

УДК 54.057, 54.058, 54.022, 544.527

DOI: 10.31040/2222-8349-2025-0-2-58-62

**СИНТЕЗ И ФОТОХРОМНЫЕ СВОЙСТВА НОВОЙ ФУНКЦИОНАЛЬНОЗАМЕЩЕННОЙ МОЛЕКУЛЫ НА ОСНОВЕ СПИРОПИРАНА**

© А.А. Хузин, Л.Л. Хузина

Сообщается о синтезе новой соли фотохромного спиропирана, содержащей различные функциональные группы, способной обратимо реагировать на внешние воздействия. Показано, что синтезированный спиропиран, содержащий в своей структуре  $-\text{CHO}$ ,  $-\text{NO}_2$ ,  $-\text{OCH}_3$ ,  $-(\text{CH}_2)_5\text{PPh}_3$  группы, проявляет положительный фотохромизм, о чем свидетельствуют его обратимые фотоиндуцированные превращения под действием ультрафиолетового и видимого излучения. Установлено, что наличие функциональных групп в молекуле спирофотохрома способствует повышению устойчивости к фотодеградации.

Ключевые слова: спиропиран, мероцианин, фотохромизм, спектральные и кинетические свойства, фотодеградация.

**Введение.** Бистабильные соединения, способные к обратимым молекулярным перестройкам между двумя неэквивалентными состояниями, представляют большой интерес для создания новых материалов и изучения многих химических и биологических процессов, которые используются в современных технологиях. Одним из наиболее изученных механизмов функционирования таких бистабильных систем является фотохромизм – изменение структуры и спектральных свойств соединений под воздействием внешних факторов. К числу наиболее изученных классов органических фотохромных структур относятся спироциклические соединения, такие как спиропираны, способные переключаться между бесцветными циклическими и окрашенными мероцианиновыми формами при воздействии внешних стимулов, таких как свет, температура, давление, полярность, механическое напряжение, электрическое или магнитное поле, что позволяет использовать их в элементах памяти, в качестве оптоэлектронных устройств, сенсоров и т. д.

Выбор спиропиранов в качестве модельных соединений данного класса фотохромных молекул не случаен, поскольку они являются наиболее известными и уникальными представителями фотохромных соединений в силу относительной простоты их получения, структурной модификации и возможности направленного изменения спектральных и кинетических

характеристик в широких пределах. Изомерные формы спиропиранов существенно различаются по своим физическим и оптическим свойствам, что делает их весьма перспективными соединениями для использования в различных областях науки и техники.

Органические фотохромные молекулы входят в состав большого числа гибридных структур, материалов и устройств, работающих под дистанционным управлением светового излучения [1–5]. Среди широкого спектра органических фотохромов спиропираны являются одним из наиболее интересных классов благодаря своей высокой фоточувствительности, легкой структурной модификации и относительно простому способу их получения. Фотохромные свойства спиропиранов обусловлены фотолитическим расщеплением связи Сспиро–О под действием ультрафиолетового излучения, что приводит к образованию ярко окрашенной формы мероцианина (МЦ). Spiроциклическая (СП) и мероцианиновая формы спиропиранов отличаются друг от друга спектрами поглощения, дипольными моментами, сродством к ионам металлов, флуоресценцией и т. д., что делает эти соединения эффективными молекулярными переключателями. Такие переключатели находят применение в различных областях науки и техники [6–9].

В связи с этим с целью расширения ассортимента спирофотохромов индолинового ряда нами получен новый спиропиран, содержащий

ХУЗИН Артур Альбертович – к.х.н., Институт нефтехимии и катализа УФИЦ РАН,  
e-mail: artur.khuzin@gmail.com

ХУЗИНА Лилия Линатовна – к.х.н., Институт нефтехимии и катализа УФИЦ РАН,  
e-mail: khuzinall@mail.ru

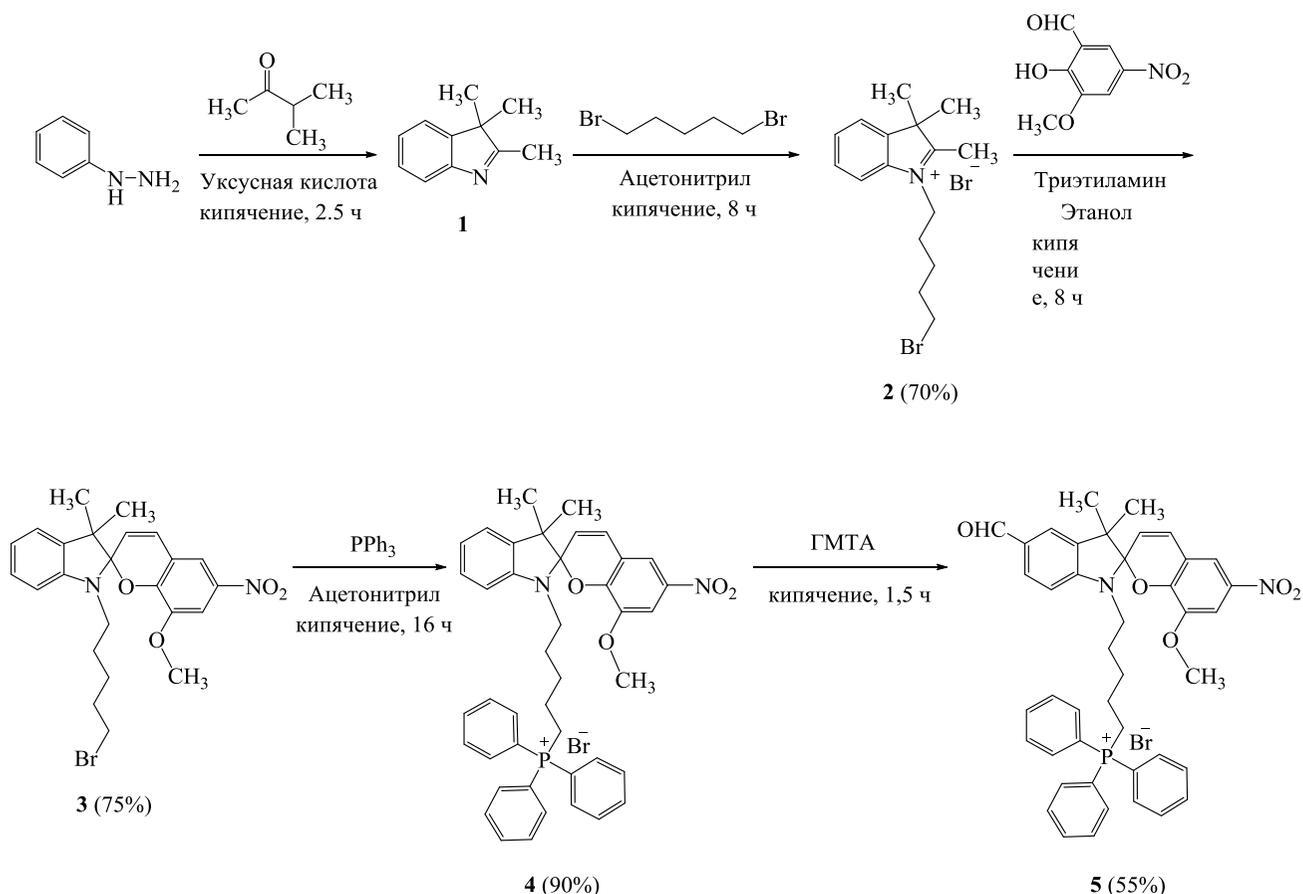
в своей структуре такие функциональные группы, как  $-\text{CHO}$ ,  $-\text{NO}_2$ ,  $-\text{OCH}_3$ ,  $-(\text{CH}_2)_5\text{PPh}_3$ .

**Экспериментальная часть.** Спектры ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  регистрировали в  $\text{CDCl}_3$  на спектрометре "Bruker Ascend-500" (125 МГц для  $^{13}\text{C}$  и 500 МГц для  $^1\text{H}$ ). При съемке спектров ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  в качестве внутреннего стандарта использовали  $\text{SiMe}_4$  и  $\text{CDCl}_3$  соответственно. Масс-спектр высокого разрешения (HRMS) записывали на приборе («MaXis Impact», Bruker) с использованием времяпролетного масс-анализатора (TOF) с ионизацией электрораспылением (ESI). Спектры поглощения (UV—Vis) регистрировали на спектрофотометре Agilent Cary 60 UV—Vis в кварцевой кювете толщиной 0.1 см. Для оценки фотохромного поведения растворы облучали ксеноновой лампой L8253, встроенной в облучатель Hamamatsu LC-8, через фильтр УФС-1. Концентрация исследуемого вещества в этаноле составляла  $10^{-4}$  М. Контроль за ходом реакций осуществляли методом ТСХ на пластинах Sorbfil TLC. Реагенты были коммерчески доступными («Merck» и «Acros»).

**Результаты и их обсуждение.** Спиropyran **5** был получен по ранее предложенному [10] методу (схема).

Продукт **5** очищали с помощью колоночной хроматографии на силикагеле, используя в качестве элюента смесь  $\text{CHCl}_3:\text{EtOH}$  в соотношении 5:1. Структуру соединения **5** определяли с помощью спектроскопии ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  и масс-спектрометрии высокого разрешения.

В спектре ЯМР  $^1\text{H}$  соединения **5** в хлороформе- $D$  положение сигналов и константы спин-спинового взаимодействия соответствуют представленной структуре. Например, два синглета при 1.16 и 1.29 м.д. соответствуют метильным протонам у индольного атома азота. Синглет с химическим сдвигом при 3.71 м.д. соответствует протонам углерода у метоксигруппы. Сигналом, указывающим на наличие спироциклической структуры, является дублет в ароматической области при 5.91 м.д. с константой спин-спинового взаимодействия 10.3 Гц, что соответствует группе  $\text{CH}$  у спироатома в пирановом фрагменте. Сигнал формильного протона проявляется при 9.79 м.д.



С х е м а. Синтез соединения **5**

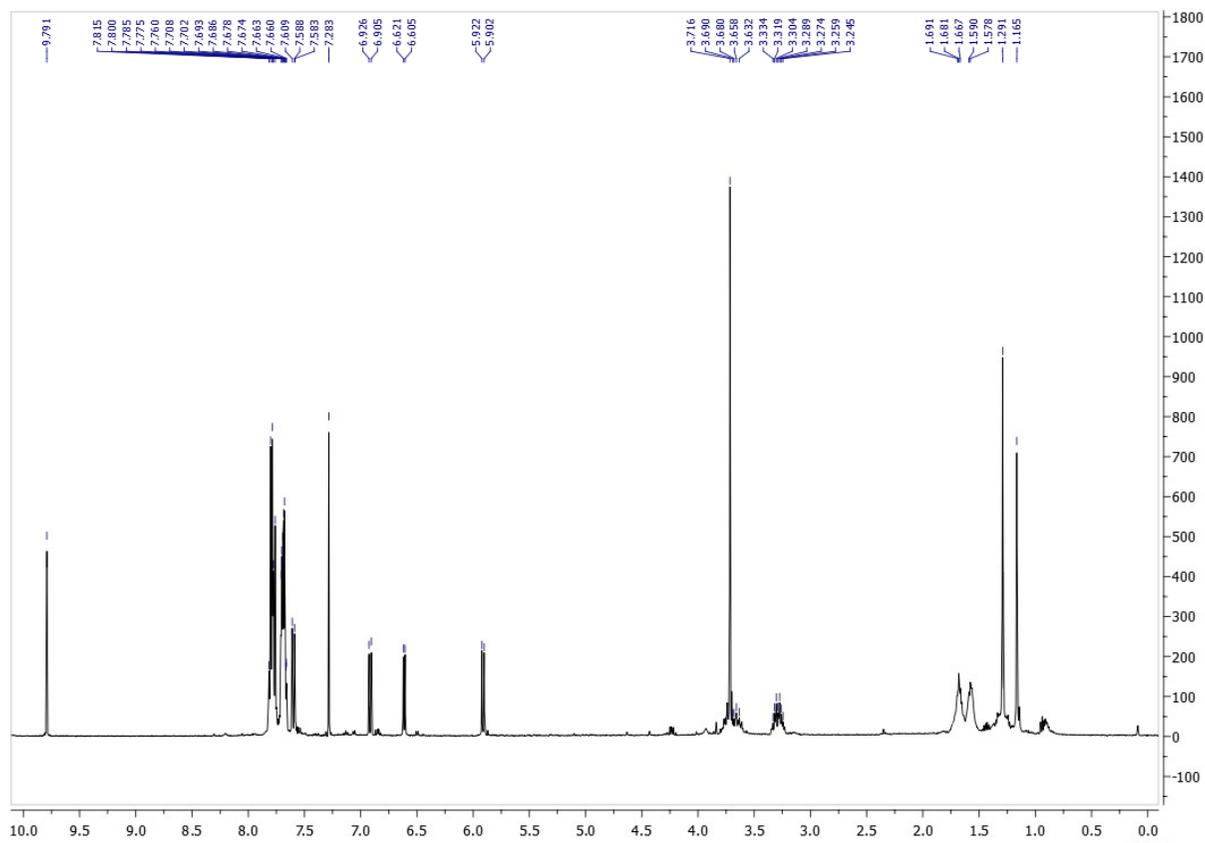


Рис. 1. Спектры ЯМР  $^1\text{H}$  соединения 5

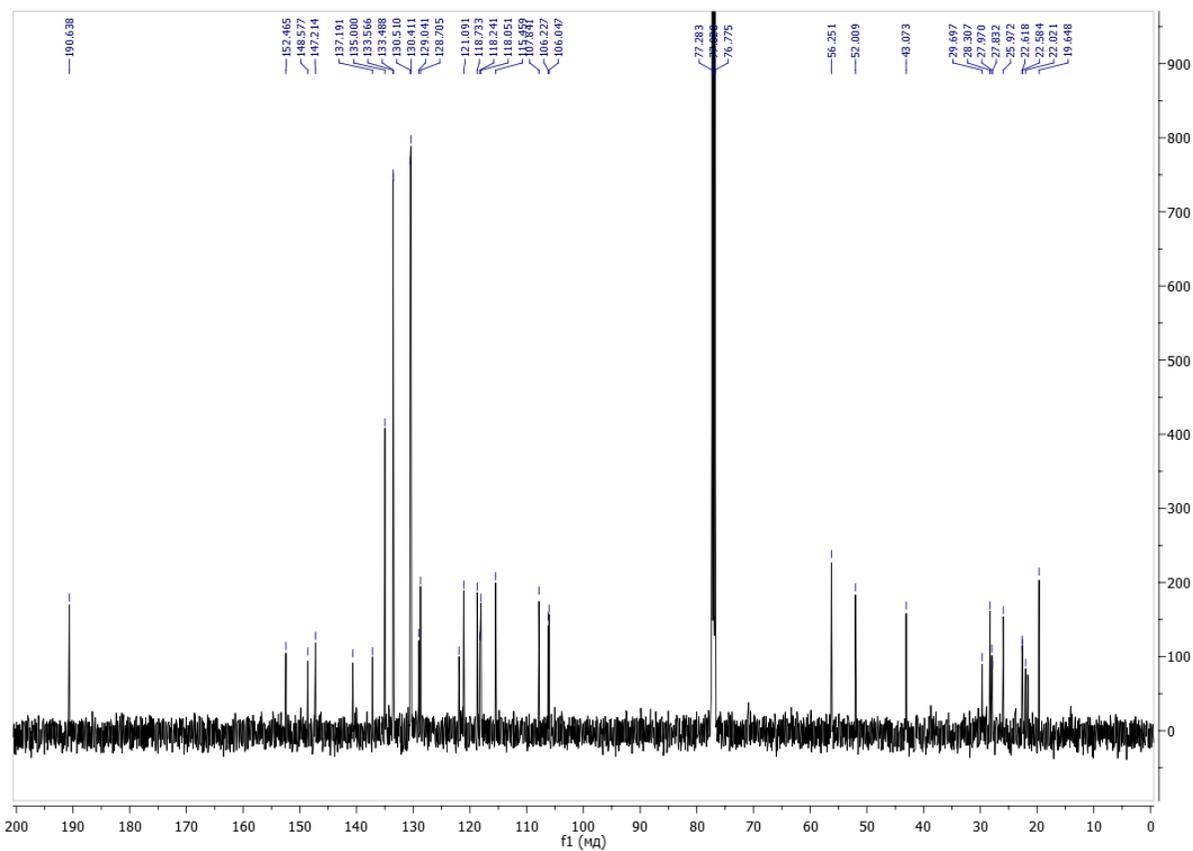


Рис. 2. Спектры ЯМР  $^{13}\text{C}$  соединения 5

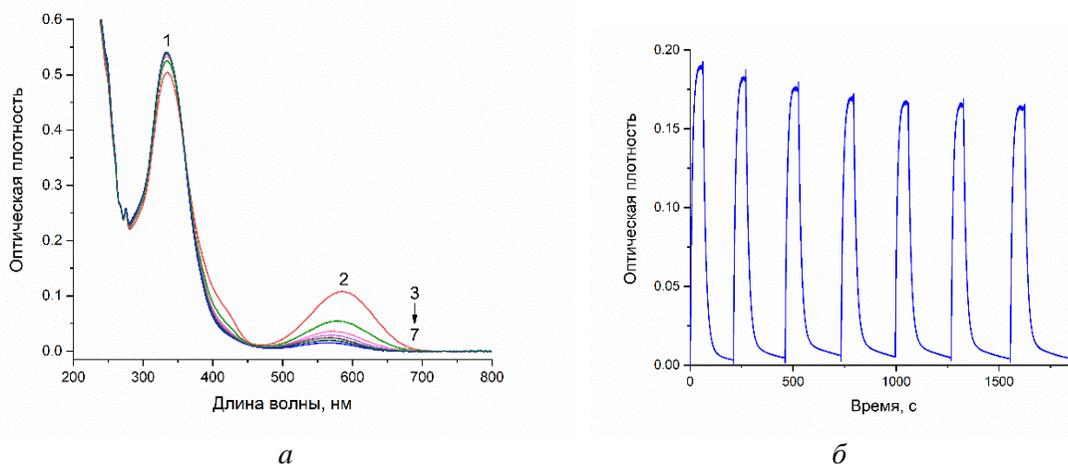


Рис. 3: *a* – спектры поглощения спиропирана **5** в этаноле ( $c = 10^{-4}$  М) до (1), после УФ-облучения в течение 60 с через светофильтр УФС-1 в состоянии фоторавновесия (2) и последующего темнового обесцвечивания (3–7); *б* – кинетика окрашивания через светофильтр УФС-1 и последующего темнового обесцвечивания для соединения **5**, растворенного в этаноле, измеренная при 586 нм

В спектре ЯМР  $^{13}\text{C}$  соединения **5** в хлороформе-*D* количество сигналов равно количеству атомов углерода в молекуле. Сигнал углерода метоксигруппы обнаружен при 56.25 м.д. Характерный сигнал спироциклического атома углерода проявляется при 106.22 м.д. и коррелирует с сигналом протона метильных групп и сигналами протонов С3' и С4' в спектре  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$  НМВС. Сигнал углерода формильной группы обнаружен при 190.63 м.д.

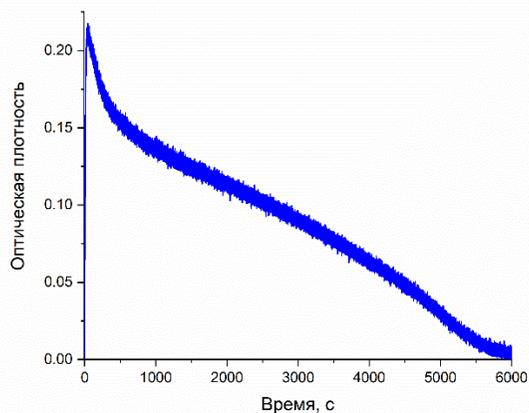


Рис. 4. Кинетика фотодеградациии спиропирана **5** при непрерывном УФ-облучении через светофильтр УФС-1, зарегистрированная при 586 нм

Фотоиндуцированные спектральные изменения спиропирана в этаноле ( $c = 10^{-4}$  М) показаны на рис. 3, *a*. Видно, что спектр поглощения фотоиндуцированной мероцианиновой формы имеет максимум поглощения в видимой области при 586 нм. В процессе темновой релаксации интенсивность фотоиндуцированных полос по-

глощения постепенно уменьшается. Уменьшение амплитуды изменения интенсивности полосы поглощения фотоиндуцированной мероцианиновой формы спиропирана **5** свидетельствует о том, что данное соединение подвержено фотохромным превращениям, сопровождающимся постепенной фотодеградацией (рис. 3, *б*).

При непрерывном воздействии УФ-света на раствор соединения **5** в спектре можно наблюдать постепенное уменьшение интенсивности в максимуме поглощения мероцианиновой формы, что свидетельствует о разрушении спирофотохрома. Полное фоторазложение наблюдается через 1.5 часа (рис. 4).

**Выводы.** Таким образом, в данной работе нами синтезирована новая фотохромная спиропирановая соль, содержащая различные функциональные группы, характеризующаяся фотохромизмом и значительной устойчивостью к необратимым фотопревращениям. Изучены фотоиндуцированные превращения и оптические характеристики синтезированного соединения. Показано, что наличие в синтезированном соединении функциональных групп приводит к положительному фотохромизму, о чем свидетельствуют их обратимые фотоиндуцированные превращения под действием ультрафиолетового и видимого излучений. Установлено, что наличие  $-\text{CHO}$ ,  $-\text{NO}_2$ ,  $-\text{OCH}_3$ , и  $-(\text{CH}_2)_5\text{PPh}_3$  групп в молекуле спирофотохрома способствует повышению устойчивости к фотодеградациии. Это открывает перспективы применения таких гибридных молекул в органических полевых тран-

зисторах, преобразователях солнечной энергии и элементах памяти.

*Работа выполнена в рамках Государственного задания Института нефтехимии и катализа УФИЦ РАН (тема №FMRS-2025-0047).*

*Структурные исследования выполнены с использованием оборудования Центра коллективного пользования «Агидель» при Институте нефтехимии и катализа УФИЦ РАН.*

### Литература

1. Guglielmetti R.J. In: Photochromism: Molecules and Systems. Eds. H. Durr, H. Bouas-Laurent. Amsterdam: Elsevier. 1990. P. 314–466.
2. Minkin V.I. Light-controlled molecular switches based on bistable spirocyclic organic and coordination compounds // Russ. Chem. Rev. 2013. V. 82. P. 1–26.
3. Klajn R. Spiropyran-based dynamic materials // Chem. Soc. Rev. 2014. V. 43. P. 148–184.
4. Wang L., Li Q. Photochromism into nanosystems: towards lighting up the future nanoworld // Chem. Soc. Rev. 2018. V. 47. P. 1044–1097.
5. Kortekaas L., Browne W.R. The evolution of spiropyran: fundamentals and progress of an extraordinarily versatile photochrome // Chem. Soc. Rev. 2019. V. 48. P. 3406–3424.
6. Natali M., Giordani S. Molecular switches as photocontrollable “smart” receptors // Chem. Soc. Rev. 2012. V. 41. P. 4010–4029.
7. Paramonov S.V., Lokshin V., Fedorova O.A. Spiropyran, chromene or spirooxazine ligands: insights into mutual relations between complexing and photochromic properties // J. Photochem. Photobiol. C: Photochem. Rev. 2011. V. 12. P. 209–236.
8. Abdel-Mottaleb S.M., Attia M.S., Abo-Alya M.M., Mobarez S.N. Lanthanide complexes of spiropyran photoswitch and sensor: Spectroscopic investigations and computational modelling // Photochem. Photobiol. Sci. 2018. V. 17. P. 221–230.
9. Koçer A., Walko M., Meijberg M., Feringa B.L. A light-actuated nanovalve derived from a channel protein // Science. 2005. V. 309. P. 755–758.
10. Khuzin A.A., Galimov D.I., Khuzina L.L., Tukhbatullin A.A. Synthesis, New Triphenylphosphonium Salts of Spiroprans: Synthesis and Photochromic Properties // Molecules. 2024. V. 29. P. 368–378.

## SYNTHESIS AND PHOTOCROMIC PROPERTIES OF A NEW FUNCTIONALLY SUBSTITUTED MOLECULE BASED ON SPIROPYRAN

© A.A. Khuzin, L.L. Khuzina

Institute of Petrochemistry and Catalysis – Subdivision of the Ufa Federal Research Centre  
of the Russian Academy of Sciences,  
141, prospect Oktyabrya, 450075, Ufa, Russian Federation

In this work, we report the synthesis of a new salt of photochromic spiropyran containing various functional groups and capable of reversibly reacting to external influences. It is shown that the synthesized spiropyran containing  $-\text{CHO}$ ,  $-\text{NO}_2$ ,  $-\text{OCH}_3$ ,  $-(\text{CH}_2)_5\text{PPh}_3$  groups in its structure exhibits positive photochromism, as evidenced by its reversible photoinduced transformations under the action of ultraviolet and visible radiation. It is established that the presence of functional groups in the spirophtochrome molecule contributes to an increase in resistance to photodegradation.

Keywords: spiropyran, merocyanine, photochromism, spectral and kinetic properties, photo-degradation.