

ФОТО- И ИОНОХРОМИЗМ 1,3-ДИГИДРОСПИРО[ИНДОЛ-2,2'-ХРОМЕНА] С ФРАГМЕНТОМ ФЛУОРЕСЦЕИНА

© 2022 г. И. А. Ростовцева^{a,*}, Е. В. Соловьева^a, Н. А. Волошин^a, А. В. Чернышев^a,
Л. Д. Попов^b, П. Г. Морозов^b, О. П. Демидов^c, Г. С. Бородкин^a, А. В. Метелица^a

^a Научно-исследовательский институт физической и органической химии Южного федерального университета,
пр. Стачки 194/2, Ростов-на-Дону, 344090 Россия

^b Южный федеральный университет, Ростов-на-Дону, 344090 Россия

^c Северо-Кавказский федеральный университет, Ставрополь, 355003 Россия

*e-mail: irostovceva@sfedu.ru

Поступило в редакцию 26 мая 2022 г.

После доработки 26 мая 2022 г.

Принято к печати 13 июня 2022 г.

Взаимодействие флуоресцеин-замещенного 2-гидроксibenзальдегида с перхлоратом 3*H*-индолия приводит к образованию 1,3-дигидроспиро[индол-2,2'-хромена] с фрагментом флуоресцеина в положении 8 хромена. Полученное соединение находится в растворе полностью в циклической форме и проявляет фотохромные свойства. При добавлении к раствору солей переходных металлов образуются интенсивно окрашенные комплексные соединения. Комплексы цинка и кадмия наряду с красной флуоресценцией обладают отрицательным фотохромизмом.

Ключевые слова: флуоресцеин, спиропиран, мероцианин, фотохромизм, комплексообразование, флуоресценция

DOI: 10.31857/S0044460X22100055, **EDN:** JXPFRP

Спиропираны – особый класс органических соединений, способных изменять свои физические и химические свойства при облучении светом, что может быть использовано для создания молекулярных переключателей, элементов оптической памяти и т. д. [1–4]. Благодаря относительной простоте синтеза, варьируя структуру спиропиранов, можно получать соединения со спектрально-кинетическими свойствами в широком диапазоне значений.

В растворе возникает равновесие между спироциклическим и мероцианиновым изомерами, смещенное в ту или иную сторону в зависимости от структуры спиропирана. За счет фенолятного атома кислорода в мероцианиновом изомере спиропираны вступают в реакцию комплексообразования с катионами металлов.

Устойчивость и спектральные свойства образующихся комплексных соединений можно варьировать введением дополнительных координирующих фрагментов [5–7]. На основе спиропиранов с флуорофорным фрагментом, сочетающих фотохромные, комплексообразующие и флуоресцентные свойства, можно создать фотоуправляемые хемосенсоры катионов металлов с флуоресцентным детектированием [8–11].

Ранее синтезированы 1,3-дигидроспиро[индол-2,2'-хромены], включающие в качестве флуорофора родаминовый фрагмент, связанный метиленаминоэтильным или аминотиленовым спейсером с бензопирановым фрагментом молекулы, изучены их спектрально-кинетические и

Схема 1.

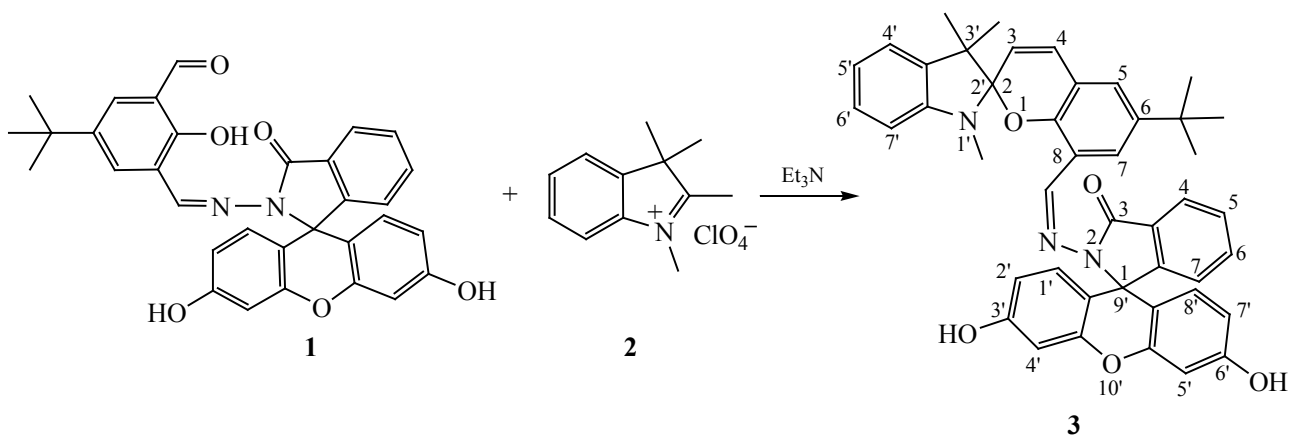
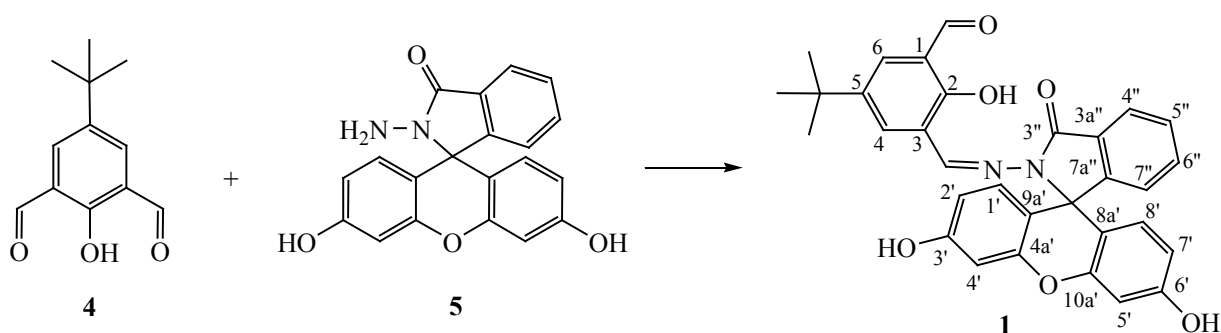


Схема 2.



комплексообразующие свойства с катионами переходных металлов [12, 13]. В продолжение исследований синтеза фотохромных спиросоединений – потенциальных хемосенсоров катионов тяжелых металлов – нами получено спиросоединение с фрагментом флуоресцеина, связанным с бензопирановой частью молекулы аминотиленовым спейсером, и описаны его фотохромные и комплексообразующие свойств. Целевое соединение **3** получено из флуоресцеин-замещенного 2-гидроксибензальдегида **1** и перхлората 3*H*-индолия **2** в присутствии триэтиламина в качестве основания (схема 1). Альдегид **1** получали из спироформы гидразида флуоресцеина – 2-амино-3',6'-дигидрокси-спиро[изоиндолин-1,9'-ксантен]-3(2*H*)-она **4** и 5-*трет*-бутил-2-гидроксибензол-1,3-дикарбальдегида **5** (схема 2).

Строение альдегида **1** подтверждено данными ЯМР ^1H и ^{13}C . На образование моногидразона **1** указывают сигналы ядер альдегидной ($\delta_{\text{H}} 10.22$, $\delta_{\text{C}} 190.8$ м. д.) и имино групп ($\delta_{\text{H}} 9.39$, $\delta_{\text{C}} 150.4$ м. д.), а также магнитная неэквивалентность пар ядер в положениях 4 ($\delta_{\text{H}} 7.67$, $\delta_{\text{C}} 133.5$ м. д.), 6 ($\delta_{\text{H}} 7.64$, $\delta_{\text{C}} 127.7$ м. д.) и 1 ($\delta_{\text{C}} 120.25$ м. д.), 3 ($\delta_{\text{C}} 122.4$ м. д.).

Спектрально-абсорбционные и фотохимические исследования соединения **3** проводили при комнатной температуре в двух растворителях, различающихся полярностью, – толуоле и ацетоне. В этих растворителях спиросоединение **3** находится полностью в спироциклической форме, характеризующейся полосами с максимумами в области 308–361 нм, положение которых не зависит от полярности растворителя. В электронных спектрах поглощения растворов соединения **3** в видимой

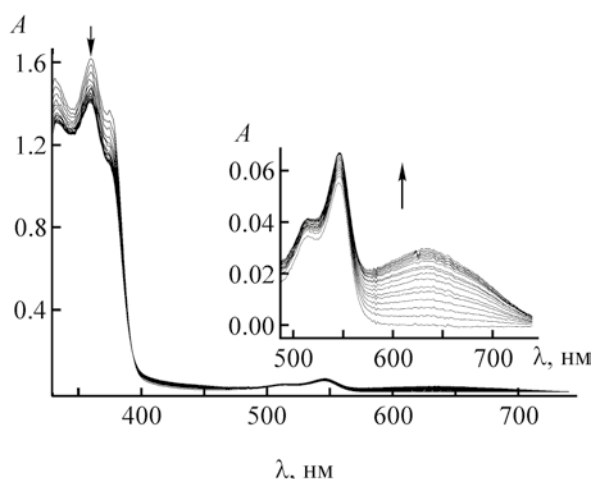


Рис. 1. Изменения в спектрах поглощения спиросоединения **3** при облучении УФ светом ($\lambda_{\text{обл}}$ 365 нм) в ацетоне при 283 К.

области наблюдается неинтенсивная структурированная полоса с максимумом при 561 нм в толуоле, которая гипсохромно смещается в ацетоновом растворе.

В неполярном растворителе соединение **3** не проявляет заметных фотохромных свойств. Однако при облучении его ацетонового раствора УФ светом ($\lambda_{\text{обл}}$ 365 нм) в спектрах появляется новая широкая полоса, λ_{max} 635 нм, в результате фотохимической реакции раскрытия пиранового цикла с последующим образованием мероцианинового изомера **Б** (схема 3, рис. 1). Кроме того, в УФ области спектра уменьшается интенсивность полосы, по-видимому, вследствие *цис/транс*-изомеризации относительно связи C=N. После прекращения облучения полоса не восстанавливается, но это не оказывает влияния на фотохромное поведение соединения **3** (рис. 2).

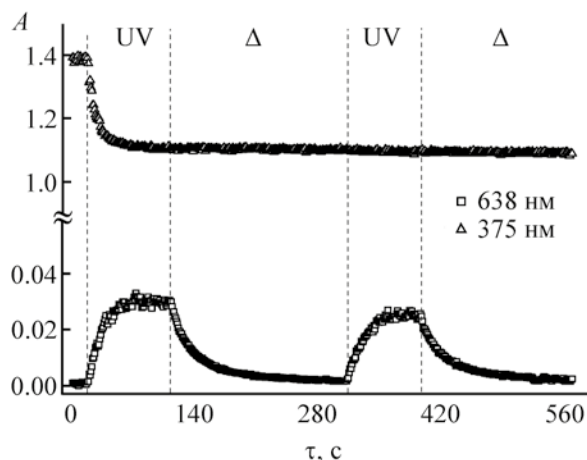


Рис. 2. Кинетические кривые циклов фотоокрашивания–термического обесцвечивания раствора спиросоединения **3** в ацетоне при наблюдении в максимумах спироспироклической и мероцианиновой форм при 283 К.

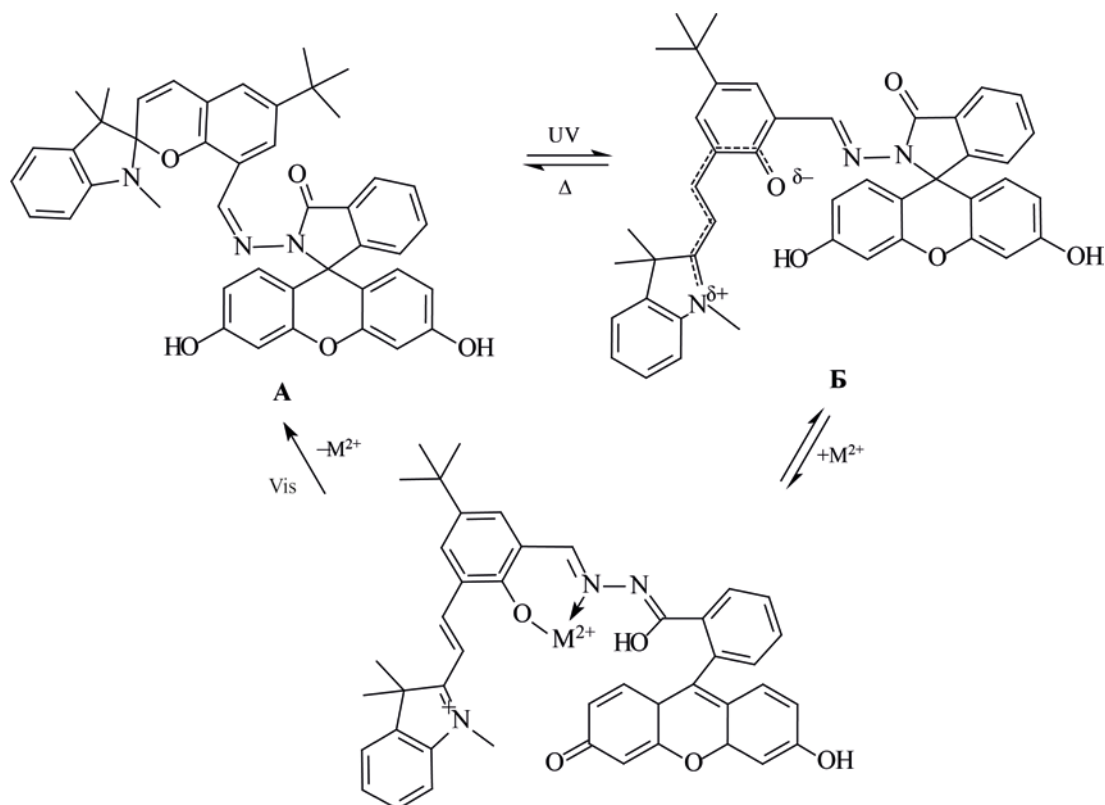
После прекращения облучения в результате рециклизации в темноте раствор обесцвечивается. Кинетическая кривая темного процесса хорошо описывается моноэкспоненциальной функцией, что позволяет определить время жизни окрашенного изомера **Б**. Все полученные спектральные и кинетические данные представлены в табл. 1.

При добавлении к ацетоновым растворам спиросоединения **3** перхлоратов цинка, никеля, марганца, меди, кобальта и кадмия наблюдается окрашивание растворов в результате комплексообразования открытой формы **Б** с катионом металла (схема 3, рис. 3). Положения длинноволновых максимумов полос образующихся комплексов гипсохромно смещены относительно максимума мероцианинового изомера на 83–125 нм (наибольшее смещение наблюдается в спектре комплексного соединения с медью).

Таблица 1. Спектрально-абсорбционные и кинетические характеристики изомеров спиросоединения **3** в ацетоне и толуоле при 293 К

Изомер	Толуол	Ацетон	
	λ , нм ($\epsilon \times 10^{-4}$, моль $^{-1}$ ·л·см $^{-1}$)	λ , нм ($\epsilon \times 10^{-4}$, моль $^{-1}$ ·л·см $^{-1}$)	$k_{\text{БА}}$, с $^{-1}$ ($\tau_{\text{Б}}^{293}$, с)
А	289 пл (1.53), 308 (1.24), 315 (1.24), 330 (1.19), 361 (1.18), 375 пл (0.98), 561	360 (1.28), 375 пл (1.05), 518 пл, 546	0.088 (11.4)
Б	–	635	

Схема 3.



Облучение растворов комплексов кадмия, цинка и марганца с соединением **3** видимым светом приводит к практически полному их обесцвечиванию (рис. 4) в результате фотодиссоциации ком-

плекса с образованием исходной спироциклической формы **A** и свободного катиона металла. Эта реакция обратима, и после прекращения облучения наблюдается полное восстановление спектра поглощения комплексного соединения (рис. 4, вставка).

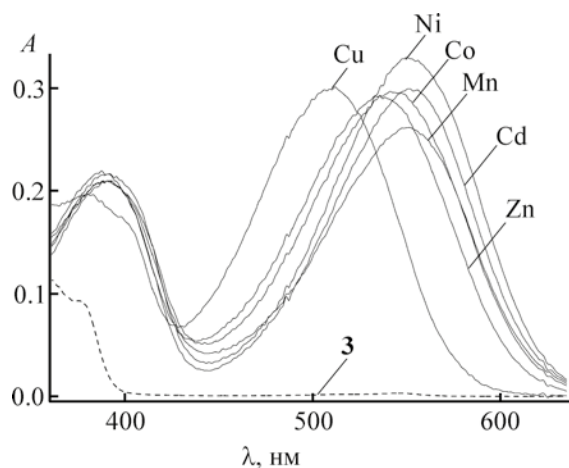


Рис. 3. Спектры поглощения спиросоединения **3** до и после добавления избытка перхлоратов металлов в ацетоне ($c 1.3 \times 10^{-5}$ моль/л, 293 К).

плекса с образованием исходной спироциклической формы **A** и свободного катиона металла. Эта реакция обратима, и после прекращения облучения наблюдается полное восстановление спектра поглощения комплексного соединения (рис. 4, вставка).

Комплексы спиросоединения **3** с диамагнитными катионами металлов обладают интенсивной красной флуоресценцией с максимумами полос эмиссии в области 645–653 нм (рис. 5). Таким образом, получено новое спиросоединение-состатком гидразида флуоресцеина при атоме C^8 хромоновой части – 2-[(6-трет-бутил-1,3,3-триметил-1,3-дигидроспиро[индол-2,2'-хромен]-8'-ил) метилиден)амино]-3',6'-дигидроксиспиро[изоиндол-1,9'-ксантен]-3(2H)-он – обладающее фото- и ионохромными свойствами в ацетоне. Комплексные соединения полученного спиросоединения с кадмием и цинком наряду с яркой красной флуоресценцией проявляют свойства отрицательного фотохромизма.

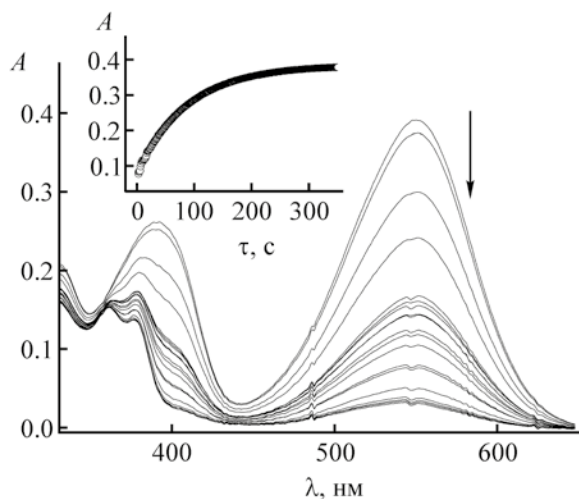


Рис. 4. Изменения в спектре поглощения кадмиевого комплекса спиросоединения **3** при облучении видимым светом ($\lambda_{\text{обл}}$ 546 нм) в ацетоне при 293 К. На вставке – кинетическая кривая после прекращения облучения в максимуме кадмиевого комплекса спиросоединения **3**.

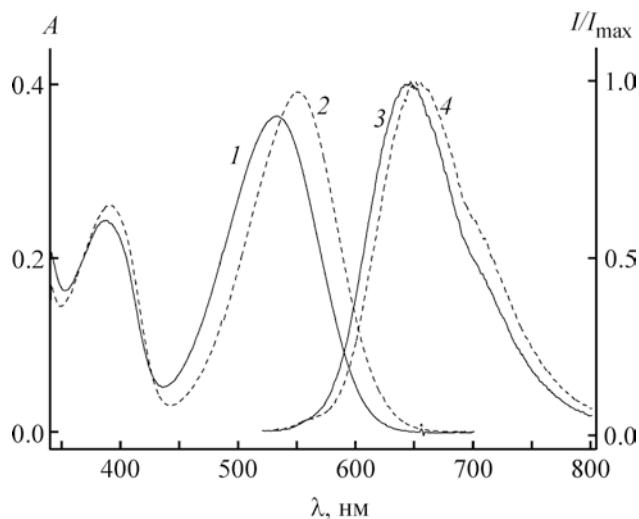


Рис. 5. Спектры поглощения (1, 2) и флуоресценции (3, 4) комплексов спиросоединения **3** с цинком (1, 3) и с кадмием (2, 4) в ацетоне.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры ЯМР регистрировали на спектрометре BrukerDPX 250 [250 (^1H), 63 МГц (^{13}C)] в ДМСО- d_6 и CDCl_3 . Отнесение сигналов ^1H и ^{13}C сделаны на основании данных двумерной спектроскопии COSY, NOESY и ^1H - ^{13}C HMQC. ИК спектры записаны на спектрометре Varian Scimitar 1000 FT-IR в вазелиновом масле в области 400–4000 cm^{-1} . Элементный анализ выполнен на CHN-анализаторе Ково. Температуры плавления определены на нагревательном столике Voetius. Масс-спектры зарегистрированы на приборе Shimadzu GCMS-QP2010SE при прямом введении образца в ионный источник (ионизация ЭУ, 70 эВ). Электронные спектры поглощения и кинетические кривые регистрировали на спектрофотометре Agilent 8453 с приставкой для термостатирования образцов. Спектры флуоресценции регистрировали на спектрофлуориметре Cary Eclipse. Фотолиз растворов проводили в системе Newport с ртутной лампой мощностью 200 Вт и набором интерференционных светофильтров. Для приготовления растворов использовали ацетон и толуол (Aldrich) спектральной степени чистоты, для получения комплексов – перхлораты цинка, никеля, кобальта, меди, марганца и кадмия (Aldrich).

5-(*трет*-Бутил)-2-гидрокси-3-[(3',6'-дигидрокси-3(2*H*)-окоспиро[изоиндолин-1,9'-ксантен]-2-ил)имино)метил]бензальдегид (1). К раствору 0.65 г (1.8 ммоль) 2-амино-3',6'-дигидрокси-спиро[изоиндолин-1,9'-ксантен]-3(2*H*)-она [14] в 10 мл абсолютного ДМФА при перемешивании добавляли 0.42 г (1.8 ммоль) 5-*трет*-бутил-2-гидроксибензол-1,3-дикарбальдегида и 0.26 г (1.8 ммоль) Na_2SO_4 . Полученный раствор оставляли на 4 сут, затем выливали в 50 мл воды. Осадок отделяли, промывали водой (2×10 мл) и кристаллизовали из смеси ДМФА–этанол, затем из диоксана. Выход 0.34 г (32%), т. пл. 238°C. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3219 (O–H), 1668 (C=O), 1609 (CH=N), 1504 (C=C), 1339, 1268, 1236, 1180, 1118, 996, 961, 873, 846, 798, 756, 687, 614, 580, 527, 500, 470. Спектр ЯМР ^1H (ДМСО- d_6), δ , м. д. (J , Гц): 1.27 с (9H, *t*-Bu), 6.42 д. д (2H, $\text{H}^{2',7'}$, 3J 8.6, 4J 2.1), 6.48 д (2H, $\text{H}^{1',8'}$, 3J 8.6), 6.64 д (2H, $\text{H}^{4',5'}$, 4J 2.1), 7.15 д (1H, $\text{H}^{7''}$, 3J 6.4), 7.54–7.65 м (3H, $\text{H}^{6,5'',6''}$), 7.67 д (1H, H^4 , 4J 2.6), 7.93 д (1H, $\text{H}^{4''}$, 3J 6.2), 9.39 с (1H, CH=N), 9.71 уш. с (2H, $\text{OH}^{3',6'}$), 10.22 с (1H, CHO), 11.11 с (1H, OH^2). Спектр ЯМР ^{13}C (ДМСО- d_6), δ_{C} , м. д.: 31.0 (CH_3), 34.0 ($\text{C}^t\text{-Bu}$), 65.8 (C^{spiro}), 102.7 ($\text{C}^{4',5'}$), 109.4 ($\text{C}^{8a',9a'}$), 112.5 ($\text{C}^{2',7'}$), 120.3 (C^1), 122.4 (C^3), 123.4 ($\text{C}^{4''}$), 123.9 ($\text{C}^{7''}$), 127.7 (C^6), 127.8 ($\text{C}^{1',8'}$), 129.1

(C^{5''}), 129.2 (C^{3a''}), 133.5 (C⁴), 134.1 (C^{6''}), 142.0 (C⁵), 150.2 (C^{7a''}), 150.4 (CH=N), 152.6 (C^{4a'}, 10a'), 158.2 (C²), 158.9 (C^{3', 6'}), 163.6 (C^{3''}), 190.8 (CH=O). Найдено, %: С 71.60; Н 5.20; N 5.6. C₃₂H₂₆N₂O₆. Вычислено, %: С 71.92; Н 4.86; N 5.24.

2-[(6-трет-Бутил-1,3,3-триметил-1,3-дигидроспиро[индол-2,2'-хромен]-8'-ил)метил-иден)амино]-3',6'-дигидроксиспиро[изоиндол-1,9'-ксантен]-3(2H)-он (3). К кипящему раствору 0.53 г (1 ммоль) альдегида **1** в 20 мл изопропилового спирта и 12 мл толуола прибавляли по каплям в течение 15 мин 0.27 г (1 ммоль) индолинового основания **2**. Реакционную смесь кипятили 16 ч, растворитель удаляли. Остаток хроматографировали на Al₂O₃ (элюент – хлороформ). Выход 6%, т. пл. 240–242°C. Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃), δ, м. д. (J, Гц): 0.88 уш. с (3H), 1.07 с (3H), 1.17 с (9H), 2.61 с (3H), 5.47 д (1H, J 10.2), 6.02 д (1H, J 2.1), 6.40 д. т (2H, J 8.0, 2.2), 6.45–6.54 м (5H), 6.65 д (1H, J 10.2), 6.91–6.97 м (2H), 7.19–7.23 м (1H), 7.33 т (1H, J 7.5), 7.38–7.41 м (2H), 7.87 д (1H, J 2.2), 7.92–7.95 м (1H), 8.11 с (1H), 12.54 с (2H). Масс-спектр, m/z (I_{отн.}, %): 712.278 [M+Na]⁺ (26.5). Найдено %: С 76.74; Н 5.68; N 6.15. C₄₄H₃₉N₃O₅. Вычислено, %: С 76.61; Н 5.70; N 6.09.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Ростовцева Ирина Александровна, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-9572-3855>

Соловьева Екатерина Викторовна, ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-2961-3196>

Волошин Николай Анатольевич, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-0482-2031>

Чернышев Анатолий Викторович, ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-4363-2721>

Попов Леонид Дмитриевич, ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-9565-8005>

Морозов Павел Георгиевич, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-0665-9119>

Бородкин Геннадий Сергеевич, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-5886-7825>

Метелица Анатолий Викторович, ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-3645-5528>

ФИНАНСОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ (проект № 0852-2020-00-19).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Bertelson R.C. Organic Photochromic and Thermochromic Compounds / Eds J.C. Crano, R. Guglielmetti. New York: Kluwer Academic Publishers, 1999. Vol. 1. P. 11
2. Minkin V.I. // Chem. Rev. 2004 Vol. 104. N 5. P. 2751. doi 10.1021/cr020088u
3. Минкин В.И. // Изв. АН. Сер. хим. 2008.Т. 57. № 4. С. 673; Minkin V.I. // Russ. Chem. Bull. Vol. 57. N 4. P. 687. doi 10.1007/s11172-008-0111-y
4. Berkovic G., Krongauz V., Weiss V. // Chem. Rev. 2000. Vol. 100. N 5. P. 1741. doi 10.1021/cr9800715
5. Paramonov S.V., Lokshin V., Fedorov O.A. // J. Photochem. Photobiol. (C). 2011. N 12. P. 209. doi 10.1016/j.jphotochemrev.2011.09.001
6. Deshpande S.S., Jachak M.A., Khopkar S.S., Shankarling G.S. // Sens. Actuators (B). 2018. Vol. 258. P. 648. doi 10.1016/j.snb.2017.11.138
7. Wang Y., Xu Z., Dai X., Li H., Yu S., Meng W. // J. Fluorescence. 2019. Vol. 29. P.569. doi 10.1007/s10895-019-02372-6
8. Jeong J.W., Rao B.A., Son Y.-A. // Sens. Actuators (B). 2015. Vol. 208. P. 75. doi 10.1016/j.snb.2014.11.002
9. Pu Sh., Ding H., Liu G., Zheng Ch., Xu H. // J. Phys. Chem. (C). 2014. Vol. 118. N 13. P. 7010. doi 10.1021/jp5001495
10. Li. Y., Zhao Y., Chan W., Wang Y., You Q., Liu C., Zheng J., Li J., Yang S., Yang R. // Anal. Chem. 2015. Vol. 87. P. 584. doi 10.1021/ac503240x
11. Zhang H., Wang C., Jiang T., Guo H., Wang G., Cai X., Yang L., Zhang Y., Yu H., Wang H., Jiang K. // Anal. Chem. 2015. Vol. 87. P. 5216. doi 10.1021/acs.analchem.5b01089
12. Соловьева Е.В., Ростовцева И.А., Шепеленко К.Е., Волошин Н.А., Чернышев А.В., Бородкин Г.С., Трофимова Н.С., Метелица А.В., Минкин В.И. // ЖОХ. 2018. Т. 88. Вып. 5. С. 825; Solov'eva E.V., Rostovtseva I.A., Shepelenko K.E., Voloshin N.A., Chernyshev A.V., Borodkin G.S., Trofimova N.S., Metelitsa A.V., Minkin V.I. // Rus. J. Gen. Chem. 2018. Vol. 88. N 5. P. 968. doi 10.1134/S1070363218050225

13. Соловьева Е.В., Волошин Н.А., Чернышев А.В., Ростовцева И.А., Шамаева А.А., Шепеленко К.Е., Метелица А.В., Бородкин Г.С., Минкин В.И. // Изв. АН. Сер. хим. 2016. № 12. С 2895; Solov'eva E.V., Voloshin N.A., Chernyshev A.V., Rostovtseva I.A., Shamaeva A.A., Shepelenko K.E., Metelitsa A.V., Borodkin G.S., Minkin V.I. // Rus. Chem. Bull. 2016. Vol. 65. N 12. P. 2895. doi 10.1007/s11172-016-1674-7
14. Xinqi Ch., Huimin M. // Anal. Chim. Acta. 2006. Vol. 575. N 2. P. 217. doi 10.1016/j.aca.2006.05.097

Photo- and Ionochromism of 1,3-Dihydrospiro[indole-2,2'-chromene] with Fluorescein Moiety

I. A. Rostovtseva^{a,*}, E. V. Solov'eva^a, N. A. Voloshin^a, A. V. Chernyshev^a, L. D. Popov^b, P. G. Morozov^b, O. P. Devidov^c, G. S. Borodkin^a, and A. V. Metelitsa^a

^a Institute of Physical and Organic Chemistry, Southern Federal University, Rostov-on-Don, 344090 Russia

^b Southern Federal University, Rostov-on-Don, 344090 Russia

^c North-Caucasus Federal University, Stavropol, 355003 Russia

* e-mail: irostovceva@sfnu.ru

Received May 26, 2022; revised May 26, 2022; accepted June 13, 2022

The reaction of fluorescein-substituted 2-hydroxybenzaldehyde with 3*H*-indolium perchlorate leads to the formation of 1,3-dihydrospiro[indole-2,2'-chromene] with a fluorescein fragment at position 8 of chromene. In a solution, the resulting compound exist in a cyclic form and exhibits photochromic properties. Adding transition metal perchlorates to the spiropyran solution leads to intense coloration due to complex formation. Zinc and cadmium complexes of obtained spiropyran exhibit red fluorescence along with negative photochromism.

Keywords: fluorescein, spiropyran, merocyanine, photochromism, complex formation, fluorescence