

УДК 547.814:544.527.2

СТРОЕНИЕ И ФОТОХРОМНЫЕ СВОЙСТВА НОВЫХ СПИРОПИРАНОВ ИНДОЛИНОВОГО РЯДА, СОДЕРЖАЩИХ СВОБОДНЫЕ КАРБОКСИЛЬНЫЕ ГРУППЫ

© 2020 г. И. В. Ожогин^{а,*}, А. В. Чернышев^а, В. В. Бутова^б,
Б. С. Лукьянов^{а,с}, Е. А. Радченко^а, Е. Л. Муханов^а, А. В. Солдатов^б

^аНаучно-исследовательский институт физической и органической химии, Южный федеральный университет,
Ростов-на-Дону, 344090 Россия

^бМеждународный исследовательский институт интеллектуальных материалов, Южный федеральный
университет, Ростов-на-Дону, 344090 Россия

^сДонской государственной технической университет, Ростов-на-Дону, 344007 Россия

*e-mail: iozhogin@srfedu.ru,

Поступила в редакцию 22.08.2019 г.

После доработки 03.09.2019 г.

Принята к публикации 03.09.2019 г.

По реакции циклоконденсации йодида 5-карбоксии-1,2,3,3-тетраметил-3*H*-индолия с соответствующими 2,4-дифенилфенолами были получены два новых фотохромных спиропирана, содержащих карбоксильные группы в гетареновой части молекулы и представляющих интерес в качестве модификаторов металлоорганических каркасов для придания им фотоуправляемых функций. Структура полученных соединений была подтверждена данными ИК-, ЯМР-спектроскопии на ядрах ¹H и ¹³C (с использованием двумерных методик COSY ¹H–¹H, HSQC ¹H–¹³C, HMBC ¹H–¹³C и HMBC ¹H–¹⁵N), химический состав определен методом элементного анализа. Были измерены дифрактограммы порошкообразных образцов соединений, с помощью которых были установлены группы симметрии и параметры элементарных ячеек. Фотохимические исследования выявили фотохромные свойства соединений при комнатной температуре, а измерение констант скоростей термического обесцвечивания k_{BA} мероцианиновых форм при разных температурах позволило рассчитать энергию активации данных процессов.

Ключевые слова: спиропираны, фотохромизм, металлоорганические каркасы, гетероциклы, мероцианины.

DOI: 10.31857/S1028096020060163

ВВЕДЕНИЕ

Спиропираны представляют собой один из наиболее перспективных классов органических фотохромных соединений. Благодаря высокой светочувствительности, отклику на целый ряд внешних воздействий и широким возможностям структурной модификации спиропираны привлекают постоянное внимание исследователей как легко настраиваемые молекулярные переключатели для использования в таких областях, как молекулярная электроника, хемосенсорика, биовизуализация, фотофармакология и так далее [1–6].

Модификация молекул спиропиранов реакционноспособными заместителями позволяет включать их в структуру различных материалов, что приводит к изменению свойств материалов под действием света, pH, ионов металлов и даже механической силы. Благодаря своей высокой реак-

ционной способности спиропираны, содержащие карбоксии- и/или формильные группы, могут быть легко модифицированы [7–9]. Они часто придают соединениям дополнительные полезные свойства, такие как фотохромизм в твердой фазе [10], pH-зависимая флуоресценция для биовизуализации [11], способность к хромогенному детектированию ионов металлов и других химических объектов [12–14]. На основе карбоксимещенных спиропиранов была создана система доставки лекарств, чувствительная к свету и ионам металлов [15].

Одно из крайне интересных и быстро развивающихся направлений в области создания интеллектуальных материалов основано на включении фотохромных соединений в структуру металлоорганических каркасов, что дает возможность управлять их свойствами под действием света. Известны примеры инкорпорации молекул спи-

ропиранов в поры металлоорганических каркасов [16, 17], однако более продуктивным методом представляется постсинтетическая модификация металлоорганических каркасов, основанная на замене части молекул линкера в структурах типа UiO-66 молекулами спиропиранов или его прекурсора, содержащего карбоксильные группы [18]. С помощью такой модификации становится возможным управлять сорбционными, люминесцентными и другими свойствами гибридного материала под действием света.

Целями настоящей работы были синтез и исследование структуры и фотохромных свойств новых спиропиранов индолиновой серии, содержащих карбоксильные группы в гетареновом фрагменте и электроноакцепторный формильный заместитель в положении 6' 2*H*-хромоновой части молекулы. Наличие такого набора заместителей позволяет ожидать выраженной фотохромной ак-

тивности спиропиранов, а также возможности дальнейшего связывания молекул с циркониевыми кластерами металлоорганических каркасов типа UiO-66.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Целевые спиропираны 5-карбокситетраметил-6'-формилспиро[индолин-2,2'-2*H*-хромен] (**1a**) и 5-карбокситетраметил-6'-метокситетраметил-6'-формилспиро[индолин-2,2'-2*H*-хромен] (**1b**) (схема 1) были получены по реакции циклоконденсации йодида 5-карбокситетраметил-3*H*-индолия (**2**) с соответствующими 2,4-диформилфенолами (**3**) при кипячении в этиловом спирте в присутствии органического основания — триэтиламина. Необходимая чистота продуктов была достигнута методами перекристаллизации и колоночной хроматографии.

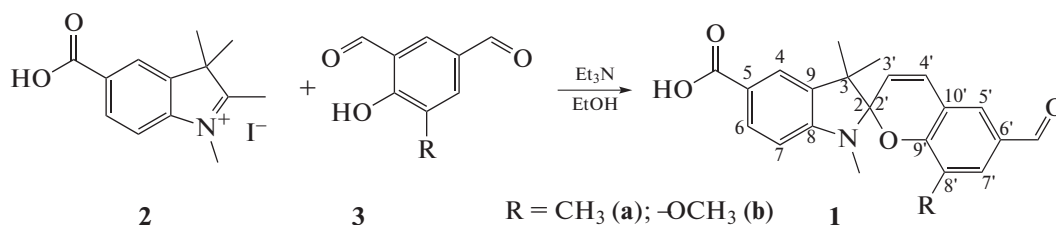


Схема 1. Синтез целевых спиропиранов.

При синтезе спиропиранов **1a** и **1b** 690 мг (2 ммоль) соединения **2** добавляли к кипящему раствору в 10 мл этанола альдегида **3** массой 328 мг (2 ммоль) (в случае соединения **1a**) и 360 мг (2 ммоль) (в случае соединения **1b**). Затем добавляли по каплям 0,6 мл триэтиламина. Смесь кипятили в течение 2 ч. После охлаждали до комнатной температуры и вливали в раствор HCl концентрацией 1 М. Образовавшийся осадок отфильтровывали и высушивали. Продукт перекристаллизовали из MeOH, после чего хроматографировали на силикагеле (элюент — хлороформ/MeOH в соотношении 95 : 5). В случае соединения **1a** выход составил 35,8%, $T_{пл} = 252^\circ\text{C}$, в случае соединения **1b** выход 73,8%, $T_{пл} = 240^\circ\text{C}$.

Структура полученных соединений была подтверждена данными ИК-, ЯМР-спектроскопии на ядрах ^1H и ^{13}C (с использованием двумерных методов COSY ^1H - ^1H , HSQC ^1H - ^{13}C , HMBC ^1H - ^{13}C и HMBC ^1H - ^{15}N), состав — методом элементного анализа. Спектры ЯМР регистрировали на приборе Bruker AVANCE-600 (600 МГц) в импульсном фурье-режиме. Положение линий спектра определяли по δ -шкале. Отнесение сигналов проведено относительно остаточных сигналов

протонов дейтерорастворителя DMSO- d_6 (химический сдвиг $\delta = 2.50$ м.д.).

ИК-спектры измеряли на спектрометре Bruker Vertex 70 в геометрии ATR (Attenuated Total Reflectance) с использованием MCT-детектора и приставки Bruker Platinum ATR в диапазоне от 5000 до 30 cm^{-1} с разрешением 1 cm^{-1} , проводили 64 сканирования. Образец сравнения — воздух.

Электронные спектры поглощения растворов соединений до и после облучения зарегистрированы на спектрофотометре Agilent 8453. В качестве источника фотоактивного УФ-излучения использована ртутная лампа ДРШ-250 со светофильтром, выделяющим линию ртутного спектра 365 нм.

Дифрактограммы были измерены на порошковом дифрактометре Bruker D2 PHASER ($\text{CuK}\alpha$, $\lambda = 1.5417 \text{ \AA}$) с шагом 0.02° . Анализ профилей отражений выполняли с использованием программного обеспечения Jana2006 [19]. Элементный состав определен методом органического элементного микроанализа [20]. Температуры плавления измерены с помощью прибора Фишера—Джонса, Fisher Scientific.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Структура соединений

ИК-спектр соединения **1a** включал полосы при: 1688, 1667 см^{-1} (колебания связей $\text{C}=\text{O}$), 1609, 1592 см^{-1} (связи $\text{C}=\text{C}$), 1250 см^{-1} (связи $\text{C}-\text{N}$), 928 см^{-1} (связи $\text{C}_{\text{спиро}}-\text{O}$). ИК-спектр соединения **1b** состоял из полос: 1667 см^{-1} (колебания связей $\text{C}=\text{O}$), 1603, 1595 см^{-1} (связи $\text{C}=\text{C}$), 1251 см^{-1} (связи $\text{C}-\text{N}$), 973, 927 см^{-1} (связи $\text{C}_{\text{спиро}}-\text{O}$).

Для соединения **1a** спектр ЯМР ^1H : химический сдвиг $\delta = 1.13$ м.д. (синглет, интегральная интенсивность 3H, протоны 3- CH_3 -группы¹), 1.23 м.д. (синглет, 3H, 3- CH_3), 1.94 м.д. (синглет, 3H, 8- CH_3), 2.72 м.д. (синглет, 3H, N- CH_3), 5.90 м.д. (дублет, константа спин-спинового взаимодействия $J = 10.3$ Гц, 1H, 3'-H), 6.68 м.д. (дублет, 8.2 Гц, 1H, 7-H), 7.17° м.д. (дублет, 10.3 Гц, 1H, 4'-H), 7.59 м.д. (синглет, 1H, 7'-H), 7.65 м.д. (дублет, 1.7 Гц, 1H, 5'-H), 7.67 м.д. (дублет, 1.4 Гц, 1H, 4-H), 7.80 м.д. (дублет дублетов, 8.2, 1.5 Гц, 1H, 6-H), 9.78 м.д. (синглет, 1H, 6'-CHO), 12.36 м.д. (синглет, 1H, COOH). Спектр ЯМР ^{13}C : химический сдвиг $\delta = 14.61$ м.д. (8'- CH_3), 19.61 м.д. (3- CH_3), 25.36 м.д. (3- CH_3), 28.27 м.д. (N- CH_3), 51.01 м.д. (C-3), 105.12 м.д. ($\text{C}_{\text{спиро}}$), 106.10 м.д. (C-7), 118.13 м.д. (C-10'), 119.37 м.д. (C-3'), 121.35 м.д. (C-5), 122.78 м.д. (C-4), 124.25 м.д. (C-8'), 126.78 м.д. (C-5'), 128.97 м.д. (C-6'), 129.08 м.д. (C-4'), 130.72 м.д. (C-6), 132.36 м.д. (C-7'), 136.07 м.д. (C-9), 151.26 м.д. (C-8), 156.18 м.д. (C-9'), 167.37 м.д. (5-COOH), 191.05 м.д. (6'-CHO). Концентрация химических элементов: C – 72.7, H – 5.8, N – 3.9 мас. %. Химическая формула $\text{C}_{22}\text{H}_{21}\text{NO}_4$. Вычисленные значения составили 72.3, 6.0 и 3.6 мас. % соответственно.

Для соединения **1b** спектр ЯМР ^1H : химический сдвиг $\delta = 1.14$ м.д. (синглет, 3H, 3- CH_3), 1.25 м.д. (синглет, 3H, 3- CH_3), 2.77 м.д. (синглет, 3H, N- CH_3), 3.73 м.д. (синглет, 3H, 8'- OCH_3), 5.89 м.д. (дублет, константа спин-спинового взаимодействия $J = 10.3$ Гц, 1H, 3'-H), 6.65 м.д. (дублет, 8.2 Гц, 1H, 7-H), 7.13 м.д. (дублет, 10.3 Гц, 1H, 4'-H), 7.36 м.д. (дублет, 1.8 Гц, 1H, 7'-H), 7.44 м.д. (дублет, 1.8 Гц, 1H, 5'-H), 7.65 м.д. (дублет, 1.7 Гц, 1H, 4-H), 7.81 м.д. (дублет дублетов, 8.2 Гц, 1.7, 1H, 6-H), 9.81 м.д. (синглет, 1H, 6'-CHO), 12.03 м.д. (синглет, 1H, COOH). Спектр ЯМР ^{13}C : химический сдвиг $\delta = 19.35$ м.д. (3- CH_3), 25.46 м.д. (3- CH_3), 28.25 м.д. (N- CH_3), 51.35 м.д. (C-3), 55.62 м.д. (8'- OCH_3), 105.28 м.д. ($\text{C}_{\text{спиро}}$), 105.98 м.д. (C-7), 111.79 м.д. (C-7'), 118.93 м.д. (C-10'), 119.86 м.д.

¹ Здесь и далее в скобках указывается мультиплетность сигнала, его интегральная интенсивность, константа спин-спинового взаимодействия J в Гц и отнесение сигнала к соответствующим протонам согласно нумерации положений молекулы, указанной на схеме 1.

(C-3'), 121.23 м.д. (C-5), 122.64 м.д. (C-5'), 122.89 м.д. (C-4), 128.90 м.д. (C-4'), 129.04, 130.71 м.д. (C-6), 135.93 м.д. (C-9), 147.14 м.д. (C-8'), 147.85 м.д., (C-9'), 151.23 м.д. (C-8), 167.33 м.д. (5-COOH), 190.98 м.д. (6'-CHO). Концентрация химических элементов: C – 69.6, H – 5.6, N – 3.7 мас. %. Химическая формула $\text{C}_{22}\text{H}_{21}\text{NO}_4$. Вычисленные значения составили 69.3, 5.7 и 3.5 мас. % соответственно.

В спектрах ЯМР на ядрах ^1H полученных соединений положение сигналов, их интегральные интенсивности и константы спин-спинового взаимодействия полностью соответствуют представленным структурам. Так, в области алифатических протонов неэквивалентные синглетные сигналы метильных групп в положении 3 проявлялись в диапазонах 1.13–1.14 и 1.22–1.26 м.д., что говорит о магнитной неэквивалентности данных групп и подтверждает спироциклическое строение молекулы. Сигналы групп N- CH_3 в соединениях **1a** и **1b** наблюдались при 2.72 и 2.77 м.д. соответственно. В случае соединения **1b** сигнал метоксильной группы, находящейся в положении 8' бензопирановой части молекулы, наблюдался при 3.73 м.д., а соответствующий синглетный сигнал метильного заместителя соединения **1a** проявлялся при 1.94 м.д. В ароматической области сигналы протонов 3' и 4' соединений детектировались в виде дублетов в области 5.90 и 7.15 м.д. соответственно с характеристической константой спин-спинового взаимодействия 10.3 Гц, что говорит об их *цис*-расположении и подтверждает спироциклическую структуру спиропирана. Сигналы протонов формильных групп соединений наблюдались в районе 9.80 м.д. Сигналы карбоксильных групп проявлялись в виде уширенных синглетов при 12.36 и 12.03 м.д. соответственно.

В спектрах ЯМР на ядрах ^{13}C обоих соединений количество сигналов равно 22, что соответствует количеству атомов углерода в молекулах. Характерные сигналы спироциклических атомов углерода были зарегистрированы в районе 105.1–105.3 м.д. и коррелировали в спектре НМВС $^1\text{H}-^{13}\text{C}$ с сигналами протонов гемм-метильных групп, а также протонов 3' и 4'. Сигналы атомов углерода формильных и карбоксильных групп проявлялись около 191 и 167 м.д. соответственно.

С целью корректного отнесения всех сигналов одномерных спектров к атомам водорода и углерода молекулы спиропиранов **1a**, **1b** были исследованы с помощью набора двумерных методик ЯМР, а именно COSY $^1\text{H}-^1\text{H}$, HSQC $^1\text{H}-^{13}\text{C}$, НМВС $^1\text{H}-^{13}\text{C}$ и НМВС $^1\text{H}-^{15}\text{N}$. Стоит отметить, что в спектрах НМВС $^1\text{H}-^{15}\text{N}$ сигналы атомов азота соединений **1a** и **1b** проявляются при 98.8 и 97.8 м.д., соответственно, и коррелируют с сигналами протонов групп N- CH_3 , а также протонов,

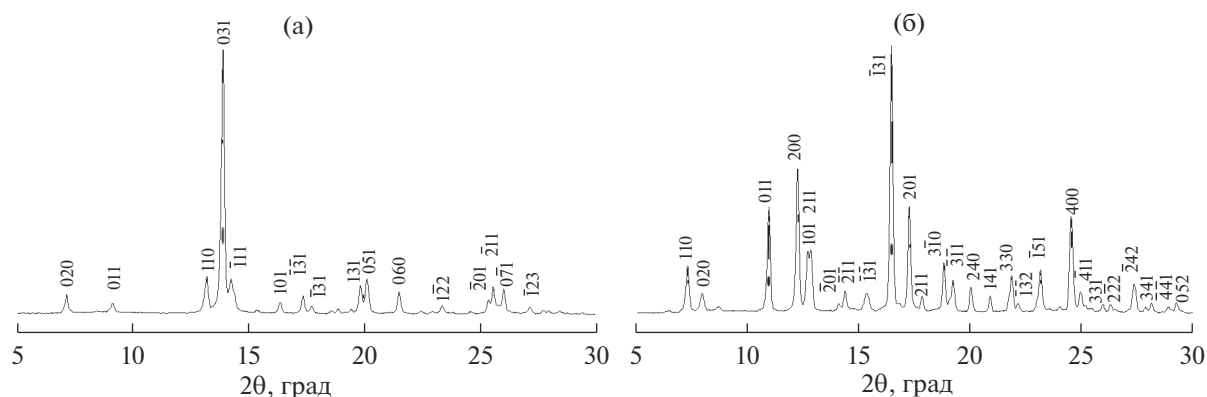


Рис. 1. Диффрактограммы порошкообразных образцов соединений **1a** и **1b**.

находящихся в положениях $3'$ и 7 , что также подтверждает представленные структуры.

Несмотря на то, что многочисленные попытки выращивания монокристаллов спиропиранов для проведения рентгеноструктурного анализа не увенчались успехом, были измерены диффрактограммы порошковых образцов соединений (рис. 1), с помощью которых были установлены некоторые структурные параметры. Данные проиндексированы в триклинной ячейке, проведен профильный анализ, определены параметры элементарной ячейки (табл. 1). Следует отметить, что низкая симметрия типична для подобных соединений [21–25].

Исследование фотохромных свойств

Спектральные и кинетические свойства новых спиропиранов **1a**, **1b** были исследованы в ацетонитриле. В данном растворителе соединения находятся полностью в спироциклической форме (схема 2, SP). Она характеризуется интенсивной длинноволновой полосой поглощения с максимумом при 301–303 нм (коэффициент молярной экстинкции $\epsilon = 29\,400\text{--}36\,500 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$) и слабовыраженным плечом при 330–338 нм (табл. 2). Заместители в бензопирановой части молекулы ($-\text{CH}_3$, $-\text{OCH}_3$) практически не влияют на положение и интенсивность длинноволновой полосы.

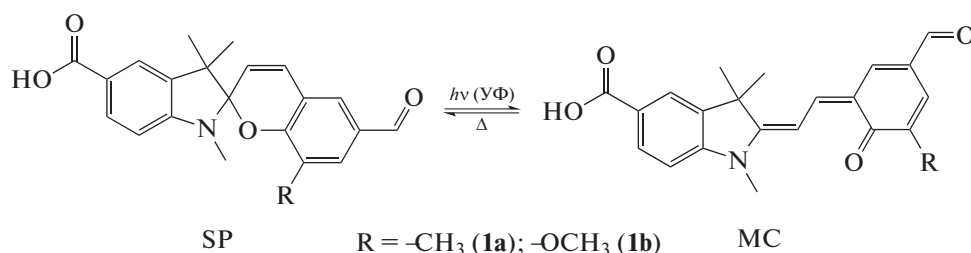


Схема 2. Схема фотоизомеризации целевых спиропиранов.

Таблица 1. Результаты профильного анализа образцов спиропиранов **1a** и **1b**

Соединение		1a	1b
Группа симметрии		<i>P</i>	<i>P1</i>
Параметры элементарной ячейки	<i>a</i> , Å	7.093(1)	14.7899(5)
	<i>b</i> , Å	24.794(3)	22.289(1)
	<i>c</i> , Å	10.917(2)	9.1468(5)
	α , град	93.074(8)	94.215(2)
	β , град	100.259(9)	101.984(3)
	γ , град	89.960(10)	88.700(3)
Факторы расхожимости	R_p	0.1437	0.1067
	R_{wp}	0.1907	0.1514
	χ^2	1.96	1.47

Таблица 2. Спектральные и кинетические свойства спиропиранов **1a** и **1b** в ацетонитриле

	Спироциклическая форма (SP)	Мероцианиновая форма (MC)			
	$\lambda_{\text{max}}^{\text{abs}}$, нм (ϵ , $10^3 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$)	$\lambda_{\text{max}}^{\text{abs}}$, нм	τ_{MC} , с (293 К)	k_{BA} , 10^{-2} с^{-1} (293 К)	E_a , кДж $\cdot \text{моль}^{-1}$
1a	255 (27.5) 303 (29.4) 330 (6.45), плечо	582	21.4	4.67	80.5
1b	230 (35.6) 273 (32.7) 301 (36.5) 338 (8.26), плечо	581	19.0	5.05	78.0

Облучение растворов спиропиранов **1a**, **1b** УФ-светом с $\lambda = 313$ нм при $T = 293$ К вызывает их окрашивание, связанное с протеканием фотохромной реакции раскрытия пиранового цикла и образованием мероцианиновой формы (схема 2, MC). В спектрах поглощения появляется полоса, соответствующая MC-форме, с максимумом при 581–582 нм (рис. 2). В отсутствие облучения происходит спонтанное обесцвечивание растворов, обусловленное протеканием термической реакции рециклизации мероцианиновой формы в исходную спироциклическую (рис. 3). Наблюдаемый релаксационный процесс, называемый темновой реакцией, является реакцией первого порядка и может быть описан экспоненциальной функцией:

$$D = D_{\infty} + D_0 \exp(-k_{\text{BA}}t),$$

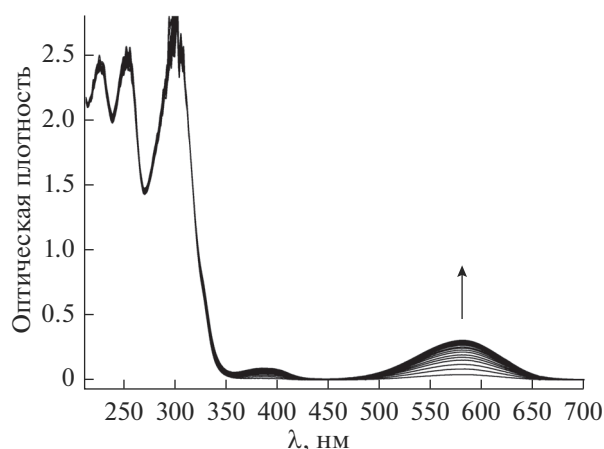
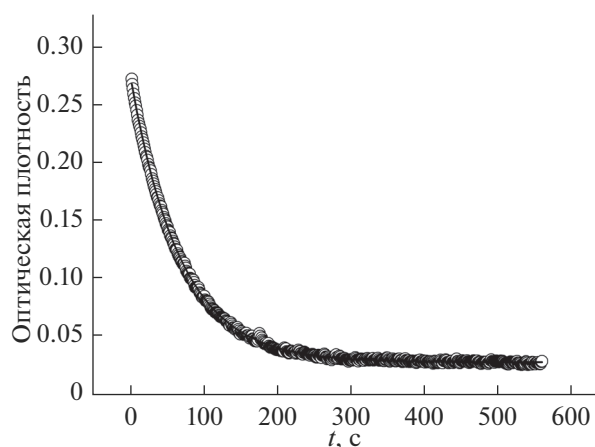
где D – текущее значение оптической плотности, D_{∞} – равновесное значение оптической плотности в отсутствие облучения, D_0 – максимальное значение оптической плотности, t – время [с], k_{BA} – константа скорости обратной термической реакции замыкания бензопиранового цикла. Спектральные свойства мероцианиновых форм, значения констант скорости k_{BA} , а также времени жизни мероцианиновой формы $\tau_{\text{MC}} = 1/k_{\text{BA}}$ для исследуемых соединений приведены в табл. 2. Как и в случае спироциклических форм, заместители в положении 8' 2H-хроменовой фрагмента практически не влияют на положение максимума в спектре мероцианиновой формы.

Понижение температуры приводит к замедлению темнового процесса, при этом сохраняется экспоненциальный характер релаксационной кинетики. Наблюдаемая зависимость констант скоростей термического обесцвечивания k_{BA} от температуры подчиняется закону Аррениуса (рис. 4):

$$\ln k_{\text{MC-SP}} = -\frac{E_a}{R T} + \ln A.$$

Это позволяет вычислить энергию активации термической реакции рециклизации (табл. 2). Как видно из полученных данных, снижение электро-

нодонорных свойств заместителя в положении 8' 2H-хроменовой части молекулы при переходе от **1b** к **1a** приводит к повышению энергии актива-

**Рис. 2.** Спектры поглощения спиропирана **1a** в ацетонитриле в процессе облучения УФ-светом с $\lambda = 313$ нм.**Рис. 3.** Зависимость оптической плотности при максимуме поглощения ($\lambda = 582$ нм) мероцианиновой формы спиропирана **1a** от времени термической релаксации: точки – эксперимент; сплошная линия – аппроксимация экспоненциальной функцией.

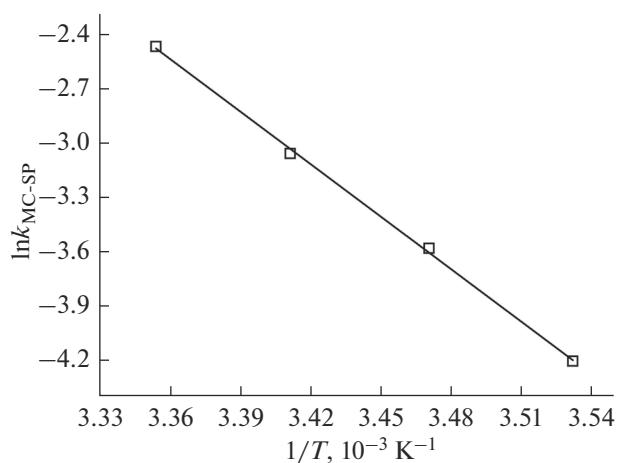


Рис. 4. Зависимость $\ln k_{BA}$ от обратной температуры для термической реакции рециклизации мероцианина **1a**: точки – экспериментальные данные; линия – результат аппроксимации линейной функцией.

ции и росту кинетической стабильности мероцианиновой формы.

ВЫВОДЫ

Таким образом, в работе были синтезированы новые фотохромные спиропираны индолинового ряда, содержащие карбоксильную группу в гетероциклической части и формильную – в 2*H*-хроменовом фрагменте. Наличие такого набора заместителей делает их перспективными кандидатами для введения в структуру металлоорганического каркаса и наделения их фотоуправляемыми свойствами. Строение полученных спиропиранов было установлено методами ИК- и ЯМР-спектроскопии на ядрах ^1H и ^{13}C (с использованием различных двумерных методик), химический состав определен методом элементного анализа. Измерение дифрактограмм порошкообразных образцов соединений помогло выяснить, что кристаллические решетки спиропиранов **1a** и **1b** имеют триклинную симметрию, а также установить параметры их элементарных ячеек. Спектрально-кинетические исследования выявили фотохромную активность соединений при комнатной температуре. Времена жизни мероцианиновых форм спиропиранов были найдены в диапазоне 19.0–21.4 с, а рассчитанные значения энергии активации реакции термической рециклизации составили 78.0–80.5 кДж/моль, что подтверждает их перспективность для использования в качестве фотомодуляторов свойств различных интеллектуальных материалов.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена при поддержке РФФИ (проект № 18-29-04053).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Минкин В.И. // Успехи химии. 2013. Т. 82. С. 1.
2. Klajn R. // Chem. Soc. Rev. 2014. V. 43. P. 148.
3. Wang L., Li Q. // Chem. Soc. Rev. 2018. V. 47. P. 1044. <https://doi.org/10.1039/c7cs00630f>
4. Pianowski Z.L. // Chem. Eur. J. 2019. V. 25. P. 5128. <https://doi.org/10.1002/chem.201805814>
5. Paramonov S.V., Lokshin V., Fedorova O.A. // J. Photochem. Photobiol. C. 2011. V. 12. P. 209. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochemrev.2011.09.001>
6. Lerch M.M., Hansen M.J., van Dam G.M. et al. // Angew. Chem. Int. Ed. 2016. V. 55. P. 10978. <https://doi.org/10.1002/anie.201601931>
7. Лантев А.В., Лукин А.Ю., Беликов Н.Е. и др. // Изв. Акад. наук. Сер. хим. 2014. Т. 9. С. 2026.
8. Tomasulo M., Kaanumal S.L., Sortino S., Raymo F.M. // J. Org. Chem. 2007. V. 72. P. 595. <https://doi.org/10.1021/jo062004d>
9. Pugachev A.D., Lukyanova M.B., Lukyanov B.S. et al. // J. Mol. Struct. 2019. V. 1178. P. 590. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2018.10.062>
10. Сафоклов Б.Б., Лукьянов Б.С., Буланов А.О. и др. // Изв. Акад. наук. Сер. хим. 2002. Т. 3. С. 431.
11. Wan S., Zheng Y., Shen J. et al. // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2014. V. 6. P. 19515. <https://doi.org/10.1021/am506641t>
12. Yu G., Cao Y., Liu H. et al. // Sensors and Actuators. B. 2017. V. 245. P. 803. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2017.02.020>
13. Stubing D.B., Heng S., Abell A.D. // Org. Biomol. Chem. 2016. V. 14. P. 3752. <https://doi.org/10.1039/C6OB00468G>
14. Heng S., Zhang X., Pei J. et al. // Biosensors. 2017. V. 7. P. 36. <https://doi.org/10.3390/bios7030036>
15. Heng S., Zhang X., Pei J. et al. // Chem. Eur. J. 2019. V. 25. P. 854. <https://doi.org/10.1002/chem.201804816>
16. Zhang F., Zou X., Feng W. et al. // J. Mater. Chem. 2012. V. 22. P. 25019. <https://doi.org/10.1039/C2JM34618D>
17. Schwartz H.A., Olthof S., Schaniel D. et al. // Inorg. Chem. 2017. V. 56. P. 13100. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.7b01908>
18. Healey K., Liang W., Southon P.D. et al. // J. Mater. Chem. A. 2016. V. 4. P. 10816. <https://doi.org/10.1039/C6TA04160D>
19. Peřiček V., Dušek M., Palatinus L. // Z. Kristallog. 2014. V. 229. № 5. P. 345. <https://doi.org/10.1515/zkri-2014-1737>
20. Гельман Н.Э., Терентьева Е.А., Шанина Т.М., Кунаренко Л.М. Методы количественного органического элементного анализа. М.: Химия, 1987. 296 с.
21. Lin C.H., Chen J.R., Yang D.Y. // J. Comb. Chem. 2010. V. 12. P. 119. <https://doi.org/10.1021/cc900127g>

22. *Eilmes A.* // J. Phys. Chem. A. 2013. V. 117. P. 2629. <https://doi.org/10.1021/jp3117209>
23. *Kundu P.K., Lerner A., Kučanda K. et al.* // J. Am. Chem. Soc. 2014. V. 136. P. 11276. <https://doi.org/10.1021/ja505948q>
24. *Seiler V.K., Callebaut K., Robeyns K. et al.* // CrystEng-Comm. 2018. V. 20. P. 3318. <https://doi.org/10.1039/C8CE00291F>
25. *Ozhogin I.V., Tkachev V.V., Lukyanov B.S. et al.* // J. Mol. Struct. 2018. V. 1161. P. 18. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2018.02.027>

Structure and Photochromic Properties of New Spiropyrans of Indoline Series Containing Free Carboxylic Groups

I. V. Ozhogin^{1, *}, A. V. Chernyshev¹, V. V. Butova²,
B. S. Lukyanov^{1, 3}, E. A. Radchenko¹, E. L. Mukhanov¹, A. V. Soldatov²

¹Research Institute of Physical and Organic Chemistry, Southern Federal University, Rostov-on-Don, 344090 Russia

²The Smart Materials Research Institute, Southern Federal University, Rostov-on-Don, 344090 Russia

³Don State Technical University, Rostov-on-Don, 344000 Russia

*e-mail: iozhogin@sfedu.ru,

Two new photochromic spiropyrans containing carboxylic groups in the heterorane moiety of the molecule, which are of interest as modulators of organometallic frameworks to give them photo-controlled functions, were synthesized by the cyclocondensation reaction of 5-carboxy-1,2,3,3-tetramethyl-3*H*-indolium iodide with the corresponding 2,4-difomylphenols. The structure of the obtained compounds was confirmed by the IR, NMR spectroscopy on ¹H and ¹³C nuclei (using two-dimensional techniques COSY ¹H–¹H, HSQC ¹H–¹³C, HMBC ¹H–¹³C and HMBC ¹H–¹⁵N), the chemical composition was determined by elemental analysis. The diffractograms of powder samples of the compounds were measured, the symmetry groups and the unit cell parameters were established. Photochemical studies revealed photochromic properties of the compounds at room temperature, and the measurement of the thermal bleaching rate constants k_{BA} of merocyanine forms at different temperatures made it possible to calculate the activation energies of these processes.

Keywords: spiropyrans, photochromism, metal-organic frameworks, heterocycles, merocyanines.