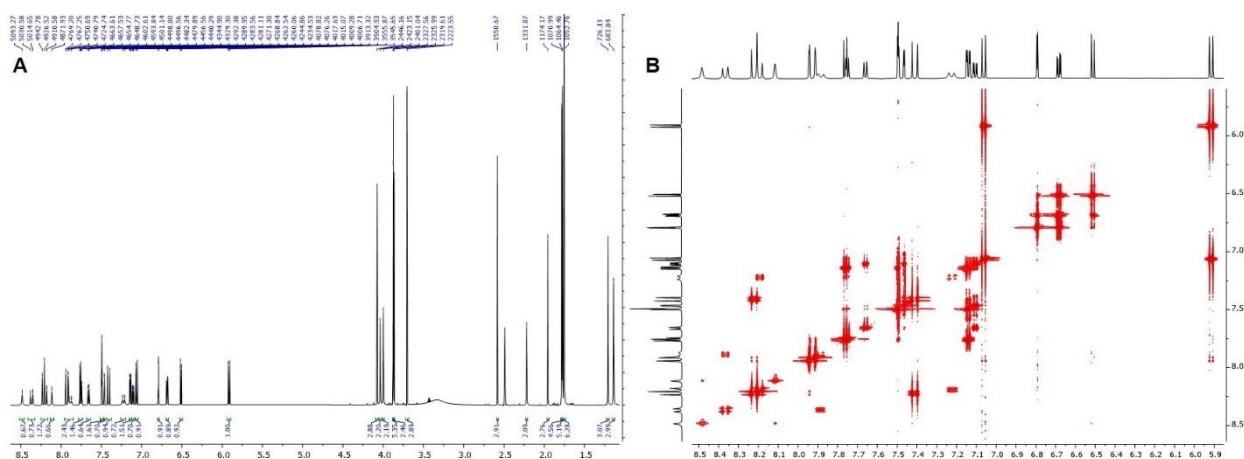


Рисунок 24. Общий вид спектра ЯМР ^1H (А) и область ароматических протонов в спектре COSY ^1H - ^1H (В) соединения (**60b**).

Для СП изомеров соединений (**60**), аналогично описанным выше 8'-катионзамещенным производным (**59**), 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. Протоны 7' и 5' проявляются в виде синглетных либо дублетных с низкими КССВ сигналов при 7.67 – 8.10 и 7.75 – 8.27 м.д. В спектре NOESY ^1H - ^1H для СП формы (**60b**) наблюдается корреляция между дублетным сигналом протона Н-12' и обоими сигналами Н-5' и Н-7', что указывает на наличие в растворе СП форм с разными конфигурациями катионного фрагмента – ТТЦ и ТТТ. В алифатической области спектров находятся синглетные трехпротонные сигналы метоксильных групп катионного фрагмента и гетареновой части (при 3.87 – 3.90 и 3.70 – 3.73 м.д.), метильных групп при катионном (4.02 – 4.11 м.д.) и нейтральном (2.58 – 2.67 м.д.) атомах азота. Протоны геминальных метильных групп индолиновой части проявляются в виде двух трехпротонных синглетных сигналов при 1.11 – 1.15 и 1.21 – 1.25 м.д. и одного шестипротонного синглетного сигнала при 1.74 – 1.79 м.д. для катионного фрагмента.

В случае МЦ форм в спектрах присутствуют две пары дублетных сигналов спиново-связанных 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 м.д. и 8.06 – 8.27 м.д., $^3J = 14.6 - 15.6$ Гц) соответственно. В спектре NOESY ^1H - ^1H соединения (**60b**) 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 уширенного синглетного сигнала на 8.15 – 8.48 м.д. Также характерным является наличие трехпротонных синглетных сигналов протонов N-CH₃ групп на 3.86 – 4.04 м.д., сигналов метоксильных групп в положениях 5 и 5'' при 3.84 – 3.92 м.д. Гем-метильные группы индолиевых фрагментов проявляются в виде двух синглетных шестипротонных или одного двенадцатипротонного сигнала при 1.73 – 1.78 м.д. Данные спектроскопии ЯМР обобщены в таблице 12.

Таблица 12. Характеристики основных сигналов в спектрах ЯМР в ДМСО- d_6 , в скобках указана мольная доля соответствующего изомера в равновесной смеси; δ [м.д.] (мультиплетность, J [Гц]).

Ядро	(60a) СП (33%)	(60a) МЦ (67%)	(60b) СП (59%)	(60b) МЦ (41%)	(60c) СП (9%)	(60c) МЦ (91%)	(60d) СП
H-3'	5.90 (д, $J = 10.2$)	6.86 (д, $J = 14.9$)	5.92 (д, $J = 10.3$)	7.23 (д, $J = 15.6$)	6.03 (д, $J = 10.4$)	6.97 (д, $J = 15.4$)	5.93 (д, $J = 10.9$)
H-4'	7.06 – 7.02 (в сост. м)	8.06 (д, $J = 15.2$)	7.06 (д, $J = 10.3$)	8.25 – 8.16 (в сост. м)	7.12 (м)	8.17 – 8.06 (в сост. м)	7.08 (д, $J = 10.7$)
H-11'	8.26 (в сост. т, $J = 15.3$)	8.26 (в сост. т, $J = 15.3$)	8.25 – 8.16 (в сост. м)	8.37 (д, $J = 15.9$)	8.24 (д, $J = 15.3$)	8.24 (д, $J = 15.3$)	8.33 (д, $J = 17.2$)
H-12'	7.43 (д, $J = 16.3$)	7.95 – 7.87 (в сост. м)	7.41 (д, $J = 16.3$)	7.88 (д, $J = 16.1$)	7.55 – 7.49 (м)	7.97 (д, $J = 12.9$)	7.50 – 7.48 (в сост. м)
H-5'	7.79 – 7.75 (в сост. м)	8.15 (с)	7.94 (д, $J = 1.9$)	8.48 (с)	7.93 (с)	8.24 (в сост. д)	7.98 (с)
H-7'	7.67 (д, $J = 1.6$)	7.22 (с)	7.91 (с)	8.12 (с)	8.10 (м)	8.17 – 8.06 (в сост. м)	8.02 (с)
H-4	6.78 (д, $J = 2.5$)	7.39 (д, $J = 2.4$)	6.79 (д, $J = 2.6$)	7.53 – 7.45 (в сост. м.)	6.83 (д, $J = 2.5$)	7.43 (д, $J = 2.4$)	6.81 (д, $J = 2.7$)
H-5	–	–	–	–	–	–	–
H-6	6.68 (дд, $J = 8.4, 2.5$)	7.06 – 7.02 (в сост. м.)	6.68 (дд, $J = 8.4, 2.6$)	7.11 (дд, $J = 8.8, 2.5$)	6.72 (дд, $J = 8.4, 2.5$)	7.08 (дд, $J = 8.7, 2.5$)	6.70 (дд, $J = 8.4, 2.5$)
H-7	6.50 (д, $J = 8.4$)	7.50 (дд, $J = 5.6, 3.1$)	6.51 (д, $J = 8.4$)	7.66 (д, $J = 8.8$)	6.56 (д, $J = 8.4$)	7.57 (д, $J = 8.7$)	6.53 (д, $J = 8.4$)
H-4''	7.50 (в сост. дд)	7.42 (д, $J = 2.4$)	7.53 – 7.45 (в сост. м.)	7.53 – 7.45 (в сост. м.)	7.55 – 7.49 (м)	7.47 (д, $J = 2.4$)	ND
H-5''	–	–	–	–	–	–	ND
H-6''	7.14 (дд, $J = 8.9, 2.4$)	7.08 (дд, $J = 8.7, 2.5$)	7.14 (дд, $J = 8.8, 2.4$)	7.14 (дд, $J = 8.8, 2.4$)	7.17 (дд, $J = 8.8, 2.4$)	7.12 (дд, $J = 8.8, 2.5$)	ND
H-7''	7.50 (в сост. дд)	7.62 (д, $J = 8.8$)	7.76 (в сост. дд)	7.76 (в сост. дд,)	7.80 (д, $J = 8.8$)	7.69 (д, $J = 8.8$)	ND

N-CH ₃ *	2.62	3.87	2.58	4.00	2.67	3.86	2.60
N ⁺ -CH ₃	4.09	3.88	4.08	4.04	4.11	3.88	4.02
C(5'')-OCH ₃	3.88	3.85	3.87	3.88	3.90	3.92	–
C(5)-OCH ₃	3.70	3.84	3.70	3.86	3.73	3.91	3.72
	(60e) СП	(60f) СП (91%)	(60f) МЦ (9%)	(60g) СП (33%)	(60g) МЦ (67%)	(60h) СП (50%)	(60h) МЦ (50%)
H-3'	5.94 (д, <i>J</i> = 10.3)	5.95 (д, <i>J</i> = 10.2)	6.96 (д, <i>J</i> = 14.6)	5.91 (д, <i>J</i> = 10.2)	7.92 (д, <i>J</i> = 15.7)	5.92 (д, <i>J</i> = 10.3)	7.31 (д, <i>J</i> = 15.3)
H-4'	7.09 (д, <i>J</i> = 10.4)	7.10 (д, <i>J</i> = 10.2)	8.15 (д, <i>J</i> = 15.2)	7.06 – 7.01 (в сост. м)	8.29 – 8.18 (в сост. м)	7.05 (д, <i>J</i> = 10.3)	8.27 – 8.10 (в сост. м)
H-11'	8.23 (д, <i>J</i> = 16.2)	8.32 (д, <i>J</i> = 16.2)	8.37 (д, <i>J</i> = 14.1)	8.29 – 8.18 (в сост. м)	8.02 (д, <i>J</i> = 15.0)	8.47 – 8.34 (в сост. м)	8.27 – 8.10 (в сост. м)
H-12'	7.43 (д, <i>J</i> = 16.3)	7.49 (д, <i>J</i> = 16.2)	ND	7.44 – 7.39 (в сост. м)	6.83 (д, <i>J</i> = 15.0)	7.40 (д, <i>J</i> = 16.3)	7.77 (в сост. т)
H-5'	7.96 (д, <i>J</i> = 1.9)	8.01 (д, <i>J</i> = 1.5)	ND	7.73 (д, <i>J</i> = 1.9)	8.02 (в сост. д, <i>J</i> = 15.0)	8.27 – 8.10 (в сост. м)	8.47 – 8.34 (в сост. м)
H-7'	7.93 (с)	7.97 (с)	ND	7.66 (д, <i>J</i> = 2.0)	7.20 (д, <i>J</i> = 2.2)	7.91 (с)	7.91 (с)
H-4	7.14 (в сост. м)	7.16 – 7.11 (в сост. м)	ND	6.78 (д, <i>J</i> = 2.5)	7.38 (д, <i>J</i> = 2.5)	6.80 (д, <i>J</i> = 2.5)	7.55 – 7.46 (в сост. м)
H-5	7.14 (в сост. м)	7.16 – 7.11 (в сост. м)	ND	–	–	–	–
H-6	6.82 (т, <i>J</i> = 7.3)	6.80 (т, <i>J</i> = 7.4)	ND	6.69 (дд, <i>J</i> = 8.3, 2.5)	7.06 – 7.01 (в сост. м)	6.69 (дд, <i>J</i> = 8.4, 2.6)	7.15 (в сост. ддт)
H-7	6.62 (д, <i>J</i> = 7.9)	6.61 (д, <i>J</i> = 7.9)	ND	6.50 (д, <i>J</i> = 8.3)	7.49 (д, <i>J</i> = 8.7)	6.52 (д, <i>J</i> = 8.3)	7.71 (д, <i>J</i> = 8.8)
H-4''	7.51 (д, <i>J</i> = 2.4)	7.84 (дд, <i>J</i> = 7.4, 2.4)	ND	7.49 (д, <i>J</i> = 2.5)	7.44 – 7.39 (в сост. м)	7.55 – 7.46 (в сост. м)	7.55 – 7.46 (в сост. м)
H-5''	–	7.64 – 7.53 (в сост. м)	ND	–	–	–	–
H-6''	7.14 (в сост. м.)	7.64 – 7.53 (в сост.м.)	ND	7.15 (дд, <i>J</i> = 8.8, 2.5)	7.08 (дд, <i>J</i> = 8.8, 2.5)	7.15 (в сост. ддт)	7.15 (в сост. ддт)
H-7''	7.77 (д, <i>J</i> = 8.8)	7.84 (дд, <i>J</i> =	ND	7.76 (д, <i>J</i> = 8.8)	7.61 (д, <i>J</i> = 8.7)	7.77 (в сост. т)	7.77 (в сост. т)

		7.4, 2.4)					
N-CH ₃ *	2.66	2.66	3.88	2.63	3.85	2.58	4.02
N ⁺ -CH ₃	4.09	4.11	3.93	4.08	3.86	4.06	4.04
C(5'')-OCH ₃	3.89	—	—	3.88	3.86	3.87	3.88
C(5)-OCH ₃	—	—	—	3.71	3.84	3.70	3.87

*В МЦ форме данный атом азота приобретает частичный положительный заряд;

**ND – Сложнодетектируемые сигналы.

В спектрах ЯМР ^{13}C 6'-катионзамещенных производных, аналогично 8'-катионзамещенным, в большинстве случаев сильнее всех в слабое поле сдвинуты сигналы ядер C-2''. Сигналы ядер атомов углерода катионного фрагмента и винил-3*H*-индолинового, образовавшегося в результате раскрытия пиранового цикла, проявляются попарно с очень близкими значениями химических сдвигов. Этот факт свидетельствует о практически равнозначном распределении электронной плотности по цепи сопряжения в молекуле. Об этом также позволяет судить и тот факт, что ядра обоих атомов азота МЦ формы (**60b**) в спектрах ЯМР ^{15}N проявляются в виде синглетного сигнала при 189.51 м.д., в то время, как ядро атома азота, входящего в незаряженный индолиновый цикл проявляется в виде низкоинтенсивного синглетного сигнала при 89.56 м.д.

Интересно то, что вне зависимости от доли МЦ формы в смеси во всех рассмотренных случаях невозможно полностью соотнести некоторые сигналы ядер ^{13}C в связи с отсутствием корреляций соответствующих сигналов в спектрах HSQC и HMBC. Эта закономерность сохранялась даже для соединения (**60c**), находящегося в растворе преимущественно в МЦ форме (рисунок 25). Вероятно, данный эффект обусловлен дефицитом электронов, которые могли бы обеспечивать ССВ между ядрами в соответствующих фрагментах молекулы, вызванным совместным –М эффектом двух винил-3*H*-индолиновых фрагментов и –I эффектом фенолятного атома кислорода, а также атома фтора в случае (**60c**). Соответственно, МЦ форма данных соединений может быть представлена как суперпозиция резонансных форм, изображенных на схеме 11. К тому же, достаточно часто сигналы некоторых атомов углерода МЦ форм (C-9', C-5') имеют очень низкую интенсивность, незначительно превышающую уровень фонового шума. В большинстве таких случаев, соответственно, их идентификация и соотнесение невозможны.

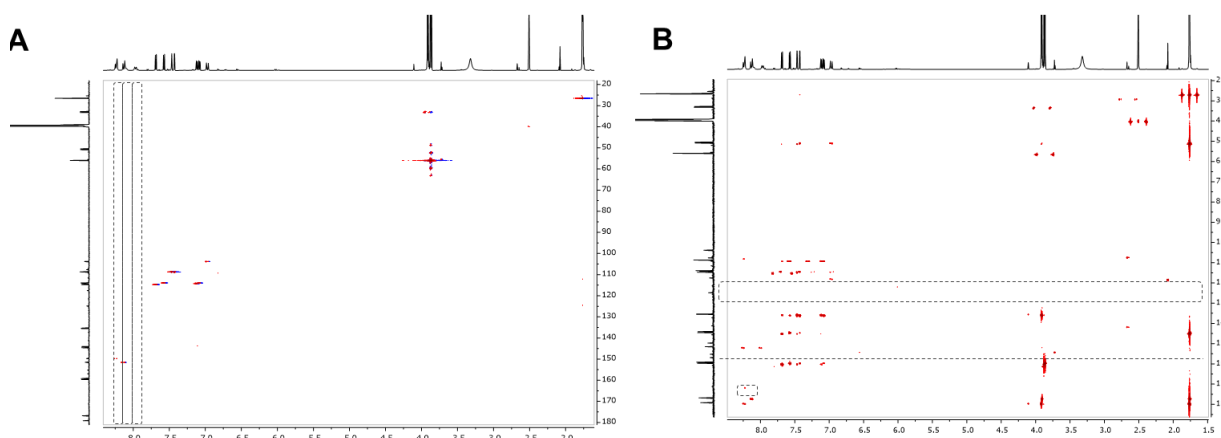


Рисунок 25. Общий вид спектра HSQC ^1H - ^{13}C (A) и HMBC ^1H - ^{13}C (B) соединения (**60c**).

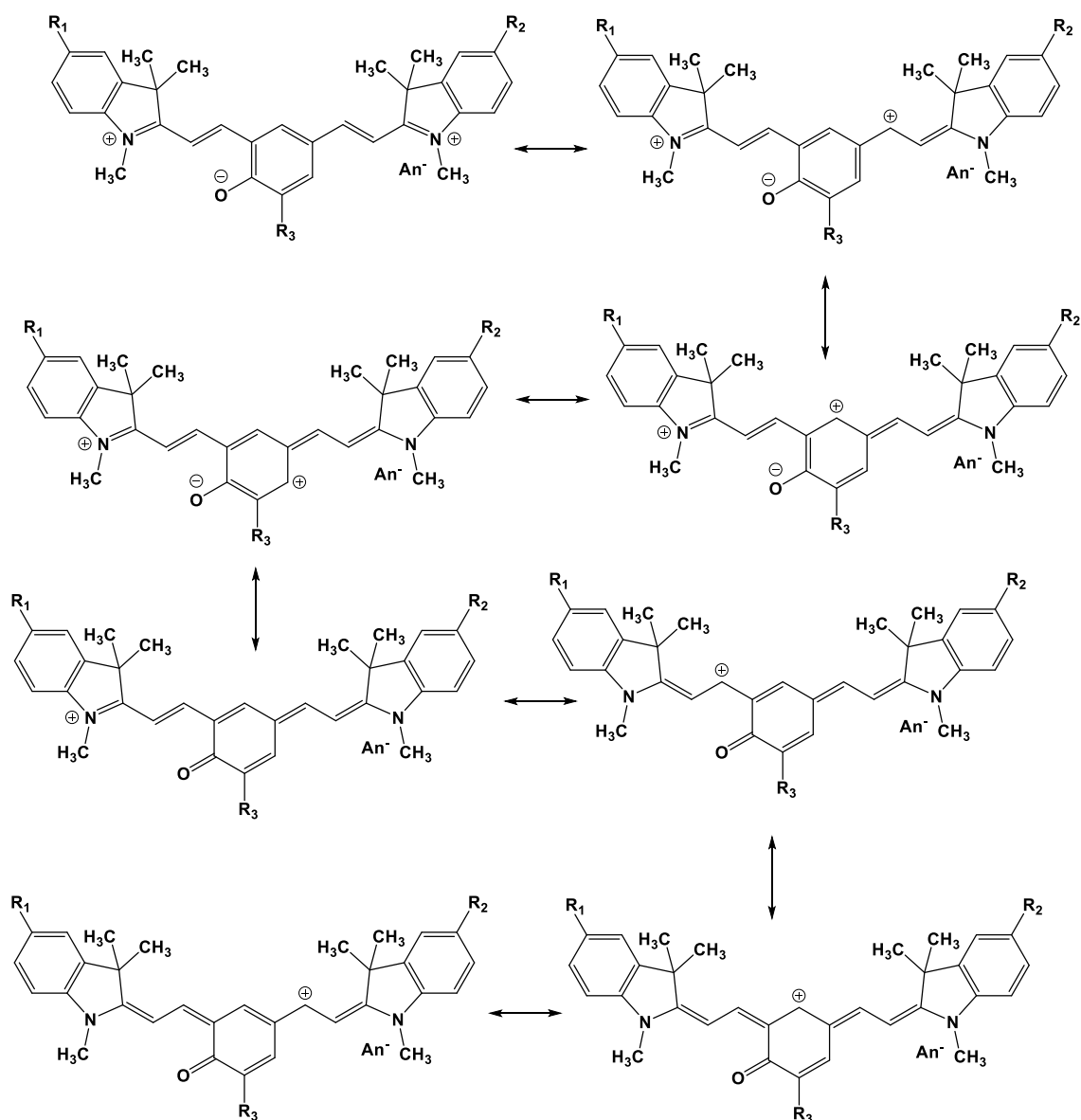
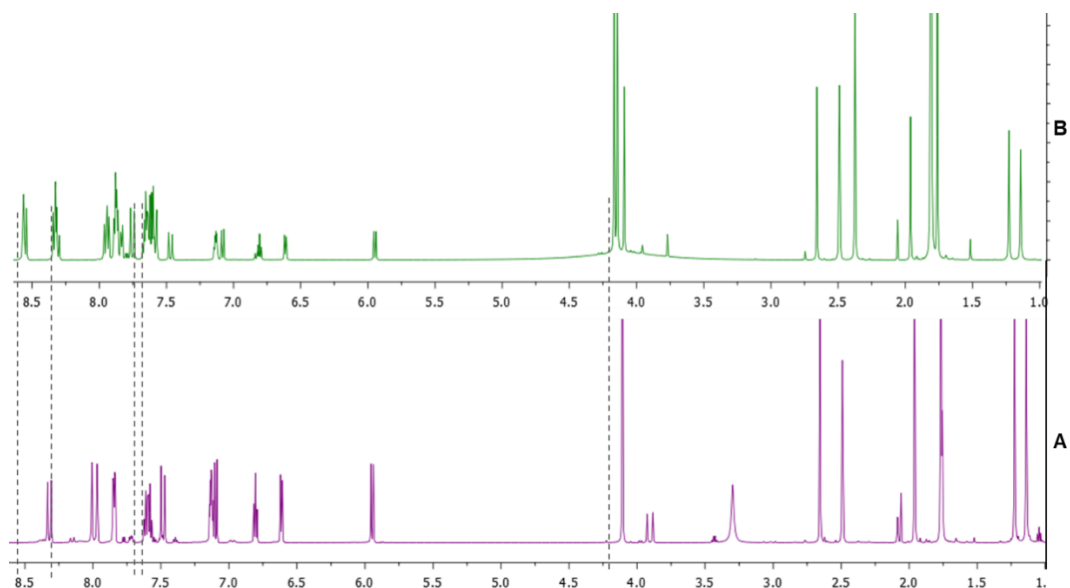


Схема 11. Возможные резонансные структуры МЦ форм 6'-катионзамещенных СПП.

При замене йодид-аниона на перхлорат в случае соединений **(60a)** и **(60g)** соотношение СП и МЦ форм остается неизменным, а для **(60b)** и **(60h)** различие составляет около 10%. При этом в подспектрах СП формы сигналы протонов Н-11' и Н-5' йодидов смешены относительно таковых 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' смешены в область слабого поля на 0.1 – 0.21 м.д. В случае соединений **(60f)** и **(32b)**, 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 (рисунок 26). Вместе с тем, для МЦ форм данных соединений сигналы N^+-CH_3 групп смешены в область сильного поля в случае йодида, что может

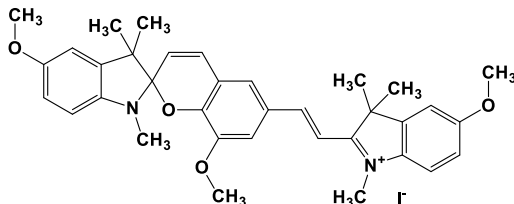


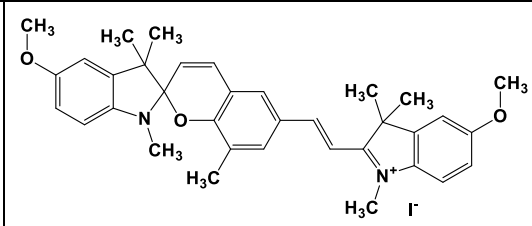
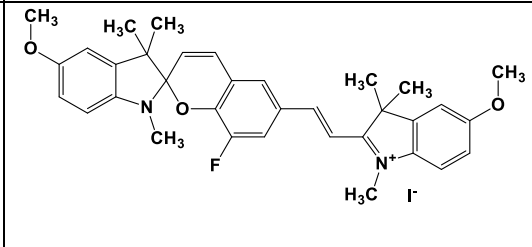
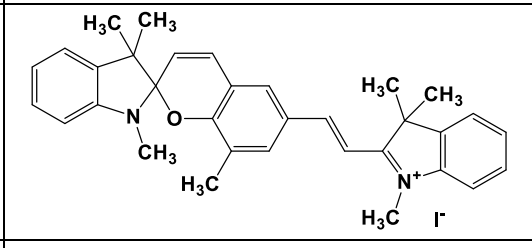
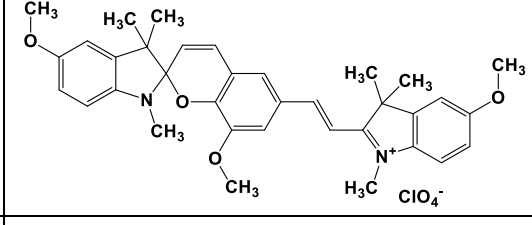
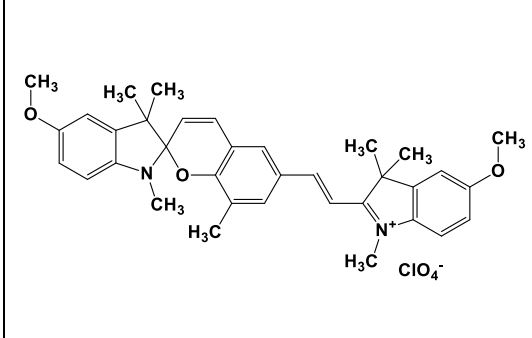
Влияние метоксильных групп в индолиновом и индолиевом цикле удобно проиллюстрировать на примере СПП (**60b**), (**60d-f**). Интересно, что из всех указанных соединений значительный вклад МЦ изомера (около 41 мол.%) наблюдается только в случае (**60a**), когда метоксигруппы присутствуют в обоих положениях 5 и 5". В случае СПП без метоксильных групп (**60f**) он составил менее 10 мол. %, а монометоксипроизводных (**60d**) и (**60e**) и вовсе следовые количества, вклад которых затруднительно оценить ввиду низкой концентрации и невозможности выделить данные соединения в индивидуальном виде. Ввиду этого возможным представляется сравнение лишь спектров СП форм соединений. Протоны Н-3' и Н-4' проявляются в виде дублетных сигналов при 5.92 – 5.95 и 7.06 – 7.10 м.д. соответственно с характерной для СП формы КССВ 10.2 – 10.9 Гц. Винильный фрагмент катионного заместителя имеет *транс*-конфигурацию, дублетные сигналы протонов Н-11' и Н-12' проявляются при 8.23 – 8.33 и 7.43 – 7.50 м.д. соответственно и характеризуются КССВ 16.2 – 17.2 Гц. Метильные группы при атомах азота катионных индолиевых циклов проявляются в виде трехпротонных синглетных сигналов при 4.02 и 4.09 м.д. в случае соединения (**60d**) и (**60e**) соответственно, а при третичных атомах азота индолинового цикла – при 2.60 и 2.66 м.д. Протоны метоксигруппы в соединении (**60e**) проявляются в виде трехпротонного синглетного сигнала при 3.72 м.д., а в соединении (**60d**) – при 3.89 м.д.

За счет –I эффекта кислорода метоксигруппы сигналы ядер связанных с ним атомов углерода смещаются в область слабого поля. Так, сигналы ядер C-5 проявляются при 154.13, 154.02 и 121.38 м.д. соответственно для **(60b)**, **(60d)** и **(60f)**, а сигналы ядер C-5'' – при 161.14, 161.07 и 128.82 м.д. соответственно для **(60b)**, **(60e)** и **(60f)**. Сигналы ядер C-5 для **(60e)** и C-5'' в случае **(60d)** соотнести не удалось в связи с отсутствием корреляций в спектрах НМВС. Сигнал соединенного с кислородом метоксильной группы атома C-5'' (161.07 м.д.) в случае соединения **(60d)** находится в более слабopольной области, чем сигнал C-9' (156.65 м.д.), а в случае ядер C-5 и C-9' соединения **(60e)** наоборот (154.05 и 156.77 м.д. соответственно), что обусловлено дефицитом электронов в катионном фрагменте **(60d)**. В целом же сигналы индолинового фрагмента для пар **(60b)**–**(60d)** и **(60e)**–**(60f)** проявляются в одной области спектра аналогично таковым винил-3*H*-индолиевого заместителя пар **(60b)**–**(60e)** и **(60d)**–**(60f)**.

Спектрально-кинетические свойства соединений представлены в таблице 13. Соединения **(60a-c)** в ацетонитриле также существуют в виде смеси СП и МЦ форм с вкладом последней равным 50, 20 и 83 мол. % соответственно (по данным спектроскопии ЯМР ^1H). Среди трех рассматриваемых соединений наиболее гипsoхромно смещен интенсивный максимум поглощения МЦ изомера **(60c)** – он находится на 642 нм. Для соединений **(60a)** и **(60b)** аналогичные максимумы наблюдаются при 676 и 666 нм соответственно. При облучении растворов соединений УФ светом ($\lambda_{\text{обл}} = 365$ нм) наблюдается снижение интенсивности вышеупомянутых максимумов, что свидетельствует о наличии у соединений негативного фотохромизма (рисунок 27).

Таблица 13. Спектрально-кинетические свойства соединений **(60a-c, f-h)** в ацетонитриле, $T = 293\text{K}$.

№	Структура	Форма	$\lambda_{\text{макс}}, \text{нм}$ ($\epsilon \cdot 10^{-4}, \text{M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$)	$\lambda_{\text{Фл}}, \text{нм}$	$\Phi_{\text{Фл}}$	$k_A \cdot 10^{-3}$
(60a)		СП	246, 272, 315, 398 ^{пл} , 453 ^{пл} , 473 ^{пл} , 502			5.977
		МЦ	676	754	0.006	

(60b)		СП	246 (3.93), 307 (1.22), 463 (4.93)			0.56
		МЦ	666 (7.08)	730	0.017	2.1
(60c)		СП	246, 283, 317, 387, 441 ^{пл} , 471 ^{пл} , 496			0.820
		МЦ	642	722	0.045	
(60f)		СП	247, 296, 455			7.917
		МЦ	656	724	0.017	
(60g)		СП	229 ^{пл} , 247 ^{пл} , 273, 394 ^{пл} , 450 ^{пл} , 474, 503			0.006
		МЦ	678	766	3.4	
(60h)		СП	224 ^{пл} (1.91), 223 ^{пл} (1.82), 248 (1.65), 264 ^{пл} (1.45), 313 (0.93), 461 (4.50)			2.637
		МЦ	665	726	0.018	

^{пл} – Плечо

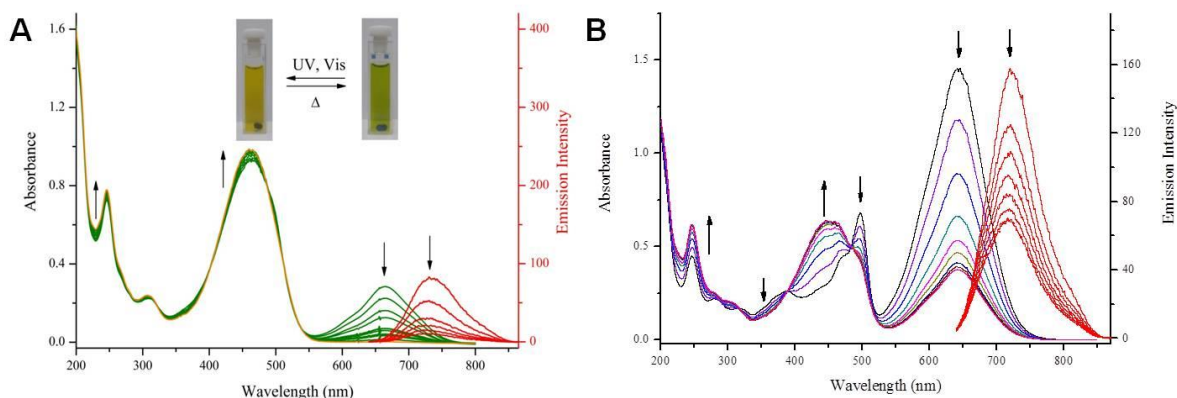


Рисунок 27. Изменения в спектрах поглощения и спектрах флуоресценции ($\lambda_{\text{возб}} = 630 \text{ nm}$) при облучении УФ светом ($\lambda_{\text{обл}} = 365 \text{ nm}$, $\Delta t = 4 \text{ s}$, $C = 2 \cdot 10^{-5} \text{ M}$) раствора соединения (**60b**) (A); и при облучении видимым светом ($\lambda_{\text{обл}} = 578 \text{ nm}$, $\Delta t = 40 \text{ s}$, $C = 1.71 \cdot 10^{-5} \text{ M}$) раствора СПП (**60c**) (B) в ацетонитриле, $T = 293 \text{ K}$.

Константа скорости темновой реакции понижается на $\sim 65\%$ при переходе от (**60a**) к (**60b**) и на $\sim 61\%$ при переходе от (**60b**) к (**60c**). Это дает возможность предположить, что на время жизни фотоиндуцированного СП в основном влияет электронный эффект заместителя в положении 8'. При этом не содержащий метоксигрупп в индолиновых циклах СПП (**60f**) характеризуется намного более высокой константой скорости раскрытия спироцикла, чем его метоксизамещенный аналог (**60b**). Помимо этого стоит отметить, что введение донорных метоксигрупп в концевые положения цепи сопряжения в случаях пар соединений (**60b**)/(**60f**), (**60g**)/(**32a**) и (**60h**)/(**32b**) приводит к батохромному смещению максимумов поглощения СП и МЦ форм примерно на 10 нм..

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-инициируемую циклизацию и более чем в три раза замедляет термическую релаксацию системы (кинетические данные представлены в таблице 14). Также стоит отметить, что квантовый выход реакции «фотообесцвечивания» перхлората (**60h**) на 44% выше такового для йодида (**60b**).

Таблица 14. Кинетические свойства различных изомерных форм соединений **(60b)** и **(60h)** в растворах в ацетонитриле при 293К.

№	$k_{\Delta, \text{СП-МЦ}}, \text{с}^{-1} (\tau, \text{с})$	$k_{\Delta, \text{МЦ-СП}}, \text{с}^{-1} (\tau, \text{с})$	$K_{\text{равн}}$	$\tau_{\text{МЦ-СП}} 10^{-3}$
(60h)	$1.44 \cdot 10^{-4}$ (6944.4)	$2.49 \cdot 10^{-3}$ (401.6)	0.058	2.16
(60b)	$5.90 \cdot 10^{-4}$ (1694.9)	$3.05 \cdot 10^{-3}$ (327.9)	0.193	1.50

Таким образом, положение катионного винил-3*H*-индолиевого фрагмента определяет относительную стабильность МЦ формы в растворах без облучения. В то время как 8'-катионзамещенные производные существуют в основном в СП форме, для всех 6'-катионзамещенных СПП характерно образование равновесных смесей СП и МЦ форм. Их соотношение определяется природой заместителя в положении 8', а для 5,5''-незамещенных соединений – еще и природой аниона. В последнем случае наличие перхлорат-аниона в структуре приводит к выраженной стабилизации МЦ формы. Вместе с тем, в случае соединения **(60h)** значительно уменьшается константа скорости термической реакции раскрытия спироцикла и увеличивается квантовый выход процесса УФ-инициируемой циклизации, хотя природа аниона практически не оказывает влияния на положения максимумов поглощения СП и МЦ форм соединений. Склонность же соединения **(60b)** проявлять лишь отрицательный фотохромизм, в отличие от **(59b)** может быть связана с разницей квантовых выходов процессов «фотоокрашивания» и «фотообесцвечивания». В то время как для СПП **(59b)** $\Phi_{\text{СП-МЦ}}$ и $\Phi_{\text{МЦ-СП}}$ составляют $0.56 \cdot 10^{-2}$ и $0.36 \cdot 10^{-2}$ соответственно, в случае соединения **(60b)** они равны $<1 \cdot 10^{-11}$ и 0.52 соответственно.

2.5.3. Особенности кристаллизации катионных спиропиранов

Различная стабильность соединений, содержащих катионный винил-3*H*-индолиевый заместитель в положениях 8' и 6' также приводит к тому, что данные соединения кристаллизуются в различных формах. Так, из этанольных растворов соединений **(59b)** и **(60b)** были получены их кристаллы, что позволило провести исследования методом РСА. Было выявлено, что соединение **(59b)** в кристаллах находится в циклической (рисунок 28), а **(60b)** – полностью в мероцианиновой форме с йодид-анионом в качестве противоиона (рисунок 29). В структуре соединения **(59b)** йодид-анион разупорядочен по положениям. В случае соединения **(60b)** наблюдается разупорядоченность атомов O(1'), H(5') и H(7') по двум положениям в соотношении 0.833:0.167.

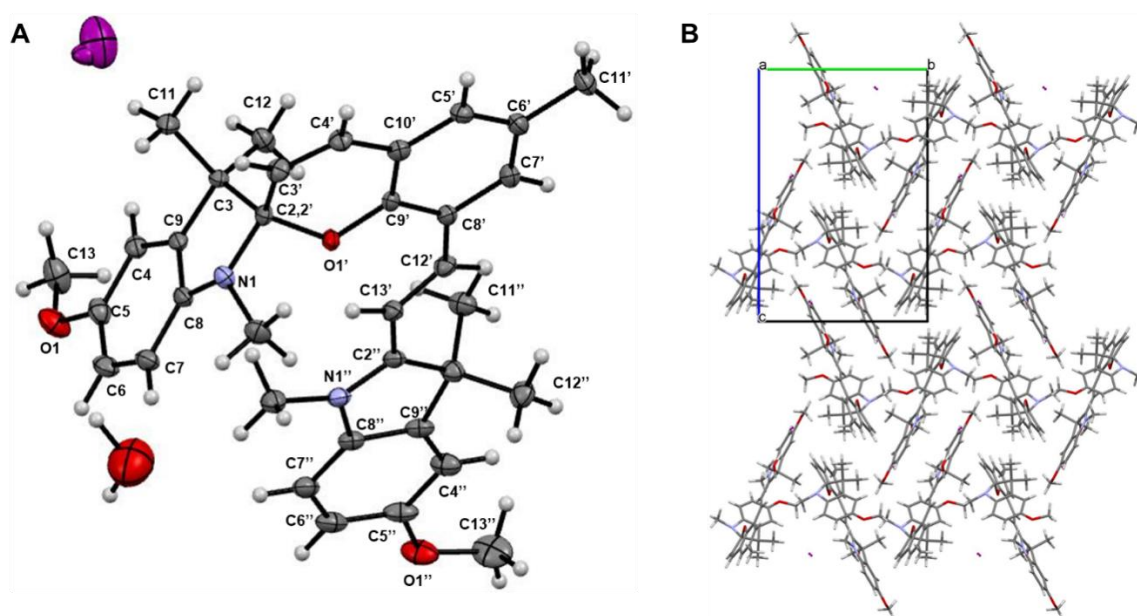


Рисунок 28. Структура соединения **(59b)** (А) и упаковка молекул в кристалле, вид вдоль оси *a* (В).

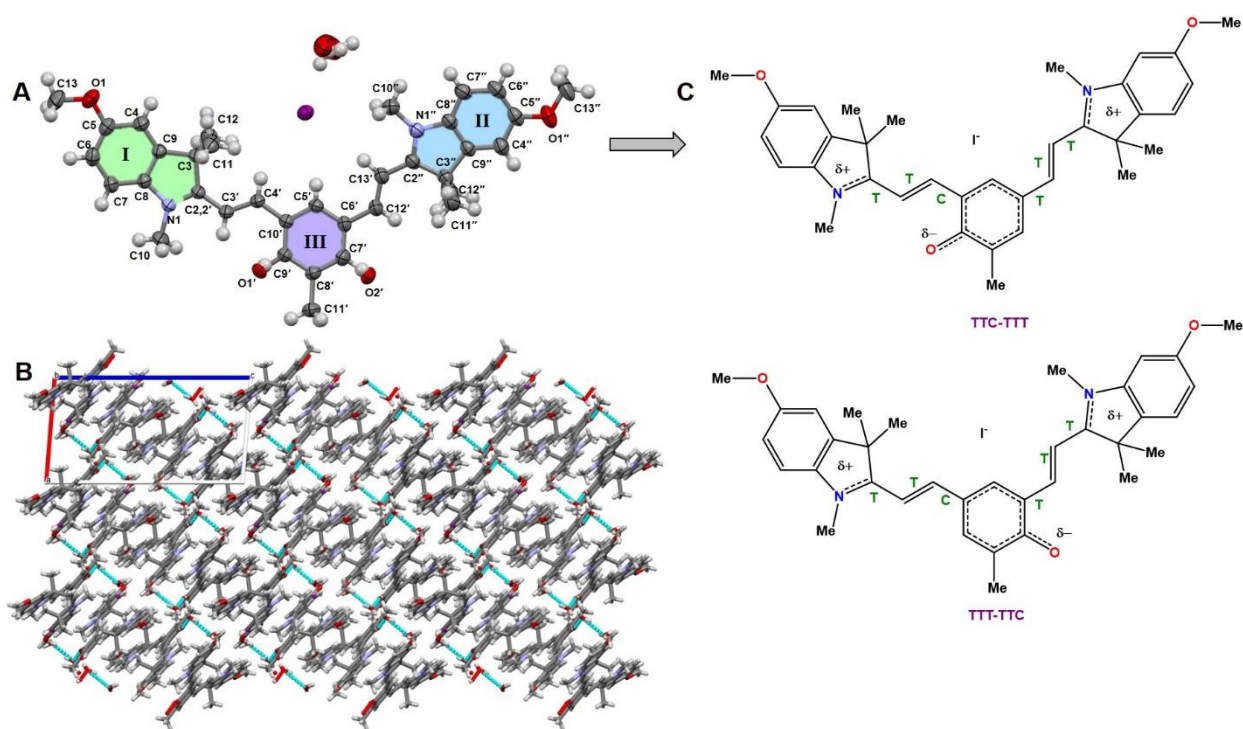


Рисунок 29. Структура соединения **(60b)** (А); упаковка молекул, вид вдоль оси *b* (В);
Изомерные формы, обнаруженные в кристалле (С).

В случае соединения **(59b)** угол между среднеквадратичными плоскостями спиро-сочлененных индолинового и бензпиранового фрагментов составляет 81.98° . Углы между средними плоскостями аннелированных циклов: 6.41° между бензольным и $2H$ -пирановым циклами в $2H$ -хроеновой части, и 3.71° между бензольным кольцом и 2,3-дигидропиррольным фрагментом индолинового гетероцикла, что свидетельствует о непланарности 2,3-дигидропиррольного и $2H$ -пиранового фрагментов 2,3-дигидропиррольный цикл находится в конформации конверт, отклонение атома C(2,2') от среднеквадратичной плоскости остальных атомов цикла составляет $0.394 \text{ \AA}$. Атом N(1) находится в пирамидальной конфигурации (сумма валентных углов центрированных на атоме N(1) – 346.90°). $2H$ -пирановый цикл имеет конформацию полукресла с отклонением C(2,2') атома от среднеквадратичной плоскости остальных атомов цикла на $0.198 \text{ \AA}$ и атома O(1') на $0.166 \text{ \AA}$. Катионный индолиевый фрагмент планарен. Атомы кислорода O(1) и O(1'') отклоняются от среднеквадратичных плоскостей циклов C(8)÷C(7) и C(8'')÷C(7'') на 0.052 и $0.040 \text{ \AA}$ соответственно.

Также имеет место сопряжение между $2H$ -хроеновым и катионным индолиевым гетероциклическими фрагментами (торсионные углы N(1'')–C(2'')–C(13')–C(12'), C(2'')–C(13')–C(12')–C(8') и C(13')–C(12')–C(8')–C(9') равны соответственно -175.40 , 178.44 и -3.36°). Таким образом, катионный фрагмент имеет конфигурацию ТТЦ, которая

стабилизирована внутримолекулярной водородной связью C(13')–H(13')...O(1') (длина 2.169 Å, угол 126.46°). Атом азота катионного фрагмента вовлечен в цепь сопряжения, из-за чего повышается кратность связи N(1'')–C(2'') (длины связей C(8)–N(1), N(1)–C(2), C(8'')–N(1'') и N(1'')–C(2'') соответственно равны 1.397, 1.441, 1.413 и 1.313 Å). Атомы кислорода метоксильных групп также донируют электронную плотность в бензольные ядра, за счет чего повышается кратность соответствующих связей (длины связей C(13)–O(1), O(1)–C(5), C(13'')–O(1'') и O(1'')–C(5'') соответственно равны 1.395, 1.381, 1.421 и 1.373 Å). При этом в случае катионного заместителя данный эффект выражен более ярко. Значения длин связей, валентных и торсионных углов приведены в таблице 15.

Таблица 15. Длины связей (*l*, Å), углы (град.) и торсионные углы (град.) в кристаллах соединений (59b) и (60b).

Длина связи, <i>l</i> , Å			
Соединение (59b)		Соединение (60b)	
C(13'')–O(1'')	1.422(5)	C(13'')–O(1'')	1.414(6)
O(1'')–C(5'')	1.373(3)	O(1'')–C(5'')	1.364(4)
C(8'')–N(1'')	1.412(3)	C(8'')–N(1'')	1.418(3)
N(1'')–C(2'')	1.311(4)	N(1'')–C(2'')	1.334(4)
C(2'')–C(13')	1.434(4)	C(2'')–C(13')	1.417(4)
C(13')–C(12')	1.346(4)	C(13')–C(12')	1.365(4)
C(12')–C(8')	1.446(4)	C(12')–C(6')	1.455(3)
C(6')–C(7')	1.386(4)	C(6')–C(7')	1.390(3)
C(7')–C(8')	1.408(4)	C(7')–C(8')	1.390(2)
C(8')–C(9')	1.412(3)	C(8')–C(9')	1.390(2)
C(9')–C(10')	1.406(4)	C(9')–C(10')	1.390(2)
C(10')–C(5')	1.393(4)	C(10')–C(5')	1.390(2)
C(5')–C(6')	1.391(4)	C(5')–C(6')	1.390(2)
C(10')–C(4')	1.449(3)	C(10')–C(4')	1.455(3)
C(4')–C(3')	1.328(4)	C(4')–C(3')	1.367(3)
C(3')–C(2,2')	1.502(4)	C(3')–C(2,2')	1.410(4)
C(2,2')–N(1)	1.441(4)	C(2,2')–N(1)	1.332(3)
N(1)–C(8)	1.402(4)	N(1)–C(8)	1.413(3)
C(5)–O(1)	1.385(4)	C(5)–O(1)	1.365(4)
O(1)–C(13)	1.397(4)	O(1)–C(13)	1.431(4)
C(10)–N(1)	1.454(4)	C(10)–N(1)	1.460(5)
C(10'')–N(1'')	1.470(4)	C(10'')–N(1'')	1.461(4)
C(9')–O(1')	1.359(4)	C(9')–O(1')	1.24(1)
C(2,2')–O(1')	1.478(3)	C(2,2')–O(1')	–
		C(7')–O(2')	1.312(4)
Валентные и торсионные углы, град.			
Соединение (59b)		Соединение (60b)	
C(8'')–N(1'')–C(2'')	111.6(2)	C(8'')–N(1'')–C(2'')	111.3(2)

C(8'')–N(1'')–C(10'')	122.7(2)	C(8'')–N(1'')–C(10'')	122.1(2)
C(10'')–N(1'')–C(2'')	125.5(2)	C(10'')–N(1'')–C(2'')	126.6(2)
C(10)–N(1)–C(2,2')	119.3(2)	C(10)–N(1)–C(2,2')	126.4(2)
C(8)–N(1)–C(10)	119.8(2)	C(8)–N(1)–C(10)	121.8(2)
C(8)–N(1)–C(2,2')	108.1(2)	C(8)–N(1)–C(2,2')	111.9(2)
C(13'')–O(1'')–C(5'')–C(6'')	-171.7(3)	C(13'')–O(1'')–C(5'')–C(6'')	-0.5(5)
C(13)–O(1)–C(5)–C(6)	-167.5(3)	C(13)–O(1)–C(5)–C(6)	4.0(5)
N(1'')–C(2'')–C(13')–C(12')	-175.5(3)	N(1'')–C(2'')–C(13')–C(12')	-175.0(3)
C(2'')–C(13')–C(12')–C(8')	178.4(2)	C(2'')–C(13')–C(12')–C(6')	176.2(3)
C(13')–C(12')–C(8')–C(9')	-3.2(4)	C(13')–C(12')–C(6')–C(7')	-168.5(3)
		C(12')–C(6')–C(7')–O(2')	-14.5(3)
		C(4')–C(10')–C(9')–O(1')	-2.4(8)
		N(1)–C(2,2')–C(3')–C(4')	178.1(2)
		C(2,2')–C(3')–C(4')–C(10')	175.8(2)
		C(3')–C(4')–C(10')–C(9')	-0.3(3)

В кристаллах соединения **(59b)** наблюдается укладка молекул в слои, связанные неспецифическими взаимодействиями и электростатическим притяжением между противоионами, о чем свидетельствует наличие соответствующих укороченных контактов, указанных в таблице 16. Также, в структуре присутствует водородная связь O–H...I (2.288 Å, угол O–H...I 158.90 °).

В случае соединения **(60b)** угол между среднеквадратичными плоскостями 2,3-дигидропиррольного и бензольного фрагментов I составляет 0.95°, а для соответствующих циклов II его значение равно 1.23° (рисунок 29). Для обоих фрагментов – индолинового и индолиевого – характерна делокализация электронной плотности в π -системах, что подтверждается увеличением кратности связей N(1)–C(2,2') – 1.332 Å, N(1'')–C(2'') – 1.334 Å, что приближает их к двойным согласно [137]. Таким образом, их разделение весьма условно, поскольку оба являются частично положительно заряженными. Торсионные углы N(1)–C(2,2')–C(3')–C(4'), C(2,2')–C(3')–C(4')–C(10') и C(3')–C(4')–C(10')–C(9') для винил-3*H*-индолиевого заместителя I равны 178.12 °, 175.76 ° и -0.32 ° соответственно. Данному фрагменту таким образом соответствует конформация ТТЦ по связям α , β и γ . В случае винил-3*H*-индолиевого заместителя II аналогичные углы N(1'')–C(2'')–C(11')–C(12'), C(2'')–C(11')–C(12')–C(6') и C(11')–C(12')–C(6')–C(7') соответственно равны -175.00, 175.19 и -168.48°. То есть ему соответствует конфигурация ТТТ. При этом сопряжение фрагмента II с π -системой цикла III выражено менее ярко, чем для цикла I (рисунок 29А). Таким образом, в кристаллах обнаружено сосуществование двух изомерных форм соединения **(60b)** – ТТЦ–ТТТ и ТТТ–ТТЦ (здесь первая конфигурация соответствует α , β и γ связям винил-3*H*-индолиевого фрагмента, образовавшегося в ходе раскрытия спироцикла, а вторая группа – конфигурации соответствующих связей

катионной части) (рисунок 29С). Для ранее известных катионных СПП предпочтительной конфигурацией катионного фрагмента была ТТЦ [68, 69, 73, 135], за исключением 5,5''-дихлорзамещенного перхлората [138]. Таким образом, насколько нам известно, это первый случай стабилизации двух МЦ форм в кристалле.

Таблица 16. Укороченные контакты в кристаллах соединений **(59b)** и **(60b)**.

№	Соединение (59b)		Соединение (60b)	
	Контакт	<i>l</i> , Å	Контакт	<i>l</i> , Å
1	I(1)...H(4')	3.159	I(001)...H(33A)	3.157
2	I(1)...H(22)	2.510	I(001)...H(1)	3.169
3	I(1)...I(2)	0.318	I(001)...H(29C)	3.033
4	H(7')...C(5)	2.803	I(001)...H(5A)	2.819
5	C(11')...C(11)	3.340	I(001)...H(5B)	2.763
6	C(11')...H(112)	2.789	H(30C)...O(3')	2.628
7	H(11F)...H(112)	2.354	H(33C)...C(7)	2.738
8	H(11C)...C(11')	2.889	O(2)...H(27A)	2.691
9	C(13)...C(9')	3.339	H(26)...H(26)	2.365
10	H(132)...C(9')	2.807	H(5)...H(4A)	2.188
11	C(7'')...H(3')	2.790	O(3')...O(4)	2.243
12	H(7)...O(7'')	2.578	H(29B)...O(5)	2.641
13	O(1)...H(21)	2.072	O(4)...O(5)	2.874
14	C(5)...H(21)	2.616	H(4B)...O(5)	2.076
15	C(6)...H(21)	2.731		
16	H(6)...H(21)	2.399		
17	C(13)...H(21)	2.875		
18	H(7'')...O(2)	2.626		
19	H(10A)...O(2)	2.406		
20	C(2'')...I(2)	3.676		
21	H(10C)...I(2)	3.116		
22	H(4')...I(2)	3.008		
23	O(2)...I(2)	3.333		
24	H(22)...I(2)	2.288		

Длины связей C(9')–O(1') и C(7')–O(2') равны соответственно 1.239 и 1.312 Å, следовательно, форма ТТЦ–ТТТ носит скорее хиноидный характер, а ТТТ–ТТЦ более близка к бетаиновой резонансной структуре. В структуре изомера ТТЦ–ТТТ присутствует дополнительно стабилизирующая ее внутримолекулярная водородная связь C(3')–H(3')...O(1') (длина 2.143 Å, угол 126.76°). Вместе с тем отклонению катионного фрагмента от плоскости молекулы в данном случае способствует отталкивание между атомами H(5')...H(13') (длина контакта 2.242 Å). В случае же ТТТ–ТТЦ формы наблюдается только наличие укороченного контакта H(3')...H(9') (длина контакта 2.162

Å). В метоксильных группах длины связей C(13)–O(1), O(1)–C(5), C(13'')–O(1'') и O(1'')–C(5'') соответственно равны 1.431, 1.365, 1.414 и 1.364 Å. В случае обеих форм также наблюдается стабилизация МЦ в кристалле, обусловленная водородными связями с молекулами воды (связь O(4)–H(4A)...O(1') – 1.894 Å, угол O(4)–H(4A)–O(1') 155.56°).

Кристаллы соединения **(60b)** имеют слоистую структуру, в которой молекулы в пределах слоя связаны межмолекулярными водородными связями с двумя молекулами воды, входящими в кристалл, неспецифическими взаимодействиями и ионными связями между молекулами СПП и йодид-анионами. Слои между собой связаны за счет электростатического притяжения между противоионами и неспецифических взаимодействий. Длины соответствующих укороченных контактов приведены в таблице 16.

В ходе рентгеноструктурного анализа образцов монокристаллов, полученных аналогичным образом из раствора 8'-катионпроизводного **(59g)** была неожиданно установлена структура соединения **(75)**, представляющего собой протонированную МЦ форму СПП **(72d)**. Структура соединения и упаковка молекул в кристалле представлены на рисунке 30. Несмотря на то, что в кристаллах обнаружено не целевое соединение, данный эксперимент все же позволяет утверждать, что замена йодид аниона на перхлорат в исходной соли 5-метокси-1,2,3,3-тетраметил-3*H*-индолия протекает успешно.

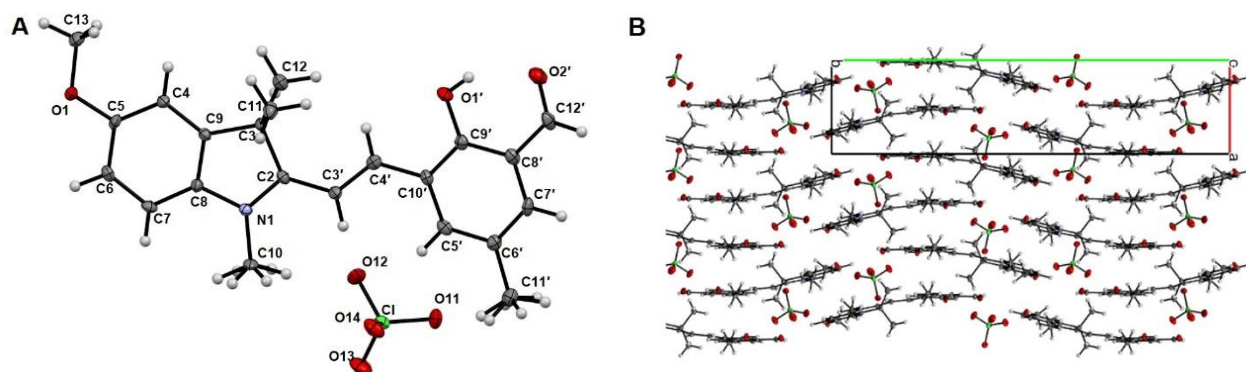


Рисунок 30. Структура продукта гидролиза **(75)** (A) и упаковка его молекул в кристалле (B).

Согласно данным PCA молекула соединения **(75)** имеет неплоское строение – взаимное отклонение среднеквадратичных плоскостей циклов C(9'÷10') и C(8÷9) равно 11.66°, а величины торсионных углов N(1)–C(2)–C(3')–C(4'), C(2)–C(3')–C(4')–C(10') и C(3')–C(4')–C(10')–C(9') соответственно составляют -173.0, 173.1 и -174.4°, что указывает на ТТТ-конфигурацию винил-3*H*-индолиевого фрагмента. Пирролидиновый цикл находится в конформации конверт с отклонением атома C(2) от плоскости остальных

углеродных атомов цикла на 0.09 Å. Сумма валентных углов при индолиевом атоме азота составляет 360°, а длина связи N(1)–C(2) – 1.32 Å, что соответствует кратности связи C=N, равной двум, и указывает на катионную природу индолиевого фрагмента. Величины валентных и торсионных углов, а также длин основных связей представлены в таблице 17.

Таблица 17. Длины связей (Å) и величины валентных и торсионных углов в кристалле соединения (75).

Связь	Длина l , Å	Угол	ω , град.
C(2)–N(1)	1.320(3)	C(10)–N(1)–C(2)	126.8(2)
N(1)–C(8)	1.430(3)	C(2)–N(1)–C(8)	111.8(2)
O(1)–C(5)	1.366(2)	C(8)–N(1)–C(10)	121.4(2)
O(1)–C(13)	1.447(3)	O(2')–H(1')–O(1')	146.9
C(2)–C(3')	1.429(3)	C(13)–O(1)–C(5)–C(6)	-174.7(2)
C(3')–C(4')	1.347(3)	N(1)–C(2)–C(3')–C(4')	-173.0(2)
C(4')–C(10')	1.454(3)	C(2)–C(3')–C(4')–C(10')	173.1(2)
C(9')–O(1')	1.358(3)	C(3')–C(4')–C(10')–C(9')	-174.4(2)
O(2')–C(11')	1.238(3)		

Молекулы в кристаллах соединения (75) связаны за счет электростатического взаимодействия с анионом и прочих неспецифических взаимодействий и формируют коррутированные слои. С целью более подробного исследования взаимодействий в кристалле был проведен анализ поверхностей Хиршфельда, построенных по нормализованному контактному расстоянию d_{norm} . В результате обнаружено наличие десяти укороченных контактов для каждой молекулы соединения (75) без учета аниона и двенадцати контактов при анализе поверхности, построенной с учетом аниона. При этом в кристалле преобладают контакты O...H (39.3%), преимущественно реализованные между атомами кислорода перхлорат-аниона и C_{Ar}–H атомами молекулы мероцианина, а также контакты H...H (39.4%). При этом контакты O...H в целом значительно более выгодны, чем H...H. Коэффициент обогащения E_{HH} соответственно равен 1.4 и 0.96. В данном же случае значительное количество укороченных контактов H...H обусловлено достаточно плотной упаковкой молекул в кристалле. Каждый анион взаимодействует с тремя катионными органическими фрагментами, а каждый катионный фрагмент – с четырьмя анионами. Также в структуре присутствует внутримолекулярная водородная связь O(1')–H(1')...O(2') ($l = 1.892$ Å, угол O(1')–H(1')–O(2') = 146.9°).

В этиловом спирте наблюдается наличие МЦ формы соединения (59g), о чем свидетельствует наличие в спектре поглощения характерной уширенной полосы с максимумом на 668 нм. В апротонном ацетонитриле в аналогичных условиях самый

длинноволновый максимум поглощения составлял 433 нм, что соответствует таковому для СП формы соединений, содержащих сопряженный катионный винил-3*H*-индолиевый фрагмент. Поскольку полярные и, в особенности, протонные растворители, такие как этанол, стабилизируют МЦ форму СПП, нуклеофильная атака воды в процессе гидролиза скорее всего происходит по одному из двух положений в ней – атому С-4' или С-11', как показано на схеме 12. С целью более детального исследования процесса гидролиза, нами было проведено квантово-химическое моделирование.

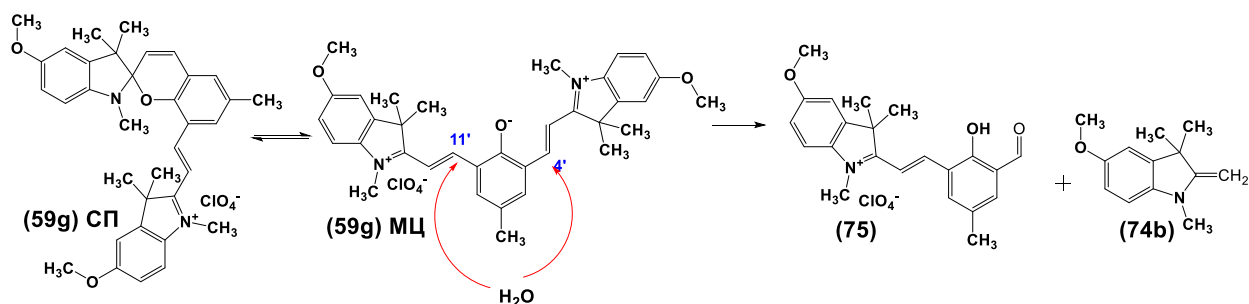


Схема 12. Схема изомеризации и гидролиза соединения (59g) в среде этанола.

На первой стадии на основе строения продукта (75) была предположена структура исходного мероцианина (59g) МЦ. Поскольку для большинства СПП устойчивыми формами мероцианина являются изомеры с конфигурациями ТТЦ и ТТТ винил-3*H*-индолиевого фрагмента, были рассмотрены оба этих варианта, а конфигурация второго фрагмента сохранена, исходя из данных РСА. В качестве меры реакционной способности было оценено распределение функции Фукуи f^+ , пространственное распределение которой для двух форм (59g) МЦ, характеризующихся различной конфигурацией винил-3*H*-индолиевого фрагмента, образовавшегося в ходе раскрытия спироцикла, показано на рисунке 31А.

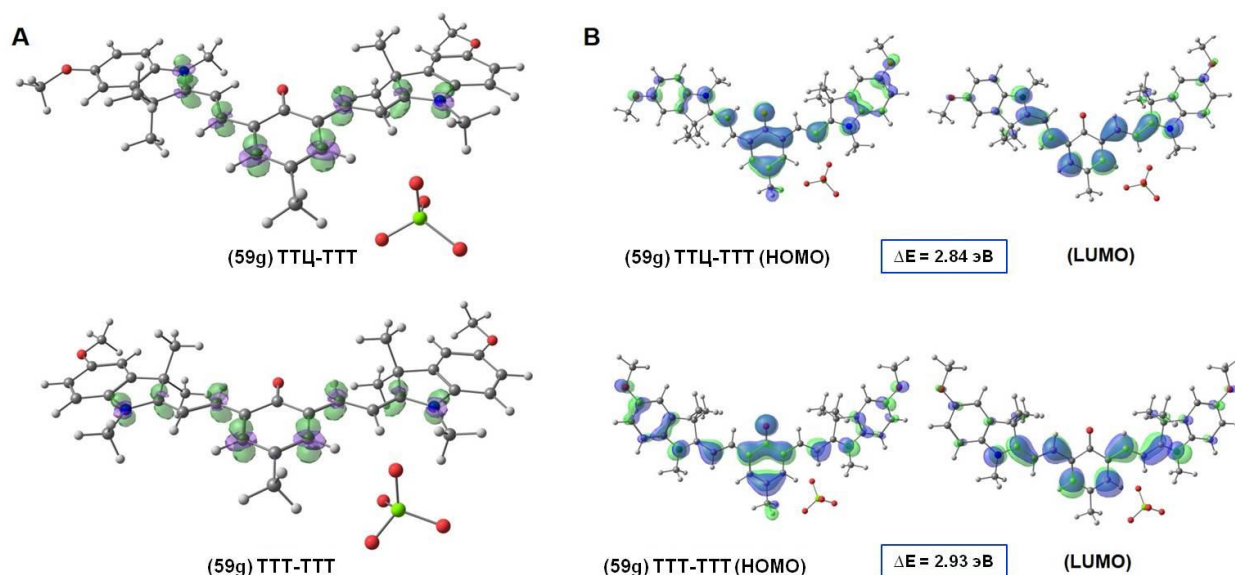


Рисунок 31. Распределение функции Фукуи f^+ (A) и граничные молекулярные орбитали (B) в (59g) МЦ.

Рассчитанные значения f^+ для (59g) равны 0.049 и 0.056 для C-4' и C-11' соответственно в TTC-TTT форме и 0.054 и 0.056 в TTT-TTT. Несмотря на то, что в случае симметричного TTT-TTT изомера активность двух рассматриваемых сайтов становится практически эквивалентной, исходя из анализа свободной энергии Гиббса TTC-TTT изомер стабильнее на 0.4 ккал·моль $^{-1}$. В то же время данный изомер несколько более реакционноспособен исходя из анализа энергий граничных орбиталей (рисунок 31B). В таком случае атом C-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 водорода к фенолятному атому кислорода и перенос аниона к нему (схема 13). Данный процесс становится возможен благодаря локализации в этой области молекулы протяженной цепи сопряжения (рисунок 31B).

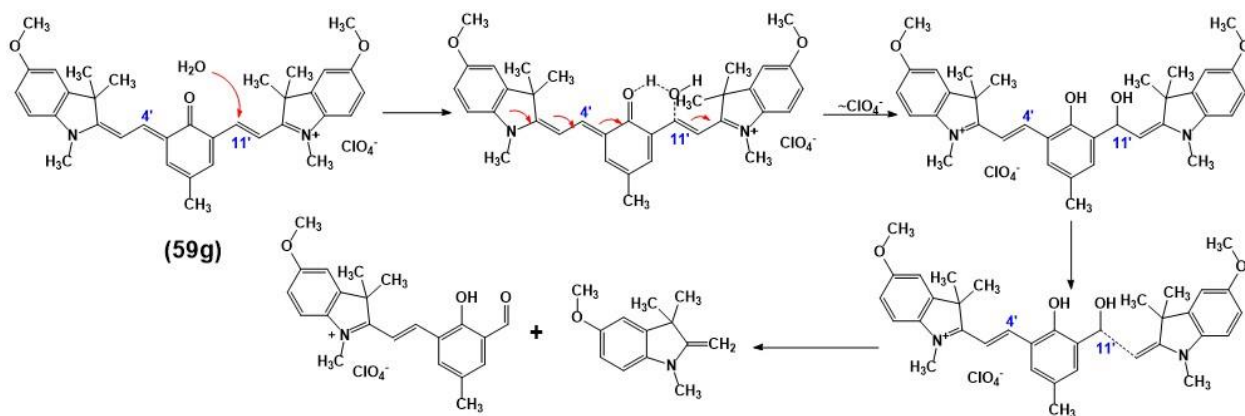


Схема 13. Предполагаемый механизм гидролиза соединения (59g) МЦ.

Таким образом, было обнаружено, что процесс гидролиза характерен и для 8'-катионзамещенного СПП (**59g**). Нуклеофильная атака молекулы воды может протекать по положениям 4' и 11', однако вероятность участия последнего в процессе несколько выше. Интересно, что в отличие от ранее описанного случая [139], продуктом гидролиза является не формилсодержащий СПП, а его протонированная мероцианиновая форма.

2.5.4. 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 **(59b)** и **(60b)** с использованием подхода время-разрешенной теории функционала плотности (TD DFT). Полученные данные обобщены в таблице 18. При моделировании учитывалась способность СПП формировать несколько устойчивых МЦ форм вида ТТХ, а в случае соединения **(60b)**, принимая во внимание данные РСА, рассматривались также различные изомерные формы катионного фрагмента.

Таблица 18. Энергия возбуждения $E_{возб}$ (эВ), длина волны максимума поглощения λ (нм), сила осциллятора f и основные орбитальные вклады (H = HOMO, L= LUMO) для первых пяти синглетных переходов в СП и различных МЦ формах соединения **(59b)** и **(60b)** согласно расчетам в рамках приближения TD B2PLYP-D3/def2-TZVP/SARC-TZVP в ацетонитриле.

Форма	Переход	Основная составляющая (%)	$E_{возб}$, эВ (λ , нм)	f
(59b) СП–ТТЦ	S ₀ -S ₁	H-1→L (86%)	2.543 (487)	1.0416
	S ₀ -S ₂	H→L (93%)	2.158 (575)	0.0269
	S ₀ -S ₃	H-2→L (91%)	2.869 (432)	0.2155
	S ₀ -S ₄	H-3→L (93%)	3.029 (409)	0.0200
	S ₀ -S ₅	H-5→L (69%) H-4→L (25%)	3.082 (402)	0.0024
(59b) ТТЦ–ТТЦ	S ₀ -S ₁	H→L (91%)	1.744 (711)	1.0947
	S ₀ -S ₂	H-1→L (32%) H→L+1 (62%)	2.519 (492)	0.7509
	S ₀ -S ₃	H-1→L (55%) H→L+1 (33%)	2.682 (462)	0.1352
	S ₀ -S ₄	H-5→L (27%) H-1→L+1 (58%)	3.081 (402)	0.3864
	S ₀ -S ₅	H-2→L (76%)	3.192 (388)	0.0076
(59b) ТТТ–ТТЦ	S ₀ -S ₁	H→L (92%)	1.630 (760)	1.1965
	S ₀ -S ₂	H-1→L (37%) H→L+1 (56%)	2.490 (498)	0.4577

	S ₀ -S ₃	H-1→L (51%) H→L+1(38%)	2.608 (475)	0.0714
	S ₀ -S ₄	H-5→L (31%) H-1→L+1 (53%)	3.064 (405)	0.4998
	S ₀ -S ₅	H-2→L (78%)	3.126 (397)	0.0092
(60b) СП–ТТЦ	S ₀ -S ₁	H-1→L (83%)	2.443 (507)	1.5163
	S ₀ -S ₂	H→L (82%)	2.490 (498)	0.0012
	S ₀ -S ₃	H-2→L (88%)	3.064 (405)	0.0140
	S ₀ -S ₄	H-3→L (76%)	3.148 (394)	0.0043
	S ₀ -S ₅	H-4→L (84%)	3.126 (397)	0.0012
(60b) СП–ТТТ	S ₀ -S ₁	H-1→L (82%)	2.431 (510)	1.5212
	S ₀ -S ₂	H→L (82%)	2.453 (506)	0.0023
	S ₀ -S ₃	H-2→L (89%)	3.050 (407)	0.0094
	S ₀ -S ₄	H-3→L (66%)	3.128 (396)	0.0054
	S ₀ -S ₅	H-4→L (71%)	3.111 (399)	0.0005
(60b) ТТТ–ТТЦ	S ₀ -S ₁	H→L (92%)	1.749 (709)	1.6389
	S ₀ -S ₂	H→L+1 (83%)	2.478 (500)	0.6802
	S ₀ -S ₃	H-1→L (67%)	2.900 (428)	0.1332
	S ₀ -S ₄	H-3→L (61%) H-2→L (37%)	3.019 (411)	0.0042
	S ₀ -S ₅	H-3→L (37%) H-2→L (62%)	3.021 (410)	0.0074
(60b) ТТЦ–ТТТ	S ₀ -S ₁	H→L (92%)	1.758 (705)	1.5114
	S ₀ -S ₂	H→L+1 (80%)	2.512(494)	0.6587
	S ₀ -S ₃	H-1→L (62%)	2.849 (435)	0.3812
	S ₀ -S ₄	H-3→L (70%)	2.988 (415)	0.0025
	S ₀ -S ₅	H-3→L (27%) H-2→L (65%)	3.014 (411)	0.0089
(60b) ТТЦ–ТТЦ	S ₀ -S ₁	H→L (91%)	1.851 (670)	2.0012
	S ₀ -S ₂	H→L+1 (83%)	2.508 (494)	0.4102

	S ₀ -S ₃	H-1→L (62%)	2.958 (419)	0.2320
	S ₀ -S ₄	H-5→L (33%) H-1→L+1 (20%)	3.258 (381)	0.0492
	S ₀ -S ₅	H-2→L (71%)	3.247 (382)	0.0098
(60b) TTT–TTT	S ₀ -S ₁	H→L (93%)	1.644 (754)	1.0312
	S ₀ -S ₂	H→L+1(80%)	2.469 (502)	1.1541
	S ₀ -S ₃	H-1→L (67%)	2.756 (450)	0.2174
	S ₀ -S ₄	H-2→L (95%)	2.903 (427)	0.0396
	S ₀ -S ₅	H-3→L (96%)	2.939 (422)	0.0476

Согласно результатам расчетов, в ацетонитриле МЦ изомеры во всех случаях более энергетически выгодны относительно соответствующих СП. Данный эффект более выражен в случае **(60b)**. Экспериментально наблюдаемая в спектрах **(59b)** полоса поглощения при 457 нм может быть рассмотрена в качестве суперпозиции переходов S₀-S₁ и S₀-S₃. Основные вовлеченные в переход орбитали локализованы преимущественно в бензопирановой части молекулы и катионном фрагменте, что указывает на $\pi \rightarrow \pi^*$ характер соответствующего перехода (рисунок 32). В случае же обоих СП изомеров соединения **(60b)** наиболее длинноволновая полоса поглощения соответствует S₀-S₁ (главным образом H-1→L) переходу, который имеет смешанный характер $\pi \rightarrow \pi^* + \text{ПЗ}$.

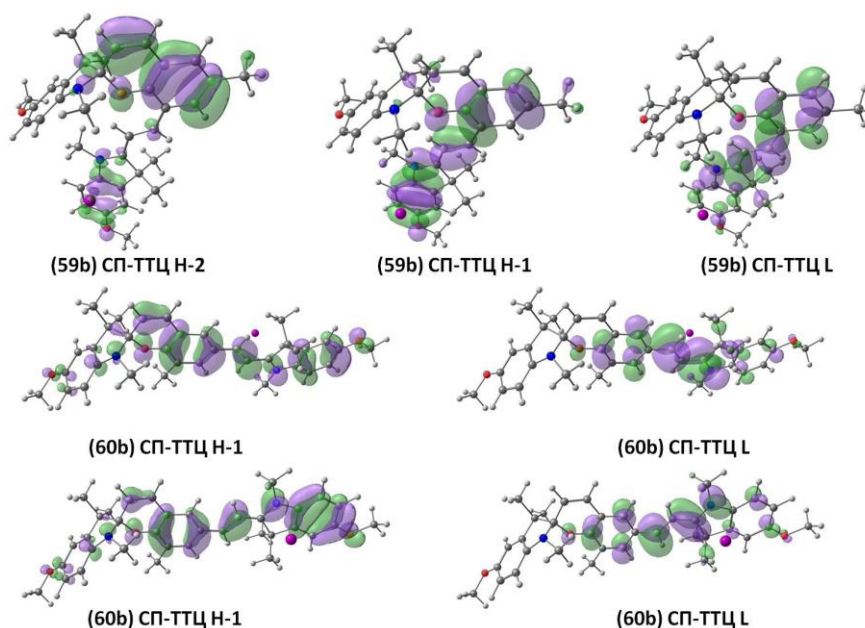


Рисунок 32. Молекулярные орбитали, вовлеченные в электронные переходы при возбуждении СП форм соединений **(59b)** и **(60b)**.

В случае же МЦ формы соединения **(59b)** наиболее длинноволновый максимум поглощения соответствует суперпозиции переходов S_0-S_1 для ТТЦ–ТТЦ и ТТТ–ТТЦ форм, основным переходом в обоих случаях является $H \rightarrow L$. Исходя из локализации соответствующих орбиталей, показанной на рисунке 33, данный переход носит преимущественно $\pi \rightarrow \pi^*$ характер с вкладом ПЗ в окрестностях фенолятного атома кислорода. Стоит отметить также выраженное донирование электронной плотности метокислыми группами в положениях 5 и 5'', участвующих в формировании эффективной цепи сопряжения, как было указано выше. Сходный тип электронных переходов наблюдается в случае соединения **(60b)** (рисунок 34). При этом экспериментально наблюдаемый максимум поглощения при 666 нм, вероятно, обусловлен преимущественно S_0-S_1 переходом в ТТЦ–ТТЦ изомере.

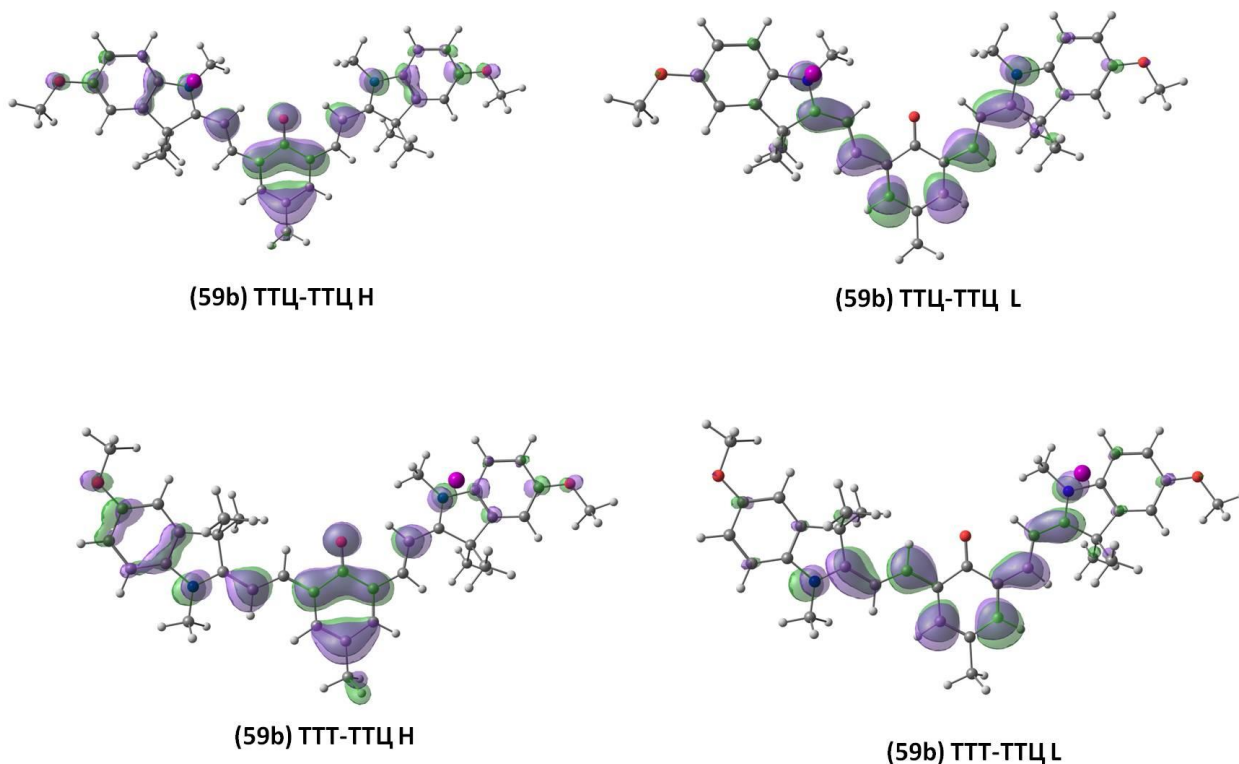


Рисунок 33. Молекулярные орбитали, вовлеченные в электронные переходы при возбуждении МЦ форм соединения **(59b)**.

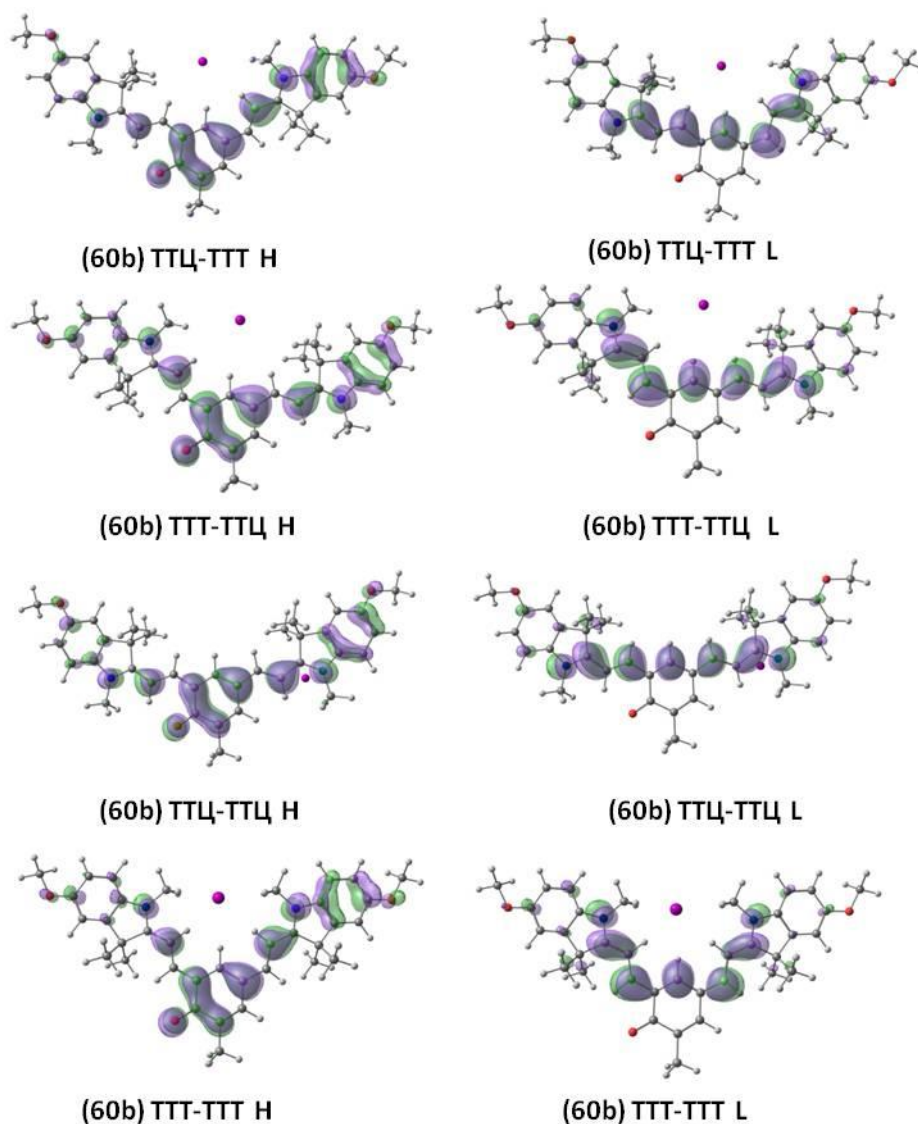


Рисунок 34. Молекулярные орбитали, вовлеченные в электронные переходы при возбуждении МЦ форм соединения **(60b)**.

Способность соединения **(60b)** 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. Все рассматриваемые формы представлены на схеме 14.

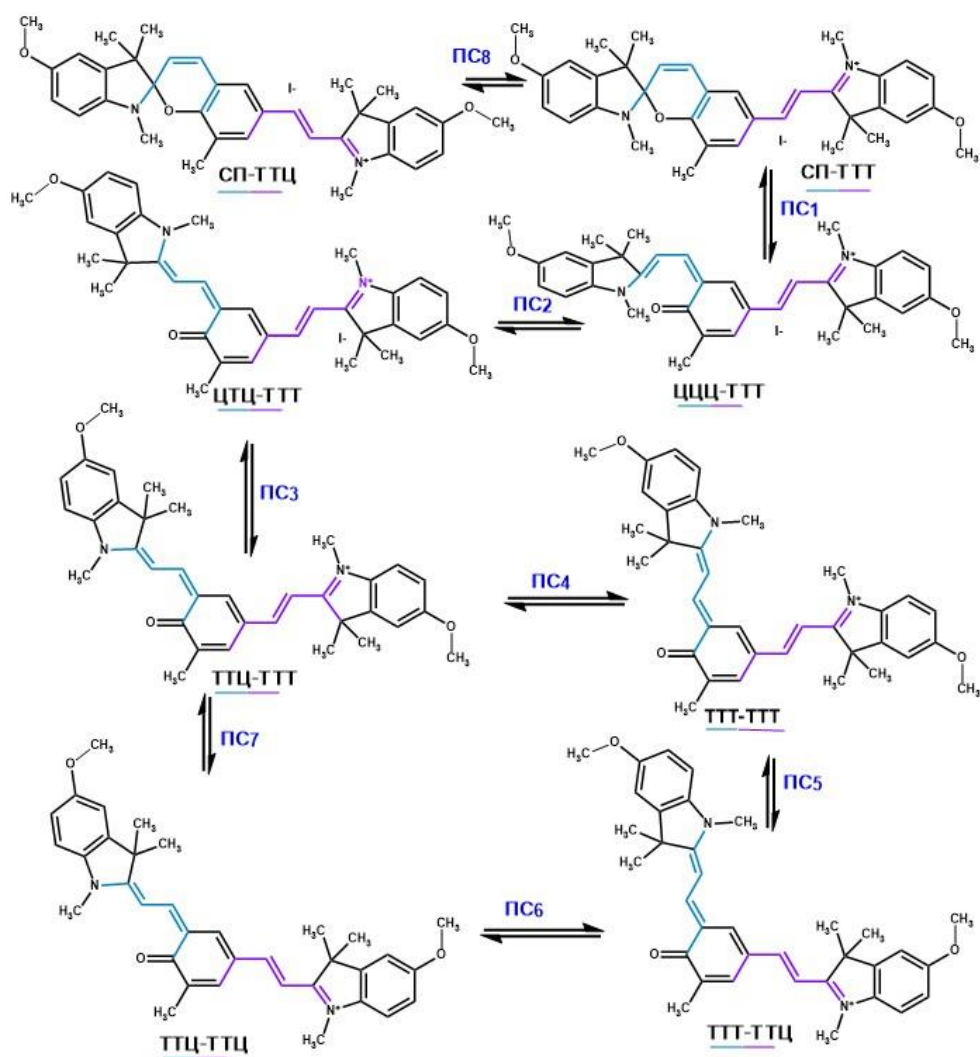


Схема 14. Рассматриваемые изомерные трансформации СПП (60b).

Согласно результатам вычислений, лимитирующей стадией изомеризации является переход ЦЦЦ→ЦТЦ – энергия активации равна 23.45 ккал·моль⁻¹. Энергетический барьер на первой стадии составил 4.65 ккал·моль⁻¹, а при дальнейших переходах в ТТЦ и ТТТ формы 4.60 и 6.91 ккал·моль⁻¹ соответственно. Ранее уже упоминалось, что для соединений, не обладающих склонностью к самопроизвольному раскрытию цикла рассчитанный барьер лимитирующей стадии обычно близок к 40 ккал·моль⁻¹ [97, 98]. В то же время самопроизвольно протекающий переход ТТЦ⇌ТТТ в случае 8-бром-6-нитро-1',3',3'-триметил-спиро[хромен-2,2'-индолина], для которого характерна стабилизация МЦ в обычных условиях, характеризовался барьером порядка 10 ккал·моль⁻¹ [93, 106]. При этом в случае ранее описанных производных с сопряженным катионным заместителем все изомеры ХТХ более энергетически выгодны по сравнению с СП и ЦЦЦ [73]. Данная тенденция сохраняется и в рассматриваемых новых соединениях, а наибольшей стабильностью обладает изомер ТТТ-ТТТ, хотя разница для ТТЦ-ТТТ и ТТТ-ТТТ

изомеров пренебрежительно мала. Описанные закономерности сохраняются при моделировании как в среде ДМСО, так и в этаноле, за исключением слабо выраженного 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 ккал·моль⁻¹ в ДМСО и 10.65 ккал·моль⁻¹ в этаноле. Для сходного процесса в МЦ форме – около 14 ккал·моль⁻¹ во всех случаях. 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.

В данном случае также представляется целесообразным оценить влияние электронных эффектов заместителей в молекуле на эффективность сопряжения. Для этого вначале также рассмотрим геометрические параметры связей. Так, длина связи C(2,2')–N(1) в процессе перехода из СП–ТТТ в ТТЦ–ТТТ изомер уменьшается от 1.447 до 1.334 Å. Вместе с тем увеличивается длина связи C(2'')–N(1'') (с 1.328 до 1.337 Å), что свидетельствует о менее выраженной вовлеченности электронной пары азота. Также в ходе изомеризации увеличивается кратность связи C(9')–O(1') – длина уменьшается от 1.339 Å в СП–ТТТ до 1.250 Å в случае ХТХ–ТТТ форм. Все мероцианиновые изомеры, таким образом, характеризуются выраженным вкладом хиноидной резонансной формы. Геометрические параметры связей в ДМСО и этаноле практически равноценны (таблица 19).

Таблица 19. Длины основных связей в различных изомерных формах и значения рассчитанных геометрических параметров для различных изомерных форм соединения **(60b)** в ДМСО.

	СП– ТТТ	ЦЦЦ– ТТТ	ЦТЦ– ТТТ	ТТЦ– ТТТ	ТТТ– ТТТ	ТТЦ– ТТЦ	ТТТ– ТТЦ	СП– ТТЦ
ДМСО								
C(2,2')–N(1)	1.447	1.317	1.330	1.334	1.335	1.335	1.336	1.440
C(2'')–N(1'')	1.328	1.340	1.338	1.337	1.340	1.337	1.339	1.329
O(1')–C(9')	1.339	1.252	1.250	1.250	1.249	1.249	1.247	1.338
O(1)–C(5)	1.370	1.357	1.358	1.358	1.358	1.358	1.358	1.370
O(1'')–C(5'')	1.399	1.360	1.360	1.360	1.359	1.359	1.359	1.357
C(6')–C(12')	1.436	1.415	1.418	1.419	1.418	1.418	1.416	1.436
BLA	-0.005	-0.022	-0.007	-0.003	-0.006	-0.001	-0.003	-0.006
Этанол								
C(2,2')–N(1)	1.446	1.317	1.329	1.335	1.412	1.336	1.336	1.446
C(2'')–N(1'')	1.328	1.343	1.341	1.339	1.340	1.338	1.340	1.328
O(1')–C(9')	1.341	1.251	1.250	1.250	1.248	1.248	1.247	1.337
O(1)–C(5)	1.370	1.357	1.358	1.358	1.358	1.358	1.359	1.370

O(1'')–C(5'')	1.399	1.360	1.360	1.360	1.359	1.359	1.359	1.357
C(6')–C(12')	1.435	1.413	1.415	1.417	1.417	1.417	1.416	1.435
BLA	-0.005	-0.024	-0.011	-0.005	-0.006	-0.002	-0.005	-0.004

С целью более наглядной оценки степени делокализации электронной плотности связей по формуле (8) был рассчитан BLA-параметр [140 – 143]. Полученные значения представлены в таблице 19.

$$BLA = \frac{\left(l_{N(1)-C(2,2')} + l_{C(3')-C(4')} + l_{C(10')-C(5')} + l_{C(6')-C(12')} + l_{C(13')-C(2'')} \right)}{5} - \frac{\left(l_{C(2,2')-C(3')} + l_{C(4')-C(10')} + l_{C(5')-C(6')} + l_{C(12')-C(13')} + l_{C(2'')-N(1'')} \right)}{5} \quad (8)$$

Во всех рассмотренных случаях наблюдается отрицательное значение данного параметра, что свидетельствует об отклонении в чередовании двойных и одинарных связей вдоль цепи сопряжения от предполагаемого, что характерно для хиноидной резонансной формы. Между тем, наименьшая разница в длинах потенциально одинарных и двойных связей наблюдается для изомера ТТЦ–ТТЦ, что свидетельствует о наиболее эффективном сопряжении в данном случае. Однако, согласно данным РСА, в кристаллическом состоянии были обнаружены продукты изомеризации, полученные поворотом катионного фрагмента или гетареновой части вокруг связи γ . Для структур, полученных по результатам РСА, BLA составил -0.007 и -0.001 для ТТЦ–ТТТ и ТТТ–ТТЦ форм соответственно.

Более подробную информацию о распределении электронной плотности в молекуле позволяет получить анализ атомных заселенностей. В рамках данного исследования он был проведен с использованием электростатического потенциала, рассчитанного по схеме Мерца-Кольмана. Обнаружена характерная для сопряженных систем [144] альтернация заряда вдоль цепи сопряжения (рисунок 35).

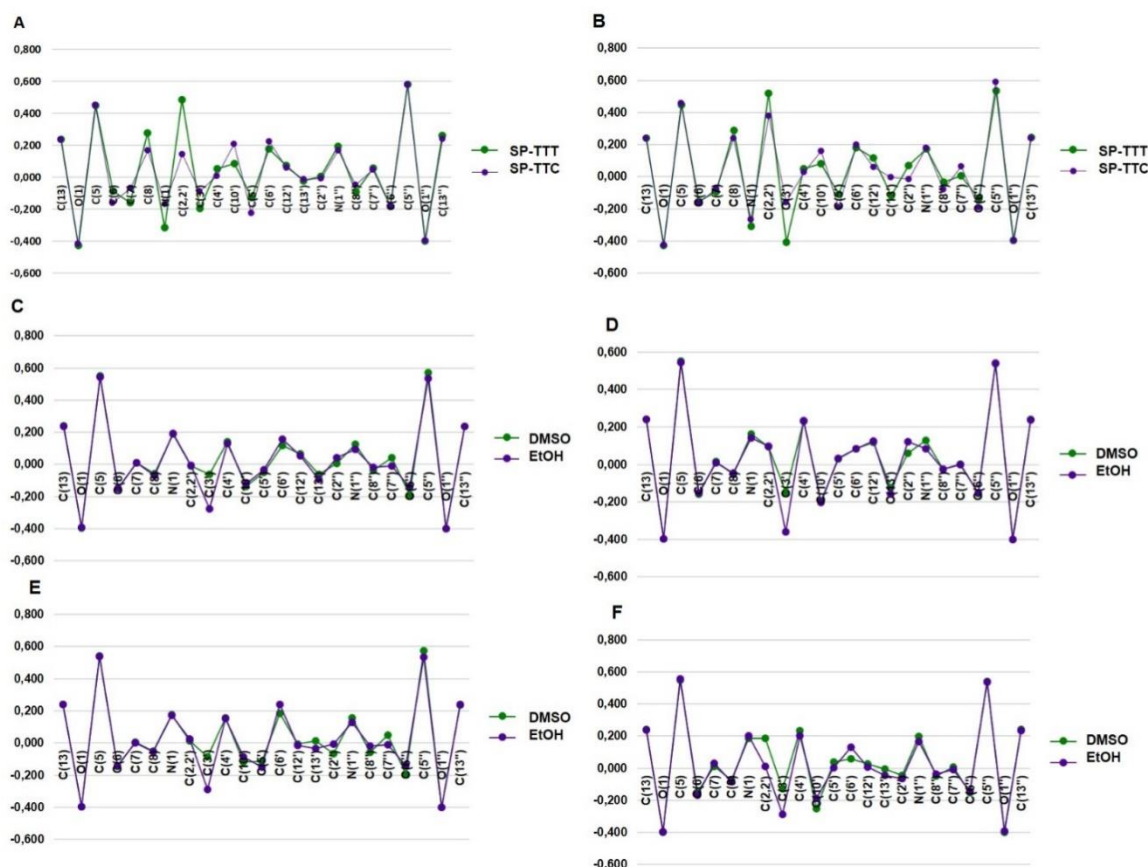


Рисунок 35. Графики распределения зарядов, рассчитанных по схеме Мерца-Кольмана, вдоль цепи сопряжения в СП форме соединения (**60b**) с различной конфигурацией катионного фрагмента в ДМСО (А) и этаноле (В), а также в ТТЦ-ТТТ (С), ТТТ-ТТТ (D), ТТЦ-ТТЦ (Е) и ТТТ-ТТЦ (F) изомерах МЦ формы.

В случае формы СП–ТТТ в растворе ДМСО связи $C(9')-O(1')$ и $C(2,2')-O(1')$ поляризованы в значительно большей степени, чем для СП–ТТЦ формы. Заряды, локализованные на атомах $C(9')$, $O(1')$ и $C(2,2')$ СП–ТТТ формы равны 0.155, -0.324 и 0.487, а в случае СП–ТТЦ 0.136, -0.243 и 0.143 соответственно. Положительный заряд в катионном фрагменте локализован преимущественно на атоме $N(1'')$ – соответствующие заряды в СП–ТТТ и СП–ТТЦ равны 0.195 и 0.168. Более эффективная нейтрализация положительного заряда и ярко выраженное чередование зарядов вдоль цепи связей $N(1'')-C(2'')-C(13')-C(12')-C(6')$ (рисунок 36А) указывает на более эффективное сопряжение катионного фрагмента с бензопирановой частью молекулы в форме СП–ТТЦ. В этаноле же разница зарядов на атоме $N(1'')$ незначительна: 0.178 и 0.174 для СП–ТТЦ и СП–ТТТ соответственно. Чередование зарядов здесь нарушено, однако, как и в среде ДМСО, акцепторный эффект катионного фрагмента более ярко выражен в случае формы СП–ТТЦ – атом $C(6')$ характеризуется зарядами 0.200 и 0.180 соответственно для СП–ТТЦ и СП–

ТТТ. Вместе с тем, связь C(2,2')–O(1') в большей степени поляризована в форме СП–ТТЦ, а связь C(9')–O(1') в СП–ТТТ.

При раскрытии спироцикла электронная плотность на атоме O(1') сильно возрастает, причем наименее отрицательные заряды в данном случае характерны для форм с ТТЦ-конфигурацией винилиндолиевого фрагмента, образовавшегося вследствие размыкания цикла. Данный эффект может быть связан с образованием внутримолекулярной водородной связи C(3')–H(3')...O(1'), зафиксированной по результатам РСА для одной из форм. Рост же положительного заряда на атоме N(1'') при переходе от ТТТ к ТТЦ конфигурации катионного фрагмента ХТХ-МЦ форм указывает на падение эффективности сопряжения и, следовательно, акцепторного влияния катионного фрагмента в последнем случае. Значения соответствующих зарядов представлены в таблице 20.

Таблица 20. Значения зарядов по Мерцу-Кольману для некоторых атомов в различных формах соединения (**60b**).

Атом	СП– ТТЦ	СП– ТТТ	ЦЦЦ– ТТТ	ЦТЦ– ТТТ	ТТЦ– ТТТ	ТТТ– ТТТ	ТТТ– ТТЦ	ТТЦ– ТТЦ
ДМСО								
C(9')	0.136	0.155	0.466	0.532	0.524	0.485	0.547	0.526
O(1')	-0.243	-0.324	-0.620	-0.664	-0.658	-0.668	-0.671	-0.653
C(2,2')	0.143	0.487	0.126	0.059	-0.009	0.094	0.184	-0.033
C(3')	-0.087	-0.195	-0.201	-0.135	-0.063	-0.147	-0.130	-0.026
C(4')	0.007	0.052	0.165	0.203	0.142	0.232	0.233	0.140
N(1)	-0.170	-0.315	0.217	0.195	0.188	0.161	0.184	0.180
N(1'')	0.168	0.195	0.146	0.122	0.127	0.129	0.197	0.163
C(2'')	-0.009	0.007	-0.014	0.007	0.004	0.061	-0.045	-0.048
C(13')	0.061	0.074	0.067	0.058	0.066	0.116	0.028	0.019
C(12')	-0.012	-0.024	-0.070	-0.059	-0.062	-0.125	-0.007	-0.040
C(6')	0.222	0.176	0.111	0.132	0.119	0.082	0.056	0.176
EtOH								
C(9')	0.131	0.152	0.444	0.559	0.508	0.493	0.520	0.526
O(1')	-0.290	-0.336	-0.618	-0.669	-0.654	-0.665	-0.664	-0.648
C(2,2')	0.376	0.143	0.520	0.091	0.073	-0.006	0.011	0.002
C(3')	-0.160	-0.087	-0.409	-0.357	-0.397	-0.275	-0.286	-0.253
C(4')	0.029	0.049	0.136	0.266	0.129	0.233	0.200	0.150
N(1)	-0.268	-0.310	0.200	0.174	0.191	0.141	0.203	0.163
N(1'')	0.178	0.174	0.147	0.102	0.094	0.083	0.166	0.157
C(2'')	-0.017	0.069	0.014	0.033	0.043	0.120	-0.063	-0.037
C(13')	-0.004	-0.116	-0.093	-0.100	-0.094	-0.159	-0.046	-0.046
C(12')	0.060	0.117	0.036	0.070	0.054	0.124	0.006	0.016
C(6')	0.200	0.180	0.227	0.116	0.156	0.085	0.129	0.185

2.6. Цвиттер-ионные структуры

В случае применения соединений в биомедицинских целях наличие аниона, который может оказывать дополнительное действие, может быть нежелательным. Решением в данном случае могут стать СПП (**60i-k**), содержащие цвиттер-ионный фрагмент, в котором положительный заряд сконцентрирован на индолиевом гетероцикле, а отрицательный – на атомах кислорода сульфогруппы. Наличие такой группы также приводит к существенному повышению растворимости соединений в воде.

В ИК спектрах твердых образцов соединений наблюдаются характерные полосы колебаний трансидных C=C связей винильных фрагментов при 2932 – 2918 и 1563 – 1578 см⁻¹. Также присутствуют выраженные полосы C=N⁺ связей при 1517 – 1521 см⁻¹ и полосы колебания S=O связей при 1136 – 1146 см⁻¹. В случае производных (**60i**) и (**73**) также присутствуют полосы колебания C_{Ar}–O–C в метоксильном заместителе при 1286 – 1288 см⁻¹. Данные ИК спектроскопии обобщены в таблице 21.

Таблица 21. Данные ИК спектроскопии соединений (**60i-k**) и (**73**).

Колебание	Номер соединения и соответствующее значение волнового числа, см ⁻¹			
	(60i)	(60j)	(60k)	(73)
C–H <i>транс</i>	2932	2919	2918	2921
C=C <i>транс</i>	1575	1575	1563	1578
C _{Ar} =C _{Ar}	1463	1454	1441	1491, 1457
C=N ⁺	1518	1519	1521	1517
C _{Ar} –O–C	1286	–	–	1288
S=O (SO ₃ ⁻)	1146	1140	1136	1140

Согласно данным спектроскопии ЯМР, в растворах в ДМСО соединения (**60 i-k**) существуют в виде смеси СП и МЦ форм с преобладанием последней, как показано на рисунке 36. Мольная доля СП формы составляет ~16% для (**60i**), ~12% в случае (**60j**) и ~14% для (**60k**). В МЦ форме протоны винильного фрагмента, образовавшегося при раскрытии спироцикла Н-3' и Н-4', аналогично таковым в винильном фрагменте катионного заместителя Н-11' и Н-12', проявляются в виде дублетных сигналов с КССВ 15.2 – 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 – 7.78, 7.86 и 7.28 м.д. для (**60i-k**) соответственно. При этом стоит отметить, что химические сдвиги протонов индолиновых частей попарно имеют близкие значения, что указывает на высокую степень делокализации электронной плотности в системе. Сигнал протонов Н-7' в случае (**60j**) значительно смещен в область слабого поля (8.48 м.д.) относительно таковых для (**60i,k**) (8.03 и 8.18 – 8.04 м.д.), что

обусловлено отсутствием отрицательного индуктивного эффекта гетероатома в случае метильной группы. Более же сложная форма сигналов Н-7' и Н-12' в случае соединения **(60k)** связана также со спин-спиновым взаимодействием с ядрами ^{19}F . Сигналы протонов 10 (10'') пропилсульфоксильного фрагмента проявляются в виде дублета дублетов дублетов, вырожденного в дублет триплетов. Аналогичную мультиплетность имеют сигналы протонов 12 и 12'' в случае соединения **(60k)**. Сигналы протонов Н-11/11'' в обоих случаях и Н-12/12'' для **(60j)** имеют более сложную структуру и уширены за счет активного вращения алифатического фрагмента. Данные спектроскопии ЯМР обобщены в таблице 22.

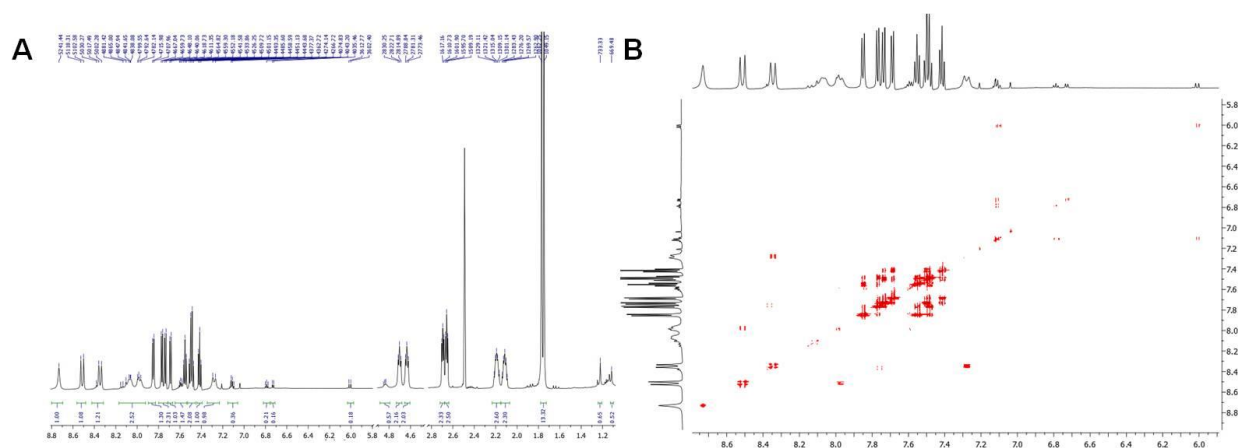


Рисунок 36. Общий вид спектра ЯМР ^1H (A) и область ароматических протонов на спектре COSY ^1H - ^1H соединения **(60k)** (B).

Побочно образующийся при синтезе соединения **(60i)** СПП **(73)** в ДМСО существует в виде смеси СП и МЦ изомеров с вкладом последнего около 59 мол. % (рисунок 37). В спектре наблюдаются две группы сигналов соответствующих форм. Так, присутствуют два сигнала формильных групп СП и МЦ изомеров при 9.76 и 9.90 м.д. соответственно. В подспектре МЦ формы присутствуют характерные дублетные сигналы *транс*-ориентированных протонов Н-3' и Н-4' при 8.03 – 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 – 7.01 м.д. с КССВ 10.3 Гц. Мультиплетный сигнал протонов Н-10 МЦ изомера сильно смещен в область слабого поля из-за акцепторного влияния положительно заряженного четвертичного атома азота. Уплотненным строением положительно заряженного индолиевого цикла также обусловлено то, что протоны *гем*-метильных групп его проявляются в виде шестипротонного синглетного сигнала при 1.75 м.д. В случае же СП формы данные группы становятся магнитно неэквивалентными и дают два трехпротонных синглетных сигнала при 1.14 и 1.05 м.д.

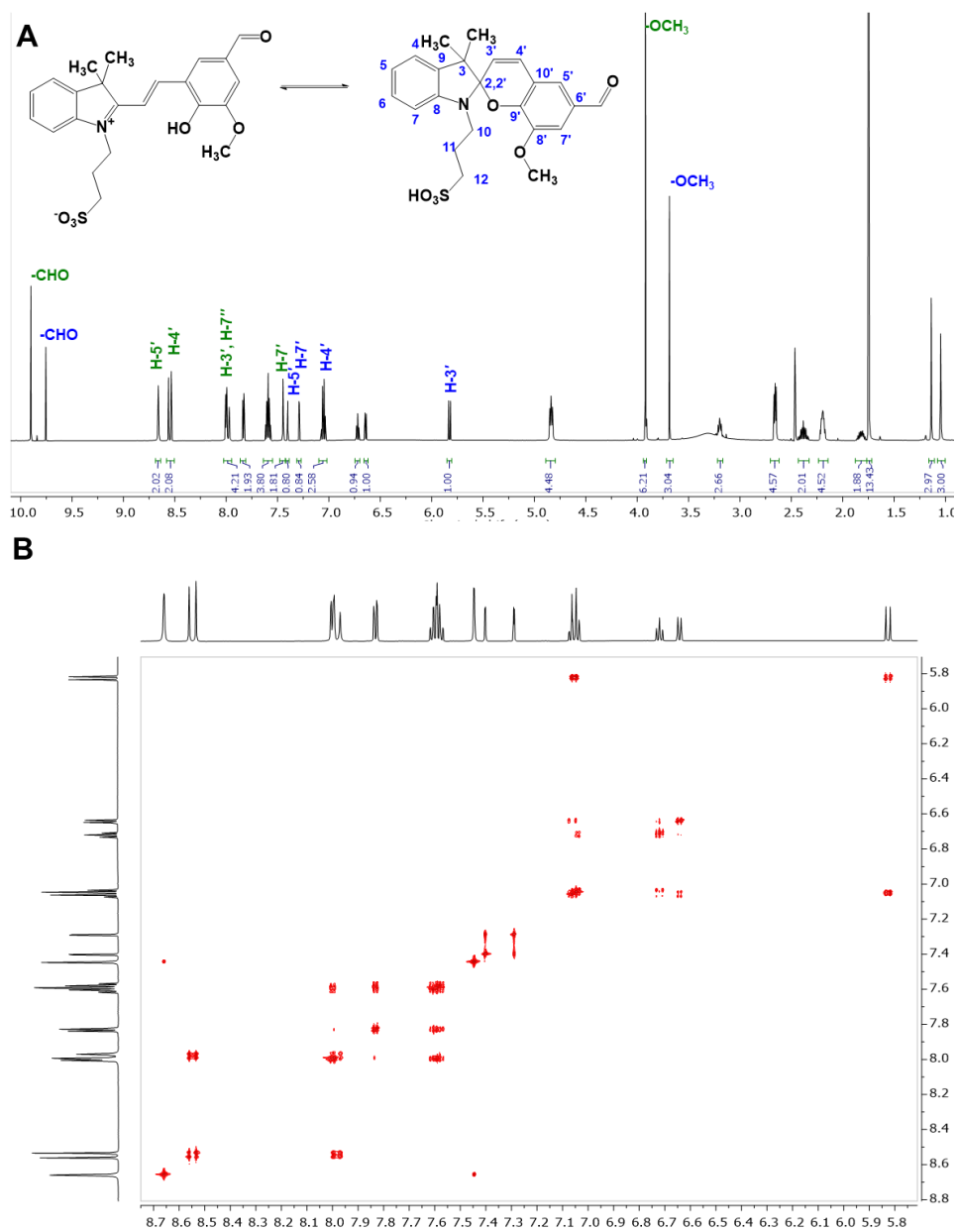


Рисунок 37. Общий вид спектра ЯМР ^1H (А) и область ароматических протонов в спектре COSY ^1H - ^1H (В) соединения (73).

Таблица 22. Характеристики основных сигналов в спектрах ЯМР соединений **(60i-k)** и **(73)** в ДМСО- d_6 , в скобках указана мольная доля соответствующего изомера в равновесной смеси; δ [м.д.] (мультиплетность, J [Гц]).

Ядро	(73) СП (41%)	(73) МЦ (59%)	(60i) СП (16%)	(60i) МЦ (84%)	(60j) СП (12%)	(60j) МЦ (88%)	(60k) СП (14%)	(60k) МЦ (86%)
H-3'	5.83 (д, $J = 10.3$)	8.07 – 7.95 (в сост. м)	5.90 (д, $J = 10.3$)	7.85 – 7.78 (в сост. м)	5.87 (д, $J = 10.3$)	7.86 (д, $J=16.2$)	6.01 (д, $J = 10.3$)	7.28 (д, $J = 15.2$)
H-4'	7.10 – 7.00 (в сост. м)	8.55 (д, $J = 16.4$)	7.02 (д, $J = 10.3$)	8.48 (д, $J = 15.7$)	7.02 (д, $J = 10.3$)	8.52 (д, $J=16.2$)	7.16 – 7.08 (м)	8.35 (д, $J = 15.2$)
H-11'	9.75 (с)	9.90 (с)	8.37 (д, $J = 16.0$)	8.56 (д, $J = 16.1$)	8.34 (д, $J = 16.0$)	8.61 (д, $J=16.1$)	8.41 – 8.37 (м)	8.51 (д, $J = 15.7$)
H-12'	–	–	7.85 – 7.71 (в сост. м)	8.03 (в сост. д, $J = 17.3$)	7.69 (д, $J = 16.0$)	8.06 (д, $J=16.1$)	7.77 (м)	8.01 – 7.93 (м)
H-5'	7.29 (д, $J = 1.7$)	8.66 (с)	ND	8.76 (с)	ND	9.02 (д, $J=0.9$)	ND	8.73 (с)
H-7'	7.40 (д, $J = 1.7$)	7.45 (с)	ND	8.03 (в сост. д)	ND	8.48 (с)	ND	8.18 – 8.04 (в сост. м)

ND – Сложнодетектируемые сигналы.

Большая устойчивость СП формы соединения **(73)** по сравнению с **(60i)** может быть вызвана менее выраженной делокализацией электронной плотности фенолятного атома кислорода МЦ формы вследствие достаточно короткой цепи сопряжения, что приводит к большей ионности связи $O(1')-H$ и делает протон более подвижным, в связи с чем он достаточно легко переходит к атому кислорода сульфогруппы.

При облучении растворов соединений **(60j,k)** в этаноле видимым светом с длиной волны 578 нм наблюдалось падение интенсивности полос поглощения с максимумами при 495 и 670 нм в случае **(60j)** и 493 и 642 нм для **(60k)**, вероятно соответствующих самопротонированным формам МЦН (рисунок 38) 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. Таким образом, оба соединения демонстрируют обратный фотохромизм. При этом время жизни фотоиндуцированной циклической формы **(60k)** меньше, чем **(60j)**, как показано в таблице 23. Таким образом, общая тенденция стабилизации МЦ формы при введении акцепторных заместителей в бензопирановый цикл сохраняется и в данном случае.

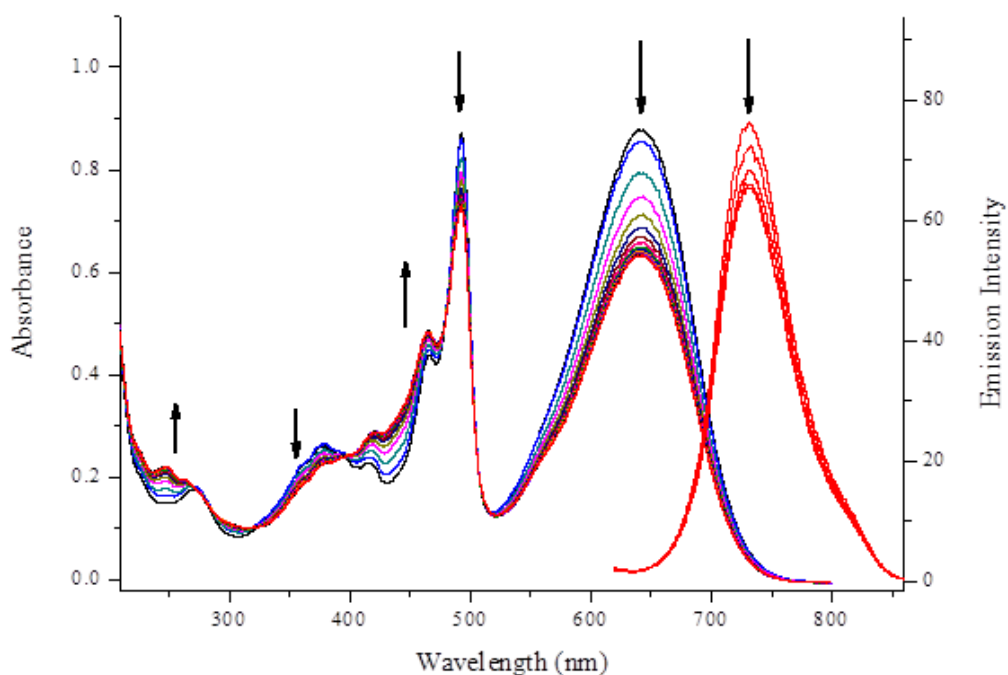
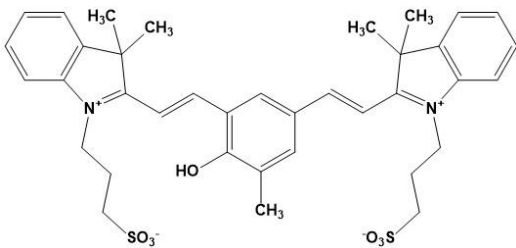
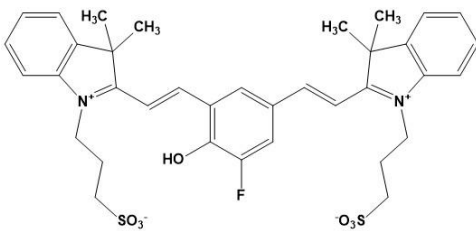


Рисунок 38. Изменения в спектрах поглощения при облучении видимым светом ($\lambda_{обл} = 578$ нм, $\Delta t = 80$ с, $c = 2 \cdot 10^{-5} M$) и спектрах флуоресценции ($\lambda_{возб} = 580$ нм) СПП **(60j)** в этаноле, $T = 293$ К.

Таблица 23. Спектрально-кинетические свойства соединений **(60j,k)** в этаноле, $T = 293\text{K}$.

№	Структура	Форма	$\lambda_{\text{макс}}$, нм	$\lambda^{\Phi_{\text{л}}}_{\text{макс}}$, нм	$\Phi_{\text{Фл}}$	$k_d \cdot 10^3$
(60j)		СП	226*, 247, 315, 382, 427*, 471*			2.752
		МЦ	495, 670	741	0.033	
(60k)		СП	271, 379, 417, 467,			3.187
		МЦ	493, 642	731	0.045	

*— плечо.

2.6. Исследование влияния катионного заместителя в бензопирановой части на свойства соединений

Все вышерассмотренные соединения в качестве общей черты имели винил-3*H*-индолиевый заместитель в 2*H*-хроменовой части. Ранее было достаточно детально исследовано влияние наличия данного фрагмента на свойства перхлоратов, не содержащих заместителей в положениях 5 и 5'' по сравнению с соответствующими формилзамещенными аналогами [66, 67, 69, 70]. С целью более полного исследования структурных факторов, влияющих на свойства СПП, рассмотрим также некоторые примеры 5-метоксизамещенных производных, содержащих формильные группы в положениях, соответствующих сопряженному заместителю в рассмотренных выше новых СПП. В первую очередь стоит обратить внимание на вид ЯМР спектров соединений, что позволит качественно оценить различия в электронных эффектах, а также относительной стабильности форм соединений. В таблице 24 приведены характеристики сигналов незаряженных СПП и продублированы таковые для их катионных аналогов. Все рассмотренные соединения ряда (72) в растворах находятся исключительно в СП форме, о чем свидетельствует наличие при 5.76 – 5.90 и 6.82 – 7.08 м.д. характерных дублетных сигналов протонов Н-3' и Н-4' с КССВ 10.2 – 10.4 Гц. Синглетный сигнал протона формильной группы во всех случаях наблюдается в области слабого поля – при 9.74 – 10.10 м.д. В случае же соединения (72e) данный протон проявляется в виде дублетного сигнала с КССВ 3.4 Гц вследствие ССВ с ядрами ¹⁹F. Сигналы ядер Н-5' и Н-7' смещаются в область сильного поля в ряду (72g)–(72f)–(72e), что обусловлено различием в суммарном воздействии электронных эффектов соответствующих атомов галогенов.

Таблица 24. Химические сдвиги основных характеристических сигналов для некоторых представителей катионных спиропиранов и их формилсодержащих аналогов в CDCl_3 .

Атом	H-3'	H-4'	H-5'	H-7'	H-11'	H-12'	CHO	H-7 (H-7'')	H-6 (H-6'')	H-4 (H-4'')	C-5 (C-5'')	C-8'	C-6'	C-9'
(59b) ДМСО	5.94	7.08	7.29	7.80	7.94	7.35	–	6.57 (7.75)	6.77 (7.13)	6.84 (7.29)	153.93 (160.69)	119.63	129.57	152.55
(72d)	5.76	6.83	7.07	7.42	–	–	10.10	6.40	6.67		–	–	–	–
(75) ДМСО	–	–	7.81	8.29	8.32	7.70	10.08	(7.81)	7.16	(7.49)	(161.00)	122.93	129.66	158.08
(59c)	5.89	6.87	6.97	7.70	7.95	7.45	–	6.51 (7.61)	6.78 (7.02)	6.74 (6.92)	154.43 (161.63)	120.95	156.44	151.45
(72e)	5.90	6.87	7.03	7.31	–	–	10.10	6.41	6.74 – 6.69		154.18		153.74	155.40
(59d)	5.88	6.86	7.19	7.82	7.87	7.39	–	6.53 (7.63)	6.80 (7.02)	6.74 (6.92)	–	–	–	–
(72f)	5.84	6.82	7.21	7.56	–	–	10.04	6.46 – 6.35	6.72 – 6.64		154.28	123.56	121.78	155.96
(59e)	5.86	6.85	7.32	7.96	7.86	7.38	–	6.52 (7.63)	6.79 (7.01)	6.73 (6.93)	145.45 (154.52)	121.71	122.10	154.24
(72g)	5.83	6.82	7.35	7.71	–	–	10.02	6.41	6.75 – 6.57		154.25	123.93	112.45	156.42
(60b) СП	5.92	7.06	7.94	7.91	8.25 – 8.16	7.41	–	6.51 (7.76)	6.68 (7.14)	6.79 (7.53 – 7.45)	154.13 (161.14)	125.08	127.13	156.85
(72b)	5.83	7.08	7.53	7.58	–	–	9.74	6.46	6.64	6.75	153.47	118.25	128.64	156.63
(60f) СП	5.95	7.10	8.01	7.97	8.32	7.49	–	6.61 (7.84)	6.80 (7.64 – 7.53)	7.16 – 7.11 (7.84)	121.38 (128.82)	126.53	118.78	156.56
(72a)	5.85	7.16 – 7.05	7.54	7.60	–	–	9.75	6.58	6.76	7.16 – 7.05	–	–	–	–

По сравнению с 8'-катионзамещенными производными, в случае СПП (**72e-g**) химические сдвиги соответствующих протонов ожидаемо практически одинаковы, значительные различия наблюдаются только для протонов Н-7 и Н-7', как показано на рисунке 39.

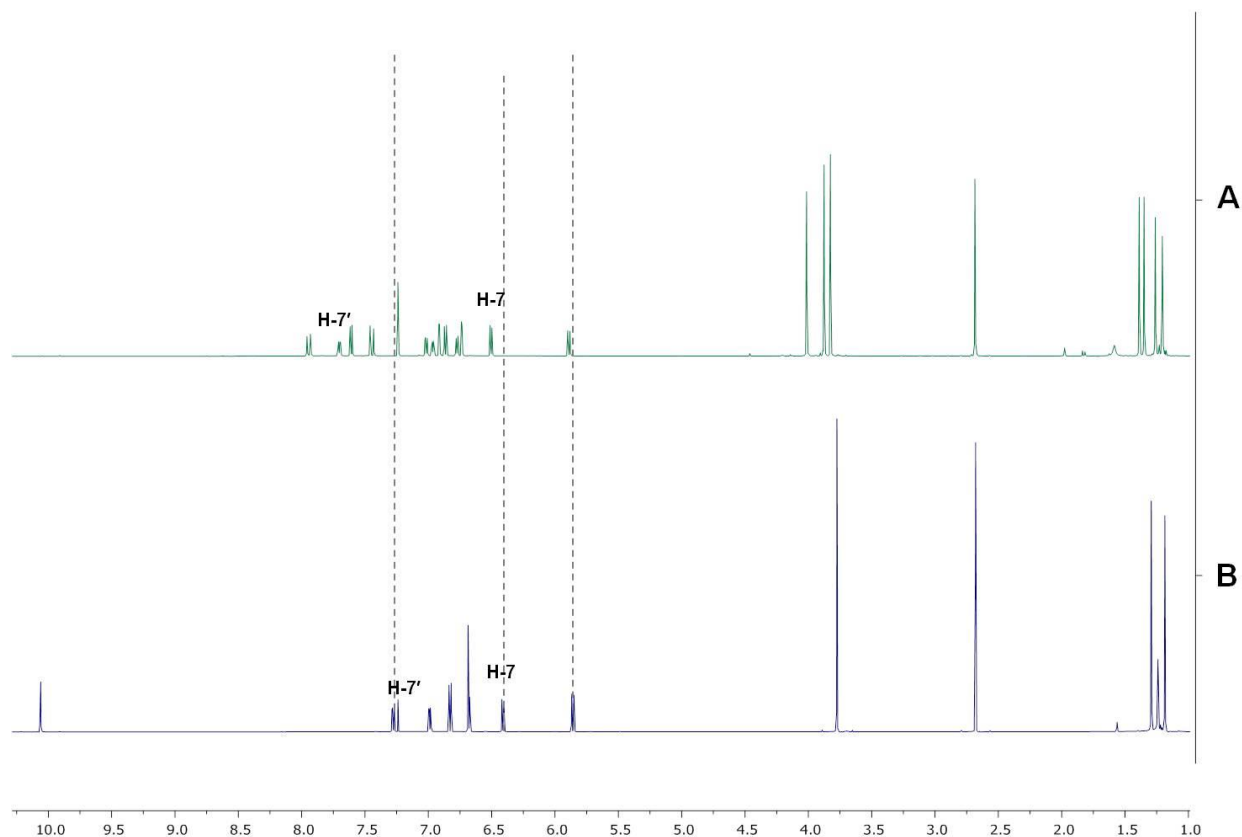
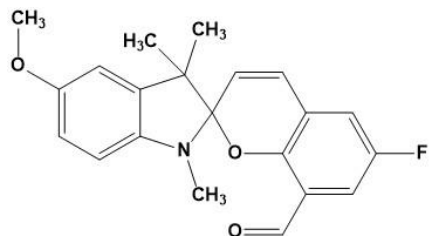
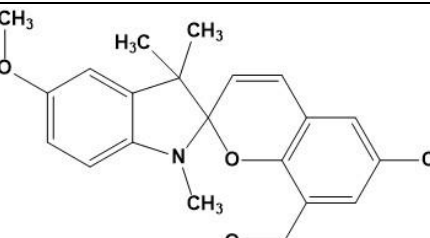
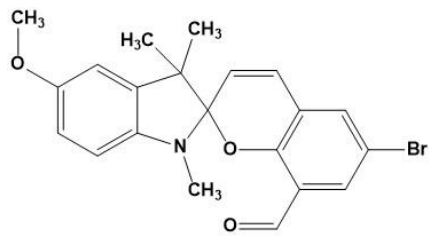


Рисунок 39. Общий вид спектров ЯМР ^1H соединений (**59c**) (A) и (**72e**) (B).

Влияние наличия катионного заместителя на спектрально-кинетические свойства соединений исследовано в ряду 6'-галогензамещенных производных (**72e-g**) и (**59c-e**). Максимумы поглощения соединений, содержащих формильную группу, гипсохромно смещены относительно таковых для их солевых аналогов (**59c-e**) на 98 – 89 нм для СП формы и на 96 – 103 нм в случае МЦ за счет укорочения цепи сопряжения. При этом величина смещения убывает по мере снижения электроотрицательности галогена. Интересно, что, в то время как катионные СПП (**59c-e**) характеризовались ярко выраженными фотохромными свойствами (таблица 25), соединения (**72e, f**) оказались не фотохромны в условиях эксперимента. При этом до облучения в спектрах (**72f,g**) присутствует максимум поглощения при 611 и 609 нм соответственно, который соответствует МЦ форме. Однако изменений интенсивности данной полосы при облучении в случае (**72f**) не наблюдается. В целом максимумы спектров поглощения СП

форм (**72e-g**) имеют близкие значения, как и таковые для МЦ (**72f,g**). Соединение (**72g**) характеризуется проявлением позитивного фотохромизма (рисунок 40А), причем его МЦ форма обладает достаточно продолжительным временем жизни – 374.7 с. Кроме того, благодаря повышенной стабильности открытой формы СПП (**72g**) помимо позитивного фотохромизма проявляет и негативные фотохромные свойства. Так, при облучении раствора в ацетонитриле видимым светом происходило «фотообесцвечивание», сопровождающееся уменьшением интенсивности полосы поглощения МЦ изомера практически до нуля (рисунок 41). После прекращения облучения наблюдалась термическая реакция релаксации с возвращением системы в состояние термического равновесия. Аналогичные свойства проявлял и катионный СПП (**59e**). Спектрально-кинетические характеристики соединений представлены в таблице 25.

Таблица 25. Спектрально-кинетические свойства соединений (**72e-g**) при облучении светом с длиной волны 365 нм в ацетонитриле при 293 К.

№	Структура	Форма	Поглощение	
			$\lambda_{\text{макс}}$, нм ($\epsilon \cdot 10^{-4}$, $\text{M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$)	$\tau_{\text{МЦ}}$, с
(72e)		СП	203 (2.85), 231 (3.00), 240* (2.70), 320* (0.43), 356 (0.74)	—
		МЦ	—	
(72f)		СП	208 (2.92), 231 (2.77), 319* (0.31), 357 (0.56)	—
		МЦ	611	
(72g)		СП	211, 244, 270*, 314, 361	374.7
		МЦ	609	

* - плечо

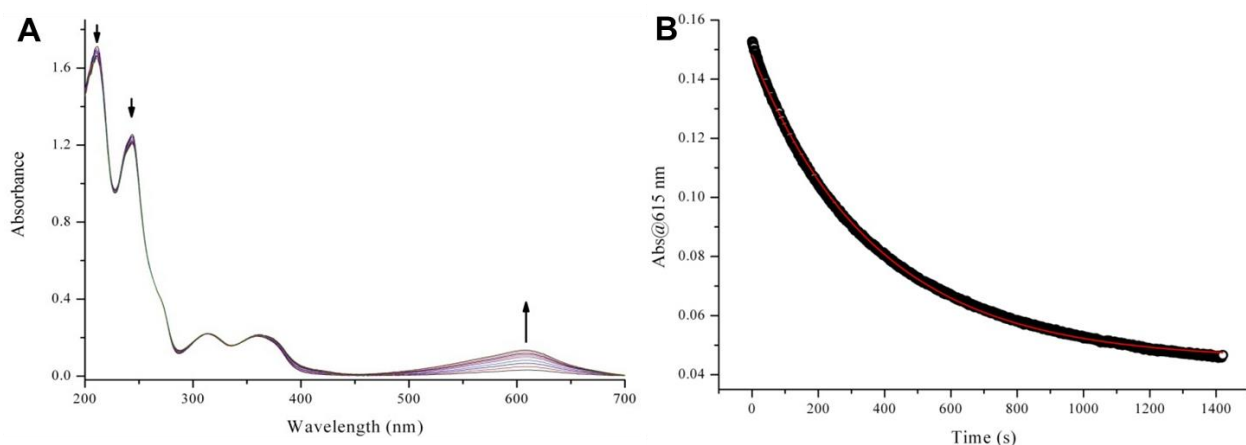


Рисунок 40. Изменения в спектрах поглощения СПП (**72g**) при облучении УФ-светом ($\lambda_{\text{обл}} = 365$ нм, $\Delta t = 1$ с) в ацетонитриле. $C = 4 \cdot 10^{-5}$ М, $T = 293$ К (А); кинетическая кривая реакции термической рециклизации раствора соединения (**72g**) в ацетонитриле (В).

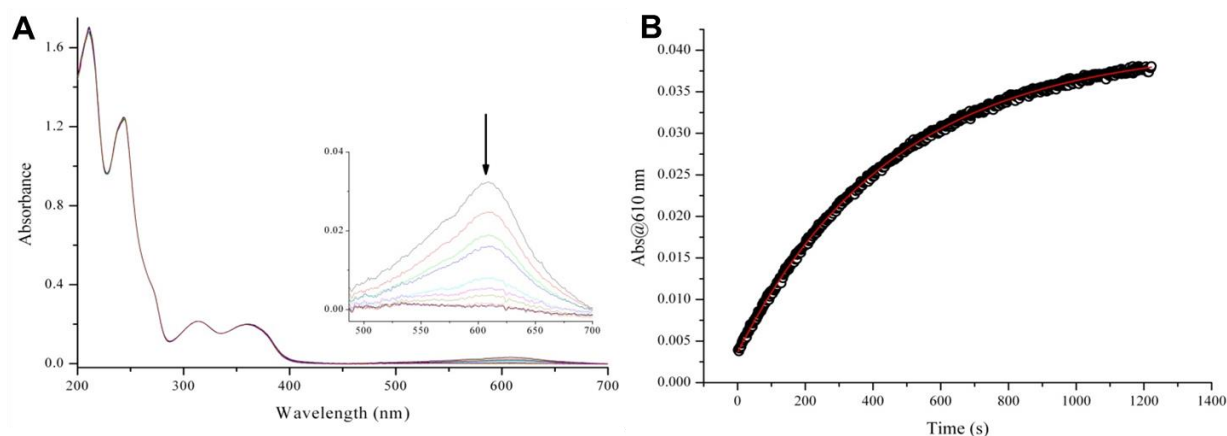


Рисунок 41. Изменения в спектрах поглощения СПП (**72g**) при облучении видимым светом ($\lambda_{\text{обл}} = 578$ нм, $\Delta t = 1$ с) в ацетонитриле. $C = 4 \cdot 10^{-5}$ М, $T = 293$ К (А); кинетическая кривая термической реакции раствора соединения (**72g**) в ацетонитриле, $T = 293$ К (В).

Стоит отметить, что в данном случае не подтвердилась гипотеза о том, что введение донорной группы в положение 5 индолинового цикла усилит склонность соединений к разрыву $C_{\text{спиро}}-O$ связи. Также наблюдаемые свойства противоречат ранее сформулированному тезису о стимулировании фотохромных свойств при введении акцепторного заместителя в положение 6'. С целью изучения возможных причин столь разительного различия свойств СПП (**72e-g**) было проведено квантово-химическое моделирование. На первой стадии были рассмотрены профили изомеризации соединений в основном состоянии по модели, отраженной на рисунке 42.

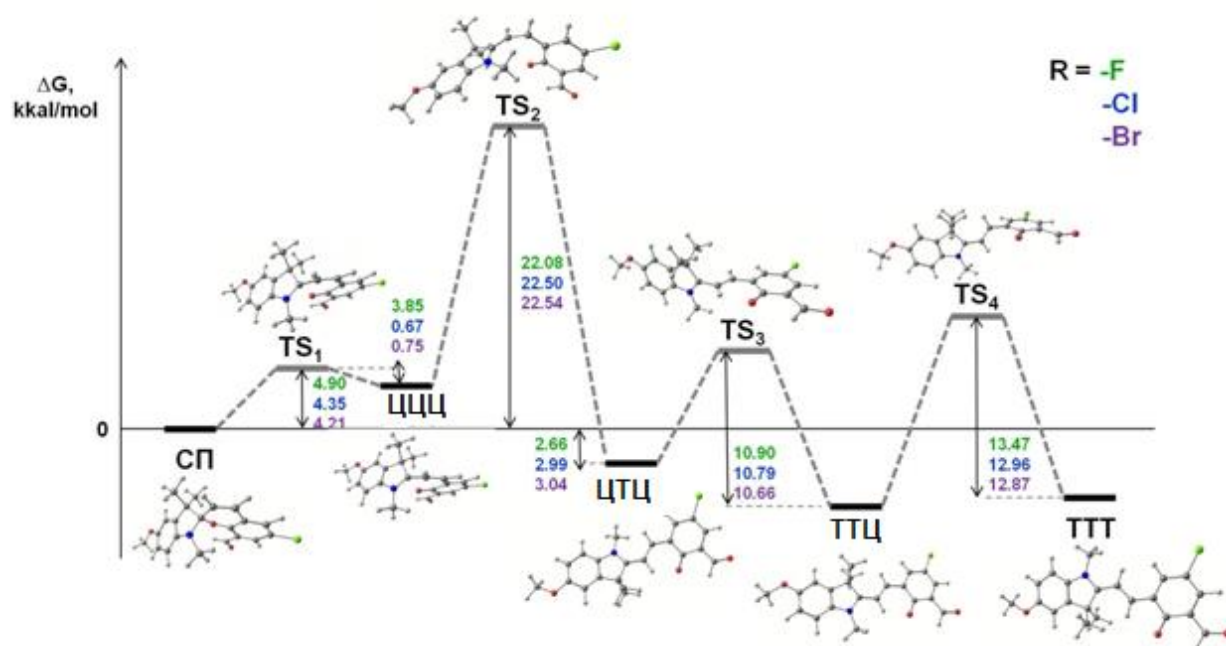


Рисунок 42. Профиль изомеризации спиропиранов (**72e-g**) в ацетонитриле, B3LYP-D3/def2-TZVP.

Из представленных профилей видно, что энергии изомеризации изменяются достаточно равномерно. Барьер первой стадии изомеризации невысок и составляет 4.21 – 4.90 ккал·моль⁻¹, приводя к образованию энергетически невыгодной формы ЦЦЦ, наиболее стабильной для соединения (**72e**). Лимитирующей стадией с барьером 22.08 – 22.54 ккал·моль⁻¹ является образование ЦТЦ изомера, наиболее энергетически выгодного для бромзамещенного СПП (**72g**) – на 3.04 ккал·моль⁻¹ относительно исходной СП формы. Самым же выгодным во всех случаях является ТТЦ изомер, однако разница в энергии с ТТТ составляет всего 0.06 – 0.67 ккал·моль⁻¹. При этом ТТЦ форма выгоднее ЦТЦ на 2.98, 2.43 и 2.50 ккал·моль⁻¹ для (**72e-g**) соответственно. Последующий переход в ТТТ требует преодоления барьера в 12.87 – 13.47 ккал·моль⁻¹, причем величина барьера возрастает по мере увеличения электроотрицательности галогена. Таким образом, анализ профиля изомеризации не дает четкого ответа относительно причин существования МЦ формы в растворах СПП (**72f,g**), однако равномерность изменения энергетических характеристик позволяет предположить, что основная причина кроется в электроотрицательности атома галогена.

Поскольку анализ структур в основном состоянии не дает представления о процессах, протекающих при возбуждении, далее рассмотрим результаты, полученные в приближении TD-DFT. Был произведен подбор оптимального метода моделирования спектров на примере соединения (**72g**). Положение наиболее длинноволнового максимума

СП формы приведено в скобках для каждого рассмотренного функционала. Рассматривались функционалы B3LYP (372), sam-B3LYP (336), PBE0 (358) B2PLYP (384) и wB97XD (323). Как видно, наилучшее совпадение с экспериментальным значением (361 нм) наблюдается в случае PBE0, однако, для МЦ изомера лучшее значение показал B2PLYP (600 нм), в то время как B3LYP (559), sam-B3LYP (505), PBE0 (545) wB97XD (490) значительно завышали значение энергии переходов. Потому, аналогично катионным производным, моделирование проводилось с использованием B2PLYP. Данные об электронных переходах при вертикальном возбуждении представлены в таблице 26.

Таблица 26. Энергия возбуждения $E_{возб}$ (эВ), длина волны максимума поглощения λ (нм), сила осциллятора f и основные орбитальные вклады (H = HOMO, L= LUMO) для первых четырех синглетных переходов в СП и различных МЦ формах соединения **(72e-g)** согласно расчетам в рамках приближения TD B2PLYP-D3/def2-TZVP в ацетонитриле.

Структура	Переход	Основная составляющая (%)	$E_{возб}$, эВ (λ , нм)	f
(72e) СП	S ₀ -S ₁	H→L (50%) H-1→L (44%)	3.163 (392)	0.1712
	S ₀ -S ₂	H→L (41%) H-1→L (40%)	3.399 (365)	0.1407
	S ₀ -S ₃	H-5→L (56%)	3.702 (335)	0.0373
	S ₀ -S ₄	H→L+2 (67%)	4.117 (301)	0.1898
(72e) ТТЦ	S ₀ -S ₁	H→L (95%)	2.010 (617)	1.0076
	S ₀ -S ₂	H-1→L (75%)	3.118 (398)	0.3647
	S ₀ -S ₃	H-3→L (68%)	2.820 (440)	0.0002
	S ₀ -S ₄	H→L+1 (71%)	3.379 (367)	0.0237
(72e) ТТТ	S ₀ -S ₁	H→L (95%)	1.846 (672)	0.9824
	S ₀ -S ₂	H-1→L (76%)	3.052 (406)	0.2370
	S ₀ -S ₃	H-3→L (66%)	2.852 (435)	0.0000
	S ₀ -S ₄	H→L+1 (75%)	3.326 (373)	0.0044
(72f) СП	S ₀ -S ₁	H-1→L (47%) H→L (47%)	3.187 (389)	0.1578
	S ₀ -S ₂	H-1→L (36%) H→L (42%)	3.392 (366)	0.1174

	S ₀ -S ₃	H-5→L+1 (55%)	3.688 (336)	0.0376
	S ₀ -S ₄	H→L+2 (57%)	4.059 (306)	0.1823
(72f) ТТЦ	S ₀ -S ₁	H→L (95%)	2.054 (604)	1.0074
	S ₀ -S ₂	H-1→L (77%)	3.121 (397)	0.3751
	S ₀ -S ₃	H-3→L (67%)	2.888 (429)	0.0001
	S ₀ -S ₄	H→L+1 (71%)	3.419 (363)	0.0182
(72f) ТТТ	S ₀ -S ₁	H→L (94%)	1.886 (657)	0.9638
	S ₀ -S ₂	H-1→L (78%)	3.049 (407)	0.2488
	S ₀ -S ₃	H-3→L (62%)	2.914 (426)	0.0000
	S ₀ -S ₄	H-1→L+1 (76%)	3.368 (368)	0.0014
(72g) СП	S ₀ -S ₁	H→L (50%) H-1→L (44%)	3.163 (392)	0.1429
	S ₀ -S ₂	H→L (39%) H-1→L (39%)	3.399 (392)	0.1251
	S ₀ -S ₃	H-5→L (54%)	3.686 (336)	0.0385
	S ₀ -S ₄	H-1→L (37%) H-1→L+1 (53%)	4.034 (307)	0.1798
(72g) ТТЦ	S ₀ -S ₁	H→L (95%)	2.065 (600)	1.0128
	S ₀ -S ₂	H-1→L (77%)	3.120 (397)	0.3785
	S ₀ -S ₃	H-3→L (65%)	2.905 (427)	0.0001
	S ₀ -S ₄	H-1→L (71%)	3.428 (362)	0.0164
(72g) ТТТ	S ₀ -S ₁	H→L (94%)	1.896 (654)	0.9616
	S ₀ -S ₂	H-1→L (78%)	3.045 (407)	0.2547
	S ₀ -S ₃	H-3→L (61%)	2.924 (424)	0.0000
	S ₀ -S ₄	H→L+1 (75%)	3.377 (367)	0.0007

По результатам моделирования максимум наиболее длинноволновой полосы в спектрах поглощения СП формы соединений является переходам S₀-S₁ и S₀-S₄. Орбитали, вовлеченные в переходы, показаны на рисунке 43. Во всех трех случаях переходы H→L и H-1→L, отвечающие менее интенсивному возбуждению S₀-S₁, представляют собой ярко

выраженный ПЗ и $\pi \rightarrow \pi^*$ переход с вкладом ПЗ соответственно. Более интенсивное возбуждение S_0-S_4 для **(72e,f)** значительно отличается от такового в случае соединения **(72g)**. 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 **(72e,f)** возрастает, что указывает на то, что в данном случае она не выступает в качестве донора (таблица 27). В случае же **(72g)** происходит как $\pi \rightarrow \pi^*$ переход H-1 $\rightarrow$ L, так и ПЗ с индолинового фрагмента (H) на бензопирановый (L+1).

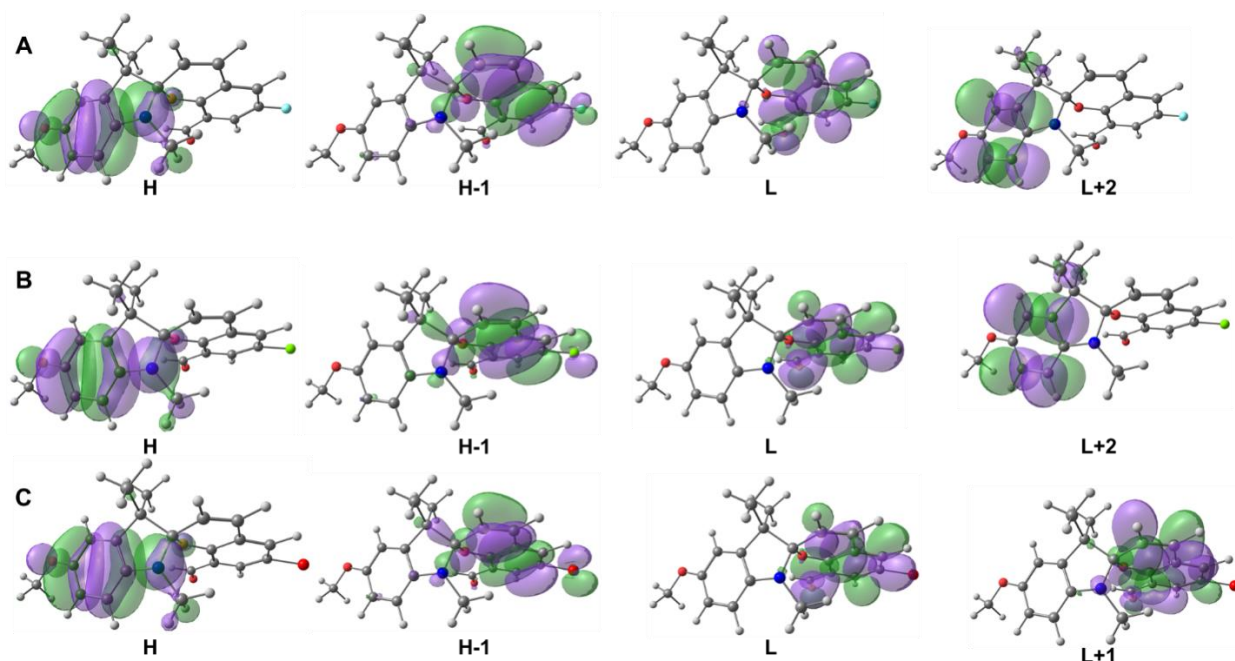


Рисунок 43. Орбитали, участвующие в электронных переходах при возбуждении СП форм соединений **(72e-g)** (A-C) соответственно.

Таблица 27. Заряды атомов, рассчитанные по схеме МК в ацетонитриле (B2PLYP-D3/def2-TZVP) для СП форм соединений **(72e-g)**. S_0 – в основном состоянии, S_n^* – для соответствующего состояния вертикального возбуждения, S_1 – для структуры, оптимизированной в возбужденном состоянии.

№	Со- стоя- ние	Заряд на атоме								
		O(1)	N(1)	C(2,2')	O(1')	C(9')	C(5')	C(7')	C(6')	Hal
(72e)	S_0	-0.384	-0.266	0.552	-0.211	0.139	-0.330	-0.251	0.423	-0.220
	S_1^*	-0.405	-0.256	0.613	-0.354	0.208	-0.635	-0.349	0.425	-0.243
	S_4^*	-0.397	-0.207	0.743	-0.371	0.170	-0.350	-0.308	0.370	-0.259
	S_1	-0.418	-0.179	0.650	-0.355	0.126	-0.318	-0.301	0.377	-0.261
(72f)	S_0	-0.429	-0.315	0.525	-0.272	0.177	-0.168	-0.078	0.032	-0.149
	S_1^*	-0.402	-0.261	0.610	-0.360	0.279	-0.431	-0.124	0.071	-0.111

	S ₄ *	-0.390	-0.199	0.718	-0.376	0.217	-0.164	-0.118	0.026	-0.154
	S ₁	-0.415	-0.181	0.644	-0.363	0.208	-0.120	-0.089	0.030	-0.148
(72g)	S ₀	-0.428	-0.312	0.527	-0.279	0.202	-0.115	-0.025	-0.047	-0.132
	S ₁ *	-0.399	-0.250	0.619	-0.371	0.300	-0.378	-0.076	-0.017	-0.085
	S ₄ *	-0.389	-0.193	0.707	-0.378	0.230	-0.115	-0.074	-0.049	-0.139
	S ₁	-0.415	-0.179	0.641	-0.369	0.234	-0.073	-0.037	-0.049	-0.130

Исходя из величин зарядов на атомах, представленных в таблице 27, степень ионности связи C_{спиро}–O в основном состоянии скачкообразно увеличивается при переходе от **(72e)** к **(72f)**, и продолжает расти в случае **(72g)**. Такая особенность свидетельствует о большей склонности данной связи подвергаться гетеролитическому разрыву, что, вероятно, является одной из причин наблюдения примеси МЦ форм в растворах **(72f,g)** до облучения. При дальнейшем вертикальном возбуждении в состояние S₄* степень ионности C_{спиро}–O постепенно понижается при переходе от **(72e)** к **(72g)**, а в случае S₁* наблюдается обратная закономерность. При переходе же в минимум возбужденного состояния для СП формы наименьший ПЗ в окрестностях связи C_{спиро}–O в сравнении с S₄* требуется именно в случае **(72g)** – он составляет 9 и 2% (на атомах C(2,2') и O(1') соответственно), в то время как в случае **(72e)** аналогичные показатели равны 13 и 4%. Вероятно, этот эффект вызван выраженным электронодонорным эффектом атома брома, сообщаящего дополнительную электронную плотность пирановому атому кислорода, что способствует ослаблению связи C_{спиро}–O и облегчает раскрытие цикла.

Наиболее длинноволновый максимум поглощения МЦ изомеров СПП **(72f,g)** отвечает ТТЦ изомерам соединений. Наибольшей интенсивностью характеризуются электронные переходы S₀–S₁ (H→L). Хотя пространственное распределение граничных орбиталей у всех трех рассматриваемых соединений сходно, 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 44). Для соединения **(72e,f)** такой переход может быть невозможен из-за меньшей склонности к донированию электронной плотности у атомов хлора и фтора по сравнению с атомом брома. Это подтверждается и при вычислении зарядов на атомах: исходя из величин зарядов, представленных в таблице 28, атомы хлора и брома донируют электронную плотность в π-систему в отличие от атома фтора.

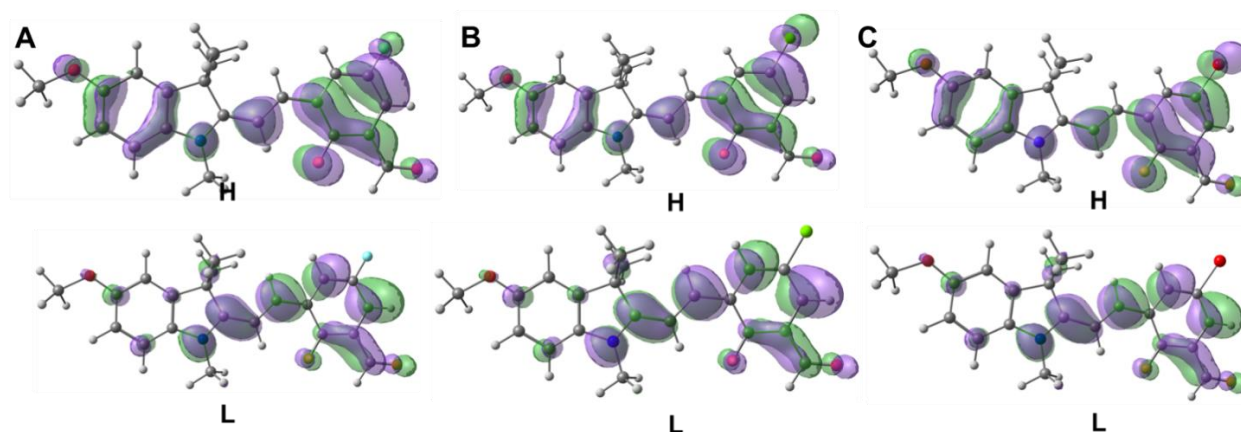


Рисунок 44. Орбитали, участвующие в электронных переходах при возбуждении ТТЦ МЦ форм соединений **(72e-g)** (A-C) соответственно.

Таблица 28. Заряды атомов, рассчитанные по схеме МК в ацетонитриле (B2PLYP-D3/ def2-TZVP) для ТТЦ форм соединений **(72e-g)**. S_0 – в основном состоянии, S_1^* – для соответствующего состояния вертикального возбуждения, S_1 – для структуры, оптимизированной в возбужденном состоянии.

№	Состояние	Заряд на атоме							
		N(1)	C(2,2')	O(1')	C(9')	C(5')	C(7')	C(6')	Hal
(72e)	S_0	0.161	0.041	-0.700	0.520	-0.300	-0.143	0.287	-0.269
	S_1^*	0.133	-0.217	-0.599	0.516	-0.506	-0.315	0.485	-0.261
	S_1	0.147	0.035	-0.697	0.524	-0.285	-0.134	0.268	-0.263
(72f)	S_0	0.154	0.023	-0.701	0.568	-0.098	0.049	-0.044	-0.173
	S_1^*	0.124	-0.246	-0.604	0.557	-0.298	-0.109	0.135	-0.129
	S_1	-0.083	0.186	-0.707	0.507	-0.114	0.024	0.004	-0.189
(72g)	S_0	0.157	0.018	-0.701	0.578	-0.051	0.094	-0.115	-0.160
	S_1^*	0.126	-0.250	-0.605	0.566	-0.251	-0.063	0.059	-0.107
	S_1	0.147	-0.003	-0.692	0.575	-0.053	0.095	-0.114	-0.162

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*-хроменовой части. Данные соединения характеризуются наличием флуоресценции МЦН изомеров и хорошей растворимостью в воде.

3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

3.1. Методы синтеза промежуточных и целевых соединений

2-Гидрокси-5-метил-3-формил-бензальдегид (62a). 1) 108 г (1 моль) *para*-крезола (**61a**) растворили в растворе 50 г NaOH в 200 мл H₂O и ввели 215 г (193 мл) 35% раствора формалина, затем оставили на 4 дня для кристаллизации. Выпавший осадок отфильтровали и промыли раствором NaCl, растворили в 1.5-кратном объеме воды и нейтрализовали разбавленной AcOH. Выпавшие бесцветные кристаллы отфильтровали. Выход 150 г (89%).

2) В растворе гидроксида натрия (3 г NaOH в 100 мл H₂O) растворили 10 г диоксиметилена фенола и разбавили смесью 11 г *n*-толуолсульфохлорида в 10 мл бензола и оставили при перемешивании на 3 часа. Образовавшийся толуолсульфоэфир отфильтровали и промыли небольшим количеством бензола, после чего высушили. Выход 17.4 г (91%).

3) Раствор 10.7 г толуолсульфоэфира в 50 мл уксусной кислоты нагревали почти до кипения и медленно при перемешивании добавляли 9 г мелкодисперсного Na₂Cr₂O₇. Выпавший после охлаждения раствора осадок отфильтровали. Выход 8.3 г (78.5%).

4) Смесь 10 г толуолсульфоэфира и 30 г концентрированной H₂SO₄ перемешивал в течение получаса. Раствор вылили на лед. Выпавшие кристаллы промыли водой и перекристаллизовали из этанола.

Выход (в расчете на *para*-крезол) 23 г (14.0 %). T_{пл} = 132 °C (из этанола).

ЯМР ¹H (CDCl₃), δ, м.д.: 11.20 (с, 1H, –OH), 10.10 (с, 2H, –CHO), 7.60 (с, 2H, H-4, H-6), 2.31 (с, 3H, –CH₃).

2-Гидрокси-5-метокси-3-формилбензальдегид (62b). Получен аналогично (**62a**) из *para*-метоксифенола (**61b**). Выход 15.2%. T_{пл} = 138 °C (из этанола).

ЯМР ¹H (CDCl₃), δ, м.д.: 11.10 (с, 1H, –OH), 10.20 (с, 2H, –CHO), 7.49 (с, 2H, 4-H, 6-H), 3.84 (с, 3H, OCH₃).

2-Гидрокси-3-метил-5-формилбензальдегид (62c). Получен аналогично (**62a**) из *ortho*-крезола (**61c**). T_{пл} = 124 °C (из этанола). Выход 12.5%.

ЯМР ¹H (CDCl₃), δ, м.д.: 11.82 (с, 1H, –OH), 9.96 (с, 1H, C(5)–CHO), 9.89 (с, 1H, C(1)–CHO), 7.88 – 7.98 (м, 2H, H-4, H-6), 2.32 (с, 3H, –CH₃).

2-Гидрокси-3-метокси-5-формилбензальдегид (62d). Получен аналогично (**62a**) из гваякола (**61d**). T_{пл} = 123 °C (из этанола). Выход 14.8%.

ЯМР ¹H (CDCl₃), δ, м.д.: 11.70 (с, 1H, –OH), 10.00 (с, 1H, –CHO), 9.88 (с, 1H, –CHO), 7.72 (д, J = 1.7 Гц, 1H, H-6), 7.60 (д, J = 1.5 Гц, 1H, H-4), 3.97 (с, 3H, –OCH₃).

2,6-диформил-4-фторфенол (62e). 0.92 мл (10 ммоль) 4-фторфенола (**61e**) растворили в 12 мл трифторуксусной кислоты. Добавили 4.2 г (30 ммоль) перетертого в ступке уротропина и выдержали реакционную смесь при перемешивании и нагревании до 105–110°C в течение 20 ч в атмосфере аргона. Затем к реакционной смеси добавили разбавленную соляную кислоту (6 мл концентрированной HCl в 30 мл воды) и перемешивали еще 2 часа. Полученный осадок отфильтровали, а из фильтрата экстрагировали остатки продукта CHCl_3 . Экстракт высушили над безводным Na_2SO_4 и отогнали растворитель. Полученный продукт объединили с ранее высушенным осадком и чистили колоночной хроматографией на силикагеле, используя в качестве элюента дихлорметан. После отгонки растворителя продукт перекристаллизовали из этанола. Выход 0.625 г (37.2%). $T_{\text{пл}} = 97^\circ\text{C}$.

ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м.д.: 11.35 (с, 1H, –OH), 10.19 (с, 2H, –CHO), 7.65 (д, $J = 7.4$ Гц, 2H, H-3, H-5).

2,6-диформил-4-хлорфенол (62f). Получен аналогично (**62e**) из *para*-хлорфенола (**61f**). $T_{\text{пл}} = 109^\circ\text{C}$ (из этанола). Выход 15.0%.

ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м.д.: 11.52 (с, 1H, –OH), 10.20 (с, 2H, –CHO), 7.92 (с, 2H, H-4, H-6).

4-бром-2,6-диформилфенол (62g). Получен аналогично (**62e**) из *para*-бромфенола (**61g**). $T_{\text{пл}} = 113^\circ\text{C}$ (из этанола). Выход 17.8%.

4,6-диформил-2-фторфенол (62h). Получен аналогично (**62e**) из *para*-хлорфенола (**61h**). $T_{\text{пл}} = 146^\circ\text{C}$ (из этанола). Выход 20.1%.

ЯМР ^1H ($\text{DMSO}-d_6$), δ , м.д.: 11.55 (с, 1H, –OH), 10.01 (д, $J = 1.7$ Гц, 1H, C(1)–CHO), 9.89 (д, $J = 2.0$ Гц, 1H, C(5)–CHO), 7.94 (дт, $J = 15.5, 7.7$ Гц, 1H, H-6), 7.85 (дд, $J = 10.2, 1.8$ Гц, 1H, H-4).

1,2,3,3-тетраметил-5-метокси-3H-индолий йодид (65). К раствору 3.49 г (20 ммоль) *n*-метоксигидразина гидрохлорида (**63**) в 20 мл этанола добавили 2.15 мл (20 ммоль) 3-метилбутан-2-она и 1.2 мл (20 ммоль) концентрированной хлорной кислоты. Смесь кипятили с обратным холодильником 3 ч., затем упарили 2/3 растворителя, нейтрализовали 20% раствором NaOH и экстрагировали продукт хлороформом. Экстракт промыли дистиллированной водой, высушили над безводным Na_2SO_4 и отогнали растворитель. Получен коричневый маслянистый продукт с характерным запахом массой 3.15 г (выход 83.3%). Использован в следующей стадии без дополнительной очистки.

Раствор смеси 3,3-диметил-2-метил-5-метоксииндола (**64**) (3.15 г, 16.7 ммоль) и метилиодида (1.56 мл, 25 ммоль) в 10 мл ацетонитрила кипятили с обратным холодильником 3.5 часа, раствор остудили, выпавший осадок отфильтровали и промыли

холодным ацетонитрилом. Получен бледно-розовый порошок массой 2.36 г (выход 42.7%). $T_{пл} = 231\text{ }^{\circ}\text{C}$.

^1H ЯМР ($\text{DMCO-}d_6$), δ , м.д.: 7.80 (д, $J=8.8$ Гц, 1H, H-7), 7.45 (д, $J=2.5$ Гц, 1H, H-4), 7.13 (дд, $J=8.8$, 2.5 Гц, 1H, H-6), 3.91 (с, 3H, $\text{N}^+\text{-CH}_3$), 3.84 (с, 3H, C(5)- OCH_3), 2.68 (с, 3H, C(2)- CH_3), 1.49 (с, 6H, C(3)- CH_3).

ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1617 (C=C); 1290 ($\text{C}_{\text{Ar}}\text{-N}$); 1019 cm^{-1} ($\text{C}_{\text{Ar}}\text{-O-C}$).

Найдено, %: C 47.17; H 5.51; N 4.18; I 38.35. Рассчитано, %: C 47.13; H 5.44; N 4.23; I 38.37. $\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{ONI}$.

1,2,3,3-тетраметил-3H-индолий йодид (67). В 10 мл ацетонитрила растворили 2 мл (0.0125 моль) 3,3-диметил-2-метилениндолина (66) и 1.16 мл (0.0187 моль) метилйодида. Кипятили с обратным холодильником 7 часов. Образовавшийся после охлаждения раствора осадок отфильтровали и промыли холодным ацетонитрилом. Получен ярко малиновый порошок. Выход 3.135 г, 83.3 %. $T_{пл} = 259\text{ }^{\circ}\text{C}$.

^1H ЯМР ($\text{DMCO-}d_6$), δ м.д.: 7.97 – 7.85 (м, 1H, H-6), 7.85 – 7.75 (м, 1H, H-5), 7.70 – 7.53 (м, 2H, H-7, H-4), 3.95 (с, 3H, C(2)- CH_3), 2.75 (с, 3H, $\text{N}^+\text{-CH}_3$), 1.51 (с, 6H, C(3)- CH_3).

ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1630 (C=C); 1295 ($\text{C}_{\text{Ar}}\text{-N}$).

Найдено, %: C 47.88; H 5.51; N 4.59; I 41.91. Рассчитано, %: C 47.84; H 5.32; N 4.65; I 42.19. $\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{NI}$.

1,2,3,3-тетраметил-5-метокси-3H-индолий перхлорат (68). К раствору 812 мг (2.5 ммоль) йодида 5-метокси-1,2,3,3-тетраметил-3H-индолия (65) в 10 мл ацетонитрила добавили постепенно при перемешивании 6 мл водного раствора 498 мг (1.23 ммоль) перхлората свинца (II) и избыток хлорной кислоты. Сформировавшийся осадок йодида свинца отфильтровали, растворитель слегка упарили и оставили для формирования осадка. Отфильтровали крупные бордовые кристаллы перхлората индолия. Выход 362 мг (47.70%). $T_{пл} = 178\text{ }^{\circ}\text{C}$.

^1H ЯМР ($\text{DMCO-}d_6$), δ м.д.: 7.79 (д, $J=8.8$ Гц, 1H, H-7), 7.45 (д, $J=2.4$ Гц, 1H, H-4), 7.13 (дд, $J=8.8$, 2.5 Гц, 1H, H-6), 3.91 (с, 3H, $\text{N}^+\text{-CH}_3$), 3.84 (с, 3H, C(5)- OCH_3), 2.67 (с, 3H, C(2)- CH_3), 1.48 (с, 6H, C(3)- CH_3).

ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1608 (C=C); 1293 ($\text{C}_{\text{Ar}}\text{-N}$); 1016 cm^{-1} ($\text{C}_{\text{Ar}}\text{-O-C}$), 1069 cm^{-1} (ClO_4^-).

Найдено, %: C 51.37; H 5.95; N 4.58; Cl 11.63. Рассчитано, %: C 51.40; H 5.93; N 4.61; Cl 11.70. $\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{O}_5\text{NCl}$.

Перхлорат 1,2,3,3-тетраметил-3H-индолия (70a). В 20 мл диэтилового эфира, прибавили 5 мл 2-метил-1,3,3-триметил-индолина (69a), охладили раствор на льду. К полученной смеси осторожно по каплям прибавили 2.3 мл HClO_4 , не переставая

охлаждать раствор на льду. Оставили раствор на ночь на холоде для формирования осадка. На следующий день отфильтровали осадок и перекристаллизовали из уксусной кислоты с добавлением капли HClO_4 . Получено 3.44 г. ярко-желтых кристаллов, выход продукта составил 91%. $T_{\text{пл}} = 192^\circ\text{C}$.

Перхлорат 1,2,3,3-тетраметил-5-хлор-3*H*-индолия (70b). Получен аналогично (70a) из 2-метил-1,3,3-триметил-5-хлориндолина (69b). Выход 3.79 г (89%). $T_{\text{пл}} = 241^\circ\text{C}$.

3-(3,3-диметил-2-метилениндолин-1-ил)пропан-1-сульфоновая кислота (71). К 15 мл ацетонитрила добавили 1.6 мл (10 ммоль) 3,3-диметил-2-метилениндолина (66) и 0.88 мл пропансултона. Реакционную смесь кипятили в течение 11 часов в атмосфере аргона, затем охладили, отфильтровали осадок и перекристаллизовали из ацетонитрила. Выход 1.36 г (48.4%). $T_{\text{пл}} = 129^\circ\text{C}$.

^1H ЯМР ($\text{DMSO}-d_6$) δ , м.д.: 8.15 – 7.97 (м, 1H, H-6), 7.90 – 7.74 (м, 1H, H-5), 7.72 – 7.40 (м, 2H, H-7, H-4), 4.80 – 4.52 (м, 2H, H-10), 2.82 (с, 3H, C(2)– CH_3), 2.61 (т, $J = 6.5$ Гц, 2H, H-12), 2.13 (тд, $J = 13.1, 11.7, 6.2$ Гц, 2H, H-11), 1.52 (с, 6H, C(3)– CH_3).

1,3,3,8'-тетраметил-6'-формил-спиро[индолин-2,2'-2*H*-хромен] (72a). Получен конденсацией альдегида (62с) с йодидом 5-метокси-1,2,3,3-тетраметил-3*H*-индолия (65) по методике, описанной в [70]. $T_{\text{пл}} = 149^\circ\text{C}$.

^1H ЯМР ($\text{DMSO}-d_6$) δ , м.д.: 9.75 (с, 1H, CHO), 7.60 (д, $J = 1.9$ Гц, 1H, H-7'), 7.54 (с, 1H, H-5'), 7.16 – 7.05 (м, 3H, H-4', H-5, H-4), 6.76 (т, $J = 7.3$ Гц, 1H, H-6), 6.58 (д, $J = 7.9$ Гц, 1H, H-7), 5.85 (д, $J = 10.3$ Гц, 1H, H-3'), 2.60 (с, 3H, N– CH_3), 1.90 (с, 3H, C(8')– CH_3), 1.18 (с, 3H, C(3)– CH_3), 1.09 (с, 3H, C(3)– CH_3).

ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1667 (C=O); 1658, 1646 (C=C); 928 ($\text{C}_{\text{спиро}}\text{—O}$).

Найдено, %: C 79.04; H 6.59; N 4.34. Рассчитано, %: C 78.97; H 6.63; N 4.39. $\text{C}_{21}\text{H}_{21}\text{NO}_2$.

1,3,3,8'-тетраметил-5-метокси-6'-формил-спиро[индолин-2,2'-2*H*-хромен] (72b). 0.328 г (0.002 моль) альдегида (62с) растворили в 10 мл изопропилового спирта, добавили 0.662 г (0.002 моль) йодида 5-метокси-1,2,3,3-тетраметил-3*H*-индолия (65) и по каплям внесли 0.2 мл триэтиламина. Кипятили 20 минут. После остывания разбавили раствор дистиллированной водой и экстрагировали хлороформом. Экстракт выдержали над безводным Na_2SO_4 и отогнали растворитель. Затем хроматографировали на колонке с хлороформом в качестве элюента. Затерли *n*-гексаном. Получен светло-голубой порошок. Выход 0.484 г (69.3%). $T_{\text{пл}} = 134^\circ\text{C}$.

^1H ЯМР ($\text{DMSO}-d_6$) δ , м.д.: 9.74 (с, 1H, CHO), 7.58 (д, $J = 1.8$ Гц, 1H, H-7'), 7.53 (с, 1H, H-5'), 7.08 (д, $J = 10.3$ Гц, 1H, H-4'), 6.75 (д, $J = 2.5$ Гц, 1H, H-4), 6.64 (дд, $J = 8.3, 2.5$ Гц, 1H,

H-6), 6.46 (д, $J = 8.3$ Гц, 1H, H-7), 5.83 (д, $J = 10.3$ Гц, 1H, H-3'), 3.67 (с, 3H, OCH₃), 2.53 (с, 3H, N-CH₃), 1.90 (с, 3H, C(8')-CH₃), 1.16 (с, 3H, C(3)-CH₃), 1.09 (с, 3H, C(3)-CH₃).

¹³СЯМР (ДМСО-*d*₆) δ , м.д.: 190.94 (CHO), 156.63 (C-9'), 153.47 (C-5), 141.52 (C-8), 137.57 (C-9), 132.09 (C-5'), 128.69 (C-4'), 128.64 (C-6'), 126.70 (C-7'), 124.09 (C-10'), 119.83 (C-3'), 118.25 (C-8'), 111.22 (C-6), 109.11 (C-4), 107.07 (C-7), 105.60 (C-2,2'), 55.31 (OCH₃), 51.41 (C-3), 28.73 (N-CH₃), 25.37 (C(3)-CH₃), 19.60 (C(3)-CH₃), 14.57 (C(8')-CH₃).

ИК, ν , см⁻¹: 2850 (C_{Ar}-OCH₃); 1683 (C=O); 1640, 1646 (C=C); 1284 (C_{Ar}-N); 923 (C_{спиро}-O).

Найдено, %: C, 76.12; H, 6.80; N, 4.09. Рассчитано, %: C, 75.62; H, 6.63; N, 4.01. C₂₂H₂₃NO₃.

1,3,3,6'-тетраметил-8'-формил-5-хлор-спиро[индолин-2,2'-2H-хромен] (72c). К смеси 0.82 г (0.005 моль) альдегида (**62a**) и 1.54 г (0.005 моль) перхлората 1,2,3,3-тетраметил-5-хлор-3H-индолия (**70b**) в 25 мл изопропанола при нагревании добавили по каплям 0.7 мл (0.005 моль) триэтиламина. Реакционную смесь кипятили 10 мин, а затем после охлаждения вылили в 60 мл воды и экстрагировали бензолом. Органический слой отделили, промыли водой, высушили б/в сульфатом натрия, упаривали в вакууме водоструйного насоса до объема 15 мл и хроматографировали на колонке с окисью кремния (элюент – хлороформ). Остаток, полученный после отгонки растворителя, перекристаллизовали из этанола. Выход 0.605 г (34.2%). $T_{пл} = 124$ °C.

¹H ЯМР (CDCl₃) , δ м. д.: 10.09 (с, 1H, -CHO), 7.42 (дд, $J = 2.3, 0.7$ Гц, 1H, H-7'), 7.09 (дд, $J = 8.2, 2.1$ Гц, 1H, H-6), 7.08 (дд, $J = 2.3, 0.7$ Гц, 1H, H-5'), 6.99 (д, $J = 2.1$ Гц, H-4), 6.85 (д, $J = 10.3$ Гц, 1H, H-4'), 6.40 (д, $J = 8.2$ Гц, 1H, H-7), 5.74 (д, $J = 10.3$ Гц, 1H, H-3'), 2.70 (с, 3H, N-CH₃), 2.26 (т, 3H, $J = 0.7$ Гц, C(6')-CH₃), 1.29 (с, 3H, C(3)-CH₃), 1.17 (с, 3H, C(3)-CH₃).
¹³C ЯМР (CDCl₃, δ , м. д.): 188.75 (-CHO), 155.22 (C-9'), 146.46 (C-9), 138.31 (C-8), 133.51 (C-5'), 129.55 (C-6'), 129.11 (C-4'), 127.62 (C-7'), 127.39 (C-6), 124.22 (C-5), 122.31 (C-8'), 122.02 (C-4), 119.78 (C-10'), 119.72 (C-3'), 107.81 (C-7), 105.41 (C-2,2'), 52.04 (C-3), 29.03 (N-CH₃), 25.60 (C(3)-CH₃), 20.25 (C(6')-CH₃), 20.20 (C(3)-CH₃).

ИК, ν , см⁻¹: 1693 (C=O); 1608 (C=C); 1291, 1258 (C_{Ar}-N); 927 (C_{спиро}-O); 730 (C-Cl).

Найдено, %: C, 71.38; H, 5.61; Cl, 10.16; N, 3.87. Рассчитано, %: C₂₁H₂₀ClNO₂, %: C, 71.28; H, 5.70; Cl, 10.02; N 3.96. C₂₁H₂₀ClNO₂.

1,3,3,6'-тетраметил-5-метокси-8'-формил-спиро[индолин-2,2'-2H-хромен] (72d). К раствору 0.164 г (0.001 моль) 4-метил-2,6-диформилфенола (**62a**) в изопропаноле добавили йодид 5-метокси-1,2,3,3-тетраметил-3H-индолия (**65**) (0.331 г, 0.001 моль) и медленно прикапали 0.1 мл (0.001 моль) триэтиламина. Кипятили с обратным холодильником 4.5 часа, раствор остудили, продукт экстрагировали хлороформом и осушили над безводным Na₂SO₄. После отгонки излишков растворителя провели

колоночную хроматографию на SiO_2 с использованием хлороформа в качестве элюента. Кристаллизовали соединение из петролейного эфира. Получены желтые кристаллы. Выход 0.018 г (5.2%). $T_{\text{пл}} = 152^\circ\text{C}$.

^1H ЯМР (CDCl_3), δ м.д.: 10.10 (с, 1H, CHO), 7.42 (д, $J=1.9$ Гц, 1H, H-7'), 7.07 (д, $J=1.9$ Гц, 1H, H-5'), 6.83 (д, $J=10.3$ Гц, 1H, H-4'), 6.67 (м, 2H, H-4, H-6), 6.40 (д, $J=8.0$ Гц, 1H, H-7), 5.76 (д, $J=10.3$ Гц, 1H, H-3'), 3.77 (с, 3H, OCH_3), 2.67 (с, 3H, N-CH₃), 2.25 (с, 3H, CH₃), 1.29 (с, 3H, C(3)-CH₃), 1.18 (с, 3H, C(3)-CH₃).

^{13}C ЯМР (CDCl_3), δ м.д.: 188.41, 155.06, 153.53, 141.53, 137.42, 132.84, 128.64, 128.17, 126.81, 121.71, 119.72, 119.46, 110.83, 108.95, 106.51, 105.31, 55.39, 51.55, 28.75, 25.10, 19.73, 19.66.

ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1675 (C=O); 1296 ($\text{C}_{\text{ar}}\text{-N}$); 919 ($\text{C}_{\text{spiro}}\text{-O}$).

Найдено, %: C 75.57; H 6.59; N 3.95. Рассчитано, %: C 75.62; H 6.63; N 4.01. $\text{C}_{22}\text{H}_{22}\text{NO}_2$.

2'-гидрокси-3-[(E)-2-(5-метокси-1,3,3-триметил-индол-1-иум-2-ил)винил]-5'-метилбензальдегид перхлорат (75). К раствору 0.018 г ($5 \cdot 10^{-5}$ моль) спиропирана (**72d**) в хлороформе добавили 1 каплю (~0.01 мл) концентрированной хлорной кислоты. После испарения растворителя получили оранжевые кристаллы. Выход 0.015 г (65.2%) $T_{\text{пл}} = 244^\circ\text{C}$.

^1H ЯМР ($\text{DMSO}-d_6$), δ м.д.: 11.70 (с, 1H, -OH), 10.08 (с, 1H, -CHO), 8.32 (д, $J = 16.6$ Гц, 1H, H-12'), 8.29 (д, $J = 1.9$ Гц, 1H, H-7'), 7.81 (д, $J = 8.8$ Гц, 2H, H-5', H-7''), 7.70 (д, $J = 16.6$ Гц, 1H, H-13'), 7.49 (д, $J = 2.4$ Гц, 1H, H-4''), 7.16 (дд, $J = 8.8, 2.4$ Гц, 1H, H-6''), 4.08 (с, 3H, $\text{N}^+\text{-CH}_3$), 3.86 (с, 3H, OCH_3), 2.37 (с, 3H, C(6')-CH₃), 1.73 (с, 6H, C(3)-CH₃).

^{13}C ЯМР ($\text{DMSO}-d_6$), δ м.д.: 196.11 (-CHO), 179.41 (C-2''), 161.00 (C-5''), 158.08 (C-9'), 145.64 (C-10'), 143.54 (C-12'), 137.56 (C-5'), 136.59 (C-7'), 135.06 (C-8''), 129.66 (C-6'), 122.93 (C-8'), 122.13 (C-9''), 116.42 (C-7''), 114.80 (C-6''), 114.07 (C-13'), 108.55 (C-4''), 56.09 (OCH_3), 51.95 (C-3''), 34.56 ($\text{N}^+\text{-CH}_3$), 25.56 (C(3)-CH₃), 19.61 (C(6')-CH₃).

ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1642 (C=O); 1601 (C=C); 1294 ($\text{C}_{\text{ar}}\text{-N}$); 1065 (ClO_4^-).

Найдено, %: C 58.62; H 5.78; N 3.05; Cl 7.64. Рассчитано, %: C 58.73; H 5.34; N 3.11; Cl 7.90. $\text{C}_{22}\text{H}_{23}\text{NO}_6\text{Cl}$.

1,3,3-триметил-5-метокси-8'-формил-6'-фторспиро[индолин-2,2'-2H-хромен] (72e).

В 10 мл изопропилового спирта растворили 0.336 г (0.002 моль) альдегида (**62e**) и 0.662 г (0.002 моль) йодида 5-метокси-1,2,3,3-тетраметил-3H-индолия (**65**), по каплям добавили 0.2 мл триэтиламина. Кипятили реакционную смесь 5 часов, после чего продукт из водно-спиртовой смеси экстрагировали хлористым метиленом и выдержали экстракт над безводным Na_2SO_4 . Далее продукт очищали колоночной хроматографией на силикагеле,

используя в качестве элюента хлороформ. Продукт затерли в *n*-гексане. Получен желтый рыхлый порошок. Выход 0.070 г (10.4%). $T_{пл} = 115\text{ }^{\circ}\text{C}$.

^1H ЯМР (CDCl_3), δ м. д.: 10.10 (д, $J = 3.2$ Гц, 1H, $-\text{CHO}$), 7.31 (дд, $J = 8.5, 3.1$ Гц, 1H, H-7'), 7.03 (дд, $J = 7.8, 3.1$ Гц, 1H, H-5'), 6.87 (д, $J = 10.4$ Гц, 1H, H-4'), 6.74 – 6.69 (м, 2H, H-4, H-6), 6.41 (д, $J = 9.1$ Гц, 1H, H-7), 5.90 (д, $J = 10.4$ Гц, 1H, H-3'), 3.81 (с, 3H, C(5)– OCH_3), 2.72 (с, 3H, N– CH_3), 1.33 (с, 3H, C(3)– CH_3), 1.23 (с, 3H, C(3)– CH_3).

^{13}C ЯМР (CDCl_3), δ м. д.: 187.96 (д, $J = 1.9$ Гц, $-\text{CHO}$), 156.38 (д, $J = 240.6$ Гц, C-6'), 154.38 (C-5), 153.90 (д, $J = 1.7$ Гц, C-9'), 142.02 (C-8), 137.90 (C-9), 128.17 (д, $J = 2.1$ Гц, H-4'), 123.37 (д, $J = 6.1$ Гц, C-8'), 122.18 (C-3'), 121.81 (д, $J = 7.6$ Гц, H-10'), 119.40 (д, $J = 24.9$ Гц, H-5'), 112.76 (д, $J = 23.5$ Гц, H-7'), 111.63 (C-6), 109.66 (C-4), 107.34 (C-7), 106.35 (C-2,2'), 56.10 ($-\text{OCH}_3$), 52.49 (C-3), 29.84, 29.49 (N– CH_3), 25.84 (C(3)– CH_3), 20.47 (C(3)– CH_3).

ИК, ν , cm^{-1} : 2848 ($\text{C}_{\text{Ar}}-\text{O}-\text{CH}_3$); 1678 ($-\text{CHO}$); 1493, 1455 ($\text{C}_{\text{Ar}}=\text{C}_{\text{Ar}}$); 1278, 1262 ($\text{C}_{\text{Ar}}-\text{O}-\text{C}$); 1185 ($\text{C}_{\text{Ar}}-\text{N}$); 1127 (C–F); 920 ($\text{C}_{\text{спиро}}-\text{O}$).

Масс-спектр (ESI): m/z $[\text{M}+\text{Na}^+]$ вычислено для $\text{C}_{21}\text{H}_{20}\text{FNNaO}_3$: 376.1319; найдено: 376.1313.

1,3,3-триметил-5-метокси-8'-формил-6'-хлор-спиро[индолин-2,2'-2H-хромен] (72f). В 10 мл изопропилового спирта растворили 0.369 г (0.002 моль) альдегида (**62g**) и 0.662 г (0.002 моль) йодида 1,2,3,3-тетраметил-5-метокси-3H-индолия (**65**), по каплям добавили 0.2 мл триэтиламина. Кипятили 1.5 часа. Продукт экстрагировали из водно-спиртовой смеси хлороформом, после чего экстракт выдержали над безводным Na_2SO_4 и очищали колоночной хроматографией на силикагеле, используя в качестве элюента хлороформ. Продукт затерли в *n*-гексане. Получен светло-зеленый рыхлый порошок. Выход 0.145 г (19.6%). $T_{пл} = 103\text{ }^{\circ}\text{C}$.

^1H ЯМР (CDCl_3), δ м. д.: 10.04 (с, 1H, CHO), 7.56 (д, $J = 2.5$ Гц, 1H, H-7'), 7.21 (д, $J = 2.5$ Гц, 1H, H-5'), 6.82 (д, $J = 10.4$ Гц, 1H, H-4'), 6.72 – 6.64 (м, 2H, H-6, H-4), 6.46 – 6.35 (м, 1H, H-7), 5.84 (д, $J = 10.4$ Гц, 1H, H-3'), 3.77 (с, 3H, C(5)– OCH_3), 2.68 (с, 3H, N– CH_3), 1.29 (с, 3H, C(3)– CH_3), 1.18 (с, 3H, C(3)– CH_3).

^{13}C ЯМР (CDCl_3), δ м. д.: 187.51 (CHO), 155.96 (C-9'), 154.28 (C-5), 141.79 (C-8), 137.67 (C-9), 131.86 (C-5'), 127.87 (C-4'), 126.79 (C-7'), 125.48 (C-10'), 123.56 (C-8'), 121.90 (C-3'), 121.78 (C-6'), 111.51 (C-6), 109.51 (C-4), 107.22 (C-7), 106.62 (C-2,2'), 55.94 (C(5)– OCH_3), 52.39 (C-3), 29.68 (N– CH_3), 25.70 (C(3)– CH_3), 20.26 (C(3)– CH_3).

ИК, ν , cm^{-1} : 2849 ($\text{C}_{\text{Ar}}-\text{O}-\text{CH}_3$); 1680 ($-\text{CHO}$); 1492, 1449 ($\text{C}_{\text{Ar}}=\text{C}_{\text{Ar}}$); 1279, 1268 ($\text{C}_{\text{Ar}}-\text{O}-\text{C}$); 1186 ($\text{C}_{\text{Ar}}-\text{N}$); 928 ($\text{C}_{\text{спиро}}-\text{O}$); 732 (C–Cl).

Масс-спектр (ESI): m/z $[M+Na^+]$ вычислено для $C_{21}H_{20}ClNNaO_3$: 392.1024; найдено: 392.1013.

6'-бром-1,3,3-триметил-5-метокси-8'-формилспиро[индолин-2,2'-2H-хромен] (72g). В 10 мл изопропилового спирта растворили 0.458 г (0.002 моль) альдегида (**62h**) и 0.662 г (0.002 моль) йодида 5-метокси-1,2,3,3-тетраметил-3H-индолия (**65**), по каплям добавили 0.2 мл триэтиламина. Кипятили 0.5 часа. Продукт экстрагировали из водно-спиртовой смеси хлороформом, после чего экстракт выдержали над безводным Na_2SO_4 и очищали колоночной хроматографией на силикагеле, используя в качестве элюента хлороформ. Продукт затерли в *n*-гексане. Получен желтый порошок. Выход 0.205 г (24.8%). $T_{пл}=149$ °C.

1H ЯМР ($CDCl_3$), δ м. д.: 10.02 (с, 1H, CHO), 7.71 (д, $J = 2.5$ Гц, 1H, H-7'), 7.35 (д, $J = 2.5$ Гц, 1H, H-5'), 6.82 (д, $J = 10.4$ Гц, 1H, H-4'), 6.75 – 6.57 (м, 2H, H-6, H-4), 6.41 (д, $J = 9.1$ Гц, 1H, H-7), 5.83 (д, $J = 10.4$ Гц, 1H, H-3'), 3.77 (с, 3H, C(5)–OCH₃), 2.68 (с, 3H, N–CH₃), 1.29 (с, 3H, C(3)–CH₃), 1.18 (с, 3H, C(3)–CH₃).

^{13}C ЯМР ($CDCl_3$), δ м. д.: 187.42 (CHO), 156.42 (C-9'), 154.25 (C-5), 141.75 (C-8), 137.64 (C-9), 134.66 (C-5'), 129.83 (C-7'), 127.78 (C-4'), 123.93 (C-8'), 122.29 (C-10'), 121.71 (C-3'), 112.45 (C-6'), 111.46 (C-6), 109.47 (C-4), 107.22 (C-7), 106.65 (C-2,2'), 55.93 (C(5)–OCH₃), 52.39 (C-3), 29.31 (N–CH₃), 25.69 (C(3)–CH₃), 20.25 (C(3)–CH₃).

ИК, ν , cm^{-1} : 2855 ($C_{Ar}-O-CH_3$); 1681 (–CHO); 1493, 1451 ($C_{Ar}=C_{Ar}$); 1280, 1260 ($C_{Ar}-O-C$); 1186 ($C_{Ar}-N$); 924 ($C_{спиро}-O$); 681 (C–Br).

Масс-спектр (ESI): m/z $[M+Na^+]$ вычислено для $C_{21}H_{20}BrNNaO_3$: 436.0519; найдено: 436.0511.

1,3,3-триметил-5,6'-диметокси-8'-[(E)-2-(1'',3'',3''-триметил-5''-метокси-3H-индолиум-2''-ил)винил]спиро[индолин-2,2'-2H-хромен] йодид (59a). В 10 мл изопропилового спирта растворили 0.27 г (0.0015 моль) альдегида (**62b**) и 0.993 г (0.003 моль) йодида 1,2,3,3-тетраметил-5-метокси-3H-индолия (**65**), по каплям добавили 0.15 мл триэтиламина. Кипятили с обратным холодильником 2.5 часа. Осадок перекристаллизовали из ацетонитрила, затем повторно из этанола. Прохроматографировали на колонке и перекристаллизовали из этанола. Получили темно бордовый порошок. Выход 0.139 г (13.7%). $T_{пл} = 235$ °C.

1H ЯМР ($CDCl_3$), δ м.д.: 8.10 (д, $J = 16.4$ Гц, 1H, H-11'), 7.57 (д, $J = 16.4$ Гц, 1H, H-12'), 7.54 (д, $J = 2.9$ Гц, 1H, H-7'), 7.50 (д, $J = 8.8$ Гц, 1H, H-7''), 6.99 (дд, $J = 8.8, 2.4$ Гц, 1H, H-6''), 6.90 (д, $J = 2.3$ Гц, 1H, H-4''), 6.87 – 6.82 (м, 2H, H-5', H-4'), 6.75 (дд, $J = 8.3, 2.5$ Гц, 1H, H-6), 6.72 (д, $J = 2.5$ Гц, 1H, H-4), 6.47 (д, $J = 8.3$ Гц, 1H, H-7), 5.84 (д, $J = 10.3$ Гц, 1H, H-3'),

4.06 (с, 3H, N⁺–CH₃), 3.97 (с, 3H, C(6')–OCH₃), 3.87 (с, 3H, C(5'')–OCH₃), 3.81 (с, 3H, C(5)–OCH₃), 2.66 (с, 3H, N–CH₃), 1.35 (с, 3H, C(3'')–CH₃), 1.31 (с, 3H, C(3'')–CH₃), 1.25 (с, 3H, C(3)–CH₃), 1.19 (с, 3H, C(3)–CH₃).

¹³C ЯМР (CDCl₃), δ м.д.: 180.44 (C-2''), 161.32 (C-5''), 154.29 (C-5), 153.73 (C-6'), 150.23 (C-9'), 147.55 (C-11'), 145.08 (C-9''), 142.27 (C-8), 138.28 (C-9), 134.73 (C-8''), 129.33 (C-4'), 121.38 (C-5'), 120.73 (C-3'), 120.67 (C-8'), 120.52 (C-10'), 115.81 (C-7''), 114.29 (C-6''), 112.57 (C-7'), 112.43 (C-12'), 111.76 (C-6), 109.56 (C-4), 108.91 (C-4''), 107.64 (C-7), 106.82 (C-2,2'), 57.82 (C(6')–OCH₃), 56.22 (C(5'')–OCH₃), 56.18 (C(5)–OCH₃), 52.17 (C-3''), 51.77 (C-3), 36.74 (N⁺–CH₃), 29.59 (N–CH₃), 26.92 (C(3'')–CH₃), 26.66 (C(3'')–CH₃), 25.27 (C(3)–CH₃), 19.98 (C(3)–CH₃).

ИК, ν, см⁻¹: 2953, 2924 (C–H *транс*); 2854 (C_{Ar}–O–CH₃); 1624, 1594 (C=C *транс*); 1479, 1463 (C_{Ar}=C_{Ar}); 1536 (C=N⁺); 1288, 1269 (C_{Ar}–O–C); 1187 (C_{Ar}–N); 960 (C_{спиро}–O).

Масс-спектр (ESI): m/z [M]⁺ вычислено для C₃₅H₃₉N₂O₄: 551.2904; найдено: 551.2885.

1,3,3,6'-тетраметил-5-метокси-8'-[(E)-2-(1'',3'',3''-триметил-5''-метокси-3H-индолиум-2''-ил)винил]спиро[индолин-2,2'-2H-хромен] йодид (59b). В 10 мл изопропилового спирта растворили 0.082 г (0.0005 моль) альдегида (**62a**) и 0.331 г (0.001 моль) йодида 1,2,3,3-тетраметил-5-метокси-3H-индолия (**65**), по каплям добавили 0.05 мл триэтиламина. Кипятили с обратным холодильником 5 часов. Осадок перекристаллизовали из этанола. Получили красновато-оранжевый порошок. Выход 0.250 г. (75.6%). T_{пл} = 253 °C.

¹НЯМР (ДМСО-*d*₆) δ, м.д.: 7.94 (д, J=16.5 Гц, 1H, H-11'), 7.80 (с, 1H, H-7'), 7.75 (д, J=8.8 Гц, 1H, H-7''), 7.35 (д, J=16.5 Гц, 1H, H-12'), 7.29 (д, J=2.5 Гц, 2H, H-4'', H-5'), 7.13 (дд, J=8.8, 2.4 Гц, 1H, H-6''), 7.08 (д, J=10.3 Гц, 1H, H-4'), 6.84 (д, J=2.4 Гц, 1H, H-4), 6.77 (дд, J=8.3, 2.5 Гц, 1H, H-6), 6.57 (д, J=8.4 Гц, 1H, H-7), 5.94 (д, J=10.3 Гц, 1H, H-3'), 3.87 (с, 3H, C(5'')–OCH₃), 3.78 (с, 3H, C(5)–OCH₃), 3.65 (с, 3H, N⁺–CH₃), 2.63 (с, 3H, N–CH₃), 2.29 (с, 3H, C(6')–CH₃), 1.35 (с, 3H, C(3'')–CH₃), 1.34 (с, 3H, C(3'')–CH₃), 1.22 (с, 3H, C(3)–CH₃), 1.16 (с, 3H, C(3)–CH₃).

¹³C ЯМР (ДМСО-*d*₆) δ, м.д.: 179.41 (C-2''), 160.69 (C-5''), 153.93 (C-5), 152.55 (C-9'), 145.25 (C-11'), 145.23 (C-9''), 141.58 (C-8), 137.67 (C-9), 134.95 (C-8''), 132.59 (C-5'), 130.59 (C-7'), 129.57 (C-6'), 129.15 (C-4'), 119.78 (C-10'), 119.63 (C-3', C-8'), 116.17 (C-7''), 114.45 (C-6''), 112.80 (C-12'), 111.41 (C-6), 109.58 (C-4), 108.41 (C-4''), 107.51 (C-7), 106.47 (C-2,2'), 56.07 (C(5')–OCH₃), 55.60 (C(5)–OCH₃), 51.71 (C-3''), 51.38 (C-3), 33.77 (N⁺–CH₃), 29.13 (N–CH₃), 25.63 (C(3'')–CH₃), 25.43 (C(3'')–CH₃), 24.97 (C(3)–CH₃), 19.82 (C(6')–CH₃), 19.58 (C(3)–CH₃).

^1H ЯМР (CDCl_3) δ , м.д.: 8.01 (д, $J = 16.4$ Гц, 1H, H-11'), 7.86 (с, 1H, H-7'), 7.56 (д, $J = 8.8$ Гц, 1H, H-7''), 7.46 (д, $J = 16.4$ Гц, 1H, H-12'), 7.05 (с, 1H, H-5'), 7.00 (дд, $J = 8.9, 2.3$ Гц, 1H, H-6''), 6.92 (д, $J = 2.1$ Гц, 1H, H-4''), 6.86 (д, $J = 10.3$ Гц, 1H, H-4'), 6.77 (дд, $J = 8.3, 2.4$ Гц, 1H, H-6), 6.73 (д, $J = 2.2$ Гц, 1H, H-4), 6.49 (д, $J = 8.3$ Гц, 1H, H-7), 5.79 (д, $J = 10.3$ Гц, 1H, H-3'), 3.94 (с, 3H, $\text{N}^+\text{-CH}_3$), 3.87 (с, 3H, $\text{C}(5'')\text{-OCH}_3$), 3.83 (с, 3H, $\text{C}(5)\text{-OCH}_3$), 2.67 (с, 3H, N-CH_3), 2.35 (с, 3H, $\text{C}(3'')\text{-CH}_3$), 1.39 (с, 3H, $\text{C}(3'')\text{-CH}_3$), 1.35 (с, 3H, $\text{C}(6')\text{-CH}_3$), 1.25 (с, 3H, $\text{C}(3)\text{-CH}_3$), 1.20 (с, 3H, $\text{C}(3)\text{-CH}_3$).

ИК, ν , cm^{-1} : 2953, 2921 (C-H *транс*); 2853 ($\text{C}_{\text{Ar}}\text{-O-CH}_3$); 1643, 1607 (C=C *транс*); 1567, 1485, 1463, 1456 ($\text{C}_{\text{Ar}}=\text{C}_{\text{Ar}}$); 1537 (C=N^+); 1297, 1270 ($\text{C}_{\text{Ar}}\text{-O-C}$); 1190, 1167 ($\text{C}_{\text{Ar}}\text{-N}$); 929 ($\text{C}_{\text{спиро}}\text{-O}$).

Масс-спектр (ESI): m/z $[\text{M}]^+$ вычислено для $\text{C}_{35}\text{H}_{39}\text{N}_2\text{O}_3$: 535.2955; найдено: 535.2947.

1,3,3 -триметил-5-метокси-6'-фтор-8'-[(E)-2-(1'',3'',3''-триметил-5''-метокси-3H-индолиум-2''-ил)винил]спиро[индолин-2,2'-2H-хромен] йодид (59с). В 10 мл изопропилового спирта растворили 0.168 г (0.001 моль) альдегида (**62е**) и 0.662 г (0.002 моль) йодида 1,2,3,3-тетраметил-5-метокси-3H-индолия (**65**), по каплям добавили 0.1 мл триэтиламина. Кипятили с обратным холодильником 3 часа. Осадок промыли водой и перекристаллизовали из этанола. Получили оранжевый порошок. Выход 0.362 г (54.30 %). $T_{\text{пл}} = 260^\circ\text{C}$.

^1H ЯМР (CDCl_3), δ м.д.: 7.95 (д, $J = 16.5$ Гц, 1H, H-11'), 7.70 (дд, $J = 8.8, 2.9$ Гц, 1H, H-7'), 7.61 (д, $J = 8.8$ Гц, 1H, H-7''), 7.45 (д, $J = 16.5$ Гц, 1H, H-12'), 7.02 (дд, $J = 8.8, 2.4$ Гц, 1H, H-6''), 6.97 (дд, $J = 7.6, 2.9$ Гц, 1H, H-5'), 6.92 (д, $J = 2.4$ Гц, 1H, H-4''), 6.87 (д, $J = 10.3$ Гц, 1H, H-4'), 6.78 (дд, $J = 8.3, 2.5$ Гц, 1H, H-6), 6.74 (д, $J = 2.5$ Гц, 1H, H-4), 6.51 (д, $J = 8.3$ Гц, 1H, H-7), 5.89 (д, $J = 10.3$ Гц, 1H, H-3'), 4.01 (с, 3H, $\text{N}^+\text{-CH}_3$), 3.88 (с, 3H, $\text{C}(5'')\text{-OCH}_3$), 3.83 (с, 3H, $\text{C}(5)\text{-OCH}_3$), 2.69 (с, 3H, N-CH_3), 1.39 (с, 3H, $\text{C}(3'')\text{-CH}_3$), 1.35 (с, 3H, $\text{C}(3'')\text{-CH}_3$), 1.26 (с, 3H, $\text{C}(3)\text{-CH}_3$), 1.21 (с, 3H, $\text{C}(3)\text{-CH}_3$).

^{13}C ЯМР (CDCl_3), δ м.д.: 180.05 (C-2''), 161.63 (C-5''), 156.44 (д, $J = 241.6$ Гц, C-6'), 154.43 (C-5), 151.45 (C-9'), 145.67 (C-11'), 145.19 (C-9''), 142.05 (C-8), 138.03 (C-9), 134.84 (C-8''), 128.82 (C-4'), 121.32 (C-3'), 121.17 (д, $J = 8.0$ Гц, C-10'), 120.95 (д, $J = 8.0$ Гц, C-8'), 118.72 (д, $J = 24.6$ Гц, C-5'), 116.56 (C-7''), 116.30 (д, $J = 24.0$ Гц, C-7'), 114.46 (C-6''), 113.86 (C-12'), 111.94 (C-6), 109.57 (C-4), 108.91 (C-4''), 107.85 (C-7), 107.43 (C-2,2'), 56.25 ($\text{C}(5'')\text{-OCH}_3$), 56.24 ($\text{C}(5)\text{-OCH}_3$), 52.40 (C-3''), 51.99 (C-3), 36.68 ($\text{N}^+\text{-CH}_3$), 29.65 (N-CH_3), 26.78 ($\text{C}(3'')\text{-CH}_3$), 26.59 ($\text{C}(3'')\text{-CH}_3$), 25.29 ($\text{C}(3)\text{-CH}_3$), 20.05 ($\text{C}(3)\text{-CH}_3$).

ИК, ν , см^{-1} : 2950, 2921 (C-H *транс*); 2853 ($\text{C}_{\text{Ar}}\text{-O-CH}_3$); 1611, 1602 (C=C *транс*); 1577, 1483, 1462 ($\text{C}_{\text{Ar}}=\text{C}_{\text{Ar}}$); 1538 (C=N^+); 1299, 1276 ($\text{C}_{\text{Ar}}\text{-O-C}$); 1186, 1159 ($\text{C}_{\text{Ar}}\text{-N}$); 1133 (C-F); 928 ($\text{C}_{\text{спиро}}\text{-O}$).

Масс-спектр (ESI): m/z $[\text{M}]^+$ вычислено для $\text{C}_{34}\text{H}_{36}\text{FN}_2\text{O}_3$: 539.2704; найдено: 539.2697.

1,3,3 -триметил-5-метокси-6'-хлор-8'-[(E)-2-(1'',3'',3''-триметил-5''-метокси-3H-индолиум-2''-ил)винил]спиро[индолин-2,2'-2H-хромен] йодид (59d). В 10 мл изопропилового спирта растворили 0.185 г (0.001 моль) альдегида (**62g**) и 0.662 г (0.002 моль) йодида 1,2,3,3-тетраметил-5-метокси-3H-индолия (**65**), по каплям добавили 0.1 мл триэтиламина. Кипятили с обратным холодильником 4 часа. Осадок перекристаллизовали из этанола, а затем повторно из ацетонитрила. Получили темно бордовый порошок. Выход 0.312 г (45.7 %). $T_{\text{пл}} = 265^\circ\text{C}$.

СП форма:

^1H ЯМР ($\text{DMCO-}d_6$), $\delta_{\text{м.д.}}$: 8.13 (д, $J = 2.5$ Гц, 1H, H-7'), 7.86 (д, $J = 16.6$ Гц, 1H, H-11'), 7.78 (д, $J = 8.9$ Гц, 1H, H-7''), 7.57 (д, $J = 2.5$ Гц, 1H, H-5'), 7.44 (д, $J = 16.6$ Гц, 1H, H-12'), 7.30 (д, $J = 2.4$ Гц, 1H, H-4''), 7.16 – 7.11 (м, 2H, H-4', H-6''), 6.85 (д, $J = 2.5$ Гц, 1H, H-4), 6.78 (дд, $J = 8.4, 2.5$ Гц, 1H, H-6), 6.59 (д, $J = 8.4$ Гц, 1H, H-7), 6.05 (д, $J = 10.3$ Гц, 1H, H-3'), 3.87 (с, 3H, C(5'')-OCH₃), 3.78 (с, 3H, C(5)-OCH₃), 3.68 (с, 3H, N⁺-CH₃), 2.64 (с, 3H, N-CH₃), 1.33 (с, 3H, C(3'')-CH₃), 1.32 (с, 3H, C(3'')-CH₃), 1.23 (с, 3H, C(3)-CH₃), 1.17 (с, 3H, C(3)-CH₃).

^{13}C ЯМР ($\text{DMCO-}d_6$), $\delta_{\text{м.д.}}$: 179.78 (C-2''), 161.46 (C-5''), 146.04 (C-9''), 154.58 (C-5), 153.46 (C-9'), 143.60 (C-11'), 141.92 (C-8), 138.02 (C-9), 135.46 (C-8''), 130.98 (C-5'), 129.60 (C-7'), 128.90 (C-4'), 128.10 (C-8'), 125.10 (C-6'), 121.73 (C-3'), 121.73 (C-10'), 116.99 (C-7''), 115.11 (H-6''), 114.89 (C-12'), 112.03 (C-6), 110.13 (C-4), 108.94 (C-4''), 108.17 (C-7), 107.75 (C-2,2'), 56.65 (C(5'')-OCH₃), 56.15 (C(5)-OCH₃), 52.45 (C-3''), 52.06 (C-3), 34.56 (N⁺-CH₃), 29.68 (N-CH₃), 25.97 (C(3'')-CH₃), 25.79 (C(3'')-CH₃), 25.49 (C(3)-CH₃), 20.07 (C(3)-CH₃).

^1H ЯМР (CDCl_3), $\delta_{\text{м.д.}}$: 7.87 (д, $J = 16.5$ Гц, 1H, H-11'), 7.82 (д, $J = 2.5$ Гц, 1H, H-7'), 7.63 (д, $J = 8.9$ Гц, 1H, H-7''), 7.39 (д, $J = 16.5$ Гц, 1H, H-12'), 7.19 (д, $J = 2.5$ Гц, 1H, H-5'), 7.02 (дд, $J = 8.9, 2.4$ Гц, 1H, H-6''), 6.92 (д, $J = 2.4$ Гц, 1H, H-4''), 6.86 (д, $J = 10.4$ Гц, 1H, H-4'), 6.80 (дд, $J = 8.3, 2.5$ Гц, 1H, H-6), 6.74 (д, $J = 2.5$ Гц, 1H, H-4), 6.53 (д, $J = 8.3$ Гц, 1H, H-7), 5.88 (д, $J = 10.3$ Гц, 1H, H-3'), 3.91 (с, 3H, N⁺-CH₃), 3.88 (с, 3H, C(5'')-OCH₃), 3.84 (с, 3H, C(5)-OCH₃), 2.70 (с, 3H, N-CH₃), 1.42 (с, 3H, C(3'')-CH₃), 1.39 (с, 3H, C(3'')-CH₃), 1.25 (с, 3H, C(3)-CH₃), 1.20 (с, 3H, C(3)-CH₃).

МЦ форма:

^1H ЯМР ($\text{DMCO-}d_6$), $\delta_{\text{м.д.}}$: 8.34 (д, $J = 15.7$ Гц, 2H, H-12', H-3'), 8.00 (м, 4H, H-11', H-4', H-7', H-5'), 7.65 (д, $J = 8.8$ Гц, 2H, H-7, H-7''), 7.44 (д, $J = 2.5$ Гц, 2H, H-4, H-4''), 7.09 (дд, $J =$

8.8, 2.5 Гц, 2H, H-6, H-6''), 3.91 (с, 6H, N⁺-CH₃), 3.86 (с, 6H, C(5'')-OCH₃, C(5)-OCH₃), 1.73 (с, 12H, C(3'')-CH₃, C(3)-CH₃).

¹³C ЯМР (ДМСО-*d*₆), δ м.д.: 179.71 (C-2'', C-2,2'), 160.21 (C-5'', C-5), 149.91 (C-12', C-3'), 145.23 (C-9'', C-9), 143.60 (C-11', C-4'), 138.02 (C-5', C-7'), 135.90 (C-8, C-8''), 122.16 (C-8', C-10'), 122.11 (C-6'), 115.20 (C-7, C-7''), 114.75 (C-6, C-6''), 109.19 (C-4, C-4''), 56.51 (C(5'')-OCH₃, C(5)-OCH₃), 51.41 (C-3, C-3''), 33.74 (N⁺-CH₃), 27.09 (C(3'')-CH₃, C(3)-CH₃).

ИК, ν, см⁻¹: 2956, 2922 (C-H *транс*); 2853 (C_{Ar}-O-CH₃); 1647, 1610 (C=C *транс*); 1570, 1488, 1456 (C_{Ar}=C_{Ar}); 1540 (C=N⁺); 1298, 1268 (C_{Ar}-O-C); 1183 (C_{Ar}-N); 745 (C-Cl); 932 (C_{спиро}-O).

Масс-спектр (ESI): m/z [M]⁺ вычислено для C₃₄H₃₆ClN₂O₃: 555.2409; найдено: 555.2396.

6'-бром-1,3,3-триметил-5-метокси-8'-[(E)-2-(1'',3'',3''-триметил-5''-метокси-3H-индолиум-2''-ил)винил]спиро[индолин-2,2'-2H-хромен] йодид (59e). В 10 мл изопропилового спирта растворили 0.229 г (0.001 моль) альдегида (**62h**) и 0.662 г (0.002 моль) йодида 1,2,3,3-тетраметил-5-метокси-3H-индолия (**65**), по каплям добавили 0.1 мл триэтиламина. Кипятили с обратным холодильником 3 часа. Осадок перекристаллизовали из этанола, промыли водой и холодным этанолом. Получили темно бордовый порошок. Выход 0.275 г (37.8 %). T_{пл} = 243 °C.

¹H ЯМР (CDCl₃), δ м.д.: 7.96 (д, J = 2.3 Гц, 1H, H-7'), 7.86 (д, J = 16.5 Гц, 1H, H-11'), 7.63 (д, J = 8.8 Гц, 1H, H-7''), 7.38 (д, J = 16.5 Гц, 1H, H-12'), 7.32 (д, J = 2.3 Гц, 1H, H-5'), 7.01 (дд, J = 8.8, 2.4 Гц, 1H, H-6''), 6.93 (д, J = 2.4 Гц, 1H, H-4''), 6.85 (д, J = 10.3 Гц, 1H, H-4'), 6.79 (дд, J = 8.3, 2.5 Гц, 1H, H-6), 6.73 (д, J = 2.5 Гц, 1H, H-4), 6.52 (д, J = 8.4 Гц, 1H, H-7), 5.86 (д, J = 10.3 Гц, 1H, H-3'), 3.90 (с, 3H, N⁺-CH₃), 3.87 (с, 3H, C(5'')-OCH₃), 3.82 (с, 3H, C(5)-OCH₃), 2.69 (с, 3H, N-CH₃), 1.42 (с, 3H, C(3'')-CH₃), 1.39 (с, 3H, C(3'')-CH₃), 1.25 (с, 3H, C(3)-CH₃), 1.19 (с, 3H, C(3)-CH₃).

¹³C ЯМР (CDCl₃), δ м.д.: 179.93 (C-2''), 161.71 (C-11'), 154.52 (C-5''), 154.24 (C-9'), 145.45 (C-5), 145.20 (C-12'), 141.92 (C-8), 137.87 (C-9), 134.85 (C-8''), 134.04 (C-5'), 133.33 (C-7'), 128.52 (C-4'), 122.10 (C-6'), 121.71 (C-8'), 121.21 (C-3'), 116.77 (C-7''), 114.63 (C-10'), 113.95 (C-6''), 113.11 (C-9''), 112.07 (C-6), 109.66 (C-4), 108.87 (C-4''), 108.04 (C-2,2'), 107.97 (C-7), 56.35 (C(5'')-OCH₃), 56.32 (C(5)-OCH₃), 52.56 (C-3''), 52.06 (C-3), 36.47 (N⁺-CH₃), 29.67 (N-CH₃), 26.79 (C(3'')-CH₃), 26.64 (C(3'')-CH₃), 25.38 (C(3)-CH₃), 20.06 (C(3)-CH₃).

ИК, ν, см⁻¹: 2956, 2919 (C-H *транс*); 2853 (C_{Ar}-O-CH₃); 1651, 1604 (C=C *транс*); 1567, 1486, 1462, 1455 (C_{Ar}=C_{Ar}); 1539 (C=N⁺); 1299, 1285 (C_{Ar}-O-C); 1183, 1163 (C_{Ar}-N); 567 (C-Br); 928 (C_{спиро}-O).

Масс-спектр (ESI): m/z [M]⁺ вычисленно для C₃₄H₃₆BrN₂O₃: 599.1904; найдено: 599.1888.

1,3,3-триметил-5,6'-диметокси-8'-[(E)-2-(1'',3'',3''-триметил-5''-метокси-3*H*-индолиум-2''-ил)винил]спиро[индолин-2,2'-2*H*-хромен] перхлорат (59f). В 10 мл изопропилового спирта растворили 0.09 г (0.0005 моль) альдегида (**62b**) и 0.304 г (0.001 моль) перхлората 1,2,3,3-тетраметил-5-метокси-3*H*-индолия (**68**), по каплям добавили 0.05 мл триэтиламина. Кипятили с обратным холодильником 3 часа. Разбавили водой и экстрагировали хлороформом. Экстракт выдержали над безводным Na₂SO₄ и отогнали растворитель, перекристаллизовали из этанола. Полученный осадок промыли *n*-гексаном. Получили оранжевый порошок. Выход 0.03 г (9.2%). $T_{пл} = 228\text{ }^{\circ}\text{C}$.

¹H ЯМР (CDCl₃), δ м.д.: 8.07 (д, $J = 16.4$ Гц, 1H, H-11'), 7.42 (д, $J = 8.8$ Гц, 1H, H-7''), 7.38 (д, $J = 16.4$ Гц, 1H, H-12'), 7.31 (д, $J = 2.9$ Гц, 1H, H-7'), 7.00 (дд, $J = 8.8, 2.4$ Гц, 1H, H-6''), 6.91 – 6.83 (м, 3H, H-4'', H-5', H-4'), 6.78 – 6.69 (м, 2H, H-6, H-4), 6.48 (д, $J = 8.9$ Гц, 1H, H-7), 5.86 (д, $J = 10.3$ Гц, 1H, H-3'), 3.92 (с, 3H, N⁺-CH₃), 3.88 (с, 3H, C(6')-OCH₃), 3.87 (с, 3H, C(5'')-OCH₃), 3.82 (с, 3H, C(5)-OCH₃), 2.67 (с, 3H, N-CH₃), 1.34 (с, 3H, C(3'')-CH₃), 1.30 (с, 3H, C(3'')-CH₃), 1.27 (с, 3H, C(3)-CH₃), 1.21 (с, 3H, C(3)-CH₃).

¹³C ЯМР(CDCl₃), δ м.д.: 180.40 (C-2''), 161.38 (C-5''), 154.34 (C-5), 153.83 (C-6'), 150.22 (C-9'), 147.69 (C-11'), 145.07 (C-9''), 142.34 (C-8), 138.35 (C-9), 134.86 (C-8''), 129.35 (C-5'), 121.45 (C-4'), 120.82 (C-3'), 120.58 (C-10', C-8'), 115.55 (C-7''), 114.29 (C-6''), 111.88 (C-12'), 111.79 (C-6), 111.58 (C-7'), 109.53 (C-4), 108.87 (C-4''), 107.71 (C-7), 106.84 (C-2,2'), 56.56 (N⁺-CH₃), 56.12 (3OCH₃), 52.20 (C-3''), 51.79 (C-3), 29.67 (N-CH₃), 29.60 (C(3'')-CH₃), 26.83 (C(3'')-CH₃), 26.57 (C(3)-CH₃), 25.30 (C(3)-CH₃).

ИК, ν, см⁻¹: 2953, 2923 (C-H *транс*); 2853 (C_{Ar}-O-CH₃); 1653, 1609 (C=C *транс*); 1483, 1462 (C_{Ar}=C_{Ar}); 1539 (C=N⁺); 1298, 1285 (C_{Ar}-O-C); 1195, 1161 (C_{Ar}-N); 1095 (ClO₄⁻); 952 (C_{спиро}-O).

Найдено, %: C 64.48; H 6.19; N 4.26; Cl 5.40. Рассчитано, %: C 64.57; H 6.00; N 4.30; Cl 5.46. C₃₅H₃₉N₂O₈Cl.

1,3,3,6'-тетраметил-5-метокси-8'-[(E)-2-(1'',3'',3''-триметил-5''-метокси-3*H*-индолиум-2''-ил)винил]спиро[индолин-2,2'-2*H*-хромен] перхлорат (59g). В 10 мл изопропилового спирта растворили 0.164 г (1 ммоль) альдегида (**62a**), добавили 0.605 г (2 ммоль) перхлората 1,2,3,3-тетраметил-5-метокси-3*H*-индолия (**68**) и по каплям 0.1 мл триэтиламина. Кипятили с обратным холодильником 4 часа. Осадок перекристаллизовали из этанола, промыли холодным этанолом. Получили оранжево-красный порошок. Выход 0.415 г (65.4%). $T_{пл} = 247\text{ }^{\circ}\text{C}$.

СП форма:

^1H ЯМР (CDCl_3), δ м.д.: 7.98 (д, $J = 16.4$ Гц, 1H, H-11'), 7.53 (с, 1H, H-7'), 7.47 (д, $J = 8.8$ Гц, 1H, H-7''), 7.29 (д, $J = 16.4$ Гц, 1H, H-12'), 7.06 (с, 1H, H-5'), 7.01 (дд, $J = 8.8, 2.3$ Гц, 1H, H-6''), 6.90 (д, $J = 2.2$ Гц, 1H, H-4''), 6.86 (д, $J = 10.3$ Гц, 1H, H-4'), 6.77 (дд, $J = 8.4, 2.3$ Гц, 1H, H-6), 6.74 (д, $J = 2.4$ Гц, 1H, H-4), 6.51 (д, $J = 8.3$ Гц, 1H, H-7), 5.81 (д, $J = 10.3$ Гц, 1H, H-3'), 3.87 (с, 3H, C(5'')-OCH₃), 3.83 (с, 3H, C(5)-OCH₃), 3.72 (с, 3H, N⁺-CH₃), 2.69 (с, 3H, N-CH₃), 2.33 (с, 3H, C(6')-CH₃), 1.40 (с, 3H, C(3'')-CH₃), 1.37 (с, 3H, C(3'')-CH₃), 1.27 (с, 3H, C(3)-CH₃), 1.21 (с, 3H, C(3)-CH₃).

^1H ЯМР ($\text{DMSO}-d_6$), δ м.д.: 7.94 (д, $J = 16.5$ Гц, 1H, H-11'), 7.78 (д, $J = 1.2$ Гц, 1H, H-7'), 7.75 (д, $J = 8.8$ Гц, 1H, H-7''), 7.35 (д, $J = 16.5$ Гц, 1H, H-12'), 7.29 (м, 2H, H-5', H-4''), 7.13 (дд, $J = 8.8, 2.5$ Гц, 1H, H-6''), 7.08 (д, $J = 10.3$ Гц, 1H, H-4'), 6.85 (д, $J = 2.6$ Гц, 1H, H-4), 6.77 (дд, $J = 8.4, 2.6$ Гц, 1H, H-6), 6.57 (д, $J = 8.4$ Гц, 1H, H-7), 5.94 (д, $J = 10.3$ Гц, 1H, H-3'), 3.87 (с, 3H, OCH₃), 3.78 (с, 3H, OCH₃), 3.64 (с, 3H, N⁺-CH₃), 2.63 (с, 3H, N-CH₃), 2.29 (с, 3H, C(6')-CH₃), 1.35 (с, 3H, C(3'')-CH₃), 1.34 (с, 3H, C(3'')-CH₃), 1.23 (с, 3H, C(3)-CH₃), 1.15 (с, 3H, C(3)-CH₃).

^{13}C ЯМР (CDCl_3), δ м.д.: 180.22 (C-2''), 161.40 (C-5''), 154.37 (C-5), 153.61 (C-9'), 148.28 (C-11'), 144.94 (C-9''), 142.23 (C-8), 138.19 (C-9), 134.89 (C-8''), 133.47 (C-5'), 131.62 (C-7'), 130.81 (C-6'), 129.42 (C-4'), 120.13 (C-8'), 119.79 (C-3'), 115.81 (C-7''), 114.34 (C-6''), 112.00 (C-12'), 111.86 (C-6), 109.59 (C-4), 108.80 (C-4''), 107.79 (C-7), 107.30 (C-2,2'), 56.12 (2 OCH₃), 52.29 (C-3''), 51.79 (C-3), 34.11 (N⁺-CH₃), 29.53 (N-CH₃), 26.78 (C(3'')-CH₃), 26.60 (C(3'')-CH₃), 25.37 (C(3)-CH₃), 20.21 (C(6')-CH₃), 19.99 (C(3)-CH₃).

МЦ форма:

^1H ЯМР (CDCl_3), δ м.д.: 8.47 (д, $J = 16.5$ Гц, 2H, H-11', H-4'), 8.33 (с, 2H, Ar-H), 7.70 (д, $J = 16.5$ Гц, 2H, H-12', H-3'), 7.56 (с, 2H, Ar-H), 7.51 (д, $J = 8.8$ Гц, 2H, Ar-H), 7.03 (д, $J = 2.2$ Гц, 2H, Ar-H), 4.25 (с, 6H, N⁺-CH₃), 3.91 (с, 6H, C(5)-OCH₃, C(5'')-OCH₃), 1.98 (с, 3H, C(6')-CH₃), 1.79 (с, 12H, C(3'')-CH₃, C(3)-CH₃).

ИК, ν , cm^{-1} : 2953, 2925 (C-H *транс*); 2854 (C_{Ar}-O-CH₃); 1644, 1605 (C=C *транс*); 1485, 1462, 1456 (C_{Ar}=C_{Ar}); 1538 (C=N⁺); 1297, 1269 (C_{Ar}-O-C); 1190, 1167 (C_{Ar}-N); 1100 (ClO₄⁻); 932 (C_{спиро}-O).

Найдено, %: C 66.10; H 6.19; N 4.38; Cl 5.51. Рассчитано, %: C 66.19; H 6.15; N 4.41; Cl 5.59. C₃₅H₃₉N₂O₇Cl.

1,3,3-триметил-5-метокси-6'-фтор-8'-[(E)-2-(1'',3'',3''-триметил-5''-метокси-3H-индолиум-2''-ил)винил]спиро[индолин-2,2'-2H-хромен] перхлорат (59h). В 10 мл изопропилового спирта растворили 0.084 г (0.0005 моль) альдегида (**62e**) и 0.304 г (0.002 моль) перхлората 1,2,3,3-тетраметил-5-метокси-3H-индолия (**68**), по каплям добавили 0.05

мл триэтиламина. Кипятили с обратным холодильником 2.5 часа. Осадок промыли водой и перекристаллизовали из этанола, а затем повторно из ацетонитрила. Получили оранжевый порошок. Выход 0.168 г (52.7 %). $T_{пл} = 242\text{ }^{\circ}\text{C}$.

^1H ЯМР (CDCl_3), δ м.д.: 7.90 (д, $J = 16.5$ Гц, 1H, H-11'), 7.50 (д, $J = 8.8$ Гц, 1H, H-7''), 7.37 (дд, $J = 8.7, 3.0$ Гц, 1H, H-7'), 7.27 (д, $J = 16.4$ Гц, 1H, H-12'), 7.01 (дд, $J = 8.8, 2.5$ Гц, 1H, H-6''), 6.97 (дд, $J = 7.6, 3.0$ Гц, 1H, H-5'), 6.90 (д, $J = 2.4$ Гц, 1H, H-4''), 6.86 (д, $J = 10.3$ Гц, 1H, H-4'), 6.77 (дд, $J = 8.3, 2.6$ Гц, 1H, H-6), 6.75 (д, $J = 2.6$ Гц, 1H, H-4), 6.52 (д, $J = 8.3$ Гц, 1H, H-7), 5.90 (д, $J = 10.3$ Гц, 1H, H-3'), 3.88 (с, 3H, C(5'')-OCH₃), 3.83 (с, 3H, C(5)-OCH₃), 3.76 (с, 3H, N⁺-CH₃), 2.70 (с, 3H, N-CH₃), 1.39 (с, 3H, C(3'')-CH₃), 1.36 (с, 3H, C(3')-CH₃), 1.27 (с, 3H, C(3)-CH₃), 1.21 (с, 3H, C(3)-CH₃).

^{13}C ЯМР (CDCl_3), δ м.д.: 180.02 (C-2''), 161.67 (C-5''), 156.42 (д, $J = 241.4$ Гц, C-6'), 154.48 (C-5), 151.55 (C-9'), 146.11 (C-11'), 145.17 (C-9''), 142.03 (C-8), 137.96 (C-9), 134.92 (C-8''), 128.76 (C-4'), 121.49 (C-3'), 121.17 (д, $J = 8.0$ Гц, C-10'), 121.07 (д, $J = 8.2$ Гц, C-8'), 118.65 (д, $J = 24.6$ Гц, C-5'), 116.22 (C-7''), 116.08 (д, $J = 23.7$ Гц, C-7'), 114.49 (C-6''), 113.55 (C-12'), 112.01 (C-6), 109.57 (C-4), 108.75 (C-4''), 107.93 (C-7), 107.54 (C-2,2'), 56.14 (C(5'')-OCH₃), 56.12 (C(5)-OCH₃), 52.47 (C-3''), 52.02 (C-3), 34.40 (N⁺-CH₃), 29.68 (N-CH₃), 26.56 (C(3'')-CH₃), 26.39 (C(3')-CH₃), 25.39 (C(3)-CH₃), 20.01 (C(3)-CH₃).

ИК, ν , cm^{-1} : 2952, 2921 (C-H *транс*); 2854 (C_{Ar}-O-CH₃); 1660, 1612 (C=C *транс*); 1578, 1484, 1462 (C_{Ar}=C_{Ar}); 1534 (C=N⁺); 1299, 1267 (C_{Ar}-O-C); 1174, 1158 (C_{Ar}-N); 1106 (C-F); 1091 (ClO₄⁻); 927 (C_{спиро}-O).

Найдено, %: C 63.91; H 5.72; N 4.36; Cl 5.45; F 2.95. Рассчитано, %: C 63.90; H 5.64; N 4.39; Cl 5.56; F 2.98. C₃₄H₃₆N₂FO₇Cl.

1,3,3,6'-тетраметил-5-хлор-8'[(E)-2-(1'',3'',3''-триметил-3*H*-индолий-2''-ил)винил]-спиро[индолин-2,2'-2*H*-хромен] перхлорат (59j). В раствор 0.605 г (0.0017 моль) спиропирана (**72 c**) в 15 мл изопропилового спирта внесли 0.465 г (0.0017 моль) перхлората 1,2,3,3-тетраметил-3*H*-индолия (**70a**). Реакционную смесь кипятили 90 мин при перемешивании с обратным холодильником, а затем охладили. На следующий день выпавший осадок отфильтровали и перекристаллизовали из ацетонитрила. Выход смеси соединений (**59j**) и (**31b**) 0.709 г (68.5%); из них 0.443 г (42.8%) – соединение (**59j**) и 0.266 г (25.7%) – соединение (**31b**). $T_{пл}$ (смеси) = 231 $^{\circ}\text{C}$.

Данные спектров ИК и ЯМР для соединения (**59j**) приведены ниже на основании вычитания имеющихся данных о соединении (**31b**) из результатов, полученных для смеси соединений (**59j**) и (**31b**).

^1H ЯМР (ДМСО- d_6), δ м.д.: 8.03 (д, $J = 16.5$ Гц, 1H, H-11'), 7.89 (д, $J = 2.0$, 1H, H-7'), 7.86 (д, $J = 8.6$ Гц, 1H, H-7''), 7.81 (д, $J = 7.4$ Гц, H-4''), 7.60 (м, 1H, H-6''), 7.57 (тд, $J = 7.4$, 1.5 Гц, 1H, H-5''), 7.42 (д, $J = 16.5$ Гц, 1H, H-12'), 7.26 (с, 1H, H-5'), 7.20 (м, 2H, H-6, H-4), 7.12 (д, $J = 10.3$ Гц, 1H, H-4'), 6.67 (д, $J = 7.7$ Гц, 1H, H-7), 5.98 (д, $J = 10.3$ Гц, 1H, H-3'), 3.65 (с, 3H, $\text{N}^+\text{-CH}_3$), 2.68 (с, 3H, N-CH_3), 2.30 (с, 3H, C(6')-CH_3), 1.34 (с, 6H, C(3'')-CH_3), 1.24 (с, 3H, C(3)-CH_3), 1.17 (с, 3H, C(3)-CH_3).

ИК, ν , cm^{-1} : 1605 ($\text{C}=\text{C}$); 1308, 1260 ($\text{C}_{\text{Ar}}\text{-N}$); 1091 ($\text{Cl}=\text{O}$, ClO_4^-); 931 ($\text{C}_{\text{спиро}}\text{-O}$); 1021, 760 (C-Cl).

1,3,3-триметил-5,8'-диметокси-6'-[(E)-2-(1'',3'',3''-триметил-5''-метокси-3H-индолиум-2''-ил)винил]спиро[индолин-2,2'-2H-хромен] йодид (60a). В 10 мл изопропилового спирта растворили 0.270 г (0.0015 моль) альдегида (**62d**) и 0.993 г (0.003 моль) йодида 1,2,3,3-тетраметил-5-метокси-3H-индолия (**65**), по каплям добавили 0.15 мл триэтиламина. Кипятили с обратным холодильником 2 часа. Осадок проэкстрагировали хлороформом, выдержали над безводным Na_2SO_4 и отогнали растворитель. Затем хроматографировали на колонке с хлороформом в качестве элюента, а после отделения спиропирана смесь $\text{CHCl}_3\text{:EtOH}$ 6:1. Перекристаллизовали из ацетонитрила. Получили темно-коричневый порошок. Выход 0.423 г (41.5 %). $T_{\text{пл}} = 297^\circ\text{C}$.

СП форма:

^1H ЯМР (ДМСО- d_6), δ м.д.: 8.26 (д, $J = 15.3$ Гц, 1H, H-11'), 7.79 – 7.75 (м, 2H, H-5', H-7''), 7.67 (д, $J = 1.6$ Гц, 1H, H-7'), 7.50 (дд, $J = 5.6$, 3.1 Гц, 1H, H-4''), 7.43 (д, $J = 16.3$ Гц, 1H, H-12'), 7.14 (дд, $J = 8.9$, 2.4 Гц, 1H, H-6''), 7.06 – 7.02 (м, 1H, H-4'), 6.78 (д, $J = 2.5$ Гц, 1H, H-4), 6.68 (дд, $J = 8.4$, 2.5 Гц, 1H, H-6), 6.50 (д, $J = 8.4$ Гц, 1H, H-7), 5.90 (д, $J = 10.2$ Гц, 1H, H-3'), 4.09 (с, 3H, $\text{N}^+\text{-CH}_3$), 3.88 (с, 3H, C(5'')-OCH_3), 3.78 (с, 3H, C(8')-OCH_3), 3.70 (с, 3H, C(5)-OCH_3), 2.62 (с, 3H, N-CH_3), 1.77 (с, 6H, C(3'')-CH_3), 1.19 (с, 3H, C(3)-CH_3), 1.11 (с, 3H, C(3)-CH_3).

^{13}C ЯМР (ДМСО- d_6), δ м.д.: 179.67 (C-2''), 154.06 (C-5), 150.52 (C-11'), 148.47 (C-9'), 147.64 (C-8'), 145.97 (C-9''), 142.06 (C-8), 137.94 (C-9), 135.64 (C-8''), 128.94 (C-4'), 127.26 (C-6'), 123.10 (C-5'), 121.40 (C-3'), 120.09 (C-10'), 116.37 (C-7''), 115.12 (C-7'), 115.04 (C-6''), 111.96 (C-6), 110.95 (C-12'), 109.84 (C-4), 109.11 (C-4''), 107.55 (C-7), 106.56 (C-2,2'), 56.63 (C(5'')-OCH_3), 56.59 (C(8')-OCH_3), 55.99 (C(5)-OCH_3), 51.18 (C-3''), 50.69 (C-3), 34.83 ($\text{N}^+\text{-CH}_3$), 29.23 (N-CH_3), 26.17 (C(3)-CH_3), 26.10 (C(3)-CH_3 , C(3'')-CH_3), 19.95 (C(3)-CH_3).

МЦ форма:

^1H ЯМР (ДМСО- d_6), δ м.д.: 8.26 (д, $J = 15.3$ Гц, 1H, H-11'), 8.15 (с, 1H, H-5'), 8.06 (д, $J = 15.2$ Гц, 1H, H-4'), 7.95 – 7.87 (м, 1H, H-12'), 7.62 (д, $J = 8.8$ Гц, 1H, H-7''), 7.50 (дд, $J = 5.6$, 3.1

Гц, 1H, H-7), 7.42 (д, $J = 2.4$ Гц, 1H, H-4''), 7.39 (д, $J = 2.4$ Гц, 1H, H-4), 7.22 (с, 1H, H-7'), 7.08 (дд, $J = 8.7, 2.5$ Гц, 1H, H-6''), 7.06 – 7.02 (м, 1H, H-6), 6.86 (д, $J = 14.9$ Гц, 1H, H-3'), 3.88 (с, 3H, N^+-CH_3), 3.87 (с, 3H, N^+-CH_3), 3.85 (с, 3H, C(5'')-OCH₃), 3.84 (с, 3H, C(5)-OCH₃), 3.81 (с, 3H, C(8')-OCH₃), 1.75 (с, 6H, C(3'')-CH₃), 1.73 (с, 6H, C(3)-CH₃).

¹³C ЯМР (ДМСО-*d*₆), δ м.д.: 179.12 (C-2''), 176.32 (C-2,2'), 159.94 (C-5''), 159.32 (C-5), 154.14 (C-8'), 152.06 (C-11'), 151.64 (C-4'), 144.87 (C-9''), 144.25 (C-9), 136.23 (C-8), 135.97 (C-8''), 123.94, 120.34, 114.85 (C-7''), 114.63 (C-6''), 114.35 (C-6), 113.90 (C-7), 109.33 (C-4), 109.24 (C-4''), 107.55 (C-7'), 106.96 (C-12'), 103.03 (C-3'), 56.49 (C(5'')-OCH₃), 56.44 (C(8')-OCH₃), 56.10 (C(5)-OCH₃), 52.40 (C-3''), 52.28 (C-3), 33.59 (N^+-CH_3), 33.08 (N^+-CH_3), 27.30 (C(3'')-CH₃), 27.19 (C(3)-CH₃).

¹H ЯМР (CD₃CN), δ м.д.: 8.33 (д, $J = 15.5$ Гц, 1H), 8.10 (д, $J = 16.3$ Гц, 1H), 8.04 (д, $J = 15.1$ Гц, 1H), 7.95 (с, 2H), 7.58 (д, $J = 8.8$ Гц, 1H), 7.50 (д, $J = 2.0$ Гц, 1H), 7.47 – 7.40 (м, 2H), 7.34 (д, $J = 8.7$ Гц, 1H), 7.28 (д, $J = 2.5$ Гц, 1H), 7.26 – 7.17 (м, 3H), 7.14 (дд, $J = 8.8, 2.5$ Гц, 1H), 7.10 – 6.98 (м, 4H), 6.80 (д, $J = 2.6$ Гц, 1H), 6.75 (дд, $J = 8.3, 2.6$ Гц, 1H), 6.70 (д, $J = 15.2$ Гц, 1H), 6.52 (д, $J = 8.3$ Гц, 1H), 5.91 (д, $J = 10.3$ Гц, 1H), 3.98 (с, 3H), 3.92 (с, 3H), 3.91 – 3.87 (м, 10H), 3.83 (д, $J = 7.6$ Гц, 6H), 3.77 (д, $J = 4.5$ Гц, 6H), 2.70 (с, 3H), 1.78 (с, 14H), 1.28 (с, 5H), 1.26 (с, 3H), 1.22 (с, 3H), 1.21 (с, 4H), 1.17 (с, 3H).

ИК, ν , см⁻¹: 2953, 2925 (C–H *транс*); 2853 (C_{Ar}–O–CH₃); 1606 (C=C *транс*); 1562, 1462, (C_{Ar}=C_{Ar}); 1279 (C_{Ar}–O–C); 1182, 1163 (C_{Ar}–N); 953 (C_{спиро}–O).

Масс-спектр: (ESI): m/z [M]⁺ вычислено для C₃₅H₃₉N₂O₄: 551.2904; найдено: 551.2886.

1,3,3,8'-тетраметил-5-метокси-6'-[(E)-2-(1'',3'',3''-триметил-5''-метокси-3H-индолиум-2''-ил)винил]спиро[индолин-2,2'-2H-хромен] йодид (60b). В 15 мл изопропилового спирта растворили 0.246 г (0.0015 моль) альдегида (**62c**), к раствору добавили 0.993 г (0.003 моль) йодида 1,2,3,3-тетраметил-5-метокси-3H-индолия (**65**), прикапали 0.15 мл триэтиламина и кипятили с обратным холодильником в течение 13 часов, контролируя ход реакции при помощи ТСХ. После охлаждения разбавили дистиллированной водой и экстрагировали CH₂Cl₂. Экстракт выдержали над безводным Na₂SO₄ и отогнали растворитель, хроматографировали на колонке с SiO₂ с CH₂Cl₂ в качестве элюента. После отделения побочно образующегося спиропирана в качестве элюента использовали смесь CHCl₃:EtOH 6:1. Перекристаллизовали из этанола. Получен темный порошок. Выход 0.202 г (20.3%). $T_{пл} = 203$ °C.

СП форма:

¹H ЯМР (ДМСО-*d*₆), δ м.д.: 8.25 – 8.16 (м, 1H, H-11'), 7.94 (д, $J = 1.9$ Гц, 1H, H-5'), 7.91 (с, 1H, H-7'), 7.76 (дд, $J = 8.8, 6.1$ Гц, 1H, H-7''), 7.53 – 7.45 (м, 1H, H-4''), 7.41 (д, $J = 16.3$ Гц,

^1H , H-12'), 7.14 (дд, $J = 8.8$, 2.4 Гц, 1H, H-6''), 7.06 (д, $J = 10.3$ Гц, 1H, H-4'), 6.79 (д, $J = 2.6$ Гц, 1H, H-4), 6.68 (дд, $J = 8.4$, 2.6 Гц, 1H, H-6), 6.51 (д, $J = 8.4$ Гц, 1H, H-7), 5.92 (д, $J = 10.3$ Гц, 1H, H-3'), 4.08 (с, 3H, N^+-CH_3), 3.87 (с, 3H, C(5'')-OCH₃), 3.70 (с, 3H, C(5)-OCH₃), 2.58 (с, 3H, N-CH₃), 1.96 (с, 3H, C(8')-CH₃), 1.75 (с, 6H, C(3'')-CH₃), 1.21 (с, 3H, C(3)-CH₃), 1.14 (с, 3H, C(3)-CH₃).

^{13}C ЯМР (ДМСО- d_6), δ м.д.: 179.83 (C-2''), 161.14 (C-5''), 156.85 (C-9'), 154.13 (C-5), 152.04 (C-11'), 146.00 (C-9''), 142.12 (C-8), 138.21 (C-9), 135.98 (C-8''), 133.93 (C-7'), 129.16 (C-4'), 128.02 (C-5'), 127.13 (C-6'), 125.08 (C-8'), 120.92 (C-3'), 116.40 (C-7''), 115.15 (C-6''), 114.90, 111.88 (C-6), 110.71 (C-12'), 109.79 (C-4), 109.31 (C-4''), 107.78 (C-7), 106.41 (C-2,2'), 56.69 (C(5'')-OCH₃), 55.99 (C(5)-OCH₃), 51.99 (C-3''), 51.70 (C-3), 34.81 (N⁺-CH₃), 29.41 (N-CH₃), 26.79 (C(3'')-CH₃), 26.71 (C(3'')-CH₃), 26.17 (C(3)-CH₃), 20.25 (C(3)-CH₃), 15.23 (C(8')-CH₃).

МЦ форма:

^1H ЯМР (ДМСО- d_6), δ м.д.: 8.48 (с, 1H, H-5'), 8.37 (д, $J = 15.9$ Гц, 1H, H-11'), 8.25 – 8.16 (м, 1H, H-4'), 8.12 (с, 1H, H-7'), 7.88 (д, $J = 16.1$ Гц, 1H, H-12'), 7.76 (дд, $J = 8.8$, 6.1 Гц, 1H, H-7''), 7.66 (д, $J = 8.8$ Гц, 1H, H-7), 7.53 – 7.45 (м, 2H, H-4'', H-4), 7.23 (д, $J = 15.6$ Гц, 1H, H-3'), 7.14 (дд, $J = 8.8$, 2.4 Гц, 1H, H-6''), 7.11 (дд, $J = 8.8$, 2.5 Гц, 1H, H-6), 4.04 (с, 3H, N⁺-CH₃), 4.00 (с, 3H, N⁺-CH₃), 3.88 (с, 3H, C(5'')-OCH₃), 3.86 (с, 3H, C(5)-OCH₃), 2.22 (с, 3H, C(8')-CH₃), 1.78 (с, 6H, C(3'')-CH₃), 1.77 (с, 6H, C(3)-CH₃).

^{13}C ЯМР (ДМСО- d_6), δ м.д.: 179.73 (C-2''), 178.33 (C-2,2'), 160.88 (C-5''), 160.47 (C-5), 151.21 (C-4'), 145.68 (C-9''), 145.34 (C-9), 135.86 (C-8''), 135.72 (C-8), 133.93 (C-7'), 123.56, 120.92, 119.35, 116.09 (C-7''), 115.46 (C-7), 115.15 (C-6''), 115.08 (C-6), 114.90, 109.31 (C-4''), 109.22 (C-4), 106.41, 56.69 (C(5'')-OCH₃), 56.64 (C(5)-OCH₃), 52.31 (C-3''), 52.10 (C-3), 34.81 (N⁺-CH₃), 34.72 (N⁺-CH₃), 34.21, 26.09 (C(3'')-CH₃), 17.33 (C(8')-CH₃).

^1H ЯМР (CD₃CN), δ м.д.: 8.41 – 8.34 (м, 1H), 8.14 (д, $J = 15.5$ Гц, 1H), 8.07 (д, $J = 16.2$ Гц, 1H), 8.00 (д, $J = 15.8$ Гц, 1H), 7.85 (с, 1H), 7.71 (д, $J = 2.0$ Гц, 2H), 7.55 (д, $J = 8.8$ Гц, 1H), 7.49 (д, $J = 8.8$ Гц, 1H), 7.41 (д, $J = 8.8$ Гц, 1H), 7.26 (д, $J = 2.5$ Гц, 1H), 7.24 (д, $J = 2.5$ Гц, 1H), 7.21 (д, $J = 16.2$ Гц, 1H), 7.11 (дд, $J = 8.8$, 2.5 Гц, 1H), 7.08 (дд, $J = 8.8$, 2.5 Гц, 1H), 7.07 – 7.03 (м, 1H), 7.02 (д, $J = 10.3$ Гц, 1H), 6.97 (д, $J = 15.8$ Гц, 1H), 6.78 (д, $J = 2.6$ Гц, 1H), 6.71 (дд, $J = 8.3$, 2.6 Гц, 1H), 6.50 (д, $J = 8.3$ Гц, 1H), 5.89 (д, $J = 10.3$ Гц, 1H), 3.95 (с, 3H), 3.93 (с, 3H), 3.89 (с, 3H), 3.88 (с, 3H), 3.87 (с, 3H), 3.85 (с, 3H), 3.74 (с, 3H), 2.64 (с, 3H), 1.98 (с, 3H), 1.78 (с, 6H), 1.78 (с, 6H), 1.74 (с, 6H), 1.25 (с, 3H), 1.17 (с, 3H).

ИК, ν , см^{-1} : 2962, 2925 (C-H_{транс}); 2832 (C_{Ar}-O-CH₃); 1604 (C=C_{транс}); 1558, 1509, 1455, 1433 (C_{Ar}=C_{Ar}); 1537 (C=N⁺); 1267, 1210 (C_{Ar}-O-C); 1178, 1154 (C_{Ar}-N); 935 (C_{спиро}-O).

Масс-спектр (ESI): m/z $[M]^+$ вычислено для $C_{35}H_{39}N_2O_3$: 535.2955; найдено: 535.2949.

1,3,3-триметил-5-метокси-8'-фтор-6'-[(E)-2-(1'',3'',3''-триметил-5''-метокси-3H-индолиум-2''-ил)винил]спиро[индолин-2,2'-2H-хромен] йодид (60с). В 10 мл изопропилового спирта растворили 0.168 г (0.001 моль) альдегида (**62i**), к раствору добавили 0.662 г (0.002 моль) йодида 1,2,3,3-тетраметил-5-метокси-3H-индолия (**65**) и 0.1 мл триэтиламина. Кипятили с обратным холодильником в течение 6.5 часов. Продукт экстрагировали хлороформом, выдержали над безводным Na_2SO_4 и отогнали растворитель. Хроматографировали на колонке с SiO_2 с хлороформом в качестве элюента. После отделения спиропирана смесь $CHCl_3:EtOH$ 8:1. Перекристаллизовали из ацетонитрила. Получен темный порошок. Выход 0.093 г (14.0%). $T_{пл} > 360$ °C.

СП форма:

1H ЯМР ($DMCO-d_6$), δ м.д.: 8.24 (д, $J = 15.3$ Гц, 1H, H-11'), 8.10 (м, 1H, H-7'), 7.93 (с, 1H, H-5'), 7.80 (д, $J = 8.8$ Гц, 1H, H-7''), 7.55 – 7.49 (м, 2H, H-12', H-4''), 7.17 (дд, $J = 8.8, 2.4$ Гц, 1H, H-6''), 7.12 (м, 1H, H-4'), 6.83 (д, $J = 2.5$ Гц, 1H, H-4), 6.72 (дд, $J = 8.4, 2.5$ Гц, 1H, H-6), 6.56 (д, $J = 8.4$ Гц, 1H, H-7), 6.03 (д, $J = 10.4$ Гц, 1H, H-3'), 4.11 (с, 3H, N^+-CH_3), 3.90 (с, 3H, C(5'')-OCH₃), 3.73 (с, 3H, C(5)-OCH₃), 2.67 (с, 3H, N-CH₃), 1.75 (с, 6H, C(3'')-CH₃), 1.25 (с, 3H, C(3)-CH₃), 1.15 (с, 3H, C(3)-CH₃).

МЦ форма:

1H ЯМР ($DMCO-d_6$), δ м.д.: 8.24 (д, $J = 15.3$ Гц, 2H, H-11', H-5'), 8.17 – 8.06 (м, 2H, H-4', H-7'), 7.97 (д, $J = 12.9$ Гц, 1H, H-12'), 7.69 (д, $J = 8.8$ Гц, 1H, H-7''), 7.57 (д, $J = 8.7$ Гц, 1H, H-7), 7.47 (д, $J = 2.4$ Гц, 1H, H-4''), 7.43 (д, $J = 2.4$ Гц, 1H, H-4), 7.12 (дд, $J = 8.8, 2.5$ Гц, 1H, H-6''), 7.08 (дд, $J = 8.7, 2.5$ Гц, 1H, H-6), 6.97 (д, $J = 15.4$ Гц, 1H, H-3'), 3.92 (с, 3H, C(5'')-OCH₃), 3.91 (с, 3H, C(5)-OCH₃), 3.88 (с, 3H, N^+-CH_3), 3.86 (с, 3H, N^+-CH_3), 1.77 (с, 6H, C(3'')-CH₃), 1.76 (с, 6H, C(3)-CH₃).

^{13}C ЯМР ($DMCO-d_6$), δ м.д.: 179.17 (C-2''), 176.80 (C-2,2'), 159.68 (C-5''), 159.19 (C-5), 156.91, 155.25, 151.49 (C-4'), 149.73 (C-11'), 144.60 (C-9''), 144.07 (C-9), 135.52 (C-8), 135.34 (C-8''), 124.90, 124.86 (с), 117.57 (C-10'), 117.53, 114.70 (C-7''), 114.20 (C-6), 113.97 (C-6''), 113.93 (C-7), 108.73 (C-4''), 108.68 (C-4), 107.62 (C-7'), 103.80 (C-3'), 55.97 (N^+-CH_3), 55.92 (N^+-CH_3), 50.86 (C-3''), 50.45 (C-3), 33.24 (C(5'')-OCH₃), 32.77 (C(5)-OCH₃), 26.55 (C(3'')-CH₃), 26.45 (C(3)-CH₃).

1H ЯМР (CD_3CN), δ м.д.: 8.27 (д, $J = 15.5$ Гц, 1H), 8.16 (д, $J = 15.5$ Гц, 1H), 8.07 (д, $J = 15.4$ Гц, 1H), 8.02 (д, $J = 15.9$ Гц, 1H), 7.73 – 7.57 (м, 2H), 7.47 (д, $J = 8.7$ Гц, 1H), 7.38 (д, $J = 8.7$ Гц, 1H), 7.28 (т, $J = 3.3$ Гц, 2H), 7.24 (д, $J = 2.5$ Гц, 1H), 7.21 (д, $J = 2.5$ Гц, 1H), 7.14 (дд, $J = 8.7, 2.6$ Гц, 1H), 7.07 (ддд, $J = 19.5, 8.8, 2.5$ Гц, 2H), 6.81 (дд, $J = 8.7, 2.5$ Гц, 1H), 6.73 (д, $J =$

15.0 Гц, 1H), 6.54 (д, $J = 8.3$ Гц, 1H), 5.99 (д, $J = 10.4$ Гц, 1H), 3.98 (с, 3H), 3.92 (с, 3H), 3.90 (с, 3H), 3.89 (с, 3H), 3.85 (с, 3H), 3.79 (с, 3H), 3.77 (с, 3H), 1.79 (с, 6H), 1.76 (с, 6H), 1.76 (с, 6H), 1.22 (с, 3H), 1.21 (с, 3H).

ИК, ν , см^{-1} : 2922 ($\text{C-H}_{\text{транс}}$); 2853 ($\text{C}_{\text{Ar}}\text{-O-CH}_3$); 1606 ($\text{C=C}_{\text{транс}}$); 1564, 1484, 1463 ($\text{C}_{\text{Ar}}=\text{C}_{\text{Ar}}$); 1531 (C=N^+); 1282, 1240 ($\text{C}_{\text{Ar}}\text{-O-C}$); 1182, 1151 ($\text{C}_{\text{Ar}}\text{-N}$); 938 ($\text{C}_{\text{спиро}}\text{-O}$).

Масс-спектр (ESI): m/z $[\text{M}]^+$ рассчитано для $\text{C}_{34}\text{H}_{36}\text{FN}_2\text{O}_3$: 539.2704; найдено: 539.2694.

1,3,3,8'-тетраметил-5-метокси-6'-[(E)-2-(1'',3'',3''-триметил-3H-индолиум-2''-ил)винил]-спиро[индолин-2,2'-2H-хромен] йодид (60d). В 12 мл изопропилового спирта растворили 0.419 г (0.0012 моль) СПП (**72b**), к раствору добавили 0.362 г (0.0012 моль) йодида 1,2,3,3-тетраметил-3H-индолия (**67**) и кипятили с обратным холодильником в течение 7 часов. Выпавший после охлаждения раствора осадок отфильтровали и хроматографировали на колонке с SiO_2 с хлороформом в качестве элюента. После отделения спиропирана смесь $\text{CHCl}_3\text{:EtOH}$ 6:1. Перекристаллизовали из этанола. Получен темно-зеленый блестящий порошок. Суммарный выход реакции 0.171 г смеси продуктов, (22.6%).

^1H ЯМР ($\text{DMCO-}d_6$) δ , м.д.: 8.33 (д, $J = 17.2$ Гц, 1H, H-12'), 8.02 (с, 1H, H-7'), 7.98 (с, 1H, H-5'), 7.88 – 7.84 (м, 1H, H-Ar), 7.67 – 7.57 (м, 2H, H-Ar), 7.50 – 7.48 (м, 1H, H-13'), 7.47 – 7.45 (м, 1H, H-Ar), 7.08 (д, $J = 10.7$ Гц, 1H, H-4'), 6.81 (д, $J = 2.7$ Гц, 1H, H-4), 6.70 (дд, $J = 8.4, 2.5$ Гц, 1H, H-6), 6.53 (д, $J = 8.4$ Гц, 1H, H-7), 5.93 (д, $J = 10.9$ Гц, 1H, H-3'), 4.02 (с, 3H, $\text{N}^+\text{-CH}_3$), 3.72 (с, 3H, $\text{C}(5)\text{-OCH}_3$), 2.60 (с, 3H, N-CH_3), 1.96 (с, 3H, $\text{C}(8')\text{-CH}_3$), 1.79 (с, 3H, $\text{C}(3'')\text{-CH}_3$), 1.78 (с, 3H, $\text{C}(3'')\text{-CH}_3$), 1.23 (с, 3H, $\text{C}(3)\text{-CH}_3$), 1.15 (с, 3H, $\text{C}(3)\text{-CH}_3$).

^{13}C ЯМР ($\text{DMCO-}d_6$) δ , м.д.: 181.86 (C-2''), 156.77 (C-9'), 154.05 (C-5), 151.96 (C-10'), 142.04 (C-8), 138.13 (C-9), 135.99 (C-8''), 135.84 (C-9''), 129.09 (C-4'), 127.06 (C-6'), 125.01 (C-8'), 120.88 (C-3'), 120.84, 119.27, 119.25, 111.79 (C-6), 110.64, 109.71 (C-4), 109.26, 107.70 (C-7), 106.33 (C-2,2'), 106.05, 55.91 ($\text{C}(5)\text{-OCH}_3$), 52.03 (C-3''), 51.88 (C-3), 34.76 ($\text{N}^+\text{-CH}_3$), 29.34 (N-CH_3), 27.09 ($\text{C}(3'')\text{-CH}_3$), 26.89 ($\text{C}(3'')\text{-CH}_3$), 26.09 ($\text{C}(3)\text{-CH}_3$), 20.29 ($\text{C}(3)\text{-CH}_3$), 15.15 ($\text{C}(8')\text{-CH}_3$).

Характеристики смеси, полученной при взаимодействии соединений (**72b**) и (**67**): $T_{\text{пл}} > 260$ °C; ИК спектр, ν , см^{-1} : 2849 ($\text{C}_{\text{Ar}}\text{-OCH}_3$); 1274 ($\text{C}_{\text{Ar}}\text{-N}$); 926 ($\text{C}_{\text{спиро}}\text{-O}$).

Масс-спектр (ESI): m/z $[\text{M}]^+$ рассчитано для $\text{C}_{34}\text{H}_{37}\text{N}_2\text{O}_2$: 505.2850; найдено: 505.2849.

1,3,3,8'-тетраметил-6'-[(E)-2-(1'',3'',3''-триметил-5''-метокси-3H-индолиум-2''-ил)винил]-спиро[индолин-2,2'-2H-хромен] йодид (60e). В 15 мл изопропилового спирта растворили 0.478 г (0.0015 моль) спиропирана (**72a**), к раствору добавили 0.496 г (0.0015 моль) йодида 1,2,3,3-тетраметил-5-метокси-3H-индолия (**65**) и кипятили с обратным холодильником в течение 12.5 часов, контролируя ход реакции при помощи

ТСХ. Выпавший после охлаждения раствора осадок отфильтровали и хроматографировали на колонке с SiO_2 с хлороформом в качестве элюента. После отделения спиропирана использовали смесь $\text{CHCl}_3:\text{EtOH} = 6:1$. Перекристаллизовали из этанола. Получен желто-зеленый порошок. Суммарный выход реакции 0.127 г смеси продуктов (13.4 %).

^1H ЯМР ($\text{DMCO}-d_6$) δ , м.д.: 8.23 (д, $J = 16.2$ Гц, 1H, H-11'), 7.96 (д, $J = 1.9$ Гц, 1H, H-5'), 7.93 (с, 1H, H-7'), 7.77 (д, $J = 8.8$ Гц, 1H, H-7''), 7.51 (д, $J = 2.4$ Гц, 1H, H-4''), 7.43 (д, $J = 16.3$ Гц, 1H, H-12'), 7.14 (м, 3H, H-4, H-6'', H-5), 7.09 (д, $J = 10.4$ Гц, 1H, H-4'), 6.82 (т, $J = 7.3$ Гц, 1H, H-6), 6.62 (д, $J = 7.9$ Гц, 1H, H-7), 5.94 (д, $J = 10.3$ Гц, 1H, H-3'), 4.09 (с, 3H, N^+-CH_3), 3.89 (с, 3H, $\text{C}(5'')-\text{OCH}_3$), 2.66 (с, 3H, $\text{N}-\text{CH}_3$), 1.96 (с, 3H, $\text{C}(8')-\text{CH}_3$), 1.77 (с, 6H, $\text{C}(3'')-\text{CH}_3$), 1.23 (с, 3H, $\text{C}(3)-\text{CH}_3$), 1.15 (с, 3H, $\text{C}(3)-\text{CH}_3$).

^{13}C ЯМР ($\text{DMCO}-d_6$) δ , м.д.: 179.74 (C-2''), 161.07 (C-5''), 156.65 (C-9'), 151.96 (C-10'), 151.92 (C-11'), 147.96 (C-8), 145.93 (C-9), 135.65 (C-9''), 133.90 (C-7'), 129.18 (C-4'), 128.03 (C-5'), 127.94 (C-4), 127.14 (C-6'), 116.34 (C-7''), 115.07 (C-6''), 107.44 (C-7), 105.90 (C-2,2'), 56.62 ($\text{C}(5'')-\text{OCH}_3$), 52.25 (C-3''), 51.88 (C-3), 34.76 (N^+-CH_3), 28.98 ($\text{N}-\text{CH}_3$), 26.81 ($\text{C}(3'')-\text{CH}_3$), 26.14 ($\text{C}(3'')-\text{CH}_3$), 26.04 ($\text{C}(3)-\text{CH}_3$), 20.18 ($\text{C}(3)-\text{CH}_3$), 15.15 ($\text{C}(8')-\text{CH}_3$).

Характеристики смеси, полученной при взаимодействии соединений **(72a)** и **(65)**: $T_{\text{пл}} = 193$ °C; ИК спектр, ν , cm^{-1} : 2849 ($\text{C}_{\text{Ar}}-\text{OCH}_3$); 1267 ($\text{C}_{\text{Ar}}-\text{N}$); 914 ($\text{C}_{\text{спиро}}-\text{O}$).

Масс-спектр (ESI): m/z $[\text{M}]^+$ рассчитано для $\text{C}_{34}\text{H}_{37}\text{N}_2\text{O}_2$: 505.2850; найдено: 505.2839.

1,3,3,8'-тетраметил-6'-[(E)-2-(1'',3'',3''-триметил-3H-индолиум-2''-ил)винил]-спиро[индолин-2,2'-2H-хромен] йодид (60f). В 10 мл изопропилового спирта растворили 0.246 г (0.0015 моль) альдегида **(62c)**, к раствору добавили 0.903 г (0.003 моль) йодида индолия **(67)** и кипятили с обратным холодильником в течение 9 часов. Выпавший после охлаждения раствора осадок перекристаллизовали из этанола, а затем повторно из ацетонитрила. Получен желто-зеленый порошок. Выход 0.457 г (50.6%). $T_{\text{пл}} = 280$ °C.

СП форма:

^1H ЯМР ($\text{DMCO}-d_6$) δ , м.д.: 8.32 (д, $J = 16.2$ Гц, 1H, H-11'), 8.01 (д, $J = 1.5$ Гц, 1H, H-5'), 7.97 (с, 1H, H-7'), 7.84 (дд, $J = 7.4, 2.4$ Гц, 2H, H-7'', H-4''), 7.64 – 7.53 (м, 2H, H-5'', H-6''), 7.49 (д, $J = 16.2$ Гц, 1H, H-12'), 7.16 – 7.11 (м, 2H, H-5, H-4), 7.10 (д, $J = 10.2$ Гц, 1H, H-4'), 6.80 (т, $J = 7.4$ Гц, 1H, H-6), 6.61 (д, $J = 7.9$ Гц, 1H, H-7), 5.95 (д, $J = 10.2$ Гц, 1H, H-3'), 4.11 (с, 3H, N^+-CH_3), 2.66 (с, 3H, $\text{N}-\text{CH}_3$), 1.96 (с, 3H, $\text{C}(8')-\text{CH}_3$), 1.77 (с, 6H, $\text{C}(3'')-\text{CH}_3$), 1.23 (с, 3H, $\text{C}(3)-\text{CH}_3$), 1.14 (с, 3H, $\text{C}(3)-\text{CH}_3$).

^{13}C ЯМР ($\text{DMCO}-d_6$) δ , м.д.: 181.33 (C-2''), 156.56 (C-9'), 153.28 (C-11'), 147.41 (C-8), 143.21 (C-9''), 141.79 (C-8''), 136.00 (C-9), 133.77 (C-7'), 128.84 (C-6''), 128.82 (C-5''), 128.61

(C-4'), 127.83 (C-5'), 127.50 (C-4), 126.53 (C-8'), 124.60 (C-10'), 122.72 (C-4''), 121.38 (C-5), 120.42 (C-3'), 119.26 (C-6), 118.78 (C-6'), 114.70 (C-7''), 110.08 (C-12'), 106.93 (C-7), 105.51 (C-2,2'), 51.75 (C-3''), 51.38 (C-3), 34.19 (N⁺-CH₃), 28.45 (N-CH₃), 25.51 (2 C(3'')-CH₃ + C(3)-CH₃), 19.75 (C(3'')-CH₃), 14.61 (C(8')-CH₃).

МЦ форма:

¹H ЯМР (ДМСО-*d*₆) δ, м.д.: 8.37 (д, *J* = 14.1 Гц, 1H, H-11'), 8.15 (д, *J* = 15.2 Гц, 1H, H-4'), 8.11 – 8.05 (м, 1H, H-Ar), 7.77 (д, *J* = 7.4 Гц, 1H, H-Ar), 7.75 – 7.68 (м, 2H, H-Ar), 7.64 – 7.53 (м, 2H, H-Ar), 7.49 (м, 2H, H-Ar), 7.43 – 7.35 (м, 1H, H-Ar), 6.96 (д, *J* = 14.6 Гц, 1H, H-3'), 3.93 (с, 1H, N⁺-CH₃), 3.88 (с, 1H, N⁺-CH₃), 2.10 (с, 1H, C(8')-CH₃), 1.76 (с, 1H, C(3'')-CH₃, C(3)-CH₃),

ИК, ν, см⁻¹: 2963, 2911 (C-H_{транс}); 1619 (C=C_{транс}); 1561, 1488, 1441 (C_{Ar}=C_{Ar}); 1529 (C=N⁺); 1199, 1150 (C_{Ar}-N); 918 (C_{спиро}-O).

Масс-спектр (ESI): *m/z* [M]⁺ рассчитано для C₃₃H₃₅N₂O: 475.2744; найдено: 475.2735.

1,3,3-триметил-5,8'-диметокси-6'-[(*E*)-2-(1'',3'',3''-триметил-5''-метокси-3*H*-индолиум-2''-ил)винил]спиро[индолин-2,2'-2*H*-хромен] перхлорат (60g). В 10 мл изопропилового спирта растворили 0.095 г (0.0005 моль) альдегида (**62d**) и 0.322 г (0.001 моль) перхлората 1,2,3,3-тетраметил-3*H*-индолия (**68**), по каплям добавили 0.05 мл триэтиламина. Кипятили с обратным холодильником 10.5 часов. Осадок отфильтровали, промыли холодным метанолом и хроматографировали на колонке с хлороформом в качестве элюента, а после отделения спиропирана смесь CHCl₃:EtOH 6:1. Перекристаллизовали из ацетонитрила. Получили темно коричневый порошок. Выход 0.100 г (30.71 %). T_{пл} = 223 °C.

СП форма:

¹H ЯМР (ДМСО-*d*₆) δ, м.д.: 8.29 – 8.18 (м, 1H, H-11'), 7.76 (д, *J* = 8.8 Гц, 1H, H-7''), 7.73 (д, *J* = 1.9 Гц, 1H, H-5'), 7.66 (д, *J* = 2.0 Гц, 1H, H-7'), 7.49 (д, *J* = 2.5 Гц, 1H, H-4''), 7.44 – 7.39 (м, 1H, H-12'), 7.15 (дд, *J* = 8.8, 2.5 Гц, 1H, H-6''), 7.06 – 7.01 (м, 1H, H-4'), 6.78 (д, *J* = 2.5 Гц, 1H, H-4), 6.69 (дд, *J* = 8.3, 2.5 Гц, 1H, H-6), 6.50 (д, *J* = 8.3 Гц, 1H, H-7), 5.91 (д, *J* = 10.2 Гц, 1H, H-3'), 4.08 (с, 3H, N⁺-CH₃), 3.88 (с, 3H, C(5'')-OCH₃), 3.78 (с, 3H, C(8')-OCH₃), 3.71 (с, 3H, C(5)-OCH₃), 2.63 (с, 3H, N-CH₃), 1.77 (с, 6H, C(3'')-CH₃), 1.20 (с, 3H, C(3)-CH₃), 1.11 (с, 3H, C(3)-CH₃).

¹³C ЯМР (ДМСО-*d*₆) δ, м.д.: 179.16 (C-2''), 160.59 (C-5''), 153.54 (C-5), 150.22 (C-11'), 148.00 (C-9'), 147.14 (C-8'), 145.42 (C-9''), 141.52 (C-8), 137.41 (C-9), 135.11 (C-8), 128.38 (C-4'), 126.71 (C-6'), 122.59 (C-5'), 120.88 (C-3'), 119.57 (C-10'), 115.80 (C-7''), 114.45 (C-6''), 114.24 (C-7'), 111.45 (C-6), 109.31 (C-4), 108.69 (C-12'), 108.55 (C-4''), 106.99 (C-7), 106.30

(C-2,2'), 56.04 (C(8')-OCH₃), 55.46 (C(5)-OCH₃), 51.85 (C-3), 51.73 (C-3''), 32.83 (N⁺-CH₃), 28.66 (N-CH₃), 25.62 (C(3)-CH₃), 25.54 (C(3'')-CH₃), 19.41 (C(3)-CH₃).

МЦ форма:

¹H ЯМР (ДМСО-*d*₆) δ, м.д.: 8.29 – 8.18 (м, 1H, H-4'), 8.02 (д, *J* = 15.0 Гц, 2H, H-11', H-5'), 7.92 (д, *J* = 15.7 Гц, 1H, H-3'), 7.61 (д, *J* = 8.7 Гц, 1H, H-7''), 7.49 (д, *J* = 8.7 Гц, 1H, H-7), 7.44 – 7.39 (м, 1H, H-4''), 7.38 (д, *J* = 2.5 Гц, 1H, H-4), 7.20 (д, *J* = 2.2 Гц, 2H, H-7'), 7.08 (дд, *J* = 8.8, 2.5 Гц, 1H, H-6''), 7.06 – 7.01 (м, 1H, H-6), 6.83 (д, *J* = 15.0 Гц, 1H, H-12'), 3.86 (с, 6H, N⁺-CH₃, C(5'')-OCH₃), 3.85 (с, 3H, N⁺-CH₃), 3.84 (с, 3H, C(5)-OCH₃), 3.81 (с, 3H C(8')-OCH₃), 1.74 (с, 6H, C(3'')-CH₃), 1.73 (с, 6H, C(3)-CH₃).

¹³C ЯМР (ДМСО-*d*₆) δ, м.д.: 178.62 (C-2,2'), 175.69 (C-2''), 175.07 (C-9'), 159.40 (C-5''), 158.77 (C-5), 153.73 (C-8'), 151.54 (C-4'), 151.04 (C-11'), 144.30 (C-9''), 143.64 (C-9), 135.72 (C-8''), 135.44 (C-8), 123.46 (C-10'), 119.65 (C-6'), 114.58 (C-7''), 114.08 (C-6), 113.81 (C-6''), 113.28 (C-7), 110.36 (C-4''), 108.77 (C-4), 106.30 (C-7'), 106.05 (C-3'), 102.23 (C-12'), 55.91 (N⁺-CH₃, C(5'')-OCH₃), 55.86 (N⁺-CH₃, C(5)-OCH₃), 55.50 (C(8')-OCH₃), 50.60 (C-3''), 50.07 (C-3), 32.36 (N⁺-CH₃), 26.75 (C(3'')-CH₃), 26.65 (C(3)-CH₃).

ИК, ν, см⁻¹: 2926 (C-H_{транс}); 2837 (C_{Ar}-O-CH₃); 1605 (C=C_{транс}); 1550, 1455 (C_{Ar}=C_{Ar}); 1512 (C=N⁺); 1266, 1249 (C_{Ar}-O-C); 1197, 1158 (C_{Ar}-N); 1074 (Cl=O, ClO₄⁻); 937 (C_{спиро}-O).

1,3,3,8'-тетраметил-5-метокси-6'-[(E)-2-(1'',3'',3''-триметил-5''-метокси-3*H*-индолиум-2''-ил)винил]спиро[индолин-2,2'-2*H*-хромен] перхлорат (60h). В 15 мл изопропилового спирта растворили 0.105 г (0.0006 моль) альдегида (**62c**), к раствору добавили 0.388 г (0.0012 моль) перхлората 1,2,3,3-тетраметил-5-метокси-3*H*-индолия (**68**), прикапали 0.06 мл триэтиламина и кипятили с обратным холодильником в течение 6 часов, контролируя ход реакции при помощи ТСХ. После охлаждения разбавили дистиллированной водой и экстрагировали CHCl₃. Экстракт выдержали над безводным Na₂SO₄ и отогнали растворитель, хроматографировали на колонке с SiO₂ с CHCl₃ в качестве элюента. После отделения побочно образующегося спиропирана в качестве элюента использовали смесь CHCl₃:EtOH 6:1. Перекристаллизовали из метанола. Получен темный порошок. Выход 0.045 г (11.8%). T_{пл} = 185 °C.

СП форма:

¹H ЯМР (ДМСО-*d*₆) δ, м.д.: 8.47 – 8.34 (м, 1H, H-11'), 8.27 – 8.10 (м, 1H, H-5'), 7.91 (с, 1H, H-7'), 7.77 (т, *J* = 9.1 Гц, 1H, H-7''), 7.55 – 7.46 (м, 1H, H-4''), 7.40 (д, *J* = 16.3 Гц, 1H, H-12'), 7.15 (ддт, *J* = 9.0, 5.5, 2.6 Гц, 1H, H-6''), 7.05 (д, *J* = 10.4 Гц, 1H, H-4'), 6.80 (д, *J* = 2.5 Гц, 1H, H-4), 6.69 (дд, *J* = 8.4, 2.6 Гц, 1H, H-6), 6.52 (д, *J* = 8.3 Гц, 1H, H-7), 5.92 (д, *J* = 10.3 Гц, 1H, H-3'), 4.06 (с, 3H, N⁺-CH₃), 3.87 (с, 3H, C(5'')-OCH₃), 3.70 (с, 3H, C(5)-OCH₃), 2.58 (с,

3H, N-CH₃), 2.26 (с, 3H, C(8')-CH₃), 1.74 (с, 6H, C(3'')-CH₃), 1.21 (с, 3H, C(3)-CH₃), 1.14 (с, 3H, C(3)-CH₃).

¹H ЯМР (CD₃CN) δ, м.д.: 8.08 (д, J = 16.2 Гц, 1H, H-11'), 7.77 – 7.65 (м, 2H, H-7', H-5'), 7.57 (д, J = 8.8 Гц, 1H, H-7''), 7.27 (д, J = 2.5 Гц, 1H, H-4''), 7.21 (д, J = 16.2 Гц, 1H, H-12'), 7.17 – 7.10 (м, 1H, H-6''), 7.03 (д, J = 10.3 Гц, 1H, H-4'), 6.80 (д, J = 2.6 Гц, 1H, H-4), 6.73 (дд, J = 8.3, 2.6 Гц, 1H, H-6), 6.52 (д, J = 8.3 Гц, 1H, H-7), 5.91 (д, J = 10.3 Гц, 1H, H-3'), 3.96 (с, 3H, N⁺-CH₃), 3.91 (с, 3H, C(5'')-OCH₃), 3.76 (с, 3H, C(5)-OCH₃), 2.66 (с, 1H, N-CH₃), 2.01 (с, 3H, C(8')-CH₃), 1.76 (с, 6H, C(3'')-CH₃), 1.27 (с, 3H, C(3)-CH₃), 1.19 (с, 3H, C(3)-CH₃).

¹³C ЯМР (CD₃CN) δ, м.д.: 180.08 (C-2''), 161.62 (C-5''), 157.46 (C-9'), 154.41 (C-5), 152.37 (C-11'), 145.74 (C-9''), 142.33 (C-8), 138.40 (C-9), 135.65 (C-8''), 133.27 (C-7'), 128.84 (C-4'), 127.64 (C-5'), 125.74 (C-8'), 123.20 (C-6'), 120.85 (C-3'), 119.55 (C-10'), 115.48 (C-7''), 114.91 (C-6''), 111.61 (C-6), 109.81 (C-12'), 109.62 (C-4), 109.33 (C-4''), 107.45 (C-7), 106.94 (C-2,2'), 56.15 (C(5'')-OCH₃), 55.59 (C(5)-OCH₃), 52.45 (C-3''), 52.10 (C-3), 34.06 (N⁺-CH₃), 28.72 (N-CH₃), 25.64 (C(3'')-CH₃), 25.30 (C(3)-CH₃), 19.37 (C(3)-CH₃), 14.47 (C(8')-CH₃).

МЦ форма:

¹H ЯМР (DMCO-d₆) δ, м.д.: 8.47 – 8.34 (м, 1H, H-5'), 8.27 – 8.10 (м, 2H, H-11', H-4'), 7.91 (с, 1H, H-7'), 7.77 (т, J = 9.1 Гц, 2H, H-7'', H-12'), 7.71 (д, J = 8.8 Гц, 1H, H-7), 7.55 – 7.46 (м, 2H, H-4'', H-4), 7.31 (д, J = 15.3 Гц, 1H, H-3'), 7.15 (ддт, J = 9.0, 5.5, 2.6 Гц, 2H, H-6, H-6''), 4.04 (с, 3H, N⁺-CH₃), 4.02 (с, 3H, N⁺-CH₃), 3.88 (с, 3H, C(5'')-OCH₃), 3.87 (с, 3H, C(5)-OCH₃), 1.95 (с, 3H, C(8')-CH₃), 1.77 (с, 12H, C(3'')-CH₃, C(3)-CH₃).

¹H ЯМР (CD₃CN) δ, м.д.: 8.45 (д, J = 16.3 Гц, 1H, H-4'), 8.29 (д, J = 2.3 Гц, 1H, H-5'), 8.15 (д, J = 16.1 Гц, 1H, H-11'), 7.98 (д, J = 2.3 Гц, 1H, H-7'), 7.77 – 7.65 (м, 1H, H-3'), 7.61 (д, J = 8.8 Гц, 1H, H-7''), 7.56 (д, J = 8.8 Гц, 1H, H-7), 7.30 (д, J = 2.5 Гц, 1H, H-4''), 7.28 (д, J = 2.5 Гц, 1H, H-4), 7.23 (д, J = 16.2 Гц, 1H, H-12'), 7.17 – 7.10 (м, 2H, H-6, H-6''), 4.02 (с, 3H, N⁺-CH₃), 3.98 (с, 3H, N⁺-CH₃), 3.93 (с, 3H, C(5'')-OCH₃), 3.92 (с, 3H, C(5)-OCH₃), 2.35 (с, 3H, C(8')-CH₃), 1.80 (с, 6H, C(3)-CH₃, C(3'')-CH₃).

¹³C ЯМР (CD₃CN) δ, м.д.: 180.40 (C-2,2'), 179.43 (C-2''), 165.11 (C-9'), 161.49 (C-5''), 161.30 (C-5), 151.31 (C-11'), 147.49 (C-4'), 145.66 (C-9''), 145.53 (C-9), 135.56 (C-8''), 135.50 (C-8), 134.80 (C-7'), 133.30 (C-5'), 129.18 (C-8'), 126.56 (C-6'), 125.84 (C-10'), 115.76 (C-7''), 115.12 (C-7), 114.98 (C-6, C-6''), 112.43 (C-3'), 108.80 (C-12'), 108.76 (C-4, C-4''), 56.19 (C(5'')-OCH₃, C(5)-OCH₃), 52.36 (C-3''), 52.19 (C-3), 34.38 (N⁺-CH₃), 34.18 (N⁺-CH₃), 25.92 (C(3'')-CH₃), 25.77 (C(3)-CH₃), 16.29 (C(8')-CH₃).

ИК, ν , см^{-1} : 2917 ($\text{C-H}_{\text{транс}}$); 2848 ($\text{C}_{\text{Ar}}\text{--O--CH}_3$); 1605 ($\text{C}=\text{C}_{\text{транс}}$); 1566, 1456, 1432 ($\text{C}_{\text{Ar}}=\text{C}_{\text{Ar}}$); 1509 ($\text{C}=\text{N}^+$); 1270, 1215 ($\text{C}_{\text{Ar}}\text{--O--C}$); 1181, 1158 ($\text{C}_{\text{Ar}}\text{--N}$); 1083 ($\text{Cl}=\text{O}$, ClO_4^-); 965 ($\text{C}_{\text{спиро}}\text{--O}$).

3-[2-[(E)-2-[5-[(E)-2-[3,3-диметил-1-(3-пропансульфонат)индол-1-иум-2-ил]винил]-2-гидрокси-3-метокси-фенил]винил]-3,3-диметил-индол-1-иум-1-ил]пропан-1-сульфонат (60i). К 10 мл кипящего раствора 0.18 г (1 ммоль) альдегида (**62d**) в изопропиловом спирте добавили 0.618 г (2 ммоль) производного индолина (**71**) и кипятили с обратным холодильником в течение 9 часов. Выпавший осадок отфильтровали, промыли холодным изопропанолом и перекристаллизовали из ацетонитрила. Далее продукт хроматографировали на колонке с силикагелем, используя в качестве элюента смесь хлористого метилена с метанолом в объемном соотношении 5:1. Обе выделенные фракции перекристаллизовали из метанола. Целевой продукт выделен в виде темно-коричневого порошка (выход 0.128 г, 18.13%, $T_{\text{пл}} = 320^\circ\text{C}$). Одновременно с этим выделено 0.130 г (выход 29.35%, $T_{\text{пл}} = 253^\circ\text{C}$) монозамещенного производного (**73**) в виде желтого порошка.

МЦ форма:

^1H ЯМР ($\text{DMCO-}d_6$) δ , м.д.: 8.76 (с, 1H, H-5'), 8.56 (д, $J = 16.1$ Гц, 1H, H-11'), 8.48 (д, $J = 15.7$ Гц, 1H, H-4'), 8.03 (д, $J = 17.3$ Гц, 2H, H-7', H-12'), 7.96 (д, $J = 7.9$ Гц, 1H, H-7''), 7.87 (д, $J = 7.9$ Гц, 1H, H-7), 7.85 – 7.78 (м, 2H, H-3', H-4''), 7.77 (д, $J = 7.3$ Гц, 1H, H-4), 7.61 (т, $J = 7.4$ Гц, 1H, H-6''), 7.57 (т, $J = 7.6$ Гц, 2H, H-6, H-5''), 7.52 (т, $J = 7.4$ Гц, 1H, H-5), 4.85 (дт, $J = 23.5, 7.7$ Гц, 4H, H-10, H-10''), 4.04 (с, 3H, --OCH_3), 2.79 – 2.63 (м, 4H, H-12, H-12''), 2.29 – 2.16 (м, 4H, H-11, H-11''), 1.83 (с, 6H, C(3'')--CH_3), 1.77 (с, 6H, C(3)--CH_3).

^{13}C ЯМР ($\text{DMCO-}d_6$) δ , м.д.: 180.76 (C-2''), 180.56 (C-2,2'), 154.10 (C-4'), 150.45 (C-8'), 147.43 (C-11'), 143.42 (C-9), 143.28 (C-9''), 140.95 (C-8''), 140.90 (C-8), 130.79 (C-5'), 129.00 (C-6''), 128.77 (C-6), 128.68 (C-5''), 128.15 (C-5), 125.48 (C-10'), 122.86 (C-6'), 122.75 (C-4''), 122.51 (C-4), 114.52 (C-7''), 113.97 (C-7), 112.44 (C-7'), 110.99 (C-12'), 108.80 (C-3'), 57.04 (--OCH_3), 51.42 (C-3'', C-3), 47.14 (C-12''), 46.89 (C-12), 45.08 (C-10''), 44.52 (C-10), 26.47 (C(3'')--CH_3), 26.31 (C(3)--CH_3), 24.29 (C-11''), 24.23 (C-11).

СП форма:

^1H ЯМР ($\text{DMCO-}d_6$) δ , м.д.: 8.37 (д, $J = 16.0$ Гц, 1H, H-11'), 8.09 – 7.98 (м, 2H, H-Ar), 7.95 – 7.89 (м, 2H, H-Ar), 7.85 – 7.71 (м, 2H, H-12', H-Ar), 7.63 – 7.50 (м, 1H, H-Ar), 7.12 – 7.06 (м, 2H, H-5, H-4), 7.02 (д, $J = 10.3$ Гц, 1H, H-4'), 6.76 (т, $J = 7.4$ Гц, 1H, H-6), 6.69 (д, $J = 7.8$ Гц, 1H, H-7), 5.90 (д, $J = 10.3$ Гц, 1H, H-3'), 4.85 (м, 2H, H-Alif), 3.84 (с, 3H, OCH_3), 3.31 – 3.19

(м, 2H, H-Alif), 2.93 – 2.63 (м, 4H, H-Alif), 2.42 (м, 2H, H-Alif), 2.35 – 2.11 (м, 2H, H-Alif), 1.78 (с, 6H, C(3'')–CH₃), 1.20 (с, 3H, C(3)–CH₃), 1.09 (с, 3H, C(3)–CH₃).

ИК, ν , см⁻¹: 2932 (C–H_{транс}); 1575 (C=C_{транс}); 1463 (C_{Ar}=C_{Ar}); 1518 (C=N⁺); 1286 (C_{Ar}–O–C); 1146 (S=O, SO₃⁻).

Масс-спектр (ESI): m/z [M + 2Na]⁺ рассчитано для C₃₇H₄₁N₂Na₂O₈S₂: 751.2094; найдено: 751.2091.

1-(3-(сульфоксил)пропил)-8'-метокси-3,3-диметилспиро[хромен-2,2'-индолин]-6-карбальдегид (73). СП форма:

¹H ЯМР (ДМСО-*d*₆) δ , м.д.: 9.75 (с, 1H, –CHO), 7.40 (д, $J = 1.7$ Гц, 1H, H-7'), 7.29 (д, $J = 1.7$ Гц, 1H, H-5'), 7.10 – 7.00 (м, 3H, H-4', H-5, H-4), 6.72 (т, $J = 7.3$ Гц, 1H, H-6), 6.64 (д, $J = 7.7$ Гц, 1H, H-7), 5.83 (д, $J = 10.3$ Гц, 1H, H-3'), 3.69 (с, 3H, OCH₃), 3.20 (тд, $J = 7.8, 3.7$ Гц, 2H, H-10), 2.43 – 2.30 (м, 1H, H-12), 1.88 – 1.75 (м, 2H, H-11), 1.14 (с, 3H, C(3)–CH₃), 1.05 (с, 3H, C(3)–CH₃).

¹³C ЯМР (ДМСО-*d*₆) δ , м.д.: 191.46 (CHO), 148.86 (C-9'), 147.75 (C-8'), 136.13 (C-9), 128.96 (C-6), 127.95 (C-4), 123.48 (C-6'), 123.33 (C-5'), 121.93 (C-4'), 121.36 (C-3'), 119.46 (C-10'), 119.04 (C-5), 112.16 (C-7'), 106.95 (C-7), 106.29 (C-2,2'), 56.12 (OCH₃), 52.63 (C-3), 49.58 (C-12), 42.75 (C-10), 26.38 (C(3)–CH₃), 25.08 (C-11), 19.88 (C(3)–CH₃).

МЦ форма:

¹H ЯМР (ДМСО-*d*₆) δ , м.д.: 9.90 (с, 1H, –CHO), 8.66 (с, 1H, H-5'), 8.55 (д, $J = 16.4$ Гц, 1H, H-4'), 8.07 – 7.95 (м, 3H, H-3', H-7), 7.89 – 7.77 (м, 1H, H-4), 7.65 – 7.49 (м, 2H, H-5, H-6), 7.45 (с, 1H, H-7'), 4.90 – 4.75 (м, 2H, H-10), 3.92 (с, 3H, OCH₃), 2.70 – 2.61 (м, 2H, H-12), 2.25 – 2.14 (м, 2H, H-11), 1.75 (с, 6H, C(3)–CH₃).

¹³C ЯМР (ДМСО-*d*₆) δ , м.д.: 191.46 (CHO), 181.99 (C-2,2'), 155.34 (C-9'), 149.62 (C-8'), 147.48 (C-4'), 144.08 (C-9), 141.41 (C-8), 129.76 (C-6), 129.65 (C-4), 129.23 (C-5), 128.62, 128.59 (C-5'), 125.31, 122.04, 115.62 (C-7), 113.08 (C-3'), 111.40 (C-7'), 56.77 (OCH₃), 52.43 (C-3), 47.72 (C-12), 46.07 (C-10), 26.79 (C(3)–CH₃), 25.33 (C-11).

ИК, ν , см⁻¹: 2921 (C–H_{транс}); 1578 (C=C_{транс}); 1491, 1457 (C_{Ar}=C_{Ar}); 1517 (C=N⁺); 1288 (C_{Ar}–O–C); 1140 (S=O, SO₃⁻).

Масс-спектр (ESI): m/z [M + Na]⁺ рассчитано для C₂₃H₂₅NNaO₆S: 466.1295; найдено: 466.1292.

3-[2-[(E)-2-[5-[(E)-2-[3,3-диметил-1-(3-пропансульфонат)индол-1-иум-2-ил]винил]-2-гидрокси-3-метил-фенил]винил]-3,3-диметил-индол-1-иум-1-ил]пропан-1-сульфонат (60j). В 10 мл изопропилового спирта растворили 0.164 г (1 ммоль) альдегида (62с), затем добавили 0.562 г (2 ммоль) 3-(3,3-диметил-2-метилениндолин-1-ил)пропан-1-сульфоновой

кислоты (**71**). Кипятили с обратным холодильником в течение 5.5 часов. Выпавший осадок отфильтровали и перекристаллизовали из метанола. Получен оранжевый порошок. Выход 0.414 г (60.0%). Разлагается без плавления при $T > 370\text{ }^{\circ}\text{C}$.

МЦ форма

^1H ЯМР (ДМСО- d_6) δ , м.д.: 9.02 (д, $J=0.9$ Гц, 1H, H-5'), 8.61 (д, $J=16.1$ Гц, 1H, H-11'), 8.52 (д, $J=16.2$ Гц, 1H, H-4'), 8.48 (с, 1H, H-7'), 8.06 (д, $J=16.1$ Гц, 1H, H-12'), 8.01 (д, $J=7.3$ Гц, 1H, H-7''), 7.95 (д, $J=7.7$ Гц, 1H, H-7), 7.86 (д, $J=16.2$ Гц, 1H, H-3'), 7.83 (м, 1H, H-4''), 7.79 (д, $J=6.9$ Гц, 1H, H-4), 7.58 (м, 4H, H-5, H-6, H-5'', H-6''), 4.93 (т, $J=7.8$ Гц, 2H, H-9''), 4.86 (м, 2H, H-9), 2.71 (м, 2H, H-11''), 2.66 (м, 2H, H-11), 2.33 (с, 3H, C(8')-CH₃), 2.24 (м, 2H, H-10''), 2.17 (м, 2H, H-10), 1.81 (с, 6H, C(3'')-CH₃), 1.78 (с, 6H, C(3)-CH₃),

^{13}C ЯМР (ДМСО- d_6) δ , м.д.: 181.78 (C-2''), 181.70 (C-2,2'), 161.97 (C-9'), 153.86 (C-4'), 147.47 (C-11'), 143.84 (C-9''), 143.81 (C-9), 140.89 (C-8''), 140.87 (C-8), 136.86 (C-7'), 132.45 (C-5'), 129.34 (C-5''), 129.16 (C-5), 128.98 (C-6, C-6''), 128.30 (C-8'), 127.02 (C-10'), 123.01 (C-6'), 122.93 (C-4''), 122.85 (C-4), 115.13 (C-7), 114.79 (C-7''), 113.08 (C-12'), 110.76 (C-3'), 52.02 (C-3''), 52.01 (C-3), 47.16 (C-10''), 47.14 (C-10), 45.56 (C-12), 45.24 (C-12''), 26.09 (C(3'')-CH₃), 26.08 (C(3)-CH₃), 24.61 (C-11''), 24.56 (C-11), 16.65 (C(8')-CH₃).

СП форма:

^1H ЯМР (ДМСО- d_6) δ , м.д.: 8.34 (д, $J=16.0$ Гц, 1H, H-11'), 7.92 (д, $J=8.0$ Гц, 1H, H-Ar), 7.69 (д, $J=16.0$ Гц, 1H, H-12'), 7.58 (м, 1H, H-Ar), 7.07 (м, 2H, H-4, H-6), 7.02 (д, $J=10.3$ Гц, 1H, H-4'), 6.73 (т, $J=7.4$ Гц, 1H, H-5), 6.67 (д, $J=8.0$ Гц, 1H, H-7), 5.87 (д, $J=10.3$ Гц, 1H, H-3'), 4.79 (м, 2H, H-10''), 3.21 (м, H-Alif), 2.40 (м, 2H, H-11), 1.93 (с, 3H, C(8')-CH₃), 1.74 (с, 6H, C(3'')-CH₃), 1.11 (с, 3H, C(3)-CH₃), 1.08 (с, 3H, C(3)-CH₃).

ИК, ν , cm^{-1} : 2919 (C-H_{транс}); 1575 (C=C_{транс}); 1454 (C_{Ar}=C_{Ar}); 1519 (C=N⁺); 1140 (S=O, SO₃⁻).

Масс-спектр (ESI): m/z [M + Na]⁺ рассчитано для C₃₇H₄₁N₂O₇S₂: 689.2361; найдено: 689.2356.

3-[2-[(E)-2-[5-[(E)-2-[3,3-диметил-1-(3-пропансульфонат)индол-1-иум-2-ил]винил]-2-гидрокси-3-фтор-фенил]винил]-3,3-диметил-индол-1-иум-1-ил]пропан-1-сульфонат (60k). В 10 мл изопропилового спирта растворили 0.168 г (1 ммоль) альдегида (**62i**), затем добавили 0.562 г (2 ммоль) производного индолия (**71**). Кипятили с обратным холодильником в течение 14 часов. Выпавший осадок отфильтровали и хроматографировали на колонке с силикагелем, используя в качестве элюента смесь метанола и хлористого метилена в соотношении 1:4. Затем продукт кристаллизовали из метанола. Получен темный порошок. Выход 0.335 г (48.2%). $T_{\text{пл}} = 240\text{ }^{\circ}\text{C}$.

МЦ форма

^1H ЯМР (ДМСО- d_6) δ , м.д.: 8.73 (с, 1H, H-5'), 8.51 (д, $J = 15.7$ Гц, 1H, H-11'), 8.35 (д, $J = 15.2$ Гц, 1H, H-4'), 8.18 – 8.04 (м, 1H, H-7'), 8.01 – 7.93 (м, 1H, H-12'), 7.85 (д, $J = 8.0$ Гц, 1H, H-7''), 7.77 (д, $J = 7.3$ Гц, 1H, H-4''), 7.74 (д, $J = 8.0$ Гц, 1H, H-7), 7.69 (д, $J = 7.4$ Гц, 1H, H-4), 7.55 (т, $J = 7.7$ Гц, 1H, H-6''), 7.53 – 7.46 (м, 2H, H-5'', H-6), 7.42 (т, $J = 7.5$ Гц, 1H, H-5), 7.28 (д, $J = 15.2$ Гц, 1H, H-3'), 4.74 – 4.67 (м, 2H, H-10''), 4.67 – 4.60 (м, 2H, H-10), 2.73 – 2.67 (м, 2H, H-12''), 2.68 – 2.61 (м, 2H, H-12), 2.24 – 2.15 (м, 2H, H-11''), 2.15 – 2.03 (м, 2H, H-11), 1.77 (с, 6H, C(3'')–CH₃), 1.75 (с, 6H, C(3)–CH₃).

^{13}C ЯМР (ДМСО- d_6) δ , м.д.: 181.46, 180.10 (C-2''), 178.29 (C-2,2'), 156.78, 155.11, 154.08 (C-4'), 150.00 (C-11'), 146.62 (C-9''), 142.70 (C-9), 142.53, 141.22 (C-8''), 141.15 (C-8), 135.42, 128.80 (C-6''), 128.59 (C-5''), 127.62 (C-6), 126.85 (C-5), 125.72, 125.76, 122.69 (C-4''), 122.51 (C-4), 119.12, 113.65 (C-7''), 112.97 (C-7), 107.04 (C-12'), 104.14 (C-3'), 50.76 (C-3''), 50.48 (C-3), 47.35 (C-12''), 47, 32 (C-12), 44.45 (C-10''), 43.73 (C-10), 26.90 (C(3'')–CH₃), 26.74 (C(3)–CH₃), 23.9 (C-11''), 23.87 (C-11).

СП форма:

^1H ЯМР (ДМСО- d_6) δ , м.д.: 8.41 – 8.37 (м, 1H, H-11'), 8.18 – 8.04 (м, 2H, H-Ar), 8.01 – 7.93 (м, 2H, H-Ar), 7.85 (м, 2H, H-Ar), 7.77 (м, 1H, H-12'), 7.65 – 7.57 (м, 2H, H-Ar), 7.55 (м, H-Ar), 7.16 – 7.08 (м, 3H, H-6, H-4', H-4), 6.79 (т, $J = 7.4$ Гц, 1H, H-5), 6.73 (д, $J = 7.7$ Гц, 1H, H-7), 6.01 (д, $J = 10.3$ Гц, 1H, H-3'), 4.88 – 4.79 (м, 2H, H-10''), 4.74 – 4.67 (м, 2H, H-10), 2.73 – 2.67 (м, 2H, H-12''), 2.68 – 2.61 (м, 2H, H-12), 2.24 – 2.15 (м, 2H, H-11''), 2.15 – 2.03 (м, 2H, H-11), 1.77 (с, 6H, C(3'')–CH₃), 1.22 (с, 3H, C(3)–CH₃), 1.12 (с, 3H, C(3)–CH₃).

ИК, ν , cm^{-1} : 2918 (C–H_{транс}); 1563 (C=C_{транс}); 1441 (C_{Ar}=C_{Ar}); 1521 (C=N⁺); 1136 (S=O, SO₃[–]).

Масс-спектр (ESI): m/z [M + 2Na]⁺ рассчитано для C₃₆H₃₈FN₂Na₂O₇S₂: 739.1897; найдено: 739.1894.

3.2. Методика спектроскопических измерений

Все используемые реактивы изготовлены Alfa Aesar и Merck и были использованы готовыми. Органические растворители очищены в соответствии со стандартными методиками.

ЯМР спектры зарегистрированы на спектрометре Bruker AVANCE-600 (600 МГц для ^1H , 151 МГц для ^{13}C , 60 МГц для ^{15}N) в ЦКП «Молекулярная спектроскопия» Южного федерального университета. Положение сигналов установлено относительно сигналов остаточных протонов дейтерированных растворителей (ДМСО- d_6 : $\delta = 2.50$ м.д., дейтерохлороформа: $\delta = 7.24$ м.д. и дейтероацетонитрила: $\delta = 1.94$ м.д.), а в спектрах ^{15}N относительно эталонного сигнала нитрометана ($\delta_{\text{N}} = 384$ м.д.)

ИК-спектры соединений регистрировали в ЦКП «Молекулярная спектроскопия» Южного федерального университета с помощью ИК-Фурье спектрометра Jasco FT/I-6800R с приставкой ATR PRO ONE для проведения исследований твердых образцов методом нарушенного полного внутреннего отражения.

Спектры поглощения и кинетические кривые для исследуемых соединений получены в лаборатории фотохимии НИИ ФОХ ЮФУ на спектрофотометре Agilent-8453, оснащенный термостатной ячейкой. Облучение растворов соединений фильтрованным светом ртутной лампы высокого давления проводилось на оборудовании Newport 66902. Спектры фотолюминисценции получены на флуоресцентном спектрофотометре Varian Cary Eclipse. Спектры поглощения и флуоресценции зарегистрированы с использованием стандартной кварцевой кюветы ($l = 1$ см) в растворах спектрально чистого ацетонитрила и этанола. Квантовые выходы флуоресценции определены относительно водного раствора метиленового голубого в качестве стандарта ($\phi = 0.02 \pm 0.005$) [144].

Масс-спектры высокого разрешения получены в Северо-кавказском федеральном университете на спектрометре Bruker Maxis в растворах в ацетонитриле с использованием HCO_2Na – HCO_2H для калибровки.

3.3. Методика рентгеноструктурного анализа

Монокристаллы СПП **(75)**, **(59b)** и **(60b)** были получены методом медленного испарения из растворов соединений **(59g)**, **(59b)** и **(60b)** соответственно в этиловом спирте. Параметры элементарной ячейки и количество отражений для **(75)** и **(59b)** измерены на диффрактометре Agilent X-Calibur, оснащенном CCD детектором EOS и ПО CrysAlisPro [145]. Сбор данных произведен при температуре 293 К. Решение структуры проводилось прямым методом с использованием программного пакета SHELXTL [146]. Полноматричное уточнение структур методом наименьших квадратов по F² в изотропном, а затем в анизотропном приближении для неводородных атомов. Положения атомов водорода были локализованы по картам разности электронной плотности и далее не уточнялись. Рентгеноструктурные данные для соединения **(60b)** регистрировали на диффрактометре Agilent SuperNova с использованием микрофокусного источника рентгеновского излучения с медным анодом и двумерного CCD-детектора Atlas S2. Рефлексы были записаны, а параметры элементарной ячейки определены и уточнены с использованием специального программного пакета CrysAlisPro [145]. С помощью Olex2 [147] структура была расшифрована с использованием ShelXT [148] и уточнена с применением ShelXL [149].

Полная информация о структуре и файл CIF задепонированы в Кембриджском центре кристаллографических данных (CCDC 2182739, 2216210 и 2215998) и доступны бесплатно по запросу на сайте www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif.

Рентгеноструктурные исследования проведены в лаборатории структурной химии (отдел строения вещества) ФИЦ ПХФ и МХ РАН (г. Черноголовка) и Центре коллективного пользования СКФУ (г. Ставрополь).

3.4. Методика квантово-химических исследований

В случае перхлоратов (**31a**) и (**32a**) моделирование проводилось в ПО Gaussian16 [150] с использованием функционала B3LYP [151] и базисного набора 6-311++G(d,p)[152]. Моделирование проводилось как в газовой фазе, так и с использованием неявной модели растворителя IFPCM (ДМСО) [153]. Для анализа естественных орбиталей связей (NBO) использовалось ПО NBO 6.0 [154]. Карты МЭСП визуализированы с использованием ПО GaussView [155]. При выборе оптимальной схемы вычисления зарядов на атомах рассматривались схемы Малликена, АРТ, NPA и Мерца-Кольмана. Исследования проведены совместно со старшим научным сотрудником Лаборатории квантовой химии НИИ ФОХ ЮФУ Ковалем В.В.

Расчеты для прочих описанных в работе соединений выполнены в ПО Orca 5.0 [156, 157] с использованием функционала B3LYP [151] с учетом дисперсионной поправки Grimme с дампинговой схемой Бекке-Джонсона (D3BJ) [158, 159] и базисных наборов SARC-TZVP [160] для йодид-аниона и ZORA-def2-TZVP для остальной части молекулы. С целью рационального распределения времени вычислений в рамках приближения RIJCOX применялся также ауксилярный базисный набор SARC/J или автоматически генерируемый корреляционный ауксилярный базисный набор при расчетах спектров поглощения. Для СПП (**72e-g**) применялись базисные наборы def2-TZVP [161] и def2/J (def2/C при расчете возбужденных состояний). В случае соединения (**75**) при моделировании функций Фукуи в ПО Orca 5.0 и исследовании кристаллической структуры в программном пакете Crystal Explorer [162] применялся B3LYP с базисным набором 6-311G(d,p) и автоматически генерируемым ауксилярным базисным набором. Во всех указанных случаях при моделировании процессов в растворах применялась неявная модель растворителя CPCM [163] (ДМСО, этанол, ацетонитрил или изопропанол для соединений, описанных в главе 2.3.1). Для соединений, обсуждаемых в главе 2.3.1 расчеты проводились при $T = 355.55$ К, отвечающей температуре кипения изопропанола, при которой проходила обсуждаемая реакция. Геометрии переходных состояний получены при оптимизации после расслабленного сканирования длины $C_{\text{спиро}}-O$ связи для перехода СП→ЦЦЦ и соответствующих двугранных углов для последующих изомерных форм. Характер полученных критических точек устанавливался аналитическим вычислением матрицы констант.

Для расчета возбужденных состояний применялся двойной гибридный функционал B2PLYP [164, 165], зарекомендовавший себя в качестве эффективного функционала для расчета спектров поглощения цианиновых красителей, с аналогичными вышеуказанным

базисными наборами. Для некоторых соединений, как показано в работе, также были рассмотрены результаты моделирования спектров поглощения с использованием PBE0 [166], B3LYP, cam-B3LYP [167], wB97XD [168].

Вычисление атомных зарядов в большинстве случаев проводилось по схеме Мерца-Кольмана в ПО Multiwfn 3.8 [169, 170]. Для возбужденных состояний заряды рассчитывались исходя из волновой функции состояния, отвечающей наиболее интенсивному электронному переходу. При описании реакционной способности соединений в разделе 2.3.1 применялись значения экстремумов МЭСП, также полученные при помощи ПО Multiwfn 3.8, карты МЭСП визуализированы с использованием программного пакета VMD [171]. Для вычисления численных значений функций Фукуи соединений и двойного дескриптора $f^{\pm}$ применялись заряды, рассчитанные по методу Хиршфельда [114] в Multiwfn 3.8. Визуализация результатов выполнена в ПО Chemcraft [172].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Wizinger, B. Über intramolekulare Ionisation/ B. Wizinger, H. Wenning // *Helvetica Chimica Acta*. Bd. – 1940. – V. 23. – P. 247 – 271.
2. Fischer, E. Formation of Coloured Forms of Spirans by Low-temperature Irradiation / E. Fischer, Y. Hirshberg // *Journal of the Chemical Society (Res)*. – 1952. – P. 4522 – 4524.
3. Kortekaas, L. The evolution of spiropyran: fundamentals and progress of an extraordinarily versatile photochrome / L. Kortekaas, W.R. Browne // *Chemical Society Reviews*. – 2019. – V. 48. – № 12. – P. 3406 – 3424.
4. Shiraishi, Y. Polarity-Driven Isomerization of a Hydroxynaphthalimide-Containing Spiropyran at Room Temperature / Y. Shiraishi, K. Yomo, T. Hirai // *ACS Physical Chemistry Au*. – 2023.
5. Périllat, V.J. Controlling DNA nanodevices with light-switchable buffers / V.J. Périllat, E. Del Grosso, C. Berton, F. Ricci, C. Pezzato // *Chemical Communications*. – 2023. – V. 59. – № 15. – P. 2146 – 2149.
6. Kozlenko, A.S. Spiropyrans: molecules in motion / A.S. Kozlenko, A.D. Pugachev, I.V. Ozhogin, I.M. El-Sewify, B.S. Lukyanov // *Chemistry of Heterocyclic Compounds*. – 2021. – V. 57. – P. 984 – 989.
7. Klajn, R. Spiropyran-based dynamic materials / R. Klajn // *Chemical Society Reviews*. – 2014. – V. 43. – № 1. – P. 148 – 184.
8. Rad, J.K. Spiropyran-based advanced photoswitchable materials: A fascinating pathway to the future stimuli-responsive devices / J.K. Rad, Z. Balzade, A.R. Mahdavian // *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*. – 2022. – V. 51. – 100487.
9. Lv, G. A spiropyran-based fluorescent probe for the specific detection of β -amyloid peptide oligomers in Alzheimer's disease / G. Lv, A. Sun, P. Wei, N. Zhang, H. Lan, T. Yi // *Chemical Communications*. – 2016. – V. 52. – № 57. – P. 8865 – 8868.
10. Hammarson, M. DNA-Binding Properties of Amidine-Substituted Spiropyran Photoswitches / M. Hammarson, J.R. Nilsson, S. Li, P. Lincoln, J. Andréasson // *Chemistry A European Journal*. – 2014. – V. 20. – № 48. – P. 15855 – 15862.
11. Heng, S. A Rationally Designed Reversible 'Turn-Off' Sensor for Glutathione / S. Heng, X. Zhang, J. Pei, A.D. Abell // *Biosensors*. – 2017. – V. 7. – № 3. – 36.
12. Perry, A. A pyrene-appended spiropyran for selective photo-switchable binding of Zn(II): UV-visible and fluorescence spectroscopy studies of binding and non-covalent attachment to graphene, graphene oxide and carbon nanotubes / A. Perry, S.J. Green, D.W. Horsell, S.M. Hornett, M.E. Wood // *Tetrahedron*. – 2015. – V. 71. – № 38. – P. 6776 – 6783.

13. Heng, S. Photoswitchable calcium sensor: ‘On’–‘Off’ sensing in cells or with microstructured optical fibers / S. Heng, A.M. Mak, R. Kostecki, X. Zhang, J. Pei, D.B. Stubing, H. Ebendorff-Heidepriem, A.D. Abell // *Sensors and Actuators B: Chemical*. – 2017. – V. 252. – P. 965 – 972.
14. Machado, R.C.L. Nanostructured and Photochromic Material for Environmental Detection of Metal Ions / R.C.L. Machado, F. Alexis, F.B. De Sousa // *Molecules*. – 2019. – V. 24. – № 23. – 4243.
15. Trevino, K.M. Highly Sensitive and Selective Spiropyran-Based Sensor for Copper(II) Quantification / K.M. Trevino, B.K. Tautges, R.Kapre, F.C. Franco Jr, V.W. Or, E.I. Balmond, J.T. Shaw, J. Garcia, A.Y. Louie // *ACS Omega*. – 2021. – V. 6. – № 16. – 10776 – 10789.
16. Xiao, X. Visible light responsive spiropyran derivatives based on dynamic coordination bonds / X. Xiao, W. Zheng, Y. Zhao, C.-H. Li // *Chinese Chemical Letters*. – 2023. – V. 34. – № 2. – 107457.
17. Kortekaas, L. Proton-Stabilized Photochemically Reversible E/Z Isomerization of Spiropyrans / L. Kortekaas, J. Chen, D. Jacquemin, W.R. Browne // *Journal of Physical Chemistry B*. – 2018. – V. 122. – № 24. – P. 6423 – 6430.
18. Cui, L. Substituent effect on the acid-induced isomerization of spiropyran compounds / L. Cui, H. Zhang, G. Zhang, Y. Zhou, L. Fan, L. Shi, C. Zhang, S. Shuang, C. Dong // *Spectrochimica Acta, Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. – 2018. – V. 202. – P. 13 – 17.
19. Zuo, Y. A ratiometric fluorescent probe based on spiropyran in situ switching for tracking dynamic changes of lysosomal autophagy and anticounterfeiting / Y. Zuo, Y. Chai, X. Liu, Z. Gao, X. Jin, F. Wang, Y. Bai, Z. Zheng // *Spectrochimica Acta, Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. – 2023. – V. 291. – 122338.
20. Wan, S. “On–off–on” Switchable Sensor: A Fluorescent Spiropyran Responds to Extreme pH Conditions and Its Bioimaging Applications / S. Wan, Y. Zheng, J. Shen, W. Yang, M. Yin // *ACS Applied Materials & Interfaces*. – 2014. – V. 6. – № 22. – P. 19515 – 19519.
21. Webb, B.A. Dysregulated pH: a perfect storm for cancer progression / B.A. Webb, M. Chimenti, M.P. Jacobson, D.L. Barber // *Nature Reviews Cancer*. – 2011. – V. 11. – P. 671 – 677.
22. Barman, S. A spiropyran–coumarin platform: an environment sensitive photoresponsive drug delivery system for efficient cancer therapy / S. Barman, J. Das, S. Biswas, T. K.

- Maiti, N. D. Pradeep Singh // *Journal of Materials Chemistry B*. – 2017. – V 5. – №21. – P. 3940 – 3944.
23. Rad, J.K. Progressive Readout Platform Based on Photoswitchable Polyacrylic Nanofibers Containing Spiropyran in Photopatterning with Instant Responsivity to Acid–Base Vapors / J.K. Rad, A.R. Ghomi, K. Karimipour, A.R. Mahdavian // *Macromolecules*. – 2020. – V. 53. – № 5. – P. 1613 – 1622.
 24. Smith, A.M. Second window for in vivo imaging / A.M. Smith, M.C. Mancini, S. Nie // *Nature Nanotechnology*. – 2009. – V. 4. – P. 710 – 711.
 25. Shi, Z. Long-Lived Photoacid Based upon a Photochromic Reaction / Z. Shi, P. Peng, D. Strohecker, Y. Liao // *Journal of American Chemical Society*. – 2011. – V. 133. – № 37. – P. 14699 – 14703.
 26. Liu, J. Effects of Substituents on Metastable-State Photoacids: Design, Synthesis, and Evaluation of their Photochemical Properties / J. Liu, W. Tang, L. Sheng, Z. Du, T. Zhang, X. Su, S. X.-A. Zhang // *Chemistry an Asian Journal*. – 2019. – V. 14. – № 3. – P. 438 – 445.
 27. Luo, Y. Visible light mediated killing of multidrug-resistant bacteria using photoacids / Y. Luo, C. Wang, P. Peng, M. Hossain, T. Jiang, W. Fu, Y. Liao, M. Su // *Journal of Materials Chemistry B*. – 2013. – V. 1. – № 7. – P. 997 – 1001.
 28. Kinashi, K. A spiropyran-based X-ray sensitive fiber / K. Kinashi, Y. Miyamae, R. Nakamura, W. Sakai, N. Tsutsumi, H. Yamane, G. Hatsukano, M. Ozaki, K. Jimbo, T. Okabe // *Chemical Communications*. – 2015. – V. 51. – № 57. – P. 11170 – 11173.
 29. Gao, M. The photo-/thermo-chromism of spiropyran in alkanes as a temperature abuse indicator in the cold chain of vaccines / M. Gao, C. Lian, R. Xing, J. Wang, X. Wang, Z. Tian // *New Journal of Chemistry*. – 2020. – V. 44. – №36. – P. 15350 – 15353.
 30. Wang, Z. Time-resolved encryption via photochromic and mechanochromic system based on silane-substituted spiropyran / Z. Wang, Z. Ding, Y. Yang, L. Hu, W. Wu, Y. Gao, Y. Wei, X. Zhang, G. Jiang // *Chemical Engineering Journal*. – 2023. – V. 457. – P. 141293.
 31. Abdollahi, A. Dual-Color Photoluminescent Functionalized Nanoparticles for Static-Dynamic Anticounterfeiting and Encryption: First Collaboration of Spiropyran and Coumarin / A. Abdollahi, B. Ghasemi, S. Nikzaban, N. Sardari, S. Jorjeisi, A. Dashti // *ACS Applied Materials & Interfaces*. – 2023. – V. 15. – №5. – P. 7466 – 7484.
 32. Meng, X. From Two, to Three, to Multi-Color Switches: Developing AIEgen-Based Mechanochromic Materials / X. Meng, C. Chen, G. Qi, X. Li, K. Wang, B. Zou, Y. Ma // *ChemNanoMat*. – 2017. – V. 3. – №8. – P. 569 – 574.

33. Cao, Z. Highly Stretchable Tough Elastomers Crosslinked by Spiropyran Mechanophores for Strain-Induced Colorimetric Sensing / Z. Cao // *Macromolecular Chemistry and Physics*. – 2020. – V. 221. – № 15. – 2000190.
34. Raisch, M. Highly Sensitive, Anisotropic, and Reversible Stress/Strain-Sensors from Mechanochromic Nanofiber Composites / M. Raisch, D. Genovese, N. Zaccheroni, S.B. Schmidt, M.L. Focarete, M. Sommer, C. Gualandi // *Advanced Materials*. – 2018. – V. 30. – № 39. – 1802813.
35. Giordano, G. Toward Mechanochromic Soft Material-Based Visual Feedback for Electronics-Free Surgical Effectors / G. Giordano, M. Gagliardi, Y. Huan, M. Carlotti, A. Mariani, A. Menciassi, E. Sinibaldi, B. Mazzolai // *Advanced Science*. – 2021. – V. 8. – № 15. – 2100418.
36. Xia, Z. ‘Seeing’ Strain in Soft Materials / Z. Xia, V.D. Alphonse, D.B. Trigg, T.P. Harrigan, J.M. Paulson, Q.T. Luong, E.P. Lloyd, M.H. Barbee, S.L. Craig // *Molecules*. – 2019. – V. 24. – №3. – 542.
37. Xiao, X. Multi-responsive chromatic hydrogel exhibiting reversible shape deformations / X. Xiao, G. Yang, A. Chen, Z. Zheng, C. Zhang, Y. Zhang, L. Liao // *Dyes and Pigments*. – 2022. – V. 204. – 110364.
38. Wang, X. Smart Shape Memory Polyurethane with Photochromism and Mechanochromism Properties / X. Wang, Y. He, J. Leng // *Macromolecular Chemistry and Engineering*. – 2022. – V. 307. – №3. – 2100778.
39. Amer, M. Photo-Responsive Hydrogel Microneedles With Interlocking Control for Easy Extraction in Sustained Ocular Drug Delivery / M. Amer, X. Ni, M. Xian, R.K. Chen // *ASME Journal of Medical Diagnostics*. – 2022. – V. 5. – № 1. – 011001.
40. Wang, M. Preparation and performance of reversible thermochromic phase change microcapsules based on negative photochromic spiropyran / M. Wang, G. Liu, H. Gao, C. Su, J. Gao // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. – 2023. – V. 659. – 130808.
41. Turetta, N. A photo-responsive organic electrochemical transistor / N. Turetta, W. Danowski, L. Cusin, P.A. Livio, R. Hallani, I. McCulloch, P. Samorì // *Journal of Materials Chemistry C*. – 2023. – Advance Article.
42. Ma, J. Multi-Stimuli-Responsive Field-Effect Transistor with Conjugated Polymer Entailing Spiropyran in the Side Chains / J. Ma, J. Tian, Z. Liu, D. Shi, X. Zhang, G. Zhang, D. Zhang // *CCS Chemistry*. – 2020. – V. 2. – № 2. – 632 – 641.

43. Tuktarov, A.R. Photocontrolled organic field effect transistors based on the fullerene C₆₀ and spiropyran hybrid molecule / A.R. Tuktarov, R.B. Salikhov, A.A. Khuzin, N.R. Popod'ko, I.N. Safargalin, I.N. Mullagaliev, U.M. Dzhemilev // *RCS Advances*. – 2019. – V. 9. – № 13. – P. 7505 – 7508.
44. Frolova, L.A. Design of rewritable and read-only non-volatile optical memory elements using photochromic spiropyran-based salts as light-sensitive materials / L.A. Frolova, A.A. Rezvanova, B.S. Lukyanov, N.A. Sanina, P.A. Troshin, S.M. Aldoshin // *Journal of Materials Chemistry C*. – 2015. – V. 3. – № 44. – P. 11675 – 11680.
45. Mumyatov, A.V. A light-triggered molecular switch for an efficient OFET-based organic memory device / A.V. Mumyatov, L.A. Frolova, L.G. Gutsev, E.A. Khakina, N.A. Sanina, S.M. Aldoshin, P.A. Troshin // *Journal of Materials Chemistry C*. – 2023. – V. 11. – № 3. – P. 963 – 969.
46. Bénard, S. New Spiropyrans Showing Crystalline-State Photochromism / S. Bénard, P. Yu // *Advanced Materials*. – 2000. – V. 12. – №1. – P. 48 – 50.
47. Wei, J. Super-Resolution Optical Effects of Nanoscale Nonlinear Thin Film Structure and Ultrahigh-Density Information Storage/ J. Wei // In: Wang, Z. (eds) *Toward Functional Nanomaterials. Lecture Notes in Nanoscale Science and Technology*. – 2009. – V. 5. – Springer, New York, NY. – P. 257 – 283.
48. Kozlenko, A.S. 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. – № 1. – 8.
49. Pugachev, A.D. Isomerization and changes of the properties of spiropyrans by mechanical stress: advances and outlook / A.D. Pugachev, E.L. Mukhanov, I.V. Ozhogin, A.S. Kozlenko, A.V. Metelitsa, B.S. Lukyanov // *Chemistry of Heterocyclic Compounds*. – 2021. – V. 57. – P. 122 – 130.
50. Luk'yanov, B.S. Photo- and thermochromic spirans 18. Indolinospirochromenes with π -acceptor substituents in the 8' position / B.S. Luk'yanov, L.E. Nivorozhkin, V.I. Minkin // *Chemistry of Heterocyclic Compounds*. – 1993. – V. 29. – P. 152 – 154.
51. Voloshin, N.A. Spiropyrans and spirooxazines. 3. Synthesis of photochromic 5'-(4,5-diphenyl-1,3-oxazol-2-yl)-spiro[indoline-2,3'-naphtho[2,3-b]pyran] / N.A. Voloshin, A.V. Chernyshev, A.V. Metelitsa, I.M. Raskita, E.N. Voloshina, V.I. Minkin // *Russian Chemical Bulletin*. – 2005. – V. 54. – P. 705 – 710.

52. Hughes-Whiffing, C.A. Three Complementary One-Pot Four-Component Reaction Sequences for Rapid, General and Direct Spiropyran Synthesis / C.A. Hughes-Whiffing, A. Perry // *European Journal of Organic Chemistry*. – 2023. – V. 26. – № 2. – e202201245.
53. Kumar, A. Oxazine as an efficient precursor for the development of photochromic spiropyran / A. Kumar, P.R. Sahoo, I. Kathuria, K. Prakash, S. Kumar // *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. – 2023. – V. 438. – 114541.
54. Song, X. Correlations between solvatochromism, Lewis acid-base equilibrium and photochromism of an indoline spiropyran / X. Song, J. Zhou, Y. Li, Y. Tang // *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. – 1995. – V. 92. – № 1–2. – P. 99 – 103.
55. Funasako, Y. Synthesis, Photochromic Properties, and Crystal Structures of Salts Containing a Pyridinium-Fused Spiropyran: Positive and Negative Photochromism in the Solution and Solid State / Y. Funasako, H. Miyazaki, T. Sasaki, K. Goshima, M. Inokuchi // *Journal of Physical Chemistry B*. – 2020. – V. 124. – № 33. – P. 7251 – 7257.
56. Yurieva, E.A. 1-Benzyl-3,3,5',6'-tetramethylspiro[indoline-2,2'-[2H]pyrano[3,2-b]-pyridinium] iodide, its hydrate, and a neutral precursor of the salts: synthesis, crystal structure, photochromic transformations in solutions and in crystals / E.A. Yurieva, S.M. Aldoshin, L.A. Nikonova, G.V. Shilov, V.A. Nadtochenko // *Russian Chemical Bulletin*. – 2011. – V. 60. – P. 1401 – 1408.
57. Tkachev, V.V. Photo- and thermochromic spiranes. 29. New photochromic indolinospiropyran containing a quinoline fragment / V.V. Tkachev, S.M. Aldoshin, N.A. Sanina, B.S. Lukyanov, V.I. Minkin, A.N. Utenyshev, K.N. Khalanskiy, Yu.S. Alekseenko // *Chemistry of Heterocyclic Compounds*. – 2007. – V. 43. – P. 576 – 586.
58. Yagi, S. Photochromic properties of cationic merocyanine dyes. Thermal stability of the spiropyran form produced by irradiation with visible light / S. Yagi, K. Maeda, H. Nakazumi // *Journal of Materials Chemistry*. – 1999. – V. 9. – № 12. – P. 2991 – 2997.
59. Khalanskiy, K.N. Photo- and thermochromic spirans 36.* Synthesis, structure and photochromic properties of 7',7''-{1,4-phenylenedi(methylene)-bis(5-chloro-1,3,3-trimethyl-1,3-dihydrospiro-[indole-2,3'-pyrano[3,2-f]quinolinium])} diiodide / K.N. Khalanskiy, Yu.S. Alekseenko, B.S. Lukyanov, G.S. Borodkin, S.O. Bezuglyi // *Chemistry of Heterocyclic Compounds*. – 2012. – V. 48. – P. 1090 – 1097.
60. Lukyanov, B.S. Photo- and thermochromic spiranes 26. Comparative study of the structure of benzoxazinone series spiropyran using X-ray analysis / B.S. Lukyanov, A.N. Utenyshev, M.B. Lukyanova, V.V. Tkachev, V.I. Minkin, S.M. Aldoshin, V.A. Kogan // *Chemistry of Heterocyclic Compounds*. – 2007. – V. 43. – P. 88 – 92.

61. Sanina, N.A. Synthesis and photochemical and magnetic properties of Cr, Mn, Fe, and Co complexes based on the 1- $\{(1',3',3'\text{-trimethylspiro}[2H\text{-}1\text{-benzopyran-}2,2'\text{-indolin}]\text{-}8\text{-yl)methyl}\}$ pyridinium cation / N.A. Sanina, S.M. Aldoshin, G.V. Shilov, E.V. Kurganova, E.A. Yurieva, N.A. Voloshin, V.I. Minkin, V.A. Nadtochenko, R.B. Morgunov // *Russian Chemical Bulletin*. – 2008. – V. 57. – P. 1451 – 1460.
62. Khuzin, A.A. Synthesis, Photochromic and Luminescent Properties of Ammonium Salts of Spiropyrans / A.A. Khuzin, D.I. Galimov, A.R. Tulyabaev, L.L. Khuzina // *Molecules*. – 2022. – V. 27. – № 23. – 8492.
63. Funasako, Y. Photochromic Ionic Liquids Containing Cationic Spiropyran Derivatives / Y. Funasako, H. Okada, M. Inokuchi // *ChemPhotoChem*. – 2019. – V. 3. – №1. – 28 – 30.
64. Tkachev, V.V. Investigation of a new product of a condensation reaction between 1,2,3,3-tetramethylindolenilium perchlorate and 2,6-diformyl-4-methyl-phenol / V.V. Tkachev, M.B. Lukyanova, B.S. Lukyanov, A.D. Pugachev, S.M. Aldoshin, V.I. Minkin // *Journal of Structural Chemistry*. – 2016. – V. 57. – P. 1270 – 1271.
65. Минкин, В.И. Перхлораты 1,3,3-триметилспиро[хромен-2,2'-индолина], обладающие фотохромными свойствами / В.И. Минкин, М.Б. Лукьянова, Б.С. Лукьянов, И.В. Ожогин, А.Д. Пугачев, О.А. Комиссарова, Е.Л. Муханов // Патент РФ 2627358, Изобретения и полезные модели, 2017, № 22, 07.08. 2017.
66. Pugachev, A.D. New photochromic indoline spiropyrans containing cationic substituent in the 2H-chromene moiety / A.D. Pugachev, M.B. Lukyanova, B.S. Lukyanov, I.V. Ozhogin, A.S. Kozlenko, I.A. Rostovtseva, N.I. Makarova, V.V. Tkachev, N.A. Aksenov // *Journal of Molecular Structure*. – 2019. – V.1178. – P. 590 – 598.
67. Kozlenko, A.S. 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. – P. 403 – 406.
68. Luk'yanova, M.B. New Salt Spiropyran of Indoline Series with Fluorine Substituent / M.B. Luk'yanova, V.V. Tkachev, A.D. Pugachev, B.S. Luk'yanov, G.V. Shilov, V.I. Minkin, S.M. Aldoshin // *Doklady Chemistry*. – 2018. – V. 480. – P. 81 – 84.
69. Pugachev, A. D. 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. Dorogan, A. V. Metelitsa, S. M. Aldoshin // *Dyes and Pigments*. – V. 199. – P. 110043.

70. Pugachev, A.D. Synthesis, structure and photochromic properties of indoline spiropyrans with electron-withdrawing substituents / A.D. Pugachev, I.V. Ozhogin, M.B. Lukyanova, B.S. Lukyanov, A.S. Kozlenko, I.A. Rostovtseva, N.I. Makarova, V.V. Tkachev, S.M. Aldoshin, A.V. Metelitsa // *Journal of Molecular. Structure.* – 2021. – V. 1229. – 129615.
71. Yue, Y. A Dual Colorimetric/Fluorescence System for Determining pH Based on the Nucleophilic Addition Reaction of an o-Hydroxymerocyanine Dye / Y. Yue, F. Huo, S. Lee, C. Yin, J. Yoon, J. Chao, Y. Zhang, F. Cheng // *Chemistry A European Journal.* – 2016. – V. 22. – № 4. – P. 1239 – 1243.
72. Пугачев, А.Д. Синтез и исследование спиропиранов индолинового ряда с катионным заместителем: дисс. ... канд. хим. наук: 02.00.03 / Пугачев Артем Дмитриевич. – РнД., 2021. – 156 с.
73. Pugachev, A.D. Visible to near-IR molecular switches based on photochromic indoline spiropyrans with a conjugated cationic fragment / A.D. Pugachev, I.V. Ozhogin, M.B. Lukyanova, B.S. Lukyanov, I.A. Rostovtseva, I.V. Dorogan, N.I. Makarova, V.V. Tkachev, A.V. Metelitsa, S.M. Aldoshin // *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy.* – 2020. – V. 230. – 118041.
74. Khuzin, A.A. Photochromic and Luminescent Properties of a Salt of a Hybrid Molecule Based on C₆₀ Fullerene and Spiropyran – A Promising Approach to the Creation of Anticancer Drugs / A.A. Khuzin, D.I. Galimov, L.L. Khuzina // *Molecules.* – 2023. – V. 28. – №3. – 1107.
75. Doddi, S. Photo-driven near-IR fluorescence switch: synthesis and spectroscopic investigation of squarine-spiropyran dyad / S. Doddi, B. Ramakrishna, Y. Venkatesh, P.R. Bangal // *RSC Advances.* – 2015. – V. 5. – 97681 – 97689.
76. Ramakrishna, B. Reversible Fluorescence Modulation in a Dyad Comprising Phenothiazine Derivative and Spiropyran / B. Ramakrishna, K. Narayanaswamy, S.P. Singh, P.R. Bangal // *Asian Journal of Organic Chemistry.* – 2018. – V. 7. – № 11. – P. 2254 – 2262.
77. Zhang, Y. Near-Infrared Hybrid Rhodol Dyes with Spiropyran Switches for Sensitive Ratiometric Sensing of pH Changes in Mitochondria and *Drosophila melanogaster* First-Instar Larvae / Y. Zhang, S. Xia, L. Mikesell, N. Whisman, M. Fang, T.E. Steenwinkel, K. Chen, R.L. Luck, T. Werner, H. Liu // *ACS Applied Bio Materials.* – 2019. – V. 2. – № 11. – P. 4986 – 4997.

78. He, X. Reversible spiropyran-based chemosensor with pH-switches and application for bioimaging in living cells, *Pseudomonas aeruginosa* and zebrafish / X. He, W. Xu, C. Xu, F. Ding, H. Chen, J. Shen // *Dyes and Pigments*. – 2020. – V. 180. – 108497.
79. Chernyshev, A.V. Dual-state emission and photochromic properties of spiropyranindoline derivatives bearing an ortho-hydroxyphenylbenzimidazole moiety / A.V. Chernyshev, N.A. Voloshin, I.A. Rostovtseva, K.E. Shepelenko, I.V. Dorogan, E.V. Solov'eva, E.B. Gaeva, A.V. Metelitsa // *Dyes and Pigments*. – 2023. – V. 215. – 111249.
80. Medeiros, N.G. Near-Infrared Fluorophores Based on Heptamethine Cyanine Dyes: From Their Synthesis and Photophysical Properties to Recent Optical Sensing and Bioimaging Applications / N.G. Medeiros, C.A. Braga, V.S. Câmara, R.C. Duarte, F.S. Rodembusch // *Asian Journal of Organic Chemistry*. – 2022. – V. 11. – № 6. – e202200095.
81. Wang, X. An Indocyanine-Based Turn-On Fluorescent Probe for Specific Detection of Biothiols / X. Wang, D. Jin, X. Li, X. Yan, B. Wang // *Heterocycles*. – 2018. – V. 96. – № 4. – P. 707 – 715.
82. Jiang, Y. A near-infrared fluorescent probe for rapid and selective detection of hydrosulfide and imaging in live cells / Y. Jiang, D. Jin, Y. Li, X. Yan, L. Chen // *Research on Chemical Intermediates*. – 2017. – V. 43. – P. 2945 – 2957.
83. Gao, Z. A unique off-on near-infrared cyanine-based probe for imaging of endogenous alkaline phosphatase activity in cells and in vivo / Z. Gao, J. Sun, M. Gao, F. Yu, L. Chen, Q. Chen // *Sensors and Actuators B: Chemical*. – 2018. – V. 265. – P. 565 – 574.
84. Maity, D. A switch-on near-infrared fluorescence-ready probe for Cu(I): live cell imaging / D. Maity, A. Raj, D. Karthigeyan, T.K. Kundu, T. Govindaraju // *Supramolecular Chemistry*. – 2015. – V. 27. – № 9. – P. 589 – 594.
85. Li, P. In situ visualization of ozone in the brains of mice with depression phenotypes by using a new near-infrared fluorescence probe / P. Li, J. Wang, X. Wang, Q. Ding, X. Bai, Y. Zhang, D. Su, W. Zhang, W. Zhang, B. Tang // *Chemical Science*. – 2019. – V. 10. – № 9. – P. 2805 – 2810.
86. Berton, C. Photoacidity of Indolinospirobenzopyrans in Water / C. Berton, C. Pezzato // *European Journal of Organic Chemistry*. – 2023. – V. 26. – № 17. – e202300070.
87. Liu, J. Effects of Substituents on Metastable-State Photoacids: Design, Synthesis, and Evaluation of their Photochemical Properties / J. Liu, W. Tang, L. Sheng, Z. Du, T. Zhang, X. Su, S.X.-A. Zhang // *Chemistry An Asian Journal*. – 2019. – V. 14. – № 3. – P. 438 – 445.

88. Tatum, L. A. Waste Management of Chemically Activated Switches: Using a Photoacid To Eliminate Accumulation of Side Products / L.A. Tatum, J.T. Foy, I. Aprahamian // *Journal of American Chemical Society*. – 2014. – V. 136. – P. 17438 – 17441.
89. Patel, P.K. Visible light-triggered fluorescence and pH modulation using metastable-state photoacids and BODIPY / P.K. Patel, J.E. Arias, R.S. Gongora, F.E. Hernandez, A. Moncomble, S. Aloïse, K.Y. Chumbimuni-Torres // *Physical Chemistry Chemical Physics*. – 2018. – V. 20. – P. 26804 – 26808.
90. Vallet, J. Switching a pH indicator by a reversible photoacid: A quantitative analysis of a new two-component photochromic system / J. Vallet, J.-C. Micheau, C. Coudret // *Dyes and Pigments*. – 2016. – V. 125. – P. 179 – 184.
91. Kusumoto, S. All-Optical Fine-Tuning of Absorption Band of Diarylethene with Photochromic Acid-Generating Spiropyran / S. Kusumoto, T. Nakagawa, Y. Yokoyama // *Advanced Optical Materials*. – 2016. – V. 4. – № 9. – P. 1350 – 1353.
92. Alghazwat, O. Red-light responsive metastable-state photoacid / O. Alghazwat, A. Elgattar, T. Khalil, Z. Wang, Y. Liao // *Dyes and Pigments*. – 2019. – V. 171. – 107719.
93. Hogley, J. Energy barrier to TTC–TTT isomerisation for the merocyanine of a photochromic spiropyran / J. Hogley, V. Malatesta // *Physical Chemistry Chemical Physics*. – 2000. – V. 2. – № 1. – P. 57 – 59.
94. Metelitsa, A. Semipermanent merocyanines of spirocyclic compounds: Photochromic “balance” / A. Metelitsa, A. Chernyshev, N. Voloshin, E. Solov'eva, I. Rostovtseva, I. Dorogan, E. Gaeva, A. Guseva // *Dyes and Pigments*. – 2021. – V. 186. – 109070.
95. Schulz-Senft, M. Diversely halogenated spiropyran - Useful synthetic building blocks for a versatile class of molecular switches / M. Schulz-Senft, P.J. Gates, F.D. Sönnichsen, A. Staubitz // *Dyes and Pigments*. – 2017. – V. 136. – P. 292 – 301.
96. Metelitsa, A. Photo-controlled bipolar absorption switches based on 5-dimethylamino substituted indoline spiropyran with semipermanent merocyanines / A. Metelitsa, A. Chernyshev, N. Voloshin, O. Demidov, E. Solov'eva, I. Rostovtseva, E. Gaeva // *New Journal of Chemistry*. – 2021. – V. 45. – P. 13529 – 13538.
97. Sheng, Y. Comprehensive Theoretical Study of the Conversion Reactions of Spiropyran: Substituent and Solvent Effects / Y. Sheng, J. Leszczynski, A.A. Garcia, R. Rosario, D. Gust, J. Springer // *Journal of Physical Chemistry B*. – 2004. – V. 108. – №41. – P. 16233 – 16243.
98. Dorogan, I.V. Theoretical modeling of electrocyclic 2*H*-pyran and 2*H*-1,4-oxazine ring opening reactions in photo- and thermochromic spiropyran and spirooxazines / I.V.

- Dorogan, V.I. Minkin // *Chemistry of Heterocyclic Compounds*. – 2016. – V. 52. – P. 730 – 735.
99. Kovalenko, O. Merocyanine–spiropyran relaxation processes / O. Kovalenko, Y. Lopatkin, P. Kondratenko, D. Belous // *The European Physical Journal D*. – 2018. – V. 72. – 20.
 100. Ruetzel, S. Photoisomerization among ring-open merocyanines. I. Reaction dynamics and wave-packet oscillations induced by tunable femtosecond pulses / S. Ruetzel, M. Diekmann, P. Nuernberger, C. Walter, B. Engels, T. Brixner // *Journal of Chemical Physics*. – 2014. – V. 140. – 224310.
 101. Menzonatto, T.G. The role of intramolecular interactions on the stability of the conformers of a spiropyran derivative / T.G. Menzonatto, J.F. Lopes // *Chemical Physics*. – 2022. – V. 562. – 111654.
 102. Minkin, V.I. Spectroscopic and Theoretical Evidence for the Elusive Intermediate of the Photoinitiated and Thermal Rearrangements of Photochromic Spiropyrans / V.I. Minkin, A.V. Metelitsa, I.V. Dorogan, B.S. Lukyanov, S.O. Besugliy, J.-C. Micheau // *Journal of Physical Chemistry A*. – 2005. – V. 109. – № 42. – P. 9605 – 9616.
 103. Rogers, R.A. A study of the spiropyran–merocyanine system using ion mobility-mass spectrometry: experimental support for the cisoid conformation / R.A. Rogers, A.R. Rodier, J.A. Stanley, N.A. Douglas, X. Li, W.J. Brittain // *Chemical Communications*. – 2014. – V. 50. – № 26. – P. 3424 – 3426.
 104. Naumov, P. Electronic Tera-Order Stabilization of Photoinduced Metastable Species: Structure of the Photochromic Product of Spiropyran Determined with in situ Single Crystal X-ray Photodiffraction / P. Naumov, P. Yu, K. Sakurai // *Journal of Physical Chemistry A*. – 2008. – V. 112. – № 26. – P. 5810 – 5814.
 105. Nunes, C.M. Photochromism of a Spiropyran in Low-Temperature Matrices: Unprecedented Bidirectional Switching between a Merocyanine and an Allene Intermediate / C.M. Nunes, N.A.M. Pereira, R. Fausto // *Journal of Physical Chemistry A*. – 2022. – V. 126. – № 14. – P. 2222 – 2233.
 106. Cottone, G. Density Functional Theory Study of the Trans-Trans-Cis (TTC)→Trans-Trans-Trans (TTT) Isomerization of a Photochromic Spiropyran Merocyanine / G. Cottone, R. Noto, G. La Manna // *Molecules*. – 2008. – V. 13. – № 6. – P. 1246 – 1252.
 107. Chibisov, A.K. Singlet versus triplet photoprocesses in indodicarbocyanine dyes and spiropyran-derived merocyanines / A.K. Chibisov, H. Görner // *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. – 1997. – V. 105. – № 2–3. – P. 261 – 267.

108. Breslin, V.M. Nanosecond laser flash photolysis of a 6-nitroindolinospiropyran in solution and in nanocrystalline suspension under single excitation conditions / V.M. Breslin, N.A. Barbour, D.-K. Dang, S.A. Lopez, M.A. Garcia-Garibay // *Photochemical & Photobiological Sciences*. – 2018. – V. 17. – № 6. – P. 741 – 749.
109. Roohi, H. Mechanism of the photo triggered ring-opening reaction of spiropyran derivatives (SP- X_{1-7} ; X_{1-7} = H, NO₂, CF₃, CN, OH, OMe and NMe₂) in the gas phase and various solvent media: A GD3-TD-DFT approach / H. Roohi, T. Rostami // *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. – 2020. – V. 392. – 112410.
110. Liu, F. Multiple Pathways for the Primary Step of the Spiropyran Photochromic Reaction: A CASPT2//CASSCF Study / F. Liu, K. Morokuma // *Journal of American Chemical Society*. – 2013. – V. 135. – № 29. – P. 10693 – 10702.
111. Mulliken, R.S. Electronic Population Analysis on LCAO–MO Molecular Wave Functions. I / R.S. Mulliken // *Journal of Chemical Physics*. – 1955. – V. 23. – P. 1833 – 1840.
112. Ros, P. Molecular Orbital Calculations on Copper Chloride Complexes / P. Ros, G.C.A. Schuit // *Theoretica chimica acta*. – 1966. – V. 4. – P. 1–12.
113. Stout Jr., E.W. An investigation of definitions of the charge on an atom in a molecule / E.W. Stout Jr., P. Politzer // *Theoretica chimica acta*. – 1968. – V. 12. – P. 379 – 386.
114. Hirshfeld, F.L. Bonded-atom fragments for describing molecular charge densities / F.L. Hirshfeld // *Theoretica chimica acta*. – 1977. – V. 44. – P. 129 – 138.
115. Lu, T. Atomic dipole moment corrected Hirshfeld population method / T. Lu, F. Chen // *Journal of Theoretical and Computational Chemistry*. – 2012. – V. 11. – №1. – P. 163 – 183.
116. Breneman, C.M. Determining atom-centered monopoles from molecular electrostatic potentials. The need for high sampling density in formamide conformational analysis / C.M. Breneman, K.B. Wiberg // *Journal of Computational Chemistry*. – 1990. – V. 11. – № 3. – P. 361 – 373.
117. Singh, U.C. An approach to computing electrostatic charges for molecules / U.C. Singh, P.A. Kollman // *Journal of Computational Chemistry*. – 1984. – V. 5. – № 2. – P. 129 – 145.
118. Asiri, A.M. Molecular structure, spectroscopic and quantum chemical studies of 1',3',3'-trimethylspiro[benzo[f]chromene-3,2'-indoline / A.M. Asiri, C.C. Ersanl, O. Şahin, M.N. Arshad, S.A. Hameed // *Journal of Molecular Structure*. – 2016. – V. 1111. – P. 108 – 117.
119. Savchenko, V. Spiropyran/Merocyanine Amphiphile in Various Solvents: A Joint Experimental – Theoretical Approach to Photophysical Properties and Self-Assembly / V.

- Savchenko, N. Lomadze, S. Santer, O. Guskova // *International Journal of Molecular Sciences*. – 2022. – V. 23. – № 19. – 11535.
120. Kovalenko, O. Why thermal isomerization of the chromic switch spiropyran-merocyanine is enhance in polar protic solvents. A computational study of the reaction mechanism / O. Kovalenko, M. Reguero // *Physica Scripta*. – 2020. – V. 95. – 055402.
 121. Murugan, N.A. Solvent Dependence of Structure, Charge Distribution, and Absorption Spectrum in the Photochromic Merocyanine–Spiropyran Pair / N.A. Murugan, S. Chakrabarti, H. Ågren // *Journal of Physical Chemistry B*. – 2011. – V. 115. – № 14. – P. 4025 – 4032.
 122. Singh, R. Energetic and structural properties of different conformations of merocyanine and its protonated forms / R. Singh, M.C. Böhm, G. Balasubramanian // *Chemical Physics Letters*. – 2015. – V. 633. – P. 287 – 291.
 123. Abdel-Mottaleb, M.S.A. A New Approach for Studying Bond Rupture/Closure of a Spiro Benzopyran Photochromic Material: Reactivity Descriptors Derived from Frontier Orbitals and DFT Computed Electrostatic Potential Energy Surface Maps / M.S.A. Abdel-Mottaleb, S.N. Ali // *International Journal of Photoenergy*. – 2016. – V. 2016. – 6765805.
 124. Parr, R.G. Density Functional Theory of Atoms and Molecules / R.G. Parr // In: Fukui, K., Pullman, B. (eds) *Horizons of Quantum Chemistry. Académie Internationale Des Sciences Moléculaires Quantiques / International Academy of Quantum Molecular Science*. – 1980. – V. 3. – Springer, Dordrecht. – P. 5 – 15.
 125. Weinhold, F. What is NBO analysis and how is it useful? / F. Weinhold, C.R. Landis, E.D. Glendening // *International Reviews in Physical Chemistry*. – 2016. – V. 35. – № 3. – P. 399 – 440.
 126. Gadre, S.R. Electrostatic Potential Topology for Probing Molecular Structure, Bonding and Reactivity / S.R. Gadre, C.H. Suresh, N. Mohan // *Molecules*. – 2021. – V. 26. – № 11. – 3289.
 127. Suresh, C.H. Molecular electrostatic potential analysis: A powerful tool to interpret and predict chemical reactivity / C.H. Suresh, G.S. Remya, P.K. Anjalikrishna // *WIREs Computational Molecular Science*. – 2022. – V. 12. – № 5. – e1601.
 128. Roy, D.K. Signatures of molecular recognition from the topography of electrostatic potential / D.K. Roy, P. Balanarayan, S.R. Gadre // *Journal of Chemical Sciences*. – 2009. – V. 121. – P. 815 – 821.
 129. Morell, C. New Dual Descriptor for Chemical Reactivity / C. Morell, A. Grand, A. Toro-Labbé // *Journal of Physical Chemistry A*. – 2005. – V. 109. – № 1. – P. 205 – 212.

130. Martínez-Araya, J.I. Why is the dual descriptor a more accurate local reactivity descriptor than Fukui functions? / J.I. Martínez-Araya // *Journal of Mathematical Chemistry*. – 2015. – V. 53. – P. 451 – 465.
131. Funasako, Y. Solid-State Photochromism of Salts of Cationic Spiropyran with Various Anions: A Correlation between Reaction Cavity Volumes and Reactivity / Y. Funasako, M. Ason, J.-I. Takebayashi, M. Inokuchi // *Crystal Growth & Design*. – 2019. – V. 19. – № 12. – P. 7308 – 7314.
132. Bénard, S. A Photochromic Molecule-Based Magnet / S. Bénard, E. Rivière, P. Yu, K. Nakatani, J.F. Delouis // *Chemistry of Materials*. – 2001. – V. 13. – № 1. – P. 159 – 162.
133. Lindoy, L.F. Mono- and Diformylation of 4-Substituted Phenols: A New Application of the Duff Reaction / L.F. Lindoy // *Synthesis*. – 1998. – V. 1998. – № 7. – P. 1029 – 1032.
134. Tomasulo, M. Synthesis and Properties of Benzophenone–Spiropyran and Naphthalene–Spiropyran Conjugates / M. Tomasulo, S.L. Kaanumal, S. Sortino, F.M. Raymo // *Journal of Organic Chemistry*. – 2007. – V. 72. – № 2. – P. 595 – 605.
135. Lukyanova, M.B. Structure Investigation of New Condensation Products of 1,2,3,3-Tetramethylindolenium with Metoxysubstituted Diformylphenols / M.B. Lukyanova, V.V. Tkachev, B.S. Lukyanov, A.D. Pugachev, I.V. Ozhogin, O.A. Komissarova, S.M. Aldoshin, V.I. Minkin // *Journal of Structural Chemistry*. – 2018. – V. 59. – P. 565 – 570.
136. Холманский, А.С. Природа первичного фотохимического акта в спиропиранах / А.С. Холманский, А.В. Зубков // *Успехи химии*. – 1981. – Т. 50. – № 4. – С. 569 – 589.
137. Allen, F.H. Typical interatomic distances: organic compounds / F.H. Allen, D.G. Watson, L. Brammer, A.G. Orpen, R. Taylor, // In: Prince, E. (eds) *International Tables for Crystallography Volume C: Mathematical, physical and chemical tables. International Tables for Crystallography*. – 2006. – V. C. Springer, Dordrecht. – P. 790 – 811.
138. Pugachev, A.D. One-Pot Synthesis and Structure Study of a New Indoline Spiropyran with Cationic Substituent / A.D. Pugachev, A.S. Kozlenko, M.B. Luk'yanova, B.S. Luk'yanov, V.V. Tkachev, G.V. Shilov, O.P. Demidov, V.I. Minkin, S.M. Aldoshin // *Doklady Chemistry*. – 2019. – V. 488. – P. 252 – 256.
139. Luk'yanova, M.B. New Photochromic Salt Spiropyran with Benzyl Substituent / M.B. Luk'yanova, A.D. Pugachev, V.V. Tkachev, B.S. Luk'yanov, G.V. Shilov, A.S. Kozlenko, I.A. Rostovtseva, V.I. Minkin, S.M. Aldoshin // *Doklady Chemistry*. – 2018. – V. 482. – P. 220 – 224.
140. Gorman, C.B. An investigation of the interrelationships between linear and nonlinear polarizabilities and bond-length alternation in conjugated organic molecules / C.B.

- Gorman, S.R. Marder // *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*. – 1993. – V. 90. – № 23. – P. 11297 – 11301.
141. Sheng, Y. Theoretical Study of the Substituent and Solvent Effects on the Molecular Structures, Absorption and Emission Spectra of Open-Form Spiropyran / Y. Sheng, J. Leszczynski // *Collection of Czechoslovak Chemical Communications*. – 2004. – V. 69. – P. 47 – 62.
 142. Wang, P.-X. The theoretical study of substituent and charge effects in the conformational transformation process of molecular machine unit spiropyran / P.-X. Wang, F.-Q. Bai, Z.-X. Zhang, Y.-P. Wang, J. Wang, H.-X. Zhang // *Organic Electronics*. – 2017. – V. 45. – 33 – 41.
 143. Slominskii, Yu.L. Charge distribution and ^{13}C NMR spectra of cyanine dyes with bridging groupings in the chromophore / Yu.L. Slominskii, S.V. Popov, I.V. Repyakh, M.I. Povolotskii, A.D. Kachkovskii, G.G. Dyadyusha // *Theoretical and Experimental Chemistry*. – 1988. – V. 23. – P. 635 – 639.
 144. Atherton, S.J. Photochemistry of intercalated methylene blue: photoinduced hydrogen atom abstraction from guanine and adenine / S.J. Atherton, A. Harriman // *Journal of American Chemical Society*. – 1993. – V. 115. – № 5. – P. 1816 – 1822.
 145. CrysAlis PRO version 171.35.19, Agilent Technologies UK Ltd, Yarnton, Oxfordshire, England (2011).
 146. SHEL XT Lv. 6.14, structure determination software suite, Bruker AXS, Madison, Wisconsin, USA.
 147. Dolomanov, O.V. OLEX2: a complete structure solution, refinement and analysis program / O.V. Dolomanov, L.J. Bourhis, R.J. Gildea, J.A.K. Howard, H. Puschmann // *Journal of Applied Crystallography*. – 2009. – V. 42. – P. 339 – 341.
 148. Sheldrick, G. M. SHELXT - Integrated space-group and crystal-structure determination / G. M. Sheldrick // *Acta Crystallographica Section A*. – 2015. – V. 71. – P. 3 – 8.
 149. Sheldrick, G. M. Crystal structure refinement with SHELXL / G. M. Sheldrick // *Acta Crystallographica Section C*. – 2015. – V. 71. – P. 3 – 8.
 150. Gaussian 16, Revision C.01, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, X. Li, M. Caricato, A. V. Marenich, J. Bloino, B. G. Janesko, R. Gomperts, B. Mennucci, H. P. Hratchian, J. V. Ortiz, A. F. Izmaylov, J. L. Sonnenberg, D. Williams-Young, F. Ding, F. Lipparini, F. Egidi, J. Goings, B. Peng, A. Petrone, T. Henderson, D. Ranasinghe, V. G. Zakrzewski, J. Gao, N. Rega, G. Zheng, W. Liang, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R.

- Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, K. Throssell, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. J. Bearpark, J. J. Heyd, E. N. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, T. A. Keith, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. P. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, J. M. Millam, M. Klene, C. Adamo, R. Cammi, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, O. Farkas, J. B. Foresman, and D. J. Fox, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2016.
151. Becke, A.D. Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange / A.D. Becke // *Journal of Chemical Physics*. – 1993. – V. 98. – P. 5648 – 5652.
 152. Krishnan, R. Self-consistent molecular orbital methods. XX. A basis set for correlated wave functions / R. Krishnan, J.S. Binkley, R. Seeger, J.A. Pople // *Journal of Chemical Physics*. – 1980. – V. 72. – P. 650 – 654.
 153. Cancès, E. A new integral equation formalism for the polarizable continuum model: Theoretical background and applications to isotropic and anisotropic dielectrics / E. Cancès, B. Mennucci, J. Tomasi // *Journal of Chemical Physics*. – 1997. – V. 107. – P. 3032 – 3041.
 154. NBO 6.0. E. D. Glendening, J. K. Badenhoop, A. E. Reed, J. E. Carpenter, J. A. Bohmann, C. M. Morales, C. R. Landis, and F. Weinhold, Theoretical Chemistry Institute, University of Wisconsin, Madison, WI, 2013. <http://nbo6.chem.wisc.edu>.
 155. GaussView, Version 6.0, R. Dennington, T. A. Keith, J. M. Millam, Semichem Inc., Shawnee Mission, KS, 2016.
 156. Neese, F. The ORCA program system / F. Neese // *WIREs Computational Molecular Sciences*. – 2012. – V. 2. – № 1. – P. 73 – 78.
 157. Neese, F. The ORCA quantum chemistry program package / F. Neese, F. Wennmohs, U. Becker, C. Riplinger // *Journal of Chemical Physics*. – 2020. – V. 152. – 224108.
 158. Grimme, S. A consistent and accurate ab initio parametrization of density functional dispersion correction (DFT-D) for the 94 elements H-Pu / S. Grimme, J. Antony, S. Ehrlich, H. Krieg // *Journal of Chemical Physics*. – 2010. – V. 132. – 154104.
 159. Grimme, S. Effect of the damping function in dispersion corrected density functional theory / S. Grimme, S. Ehrlich, L. Goerigk // *Journal of Computational Chemistry*. – 2011. – V. 22. – № 7. – P. 1456 – 1465.
 160. Rolfes, J.D. All-electron scalar relativistic basis sets for the elements Rb–Xe / J.D. Rolfes, F. Neese, D.A. Pantazis // *Journal of Computational Chemistry*. – 2020. – V. 41. – № 20. – P. Pages 1842 – 1849.

161. Weigend, F. Balanced basis sets of split valence, triple zeta valence and quadruple zeta valence quality for H to Rn: Design and assessment of accuracy / F. Weigend, R. Ahlrichs // *Physical Chemistry Chemical Physics*. – 2005. – V.7 – P. 3297 – 3305.
162. Spackman, P.R. CrystalExplorer: a program for Hirshfeld surface analysis, visualization and quantitative analysis of molecular crystals / P.R. Spackman, M.J. Turner, J.J. McKinnon, S.K. Wolff, D.J. Grimwood, D. Jayatilaka, M.A. Spackman // *Journal of Applied Crystallography*. – 2021. – V. 54. – P. 1006 – 1011.
163. Cossi, M. Energies, structures, and electronic properties of molecules in solution with the C-PCM solvation model / M. Cossi, N. Rega, G. Scalmani, V. Barone // *Journal of Computational Chemistry*. – 2003. – V. 24. – № 6. – P. 669 – 681.
164. Grimme, S. Semiempirical hybrid density functional with perturbative second-order correlation / S. Grimme // *Journal of Chemical Physics*. – 2006. – V. 124. – 034108.
165. Grimme, S. Double-hybrid density functional theory for excited electronic states of molecules / S. Grimme, F. Neese // *Journal of Chemical Physics*. – 2007. – V. 127. – 154116.
166. Perdew, J.P. Rationale for mixing exact exchange with density functional approximations / J.P. Perdew, M. Ernzerhof, K. Burke // *Journal of Chemical Physics*. – 1996. – V. 105. – P. 9982–9985.
167. Yanai, T. A new hybrid exchange–correlation functional using the Coulomb-attenuating method (CAM-B3LYP) / T. Yanai, D.P. Tew, N.C. Handy // *Chemical Physics Letters*. – 2004. – V. 393. – № 1–3. – P. 51 – 57.
168. Chai, J.-D. Long-range corrected hybrid density functionals with damped atom–atom dispersion corrections / J.-D. Chai, M. Head-Gordon // *Physical Chemistry Chemical Physics*. – 2008. – V. 10. – P. 6615 – 6620.
169. Lu, T. Multiwfn: A multifunctional wavefunction analyzer / T. Lu, F. Chen // *Journal of Computational Chemistry*. – 2012. – V. 33. – № 5. – P. 580 – 592.
170. Zhang, J. Efficient evaluation of electrostatic potential with computerized optimized code / J. Zhang, T. Lu // *Physical Chemistry Chemical Physics*. – 2021. – V. 23. – P. 20323 – 20328.
171. Humphrey, W. VMD: Visual molecular dynamics / W. Humphrey, A. Dalke, K. Schulten // *Journal of Molecular Graphics*. – 1996. – V. 14. – P. 33 – 38.
172. Chemcraft - graphical software for visualization of quantum chemistry computations. <https://www.chemcraftprog.com>.

Список опубликованных работ по теме диссертационного исследования

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. Бородин, 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. Dorogan, 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 C1 Российская Федерация, МПК C07D 491/153, C09K 9/02. 1,3,3-триметил-5-метокси-6'-бром-8'-[(E)-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 6'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. Ozhigin, 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. – Р. 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. – Р. 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)

ПРИЛОЖЕНИЕ

Таблица П1. Структуры и спектрально-кинетические свойства катионных производных СПП и их незаряженных аналогов.

№	Структура				$\lambda_{\text{макс}}^{\text{СП}},$ нм	$\lambda_{\text{макс}}^{\text{МЦ}},$ нм	$k^{\text{МЦ-СП}}, \text{с}^{-1}$ ($\tau_{1/2}, \text{с}$)	Условия, ссылка
(4)	см. рисунок 6				337	572	$2.2 \cdot 10^{-5}$	CHCl_3 , [46]
					337	520	$5.8 \cdot 10^{-6}$	EtOH, [46]
(5)					353	587	$9.1 \cdot 10^{-5}$	CHCl_3 , [46]
					350	547	$3.9 \cdot 10^{-5}$	EtOH, [46]
(21)					336	555		MeCN [54]
(22)					293	458	$1.7 \cdot 10^{-4} *$	CHCl_3 , [55]
(23)					350	545	$3.1 \cdot 10^{-5}$	EtOH, [56]
					355	565	$11.6 \cdot 10^{-5}$	CHCl_3 , [56]
(34)					310	580	$6.16 \cdot 10^{-2}$	EtOH, [56]
(24a)					399	564	2.3	EtOH, [57]
(35)					367	562	$3.8 \cdot 10^{-2}$	EtOH, [57]
(24b)					397	570	$1.9 \cdot 10^{-1}$	MeCN, [59]
(36)					350	564	5	MeCN, [59]
(24c)					401	573	$1.7 \cdot 10^{-1}$	MeCN, [59]
(25)					401	574	$1.5 \cdot 10^{-1}$	MeCN, [59]
(26)								
	R ₁	R ₂	Y	X				(CHCl ₂) ₂ , [58]
a	–H	–H	S	ClO ₄ [–]	**	456	$0.449 \cdot 10^3 *$	
b	–OCH ₃	–H	S	ClO ₄ [–]	**	467	$0.0120 \cdot 10^3 *$	
c	–CH ₃	–H	S	ClO ₄ [–]	**	458	$0.0247 \cdot 10^3 *$	
d	–Br	–H	S	ClO ₄ [–]	**	468	$14.9 \cdot 10^3 *$	
e	–NO ₂	–H	S	ClO ₄ [–]	**	481	–	
f	–H	–H	O	ClO ₄ [–]	**	403	$0.170 \cdot 10^3 *$	

g	–OCH ₃	–H	O	ClO ₄ [–]	**	429	0.0151·10 ^{3*}
h	–CH ₃	–H	O	ClO ₄ [–]	**	409	0.0471·10 ^{3*}
i	–Br	–H	O	ClO ₄ [–]	**	413	15.1·10 ^{3*}
j	–NO ₂	–H	O	ClO ₄ [–]	**	427	–
k	–H	–H	S	I [–]	**	456	3.89·10 ^{3*}
l	–OCH ₃	–H	S	I [–]	**	470	0.425·10 ^{3*}
m	–CH ₃	–H	S	I [–]	**	459	0.995·10 ^{3*}
n	–Br	–H	S	I [–]	**	468	14.9·10 ^{3*}
o	–NO ₂	–H	S	I [–]	**	487	–
p	–H	–H	O	I [–]	**	403	2.44·10 ^{3*}
q	–OCH ₃	–H	O	I [–]	**	430	0.624·10 ^{3*}
r	–CH ₃	–H	O	I [–]	**	409	0.801·10 ^{3*}
s	–Br	–H	O	I [–]	**	414	37.9·10 ^{3*}
t	–NO ₂	–H	O	I [–]	**	423	–
u	–H	–C ₆ H ₅	S	ClO ₄ [–]	**	460	0.000458·10 ^{3*}
v	–H	–C ₆ H ₅	S	I [–]	**	463	0.0190·10 ^{3*}
w	–H	–H	S	B(C ₆ H ₅) ₄ [–]	**	456	0.586·10 ^{3*}

*k_{СП-МЦ}

**Данные отсутствуют.

*** Имеется равновесие между изомерами, величина не определена.

Таблица П2. Длины связей в структурах, полученных при оптимизации различных изомерных форм соединения (31a) и (32a).

Газовая фаза								
(31a)	СП	СП'	ЦЦЦ	ЦЦЦ'	ТТЦ	ТТЦ'	ТТТ	ТТТ'
C(2,2')–N(1)	1.439	1.438	1.329	1.331	1.358	1.351	1.366	1.353
C(2,2')–C(3')	1.498	1.497	1.416	1.417	1.391	1.401	1.385	1.398
C(3')–C(4')	1.336	1.336	1.381	1.377	1.392	1.387	1.400	1.389
C(4')–C(10')	1.451	1.453	1.424	1.431	1.407	1.415	1.393	1.408
C(9')–C(10')	1.403	1.399	1.468	1.468	1.478	1.477	1.480	1.481
C(9')–C(8')	1.422	1.425	1.477	1.477	1.481	1.480	1.482	1.482
C(8')–C(11')	1.444	1.437	1.428	1.420	1.424	1.421	1.427	1.423
C(11')–C(12')	1.362	1.370	1.373	1.383	1.377	1.382	1.373	1.380

C(2'')–C(12')	1.423	1.420	1.409	1.404	1.405	1.405	1.407	1.406
C(2'')–N(1'')	1.331	1.337	1.341	1.348	1.343	1.347	1.340	1.346
C(6')–O(2')	1.367	1.358	1.363	1.372	1.363	1.371	1.369	1.363
C(2,2')–O(1')	1.500	1.511	-	-	-	-	-	-
O(1')–C(9')	1.348	1.346	1.247	1.249	1.235	1.244	1.232	1.240
BLA	-0.004	-0.010	-0.003	-0.011	0.012	0.003	0.021	0.008
(32a)	СП	СП'	ЦЦЦ	ЦЦЦ'	ТТЦ	ТТЦ'	ТТТ	ТТТ'
C(2,2')–N(1)	1.440	1.424	1.328	1.322	1.352	1.345	1.348	1.348
C(2,2')–C(3')	1.499	1.497	1.422	1.434	1.400	1.405	1.404	1.404
C(3')–C(4')	1.337	1.337	1.366	1.365	1.383	1.380	1.381	1.381
C(4')–C(10')	1.454	1.454	1.441	1.442	1.421	1.423	1.416	1.416
C(10')–C(5')	1.389	1.388	1.386	1.391	1.398	1.398	1.394	1.394
C(5')–C(6')	1.408	1.410	1.412	1.410	1.404	1.404	1.405	1.405
C(6')–C(11')	1.426	1.423	1.402	1.408	1.407	1.410	1.411	1.411
C(11')–C(12')	1.382	1.381	1.399	1.393	1.396	1.392	1.391	1.391
C(12')–C(2'')	1.404	1.406	1.387	1.395	1.391	1.396	1.397	1.397
C(2'')–N(1'')	1.351	1.345	1.365	1.355	1.362	1.354	1.362	1.354
C(8')–O(2')	1.357	1.348	1.355	1.347	1.352	1.343	1.352	1.341
C(2,2')–O(1')	1.509	1.538	-	-	-	-	-	-
O(1')–C(9')	1.327	1.314	1.237	1.235	1.231	1.227	1.223	1.224
BLA	-0.020	-0.022	-0.034	-0.031	-0.010	-0.010	-0.009	-0.008
DMCO								
(31a)	СП	СП'	ЦЦЦ	ЦЦЦ'	ТТЦ	ТТЦ'	ТТТ	ТТТ'
C(2,2')–N(1)	1.441	1.441	1.329	1.328	1.347	1.346	1.349	1.348
C(2,2')–C(3')	1.499	1.498	1.417	1.420	1.404	1.405	1.401	1.402
C(3')–C(4')	1.336	1.336	1.377	1.374	1.384	1.383	1.385	1.384
C(4')–C(10')	1.454	1.454	1.432	1.435	1.419	1.420	1.413	1.415
C(9')–C(10')	1.403	1.403	1.466	1.466	1.471	1.471	1.474	1.474
C(9')–C(8')	1.421	1.422	1.474	1.474	1.475	1.475	1.476	1.476
C(8')–C(11')	1.444	1.443	1.426	1.424	1.429	1.427	1.430	1.428
C(11')–C(12')	1.364	1.366	1.378	1.380	1.376	1.378	1.375	1.377
C(2'')–C(12')	1.424	1.423	1.409	1.408	1.412	1.410	1.413	1.411
C(2'')–N(1'')	1.330	1.332	1.342	1.344	1.340	1.342	1.339	1.341
C(6')–O(2')	1.366	1.366	1.372	1.372	1.371	1.370	1.369	1.369

C(2,2')–O(1')	1.500	1.501	-	-	-	-	-	-
O(1')–C(9')	1.351	1.350	1.253	1.253	1.251	1.251	1.249	1.249
BLA	-0.004	-0.005	-0.007	-0.011	0.006	0.003	0.010	0.007
(32a)	СП	СП'	ЦЦЦ	ЦЦЦ'	ТТЦ	ТТЦ'	ТТТ	ТТТ'
C(2,2')–N(1)	1.444	1.443	1.325	1.323	1.343	1.342	1.343	1.343
C(2,2')–C(3')	1.498	1.498	1.426	1.428	1.409	1.410	1.410	1.407
C(3')–C(4')	1.337	1.337	1.369	1.367	1.379	1.378	1.376	1.377
C(4')–C(10')	1.454	1.454	1.441	1.442	1.428	1.426	1.425	1.423
C(10')–C(5')	1.392	1.393	1.397	1.396	1.404	1.402	1.399	1.400
C(5')–C(6')	1.405	1.405	1.405	1.405	1.400	1.399	1.402	1.399
C(6')–C(11')	1.437	1.436	1.415	1.415	1.419	1.418	1.419	1.420
C(11')–C(12')	1.371	1.370	1.387	1.387	1.385	1.384	1.385	1.383
C(12')–C(2'')	1.414	1.415	1.399	1.400	1.402	1.403	1.402	1.404
C(2'')–N(1'')	1.338	1.337	1.351	1.350	1.349	1.347	1.348	1.346
C(8')–O(2')	1.356	1.355	1.358	1.357	1.357	1.356	1.356	1.354
C(2,2')–O(1')	1.501	1.502	-	-	-	-	-	-
O(1')–C(9')	1.335	1.334	1.245	1.245	1.243	1.242	1.242	1.241
BLA	-0.009	-0.008	-0.021	-0.022	-0.005	-0.005	-0.006	-0.003