

KAUNO TECHNOLOGIJOS UNIVERSITETAS

MIGLĖ DAGILIENĖ

NAUJŲ 1',3,3',4-
TETRAHIDROSPIRO[CHROMENO-2,2'-
INDOLO] DARINIŲ SINTEZĖ IR
SAVYBIŲ TYRIMAS

Daktaro disertacijos santrauka
Fiziniai mokslai, chemija (03P)

2015, Kaunas

Disertacija rengta 2011–2015 metais Kauno technologijos universitete, Cheminės technologijos fakultete, Organinės chemijos katedroje. Mokslinius tyrimus rėmė Lietuvos mokslo taryba.

Mokslinis vadovas:

Prof. dr. Vytas MARTYNAITIS (Kauno technologijos universitetas, fiziniai mokslai, chemija – 03P).

Mokslinis konsultantas:

Prof. habil dr. Algirdas ŠAČKUS (Kauno technologijos universitetas, fiziniai mokslai, chemija – 03P).

Chemijos mokslo krypties disertacijos gynimo taryba:

Prof. dr. Vytautas GETAUTIS (Kauno technologijos universitetas, fiziniai mokslai, chemija, 03P) – tarybos pirmininkas;

Dr. Eglė ARBAČIAUSKIENĖ (Kauno technologijos universitetas, fiziniai mokslai, chemija, 03P);

Dr. Svajus ASADAUSKAS (Fizinių ir technologijos mokslų centro Chemijos institutas, fiziniai mokslai, chemija 03P);

Prof. habil. dr. Vytautas MICKEVIČIUS (Kauno technologijos universitetas, fiziniai mokslai, chemija, 03P);

Prof. dr. Patrick ROLLIN (Orleano Universitetas, Prancūzija, fiziniai mokslai, chemija, 03P).

Anglų kalbos redaktorius:

Armandas RUMŠAS (Leidykla “Technologija”).

Lietuvių kalbos redaktorė:

Rozita ZNAMENSKAITĖ (Leidykla „Technologija“).

Disertacija bus ginama viešajame chemijos mokslo krypties tarybos posėdyje, kuris įvyks 2015 m. gruodžio 15 d. 12 val. Kauno technologijos universiteto Centrinė rūmų disertacijų gynimo salėje.

Adresas: K. Donelaičio g. 73-403, 44249, Kaunas, Lietuva.

Tel. (370) 37 300042, faksas (370) 37 324144, el. p. doktorantura@ktu.lt

Su disertacija galima susipažinti interneto svetainėje <http://ktu.edu> ir Kauno technologijos universiteto bibliotekoje (K. Donelaičio g. 20, Kaunas).

IVADAS

Temos aktualumas

Plėtojantis medžiagų mokslui, įvairiose inžinerijos ir aplinkos stebėsenos srityse pradėta naudoti daug naujų, ekonomiškų, aukštos kokybės medžiagų. Per pastarąjį šimtmetį jos tapo daugiafunkcėmis, išaugo skirtingomis savybėmis pasižyminčių medžiagų, tinkančių įvairiose komercinėse, medicinos ir tyrimų srityse, paklausa.

Fotochrominiai junginiai gali būti naudojami daugelyje pažangių technologijų. Šiuos junginius geriausiai apibūdina jų sugebėjimas grįžtamai keisti savo struktūrą ir savybes veikiant įvairiems dirgikliams, tokiems kaip šviesa, temperatūra, elektros srovė ar pH pokyčiai. Šviesai jautrūs molekuliniai jungtukai yra fotochrominių sistemų komponentai, kurie veikiant UV spinduliutei pakinta iš savo pagrindinės būsenos į sužadintą ir grįžta atgal veikiant kito bangos ilgio šviesai arba išspinduliuodami energiją šilumos pavidalu. Grįžtamieji struktūriniai pokyčiai vyksta molekuliniam lygmenyje. Šis reiškinys panaudojamas kuriant molekulinis miniatiūrinius optinius prietaisus ir molekulinėje optoelektronikoje, ypač informacijos saugojimui, fotochrominiam reakcijų ir medžiagos fizikinių bei cheminių savybių kontroliavimui.

Kita svarbi sritis yra įvairių anijonų nustatymas aplinkoje. Tarp jų išsiskiria cianido jonas. Cianidai yra labai pavojingos cheminės medžiagos, kurios net esant mažoms koncentracijoms gali sukelti žmogaus mirtį. Cianidų turinčios cheminės medžiagos gamtoje susidaro natūraliai, taip pat susidaro įvairiose pramonės srityse, tokiose kaip aukso ir sidabro ekstrahavimas iš jų rūdų, netauriųjų metalų sodrinimas, laivų, pastatų, vaisių ir sėklų fumigacija, metalų galvanizavimas ir grūdinimas. Dideli kiekiai natrio ciando yra naudojami sintetinant organinius junginius, turinčius ciano grupę, ypač reakcijose su halogenintais organiniais junginiais siekiant gauti nitrilus. Toks gausus cianidų naudojimas sukelia daugybę aplinkosaugos problemų. Dėl didelio savo toksiškumo cianidas daro įtaką ir gamtai, ir žmogaus sveikatai bei apsunkina nuotekų tvarkymą. Daugybė tyrimų atlikta siekiant kontroliuoti cianido kiekius maiste, geriamajame vandenyje ir aplinkoje, bandant surasti geriausią būdą šiems nuodingiems anijonams nustatyti. Populiariausi ir dažniausiai naudojami yra cianido jonų chemosensoriai, kurie tiriamoje medžiagoje esant cianido jonų pakeičia spalvą ar fluorescencines savybes.

Pavyzdžiui, neseniai buvo atrasta, kad 6-nitrobenzoindolinošpiropiranas, gerai žinomas dėl savo fotochrominių savybių, taip pat veikia ir kaip jautrus bei selektyvus cianido jonų receptorius vandeninėje terpėje. Veikiant UV spinduliutei, šis junginys pereina į spalvotą merocianininę formą, o kai tirpale yra cianido jonų, jie kovalentiškai prisijungia susiformuojant naujam prijungimo produktui, ir tai savo ruožtu sąlygoja naujos sugerties juostos atsiradimą.

Nors iki šiol sukurta nemažai chemosensorių, visi jie turi vienokių ar kitokių trūkumų: vieni veikia tik organiniuose tirpikliuose, kitų menkas jautrumas ar selektyvumas, treiems būtinos ypatingos sąlygos, aukšta temperatūra ar specialia aparatūra. Todėl vis dar išlieka didelė geromis savybėmis pasižyminčių cianido jonų detektorių paklausa.

Darbo tikslas. Susintetinti naujus 1',3,3',4-tetrahidrospiro[chromeno-2,2'-indolo] darinius, ištirti jų fotochromines savybes bei galimybę pritaikyti šiuos junginius kaip cianido jonų chemosensorius.

Siekiant užsibrėžto tikslo reikėjo išspręsti šiuos uždavinius:

- susintetinti iš dalies hidrintą pirano žiedą turinčius indolino spiropiranus;
- susintetinti iš dalies hidrintą pirano žiedą turinčių indolino spiropiranų azodarinius;
- ištirti gautų junginių fotochromines savybes;
- ištirti galimybę pritaikyti šiuos junginius kaip cianido jonų chemosensorius.

Darbo mokslinis naujumas

Šiame darbe buvo susintetinti visiškai naujos klasės greitieji fotochrominiai junginiai. Fišerio bazėms reaguojant su 2-chlorometil-4-nitrofenoliu buvo gauti 1-alkil-[2-(2-hidroksi-5-nitrofenil)etil-1]-3,3-dimetil-3*H*-indolio chloridai. Veikiant šiuos chloridus baze įvyksta fenolinio protono atplėšimas ir spirociklizacija, susidarant 1',3,3',4-tetrahidrospiro[chromeno-2,2'-indolo] dariniams. Šie junginiai priklauso naujai heterociklinių junginių klasei ir pasižymi tuo, kad pirano žiede tarp C3 ir C4 anglies atomų turi viengubąjį ryšį. 1',3,3',4-tetrahidrospiro[chromeno-2,2'-indolo] darinių tirpalus acetonitrile sužadinus nanosekundinio lazerio spinduliuote įvyksta C–O ryšio trūkimas ir susidaro spalvotas 4-nitrofenoliato chromoforas, kuris prisijungdamas prie 3*H*-indolio α -C atomo grįžta į savo pagrindinę būseną per 10–100 nanosekundžių.

Taip pat buvo atrasta, kad 1',3,3',4-tetrahidrospiro[chromeno-2,2'-indolo] darinių tirpalus acetonitrile/fosfatiniame buferyje paveikus cianido jonais, susidaro atvirosios formos junginiai, turintys 4-nitrofenoliato arba 4-nitrofenilazofenoliato chromoforus, ir dėl to labai aiškiai pakinta tirpalo spalva. Šį pokytį galima ne tik matuoti spektrometru, bet ir matyti plika akimi. Svarbu tai, kad šie junginiai pasižymi dideliu selektyvumu. Cianido jonų nustatymui netrukdo nei halogenidai, nei kiti plačiai paplitę anijonai. Naujieji šiame darbe pristatomi chemosensoriai pasižymi dideliu jautrumu (t. y. gali nustatyti net ir nedideles cianido jonų koncentracijas) bei dideliu reakcijos greičiu. Cianido jonai kai kuriais atvejais nustatomi per 10 sekundžių.

Darbo aprobavimas ir publikavimas. Disertacijos tema yra paskelbtos 6 publikacijos: 2 straipsniai žurnaluose, įtrauktuose į Mokslinės informacijos instituto (ISI) duomenų bazę, ir 4 pranešimai konferencijų medžiagoje.

Darbo apimtis. Disertaciją sudaro įvadas, literatūros apžvalga, rezultatai bei jų aptarimas ir išvados. Pateikiamas 119 šaltinių sąrašas. Pagrindinė medžiaga išdėstyta 105 puslapiuose, įskaitant 21 paveikslą, 40 schemų ir 6 lenteles.

Ginamieji disertacijos teiginiai:

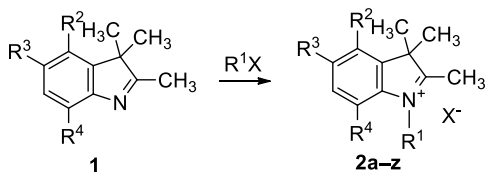
1. 2-metilen-1,3,3-dimetil-2,3-dihidro-1*H*-indolams reaguojant su 2-chlormetil-4-nitrofenoliu gaunami 1-alkil-[2-(2-hidroksi-5-nitroetil)etil-1]-3,3-dimetil-3*H*-indolio chloridai. Veikiant šiuos junginius vandeniniu amoniako tirpalu vyksta intramolekulinis nukleofilinis fenolinio deguonies atomo prijungimas prie α -anglies atomo indolo žiede ir susidaro 1',3,3',4-tetrahidrospiro[chromeno-2,2'-indolo] dariniai.
2. 2-metilen-1,3,3-dimetil-2,3-dihidro-1*H*-indolams reaguojant su 2-chlormetil-4-(4'-nitrofenilazo)fenoliu ar 2-chlormetil-4-(2'-chloro-4'-nitrofenilazo)fenoliu, susidaro 1',3,3',4-tetrahidro-6-((4-nitrofenil)diazenil)spiro[chromeno-2,2'-indolo] dariniai.
3. 1',3,3',4-tetrahidrospiro[chromeno-2,2'-indolo] darinių tirpalus (0,1 mM) acetonitrile sužadinus nanosekundinio lazerio spinduliuote įvyksta C–O ryšio trūkimas pirano žiede ir susidaro trumpai gyvuojantys spalvoti chromoforai, identifikuoti kaip *p*-nitrofenoliatai. Junginiai į savo pagrindinę būseną grįžta termiškai.
4. 1',3,3',4-tetrahidrospiro[chromeno-2,2'-indolo] dariniai yra nauja cianido jonų chemosensorių klasė. Šie chemosensoriai acetonitrilo/fosfatinio buferio tirpale, veikiami cianido jonais, kovalentiškai juos prisijungia ir aiškiai pakeičia spalvą. Procesas yra greitas, pasižymi dideliu jautrumu bei selektyvumu.

REZULTATAI IR JŲ APTARIMAS

1. 3*H*-indolo darinių sintezė ir *N*-alkilinimas

Indolizacijos reakcija buvo vykdoma kaitinant ketoną 3-metil-2-butanoną bei arilhidraziną su atitinkama rūgštimi ir daugeliu atvejų gautąjį indolą paverčiant hidrochloridu pagal standartines, gerai žinomas procedūras.

Indolio druskos $2 \cdot X^-$ ($X = I, Br, ClO_4$) buvo susintetintos naudojant įprastas atitinkamų 2,3,3-trimetil-3*H*-indolo darinių reakcijas su alkiljodidais ir bromidais, kai kuriais atvejais vėliau pakeičiant gautos druskos anijoną į perchloratą, kaip parodyta 1.1 *schema*je.



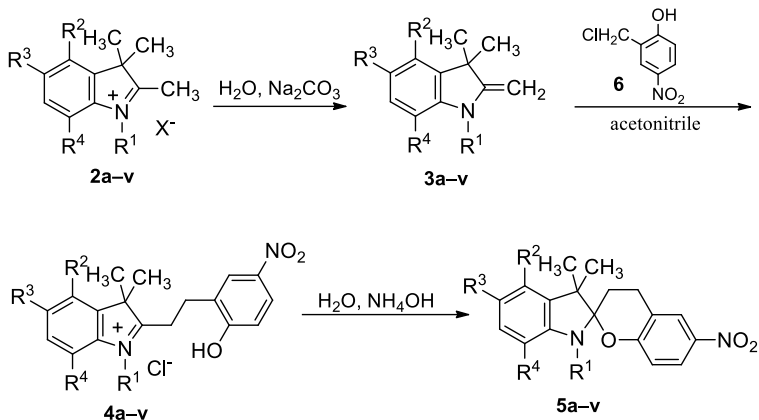
1.1 *schema*

2. 1',3',3'-trimetil-6-nitro-1',3,3',4-tetrahidrospiro[chromeno-2,2'-indolų] sintezė

1',3,3',4-tetrahidrospiro[chromeno-2,2'-indolų] **5a-v** sintezė pavaizduota 2.1 *schema*je. Atitinkami 2-metiliden-2,3-dihidro-1*H*-indolai **3a-v** buvo gauti iš druskų **2a-v** šias veikiant sočiuoju natrio karbonato tirpalu ir tolimesnėje reakcijoje buvo naudojami negryninti.

Yra žinoma, kad 2-metilen-1-alkil-3,3-dimetil-2,3-dihidro-1*H*-indolo (Fišerio bazės) **3** metilinimas vyksta į β -anglies atomo padėtį ir gaunami 2-etiliden-šoninės grandies produktai. [1]

Šiame darbe Fišerio bazių **3** reakcijos su 2-chlormetil-4-nitrofenoliu buvo vykdomos acetonitrile kambario temperatūroje arba tirpiklio virimo temperatūroje.

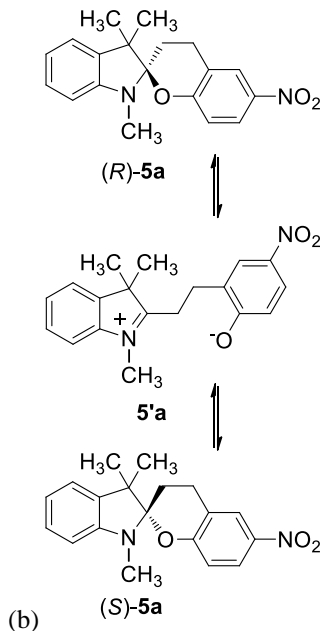
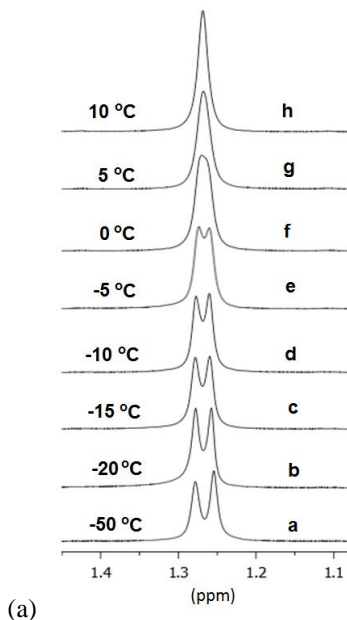


- 5a:** $R^1 = \text{CH}_3$; $R^2, R^3, R^4 = \text{H}$; (74 %);
5b: $R^1 = \text{C}_2\text{H}_5$; $R^2, R^3, R^4 = \text{H}$; (30 %);
5c: $R^1 = -\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$; $R^2, R^3, R^4 = \text{H}$; (28 %);
5d: $R^1 = -\text{CH}_2-\text{Ph}$; $R^2, R^3, R^4 = \text{H}$; (29 %);
5e: $R^1 = \text{CH}_3$, $R^2, R^3 = \text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}$, $R^4 = \text{H}$; (67 %);
5f: $R^1 = \text{C}_2\text{H}_5$, $R^2, R^3 = \text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}$, $R^4 = \text{H}$; (56 %);
5g: $R^1 = \text{C}_3\text{H}_7$, $R^2, R^3 = \text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}$, $R^4 = \text{H}$; (44 %);
5h: $R^1 = -\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$, $R^2, R^3 = \text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}$, $R^4 = \text{H}$; (26 %);
5i: $R^1 = -\text{CH}_2-\text{Ph}$, $R^2, R^3 = \text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}$, $R^4 = \text{H}$; (36 %);
5j: $R^1, R^3 = \text{CH}_3$; $R^2, R^4 = \text{H}$; (80 %);
5k: $R^1 = \text{C}_2\text{H}_5$; $R^3 = \text{CH}_3$, $R^2, R^4 = \text{H}$; (85 %);
5l: $R^1 = -\text{CH}_2-\text{Ph}$; $R^3 = \text{CH}_3$; $R^2, R^4 = \text{H}$; (20 %);
5m: $R^1 = \text{CH}_3$, $R^3 = \text{Br}$, $R^2, R^4 = \text{H}$; (87 %);
5n: $R^1 = \text{C}_2\text{H}_5$; $R^3 = \text{Br}$, $R^2, R^4 = \text{H}$; (67 %);
5o: $R^1 = -\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$; $R^3 = \text{Br}$; $R^2, R^4 = \text{H}$; (26 %);
5p: $R^1 = -\text{CH}_2-\text{Ph}$; $R^3 = \text{Br}$, $R^2, R^4 = \text{H}$; (33 %);
5q: $R^1 = \text{CH}_3$, $R^3 = \text{OCH}_3$, $R^2, R^4 = \text{H}$; (21 %);
5r: $R^1 = -\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$; $R^3 = \text{OCH}_3$; $R^2, R^4 = \text{H}$; (34 %);
5s: $R^1 = \text{CH}_3$, $R^3 = \text{NO}_2$, $R^2, R^4 = \text{H}$; (40 %);
5t: $R^1 = \text{C}_2\text{H}_5$; $R^3 = \text{NO}_2$, $R^2, R^4 = \text{H}$; (52 %);
5u: $R^1 = \text{CH}_3$; $R^2, R^3 = \text{H}$, $R^4 = \text{CH}_3$; (51 %);
5v: $R^1 = \text{C}_2\text{H}_5$; $R^2, R^3 = \text{H}$, $R^4 = \text{CH}_3$; (25 %).

2.1 schema

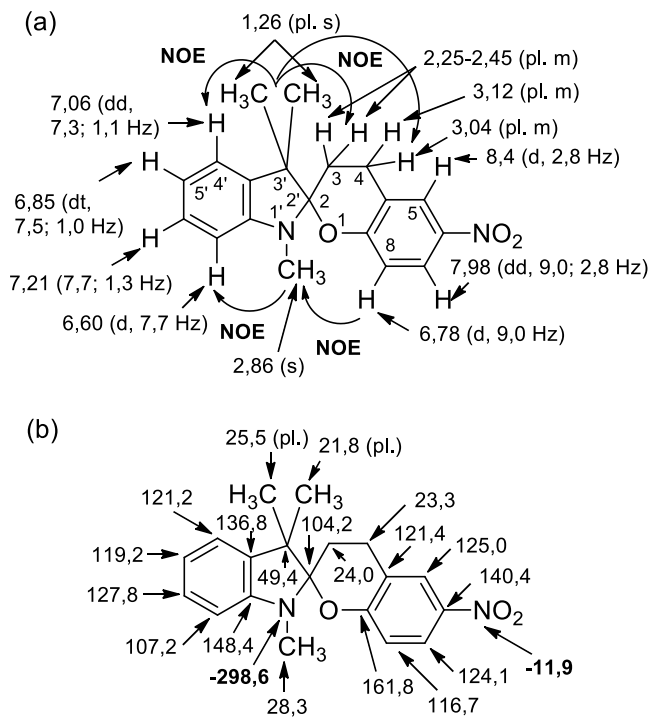
3a,b,e,j,k,m,u junginių sintezės atvejais iškart po alkilavimo 2-chlormetil-4-nitrofenoliu buvo gauti chloridų **4** kristalai. Visais kitais atvejais chloridai iš tirpalo išskirti nebuvo, o gautas mišinys iš karto buvo panaudotas spirociklizacijos reakcijoje.

Gauto chlorido **4a** struktūra buvo patvirtinta ^1H ir ^{13}C BMR spektrais. ^1H BMR spektre ($\text{DMSO}-d_6$) buvo stebimas šešių protonų singletas ties 1,61 milijonų dalių, priklausantis dviems geminalinėms $3',3'\text{-CH}_3$ grupėms, ir multipletas ties 2,96–3,42 milijonų dalių (CH_2CH_2 protonų signalai). ^{13}C BMR spektre esantis signalas ties 195,7 milijonų dalių patvirtino $\text{N}^+=\text{C}$ anglį, būdingą 3H-indolo druskoms. Chloridą **4a** paveikus vandeniniu amoniako tirpalu įvyko intramolekulinis nukleofilinis fenolinio deguonies atomo prijungimas prie $\alpha\text{-C}$ atomo indolo žiede ir susidarė $1',3,3',4\text{-tetrahidrospiro}[\text{chromeno-2,2}'\text{-indolas}]$ **5a**, turintis asimetrinį spiro C-2' anglies atomą. Šio junginio IR spektre stebima juosta ties 1509 (NO_2 asimetriniai svyravimai) cm^{-1} , o OH grupei būdingi svyravimai 3400–3100 cm^{-1} srityje užfiksuoti nebuvo. Šio junginio ^1H BMR spektre (iš CDCl_3) stebimas išplatėjęs šešiams ($3',3'\text{-CH}_3$) protonams priklausantis singletas ties 1,26 milijonų dalių, o CH_2CH_2 grupių signalai matomi kaip išplatėję multipletai 2,25–3,20 milijonų dalių intervale. ^{13}C NMR spektre prie 3' anglies atomo esančių CH_3 grupių anglys rezonavo atskirais aiškiai išplatėjusiais signalais ties 21,8 ir 25,5 milijonų dalių. Visi kiti junginio **5a** anglies atomų signalai išliko smailūs, įskaitant sp^3 -hibridizuotam C-2' anglies atomui priklausantį signalą ties 104,2 milijonų dalių. Šis signalas yra būdingas NCO fragmentui, kur anglis yra sp^3 hibridizacijos, ir įrodo kovalentinio C–O ryšio susidarymą. Šiuo atveju pastebėtasis diastereotopinių metilgrupių signalų išplatėjimas ir susiliejinimas gali būti paaiškinamas chiralinio centro C-2' inversija vykstant junginio **5a** (*R*)- ir (*S*)-enantiomerų interkonversijai (*2.I, b pav.*). Panašus reiškinys buvo pastebėtas indolino spiropiranuose [2] ir indolo benzoksazinuose. Kambario temperatūroje tokia interkonversija BMR laiko skalėje yra sąlygiškai greita, todėl siekiant sulėtinti šį procesą buvo nuspręsta BMR spektrą užrašyti žemesnėse temperatūrose. Junginio **5a** ^1H BMR spektrą užrašius $-50\text{ }^\circ\text{C}$ temperatūroje, minėtosios metilgrupės rezonavo dviem atskirais singletais (dažnių skirtumas 9,6 Hz), kadangi sulėtėjo interkonversija tarp enantiomerų (*2.I, a pav.*). Signalų susiliejinimas stebimas esant $0\text{ }^\circ\text{C}$ temperatūrai. Interkonversijos greičio konstanta *k* konfiguracijos inversijai buvo apskaičiuota naudojant Gutowsky–Holm lygtį ir yra lygi 21 s^{-1} .



2.1 pav. (a) Dalinis junginio **5a** ^1H BMR spektras (400 MHz, CDCl_3) įvairiose temperatūrose; (b) *(R)*-**5a** ir *(S)*-**5a** enantiomerų interkonversija per atvirąją **5'a** formą.

Visi junginio **5a** cheminiai poslinkiai nustatyti ^1H , ^{13}C ir ^{15}N BMR spektrais pavaizduoti 2.2 *pav.* Duomenys gauti naudojant standartinių BMR metodų derinį. Šiuos eksperimentus atliko prof. dr. Wolfgang Holzer (Vienos universitetas).

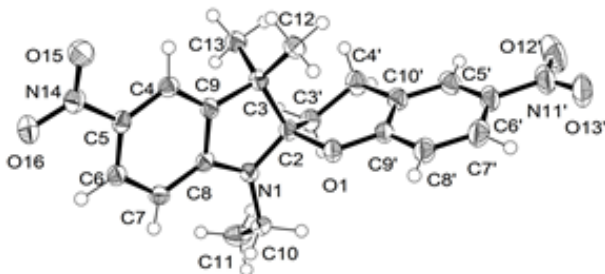


2.2 pav. (a) Junginio **5a** ^1H BMR (500 MHz, CDCl_3) cheminiai poslinkiai (milijonosiomis dalimis, etalonas TMS) ir atitinkamos NOE koreliacijos; (b) Junginio **5a** ^{13}C ir ^{15}N BMR (pajuodintai) cheminiai poslinkiai (milijonosiomis dalimis, etalonas TMS (^{13}C) ir CH_3NO_2 (^{15}N)).

Junginių **5b–g,j,k,n,p,q,s,u–z** ^1H BMR spektruose (CDCl_3) taip pat matyti išplatėję šešiams ($3',3'$ - CH_3) protonams priklausantys singletai. Įdomu tai, kad $5',6$ -dinitro- $1',3,3',4$ -tetrahidrospiro[chromeno- $2,2'$ -indolo] **5t** ^1H BMR spektre $3',3'$ - CH_3 grupių protonai rezonavo atskirais singletais ties 1,28 ir 1,29 milijonosiomis dalimis, o visų trijų CH_2 grupių protonų signalai stebimi kaip aiškūs 2,24–3,52 milijonųjų dalių srityje. Galima daryti išvadą, kad elektronų akceptorinės nitrogrupės buvimas $5'$ indolo žiedo padėtyje stabilizuoja chiralinę spirocikinę sistemą ir sulėtina atitinkamų enantiomerų interkonversiją. Kita vertus, junginių **5h,i,l,m,o,r,t** ^1H BMR spektruose $3',3'$ - CH_3 grupių protonai taip pat rezonavo atskirais singletais (nors **5l** ir **5r** turi elektronodonorinius metil- ir metoksi- pakaitus $5'$ indolo žiedo pozicijoje). Tai rodo, kad interkonversijos procesui įtakos turi ir pakaitai prie indolo žiedo azoto atomo, ir kiti veiksniai.

Junginio **5t** struktūra buvo tirta naudojant monokristalo rentgeno spindulių difrakcijos (XRD) analizę (2.3, *a pav.*). XRD eksperimentus čia ir toliau šiame

darbe atliko Dr. S. V. Belyakov (Latvijos Organinės sintezės institutas). Junginys sudarytas iš indolo ir benzopirano žiedų, sujungtų per spiroatomą C(2). Žiedai yra viena kitai beveik statmenose plokštumose. C(3') atomas yra už benzopirano plokštumos ribų. Valentinių kampų suma aplink indolo azoto atomą yra 357,5°, o tai rodo sp²hibridizaciją.



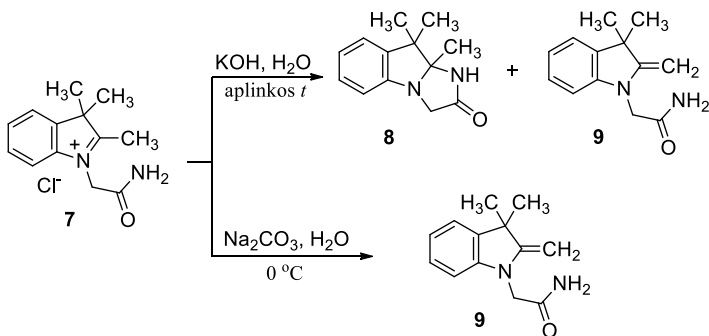
2.3 pav. a) 5t junginio (*R*)-enantiomero ORTEP programos piešinys.

3. 3',3'-dimetil-1'-(2-hidroksietil)-6-nitro-1',3,3',4-tetrahidrospiro[chromeno-2,2'-indolų] sintezė

Siekiant išplėsti tetrahidrospiro[chromeno-2,2'-indolų] panaudojimo sritį, buvo nutarta susintetinti šiuos junginius su hidroksietilpakaitu prie indolo žiedo azoto atomo. Iš literatūros duomenų yra žinoma, kad esterifikacijos, transesterifikacijos ir toliau vykdomos polimerizacijos reakcijos su hidroksietilgrupę turinčiais junginiais suteikia galimybę gauti fotochromines polimerines plėveles ir nanodaleles fluorescenciniam vaizdinimui. *N*-hidroksietilgrupė taip pat reikšminga kuriant metalų jonus surišti gebančius sensorius indolo darinų pagrindu.

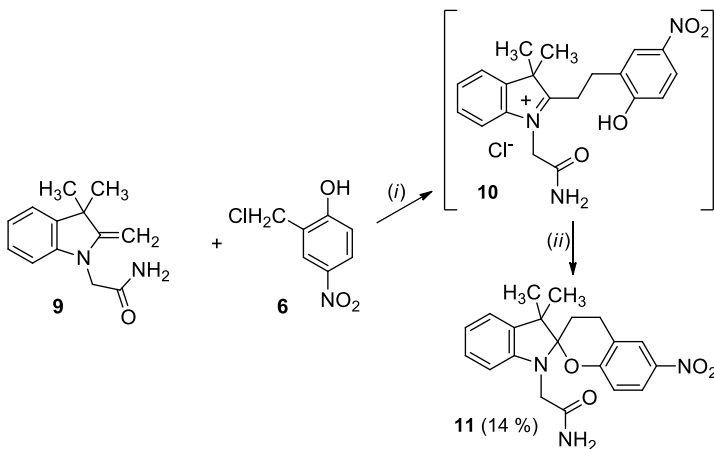
Šiuo tikslu druskos **2w–z** buvo veikiamos sočiuoju vandeniniu natrio karbonato tirpalu tikintis gauti 2-metiliden-2,3-dihidro-1*H*-indolus, kaip ir **2a–v** atvejais. Visgi junginį **2w** paveikus Na₂CO₃ tirpalu ir išsekstahavus dietilo eteriu, gauto junginio ¹H BMR spektras parodė tris CH₃ grupių singletus (ties 1,17, 1,37 ir 1,43 milijonosiomis dalimis), o ¹³C BMR – sp³-hibridizuotai angliai būdingą signalą ties 108,8 milijonosiomis dalimis. Kaip minėta anksčiau, toks signalas būdingas C–O ryšio anglies atomui. Šie duomenys rodo, kad buvo gautas ciklinis 9,9,9a-trimetil-2,3,9,9a-tetrahidrooksazolo[3,2-*a*]indolas **3'w**.

Nepaisant to, junginių **3w–z** reakcijos su 2-chlormetil-4-nitrofenoliu (**6**) metu susidarė norimi junginiai **4w–z**, kurie vėliau buvo ciklizuoti. Iš to galima spręsti, kad cikliniai junginiai **3'w–z** tirpale yra pusiausvyroje su enamino formomis **3w–z**, kaip parodyta 3.1 *schemoje*, nors enamino kiekis per mažas, kad būtų galima jį aptikti BMR metodais.



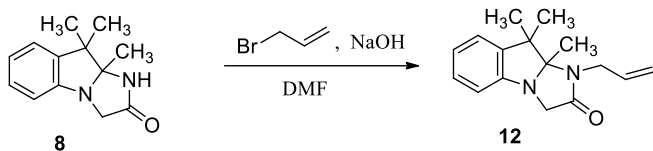
4.1 schema

Enaminą **9** paveikus 2-chlormetil-4-nitrofenoliu acetonitrile jau po kelių minučių susidarė kristalai, tačiau jų ^1H ir ^{13}C BMR spektrai parodė, kad tai yra pradinė druska **7**. Buvo padaryta prielaida, kad reakcijos metu susidarantis HCl su likusiomis enamino molekulėmis sureaguoja greičiau nei šios su 2-chlormetil-4-nitrofenoliu. Siekiant perstumti reakciją į tikslinio produkto susidarymo pusę, druskos rūgščiai eliminuoti buvo panaudotas natrio karbonatas, o neutralizacijos metu susidaranti vandeniui surišti – bevandenis natrio sulfatas (4.2 schema).



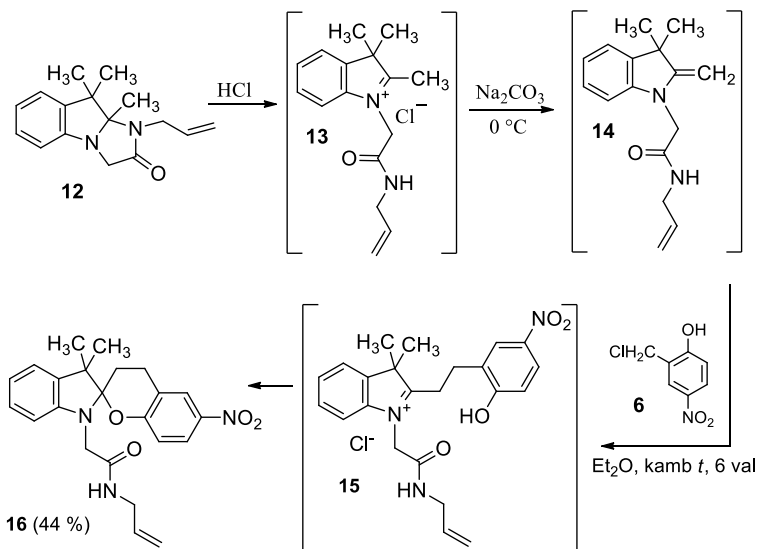
4.2 schema. Reagentai ir sąlygos: (i) Na_2CO_3 , Na_2SO_4 , acetonitrilas, kambario temperatūra, 12 h; (ii) H_2O .

Literatūros šaltinis [4] mini, kad 1,2,3,9a-tetrahidroimidazo[1,2-*a*]indol-2(9*H*)-onas gali būti alkilinamas alilbromidu (4.3 schema).



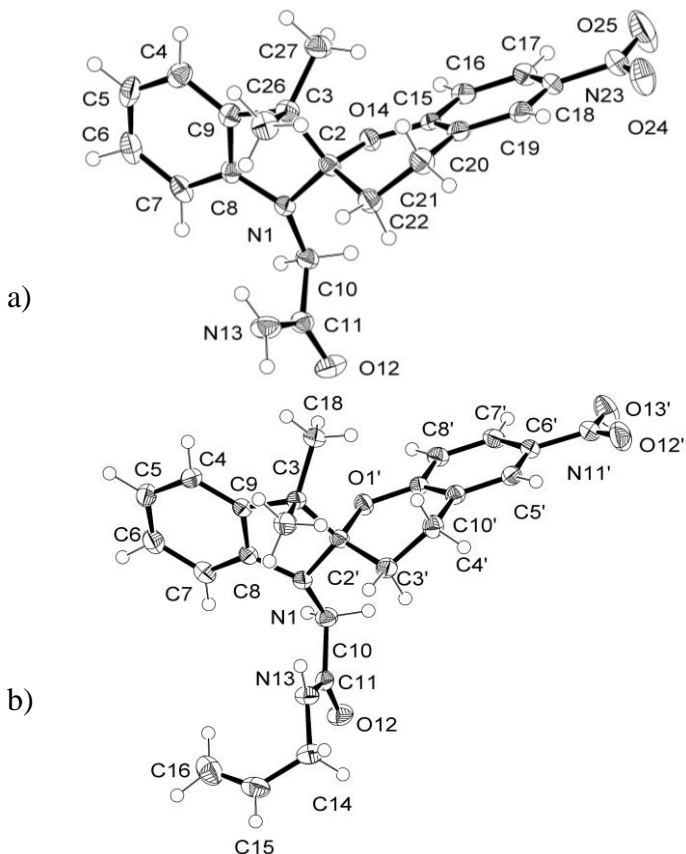
4.3 schema

Kai produktas **12** buvo paveiktas druskos rūgšties tirpalu, o po to natrio karbonatu esant 0 °C, gautą tarpinį enaminą pavyko alkilinti 2-chlormetil-4-nitrofenoliu ir buvo gautas produktas **16** (4.4 schema).



4.4 schema

Junginių **11** ir **16** struktūros buvo iširtos naudojant jų monokristalų XRD analizę (4.1 pav.).



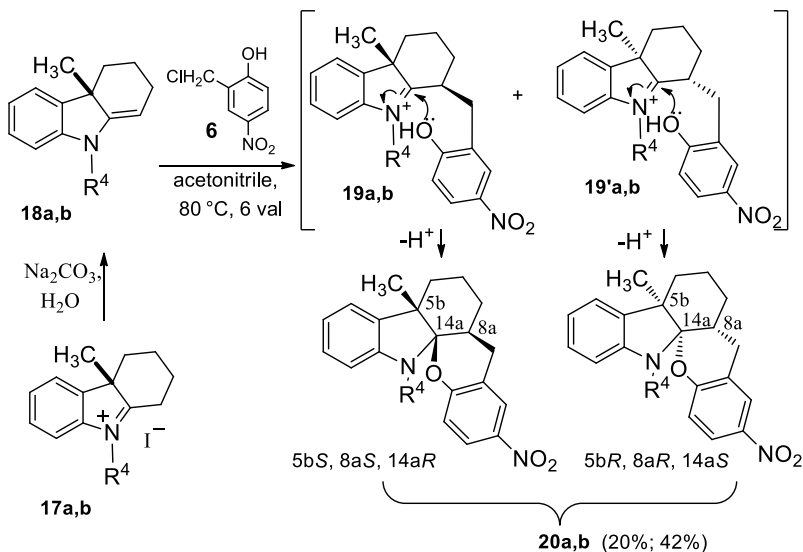
4.1 pav. Junginių **11** (a) ir **16** (b) (S)-enantiomerų ORTEP vaizdai

Molekulėse **11** ir **16** asimetrinis vienetas susideda iš indolino spirochromano molekulės, kuri sudaryta iš indolo ir chromano žiedų, sujungtų per spiroatomą C(2). Indolo fragmentas šioje molekulėje yra plokščias, ir tik spiroatomas C(2) yra nukrypęs nuo plokštumos link pirano žiedo deguonies atomo. Chromano žiedo karkasiniai atomai yra išsidėstę vienoje plokštumoje, išskyrus C(22) ir atitinkamai C(3'), kurie yra palinkę link karboksamidinių grupių. Indolo ir chromano žiedų plokštumos tarpusavyje išsidėsčiusios statmenai. Indolo azoto atomo N(1) valentinių kampų sumos **11** ir **16** struktūrose yra atitinkamai $352,53^\circ$ ir $347,42^\circ$. Tai rodo, kad dominuojanti azoto atomo (N1) išorinio sluoksnio elektronų hibridizacija yra sp^2 (atitinkamai 76 % ir 60 %). Tai patvirtina ir C(8)–N(1) ryšio ilgiai, kurie atitinkamai yra 1,394 Å ir 1,405 Å, ir yra būdingi *N,N*-dipakeisto anilino dariniams. Metilenkarboksamido fragmentai abiejose

molekulėse yra nukreipti į priešingą pusę indolo plokštumos atžvilgiu negu chromano žiedas. (4.1 pav.).

5. (5bR*, 8aR*, 14aS*)-5b-metil-11-nitro-5b,6,7,8,8a,9-heksahidro-8H-indolo[2,3-c]ksantenu sintezė

Erdviškai suvaržyti karbazolo enamainai **18** buvo gauti iš jodidų **17**, [5] naudojant tas pačias procedūras kaip **3a–v** atvejais. Įvykus β-C alkilimui 2-chlormetil-4-nitrofenoliu acetonitrile susidarė enantiomerai **19a,b** ir **19'a,b**, kurie ciklizavosi į junginius **20a,b** (5.1 schema).



5.1 schema

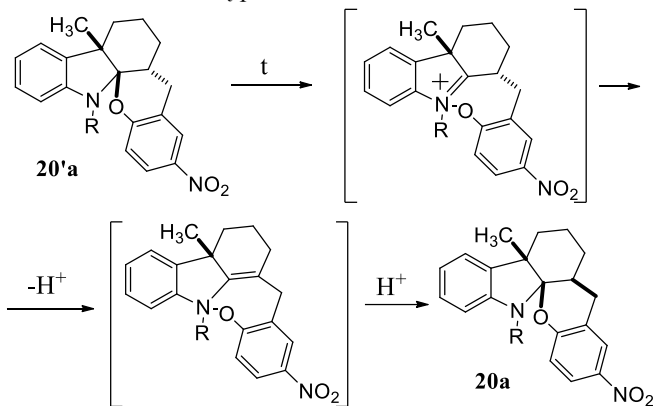
Junginių **20a** ir **20b** ¹³C BMR spektruose stebimi 14a-C atomo signalai atitinkamai ties 105,8 ir 106,6 milijonosiomis dalimis, panašiai kaip jau aprašytu spiro[chromeno-2,2'-indolū] **5** atveju.

Nors junginys **20a**, kuris turi 3 asimetrinius anglies atomus, teoriškai gali būti 8 stereostuktūrų, bet šiuo atveju XRD analizė parodė, kad gauta tik viena enantiomerų pora. Tai galima būtų paaiškinti erdvine 5b-metil- grupės įtaka. Buvo suskaičiuota¹ (Turbomole 7.0), kad išskirtų diastereomerų (5bS*,8aS*, 14aR*)-**20a** energija yra žemiausia, lyginant su kitų galimų diastereomerų energijomis.

Skaičiavimai taip pat parodė, kad yra dar viena panašios energijos enantiomerų pora (2 lentelė, atitinkamai 2 ir 1 eilutės). Tikėtina, kad viena

¹ Už šiuos skaičiavimus dėkoju Artiomui Magomedovui.

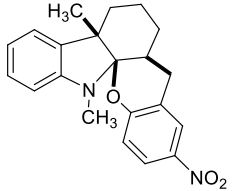
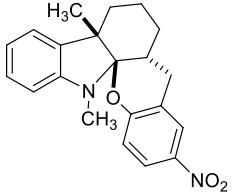
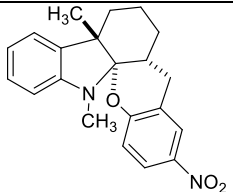
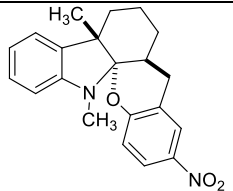
enantiomerų pora gali virsti kita vykstant protono pernašai chromatografinio gryninimo ar perkristalinimo metu, kaip parodyta 5.2 *schema*je, todėl galiausiai buvo gauta tik viena enantiomerų pora.



5.2 schema. Junginio **20a** protono pernašos reakcija

Galimų diastereomerų struktūros ir apskaičiuotos energijos (žemiausia energija prilyginama nuliui) parodytos 2 *lentelėje*.

2 lentelė. Visų galimų junginio **20a** stereoizomerų struktūros ir energijos (Turbomole 7.0, def2-SVP, B3-LYP, žemiausia energija prilyginama nuliui)

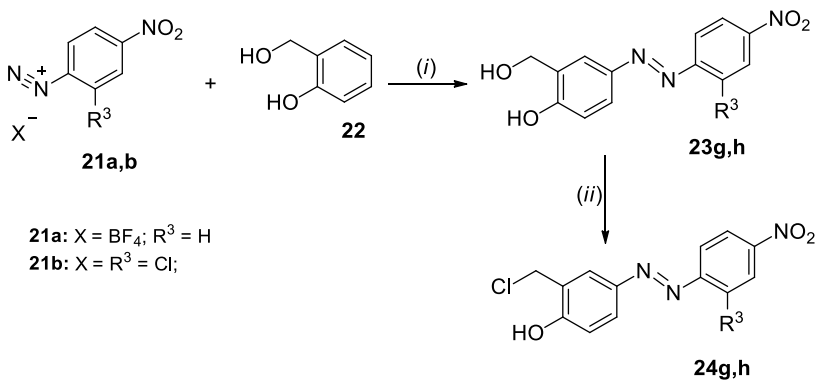
Nr.	Teoriškai galimi junginio 20a stereoizomerai	kcal/mol
1		0
2		+1,19
3		+10,977
4		+36,481

6. Fenilazo- fragmentą turinčių 1',3,3',4-tetrahidrospiro[chromeno-2,2'-indolo] darinių sintezė

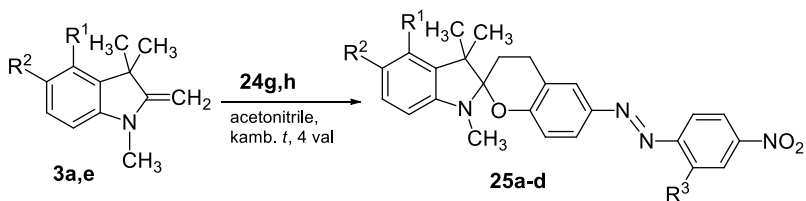
Azodažikliai pasižymi didele spektrine įvairove, taip pat yra pigūs dėl nesudėtingo ir ekonomiško paruošimo. Jie aprėpia visą spektrą spalvų ir atspalvių, todėl dažnai tarnauja kaip vieni iš chromoforų daugiafunkcėje organinėje sintezėje.

Junginių **25a–d** sintezė, pavaizduota 6.2 *schemeje*, buvo vykdoma indolo enaminą **3** veikiant alkilimo agentais 2-chlormetil-4-(4'-nitrofenilazo)fenoliu (**24g**) [6] arba 2-chlormetil-4-(2'-chlor-4'-nitrofenilazo)fenoliu (**24h**) (junginiai

23g,h gauti naudojant standartines diazotavimo ir azoderinimo reakcijas, kaip parodyta 6.1 *schema*je.



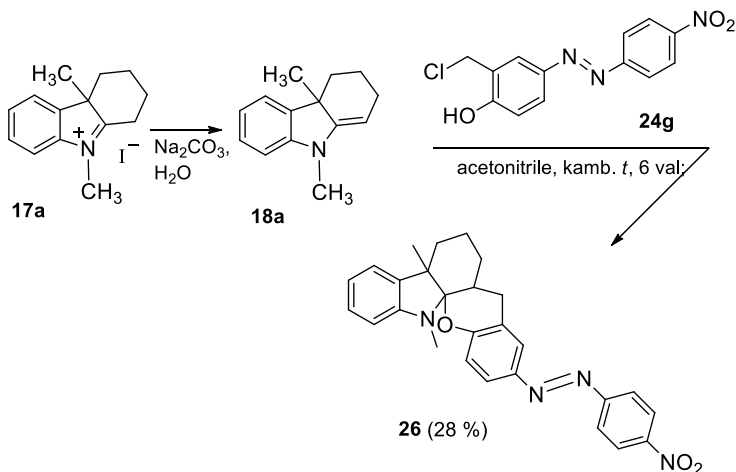
6.1. schema Reagentai ir sąlygos: (i) NaOH, H₂O; (ii) HCl (35 % tirpalas), EtOAc, 70 °C, 4 h



25a: R¹ = R² = R³ = H; (47 %)
25b: R¹ = R² = H; R³ = Cl; (61 %)
25c: R¹, R² = CH=CH-CH=CH; R³ = H; (42 %)
25d: R¹, R² = CH=CH-CH=CH; R³ = Cl; (69 %)

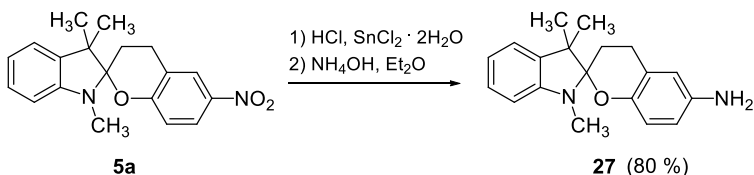
6.2 schema

Karbazolo enaminą **18a** paveikus alkilinimo agentu **24g**, buvo gautas junginys **26** (6.3 *schema*).



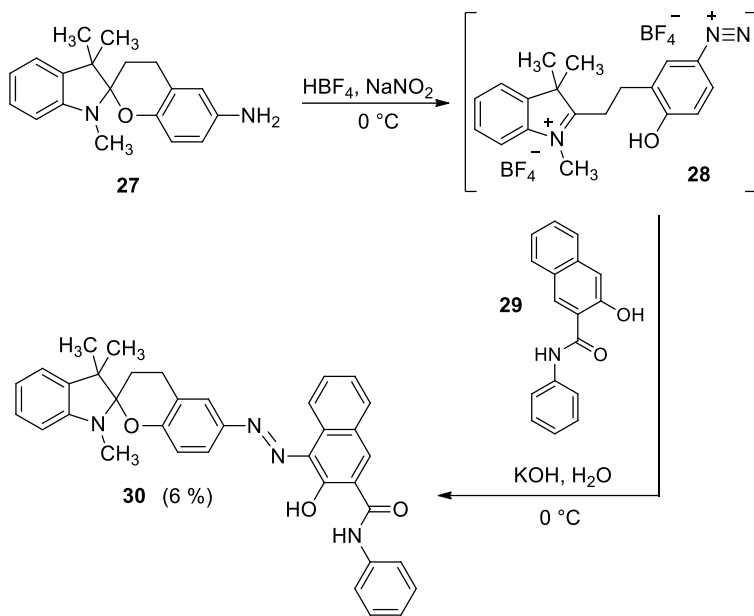
6.3 Schema. Reagentai ir sąlygos: (i) Na_2CO_3 , H_2O ; (ii) acetonitrile, rt, 6 h

Kitas būdas gauti junginius, turinčius fenildiazo- grupę, – nitrogrupės redukcija, diazotinimas ir azoderinimas. Junginio **5a** redukcija buvo vykdoma koncentruotoje druskos rūgštyje, naudojant alavo (II) chloridą. Mišinį sunutralinus vandeniniu amoniako tirpalu ir išekstrahavus dietilo eteriu gautas redukuotas produktas **27** (6.4 schema).



6.4 schema

Azotolis A (**29**) buvo pasirinktas kaip azo- sudaromoji, kad būtų gautas junginys, turintis dar ilgesnę chromoforinę grandinę lyginant su **25a–d**. Reakcija buvo vykdoma, kaip parodyta 6.5 *schemeje*, nors ir su nedidele 6 % išeiga, pavyko gauti planuotą junginį **30**. Nedidelė išeiga gali būti susijusi su neteisingai parinktu azoderinimo reakcijos pH.



6.5 schema

Siekiant išsiaiškinti erdvinę junginio **30** struktūrą buvo atlikti statistiniai termodinaminiai skaičiavimai („Spartan 08“ programa, AM1, B3LYP/6-31G). Skaičiavimai patvirtino spėjimą, kad junginys yra *E* konfigūracijos, kaip ir parodyta *6.5* *schema*je, kadangi jo energija mažesnė nei *Z* izomero (-312,28 kJ/mol *E* izomero, -68,39 kJ/mol *Z* izomero).

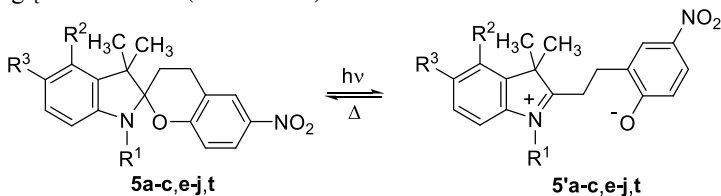
7. 1',4',5',7'-pakeistų-3',3'-dimetil-6-nitro-1',3,3',4'-tetrahidrospiro[chromeno-2,2'-indolų] fotochromizmas

Šiame darbe buvo tiriamos 1',3,3',4-tetrahidrospiro[chromeno-2,2'-indolų] fotochrominės savybės. Šie junginiai ypatingi tuo, kad pirano žiede turi viengubąjį C₃–C₄ ryšį. Toks ryšys eliminuoja trūkumus susijusius sąlygiškai lėtu *cis*–*trans* ir *trans*–*cis* izomerizacijos procesu apie C₃=C₄ dvigubąjį ryšį žiedo atsidarymo–užsidarymo procese, kuris vyksta 1',3'-dihidrospiro[chromeno-2,2'-indoluose], todėl grįžtamosios transformacijos labai pagreitėja.

Norint įvertinti įvairių pakaitų indolo žiede įtaką, fotochromizmo tyrimams buvo pasirinkti 1',3,3',4-tetrahidrospiro[chromeno-2,2'-indolai] **5a–c,e–j,t**. Junginių **5a–c,j,t** fotochromizmo matavimai ir skaičiavimai buvo atlikti Vilniaus universiteto Lazerinių tyrimų centre. Juos atliko doc. dr. Mikas Vengris ir Kirpas Redeckas, o junginiams **5e–i** fotochromizmo matavimus ir skaičiavimus atlikau Kauno technologijos universitete, Organinės chemijos katedroje.

Spektroskopiniai matavimai visiems **5a–c,e–j,t** junginiams buvo atliekami acetonitrile, apytiksliai 0,1 mM koncentracijos tirpaluose. Visų minėtų junginių atveju nuostoviosios būsenos sugerties spektruose matyti sugertis tik ultravioletinėje spektro dalyje. Lyginant su kitais, tik junginiui **5t** pastebėtas gana aiškus poslinkis link didesnių bangos ilgių (*3 ir 4 lentelės*).

Žybsnio fotolizės eksperimentai buvo atlikti ir trumpalaikės sugerties duomenys nanosekundinėje–mikrosekundinėje laiko skalėje užrašyti naudojant žybsnio fotolizės spektrometrą (pagrįstą Nd:YAG lazeriu, žybsnio bangos ilgis 355 nm, trukmė – 3–6 ns). Junginius **5a–c,e–j,t** (0,1 mM tirpalai acetonitrile) sužadinus nanosekundinio lazerio impulsais vyksta C–O ryšio trūkimas 3,4-dihidro-2*H*-pirano žiede, susiformuoja trumpai gyvuojantys spalvotieji junginiai **5'a–c,e–j,t**, turintys *p*-nitrofenoliato chromoforą. Į pagrindinę būseną šie junginiai grįžta termiškai (*8.1 schema*).

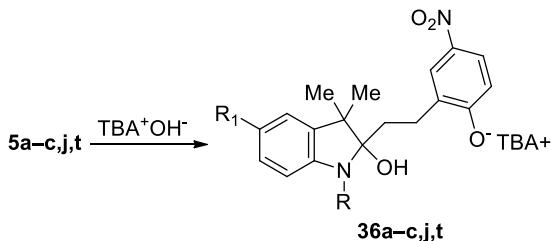


8.1 schema 6-nitro-1',3,3',4-tetrahidrospiro[chromeno-2,2'-indolų] fotochromizmas

Visi junginiai, su kuriais buvo atlikti bandymai, pasižymėjo fotochrominėmis savybėmis. Kaip parodyta *8.1 pav.*, fotoindukuoto junginio **5a** UV–RŠ spektre, užrašytame 5 ns po sužadavimo, stebima sugertis su smailu maksimumu ties 450 nm, galimai atsiradusi dėl sužadavimo metu susiformavusio *p*-nitrofenoliato chromoforui **5'a**. Junginių **5b,c,j** fotoindukuotosios sugerties spektrai labai panašūs, rodantys atitinkamų chromoforų **5'b,c,j** susidarymą (*3 lentelė*).

Bandinio **5t** (turinčiame nitro- grupę 5'-C indolo žiedo padėtyje) indukuotosios sugerties spektre, priešingai, dominuoja plati sugerties juosta per visą mėlyną, žalią, geltoną regimojo spektro dalį, ji su nedideliu intensyvumu tęsiasi iki 800 nm. Galima išskirti ties 420 nm esantį smailą maksimumą, susijusį su *p*-nitrofenoliato chromoforu **5't**, bet šio piko amplitudė tik 20 % didesnė nei likusi plati sugerties juosta.

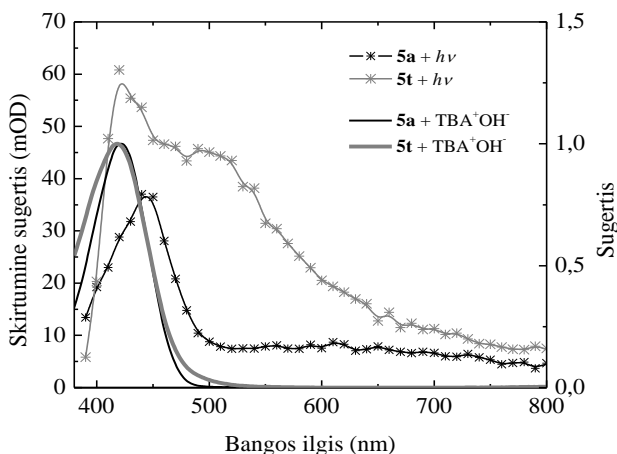
Svarbu tai, kad fotoindukuotųjų junginių **5'a** ir **5't** spektrai aiškiai skiriasi nuo spektrų tų pačių junginių, pamatuotų paveikus juos tetrabutilamonio hidroksidu (TBA⁺OH⁻). Galima daryti išvadą, kad žiedą atidarant stipria baze gaunama kitokia molekulinė ir konformacinė forma – 2-hidroksiindolino dariniai **36a–c,j,t** (*8.2 schema*).



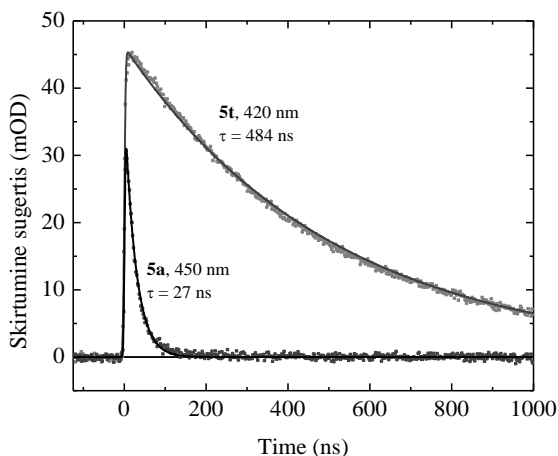
8.2 schema. Stiprios bazės indukuotas junginių **5a-c,j,t** žiedo atidarymas

Skirtuminės sugerties priklausomybės nuo laiko tyrimas atskleidė, kad sužadintieji junginiai **5'a-c,j** į savo pagrindinę būseną termiškai grįžta per kelias dešimtis nanosenundžių (8.2 pav., 3 lentelė). Junginio **5t** atveju žiedo užsidarymas vyko kur kas lėčiau (484 ns), galimai dėl to, kad stiprios elektronoakceptorinės grupės buvimas indolo žiede stabilizuoja indukuotąją **5't** formą ir sulėtina the 3,4-dihidro-2*H*-pirano žiedo užsidarymą.

Junginių **5a-c,j,t** kvantinės išeigos (Φ) buvo apskaičiuotos taikant F. Raymo aprašytą metodą, [7] kaip etaloną naudojant benzofenono tirpalą acetonitrile. Apskaičiuotos kvantinių išeigų Φ reikšmės yra nuo 5,5 % (**5a**) iki 9,2 % (**5t**) (3 lentelė).



8.1 pav. Junginių **5a** ir **5t** fotoindukuotosios sugerties spektras 5 ns po sužadavimo ir TBA⁺OH⁻ paveiktų **5a** bei **5t** spektras



8.2 pav. Junginių **5'a** ir **5't** skirtuminės sugerties spektras laiko atžvilgiu

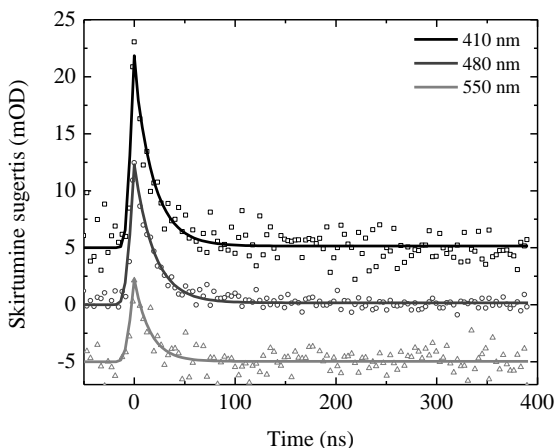
Renkant žybsnio fotolizės eksperimentų duomenis buvo įvertintas ir junginių fotostabilumas. Geriausius rezultatus parodė junginys **5a**, jo tirpalo sugerties spektras (ir nuostoviosios būsenos, ir sužadintasis) lieka praktiškai nepakitęs net po 4000 lazerio impulsų (3,5 mJ energijos).

Tomis pačiomis sąlygomis buvo patikrintos ir benz[e]indolo darinių **5e-i** fotochrominės savybės. Tarpusavyje šių junginių savybės panašios, todėl grafiniai duomenys pateikiami tik junginiui **5e**. Kitų junginių pagrindinės fotochrominės savybės pateikiamos 4 lentelėje.

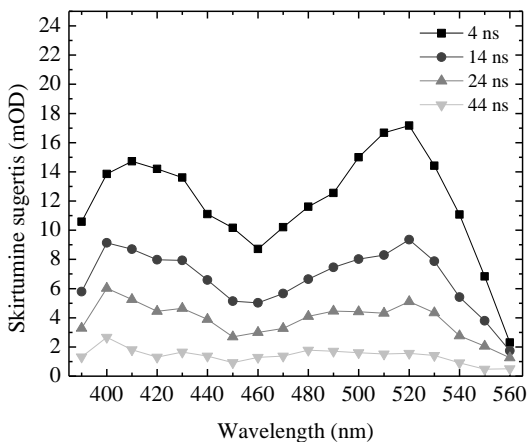
Skirtuminės sugerties priklausomybės nuo laiko tyrimas parodė, kad sužadintasis junginys **5'e** į savo pagrindinę būseną termiškai grįžta per 17 nanosekundžių (8.3 pav.).

Kaip parodyta 8.4 pav., fotoindukuotojo junginio **5e** spektre, užrašytame 5 ns po sužadinimo, matomos dvi sugerties juostos su maksimumais ties 410 nm, ir 520 nm, galimai atsiradusios dėl sužadinimo metu susiformavusio *p*-nitrofenoliato chromoforo **5'e** ir elektroninių sistemos pokyčių benz[e]indolo fragmente (8.4 pav.).

Apskaičiuotosios kvantinių išeių Φ reikšmės junginiams **5e-i** yra nuo 2,8 % (**5g**) iki 4,2 % (**5i**) (4 lentelė).



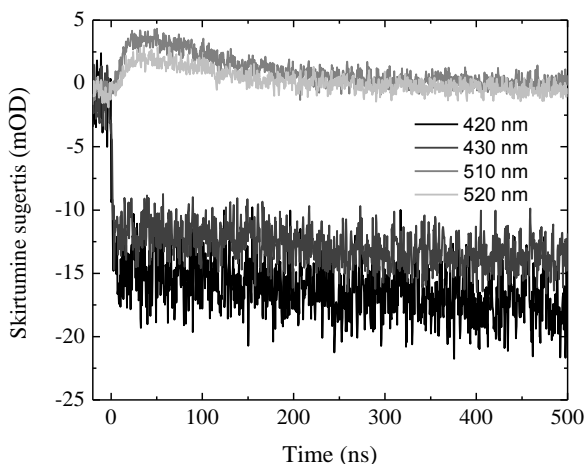
8.3 pav. Junginio **5e** skirtuminė sugertis skirtinguose bangos ilgiuose



8.4 pav. Junginio **5e** skirtuminė sugertis skirtingais laiko momentais.

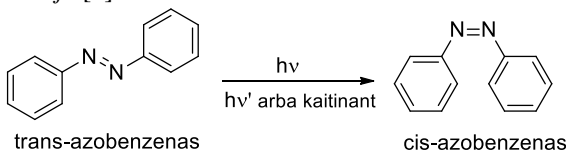
Azobenzeno fragmentą turintis junginys **25a** tomis pačiomis sąlygomis buvo tiriamas kaip potencialus fotochromas (355 nm, 4 mJ žadinimas, acetonitrilo tirpalas, apytiksliai 0,1 mM koncentracija). Eksperimentas atskleidė (matavimus atliko doc. dr. Mikas Vengris ir Kipras Redeckas Vilniaus universiteto Lazernių tyrimų centre), kad šis fotochromas yra labai nestabilus ir nepasižymi didele

indukuotą sugertimi. Kinetinėse kreivėse matyti silpnas signalas, indukuotosios sugerties relaksacijos trukmė 130 ns (8.5 pav.).



8.5 pav. Junginio **25a** skirtuminės sugerties pėdsakai pasirinktuose bangų ilgiuose

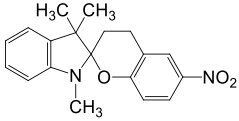
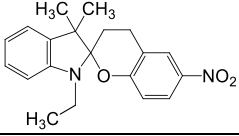
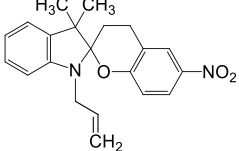
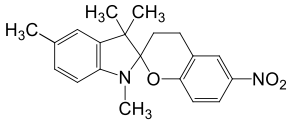
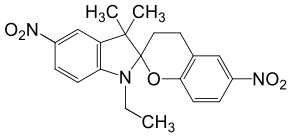
Yra žinoma, kad azobenzeno molekulė tirpale gali fotoizomerizuotis, kaip parodyta 8.3 *schema*je [8].



8.3 schema. Azobenzeno fotoizomerizacija

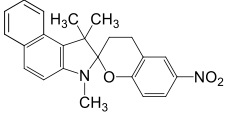
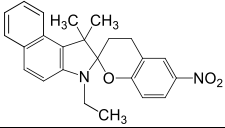
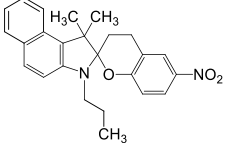
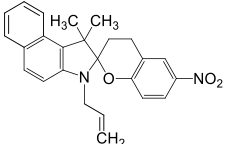
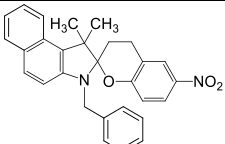
Galima daryti išvadą, kad junginiuose **25a–d** nanosekundinio lazerio impulso energija neutraukia C–O ryšio 3,4-dihidro-2*H*-pirano žiede, bet sukelia molekulės azobenzeno dalies izomerizaciją. Šio reiškinio nebuvo galima užfiksuoti, nes jis vyksta femtosekundinėje laiko skalėje.

3 lentelė. Junginių 5a–c,j,t žybsnio fotolizės eksperimentų duomenys

Junginys	žybsnio fotolizės eksperimentų duomenys*		
	Fotoindukuotosios formos 5' λ_{\max} (nm)	Relaksacijos trukmė, τ (ns)	Kvantinė išėiga, Φ (%)
5a 	450	27	5,5
5b 	450	36	5,8
5c 	450	37	5,7
5j 	450	22	5,6
5t 	420	484	9,2

* Matavimus ir skaičiavimus atliko doc. dr. Mikas Vengris ir Kipras Redeckas Vilniaus universiteto Lazerių tyrimų centre.

4 lentelė. Junginių 5e–i žybsnio fotolizės eksperimentų duomenys

Junginys	žybsnio fotolizės eksperimentų duomenys**		
	Fotoindukuotosios formos 5* λ_{\max} (nm)	Relaksacijos trukmė, τ (ns)	Kvantinė išieiga, Φ (%)
5e 	410 520	17	3,5
5f 	420 530	22	3,3
5g 	410 520	24	2,8
5h 	420 530	25	3,5
5i 	420 530	31	4,2

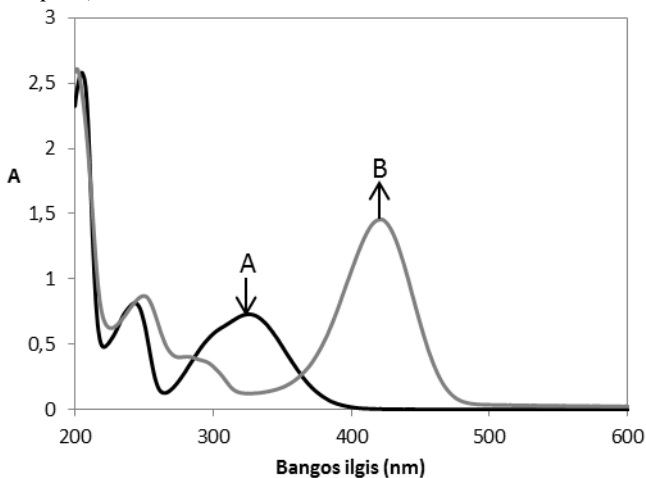
** Matavimus ir skaičiavimus atlikau Kauno technologijos universiteto Organinės chemijos katedroje.

8. Cianido jonų nustatymas naudojant 1',3,3',4-tetrahidrospiro[chromeno-2,2'-indolus]

Šiame darbe nustatyta, kad susintetinti spiro[chromeno-2,2'-indolų] dariniai gali būti pritaikomi kaip cianido jonų detektoriai spektrofotometrinėje analizėje ar tiesiog nustatant cianido jonų buvimą plika akimi.

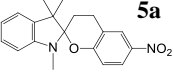
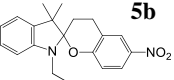
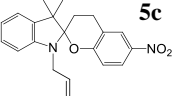
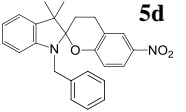
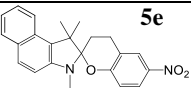
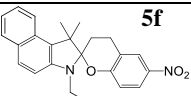
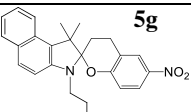
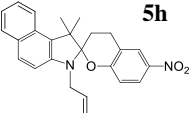
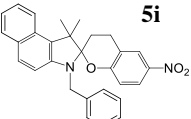
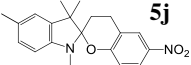
Junginių **5a–j,q,s–u** sugerties spektrus pamatavus jų tirpalų acetonitrilo/fosfatinio buferinio tirpalo mišinyje parodyta sugertis tik UV spektro dalyje (*5 lentelė*). Kai į kiuvetę buvo įlašinta NaCN tirpalo (kiuvetėje 0,1 mM junginių **5a–j,q,s–u** koncentracija ir 1 mM NaCN), minėtų junginių tirpalų

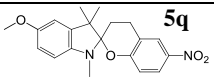
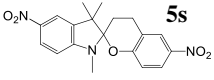
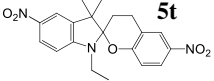
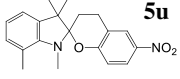
spektruose atsirado nauja sugerties juosta regimojoje spektro dalyje ties 422 nm (5 lentelė, 9.1 pav.).



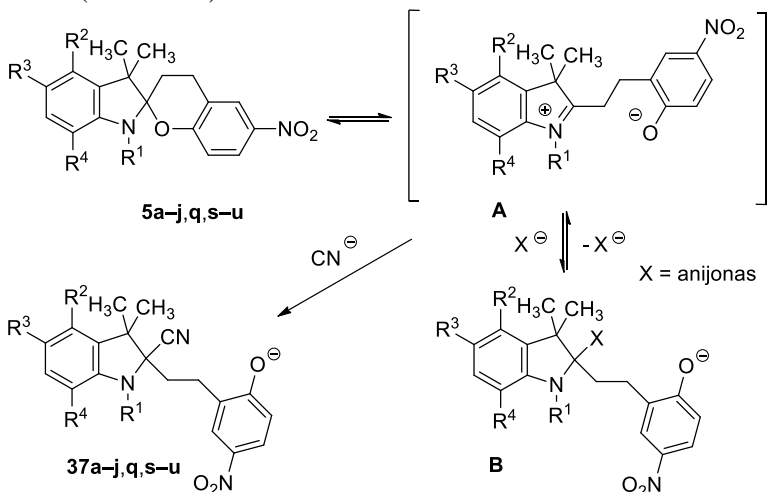
9.1. Pav. Junginio **5a** (0.1 mM, 298 K) sugerties spektras acetonitrilo/fosfatinio buferinio tirpalo mišinyje ($\text{Na}_2\text{HPO}_4/\text{NaH}_2\text{PO}_4$, 7,5 mM, pH 7,6) (19:1, v/v) be NaCN (spektras *A*) ir su NaCN (10 ekvivalentų, spektras *B*)

5 lentelė UV–RŠ sugerties spektro duomenys

Junginys	junginio 5 λ_{\max} (nm)	$\varepsilon \times 10^3$ ($\text{dm}^3 \text{mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$)	junginio 37 λ_{\max} (nm)	$\varepsilon \times 10^3$ ($\text{dm}^3 \text{mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$)
 5a	205	51,4	250	17,2
	243	16,3	282	7,7
	326	14,6	422	29,0
 5b	205	42,3	253	12,2
	246	14,4	286	9,1
	326	12,5	420	20,7
 5c	205	46,1	254	42,3
	244	16,7	298	23,4
	313	12,4	419	23,4
 5d	205	54,3	252	31,3
	242	17,9	298	17,2
	312	12,9	418	17,6
 5e	213	51,8	214	55,6
	247	71,6	250	72,24
	324	21,0	422	37,1
 5f	213	36,2	216	36,6
	250	57,5	254	53,3
	323	15,5	422	25,6
 5g	213	33,4	215	34,1
	249	54,3	254	50,4
	325	14,4	422	23,3
 5h	214	34,6	215	35,2
	248	56,9	252	52,0
	325	14,6	422	23,7
 5i	212	43,3	215	41,7
	248	60,4	251	51,1
	324	15,2	422	22,0
 5j	206	46,3	255	41,9
	245	15,7	300	23,3
	313	13,6	422	24,8

 5q	238	21,0	246	19,3
	317	21,6	304	6,8
			422	34,6
 5s	229	11,8	254	13,8
	321	12,7	422	30,0
	375	19,0		
 5t	230	14,1	257	14,5
	330	14,6	424	32,3
	380	22,1		
 5u	210	37,2	253	10,4
	246	10,7	293	4,2
	326	11,2	422	21,8

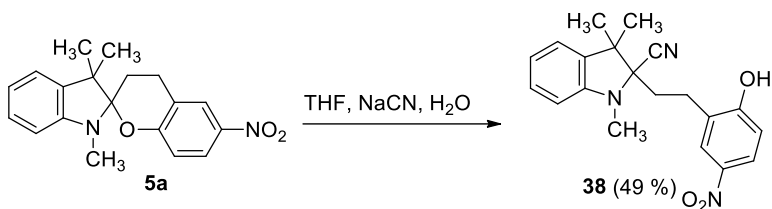
Šios naujos sugerties juostos atsiradimas gali būti paaiškintas spirochromano žiedo atsidarymu ir 4-nitrofenoliato chromoforų **37a-j,q,s-u** susidarymu, kuris įvyksta cianido grupei nukleofiliskai pakeičiant fenolio deguonies atomą prie indolo žiedo. Šiuo atveju reakcijos greitį ribojanti stadija yra $C_{(spiro)}-O$ kovalentinio ryšio trūkimas ir tarpinių struktūrų **A** ir **B** susidarymas, kurios tirpale yra pusiausvyroje su pradiniais 1',3,3',4-tetrahidrospiro[chromeno-2,2'-indolais] **5a-j,q,s-u**. Tarpiniai junginiai **A** yra greitai sunaudojami, kai prie C-2 anglies atomo įvyksta nukleofilinis cianido anijono prijungimas ir susiformuoja stabilūs nitrilai **37a-j,q,s-u**. Tada junginių **5a-j,q,s-u** žiedo atidarymas tampa negrįžtamas (9.1 schema).



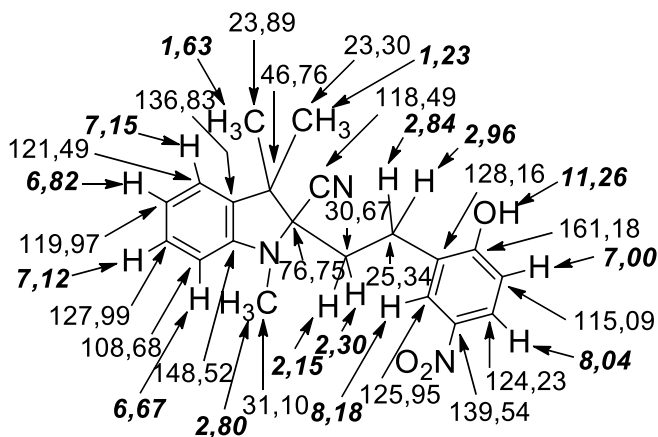
9.1 schema. 4-nitrofenoliato chromoforo **37** susidarymas

Junginį **5a** tetrahidrofurane paveikus natrio cianidu ir įlašinus kelis lašus vandens susidarė ir buvo išskirtas indolo-2-karbonitrilas **38** (9.2 schema), kurio

struktūra buvo įrodyta spektroskopiniais metodais ir elementine analize. Šio junginio IR spektre matoma nitrilams būdinga sugerties juosta ties 2222 cm^{-1} [9]. HMBC spektras atskleidė metiliden- protonų ties 2,15 ir 2,30 milijoniosiomis dalimis sąveiką per tris ryšius su nitriline anglimi ties 118,49 milijonąja dalimi. Šie protonai taip pat sąveikauja su per du ryšius esančiu ketvirtiniu anglies atomu, kurio signalas yra ties 76,75 milijonąjais dalimi, ir su per tris ryšius esančiomis ketvirtinėmis anglimis, kurių signalai yra ties 46,76 ir 128,16 milijoniosiomis dalimis. Visi junginio **38** poslinkių signalai pateikti 9.2 pav., jie nustatyti remiantis standartinių BMR metodų (tokių kaip COSY, NOESY, ROESY, APT, DEPT, HSQC ir HMBC spektrais) deriniu.



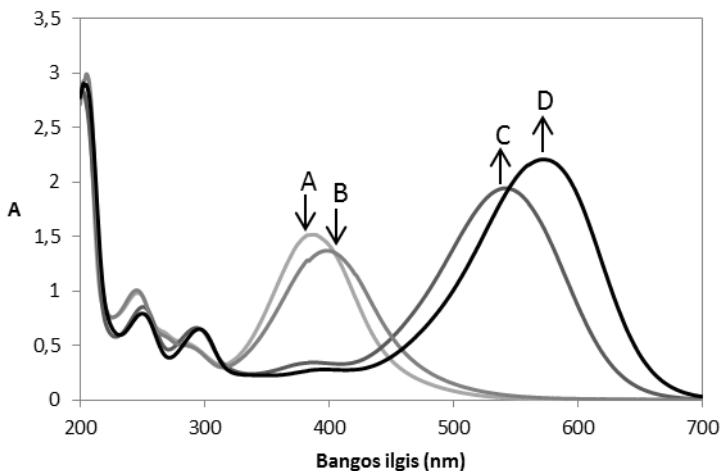
9.2 schema. 1*H*-indolo-2-karbonitrilo **38** susidarymas



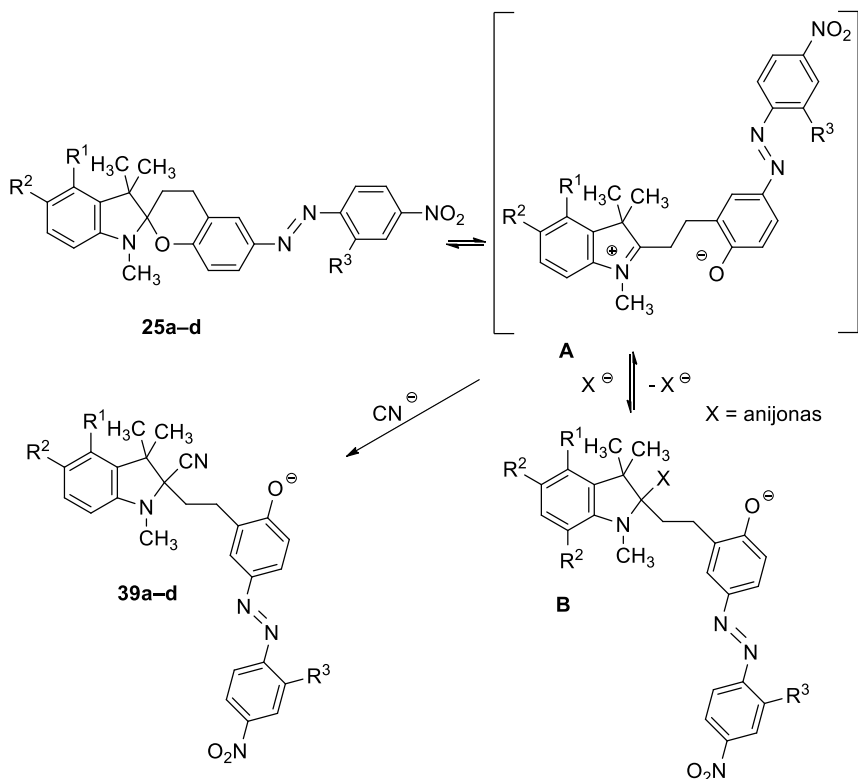
9.2 pav. Junginio **38** ^1H (pasviruoju pastorintu šriftu) ir ^{13}C (įprastu šriftu) spektrų cheminiai poslinkiai (milijoniosiomis dalimis) DMSO- d_6 tirpiklyje

6-((4-nitrofenil)diazenil)spiro[chroman-2,2'-indolo] dariniai **25a-d** taip pat buvo tirti kaip potencialūs cianido jonų chemosensoriai. Paaiškėjo, kad šie junginiai veikiant cianido jonams rodo labai aiškų spalvos pokytį (**25 a,c** atvejais iš oranžinės į avietinę, **25b,d** atvejais iš oranžinės į mėlyną), kadangi jie turi ilgą chromoforinę grandinę (9.3 pav.). Detekcijos mechanizmas analogiškas kaip junginių **5a-j,q,s-u** atveju: prie indolo žiedo C-2 atomo cianido anijonas

nukleofiliškai pakeičia fenolio fragmento deguonies atomą ir susiformuoja stabilus spalvotas 4-nitrofenilazofenoliato chromoforas **39**, kaip parodyta 9.3 *schemoje*.



9.3 pav. Junginių **24a** ir **24b** sugerties spektrai (0,1 mM, 298 K) acetonitrilo/fosfatinio buferinio tirpalo mišinyje ($\text{Na}_2\text{HPO}_4/\text{NaH}_2\text{PO}_4$, 7,5 mM, pH 7,6) (19:1, v/v) be NaCN (**24a** – spektras A, **24b** – spektras B) ir su NaCN (10 ekvivalentų, **39a** – spektras C, **39b** – spektras D).



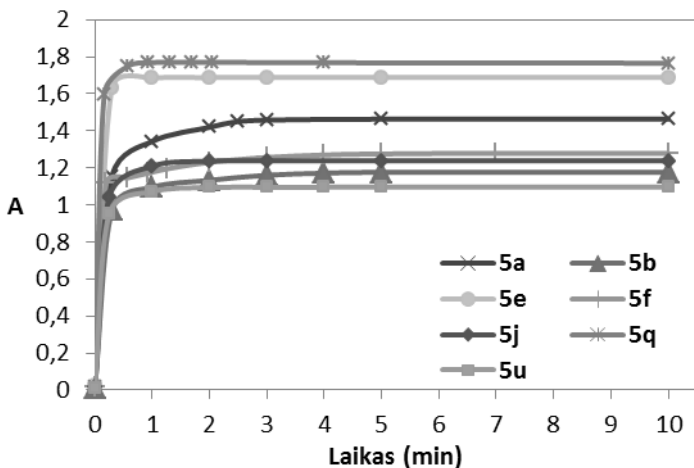
9.3 schema. 4-nitrofenilazofenoliato chromoforo susidarymas

Buvo pastebėta, kad chloro atomas (4-nitrofenil) diazenil- molekulės dalyje sugerties spektruose sukelia batochrominį poslinkį: nuo 388 iki 398 nm lyginant junginius **25a** ir **25b**, bei nuo 544 iki 574 nm lyginant **39a** ir **39b**. Analogiškai poslinkiai stebimi ir lyginant junginius **25c** su **25d**, bei **39c** su **39d**.

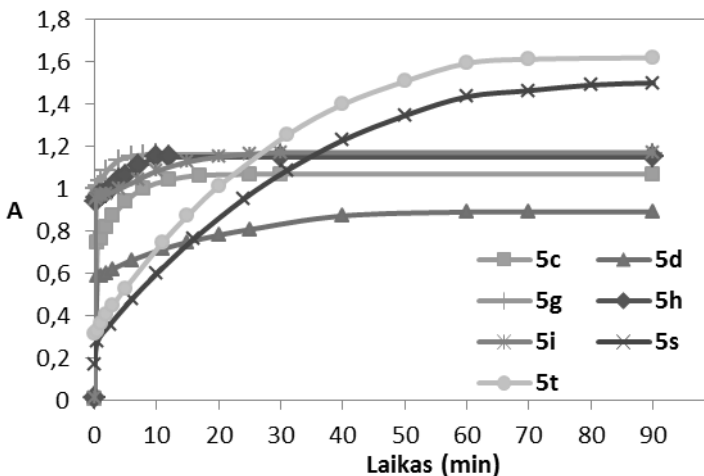
8.1. Chemosensoriaus atsako trukmė

Chemosensorių atsako į nustatomą medžiagą trukmė labai svarbi taikant metodą praktikoje. Šiame darbe buvo pastebėta, kad reakcijos trukmė labai priklauso nuo junginio struktūros. Į chemosensorių **5a, b, e, f, j, q, u** tirpalus įlašinus cianido nauja intensyvi sugerties juosta atsiranda jau per 1–3 minutes (*9.4 pav.*), o junginiams **5c, d, g–i, s, t** procesas trunka nuo 20 minučių iki 1,5 valandos (*9.5 pav.*). Galima teigti, kad indolo žiede prie C-5 atomo esanti nitro- grupė **5s, t** junginių atvejais stabilizuoja uždarąją molekulės formą ir sulėtina adukto **37s, t** susidarymą. Norint paaiškinti lėtesnį produktų **37c, d, g–i** susidarymą reikėtų

įvertinti elektroninius ir erdvinius veiksnius dėl junginiuose **5c,d,g-i** prie indolo žiedo azoto atomo esančių propil-, alil- ir benzilgrupių įtakos.

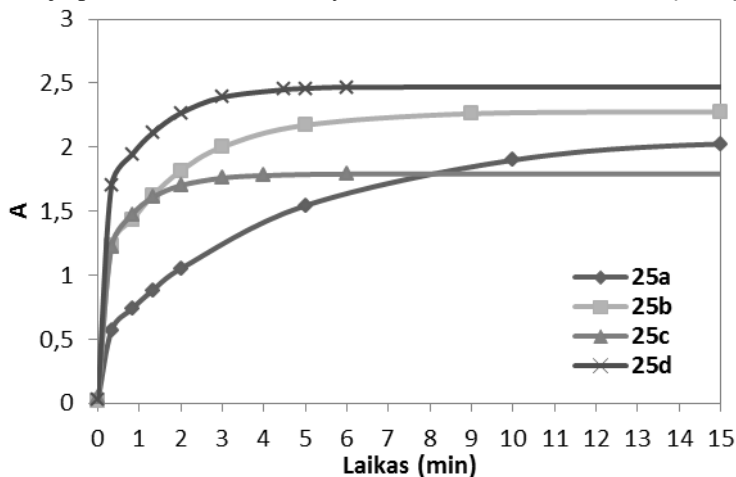


9.4 pav. Sugerties pokyčiai ties 422 nm junginiams **5a,b,e,f,j,q,u** (0,1 mM, 298 K) acetonitrilo/fosfatinio buferinio tirpalo mišinyje ($\text{Na}_2\text{HPO}_4/\text{NaH}_2\text{PO}_4$, 7,5 mM, pH 7,6) (19:1, v/v) įlašinus NaCN (10 ekvivalentų)



9.5 pav. Sugerties pokyčiai ties 422 nm junginiams **5c,d,g-i,s,t** (0,1 mM, 298 K) acetonitrilo/fosfatinio buferinio tirpalo mišinyje ($\text{Na}_2\text{HPO}_4/\text{NaH}_2\text{PO}_4$, 7,5 mM, pH 7,6) (19:1, v/v) įlašinus NaCN (10 ekvivalentų).

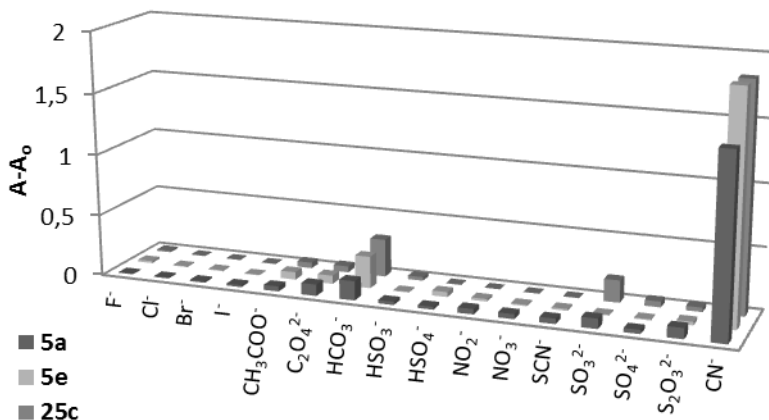
6-((4-nitrofenil)diazenil)spiro[chroman-2,2'-indolo] darinių **25a-d** atveju spalvotojo produkto **39a-d** susidarymas truko nuo 5 iki 15 minučių (9.6 pav.).



9.6 pav. Sugerties pokyčiai ties 544, 574, 541 ir 573 nm atitinkamai junginiams **25a-d** (0,1 mM, 298 K) acetonitrilo/fosfatinio buferinio tirpalo mišinyje ($\text{Na}_2\text{HPO}_4/\text{NaH}_2\text{PO}_4$, 7,5 mM, pH 7,6) (19:1, v/v) įlašinus NaCN (10 ekvivalentų).

8.2. Selektyvumas

Siekiant iširti chemosensorių **5a**, **5e** ir **25c** selektyvumą buvo atliekami bandymai su įvairiais vandenyje plačiai pasklidusiais anijonais (F^- , Cl^- , Br^- , I^- , CH_3COO^- , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, HCO_3^- , HSO_3^- , HSO_4^- , NO_2^- , NO_3^- , SCN^- , SO_3^{2-} , SO_4^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$). Net įdėjus šių anijonų perteklių UV–RŠ spektre reikšmingų pokyčių nepastebėta (9.7 pav.). Tai rodo, kad šie chemosensoriai yra labai selektyvūs, ir kad jų buvimas tirpale nedaro įtakos cianido jono nustatymui. Šis ypatingas selektyvumas gali būti paaiškintas tuo, kad tik cianido jonas gali suformuoti pakankamai stabilų kovalentinį ryšį su indolo žiedo C(2) atomu susidarant nitrilams **37** ir **39**, o kitų anijonų prisijungimas yra grįžtamas procesas.

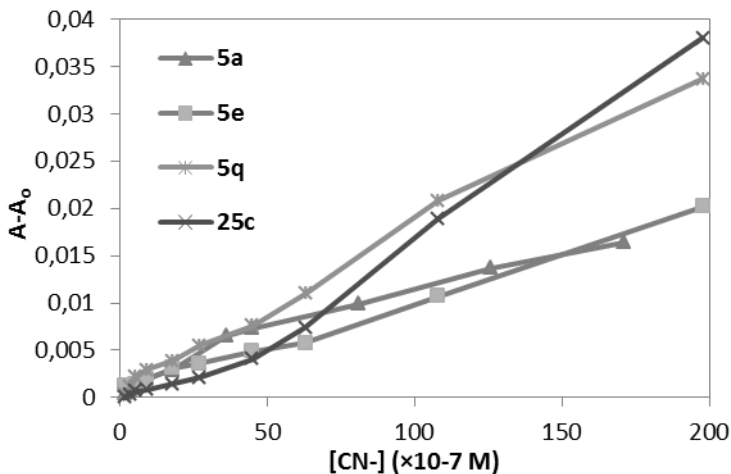


9.7 pav. Sugertis ties 422 nm junginiams **5a,e** ir ties 544 nm junginiui **25c** (0,1 mM, 298 K) CH₃CN/fosfatinio buferio tirpale (Na₂HPO₄/NaH₂PO₄, 7,5 mM, pH 7,6) (19:1, v/v) esant CN⁻ ar kitiems anijonams (10 ekvivalentų); čia A₀ yra sugertis junginių **5a,e** ties 422 nm ir junginio **25c** ties 544 nm, kai tirpale nėra CN⁻ jonų (standartinis nuokrypis 0,0002).

8.3. Jautrumas

Pasaulio Sveikatos Organizacija (PSO) rekomenduoja, kad vanduo, kurio sudėtyje yra daugiau kaip 70 μg/l (27×10⁻⁷M) CN⁻, neturėtų būti naudojamas buitiniams reikmėms. Remiantis Europos Sąjungos (ES) standartais, maksimali CN⁻ koncentracija tokiam vandeniui yra 50 μg/l (19×10⁻⁷M) CN⁻. Šios ribos dar kartą įrodo, kaip svarbu nustatant cianido koncentracijas naudoti ypač jautrius metodus.

9.8 pav. pateiktas gradavimo grafikas rodo, kad chemosensoriai **5a,e,q** ir **24c** yra pakankamai jautrūs tokioms CN⁻ koncentracijoms nustatyti ir tenkina PSO bei ES keliamus reikalavimus buitėje naudojamo vandens cianido kiekiui įvertinti.



9.8 pav. Sugertis ties 422 nm junginiams **5a,e,q** ir ties 544 nm junginiui **25c** (0,1 mM, 298 K) CH₃CN/fosfatinio buferio tirpale (Na₂HPO₄/NaH₂PO₄, 7,5 mM, pH 7,6) (19:1, v/v) esant skirtingoms koncentracijoms CN⁻, kur A₀ yra sugertis junginių **5a,e,q** ties 422 nm ir junginio **25c** ties 544 nm, kai tirpale nėra CN⁻ jonų (standartinis nuokrypis 0,0002).

IŠVADOS

1. 2-metilen-1,3,3-dimetil-2,3-dihidro-1*H*-indolams reaguojant su 2-chlormetil-4-nitrofenoliu susidaro 1-alkil-[2-(2-hidroksi-5-nitrofenil)etil-1]-3,3-dimetil-3*H*-indolio chloridai, kurie dėl bazių poveikio ciklizuojasi į 1',3,3',4-tetrahidrospiro[chromeno-2,2'-indolus].

2. 2-metilen-1,3,3-dimetil-2,3-dihidro-1*H*-indolams reaguojant su 2-chlormetil-4-(4'-nitrofenilazo)fenoliu arba 2-chlormetil-4-(2'-chlor-4'-nitrofenilazo)fenoliu susidaro 1',3,3',4-tetrahidro-6-((4-nitrofenil)diazetil)spiro[chromeno-2,2'-indolo] dariniai.

3. Nustatyta, kad 1',3,3',4-tetrahidrospiro[chromeno-2,2'-indolo] dariniai yra fotochromiški. Jų tirpalus (0,1 mM) acetonitrile sužadinus nanosekundinio lazerio spinduliuote (UV) įvyksta C–O ryšio trūkimas pirano žiede ir susidaro spalvotas *p*-nitrofenoliatas. Pašalinus spinduliuotę, junginiai grįžta į pradinę būseną per 10–100 ns.

4. 1',3,3',4-tetrahidrospiro[chromeno-2,2'-indolo] dariniai gali būti naudojami cianido jonų kokybinei ir kiekybinei analizei. Šie chemosensoriai acetonitrilo/fosfatinio buferio tirpale, veikiami cianido jonais, kovalentiškai juos prisijungia ir aiškiai pakeičia spalvą. Šis procesas yra greitas, pasižymi dideliu jautrumu bei selektyvumu.

MOKSLINIŲ PUBLIKACIJŲ DISERTACIJOS TEMA SĄRAŠAS

STRAIPSNIAI

Mokslinės informacijos instituto (ISI) pagrindinio sąrašo leidiniuose

1. Dagilienė, Miglė; Martynaitis, Vytas; Vengris, Mikas; Redeckas, Kipras; Voiciuk, Vladislava; Holzer, Wolfgang; Šačkus, Algirdas. (2013) Synthesis of 1',3,3',4-tetrahydrospiro[chromene-2,2'-indoles] as a New Class of Ultrafast Light-driven Molecular Switch. *Tetrahedron*. Oxford: Pergamon-Elsevier Science Ltd. ISSN 0040-4020., Vol. 69, Iss. 44, P. 9309–9315.
2. Dagilienė, Miglė, Martynaitis, Vytas, Kriščiūnienė, Vilija, Krikštolaitytė, Sonata, Šačkus, Algirdas. (2015) Colorimetric Cyanide Chemosensor Based on 1',3,3',4-tetrahydrospiro[chromene-2,2'-indole]. *ChemistryOpen*. Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. ISSN 2191-1363, Vol. 4, Iss. 3, 363–369.

Pranešimų mokslinėse konferencijose medžiaga

1. Dagilienė, Miglė; Steponavičiūtė, Rasa; Martynaitis, Vytas; Vengris, Mikas; Šačkus, Algirdas; Redeckas, Kipras. (2012) Synthesis and Photochromism of 4- and 8-arylindolo[2,1-b][1,3]benzoxazines. *XXIV IUPAC: Symposium on Photochemistry*, 15–20 July, Coimbra, Portugal: abstract book. Coimbra: [s.n.], 2012, 277.
2. Dagilienė, Miglė; Martynaitis, Vytas; Redeckas, Kipras; Vengris, Mikas; Šačkus, Algirdas. (2013) Spiro[chroman-2,2'-indolai]- naujo tipo greitieji fotochromai. *Organinė chemija: mokslinės konferencijos pranešimų medžiaga = Organic Chemistry: Proceedings of Scientific Conference / Kauno technologijos universitetas*. Kaunas: Technologija. ISSN 2029-6401, 87–88.
3. Dagilienė, Miglė; Martynaitis, Vytas; Vengris, Mikas; Redeckas, Kipras; Šačkus, Algirdas. (2013) „Synthesis of 1',3,3',4-tetrahydrospiro[chromene-2,2'-indoles] as a New Class of Ultrafast Light-driven Molecular Switches”. International Symposium on Photochromism, Humboldt University, Berlin, Germany, September 23–26, Book of Abstracts, 106.
4. Martynaitis, Vytas, Markuckaitė, Giedrė, Dagilienė, Miglė, Krikštolaitytė, Sonata, Šačkus, Algirdas, Synthesis and Photochromism of 4-methylindoline Spirochromane Derivatives. *ISySyCat 2015: International Symposium on Synthesis and Catalysis*, September 2–4, Évora, Portugal: Book of Abstracts. Évora: University of Evora. P. 133.

SUMMARY

Relevance of the work. As material science developed, many new cost-efficient high-quality materials began to be exploited in various fields of engineering and environmental monitoring. During the last ten decades, the materials have become multifunctional and started requiring the optimization of different properties and characterizations for various applications including commercial, industrial, medical and research functions.

Molecular switches have the potential for use in a number of advanced technologies. The defining characteristic of these compounds is their ability to shift between different states when affected by various stimuli, such as light, temperature, electric current, or changes in pH. Light-driven molecular switches are components of photochromic systems that undergo reversible changes in their ground state when irradiated with UV light and revert back to the original state when exposed to light of a different wavelength or via thermal routes. As reversible structural changes occur at a single-molecule level, the phenomenon is potentially interesting for the miniaturization of optic devices down to the molecular level and for applications in molecular opto-electronics, especially for information storage, controlling of photochromic reactions and for the physico-chemical properties of materials.

The detection of anions is also a subject of major importance. Among them, cyanide (CN^-) is a highly hazardous chemical leading directly to the death of human beings, even at small concentrations. Chemical substances containing cyanide occur naturally and are prepared artificially for use in various areas of industry, including the extraction (cyanidation) of gold and silver from ores, base metal flotation, fumigation of ships, buildings, flour mills, fruits and seeds in vacuum chambers as well as electroplating and case-hardening of metals. Large quantities of sodium cyanide are used to introduce cyano groups into organic compounds, in particular through a reaction with organic halogen compounds to yield nitriles. The wide use of cyanides has been creating a number of serious environmental problems due to their high toxicity which ultimately affects human health and wildlife and leads to complicated waste water management. In order to control the presence of cyanide in food, feedstock, drinking water and the environment, numerous studies have focused on the development of methods for its detection including the use of chemosensors in which a change in colour or fluorescence is monitored.

It was documented that spiropyran derivative 6-nitro BIPS, well known for its photochromic properties also behaves as a selective and sensitive cyanide anion receptor in aqueous media under UV irradiation. This dye is converted to colored merocyanine form upon UV irradiation, and when cyanide anion is added, the compound- CN^- adduct is formed, which causes the rise of a new absorption band.

In this work, an attempt was made to synthesize a series of spiro[chromene-2,2'-indole] derivatives, to investigate their photochromic properties and to determine whether they have a potential to be used for spectrophotometric or naked-eye visual cyanide ion detection.

Aim of the work was to synthesize new 1',3,3',4-tetrahydrospiro[chromene-2,2'-indole] derivatives, to investigate their photochromic properties and the potential for cyanide ion detection.

The tasks proposed for the achievement of the above stated aim were as follows:

- Collect and analyze academic literature about the synthesis of indole moiety containing compounds characterized as photochroms and cyanide ion detectors.
- investigate β -C alkylation of 2-methylidene-2,3-dihydro-1*H*-indoles with 2-chloromethyl-4-nitrophenol and subsequent spirocyclization.
- investigate β -C alkylation of 2-methylidene-2,3-dihydro-1*H*-indoles with 2-chloromethyl-4-(4'-nitrophenylazo)phenol and 2-chloromethyl-4-(2'-chloro-4'-nitrophenylazo)phenol.
- determine photochromic properties of synthesized 1',3,3',4-tetrahydro-6-nitrospiro[chroman-2,2'-indole] derivatives.
- determine the highest potential of 1',3,3',4-tetrahydro-6-nitrospiro[chroman-2,2'-indole] derivatives to detect cyanide ion.

Scientific novelty. A new class of fast photochromic organic molecular switches was designed and synthesized. The reaction of Fisher's base and analogous compounds with 2-chloromethyl-4-nitrophenol resulted in the formation of 1-alkyl-[2-(2-hydroxy-5-nitrophenyl)ethyl-1]-3,3-dimethyl-3*H*-indolium chlorides, which underwent spirocyclization by treatment with a base to afford 1',3,3',4-tetrahydrospiro[chromene-2,2'-indoles] representing a new class of heterocyclic compounds notable for the single C₃-C₄ bond of their pyran ring. Irradiation of the 1',3,3',4-tetrahydrospiro[chromene-2,2'-indole] solutions in acetonitrile with nanosecond laser pulses generated short-lived colored chromophores which thermally reverted back to the ground state over 10¹ – 10² ns.

1',3,3',4-Tetrahydrospiro[chromene-2,2'-indole] derivatives undergo transformations to the colored ring-open form possessing the 4-nitrophenolate or 4-nitrophenylazophenolate chromophore when treated with cyanide in acetonitrile solution buffered with sodium phosphate. They consequently show a distinct color change. This change can be measured spectrometrically or detected by the naked eye. Furthermore, these compounds in particular exhibit high selectivity and are not affected by halide and other anions which are common interferents in the conventional sensing schemes for cyanide. This new

chemosensor exhibits high sensitivity to low concentrations of cyanide and also demonstrates a very fast response up to tens of seconds.

Structure and content of the dissertation. The dissertation consists of the introduction, literature survey, results and discussion, conclusions, the lists of references and publications on dissertation topic. The list of references includes 119 bibliographic sources. The main results are discussed on 105 pages, illustrated in 6 tables, 21 figures and 40 schemes.

Main statements presented for the defense:

1. When 2-methylene-1,3,3-dimethyl-2,3-dihydro-1*H*-indoles are alkylated with 2-chloromethyl-4-nitrophenol, it results in the formation of 1-alkyl-[2-(2-hydroxy-5-nitrophenyl)ethyl-1]-3,3-dimethyl-3*H*-indolium chlorides which undergo an intramolecular nucleophilic addition of the phenolic oxygen to the α -carbon of the indole moiety by treatment with aqueous ammonia, to yield 1',3,3',4-tetrahydrospiro[chromene-2,2'-indole] derivatives representing a new class of heterocyclic compounds.
2. When 2-methylene-1,3,3-dimethyl-2,3-dihydro-1*H*-indoles are alkylated with 2-chloromethyl-4-(4'-nitrophenylazo)phenol or 2-chloromethyl-4-(2'-chloro-4'-nitrophenylazo)phenol, they yield 1',3,3',4-tetrahydro-6-((4-nitrophenyl)diazanyl)spiro[chromene-2,2'-indole] derivatives.
3. Irradiation of 1',3,3',4-tetrahydrospiro[chromene-2,2'-indole] derivatives (0.1 mM solutions in acetonitrile) with nanosecond laser pulses yields the cleavage of C-O bonds in the 3,4-dihydro-2*H*-pyran rings, forming short-lived colored species identified as *p*-nitrophenolate chromophores. These compounds subsequently revert back to the ground state thermally.
4. A new class of chemosensors based on the 1',3,3',4-tetrahydrospiro[chromene-2,2'-indole] ring system detecting cyanide with high specificity is described. These chemosensors show a distinct color change when treated with cyanide in acetonitrile solution buffered with sodium phosphate due to covalent addition of cyanide anion. This procedure is fast and sensitive; it is not affected by the presence of other common anions.

CONCLUSION

1. The reaction of 2-methylene-1,3,3-dimethyl-2,3-dihydro-1*H*-indoles with 2-chloromethyl-4-nitrophenol results in the formation of 1-alkyl-[2-(2-hydroxy-5-nitrophenyl)ethyl-1]-3,3-dimethyl-3*H*-indolium chlorides which undergo spirocyclization as a result of treatment with a base to afford 1',3,3',4-tetrahydrospiro[chromene-2,2'-indoles] which represent a new class of heterocyclic compounds.
2. The reaction of 2-methylene-1,3,3-dimethyl-2,3-dihydro-1*H*-indoles with 2-chloromethyl-4-(4'-nitrophenylazo)phenol or 2-chloromethyl-4-(2'-chloro-4'-nitrophenylazo)phenol yields 1',3,3',4-tetrahydro-6-((4-Nitrophenyl)diazanyl)spiro[chroman-2,2'-indole] derivatives.
3. Irradiation of 1',3,3',4-tetrahydrospiro[chromene-2,2'-indole] derivatives (0.1 mM solutions in acetonitrile) with nanosecond laser pulses yields cleavage of C-O bonds in the 3,4-dihydro-2*H*-pyran rings thus forming short-lived colored species identified as *p*-nitrophenolate chromophores. These compounds subsequently revert back to the ground state thermally.
4. 1',3,3',4-Tetrahydrospiro[chromene-2,2'-indole] derivatives detect cyanide with high specificity. These chemosensors show a distinct color change when treated with cyanide in acetonitrile solution buffered with sodium phosphate, and this procedure is fast, sensitive and not affected by the presence of other common anions

LITERATŪRA

1 Gamon, N.; Reichardt, C. Zur Konfiguration von 1,3,3-Trialkyl-2-methylenindolinen mit Substituenten an der Methylengruppe. *Chem. Ber.* **1982**, *115*, 1746–1754.

2 (a) Kießwetter, R.; Pustet, N.; Brandl, F.; Mannschreck, A. 1',3',3'-Trimethyl-6-nitrospiro[2H-1-benzopyran-2,2'-indoline]: Its Thermal Enantiomerization and the Equilibration with its Merocyanine. *Tetrahedron: Asymmetry* **1999**, *10*, 4677–4687; (b) Huang, T.; Hu, Z.; Wang, B.; Chen, L.; Zhao, A.; Wang, H.; Hou, J. G. Observation of Hierarchical Chiral Structures in 8-Nitrospiropyran Monolayers. *Journal of Physical Chemistry B* **2007**, *111*, 6973–6977.

3 Degutis, J. A., Sackus, A. A., Urbonavicius, A. G. Study of Reaction of 2,3,3-trimethyl-3H-indole with Haloacetic Acid Amides. Synthesis of 1,2,3,9a-tetrahydro-9h-imidazo[1,2-a]indol-2-ones. *Chemistry of Heterocyclic Compounds* **1985**, *21*, 774–777.

4 Shachkus, A. A.; Degutis, Yu. A. Alkylation of 1,2,3,9a-tetrahydro-9h-imidazo[1,2-a]indol-2-ones *Chemistry of Heterocyclic Compounds* **1988**, 41–44.

5 Gal'bershtam, M. A., Sidorov, A. P., Przhivalgovskaya, N. M., Strokach, Yu. P., Barachevskii, V. A., Manakova, I. V., Suvorov, N. N. Effect of the Inclusion of a Cyclic Fragment in the Chromophore on the Properties of a Spiropyran-merocyanine System. *Chemistry of Heterocyclic Compounds* **1982**, *18*, 923–928.

6 Tomasulo, M.; Sortino, S.; White, A. J. P.; Raymo, F. M. Chromogenic Oxazines for Cyanide Detection *Journal of Organic Chemistry* **2006**, *71*, 744.

7 a) Tomasulo, M.; Sortino, S.; Raymo, F. M. A Fast and Stable Photochromic Switch Based on the Opening and Closing of an Oxazine Ring. *Organic Letters* **2005**, *7*, 1109–1112; (b) Tomasulo, M.; Sortino, S.; White, A. J. P.; Raymo, F. M. Fast and Stable Photochromic Oxazines. *Journal of Organic Chemistry* **2005**, *70*, 8180–8189.

8Lednev, I. K.; Ye, T. Q.; Matousek, P.; Towrie M.; Foggi P.; Neuwahl F. V. R.; Umapathy S.; Hester R. E.; Moore J. N. Femtosecond Time-resolved UV-visible Absorption Spectroscopy of Trans-azobenzene: Dependence on Excitation Wavelength. *Chemical Physics Letters* **1998**, *290*, 68–74.

9 Hesse, M.; Meier, H.; Zeeh, B. Spectroscopic Methods in Organic Chemistry, Georg Thieme Verlag Stuttgart, New York, **1997**, 47–48.

UDK 544.527.22 + 547.057 + 457.752 + 547-304.4](0435).

SL344. 2015-11-05, 3 leidyb. apsk. l. Tiražas 50 egz. Užsakymas 427.

Išleido Kauno technologijos universitetas, K. Donelaičio g. 73, 44249 Kaunas
Spausdino leidyklos „Technologija“ spaustuvė, Studentų g. 54, 51424 Kaunas