



KAUNO TECHNOLOGIJOS UNIVERSITETAS
CHEMINĖS TECHNOLOGIJOS FAKULTETAS

Aistė Pacevičiūtė

**5-Brom-3*H*-indolų Suzuki reakcija ir jos panaudojimas indolino
spirochromanų sintezei**

Baigiamasis magistro darbas

Vadovas

Prof. dr. Vytas Martynaitis

Kaunas, 2015

KAUNO TECHNOLOGIJOS UNIVERSITETAS
CHEMINĖS TECHNOLOGIJOS FAKULTETAS
ORGANINĖS CHEMIJOS KATEDRA

TVIRTINU

Padalinio vadovas

Prof. dr. Vytas Martynaitis

**5-Brom-3*H*-indolų Suzuki reakcija ir jos panaudojimas indolino
spirochromanų sintezei**

Baigiamasis magistro darbas

Studijų programa Taikomoji chemija (kodas 612F10003)

Vadovas

Prof. Dr. Vytas Martynaitis

Recenzentas

Dr. Neringa Kleizienė

Darbą atliko

TMT-3 gr. studentė

Aistė Pacevičiūtė

Kaunas, 2015



KAUNO TECHNOLOGIJOS UNIVERSITETAS
CHEMINĖS TECHNOLOGIJOS FAKULTETAS

Aistė Pacevičiūtė

Studijų programa Taikomoji chemija (kodas 612F10003)

Baigiamojo darbo

„5-Brom-3*H*-indolų Suzuki reakcija ir jos panaudojimas indolino spirochromanų
sintezei“

AKADEMINIO SAŽINGUMO DEKLARACIJA

20__ m. _____ mėn. __ d.

Kaunas

Patvirtinu, kad mano **Aistės Pacevičiūtės** baigiamasis darbas tema

„_____“ yra parašytas visiškai savarankiškai, o visi pateikti duomenys ar tyrimų rezultatai yra teisingi ir gauti sąžiningai. Šiame darbe nei viena darbo dalis nėra plagijuota nuo jokių spausdintinių ar internetinių šaltinių, visos kitų šaltinių tiesioginės ir netiesioginės citatos nurodytos literatūros nuorodose. Įstatymu nenumatytų piniginių sumų už šį darbą niekam nesu mokėjęs.

Aš suprantu, kad išaiškėjus nesąžiningumo faktui, man bus taikomos nuobaudos, remiantis Kauno technologijos universitete galiojančia tvarka.

(studento vardas ir pavardė, įrašyti ranka)

(parašas)

TURINYS

SUMMARY	5
SANTRUMPŲ ŽODYNAS	6
ĮVADAS.....	8
1. LITERATŪROS APŽVALGA.....	9
1.1 Indolino spiropiranų sintezė	9
1.1.1 Metileninių bazių kondensacija su <i>o</i> -hidroksiaromatiniais aldehidais	9
1.1.2 <i>o</i> -Hidroksiaromatinių aldehidų kondensacija su heterociklinių katijonų druskomis	15
1.2 Indolino bis-spiropiranų sintezės reakcijos	18
1.3 Dikondensuotų indolino spirobenzopiranų sintezė	23
1.4 Indolino spiropiranų cheminės charakteristikos	24
1.4.1 Spiropiranų sąveika su rūgštimis	24
1.4.2 Spiropiranų sąveika metalų jonais	25
1.4.3 Indolino spiropiranų fotochromizmas	26
2. TYRIMŲ REZULTATAI IR JŲ APTARIMAS	28
2.1 Pradinių junginių sintezė	28
2.2 Suzuki kryžminio jungimo reakcijos.....	28
2.3 3H-Indolų alkilavimo reakcijos	30
2.4 [2-(2-Hidroksi-5-nitrofenil)]-3H-indolio chloridų sintezė	32
2.5 Spiro[chroman-2,2'-indolo] darinių sintezė	37
2.6 Spiro[chroman-2,2'-indolo] darinių optinių savybių tyrimas.....	40
3. MEDŽIAGOS IR TYRIMŲ METODAI	43
3.1 5-Fenil-1,2,3,3-tetrametil-3H-indolio jodidas	43
3.2 5-(4-Chlorfenil)-1,2,3,3-tetrametil-3H-indolio jodidas	44
3.3 5-(4-(Metoksikarbonil)fenil)-1,2,3,3-tetrametil-3H-indolio jodidas	44
3.4 1-Etil-5-fenil-2,3,3-trimetil-3H-indolio jodidas	45
3.5 5-(4-Chlorfenil)-1-etil-2,3,3-trimetil-3H-indolio jodidas.....	46
3.6 1-Etil-5-(4-(metoksikarbonil)fenil)-2,3,3-trimetil-3H-indolio jodidas.....	46
3.7 5-Fenil-[2-(2-hidroksi-5-nitrofenil)etil-1]-1,3,3-trimetil-3H-indolio chloridas	47
3.8 5-(4-Chlorfenil)-[2-(2-hidroksi-5-nitrofenil)etil-1]-1,3,3-trimetil-3H-indolio chloridas	48
3.9 [2-(2-Hidroksi-5-nitrofenil)etil-1]-5-(4-(metoksikarbonil)fenil)-1,3,3-trimetil-3H-indolio chloridas	49
3.10 1-Etil-5-fenil-[2-(2-hidroksi-5-nitrofenil)etil-1]-1,3,3-trimetil-3H-indolio chloridas	50
3.11 5-(4-Chlorfenil)-1-etil-[2-(2-hidroksi-5-nitrofenil)etil-1]-3,3-dimetil-3H-indolio chloridas	51
3.12 5'-Fenil-1',3',3'-trimetil-6-nitro-1',3,3',4-tetrahidrospiro[chromen-2,2'-indolas].....	52
3.13 5'-(4-Chlorfenil)-1',3',3'-trimetil-6-nitro-1',3,3',4-tetrahidrospiro[chromen-2,2'-indolas].....	53
3.14 5'-(4-(Metoksikarbonil)fenil)-1',3',3'-trimetil-6-nitro-1',3,3',4-tetrahidrospiro[chromen-2,2'-indolas]	54
3.15 1'-Etil-5'-fenil-3',3'-dimetil-6-nitro-1',3,3',4-tetrahidrospiro[chromen-2,2'-indolas]	55
3.16 5'-(4-Chlorfenil)-1'-etil-3',3'-dimetil-6-nitro-1',3,3',4-tetrahidrospiro[chromen-2,2'-indolas]	56
IŠVADOS.....	57
LITERATŪROS ŠALTINIAI.....	58

Pacevičiūtė, A. Suzuki reaction of 5-bromo-3*H*-indoles and its use in synthesis of indoline spirochromanes. Master's thesis / supervisor prof. PhD. Vytas Martynaitis; Kaunas University of Technology, Faculty of Chemical Technology, Department of Organic Chemistry
Kaunas, 2015, 63 pages

SUMMARY

The present work concerns with 5-bromo-3*H*-indole's Suzuki reaction and its use in synthesis of indoline spirochromanes. 5-Phenyl substituted indole derivatives were obtained by Suzuki cross coupling reaction of 5-bromo-2,3,3-trimethyl-3*H*-indoles and corresponding boronic acids. Alkylation of 2,3,3-trimethyl-5-phenyl-3*H*-indoles with iodomethane and iodoethane in acetonitrile yielded corresponding 2,3,3-trimethyl-5-phenyl-3*H*-indolium iodides. The latter were alkylated with 2-chloromethyl-4-nitrophenol and yielded 6-nitro-1',3'-dihydrospiro[chroman-2,2'-indole] derivatives through intermediate [2-(2-hydroxy-5-nitrophenyl)ethyl-1]-3*H*-indolium chlorides, which were treated with an aqueous ammonia solution to give target compounds. It was determined, that synthesized compounds under UV irradiation do not perform photochromic properties, as it was expected, but instead of that these compounds are fluorescent. 6-Nitro-1',3'-dihydrospiro[chroman-2,2'-indole] derivatives showed emission maximums at 403–417 nm wavelength range with irradiation of UV light. Structures of new compounds were confirmed by NMR, IR and mass spectra, also with elemental analysis.

Literature review covers synthesis reactions of indoline spiroopyrans and their chemical properties and that includes 49 sources. Total volume 63 pages, 31 schemes, 14 figures.

SANTRUMPŲ ŽODYNAS

Acetone-d₆ – deuteriuotas acetonas

CH₃CN - acetonitrilas

d – dupletas

DC – dikondensuotas junginys

DMF – dimetilformamidas

DMSO – dimetilsulfoksidas

ekv. – ekvivalentas

ESI – elektropurkštuvinė jonizacija

FB – Fisher'io bazė

TEA – trietilaminas

IR – infraraudonoji spektroskopija

J – protonų saveikos konstanta

m – multipletas

MB – mikrobangos

MC – merocianinė forma

MS – masių spektroskopija

PE/EA – petrolio eterio ir etilacetato mišinys

Ppi – pirofosfato jonas

s – singletas

SA - salicilaldehidas

SP – spiropiranas

t – tripletas

THF – tetrahidrofuranas

t_{lyd} – lydymosi temperatūra

UV – ultravioletinė spektroskopija

ZnTPP – cinko tetrafenilforfirinas

^1H BMR – protonų magnetinis rezonansas

^{13}C BMR – anglies branduolių magnetinis rezonansas

δ – cheminis poslinkis

ϵ – ekstinkcijos koeficientas, $\text{dm}^3 \text{mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$; dielektrinė konstanta

ĮVADAS

Indolino spiropiranai – pasižymi fotochrominėmis, termochrominėmis, fluorescencinėmis ir solvatochrominėmis savybėmis ir yra viena iš plačiausiai ištyrinėtų fotochrominių junginių klasių. Junginiai su fotovaldoma fluorescencija yra taikomi fluorescencinei fotografijai ir 3D atminties laikmenoms [1], metalų jonų fluorescenciniams sensoriams [2]. Dėl terminio stabilumo [3], jautrumo diodo lazeriui, didelio panaudojimo laipsnio yra plačiai naudojami optinėms įrašymo laikmenoms, tokioms kaip kompaktiniai diskai (CD) [4] ar magnetooptiniai (MO) diskai [5], taip pat šviesos filtrų bei kintamo optinio tankio lęšių gamybai [6]. Šiuos junginius lengvai galima įterpti į skystųjų kristalų, polimerines ar nanodalelių matricas [5].

Pastaruoju metu indolino spiropiranai vis dažniau tampa biologinių sistemų tyrimų objektais. Šie junginiai panaudojami, stengiantis kontroliuoti proteino kanalo uždarymo ir atidarymo mechanizmus [7], ląstelių biosensorių tyrimams [8], metalų jonų pernašai per membranas [2].

Darbo tikslas: įvykdyti 5-brom-3*H*-indolų Suzuki kryžminio jungimo reakcijas ir gautuosius junginius panaudoti indolino spirochromanų sintezei.

Darbo tikslui pasiekti turėjo būti įvykdyti šie uždaviniai:

1. Surinkti ir išanalizuoti literatūrą apie indolino spiropiranų sintezės būdus ir jų savybes;
2. Susintetinti 6-nitro-1',3,3',4-tetrahidrospiro[chromen-2,2'-indolo] darinius;
3. Įrodyti naujų junginių struktūrą spektroskopijos metodų pagalba;
4. Ištirti susintetintų potencialių fotochromų optines savybes.

1. LITERATŪROS APŽVALGA

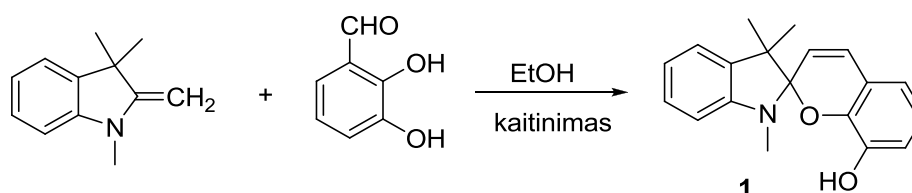
2-Metilen-1,3,3-trimetil-2,3-dihidroindolo enamino grupės β -C alkilimo reakcijos, nėra pakankamai tyrinėtos ir literatūros šaltinių nėra daug. Dažniausiai publikacijose aprašomos kondensacijos reakcijos, kurių metu susidaro merocianininiai dariniai arba indolino spiropiranai (arba kitaip spirochromenai). Šiame darbe buvo sintetinami hidrinti indolino spirochromenai, turintys dalinai hidrintą chromeno žiedą (kitaip indolino spirochromanai). Kadangi indolino spiropiranų, hidrintų pirano žiede, sintezių nėra daug [9], [10], todėl literatūros apžvalgoje bus pateikta indolino spiropiranų sintezė ir kai kurios indolino spiropiranų savybės.

1.1 Indolino spiropiranų sintezė

Standartiniai metodai, sintetinant spiropiranus, praktiškai liko nepakitę nuo pirmojo išspausdinto jų sintezės būdo ir gali būti skirstomi į dvi pagrindines grupes: 1) metileninės bazės kondensacija su *o*-hidroksiaromatiniais aldehidais. 2) *o*-hidroksiaromatinųjų aldehydų kondensacija su heterociklinių katijonų druskomis, kurių sudėtyje yra aktyvių metilgrupių.

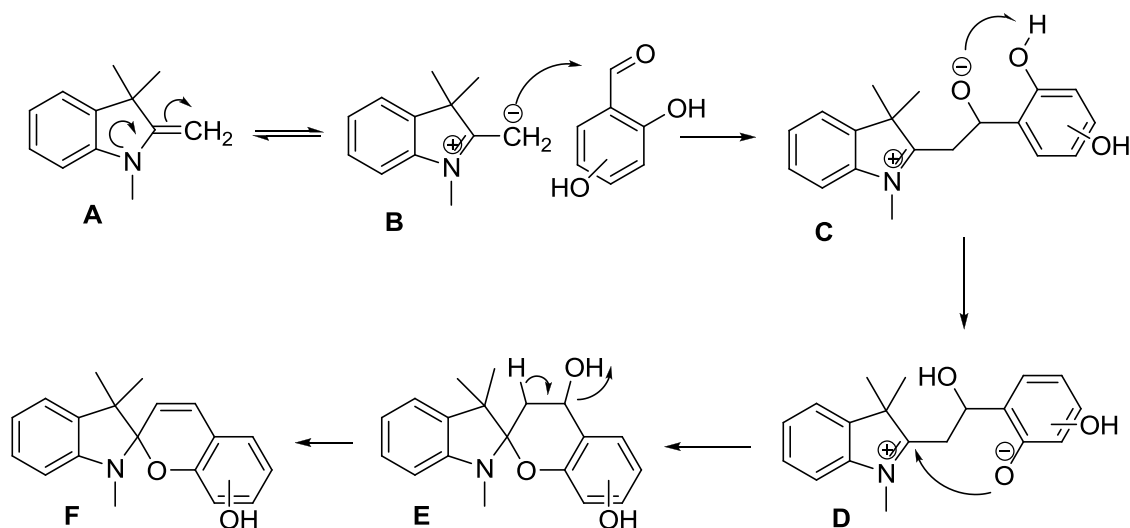
1.1.1 Metileningių bazių kondensacija su *o*-hidroksiaromatiniais aldehidais

Šis sintezės būdas būdingas tokiems spiropiranams gauti kaip **1** indolas [11], šis metodas praktiškai nepakito nuo pirmojo išspausdinto Wizinger'io metodo, t.y. metileninės azoto heterociklinės bazės ir *o*-hidroksiaromatinųjų aldehydų virinimo atitinkamuose tirpikliuose (dažniausiai alkoholiuose). Kai kuriais atvejais patogiau atlikti reakciją DMF.



1.1 schema. Indolo 1 gavimo reakcija Wizinger'io metodu

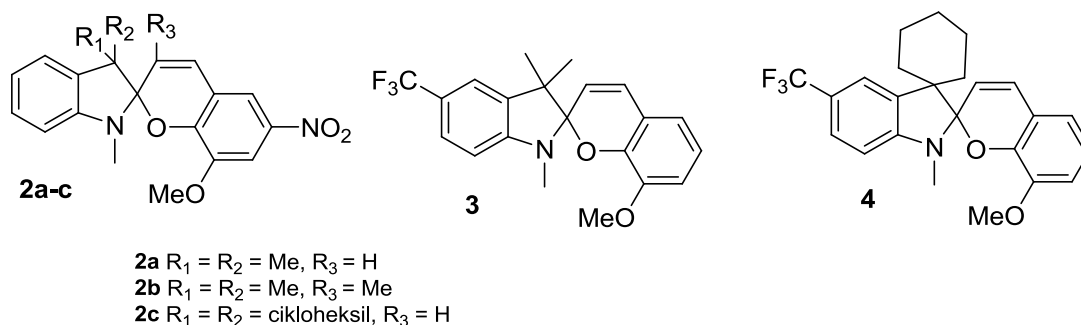
Reakcijos mechanizmas pavaizduotas žemiau:



1.2 schema. Wizinger'io metodo reakcijos mechanizmas

Fisherio bazė gali egzistuoti enamino **A** ir iminio **B** formomis. Iminio formos nukleofilinė grupė atakuoja karbonilgrupę, esančią 2,3-dihidroksibenzaldehide, susidarant prijungimo produktui **C**. Žiedo uždarymas vyksta dėl fenolinio deguonies nukleofilinio prisijungimo prie α -C anglies atomo indolio fragmente, susidarant spirojunginiui **E**. Atskilus vandens molekulei susidaro indolino spiropiranas **F**.

Kitas šios kondensacijos pavyzdys – junginių **2a-c**, **3** ir **4** gavimo reakcijos. Atliekant [12] seriją reakcijų, norint gauti junginius **2a-c**, buvo nustatyta, kad kondensacijos reakcija tarp atitinkamų indolų ir nitroaldehidų ilgiausiai vyksta, sintetinant junginį **2c** – 24 valandas, tačiau čia yra gaunama didžiausia išeiga – 91%, o junginių **2a** ir **2b** 59% ir 67% atitinkamai, nors jų reakcijos vykdomos po 8 valandas.

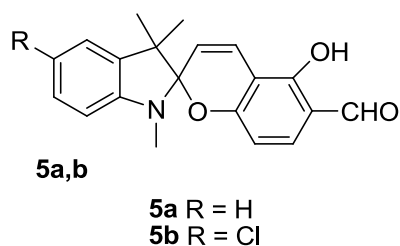


1.1 pav. Junginių **2a-c**, **3,4** struktūrinės formulės

Visų J. Roxburgh'o [12] darbe susintetintų spiropiranų gavimo reakcijų metu buvo naudojamas grynas etanolis.

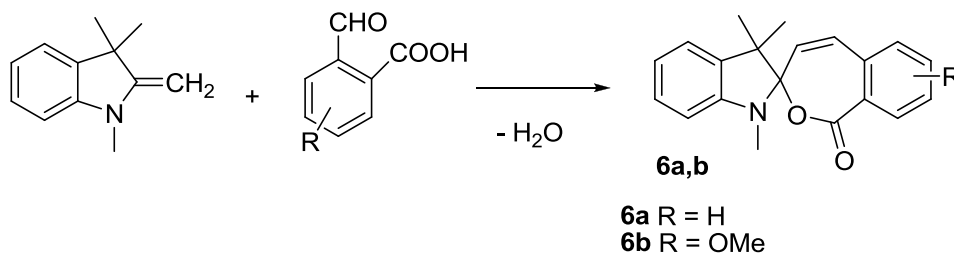
Toliau nagrinėjant sintezės metodus su *o*-hidroksi aromatiniais aldehidais, buvo pastebėta, kad įmanoma susintetinti naujus fotochrominius indolino spiropirane, kurių sudėtyje yra formil, benzoil, karboksil, hidroksimetil, alkil, nitro ir halogenų [13] pakaitai bei netradiciniai π -akceptoriniai pakaitai [14]. Taip pat pastebėta, kad yra įmanoma gauti spiropirane, turinčius skystųjų kristalų savybių [15], optiškai aktyvių spiropirane, sudėtyje turinčių tolano pakaitą [16], bei spiropirane su fullereno fragmentu [17].

Indolino spiropirane **5a,b**, gaunami 2,4-dihidroksiizoftalaldehido pagrindu, sudėtyje turinčiu *orto*-padėtyje, esančias hidroksi- ir formil- grupes [2*H*]chromeno fragmento benzdalyje [18].



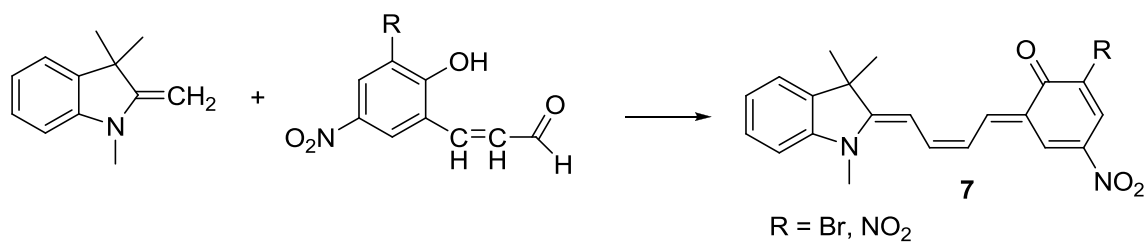
1.2 pav. Junginių 5a,b struktūrinė formulė

Bandymai pakeisti įprastinių indolino spiropirane struktūras į 7-nario indolino spiropirane struktūras, tyrėjus nuvedė iki **6** spiropirane, sudėtyje turinčio septynianarį pirano žiedą sintezės [19]. Sintezė buvo nesėkminga, kai 8-hidroksi-1-naftaldehidais buvo naudojamas be karbonilinės grupės, norint gauti spiropirane junginius.



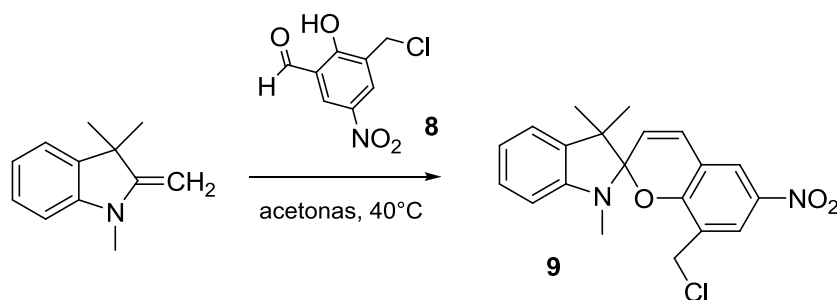
1.3 schema. 7-Nario spiropirane **6** sintezės reakcija

Bandymų metu, vykdant sintezes tomis pačiomis sąlygomis, kaip ir gaunant **6a,b** junginius, t.y. Fisher'io bazės ir salicilaldehidų kondensacijos metu arba Fisher'io bazės ir *o*-hidroksicinamalaldehido reakcijos metu, nebuvo įmanoma susintetinti 8-narį žiedą, turinčio spiropirane. Retais atvejais šiomis sąlygomis galima gauti atviros formos spiropirane **7**.



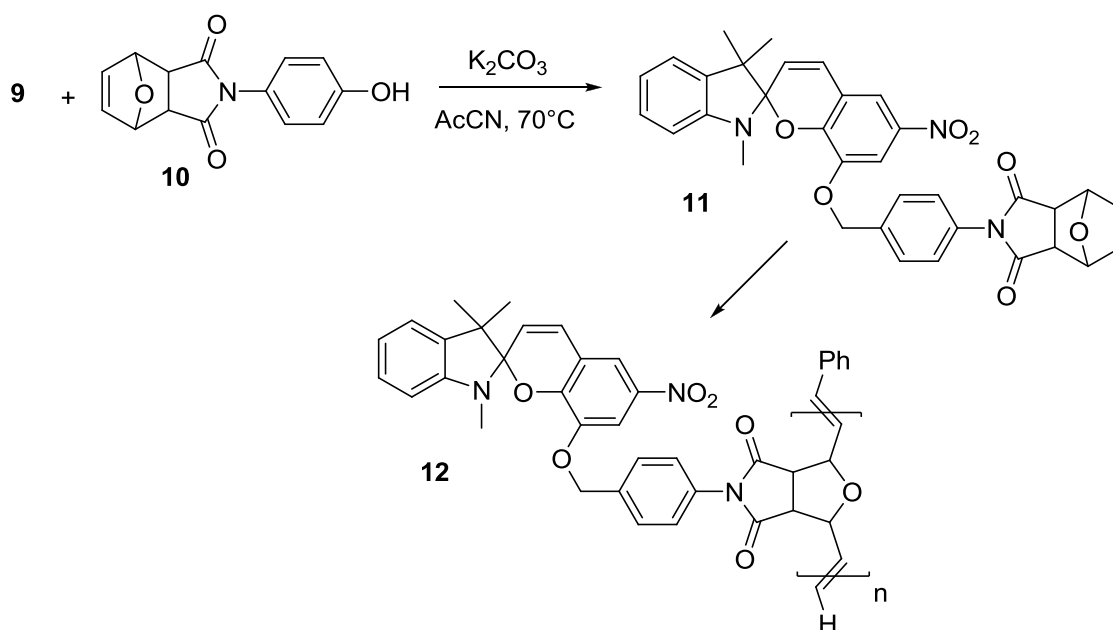
1.4 schema. Atviros formos 7 junginio formavimasis

Sam-Rok Keum [20] savo darbuose, siekė susintetinti polimerinius spiropirano junginius ir ištirti šių junginių fotochromines savybes, lygindami polimerų ir monomero UV absorbcijos kreives. Pirmiausiai šiam darbui turėjo būti susintetintas spiropirano monomeras **11**. 1,3,3-Trimetil-6-nitrospiro[(2H)-1-benzpiran-2,2'-indolinas] **9**, susintetintas 1,3,3-trimetil-2-metilenindolo ir 3-chlormetil-5-nitrosalicilo aldehido **8** reakcijos acetone metu santykiu 1:1 su 38 % išeiga.



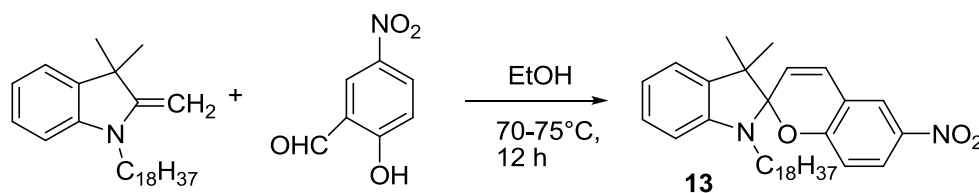
1.5 schema. 6-Nitrospiro[chromen-2,2'-indolino] 9 sintezės reakcija

Vėliau norimas polimeras **12** gaunamas per tarpinį indolino spiropirano monomerą **11**, spiropiranui **9** reaguojant su *egzo-N*-(*p*-hidroksifenil)-3,6-epoksi-4-cikloheksano-1,2-dikarboksimidu **10** 70°C temperatūroje acetonitrilo tirpiklyje. Spiropirano **11** tirpalui chloroforme reaguojant su (1,3-bis-(2,4,6-trimetilfenil)-2-imidazolidinilideno)dichlor(fenilmetilen)(trcikloheksilfosfino)rutenio(II) tirpalu chloroformo tirpiklyje kambario temperatūroje 12 valandų, gaunamas polimeras **12**.



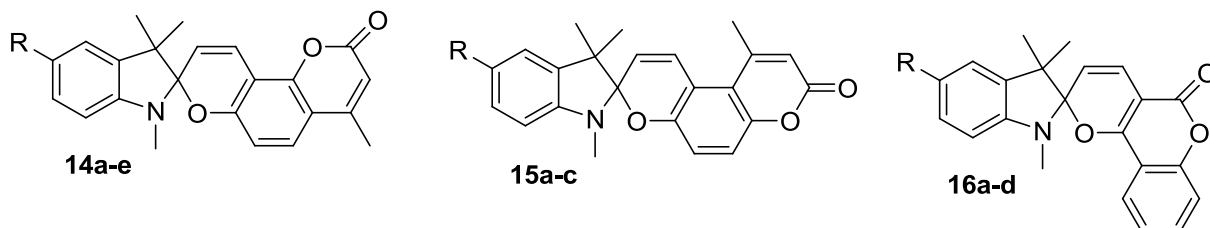
1.6 schema. 12 polimero sintezės reakcijos schema

Kitas kondensacijos tarp metilėninės bazės ir 2-hidroksi-5-nitrobenzaldehido reakcijos pavyzdys yra spiropiranas **13** [21]. Jis buvo susintetintas į šiltą 2-hidroksi-5-nitrobenzaldehido tirpalą etanolyje lėtai pilant 3,3-dimetil-1-oktadecil-2-metilenindolo tirpalą etanolyje. Mišinys kaitinamas 70-75°C temperatūroje 12 valandų, gaunant 57% **13** junginio išeigą.



1.7 schema. 1'-Oktadecilspiro[chromen-2,2'-indolino] 13 sintezės reakcija

Indolino spiropiranai **14-16**, į kurių sudėtį įeina serija kumarino darinių, buvo susintetinti indolino ir hidroksiformilkumarino junginių kondensacijos metu [22]. Spiropiranai, sudaryti būtent iš 8-formil-7-hidroksi-4-metilkumarino (**14a-e**), 5-formil-6-hidroksi-4-metilkumarino (**15a-c**) ir 3-formil-4-hidroksikumarino (**16a-d**) darinių buvo veikiami UV spinduliuote, kurios pasekoje įvyko spirociklo atsidarymas ir vėliau jo uždarymas tamsoje.



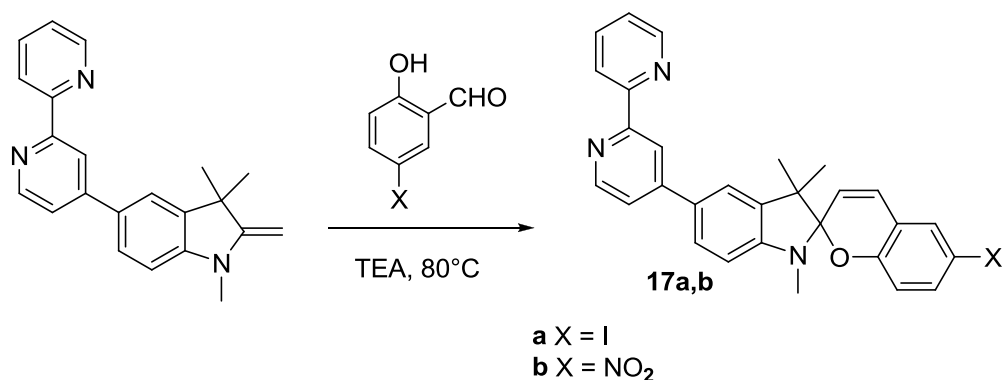
R = H (a), Me (b), Br (c), NO₂ (d), Meo (e)

1.3 pav. Junginių 14a-e, 15a-c, 16a-d struktūrinės formulės

Spiropirantai **14-16** buvo susintetinti pagal Wizinger-Wennig'o metodą, kurį sudaro Fisher'io bazės (ar jo heterociklinio analogo) ir formilhidroksikumarino kondensacijos reakcija. Nepaisant naudojamų kumarino junginių struktūrinių skirtumų, spiropirantai **14 - 16** susidaro pagal heterociklinių enaminų nukleofilinio prijungimo prie formilhidroksikumarino formilgrupės bendrą 1.2 schemą . Ši reakcija vyksta kaitinant etanolyje 70°C temperatūroje, esant ekvimoliniam kiekiui pakeisto indolino ir kumarino darinių.

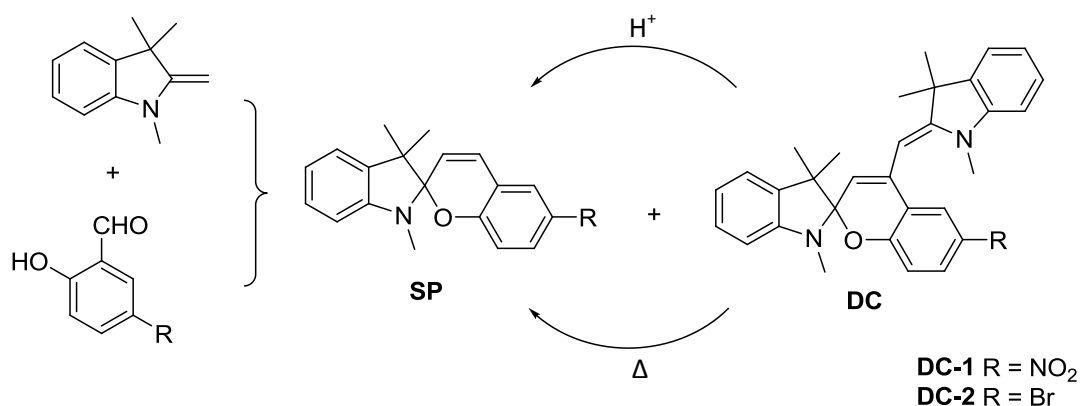
Kaip taisyklė – Wizinger-Wennig kondensacijos reakcija vyksta etanolyje, metanolyje, dimetilformamide ar metiletiketone [23].

Įterpiant bipiridino liekaną į spiropirano 5'-padėtį, buvo susintetinti junginiai **17a** ir **17b** [24], sintezės strategija paremta jau egzistuojančios Fisher'io bazės kondensacija su atitinkamais 4-pakeistais salicilaldehidais, naudojant TEA kaip bazę.



1.8 schema. Junginių 17a,b sintezės reakcija

Kartu su monokondensuotais junginiais (SP) kondensacijos reakcijos metu, dikondensuoti indolinobenzospiropirantai (DC) kaip šalutiniai produktai yra suformuojami Fisher'io bazės pertekliui reaguojant su pakeistais salicilaldehidais [25]. Spiropirano molekulės yra nestabilios, o DC molekulės yra santykinai stabilios tiek termiškai, tiek fotochemiškai. Dikondensuoti spiropirantai yra naudojami susintetinti SP molekules, kadangi šias, paveikus karščiu ar rūgštimi, jos transformuojamos kaip parodyta žemiau.

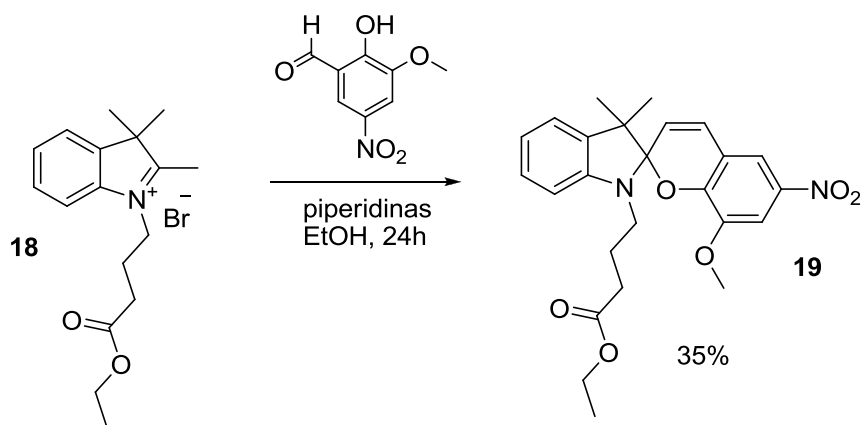


1.9 schema. Dikondensuotų junginių veikimas karščiu ir rūgštimi

1.1.2 *o*-Hidroksiaromatinių aldehydų kondensacija su heterociklinių katijonų druskomis

o-Hidroksiaromatinių aldehydų kondensacija su heterociklinėmis katijonų druskomis leidžia gauti indolino spirojunginius tuomet, kai merocianinio izomero laisvoji energija yra žemesnė nei jo SP formos ciklinio izomero laisvoji energija ir, kai standartiniai metileninių bazių kondensacijos su *o*-hidroksiaromatiniais aldehydais metodai yra nesėkmingi [18].

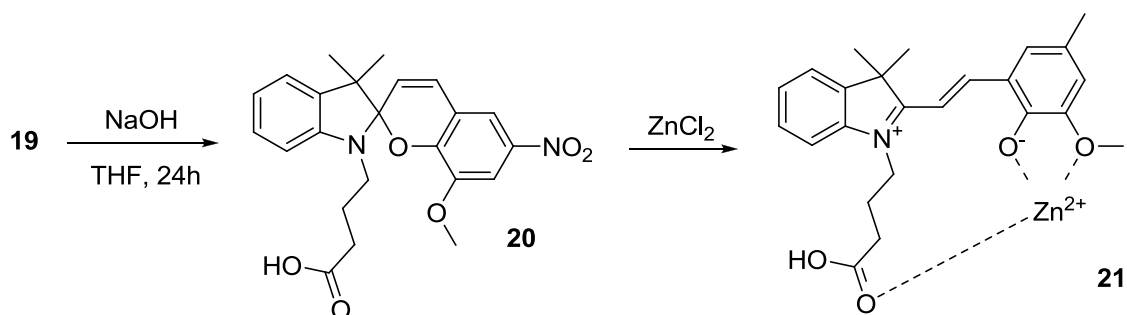
Tokiu būdu, siekiant sukurti naujus visiškai grįžtamus spiropiranų pagrindu katijoninius receptorių, buvo vykdoma etil-4-(8-metoksi-3',3'-dimetil-6-nitrospiro-[chromen-2,2'-indolo]1'-il)butanoato **19** sintezė [26]. Tirpalas, kurį sudaro **18** junginio ir 3-metoksi-5-nitrosalicilaldehydo tirpalas etanolyje, maišomas kaitinant su grįžtamuoju kondensatoriumi 24 valandas. Gaunami mėlynos spalvos kristalai **19** su 35% išeiga..



1.10 schema. [Chromen-2,2'-indolino]-1'-il)butanoato **19** gavimo reakcija

Susintetinti 6'-padėtyje hidroksigrupę, turintys fotochrominiai junginiai, tirpale egzistuoja pusiausvyroje tarp spiropirano ir merocianinės formų. Metalų druskų pridėjimas prie

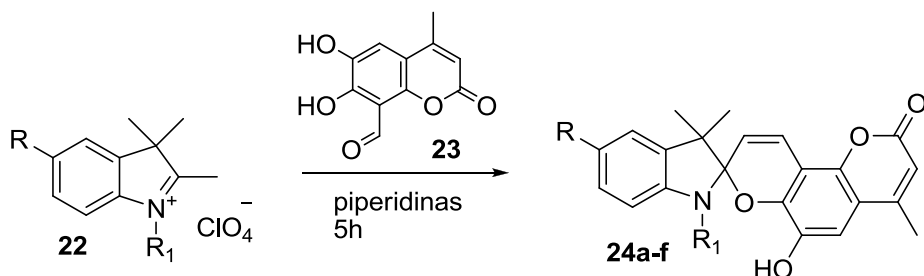
merocianinės formos (kaip pavaizduota 1.11 schemoje) veda į kompleksų susidarymą ir pusiausvyros išsilyginimą su atvira žiedo forma.



1.11 schema. Komplexo 21 sintezės reakcija

Gauti rezultatai V. Chernyshev'o tyrimo metu parodo [27], kad naujas ryšys su katijonais daro svarbią įtaką spiropiranų meroacianinei pusiausvyrai. Šie jonochrominiai junginiai gali būti naudojami kaip chemosensoriai skirtingų jonų pagrindu, kartu su Mg, Zn, Cu, Ni, Hg, Pb katijonais.

Kompleksų sudarymu su metalų jonais taip pat pasižymi **24a-f** junginiai. Šie **24a-f** gaunami atitinkamų perchloratų **22**, aldehydų **23** ir trietilamino mišinį maišant su grįžtamoju kondensatoriumi 2-propanolyje 5 valandas [28]. Gautieji junginiai perkristalinami 2-propanolio tirpiklyje. Išeiigos siekia 24-69%.

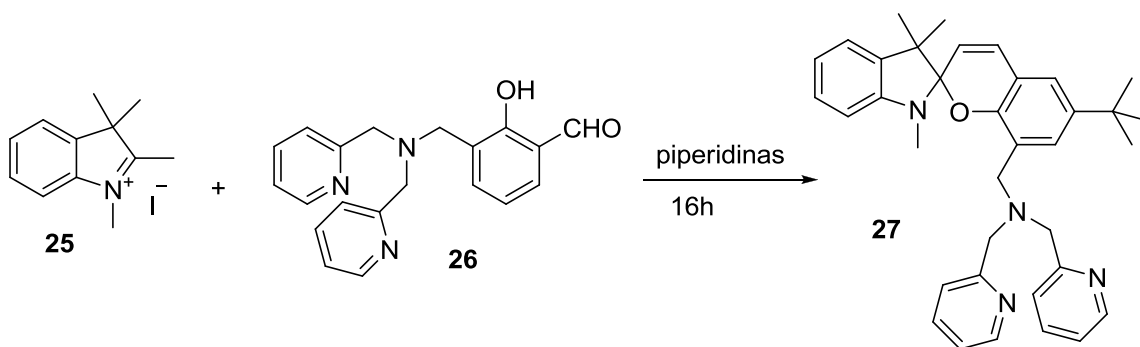


22,24 R = H, R₁ = Me (**a**); C₈H₁₇ (**b**); Prⁱ (**c**); CH₂Ph (**d**);
R = Me, R₂ = Me (**e**); R₁ = NO₂, R₂ = Me (**f**)

1.12 schema. Junginių 24a-f sintezės reakcijos shema

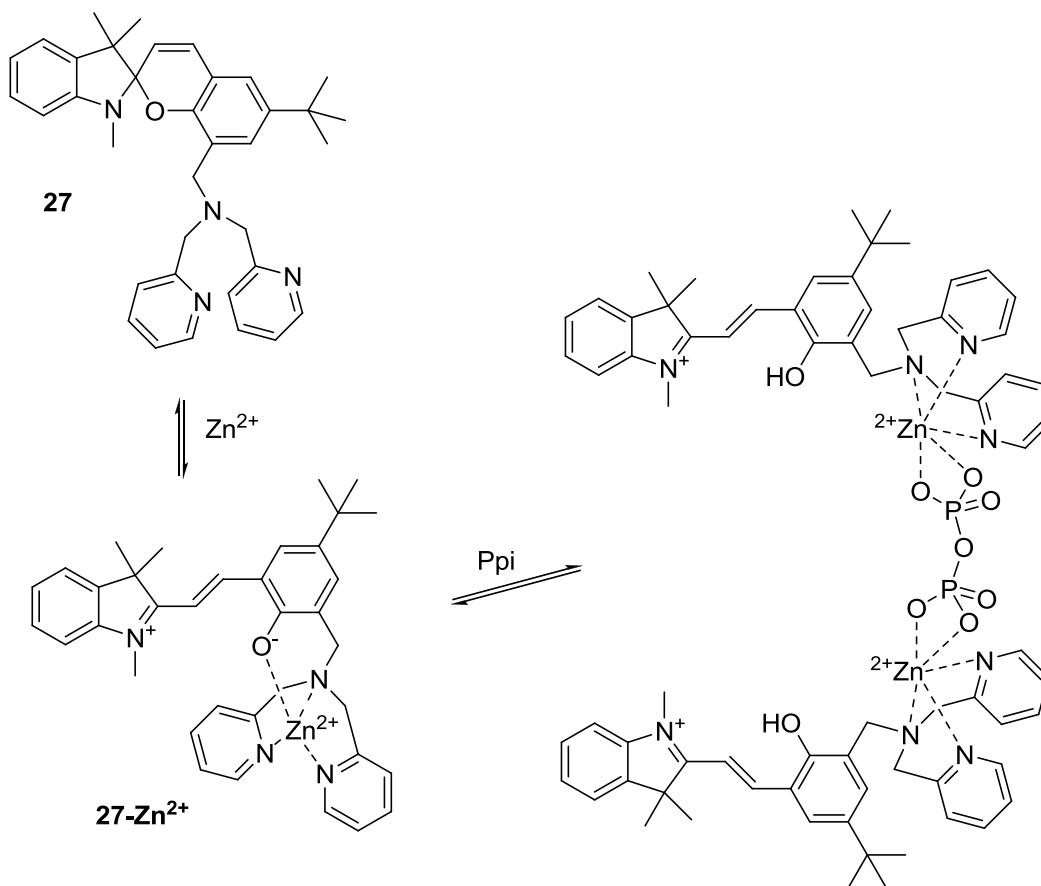
Naudojant 1,3,3-pakeistus-2-metilenindolus yra įmanoma gauti spiropiranus su benzil-, cikloheksil-, glikozidingrupėmis, o taip pat pakaitus, kurių sudėtyje yra krauneteris prie azoto atomo [18].

Na Shao darbe buvo susintetintas naujasis **27** spiropirano junginys [29]. Į N-metil-2,3,3-trimetilindolio jodido **25** ir piperidino mišinio tirpalą absoliučiam etanolyje įpilama junginio **26** tirpalo etanolyje. Mišinys kaitinamas 16 valandų. Negrynas produktas gryninamas koloneline chromatografija naudojant PE/EA mišinio (2/3) eliuentą.



1.13 schema. N-Metil-2,3,3-trimetilindolio jodido 25 ir 26 junginio kondensacijos reakcija

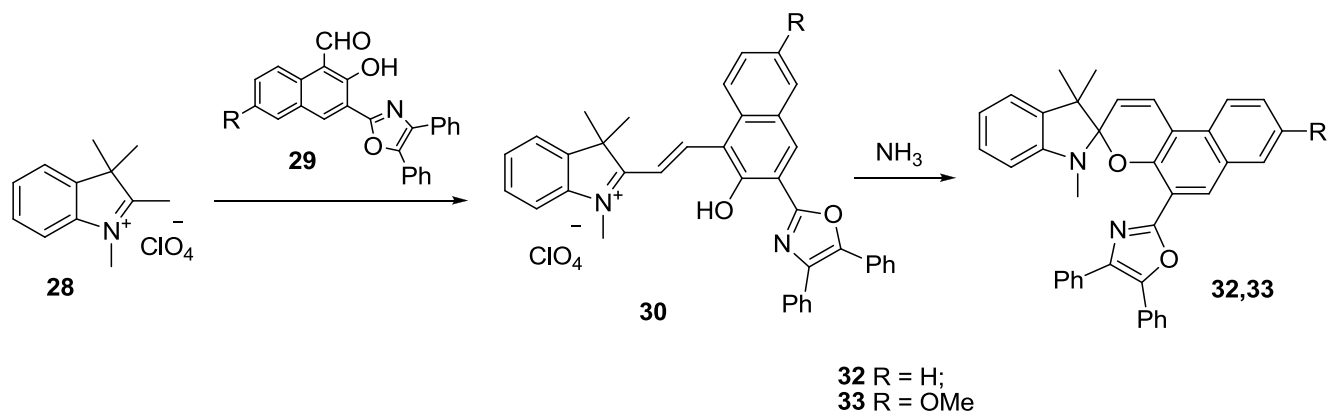
Šis **27** junginys, naudojamas kaip fluorescencinis jutiklis pirofosfato junginiams aptikti (Ppi) vandeniniame tirpale. Molekulinis atpažinimas ir signalo perdavimas pagrįstas kooperacinio ryšio sąveikomis ir ryšio sukeltais struktūriniais pokyčiais spiropirane, kurių metu atsiranda reikšmingi fotofizinių savybių pokyčiai spiropiranuose.



1.14 schema. 27 junginio panaudojimas molekuliniam Ppi atpažinimui

Oksazolo dariniai, ypač tie, į kurių sudėtį įeina aromatiniai arba heterocikliniai pakaitai 2- ar 5-padėtyse, yra puikios fluoroforo sistemos [30], [31]. Jie yra plačiai naudojami kaip fluorescencijos gesinimo agentai ir sudaro kompleksus su pereinamųjų metalų jonais [27]. Tikimasi, kad šios savybės puikiai tinka difeniloksazolil-pritaikytiems fluorescenciniams

spiropiranams. Spiropiranas **32** gaunamas per dvi stadijas (1.15 schema) 3*H*-indolio perchlorato **28** reakcijoje su 3-difeniloksazoil-pakeistu 2-hidroksinaftaldeidu **29** acto rūgštyje, vėliau apdorojant gautą 2-hidroksinaftilvinilindolio perchloratą **30** su amoniaku. Spiropiranas **33** gaunamas tuo pačiu metodu.

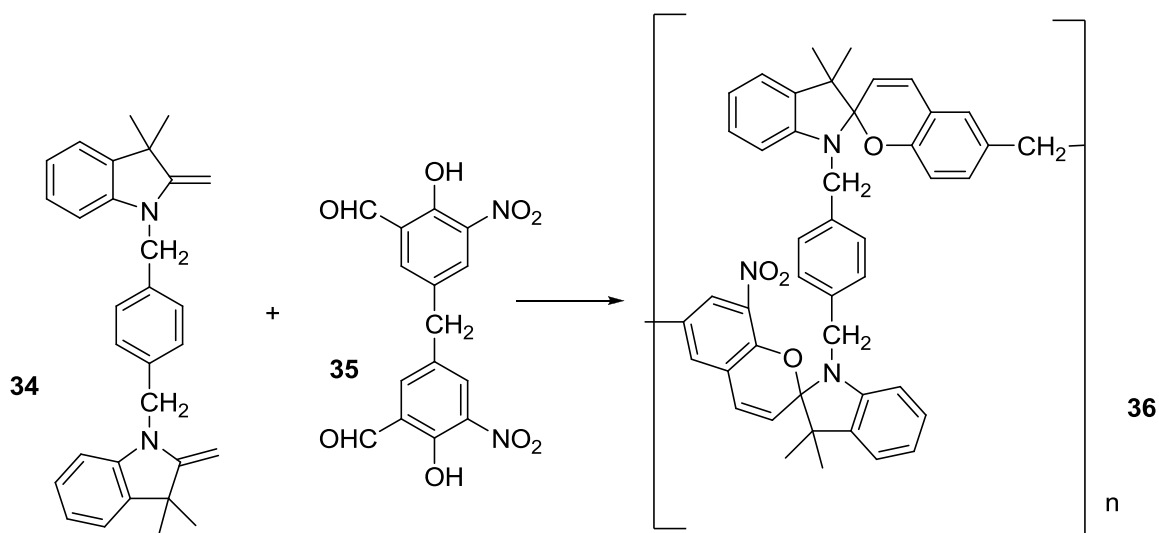


1.15 schema. Indolino spiropiranų 32 ir 33 gavimo reakcijos schema

1.2 Indolino bis-spiropiranų sintezės reakcijos

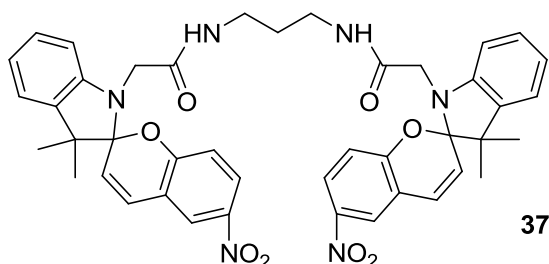
Bis-spiropiranai yra svarbūs tyrinėjimo objektai ypač tuo, kad vykdant uždaros bis-spiropirano formos atidarymo reakciją, konjuguota dvigubų jungčių sistema pailgėja ir absorbcijos juostos maksimumas pasislenka ilgesnių bangų pusėn, lyginant su monospiropirano maksimumu absorbcijos juostoje [32]. Daugelį metų nagrinėjamas klasikinis sintezės spirobipiranų būdas, kuomet vykdoma aromatinių *o*-hidroksialdehidų kondensacija su ketonais [33]. Šis metodas yra arba vienos stadijos, arba dviejų stadijų (su tarpinės *o*-hidroksistirilpirilio druskos išskyrimu).

Bis-2-metilenindolino **34** ir bis-salicilaldehido **35** polikondensacijos metu galima sukurti fotochrominį polimerą **36**, turintį spiropiranų vienetų [34].



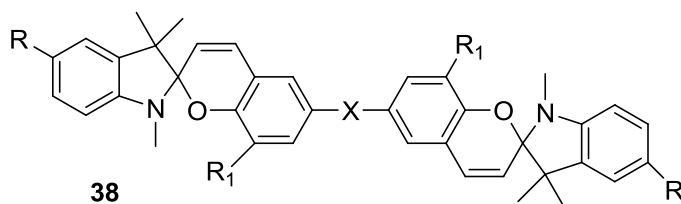
1.16 schema. Polimero 36 sintezės reakcija

Kitas bis-spiropiranas **37** buvo gautas 1,2,3,3-tetrametilindolino, 1,3-bis-chloracetamidpropano ir natrio jodido mišinio kondensacijos metu su 5-nitrosalicilaldehidu. Pasak autorių [18] abu spirociklai yra atviri ir sudaro kompleksus veikiant kalcio ir magnio katijonams.



1.4 pav. Junginio 38 struktūrinė fomrulė

Nauji termo- ir fotochrominiai karbonilbis-spiropirantai **38** susintetinami 5,5'-tiobis-salicilaldehidų ar jų 5,5'-karbonilanalogo reakcijos metu su Fisher'io bazės junginiais, santykiu 1:1,25 [18]. Naujieji spiropirantai, susijungę karboniliniu tilteliu, turi silpnų termo- ir fotochrominių savybių.

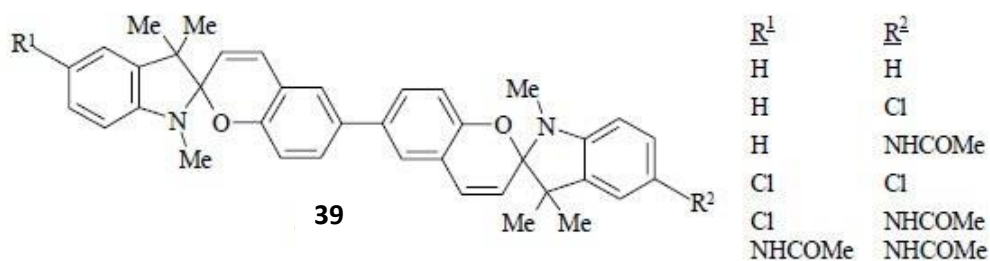


1.5 pav. 38 Junginio struktūrinė formulė

1 lentelė. Junginio 38 pakaitai

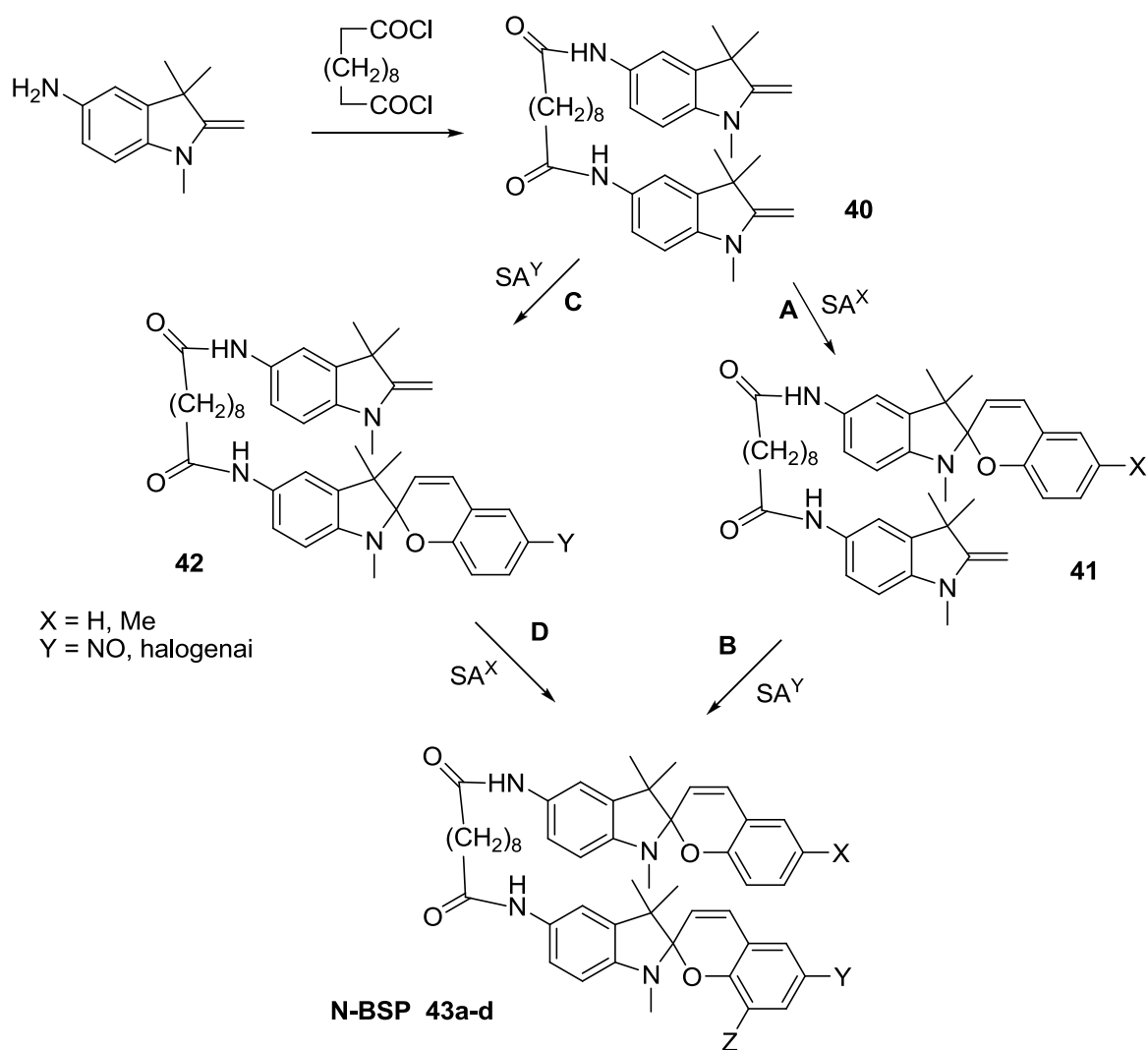
X	R	R ₁
S	H	H
CO	H	H
CO	H	Cl
S	NO ₂	H
S	NO ₂	Cl
S	NO ₂	NO ₂

Simetriniai ir nesimetriniai bis-spiropiranai **39**, gaunami 5,5'-bis-salicilaldehido pagrindu. Šie spiropiranai yra gaunami dviejomis stadijomis. Atitinkami bis-salicilaldehydai, pirmiausiai, kondensuojami su 2-metilen-1,3,3-trimetilindolinu. Antros stadijos metu, išskirti monospiropiranai reaguoja su atitinkamais 2-metilen-1,3,3-trimetilindolinais [35].



1.6 pav. Junginio 39 struktūrinė formulė ir pakaitai

Norint suformuoti bis-indolinospirobenzpiranus buvo pasiūlyta [36] naudoti sebacoilo rūgšties halogenidą kaip blokuojančią grupę amino funkcijai ir kaip anglies tiltelio sukūrimui tarp dviejų spiropiranų (kaip pavaizduoja 1.17 schemeje).



1.17 schema. Bis-spiropiranų 43a-d sintezės reakcijų schema

2 lentelė. Gautų 43a-d junginių išeigų priklausomybė nuo pakaitų

Junginys	X	Y	Z	Spalva	Išeiga, %
40	-	-	-	Balta	91
41a	H	-	-	Smėlio	39
41b	CH ₃	-	-	Rausvai violetinė	36
43a	H	NO ₂	H	Mėlynai-žalia	71
43b	H	I	I	Žalsva	64
43c	H	NO ₂	NO ₂	Violetinė	61
43d	CH ₃	NO ₂	H	Mėlynai-pilka	82

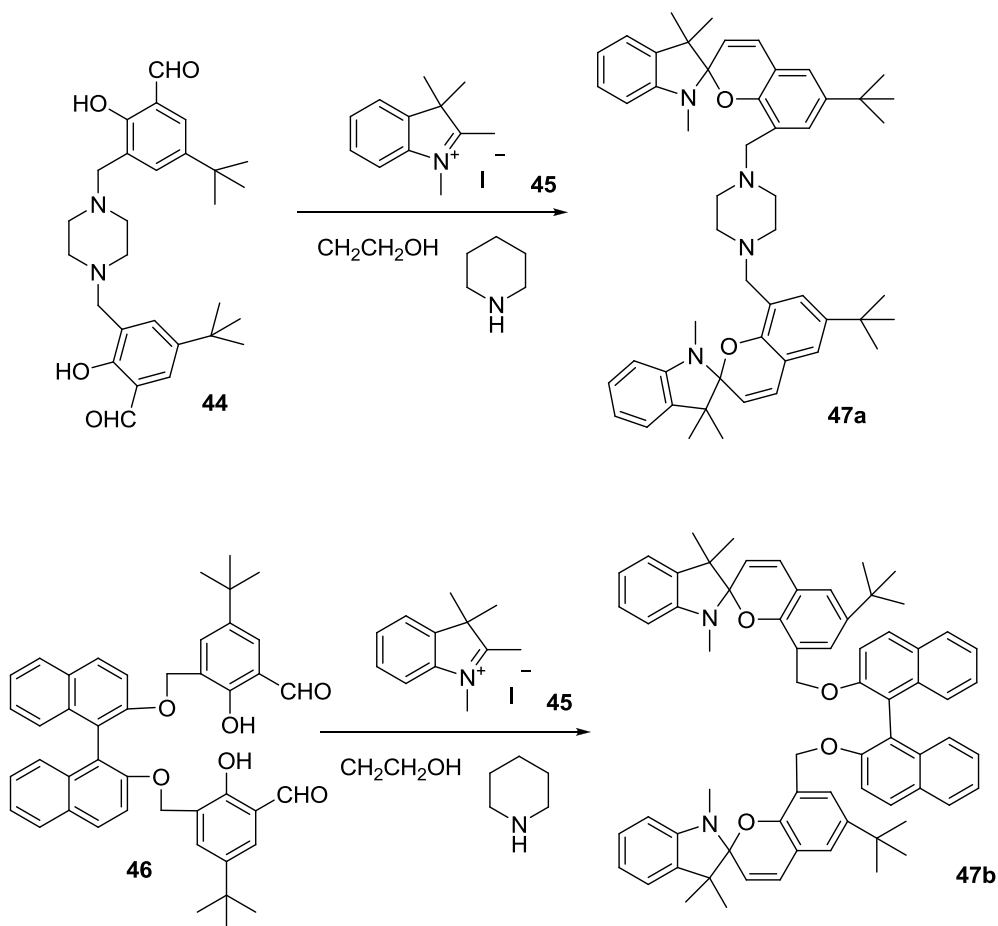
Iš dviejų siūlomų kelių, A-B ir C-D – pirmasis buvo sėkmingas. Buvo pastebėta, kad sunku yra išskirti iš reakcijos mišinio žingsnyje **C** pirminį junginį **42** (FB-SPY). Tai gali būti dėl stiprios pradinio junginio sąveikos su silikageliu, gryninant junginį kolonėlinės chromatografijos būdu. Naudoj Fisher'io bazės perteklių su sebacoilchloridu, gaunama bis-Fisher'io bazė (BSP, **40**, [bis(5-(2-metilen-1,3,3-trimetilindolo))]- α,ω -sebacamidas). Pradinis junginys [FB-SPX, **41a** (x=H), **41b** (x=CH₃)], kuris yra tarpinis junginys, gaunant nesimetrinį bis-

indolinospirobenzopirana, gaunamas BFB **40** ir salicilaldehido SA^X reakcijos etanolyje metu. Nesimetriniai BSP **43a-d** junginiai, gaunami **41** junginio ir atitinkamai pakeisto salicilaldehido SA^Y reakcijos metu.

Pastaruoju metu didelis dėmesys teikiamas metalo jonų stebėjimui, naudojant sudėtingos struktūros spiropiranus, tačiau organinių molekulių stebėjimui yra skiriamas mažas dėmesys. Vienas iš pagrindinių sunkumų, norint aptikti organines molekules, pasitelkus spiropiranus, yra silpna ir nespacificinė sąveika tarp spiropirano ir taikinio molekulių [32], [37]. Skirtingai nuo monospiropiranų, naujai sukurta bis-spiropirano molekulė turi griežtai išlaikytą molekulinę plyšį ir dvi spiropiranų molekules, atliekančios jungiamojo modulio vaidmenį (1.18 schema).

Sunamoto *et.al* 1982 metais įrodė [38], kad spiropirano cviterjoninė mero forma gali jungtis su poline amino rūgšties molekule per elektrostatinę sąveiką tuom padarydami spiropiranus patraukliais amino rūgšties darinių fotokontroliuojamais perkelėjais per sluoksnius arba surinkėjais amino rūgščių nuo aukso nanodalelių paviršiaus. Deja, šie metodai apribojami monospiropiranams dėl vienos molekulės sąveikavimo su taikiniu.

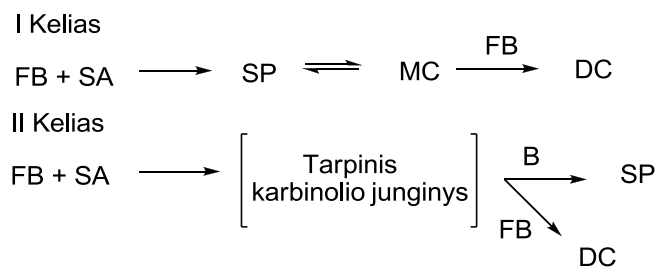
Norint sukurti stiprų ir aukšto selektyvumo ryšį su dipoline molekule, **47a** ir **47b** receptorių domenai suformuojami, įvedant du spiropirano vienetus, kurie yra panaudojami jungiamajam moduliui, ir piperazino ar binolinę liekaną ir naudojami kaip jungimo fiksatoriai [39]. Siekiant užtikrinti sensorių funkcionalumą, buvo įvesta elektronų turtinga grupė – *tert*-butil, prie 6'-padėties atomo spiropiranų molekulėse. Bis-spiropiranų **47a** ir **47b** sintezės pateiktos 1.18 schemoje.



1.18 schema. Dviejų spiropiranų kondensacijos reakcijos

1.3 Dikondensuotų indolino spiropiranų sintezė

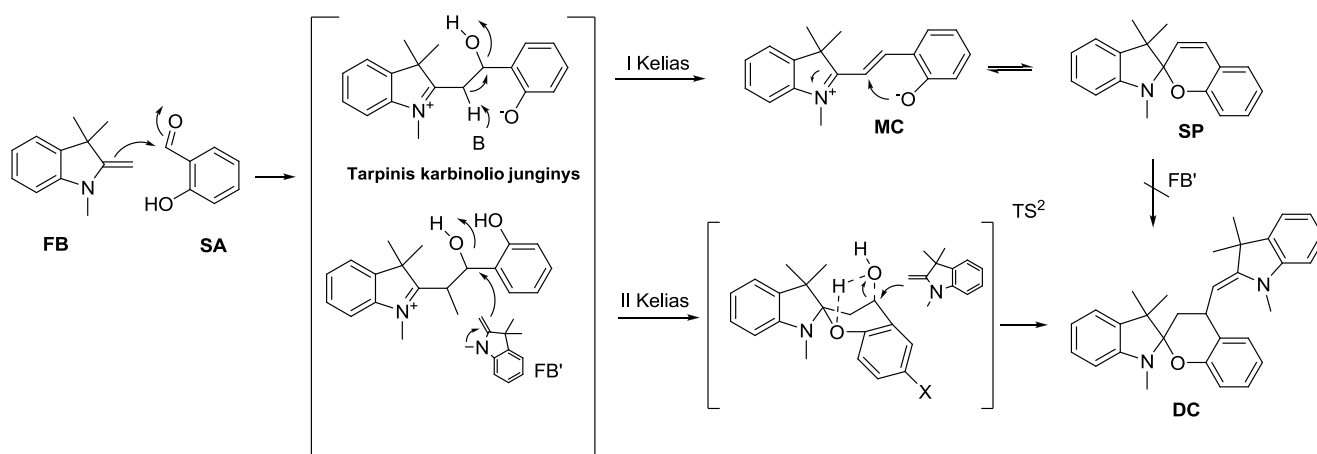
Dikondensuoti produktai gali būti formuojami reaguojant Fisher'io bazei kartu su salicilaldehidais pagal dvi mechanizmų variacijas [25]. Vykdamas reakcijas palaipsniui arba tuo pačiu metu, kaip pavaizduota 1.19 schemeje.



1.19 schema. Dikondensuotų junginių sintezės reakcijos

Salicilaldehidai (SA) gali kondensuotis su pirmąja Fisher'io bazės molekule ir susidaro tarpinis karbinolio junginys, kuris tuomet reaguodamas su antrąja Fisher'io bazės molekule sudaro DC molekulę (II Kelias). Antroji Fisher'io bazės molekulė jungiasi Michael'io būdu prie

α,β -nesočiųjų imino grupių atviroje spiropirano MC formoje, susiformavusioje Fisher'io bazės ir salicilaldehydų jungimosi reakcijos metu (I Kelias). Labiausiai tikėtinas DC formavimosi mechanizmas yra „II Kelias“, kuris apima tarpininko-karbinolio dehidrataciją, susidarant H-ryšiams. „I Kelias“ apima atviros spiropirano MC formos užsidarymo reakciją į SP, kurios nėra galimas tolimesnis stereoselektyvus formavimas iki DC molekulės. Todėl, mechanizmas „I Kelias“ yra atmetamas. Iš BMR spektrų įsitikinta [25], kad reakcija vyksta tuo pačiu metu per karbinolio tarpininką, o ne palaipsniui prijungus jį prie MC spiropirano formos pagal Michael'io prijungimą, kaip parodyta žemiau 1.20 schemeje.

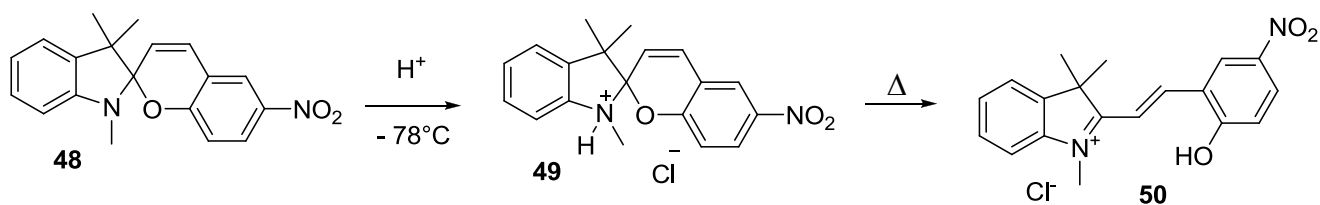


1.20 schema. Dikondensuotų junginių sintezės reakcijų mechanizmas

1.4 Indolino spiropiranų cheminės charakteristikos

1.4.1 Spiropiranų sąveika su rūgštimis

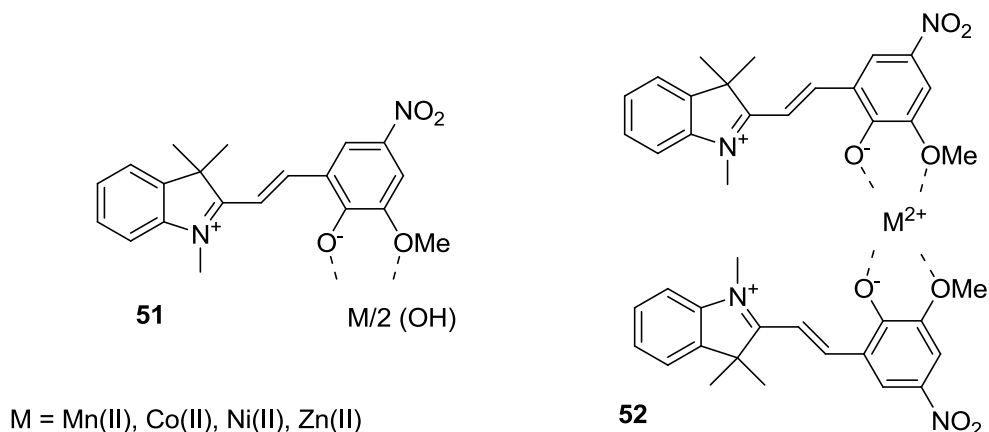
Spiropiranų tirpalus veikiant rūgštimis, atsidarydamas [2H]pirano žiedas, sukelia sąlygas protono pridėjimui prie fenoliato deguonies atomo bipolinės sistemos [40]. 6'-Nitro-1,3,3-trimetilspiro(indolin-2,2'-[2H]chromeno) **48** junginio atveju yra įmanoma atskirti dvi druskas HCl poveikyje, besiskiriančias savo fizikinėmis savybėmis. Tolueno tirpiklyje -78°C temperatūros poveikyje susiformuoja gelsvos spalvos druska **49**, ir ši yra visiškai konvertuojama į **50** izomerą, palaikant rūgštinę terpę arba kaitinant alkoholyje 10 minučių.



1.21 schema. SP tirpalų veikimas rūgštimi

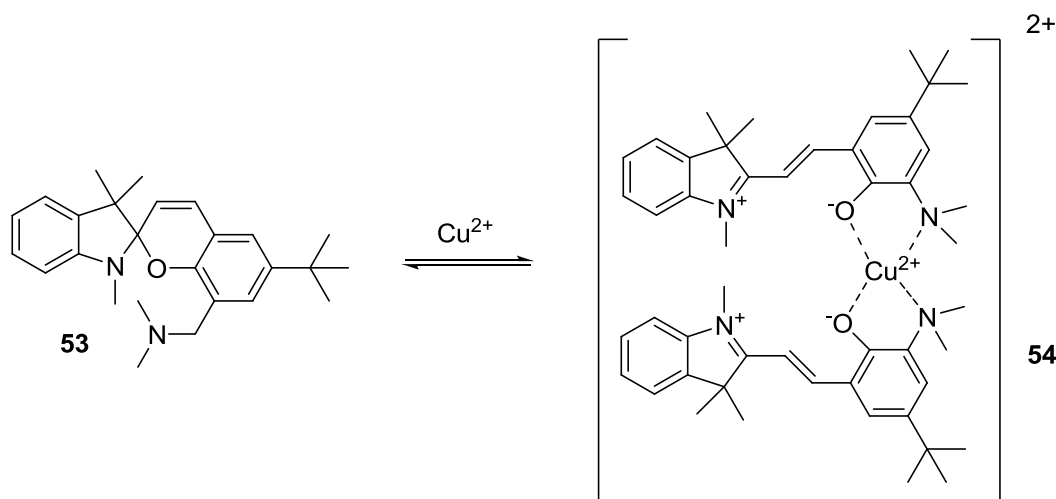
1.4.2 Spiropiranų sąveika metalų jonais

Darbe [26] buvo ištirta metalų jonų įtaka spiropiranų kompleksų susidarymui su serija indolino junginių. Buvo pastebėta, kad polinėje aplinkoje kompleksų susidarymas vyksta be aktyviosios spinduliuotės poveikio ir kaip manoma, dalyvaujant merocianinei spiropiranų formai. Padidinus merocianinės formos koncentraciją, padidėja susidariusio komplekso išeiga, ji taip pat padidėja veikiant UV spinduliais. Nagrinėjant komplekso susidarymo kinetiką buvo pastebėta, kad egzistuoja dvi komplekso susidarymo stadijos. Pirmoji – greitoji stadija stebima **51** junginio susidaryme. Kita – lėtoji stadija, apima komplekso **51** su kita spiropirano atvira forma kompleksavimą, sudarant stabilų kompleksą **52**.



1.22 schema. Komplekso 52 susidarymas

Kitas spiropiranų kompleksų sudarymo, dalyvaujant metalų jonams, pavyzdys yra fluorescencijos sensorius **54** [41]. Jis buvo sukurtas, remiantis spiropirano junginių jungimuisi su metalo fosfirino agentu, siekiant ištirti aukšto selektyvumo Cu(II) jono įtaką UV-regimosios šviesos absorbcijos kreivėms. Norint suprasti praktinį fluorescencinį sensorių, buvo įterpti absorberis ir fluoroforas į polivinilchlorido membraną ir tuomet tiriamos vario jono sensinės savybės.

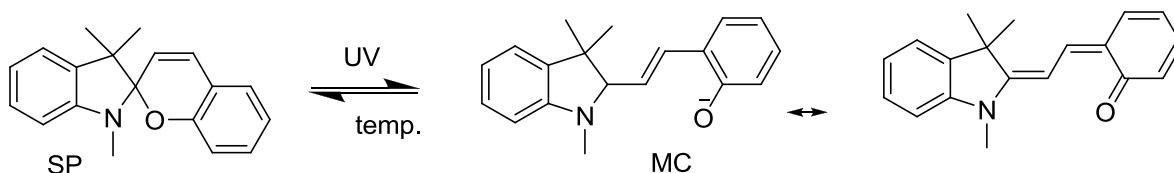


1.23 schema. Komplekso 54 susidarymas

Palyginti su klasikiniais Cu^{2+} jonams aptikti fluorescenciniais sensoriais, kuriuose donoro atomas yra dalis fluoroforo π -sistemos, čia vyksta erdvinis chelato funkcinių grupių atskyrimas ir junginio molekulės lankstymasis link mažiausios energijos būsenos.

1.4.3 Indolino spiropiranų fotochromizmas

Spiropiranai yra sudaryti iš indolino ir chromeno fragmentų, sujungtų spiroanglies atomu. Pirmiausia ir tikriausiai labiausiai ištyrinėta spiropiranų savybė yra grįžtamoji reakcija į spalvotą atvirą merocianinę formą.



1.24 schema. UV spinduliuotės sukeltas SP anglies-deguonies ryšio skyrimas ir grįžtamoji reakcija

Šis pokytis gali įvykti tirpinant poliniuose tirpikliuose, kaitinant (termochromizmas), ar veikiant aktyviaja spinduliuote (fotochromizmas). $[2H]$ Chromeno fragmento bipolinės formos Cspiro-O ryšio trūkimo metu susidaro chinoidinė skirtingų konfigūracijų polimetaninės grandinės forma. Panašus procesas gali vykti spiropiranų absorbcijos metu (pavyzdžiui, kolonėlinės chromatografijos metu), kur absorbentų poliarizuojantis poveikis kur kas stipresnis nei tirpiklių, sunaikinančių SP formą, poveikis.

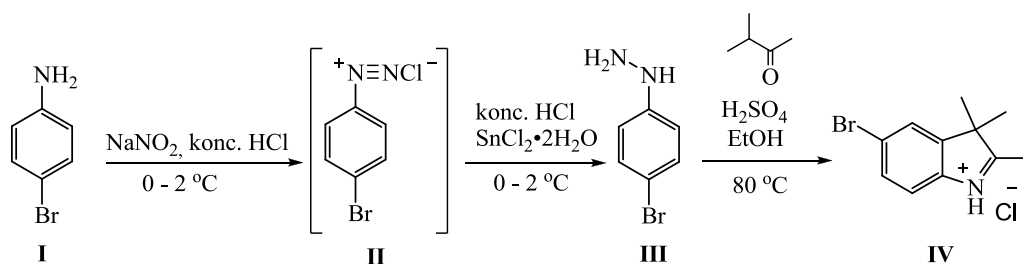
Atviros formos junginys egzistuoja dviejų rezonansinių formų: merocianinės ir chinoidinės. NO_2 Grupės būvimas spiropirano struktūroje aktyvina fotochromines savybes. Buvo pastebėta, kad kinetinės ir spektrinės merocianinų savybės priklauso nuo spiropiranų koncentracijos [42]. Yra žinoma, kad spalvos grįžtamumas tarp dviejų formų yra matomas

ribo tam ciklo atsidarymo ir užsidarymo kiekyje [43]. Spiropiranų įterpimas į polimerinę matricą, mažina jų spalvines savybes palyginti su jų monomerų tirpalų spalvinėmis savybėmis.

2. TYRIMŲ REZULTATAI IR JŲ APTARIMAS

2.1 Pradinių junginių sintezė

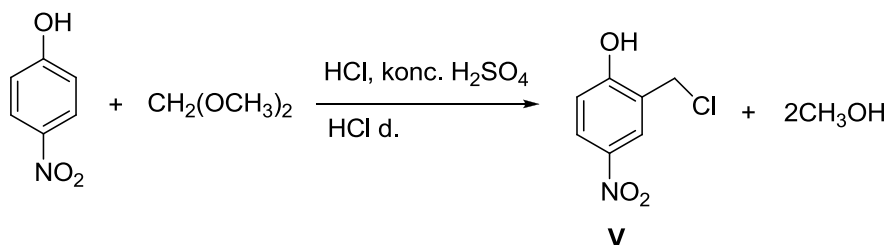
Norint susintetinti naujus 3',3'-dimetil-6-nitro-1',3'-dihidrospiro[chroman-2,2'-indolo] junginius, pirmiausia reikia pasigaminti keletą jau žinomų junginių: 5-brom-2,3,3-trimetil-3*H*-indolio chloridą ir 2-(chlormetil)-4-nitrofenolį. 5-Brom-2,3,3-trimetil-3*H*-indolo sintezės schema pateikta žemiau.



2.1 schema. 5-Brom-2,3,3-trimetil-3*H*-indolo sintezės reakcija

Pagal literatūroje aprašytą metodiką, 4-bromanilinas **I** koncentruotos HCl rūgšties tirpale diazotinamas 0°C temperatūroje su NaNO₂ vandeniniu tirpalu, gauta diazonio druska **II** [44]. Toliau druska redukuojama SnCl₂ vandeniniu tirpalu, palaikant tą pačią 0-2 °C temperatūrą. Gautas 4-bromhidrazinas **III**. Atlikus junginio **III** kondensaciją su 3-metilbutan-2-onu rūgštinėje terpėje, išskirtas tikslinis reakcijos produktas 5-brom-2,3,3-trimetil-3*H*-indolio chloridas **IV**.

Kitas svarbus junginys, norint gauti suplanuotus 3',3'-dimetil-6-nitro-1',3'-dihidrospiro[chroman-2,2'-indolo] darinius, yra atitinkamas nitrofenolis. Buvo pasirinktas 2-chlormetil-4-nitrofenolis **V**, kurio sintezės schema pateikta žemiau.

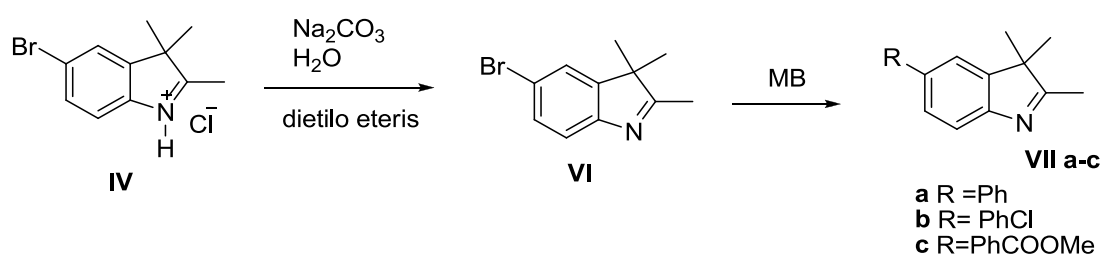


2.2 schema. 2-Chlormetil-4-nitrofenolio sintezės reakcija

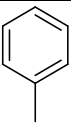
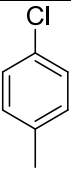
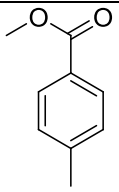
2.2 Suzuki kryžminio jungimo reakcijos

Suzuki reakcija vyksta pagal tipinį paladžio katalizuojamos kryžminio jungimo reakcijos mechanizmą, kurį sudaro oksidacinis prijungimas, transmetalizacija bei redukcinė eliminacija [45]. Dažniausiai šios reakcijos yra vykdomos inertinėje aplinkoje, šildant alyvos vonelėje, naudojant organinį tirpiklį, bazę (pvz.: K_2CO_3) ir katalizatorių: $Pd(PPh_3)_4$ [46] ar $Pd(PPh_3)_2Cl_2$ [47].

Pirmiausiai, norint gauti suplanuotus junginius yra vykdomos Suzuki kryžminio jungimo reakcijos, naudojant 5-brom-2,3,3-trimetil-3*H*-indolą **IV**, atitinkamas arilboro rūgštis, $Pd(PPh_3)_4$ bei K_2CO_3 bazę. Prieš vykdant kryžminio jungimo reakcijas, junginio **IV** vandeninis tirpalas yra paveikiamas natrio karbonatu, ekstrahuojamas dietilo eteriu ir gaunamas 3*H*-indolas **VI**. Optimizuojant reakcijos sąlygas, kryžminio jungimo reakcijos vykdomos mikrobangų reaktoriuje (naudotos reakcijų sąlygos pateiktos 2.1 lentelėje) ir yra gaunami produktai **VII a-c**.



2.1 lentelė. Junginių VII a-c gavimo mikrobangų reaktoriuje reakcijų sąlygos

Eil. Nr.	R:	Laikas, min	Išeiga, %
VII a		40	97
VII b		50	95
VII c		60	89

Visos reakcijos mikrobangų reaktoriuje vykdytos 100°C, esant 150 W galiai ir tirpikliui – toluenas/metanolis (santykiu 2:1).

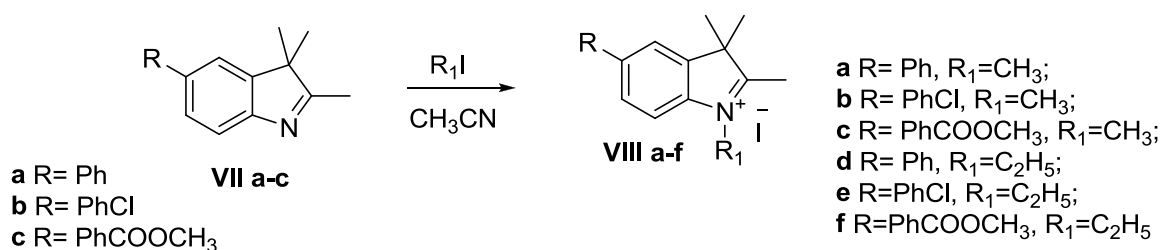
Kaip matoma iš lentelėje pateiktų duomenų, didžiausia išeiga ir trumpiausia reakcijos trukmė pasizymi junginys **VII a**, tuo tarpu, ilgiausia reakcijos trukmė ir mažiausia išeiga yra

junginio **VII c**. Reakcijos vykdomos iki visiško pradinio junginio **VI** sureagavimo, reakcijos eigoje tikrinant reakcijos mišinį plonasluoksnės chromatografijos būdu.

2.3 3*H*-Indolų alkilinimo reakcijos

Sėkmingai įvykdžius Suzuki kryžminio jungimo reakcijas, jų reakcijų produktai buvo naudojami tolimesniems junginiams sintetinti. Tuo tikslu, buvo vykdomas visų šiame darbe susintetintų indolų **VII a-c** alkilinimas CH_3I ir $\text{C}_2\text{H}_5\text{I}$ į N-1 padėtį (2.4 schema). Alikilinimo reakcijos vykdomos remiantis literatūros šaltiniu [48]. Gaunami junginiai **VIII a-f**.

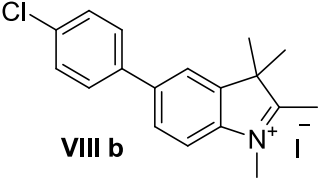
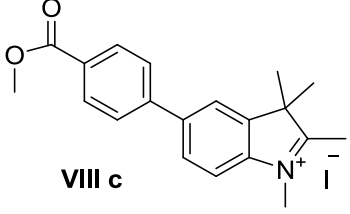
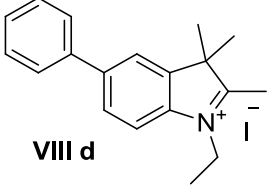
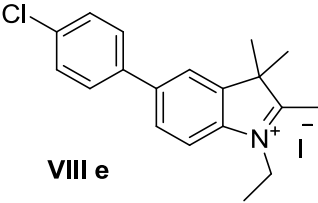
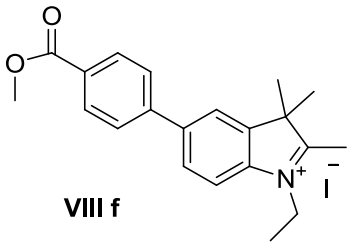
Tiesa, iš pradžių buvo atliekamas 5-brom-2,3,3-trimetil-3*H*-indolo alkilinimas su CH_3I į N-1 padėtį, esant tirpikliui CH_3CN , temperatūrai – 40°C , o vėliau - Suzuki kryžminio jungimo reakcija (reakcija vykdoma mikrobangų reaktoriuje 50 minučių, 100°C temperatūroje ir esant 150 W galiai). Buvo pastebėta, kad po kryžminio jungimo reakcijos yra gaunamas junginių mišinys, todėl šis buvo grynintas kolonėlinės chromatografijos būdu. Gautas reakcijos produktas pasižymėjo maža išeiga – 37%. Tuomet, siekiant gauti optimalesnių rezultatų, buvo bandoma vykdyti (kaip aprašyta aukščiau) Suzuki reakcija, o tik vėliau metilinimas į N-1 indolo padėtį **VII a**. Šiame etape jau matomas geresnis rezultatas – didesnė 97% išeiga bei trumpesnė reakcijos trukmė. Laikantis šios strategijos buvo sintetinami visi šiame darbe **VIII a-f** junginiai. Alkilinimo reakcijų sąlygos ir gautų junginių išeigos pateiktos 2.2 lentelėje.



2.4 schema. Junginių VIII a-c sintezės reakcija

2.2 lentelė. Alkilinimo reakcijų sąlygos ir rezultatai

Nr.	Produktas	Laikas, valandos	Temperatūra, °C	*Išeiga, %
1	 VIII a	20	40	75

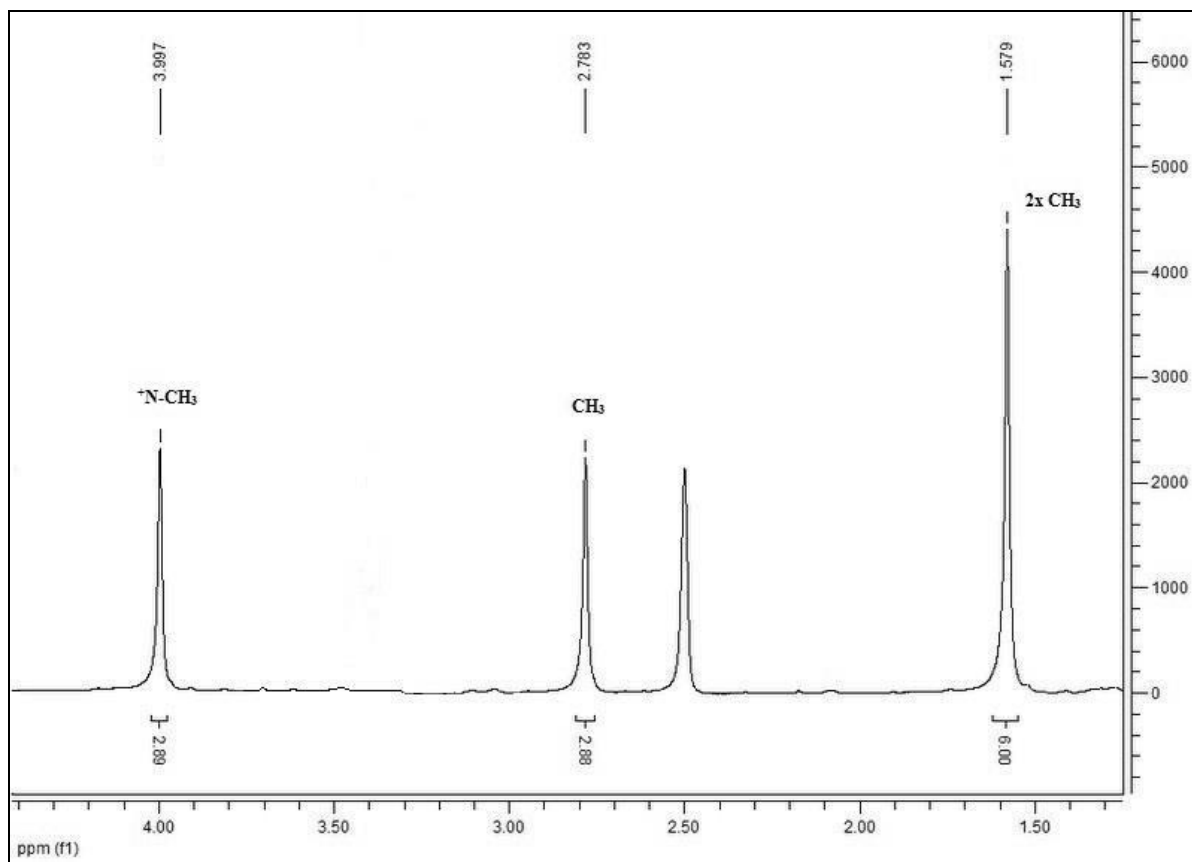
Nr.	Produktas	Laikas, valandos	Temperatūra, °C	*Išeiga, %
2	 VIII b	15	40	72
3	 VIII c	18	40	71
4	 VIII d	19	43	48
5	 VIII e	47	43	66
6	 VIII f	20	43	16

*Išeiga VIII f apskaičiuota atlikus produkto gryninimą kolonėlinės chromatografijos būdu.

Iš 2.2 lentelėje esančių duomenų matyti, kad geriausiai vyko metilinimo jodmetanu reakcijos. Buvo gaunami grynai produktai, be jokių priemaišų su didelėmis išeigomis. Tuo tarpu etilinimo jodmetanu reakcijos vyko prasčiau – mažesnės reakcijų išeigos, o indolas **VIII f** gautas ne grynas, o junginių mišinys, todėl grynintas kolonėlinės chromatografijos būdu ir gauta maža išeiga. Gautų junginių struktūros patvirtintos BMR ir IR spektroskopijos, MS spektroskopijos bei elementinės analizės metodais.

Atlikus junginio **VIII b** masių spektroskopijos tyrimą, gautame masių spektre matyti aiškus $[M]^+$ signalas ties 284 m/z. Atlikti ^1H BMR spektroskopijos tyrimai parodė singletą ties 1,57 m.d., priklausantį dviems metilgrupėms, singletą ties 2,78 m.d. priklausantį kitai CH_3 grupei

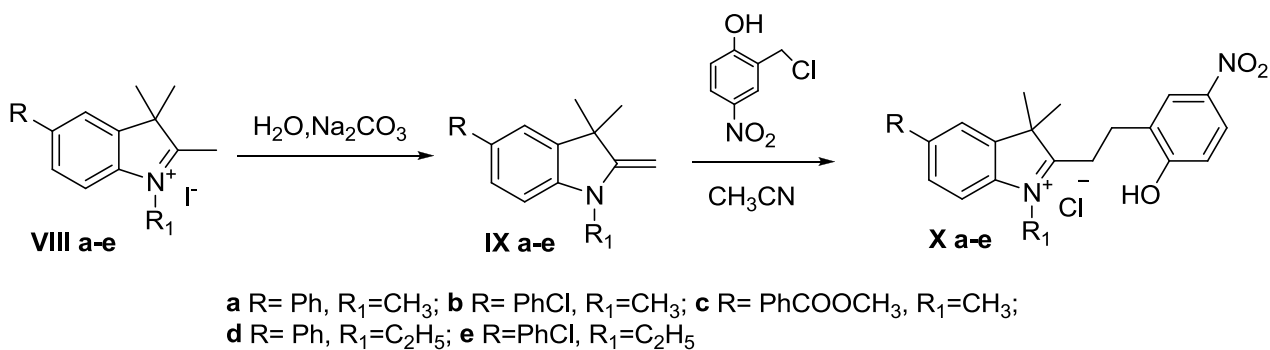
ir dar vienos CH₃ grupės singletą ties 3,99 m.d. To paties junginio ¹³C spektre matyti dviejų metilgrupeių singletas ties 21,77 m.d.



2.1 pav. VIII b junginio ¹H BMR spektro fragmentas

2.4 [2-(2-Hidroksi-5-nitrofenil)]-3H-indolio chloridų sintezė

Siekiant gauti [2-(2-hidroksi-5-nitrofenil)]-3H-indolio chloridus, buvo naudojamos gautos N-alkilintos indolio druskos **VIII a-e**. [2-(2-Hidroksi-5-nitrofenil)]-1,3,3-trimetil-3H-indolio chloridai **X a-c** gaunami, veikiant **VIII a-c** druskų vandeninius tirpalus Na₂CO₃, ekstrahuojant dietilo eteriu, džiovinant ekstahentą Na₂SO₄ ir nugarinant jį. Gauti enaminai alkilinami į β-C padėtį su 2-chlormetil-4-nitrofenoliu tirpiklyje acetonitrile 43°C temperatūroje (2.5 schema).

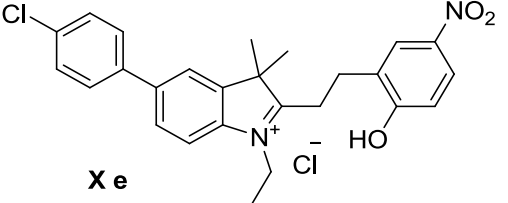


2.5 schema. Junginių X a-e sintezės gavimo schema

[2-(2-Hidroksi-5-nitrofenil)]-2-etil-3,3-dimetil-3*H*-indolio chloridai **X d,e** sintetinami lygiai ta pačia metodika kaip ir [2-(2-hidroksi-5-nitrofenil)]-1,3,3-trimetil-3*H*-indolio chloridai **X a-c**, tačiau junginiai **IX d,e** ekstrahuojami ne dietilo eteriu, bet etilo acetatu. Alkilinimo reakcijų sąlygos ir rezultatai pateikti 2.3 lentelėje.

2.3 lentelė. Alkilinimo reakcijų sąlygos ir rezultatai.

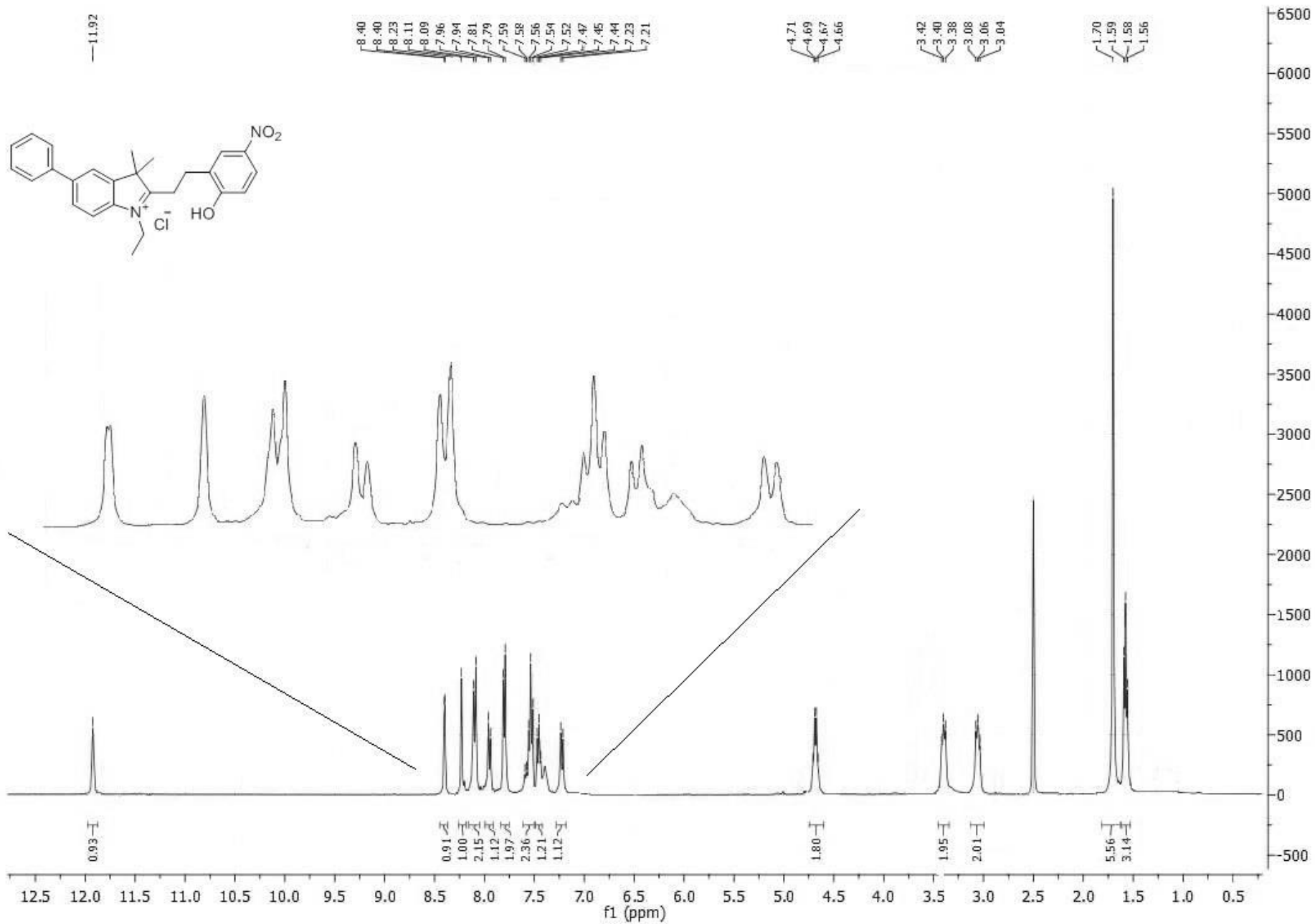
Nr.	Produktas	Laikas, valandos	Išeiiga, %
1	 X a	4	83
2	 X b	6	69
3	 X c	9	79
4	 X d	2	76

Nr.	Produktas	Laikas, valandos	Išeiga, %
5		3	69

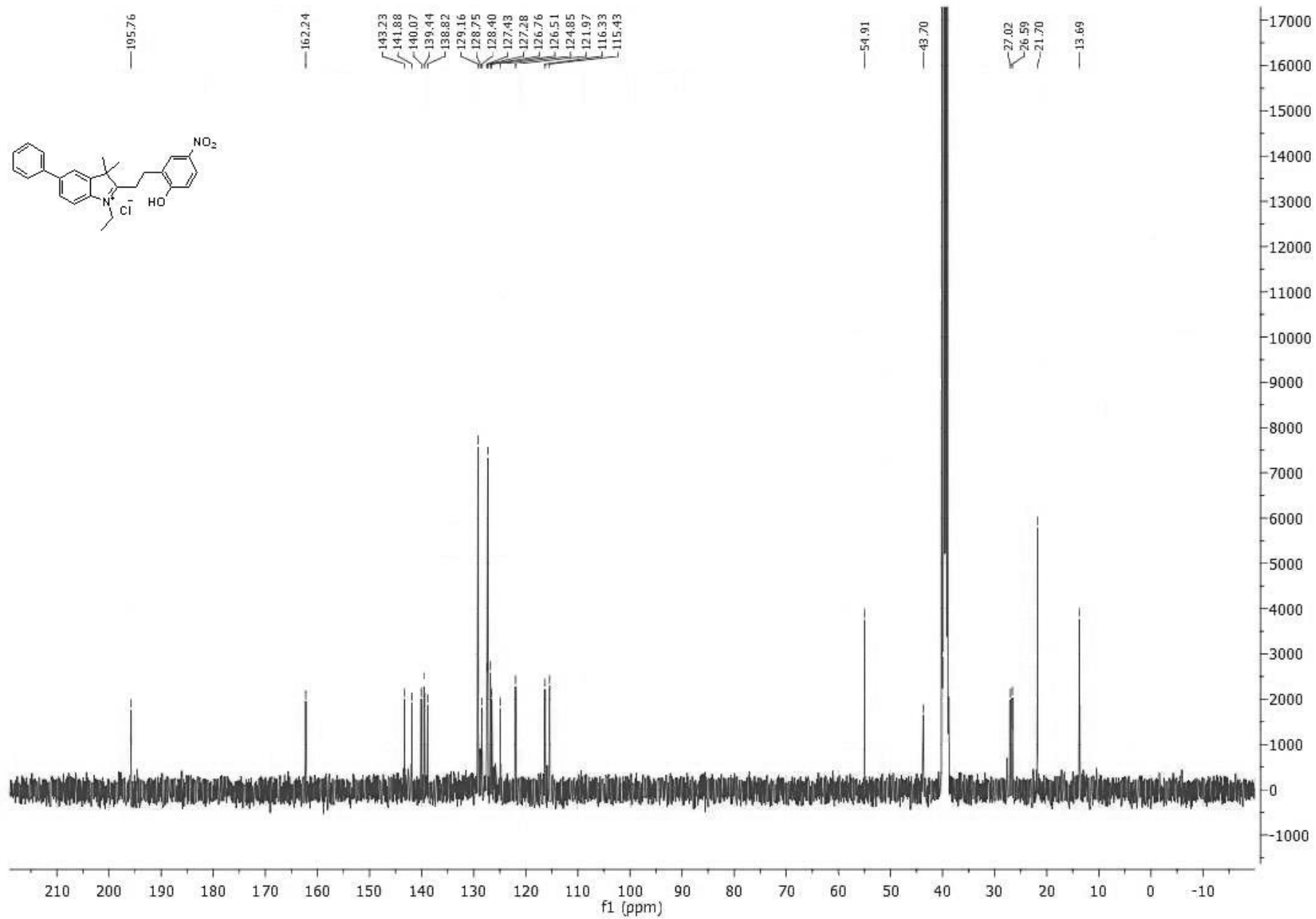
Susidareę [2-(2-hidroksi-5-nitrofenil)etil-1]-3*H*-indolio chloridai **X a-f** filtruojami, praplaunant dietilo eteriu ir CH₃CN.

Gautų junginių struktūros patvirtintos BMR ir IR spektroskopijos, MS spektroskopijos bei elementinės analizės metodais. **X d** Junginio ¹H BMR spektre galima pastebėti tripletą ties 1,58 m.d, priklausantį CH₃ grupei. Dar viena singletą ties 1,70 m.d., priklausantį dviems metilgrupėms bei fenolio hidroksigrupės protono signalą ties 11,92 m.d. To pačio junginio ¹³C BMR spektre matyti dviejų metilgrupių singletas ties 21,70 m.d. ir ⁺N=C anglies atomui būdingas singletas ties 195,76 m.d.

2.2 pav. Junginio X d¹H BMR spektras

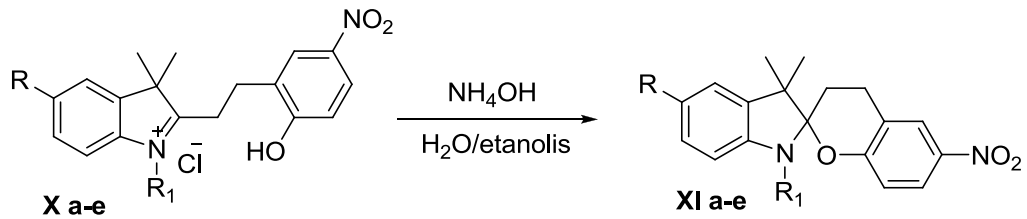


2.3 pav. Junginio X a ^{13}C BMR spektras



2.5 Spiro[chroman-2,2'-indolo] darinių sintezė

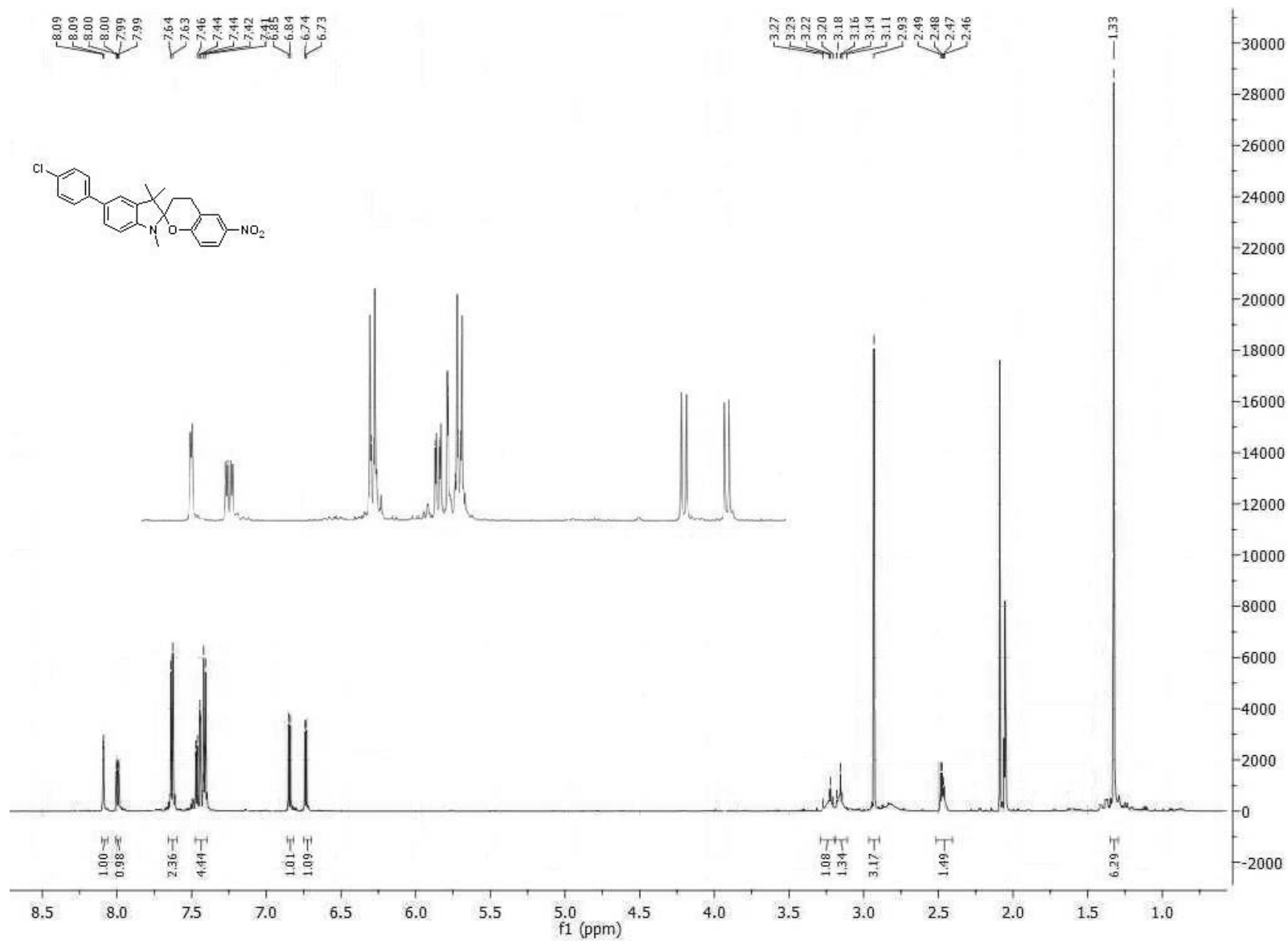
X a-e tirpinami vandenyje ir įpilama šiek tiek etanolio junginių tirpumui vandenyje padidinti, įlašinami keli lašai NH_4OH (35% vandeninio tirpalo), tirpalai susidrumsčia, nes veikiant šiuos junginius vandeniniu amoniakiniu tirpalu, įvyksta fenolinio protono atplėšimas, susiformuoja spiro-2,2'-dihidropirano ciklas ir gaunami junginiai **XI a-e** (2.6 schema). **X a-c** Mišinys ekstrahuojamas eteriu (o **X d,e** junginių atveju, ekstrahuojama etilo acetatu), šis džiovinamas, nugarinamas rotaciniu nugarinimo aparatu. Gauti 6-nitro-1',3'-dihidrospiro[chroman-2,2'-indolo] darinių **XI a-e** kristalai perkristalinami acetonitrilo tirpiklyje.



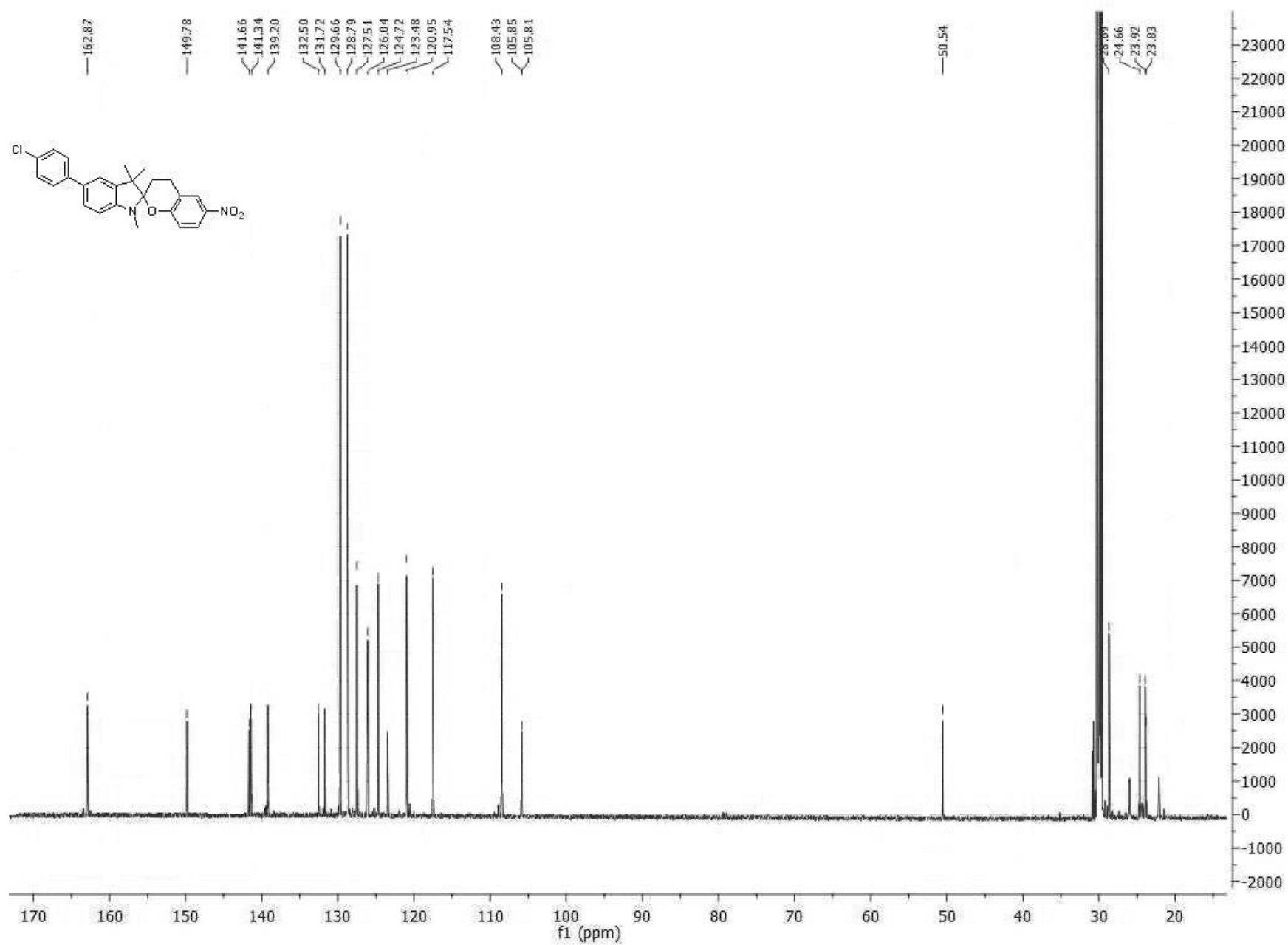
2.6 schema. 6-Nitro-1',3'-dihidrospiro[chroman-2,2'-indolo] darinių XI a-e sintezės reakcija

Gautųjų medžiagų struktūros įrodytos ^1H BMR ir ^{13}C BMR (tirpiklis - acetonas- d_6) spektrais. **XI b** junginio ^1H BMR spektre matyti singletas ties 1,33 m.d., priklausantis dviems metilgrupėms, multipletas ties 2,46-2,49 m.d. bei du multipletai ties 3,11-3,18 m.d. ir 3,20-3,27 m.d., priklausantys metileninio tiltelio keturiems protonams. Taip pat stebimas vienas singletas ties 2,93 m.d., priklausantis CH_3 grupei. ^{13}C BMR spektre matomas charakteringas spiro-C atomo signalas ties 105,81 m.d ir dviejų metilgrupių singletai ties 23,83 ir 24,66 m.d.

2.4 pav. Junginio XI b ¹H BMR spektras

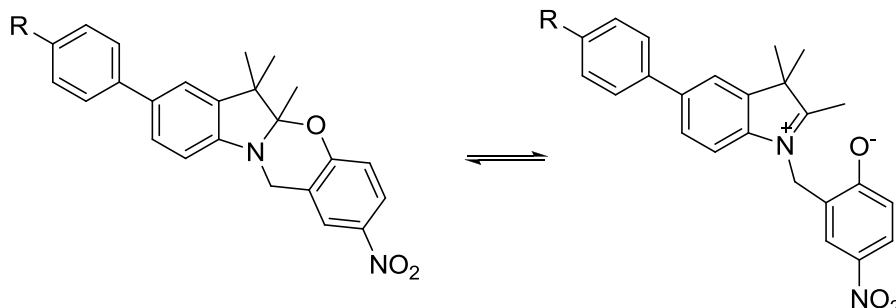


2.5 pav. XI b junginio ^{13}C BMR spektras



2.6 Spiro[chroman-2,2'-indolo] darinių optinių savybių tyrimas

Organinės chemijos katedros ankstenuose darbuose buvo pastabėta, kad 5-arylindolo[2,1-*b*][1,3]benzoksazepinai pasižymi fotochrominėmis savybėmis [49].



2.7 schema. 5-Arilindolo[2,1-*b*][1,3]benzoksazepino darinio žiedo atsidarymo reakcija

Tikėdamiesi kad spiroanalogai taip pat bus fotochromiški, bandėme tirti junginių **XI a-e** fotochromizmą.

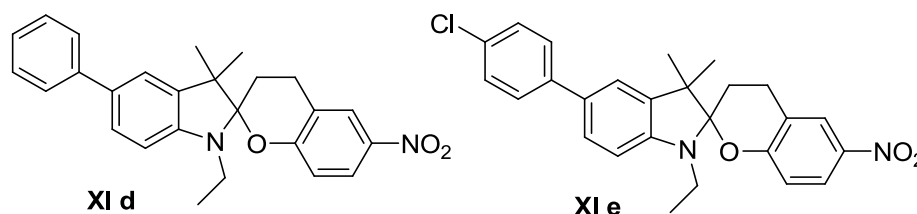
Darbo metu buvo pastebėta, kad susintetintus junginius veikiant UV spinduliuote, pastarieji nepasižymi fotochrominėmis savybėmis, o fluorescuoja. Todėl buvo ištirtos jų optinės savybės: išmatuota spiropirano **XI a-e** darinių UV sugertis, apskaičiuoti ekstinkcijos koeficientai, išmatuoti fluorescencijos maksimumai ir paskaičiuoti Stokso poslinkiai.

2.4 lentelė. Junginių **XI a-e** tirpalų acetonitrile absorbcija ir emisija

Produktas	Sugertis, λ_{abs} (nm)	Ekstinkcijos koeficientas, $\epsilon \times 10^4$ ($\text{dm}^3 \text{mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$)	Emisija, λ_{em} (nm)	Stokso poslinkis, (nm)
XI a	200	20,21	404	108
	296	29,89		
XI b	201	20,30	415	108
	307	31,01		
XI c	200	20,07	414	85
	232	23,43		
	329	33,03		
XI d	200	20,20	403	103
	300	30,31		
XI e	200	20,14	417	108
	309	31,12		

Ištirtų junginių **XI a-e** emisijos maksimumai yra labai panašūs ir stebimi 403-417 nm bangos ilgio intervale. Yra žinoma, kad junginiui būdinga sugertis ir emisija priklauso nuo molekulos struktūros – ilgėjant konjuguotų dvigubų jungčių sistemai pasireiškia batochrominis

Junginių **XI d,e** struktūrose, vietoj metilpakaito, esančio prie azoto atomo, atsiranda etilpakaitas, šių junginių emisijos maksimumai atitinkamai stebimi 403 nm ir 417 nm (2.7 pav.).



2.8 pav. Junginių XI d,e struktūrinės formulės

Geriausi emisijos rezultatai matomi junginio **XI e** emisijos kreivėje, įvyksta bathochrominis poslinkis, lyginant su junginio **XI a** emisija. Manoma, kad įtaką daro chloro pakaitas, esantis prie kondensuoto fenilo žiedo. Šio junginio emisijos maksimumas taip pat pasislenka ilgesnių bangų pusėn, lyginant su labai panašios struktūros **XI b** emisijos maksimumu, tiesa, labai nežymus – tik 2 nm.

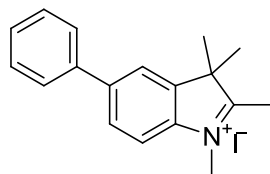
Junginių **XI a**, **XI b** ir **XI e** yra pakankamai dideli Stokso poslinkiai - 108 nm, o tai ypač svarbu norint junginius taikyti biologiniam žymėjimui. Norint junginius naudoti kaip fluorescencinius žymeklius biologijoje, turi kuo mažiau ar visiškai nesidengti UV sugerties ir emisijos maksimumai, o tai yra, kad būtų kuo didesnis Stokso poslinkis. Visų susintetintų junginių UV absorbcijos ir emisijos maksimumai nesidengia ir yra pakankamai dideli.

3. MEDŽIAGOS IR TYRIMŲ METODAI

Ekspirimentiniai tyrimai buvo atlikti naudojantis šiais prietaisais: lydymosi temperatūra nustatyta *DigiMelt MPA161* prietaisu. BMR spektrai užrašyti *Bruker Avance III* spektrometru (400 MHz – ^1H BMR, 100 MHz – ^{13}C) ir *Bruker Avance III* spektrometru (700 MHz – ^1H BMR, 176 MHz – ^{13}C) 25°C temperatūroje. Elementinė analizė atlikta su *CE-440* elementiniu analizatoriumi, modelis *440 CHN/O/S*. IR spektrai užrašyti *Perkin Elmer* spektrometru, naudojant KBr tabletes. Plonų sluoksnių chromatografijai naudotos *Merck silikagelio 60 F254* plokštelės. Masės spektrai užrašyti *Shimadzu LCMS – 2020* spektrometru, taikant ESI teigiamos jonizacijos metodą. Tirpalų UV/RŠ sugerties spektrai registruoti spektrofotometru *Avaspec-2048*. Mikrobangis kaitinimas atliktas *CEM Discover Synthesis Unit (CEM Corp., Matthews, NC)* mikrobangų reaktoriuje. Fluorescencijos spektrai užrašyti *Edinburgh instruments FT 920* fluorescencijos spektrometru.

3.1 5-Fenil-1,2,3,3-tetrametil-3H-indolio jodidas

($\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{IN}$), $M = 377,06 \text{ g/mol}$



VIII a

Ištirpinama junginio **VII a** 0,328 g (1,394 mmol) dervos 2 ml acetonitrile, įpilama 0,35 ml (5,578 mmol) jodmetano. Reakcija vykdoma 40°C temperatūroje 20 valandų. Po reakcijos iškritę kristalai filtruojami, praplauant acetonu ir dietilo eteriu. Gauti šviesiai rudi kristalai, džiovinami. Išeiga 0,392 g (75%), $t_{\text{yd.}} = 242\text{-}244^\circ\text{C}$.

^1H BMR (400 MHz, DMSO): δ 1,59 (s, 6H, $2 \times 3\text{-CH}_3$), 2,79 (s, 3H, 2- CH_3), 4,00 (s, 3H, 1- CH_3), 7,45 (d, $J = 7,2 \text{ Hz}$, 1H, Ar-H), 7,53 (t, $J = 7,2 \text{ Hz}$, 2H, Ar-H), 7,79 (d, $J = 7,2 \text{ Hz}$, 2H, Ar-H), 7,93 (dd, $J = 8,4 \text{ Hz}$, $J = 6,8 \text{ Hz}$, 1H, Ar-H), 7,99 (d, $J = 8,4 \text{ Hz}$, 1H, Ar-H), 8,19 (s, 1H, Ar-H).

^{13}C BMR (100 MHz, DMSO): δ 14,18; 21,77; 34,81; 54,09; 115,53; 121,78; 127,22; 128,29; 129,11; 138,83; 141,42; 141,51; 142,46; 195,96.

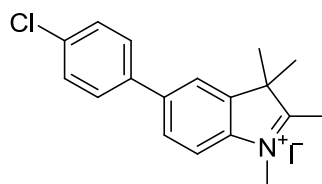
IR (cm^{-1}): 3030 (Ar. C-H); 2975 (Alif. C-H)

Apskaičiuota: $\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{IN}$, %: C 57,30; H 5,34; N 3,71. Rasta, %: C 57,32; H 5,33; N 3,68.

MS m/z (%): 250 (M^+ , 100).

3.2 5-(4-Chlorfenil)-1,2,3,3-tetrametil-3H-indolio jodidas

($C_{18}H_{19}ClIN$), $M = 411,03 \text{ g/mol}$



VIII b

Ištirpinama **VII b** 0,371 g (1,301 mmol) dervos 2 ml acetonitrile, įpilama 0,65 ml (10,495 mmol) jodmetano. Reakcija vykdoma 40°C temperatūroje 15 valandų. Po reakcijos išskritę kristalai filtruojami, praplaunant acetonu ir dietilo eteriu. Gauti smėlio spalvos kristalai, jie džiovinami. Išeiga 0,247 g (72%), $t_{\text{yd.}} = 224\text{-}225^\circ\text{C}$.

^1H BMR (400 MHz, DMSO): δ 1,58 (s, 6H, 2×3-CH₃), 2,78 (s, 3H, 2-CH₃), 4,00 (s, 3H, 1-CH₃), 7,59 (d, $J = 12,2$ Hz, 2H, Ar-H), 7,83 (d, $J = 8$ Hz, 2H, Ar-H), 7,93-8,00 (m, 2H, Ar-H), 8,21 (s, 1H, Ar-H).

^{13}C BMR (100 MHz, DMSO): δ 14,24; 21,77; 34,84; 54,14; 115,65; 121,78; 127,25; 129,03; 133,24; 137,64; 140,03; 141,77; 142,55; 196,21.

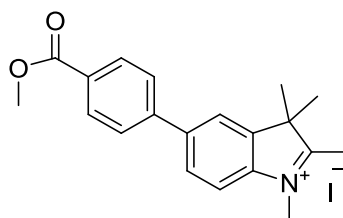
IR (cm⁻¹): 3008 (Ar. C-H); 2970 (Alif. C-H)

Apskaičiuota: $C_{18}H_{19}ClIN$, %: C 52,51; H 4,65; N 3,40. Rasta, %: C 52,46; H 4,68; N 3,43.

MS m/z (%): 284 (M⁺, 100).

3.3 5-(4-(Metoksikarbonil)fenil)-1,2,3,3-tetrametil-3H-indolio jodidas

($C_{20}H_{22}INO_2$), $M = 435,07 \text{ g/mol}$



VIII c

Ištirpinama **VII c** 0,392 g (1,272 mmol) dervos 2,5 ml acetonitrile, įpilama 0,33 ml (5,343 mmol) jodmetano. Reakcija vykdoma 40°C temperatūroje 18 valandų. Po reakcijos išskritę kristalai filtruojami, praplaunant juos acetonu ir dietilo eteriu. Gauti šviesiai pilkos spalvos kristalai, jie džiovinami. Išeiga 0,412 g (71%), $t_{\text{yd.}} = 236\text{-}238^\circ\text{C}$.

^1H BMR (400 MHz, DMSO): δ 1,62 (s, 6H, $2\times 3\text{-CH}_3$), 2,83 (s, 3H, 2- CH_3), 3,92 (s, 3H, CH_3), 4,04 (s, 3H, 1- CH_3), 7,99 (d, $J = 8,4$ Hz, 2H, Ar-H), 8,10 (t, $J = 8$ Hz, 4H, Ar-H), 8,34 (s, 1H, Ar-H).

^{13}C BMR (100 MHz, DMSO): δ 14,28; 21,73; 34,86; 52,32; 54,18; 115,72; 122,15; 127,56; 127,69; 129,11; 129,88; 139,95; 142,20; 142,58; 143,31; 165,98; 196,59.

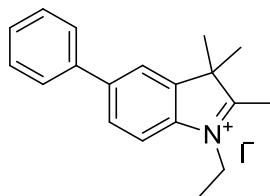
IR (cm^{-1}): 3027 (Ar. C-H); 2976 (Alif. C-H); 1725 (C=O); 1112 (C-O).

Apskaičiuota: $\text{C}_{20}\text{H}_{22}\text{INO}_2$, %: C 55,18; H 5,09; N 3,22. Rasta, %: C 55,15; H 5,14; N 3,24.

MS m/z (%): 308 (M^+ , 100).

3.4 1-Etil-5-fenil-2,3,3-trimetil-3H-indolio jodidas

($\text{C}_{19}\text{H}_{22}\text{IN}$), $M = 391,08$ g/mol



VIII d

Ištirpinama **VII a** 0,348g (1,467 mmol) dervos $\sim 2,5$ ml acetonitrile, įpilama 0,48 ml (5,919 mmol) jodetano. Reakcija vykdoma 43°C temperatūroje 28 valandas. Po reakcijos iškritę kristalai filtruojami, praplaunant acetonu ir dietilo eteriu. Gauti smėlio spalvos kristalai, džiovinami. Išėja 0,276 g (48%), $t_{\text{lyd.}} = 213\text{-}215^\circ\text{C}$.

^1H BMR (700 MHz, DMSO): δ 1,47 (t, $J = 7$ Hz, 3H, CH_2CH_3), 1,59 (s, 6H, $2\times 3\text{-CH}_3$), 2,85 (s, 3H, 2- CH_3), 4,51-4,54 (m, 2H, CH_2), 7,45 (t, $J = 7$ Hz, 1H, Ar-H), 7,53 (t, $J = 7$ Hz, 2H, Ar-H), 7,78 (d, $J = 14$, 2H, Ar-H), 7,92 (d, $J = 14$ Hz, 1H, Ar-H), 8,04 (d, $J = 7$ Hz, 1H, Ar-H), 8,19 (s, 1H, Ar-H).

^{13}C BMR (176 MHz, DMSO): δ 13,19; 14,25; 22,42; 43,61; 54,75; 116,15; 122,49; 127,70; 127,84; 128,78; 129,57; 139,29; 140,59; 142,05; 143,31.

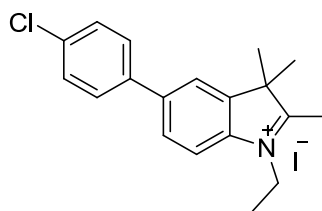
IR (cm^{-1}): 3041 (Ar. C-H); 2978 (Alif. C-H)

Apskaičiuota: $\text{C}_{19}\text{H}_{22}\text{IN}$, %: C 58,32; H 5,67; N 3,58. Rasta, %: C 58,30; H 5,68; N 3,61.

MS m/z (%): 264 (M^+ , 100).

3.5 5-(4-Chlorfenil)-1-etil-2,3,3-trimetil-3H-indolio jodidas

($C_{19}H_{21}ClIN$), $M = 425,73$ g/mol



VIII e

Ištirpinama **VII b** 0,383g (1,413 mmol) dervos ~2 ml acetonitrile, įpilama 0,57 ml (7,116 mmol) jodetano. Reakcija vykdoma 43°C temperatūroje 47 valandas. Po reakcijos iškritę kristalai filtruojami, praplaunant acetonu ir dietilo eteriu. Gauti tamsiai rudos spalvos kristalai, jie džiovinami. Išeiga 0,392 g (66%), $t_{lyd.} = 190-192^{\circ}C$.

1H BMR (700 MHz, DMSO): δ 1,47 (t, $J = 7$ Hz, 3H, CH_2CH_3), 1,59 (s, 6H, $2 \times 3-CH_3$), 2,86 (s, 3H, $2-CH_3$), 4,51-4,55 (m, 2H, CH_2), 7,59 (d, $J = 7$ Hz, 2H, Ar-H), 7,83 (d, $J = 14$ Hz, 2H, Ar-H), 7,94 (d, $J = 7$ Hz, 1H, Ar-H), 8,06 (d, $J = 7$ Hz, 1H, Ar-H), 8,22 (s, 1H, Ar-H).

^{13}C BMR (176 MHz, DMSO): δ 13,21; 14,38; 22,42; 43,67; 54,79; 116,26; 122,48; 127,85; 129,48; 129,52; 133,72; 136,42; 138,06; 140,61; 140,84; 143,37; 196,76.

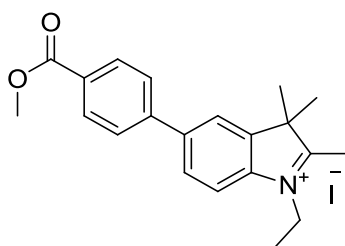
IR (cm^{-1}): 3036 (Ar. C-H); 2972 (Alif. C-H)

Apskaičiuota: $C_{19}H_{21}ClIN$, %: C 53,60; H 4,97; N 3,29. Rasta, %: C 53,49; H 5,00; N 3,31.

MS m/z (%): 298 (M^+ , 100).

3.6 1-Etil-5-(4-(metoksikarbonil)fenil)-2,3,3-trimetil-3H-indolio jodidas

($C_{21}H_{24}INO_2$), $M = 449,09$ g/mol



VIII f

Ištirpinama **VII c** 0,398g (1,358 mmol) dervos ~2 ml acetonitrile, įpilama 0,55 ml (6,788 mmol) jodetano. Reakcija vykdoma 43°C temperatūroje 20 valandų. Reakcijos produktas gryninamas kolonėlinės chromatografijos būdu, naudojant sorbentą – silikagelį ir eliuentą – dichlormetano/metanolio mišinį, santykiu 10:1. Išeiga 0,097 g (16%).

^1H BMR (700 MHz, DMSO): δ 1,47 (t, $J = 7$ Hz, 3H, CH_2CH_3), 1,64 (s, 6H, $2 \times 3\text{-CH}_3$), 2,83 (s, 3H, 2- CH_3), 3,92 (s, 3H, CH_3), 4,05 (s, 3H, 1- CH_3), 4,51-4,55 (m, 2H, CH_2), 7,99 (d, $J = 8,2$ Hz, 2H, Ar-H), 8,10 (t, $J = 7,8$ Hz, 4H, Ar-H), 8,34 (s, 1H, Ar-H).

^{13}C BMR (176 MHz, DMSO): δ 13,25; 14,38; 22,14; 44,55; 52,84; 54,18; 116,42; 123,15; 128,32; 128,69; 129,11; 129,89; 140,17; 142,40; 142,63; 143,52; 144,15; 165,98; 196,59.

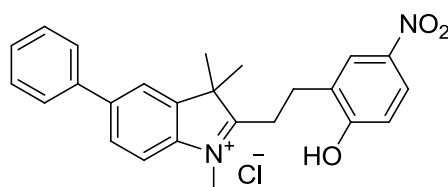
IR (cm^{-1}): 3029 (Ar. C-H); 2978 (Alif. C-H); 1726 (C=O); 1114 (C-O).

Apskaičiuota: $\text{C}_{21}\text{H}_{24}\text{INO}_2$, %: C 56,13; H 5,38; N 3,12. Rasta, %: C 56,10; H 5,42; N 3,14.

MS m/z (%): 322 (M^+ , 100).

3.7 5-Fenil-[2-(2-hidroksi-5-nitrofenil)etil-1]-1,3,3-trimetil-3H-indolio chloridas

($\text{C}_{25}\text{H}_{25}\text{ClN}_2\text{O}_3$), $M = 436,16$ g/mol



IX a

Imama **IX a** dervos 0,157 g (0,626 mmol), 0,117 g (0,626 mmol) 2-chlormetil-4-nitrofenolio ir tirpinama CH_3CN , reakcija vykdoma 47°C 4 valandas. Po reakcijos iškritę kristalai filtruojami, praplaunant acetonu ir dietilo eteriu. Gauti šviesiai rožinės spalvos kristalai džiovinami. Išėiga 0,208 g (83%), $t_{\text{lyd.}} = 203\text{-}205^\circ\text{C}$.

^1H BMR (700 MHz, DMSO): δ 1,67 (s, 6H, $2 \times 3\text{-CH}_3$), 3,06 (t, $J = 8,4$ Hz, 2H, CH_2), 3,41 (t, $J = 7,6$ Hz, 2H, CH_2), 4,15 (s., 3H, 1- CH_3), 7,23 (d, $J = 8,4$ Hz, 1H, 3-H-Ph), 7,45 (t, $J = 7$ Hz, 1H, Ar-H), 7,54 (t, $J = 7,7$ Hz, 2H, Ar-H), 7,81 (d, $J = 7,7$ Hz, 2H, Ar-H), 7,96 (dd, $J = 8,4$ Hz, $J = 2,8$ Hz, 1H, 4-H-Ph), 8,03 (d, $J = 7$ Hz, 1H, Ar-H), 8,10 (d, $J = 9,1$ Hz, Ar-H), 8,21 (s, 1H, Ar-H), 8,37 (s, 1H, 6-H-Ph), 11,88 (s, 1H, OH).

^{13}C BMR (176 MHz, DMSO): δ 21,59; 26,50; 26,83; 35,45; 54,87; 115,62; 116,12; 121,89; 125,02; 126,75; 126,92; 127,46; 128,51; 129,33; 139,03; 139,69; 141,79; 142,04; 142,88; 162,46; 195,86.

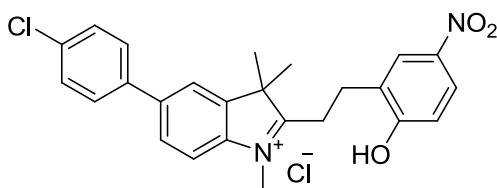
IR (cm^{-1}): 3402 (OH); 3038 (Ar. C-H); 2976 (Alif. C-H); 1590 (NO_2 asim.); 1339 (NO_2 sim.)

Apskaičiuota: $\text{C}_{25}\text{H}_{25}\text{ClN}_2\text{O}_3$, %: C 68,72; H 5,77; N 6,41. Rasta, %: C 68,85; H 5,78; N 6,37.

MS m/z (%): 401 (M^+ , 100).

3.8 5-(4-Chlorfenil)-[2-(2-hidroksi-5-nitrofenil)etil-1]-1,3,3-trimetil-3H-indolio chloridas

($C_{25}H_{24}Cl_2N_2O_3$), $M = 470,12 \text{ g/mol}$



X b

Ištirpinama 0,115 g (0,406 mmol) **IX b** junginio 2,5 ml acetonitrile, įdedamas pasvertas 0,076 g (0,406 mmol) 2-chlormetil-4-nitrofenolis ir maišoma 6 valandas 47°C temperatūroje. Susidarę kristalai filtruojami, praplaunant dietilo eteriu ir acetonitrilu, gauti violetinės spalvos kristalai, jie džiovinami. Išeiga 0,131 g (69%), $t_{\text{lyd.}} = 197\text{-}199^\circ\text{C}$.

^1H BMR (700 MHz, DMSO): δ 1,66 (s, 6H, $2 \times 3\text{-CH}_3$), 3,06 (t, $J = 8,4$ Hz, 2H, CH_2), 3,40 (t, $J = 7,7$ Hz, 2H, CH_2), 4,15 (s., 3H, 1- CH_3), 7,22 (d, $J = 8,4$ Hz, 1H, 3-H-Ph), 7,60 (d, $J = 7$ Hz, 2H, Ar-H), 7,84 (t, $J = 7,7$ Hz, 2H, Ar-H), 7,97 (t, $J = 8,4$ Hz, 1H, 4-H-Ph), 8,03 (d, $J = 8,4$ Hz, 1H, Ar-H), 8,09 (d, $J = 9,1$ Hz, Ar-H), 8,23 (s, 1H, Ar-H), 8,36 (s, 1H, 6-H-Ph), 11,87 (s, 1H, OH).

^{13}C BMR (176 MHz, DMSO): δ 21,34; 21,73; 26,26; 26,63; 35,25; 54,68; 115,38; 115,98; 121,64; 124,80; 126,13; 126,51; 126,69; 127,28; 128,99; 129,06; 133,28; 137,58; 139,46; 140,37; 141,80; 142,72; 162,13; 195,87.

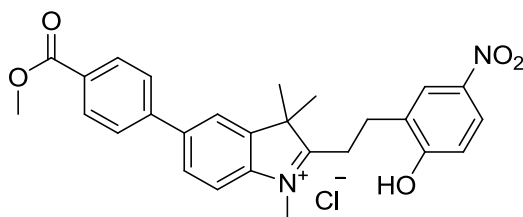
IR (cm^{-1}): 3396(OH); 3015 (Ar. C-H); 2935 (Alif. C-H); 1590 (NO_2 asim.); 1341 (NO_2 sim.)

Apskaičiuota: $C_{25}H_{24}Cl_2N_2O_3$, %: C 62,30; H 5,13; N 5,94. Rasta, %: C 62,37; H 5,12; N 5,92.

MS m/z (%): 435 (M^+ , 100).

3.9 [2-(2-Hidroksi-5-nitrofenil)etil-1]-5-(4-(metoksikarbonil)fenil)-1,3,3-trimetil-3H-indolio chloridas

($C_{27}H_{27}ClN_2O_5$), $M = 494,16$ g/mol



IX c

Imama **IX c** junginio 0,148 g (0,482 mmol), 2-chlormetil-4-nitrofenolio 0,102 g (0,545 mmol) ir tirpinama CH_3CN , reakcija vykdoma $47^\circ C$ 9 valandas. Po reakcijos išskritę kristalai filtruojami, praplaunant THF, acetonu ir dietilo eteriu. Gauti smėlio spalvos kristalai džiovinami. Išėiga 0,189 g (79%), $t_{lyd.} = 203-204^\circ C$.

1H BMR (400 MHz, DMSO): δ 1,67 (s, 6H, $2 \times 3-CH_3$), 3,05 (t, $J = 8$ Hz, 2H, CH_2), 3,41 (t, $J = 7,6$ Hz, 2H, CH_2), 3,90 (s, 3H, O- CH_3), 4,15 (s., 3H, 1- CH_3), 7,19 (d, $J = 8,8$ Hz, 1H, 3-H-Ph), 7,98 (d, $J = 8,4$ Hz, 2H, Ar-H), 8,09 (t, $J = 8,4$ Hz, 5H, Ar-H ir 4-H-Ph), 8,31 (s, 1H, Ar-H), 8,38 (d, 1H, 6-H-Ph), 11,84 (s, 1H, OH).

^{13}C BMR (100 MHz, DMSO): δ 21,53; 26,75; 30,73; 35,18; 52,36; 54,96; 115,45; 115,95; 122,08; 125,01; 126,27; 127,11; 127,86; 129,99; 139,47; 140,53; 142,72; 146,93; 162,43; 166,20; 196,41.

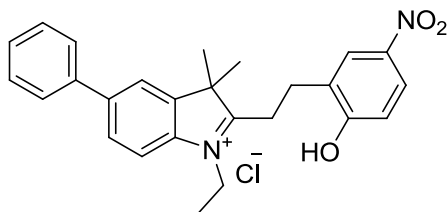
IR (cm^{-1}): 3400 (OH); 3035 (Ar. C-H); 2955 (Alif. C-H); 1712 (C=O); 1518 (NO_2 asim.); 1349 (NO_2 sim.); 1112 (C-O).

Apskaičiuota: $C_{27}H_{27}ClN_2O_5$, %: C 65,52; H 5,50; N 5,66. Rasta, %: C 65,58; H 5,47; N 5,71.

MS m/z (%): 459 (M^+ , 100).

3.10 1-Etil-5-fenil-[2-(2-hidroksi-5-nitrofenil)etil-1]-1,3,3-trimetil-3H-indolio chloridas

($C_{26}H_{27}ClN_2O_3$), $M = 450,17$ g/mol



X d

Ištirpinama 0,143 g (0,543 mmol) **IX d** junginio 3 ml acetonitrile, įdedamas pasvertas 0,108 g (0,578 mmol) 2-chlormetil-4-nitrofenolis ir maišoma 2 valandas 47°C temperatūroje. Susidarę kristalai filtruojami, praplaunant dietilo eteriu ir acetonitrilu, gauti šviesiai pilki kristalai, jie džiovinami. Išeiga 0,186 g (76%), $t_{\text{lyd.}} = 201-203^{\circ}\text{C}$.

^1H BMR (700 MHz, DMSO): δ 1,58 (t, $J = 11,2$ Hz, 3H, $\text{CH}_2\text{-CH}_3$), 1,70 (s, 6H, $2 \times 3\text{-CH}_3$), 3,06 (t, $J = 14,7$ Hz, 2H, CH_2), 3,40 (t, $J = 12,6$ Hz, 2H, CH_2), 4,66-4,71 (m., 2H, $\text{CH}_2\text{-CH}_3$), 7,22 (d, $J = 15,4$ Hz, 1H, 3-H-Ph), 7,45 (t, $J = 13,3$ Hz, 1H, Ar-H), 7,54 (d, $J = 8,4$ Hz, 2H, Ar-H), 7,80 (d, $J = 13,3$ Hz, 2H, Ar-H), 7,95 (d, $J = 14,7$ Hz, 1H, 4-H-Ph), 8,10 (d, $J = 15,4$ Hz, 2H, Ar-H), 8,23 (s, 1H, Ar-H), 8,40 (s, 1H, 6-H-Ph), 11,92 (s, 1H, OH).

^{13}C BMR (176 MHz, DMSO): δ 13,69; 21,70; 26,59; 27,02; 43,70; 54,91; 115,43; 116,33; 121,97; 124,85; 126,51; 126,76; 127,28; 127,43; 128,40; 128,75; 129,16; 138,82; 139,44; 140,07; 141,88; 143,23; 162,24; 195,76.

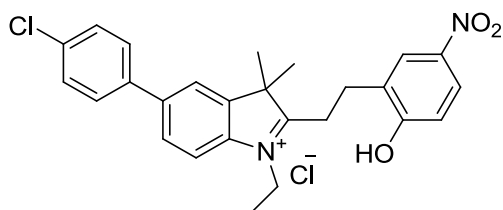
IR (cm^{-1}): 3417 (OH); 3038 (Ar. C-H); 2932 (Alif. C-H); 1519 (NO_2 asim.); 1336 (NO_2 sim.)

Apskaičiuota: $C_{26}H_{27}ClN_2O_3$, %: C 69,25; H 6,03; N 6,21. Rasta, %: C 69,27; H 5,97; N 6,19.

MS m/z (%): 415 (M^+ , 100).

3.11 5-(4-Chlorfenil)-1-etil-[2-(2-hidroksi-5-nitrofenil)etil-1]-3,3-dimetil-3H-indolio chloridas

($C_{26}H_{26}Cl_2N_2O_3$), $M = 484,13$ g/mol



X e

Kolboje su 2,5 ml acetonitrilo ištirpinama 0,211 g (0,710 mmol) **IX e** junginio, įdedamas pasvertas 0,133 g (0,711 mmol) 2-chlormetil-4-nitrofenolis ir maišoma 3 valandas 47°C temperatūroje. Susidarę kristalai filtruojami, praplaunant THF, dietilo eteriu ir acetonitrilu. Gauti pilkos spalvos kristalai yra džiovinami. Išeiga 0,239 g (69%), $t_{lyd.} = 180-183^{\circ}C$.

1H BMR (700 MHz, DMSO): δ 1,56-1,59 (m, 3H, CH_2-CH_3), 1,70 (s, 6H, $2 \times 3-CH_3$), 3,06 (t, $J = 8,4$ Hz, 2H, CH_2), 3,41 (t, $J = 7,7$ Hz, 2H, CH_2), 4,66-4,69 (m, 2H, CH_2-CH_3), 7,19 (d, $J = 8,4$ Hz, 1H, 3-H-Ph), 7,61 (d, $J = 8,4$ Hz, 2H, Ar-H), 7,85 (d, $J = 8,4$ Hz, 2H, Ar-H), 7,97 (d, $J = 8,4$ Hz, 1H, 4-H-Ph), 8,09-8,11 (m, 2H, Ar-H), 8,25 (s, 1H, Ar-H), 8,36 (d, $J = 2,8$ Hz, 1H, 6-H-Ph), 11,82 (s, 1H, OH).

^{13}C BMR (176 MHz, DMSO): δ 14,09; 22,14; 27,07; 27,39; 31,07; 44,17; 55,40; 115,85; 116,85; 122,37; 125,30; 126,90; 127,19; 127,88; 129,11; 129,48; 129,55; 133,80; 138,03; 139,95; 140,73; 140,87; 143,74; 162,52; 196,38.

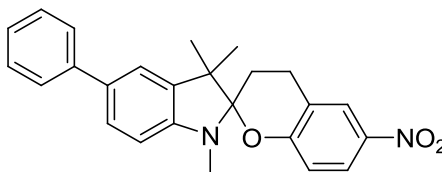
IR (cm^{-1}): 3405(OH); 3056 (Ar. C-H); 2929 (Alif. C-H); 1551 (NO_2 asim.); 1335 (NO_2 sim.)

Apskaičiuota: $C_{26}H_{26}Cl_2N_2O_3$, %: C 64,33; H 5,40; N 5,77. Rasta, %: C 64,31; H 5,43; N 5,75.

MS m/z (%): 449 (M^+ , 100).

3.12 5'-Fenil-1',3',3'-trimetil-6-nitro-1',3,3',4-tetrahidrospiro[chromen-2,2'-indolas]

($C_{25}H_{24}N_2O_3$), $M = 400,18 \text{ g/mol}$



XI a

0,137 g (0,314 mmol) **X a** kristalų tirpinama 6 ml H_2O , įlašinami keli lašai etanolio tirpumui padidinti. Įlašinami 2 lašai NH_4OH (35%) tirpalo. Į gautą tirpalą įpilama dietilo eterio ir maišoma 1 valandą. Ekstracijos eigoje, kai tirpalo spalva išblunka, papildomai įpilama eterio ir įlašinami keli lašai NH_4OH (35%). Eterinis sluoksnis atskiriamas, džiovinamas su Na_2SO_4 , nugarinamas su rotaciniu nugarinimo aparatu. Susidarę žali kristalai perkristalinami iš acetonitrilo, filtruojami, džiovinami. Išeiga 0,09g (72%), $t_{yd.} = 183-184^\circ C$.

1H BMR (700 MHz, acetonas- d_6): δ 1,33 (s, 6H, $2 \times 3-CH_3$), 2,47-2,49 (m, 2H, CH_2), 2,93 (s, 3H, $1'-CH_3$), 3,15-3,17 (m, 1H, CH_2), 3,23-3,25 (m, 1H, CH_2), 6,74 (d, $J = 8,4 \text{ Hz}$, 1H, Ar-H), 6,86 (d, $J = 9,1 \text{ Hz}$, 1H, 8-H), 7,26 (t, $J = 7,7 \text{ Hz}$, 1H, Ar-H), 7,40 (t, $J = 7,7 \text{ Hz}$, 2H, Ar-H), 7,43 (s, 1H, Ar-H), 7,47 (dd, $J = 7,7 \text{ Hz}$, $J = 5,6 \text{ Hz}$, 1H, Ar-H), 7,62 (d, $J = 7 \text{ Hz}$, 2H, Ar-H), 8,00 (dd, $J = 7,1 \text{ Hz}$, $J = 6,3 \text{ Hz}$, 1H, 7-H), 8,10 (d, $J = 2,8 \text{ Hz}$, 1H, 5-H).

^{13}C BMR (176 MHz, acetonas- d_6): δ 22,25; 23,95; 24,04; 24,78; 26,13; 28,80; 50,65; 105,97; 108,48; 117,64; 121,12; 123,60; 124,81; 126,13; 127,18; 127,38; 127,57; 129,76; 133,32; 139,12; 141,73; 142,77; 149,56 163,04.

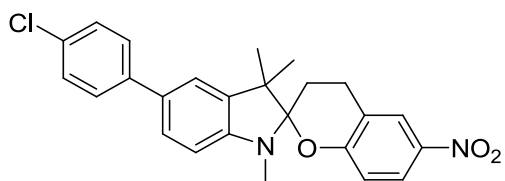
IR (cm^{-1}): 3033 (Ar. C-H); 2966 (Alif. C-H); 1507 (NO_2 asim.); 1331 (NO_2 sim.)

Apskaičiuota: $C_{25}H_{24}N_2O_3$, %: C 74,98; H 6,04; N 7,00. Rasta, %: C 74,96; H 6,01; N 7,08.

MS m/z (%): 401 ($M+H^+$, 100).

3.13 5'-(4-Chlorfenil)-1',3',3'-trimetil-6-nitro-1',3,3',4-tetrahidrospiro[chromen-2,2'-indolas]

($C_{25}H_{23}ClN_2O_3$), $M = 434,14$ g/mol



XI b

0,100 g (0,213 mmol) 3*H*-indolio chlorido **X b** kristalai ištirpinami 5 ml H₂O, tirpumui padidinti įlašinami 2 lašai etanolio, o taip pat įlašinama NH₄OH (35%) tirpalo. Į gautą tirpalą įpilama dietilo eterio ir maišoma 2 valandas. Ekstracijos eigoje, kai tirpalo spalva išblunka, papildomai įpilama eterio ir įlašinami keli lašai NH₄OH (35%). Eterinis sluoksnis atskiriamas, džiovinamas su Na₂SO₄, nugarinamas su rotaciniu nugarinimo aparatu. Susidarę rudi kristalai perkristalinami iš acetonitrilo, filtruojami, džiovinami. Išeiga 79 mg (85%), $t_{lyd.} = 176-178^{\circ}C$.

¹H BMR (700 MHz, acetonas-d₆): δ 1,33 (s, 6H, 2×3-CH₃), 2,46-2,49 (m, 2H, CH₂), 2,93 (s, 3H, 1'-CH₃), 3,14-3,18 (m, 1H, CH₂), 3,22-3,25 (m, 1H, CH₂), 6,74 (d, $J = 7,7$ Hz, 1H, 7Ar-H), 6,85 (d, $J = 9,1$ Hz, 1H, 8-H), 7,42 (d, $J = 8,4$ Hz, 2H, Ar-H), 7,45 (s, 1H, Ar-H), 7,47 (dd, $J = 8,4$ Hz, $J = 6,3$ Hz, 1H, Ar-H), 7,63 (d, $J = 9,1$ Hz, 2H, Ar-H), 7,99 (dd, $J = 9,1$ Hz, $J = 5,6$ Hz, 1H, 7-H), 8,09 (s, 1H, 5-H).

¹³C BMR (176 MHz, acetonas-d₆): δ 23,83; 23,92; 24,66; 28,69; 50,54; 105,81; 105,85; 108,43; 117,54; 120,95; 123,48; 124,72; 126,04; 127,51; 128,79; 129,66; 131,72; 132,50; 139,20; 141,64; 141,66; 149,78; 162,87.

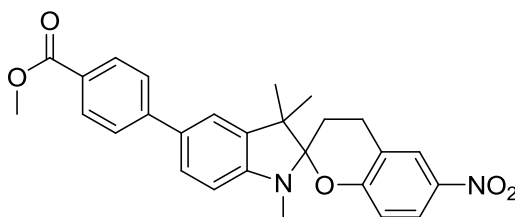
IR (cm⁻¹): 3099 (Ar. C-H); 2959 (Alif. C-H); 1508 (NO₂ asim.); 1332 (NO₂ sim.)

Apskaičiuota: C₂₅H₂₃ClN₂O₃, %: C 69,04; H 5,33; N 6,44. Rasta, %: C 69,06; H 5,30; N 6,42.

MS m/z (%): 435 (M+H⁺, 100).

3.14 5'-(4-(Metoksikarbonil)fenil)- 1',3',3'-trimetil-6-nitro-1',3,3',4-tetrahidrospiro[chromen-2,2'-indolas]

($C_{27}H_{26}N_2O_3$), $M = 458,18 \text{ g/mol}$



XI c

0,110 g (0,223 mmol) 3*H*-indolio chlorido **X c** kristalai ištirpinami 4,5 ml H₂O, tirpumui padidinti įlašinami 3 lašai etanolio, o taip pat įlašinami 3 lašai NH₄OH (35%) tirpalo. Į gautą tirpalą įpilama dietilo eterio ir maišoma 2,5 valandas. Ekstracijos eigoje, kai tirpalo spalva išblunka, papildomai įpilama eterio ir įlašinami keli lašai NH₄OH (35%). Eterinis sluoksnis atskiriamas, džiovinamas su Na₂SO₄, nugarinamas su rotaciniu nugarinimo aparatu. Susidarę geltoni kristalai perkristalinami iš acetonitrilo, filtruojami, džiovinami. Išeiga 57 mg (56%), $t_{lyd.} = 203-204^{\circ}\text{C}$.

¹H BMR (700 MHz, acetonas-d₆): δ 1,34 (s, 6H, 2×3-CH₃), 2,47-2,49 (m, 2H, CH₂), 2,95 (s, 3H, 1'-CH₃), 3,13-3,17 (m, 1H, CH₂), 3,22-3,26 (m, 1H, CH₂), 3,89 (s, 3H, O-CH₃), 6,77 (d, $J = 8,4 \text{ Hz}$, 1H, Ar-H), 6,85 (d, $J = 9,1 \text{ Hz}$, 1H, 8-H), 7,54 (s, 2H, Ar-H), 7,58 (d, $J = 8,4 \text{ Hz}$, 1H, Ar-H), 7,77 (d, $J = 7 \text{ Hz}$, 2H, Ar-H), 7,99 (dd, $J = 9,1 \text{ Hz}$, $J = 7 \text{ Hz}$, 1H, 7-H), 8,03 (d, $J = 8,4 \text{ Hz}$, 2H, Ar-H), 8,09 (s, 1H, 5-H).

¹³C BMR (176 MHz, acetonas-d₆): δ 15,75; 22,12; 23,82; 23,91; 24,65; 26,01; 28,64; 50,54; 52,38; 66,19; 105,80; 108,47; 117,52; 121,23; 123,45; 124,73; 126,05; 127,05; 128,03; 128,70; 130,86; 131,57; 139,27; 141,69; 147,07; 150,28; 162,83; 167,34.

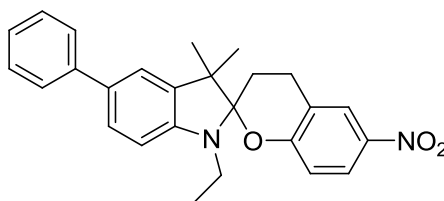
IR (cm⁻¹): 3062 (Ar. C-H); 2959 (Alif. C-H); 1718 (C=O); 1514 (NO₂ asim.); 1332 (NO₂ sim.); 1111 (C-O).

Apskaičiuota: C₂₇H₂₆N₂O₃, %: C 70,73; H 5,72; N 6,11. Rasta, %: C 70,59; H 5,74; N 6,12.

MS m/z (%): 459 (M+H⁺, 100).

3.15 1'-Etil-5'-fenil-3',3'-dimetil-6-nitro-1',3,3',4-tetrahidrospiro[chromen-2,2'-indolas]

($C_{26}H_{26}N_2O_3$), $M = 414,19$ g/mol



XI d

0,124 g (0,275 mmol) **X d** kristalai tirpinami 6 ml H_2O , įlašinami keli lašai etanolio tirpumui padidinti. Įlašinami 2 lašai NH_4OH (35%) tirpalo. Į gautą tirpalą įpilama etilacetato ir maišoma 30 minučių. Ekstracijos eigoje, kai tirpalo spalva išblunka, papildomai įpilama etilacetato ir įlašinami keli lašai NH_4OH (35%) tirpalo. Etilacetato sluoksnis atskiriamas, džiovinamas su Na_2SO_4 , nugarinamas su rotaciniu nugarinimo aparatu. Susidareę tamsiai žali kristalai perkristalinami iš acetonitrilo, filtruojami, džiovinami. Išeiga 74 mg (65%), $t_{lyd.} = 148-150^\circ C$.

1H BMR (400 MHz, acetonas- d_6): δ 1,25 (t, $J = 6,8$ Hz, 3H, CH_2-CH_3), 1,32 (s, 6H, $2 \times 3-CH_3$), 2,39-2,44 (m, 1H, CH_2), 2,46-2,54 (m, 1H, CH_2), 3,13-3,17 (m, 1H, CH_2), 3,22-3,26 (m, 1H, CH_2), 3,30-3,37 (m, 1H, CH_2-CH_3), 3,39-3,54 (m, 1H, CH_2-CH_3), 6,72 (d, $J = 8$ Hz, 1H, Ar-H), 6,86 (d, $J = 9,2$ Hz, 1H, 8-H), 7,25 (t, $J = 7,2$ Hz, 1H, Ar-H), 7,37-7,46 (m, 4H, Ar-H), 7,61 (d, $J = 7,2$ Hz, 2H, Ar-H), 7,99 (dd, $J = 9,2$ Hz, $J = 6,4$ Hz, 1H, 7-H), 8,10 (d, $J = 2,8$ Hz, 1H, 5-H).

^{13}C BMR (100 MHz, acetonas- d_6): δ 15,35; 22,18; 24,02; 24,11; 25,38; 26,19; 38,06; 50,72; 106,01; 107,59; 117,61; 121,17; 123,36; 124,75; 126,12; 127,06; 127,27; 127,52; 129,68; 132,69; 138,93; 141,51; 142,74; 148,40; 162,86.

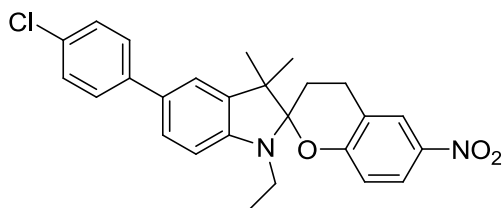
IR (cm^{-1}): 3065 (Ar. C-H); 2972 (Alif. C-H); 1517 (NO_2 asim.); 1339 (NO_2 sim.)

Apskaičiuota: $C_{26}H_{26}N_2O_3$, %: C 75,34; H 6,32; N 6,76. Rasta, %: C 75,31; H 6,42; N 6,74.

MS m/z (%): 415 ($M+H^+$, 100).

3.16 5'-(4-Chlorfenil)-1'-etil-3',3'-dimetil-6-nitro-1',3,3',4-tetrahidrospiro[chromen-2,2'-indolas]

($C_{26}H_{25}ClN_2O_3$), $M = 448,16 \text{ g/mol}$



XI e

0,133 g (0,275 mmol) **X e** kristalai tirpinami 5 ml H_2O , įlašinami keli lašai etanolio tirpumui padidinti. Įlašinami 2 lašai NH_4OH (35%). Į gautą tirpalą įpilama etilacetato ir maišoma 35 minutes. Ekstracijos eigoje, kai tirpalo spalva išblunka, papildomai įpilama etilacetato ir įlašinami keli lašai NH_4OH (35%). Etilacetato sluoksniš atskiriamas, džiovinamas su Na_2SO_4 , nugarinamas su rotaciniu nugarinimo aparatu. Susidarę kristalai perkristalinami iš acetonitrilo, filtruojami, džiovinami. Išeiga 64 mg (53%), $t_{lyd.} = 137-139^\circ C$.

1H BMR (400 MHz, acetonas- d_6): δ 1,24 (t, $J = 7,2$ Hz, 3H, CH_2-CH_3), 1,32 (s, 6H, $2 \times 3-CH_3$), 2,40-2,47 (m, 1H, CH_2), 2,51-2,59 (m, 1H, CH_2), 3,12-3,17 (m, 1H, CH_2), 3,21-3,25 (m, 1H, CH_2), 3,31-3,39 (m, 1H, CH_2-CH_3), 3,47-3,56 (m, 1H, CH_2-CH_3), 6,72 (d, $J = 8$ Hz, 1H, Ar-H), 6,83 (d, $J = 9,2$ Hz, 1H, 8-H), 7,39-7,46 (m, 4H, Ar-H), 7,63 (d, $J = 8,4$ Hz, 2H, Ar-H), 7,99 (dd, $J = 9,2$ Hz, $J = 6,4$ Hz, 1H, 7-H), 8,09 (d, $J = 2,8$ Hz, 1H, 5-H).

^{13}C BMR (100 MHz, acetonas- d_6): δ 15,97; 22,74; 24,69; 25,94; 26,77; 38,64; 51,33; 106,63; 106,68; 108,22; 118,19; 121,68; 123,98; 125,34; 126,71; 128,14; 129,37; 130,29; 131,79; 133,01; 139,69; 142,10; 142,19; 149,30; 163,39; 163,41.

IR (cm^{-1}): 3064 (Ar. C-H); 2973 (Alif. C-H); 1517 (NO_2 asim.); 1339 (NO_2 sim.)

Apskaičiuota: $C_{26}H_{25}ClN_2O_3$, %: C 69,56; H 5,61; N 6,24. Rasta, %: C 69,71; H 5,57; N 6,22.

MS m/z (%): 449 ($M+H^+$, 100).

IŠVADOS

1. 1-Alkil-5-fenil-3,3-dimetil-2-metilenindolams reaguojant su 2-chlormetil-4-nitrofenoliais susidaro [2-(2-hidroksi-5-nitrofenil)etil-1]-3*H*-indolio chloridai.
2. Veikiant [2-(2-hidroksi-5-nitrofenil)etil-1]-3*H*-indolio chloridų darinius amoniakiniu tirpalu, įvyksta fenolinio protono atplėšimas ir susiformuoja spirochromano ciklas, susidarant 6-nitro-1',3,3',4-tetrahidrospiro[chromen-2,2'-indolams].
3. Susintetinti 6-nitro-1',3,3',4-tetrahidrospiro[chromen-2,2'-indolai], veikiami nanosekundinio lazerio UV spinduliuote nepasižymėjo fotochromizmu, nes UV spinduliuotė sunaudojama fluorescencijai.
4. Nustatyta, kad apšvitinus 6-nitro-1',3,3',4-tetrahidrospiro[chromen-2,2'-indolo] darinių tirpalus acetonitrile UV spinduliuote atsiranda emisijos maksimumai 403-417 nm bangos ilgio intervale.

LITERATŪROS ŠALTINIAI

- [1] D. A. Akimov, A. M. Zheltikov, N. I. Koroteev, S. A. Magnitskii, A. N. Naumov, D. A. Sidorov-Biryukov, N. T. Sokolyuk, and A. B. Fedotov. Data reading in Three-Dimensional optical-memory devices based on photochromic materials with the use of laser-induced fluorescence and coherent Four-Wave mixing. *Laser physics*. 1997, Vol. 7, No. 6, 1242-1252, P.11
- [2] Anatoly V. Chernyshev, Nikolai A. Voloshin, Igor M. Raskita, Anatoly V. Metelitsa, Vladimir I. Minkin. Photo- and ionochromism of 5'-(4,5-diphenyl-1,3-oxazol-2-yl)substituted spiro[indoline-naphthopyrans]. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 2006, 184, 289–297, P.9
- [3] Greg O'Bryan, Bryan M. Wong, and James R. McElhanon. Stress sensing in polycaprolactone films via an embedded photochromic compound. *Journal of the American Chemical Society*. 2010, 132 (45), 16107-16111. P.7
- [4] N.P. Ernsting, B. Dick, and Th. Arthen-Engeland. The primary photochemical reaction step of unsubstituted indolino-spiropyranes. *Pure & Appl. Chem.*, 1990. Vol. 62, No. 8, 1483-1488, P.6
- [5] J. Žmija, M.J. Małachowski. New organic photochromic materials and selected applications. *J. of Achiev. in Mater. and Manufac. Eng.* 2010 Vol.41, No.2, P.9
- [6] Valery A. Barachevsky, Yury P. Strokach, Yury A. Puankov, Olga I. Kobeleva, Tatyana M. Valova, a Konstantin S. Levchenko, Vladimir N. Yaroshenko, and Michail M. Krayushkin. Light-sensitive heterocyclic compounds for information nanotechnologies. *Arkivoc*, 2009 (ix) 70-95. P.26
- [7] Walko, M.; Bulten, E.; Halza, E.; Feringa, B. L.; Meijberg, W. Synthesis and Utilization of reversible and irreversible light-activated nanovalves derived from the channel protein MscL. *Angew Chem. Int. Ed.* 2006, 45, 3126-3130. P.22

- [8] Na Shao, Jianyu Jin, Hao Wang, Jing Zheng, Ronghua Yang, Wingham Chan and Zeper Abliz. Design of bis-spiropyran ligands as dipolar molecule receptors and application to in vivo glutathione fluorescent probes. *J. AM. CHEM. SOC.* 2010, *132*, 725–736. P.12
- [9] Miglė Dagilienė, Vytas Martynaitis, Vilija Kriščiūnienė, Sonata Krikštolaitytė and Algirdas Šačkus. Colorimetric Cyanide Chemosensor Based on 1',3,3',4-Tetrahydrospiro[chromene-2,2'-indole]. *ChemistryOpen*, 2015, 00, 1–8. P.8
- [10] Miglė Dagilienė, Vytas Martynaitis, Mikas Vengris, Kipras Redeckas, Vladislava Voiciuk, Wolfgang Holzer, Algirdas Šačkus. Synthesis of 1',3,3',4-tetrahydrospiro[chromene-2,2'-indoles] as a new class of ultrafast light-driven molecular switch. *Tetrahedron* 69. 2013, 9309-9315. P. 7
- [11] Rumaisa Nordin, Azwani Mat Lazim, Atisya Rohadi, Siti Aishah Hasbullah. Preparation and activation of spiropyran-merocyanine system. *Malaysian Journal of Analytical Sciences*, 2013. Vol 17 No 3, 422- 429. P.8
- [12] Craig J. Roxburgh, Peter G. Sammes and Ayse Abdullah. Photoreversible Zn²⁺ ion transportation across an interface using ion-chelating substituted photochromic 3,3-indolospirobenzopyrans: steric and electronic controlling effects. *Eur. J. Inorg. Chem*, 2008. 4951–4960. P.10
- [13] B. S. Lukyanov, Yu. S. Alekseenko, E. L. Mukhanov, M. B. Lukyanova, A. V. Metelitsa, K. N. Khalanskij, V. V. Tkachev, and O. N. Ryashin. Spiroyrans Containing the Reactive Substituents in the 2H-Chromene Moiety. *International Journal of Photoenergy*, 2007. 10583, P.6
- [14] Ivakhnenko Ep, Makarova Ni, Knyazhansky Mi, Bren Va, Chernoiivanov Va, Shiff Al, Borodkin Ds. Photochemical generation, photochromism and photocyclization of 2-norbornadienyl substituted bnxo-1,3-oxazoles. *Mol. Cryst. Liq. Cryst*, 1997. Volume: 297. P.4
- [15] Lee, JH; Park, ES; Yoon, CM. Suzuki coupling reaction of 6-iodo- or 6,8-diiodospiropyran: synthesis of spiropyran analogs. *TETRAHEDRL*, 2001. 42(47) P.8311-8314

- [16] V. I. Minkin. Photochromic characteristics of spirocyclic organic and coordination compounds. *Theoretical and Experimental Chemistry*, 1995. Vol 31, No 3. P.166-180
- [17] Sohn, B.-H.; Yoo, S. I.; Seo, B.-W.; Yun, S.-H.; Park, S.-M. Nanopatterns by free-standing monolayer films of diblock copolymer micelles with in situ core-corona inversion. *Journal of the American Chemical Society* 2001, 123, 50, P. 12734-12735.
- [18] B. S. Lukyanov and M. B. Lukyanova. Spiroprans: synthesis, properties and application. *Chemistry of Heterocyclic Compounds*, 2005. Vol. 41, No. 3, P.31
- [19] Yu M. Chunaev, N. M. Przhivalgovskaya, L. N. Kurkovskaya, M. A. Galbershtam. Reaction of the Fischer base with 8-hydroxy-1-naphthaldehydes. Investigation of the reaction products by ^{13}C NMR spectroscopy. *Chemistry of Heterocyclic Compounds*, 1982. Volume 18, Issue 11, P. 1164-1169
- [20] Sam-Rok Keum, Su-Mi Ahn, Se-Jung Roh, So-Young Ma. The synthesis and spectroscopic properties of novel, photochromic indolinobenzospiropyran-based homopolymers prepared via ring-opening metathesis polymerization. *Dyes and Pigments*, 2010. 86, P. 74-80
- [21] Heekyoung Kang, Youn-Sik Lee, Eunyoung Kim, Yongku Kang, Dong Wook Kim and Changjin Lee. Photochromic and fluorescence studies of spiropran indoline derivatives in the presence of acids. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 2003, Vol. 406, P. 169-179
- [22] V. F. Traven, V. S. Miroshnikov, T. A. Chibisova, V. A. Barachevsky, O. V. Venidiktova and Yu. P. Stokachb. Synthesis and structure of indoline spiroprans of the coumarin series. *Russ.Chem.Bull*, 2005. Int.Ed., Vol. 54, No. 10. P. 2417-2424
- [23] V. P. Martynova, N. E. Shelepin, N. S. Loseva, É. R. Zakhs, L. E. Nivorozhkin, V. I. Minkin, L. S. Éfros. Spiroprans based on nitrogen heterocycles, *Chemistry of heterocyclic compounds*, 1971, Volume 7, Issue 2, P. 152-154
- [24] Manel Querol, Biljana Bozic, Nunzio Salluce, Peter Belser. Synthesis, metal complex formation, and switching properties of spiroprans linked to chelating sites. *Polyhedron*, 2003. Vol. 22, P. 655- 664
- [25] Sam-Rok Keuma, Byung-Soo Ku, Min-Hyung Lee, Gyeong-Yup Chi, Soon-Sung Lim. Deuterated dicondensed indolinobenzospiropyran formed from the reaction of Fischer

- base-d2 and salicylaldehyde: Mechanism involving a carbinol intermediate. *Dyes and Pigments*, 2009. Vol. 80, P. 26–29
- [26] Manuel Natali, Christer Aakeroy, John Desper and Silvia Giordani. The role of metal ions and counterions in the switching behavior of a carboxylic acid functionalized spiropyran. *Dalton Trans.*, 2010, vol. 39, P. 8269–8277
- [27] Anatoly V. Chernyshev, Nikolai A. Voloshin, Igor M. Raskita, Anatoly V. Metelitsa, Vladimir I. Minkin. Photo- and ionochromism of 5'-(4,5-diphenyl-1,3-oxazol-2-yl)substituted spiro[indoline-naphthopyrans]. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 2006. Vol. 184, P. 289–297
- [28] Olga G. Nikolaeva, Alexey V. Tsukanov, Evgenii N. Shepelenko, Boris S. Lukyanov, Anatoly V. Metelitsa, Olga Yu. Kostyrina, Alexander D. Dubonosov, Vladimir A. Bren and Vladimir I. Minkin. Synthesis of Novel Iono- and Photochromic Spiropyrans Derived from 6,7-Dihydroxy-8-Formyl-4-Methyl-2H-Chromene-2-One. *International Journal of Photoenergy*. 2009. Vol. 2009, P.6
- [29] Na Shao, Hao Wang, XiaDi Gao, RongHua Yang, and WingHong Chan. Spiropyran-based fluorescent anion probe and its application for urinary pyrophosphate detection. *Anal. Chem.* 2010, vol. 82, P. 4628–4636
- [30] V. A. Barachevsky. Photofluorochromic Spirocompounds and Their Application. *Journal of Fluorescence*, 2000. Vol. 10, No. 2, P. 185-191
- [31] Alexander K. Chibisov and Helmut Gerner. Photoprocesses in Spiropyran-Derived Merocyanines. *J. Phys. Chem. A* 1997, vol. 101, P. 4305-4312
- [32] Sungmin Lee, Seungwook Ji, and Youngjong Kang. Synthesis and Characterizations of Bis-Spiropyran Derivatives. *Bull. Korean Chem. Soc.* 2012, Vol. 33, No. 11, P. 3740-3744
- [33] Nina T. Lu, Vi N. Nguyen, Satish Kumar and Alison McCurdy, Substituent Effects on Thermal Decolorization Rates of Bisbenzospiropyrans. *J. Org. Chem.* 2005, 70(22), P. 9067-9070

- [34] J. A. Hoefnagels and G. I. Smets, Photochromic polycondensates of the indolinospiropyran type. US 3696098 A. 1972 10 03
- [35] Sam-Rok Keuma, Yoon-Ki Choia, Sung-Hoon Kimb, Cheol-Min Yoona. Symmetric and unsymmetric indolinobenzospiropyran dimers: synthesis and characterization. *Dyes and Pigments* , 1999. Vol.41, P. 41-47
- [36] Sam-Rok Keum, Soon-Sung Lim, Byung-Hun Min, Peter M. Kazmaier, Erwin Buncel. Synthesis and Characterization of Unsymmetrical Bis-indolinospirobenzopyrans, a New Class of Thermoand Photo-chromic Dyes. *Dyes and Pigments*, 1996. Vol. 30, No. 3, P. 225-234.
- [37] M. Babincová, E. Šusteková and E. Machová. Enzymatic Digestion of Liposome-Bound Polysaccharides: Evidence of Bridging Mechanism. *Gen. Physiol. Biophys.* 2000. Vol. 19, P. 323—327
- [38] Sunamoto, Junzo, Iwamoto Kiyoshi, Akutagawa Masashi, Rate control by restricting mobility of substrate in specific reaction field. Negative photochromism of water-soluble spiropyran in AOT reversed micelles. *Journal of the American Chemical Society* , 1982. Vol. 104, P. 4904-4907
- [39] Na Shao, Jianyu Jin, Hao Wang, Jing Zheng, Ronghua Yang, Winghong Chan and Zeper Abliz. Design of Bis-spiropyran Ligands as Dipolar Molecule Receptors and Application to in Vivo Glutathione Fluorescent Probes. *J. AM. CHEM. SOC.* 2010, vol. 132, P. 725–736
- [40] Hisayoshi Shiozaki. Molecular Orbital Calculations for Acid Induced Ring Opening Reaction of Spiropyran. *Dyes and Pigments*, 1997. Vol. 33, No. 3, P. 229-237
- [41] Na Shao, Ying Zhang, SinMan Cheung, RongHua Yang, WingHong Chan, Tain Mo, KeAn Li and Feng Liu. Copper Ion-Selective Fluorescent Sensor Based on the Inner Filter Effect Using a Spiropyran Derivative. *Anal. Chem.* 2005, vol. 77, P. 7294-7303
- [42] Sam-Rok Keum, Myung-Jin Lee, Susan Swansburg, Erwin Buncelb, Robert P. Lemieux. Resolution and Circular Dichroism of a Non-activated Spiropyran Dye: 6-(p-

- Chlorophenylazo)-1',3',3'-trimethylspiro[2H-1-benzopyran-2,2'-indoline]. *Dyes and Pigments*, 1998. Vol. 39, No. 4, P. 383-388
- [43] Shiguo Zhang, Qinghua Zhang, Baoxi Ye, Xueli Li, Xiaoping Zhang and Youquan Deng. Photochromism of Spiropyran in Ionic Liquids: Enhanced Fluorescence and Delayed Thermal Reversion. *J. Phys. Chem. B*, 2009, vol 113, P. 6012–6019
- [44] C. Niu, Y. Song, L. Yang. Synthesis of 5'-Functionalized Indolinospiropyrans with Vinylene Unit as Linker. *Chin. J. Chem.*, 2009, nr. 27, p. 2001-2006.
- [45] C. Lima, J. E. Rodriguez-Borges, L. M. N. B. F. Santos. Exploring the selectivity of the Suzuki-Miyaura cross-coupling reaction in the synthesis of aryl naphthalenes. *Tetrahedron.*, 2011, nr. 67, P. 689-697.
- [46] A.Šačkus, V. Martynaitis, S. Krikštolaitytė. Šiuolaikiniai organinės sintezės metodai.,2008, P. 37-39; 82-83.
- [47] A.Suzuki. Recent advances in the cross-coupling reactions of organoboron derivatives with organic electrophiles, 1995-1998, *J. Organomet. Chem.*, 1999, nr. 576, p. 147-168.
- [48] Florencio Zaragoza Dorwald. Organic synthesis on solid phase. Second, completely revised and enlarged edition, Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim, Germany, 2002. 532 p.
- [49] Rasa Steponavičiūtė. 1,1,2-Trimetil-1H-benz[e]indolo alkilimas bifunkciniais junginiais bei fenilpakaitus turinčių indolo[2,1-b][1,3]benzoksazino darinių sintezė ir jų cheminių bei optinių savybių tyrimas. (Daktaro disertacija), Kauno Technologijos Universitetas, Lietuva, 2014, P. 132