



На правах рукописи



Левченко Павел Викторович

**СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ И ФОТОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА
ИНДОЛИЛСОДЕРЖАЩИХ ДИГЕТАРИЛЭТЕНОВ – ПРОИЗВОДНЫХ
ФУРАН(ПИРРОЛ)-2,5-ДИОНА**

02.00.03 – органическая химия

Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Ростов-на-Дону – 2010

- 2 ДЕК 2010

Работа выполнена в Научно-исследовательском институте физической и органической химии Южного федерального университета

Научный руководитель: доктор химических наук,
профессор
Брень Владимир Александрович

Официальные оппоненты: доктор химических наук,
профессор
Аксенов Александр Викторович

кандидат химических наук,
старший научный сотрудник
Волошин Николай Анатольевич

Ведущая организация: Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН

Защита состоится “23” декабря 2010 года в 14 часов на заседании диссертационного совета Д 212.208.14 при Южном федеральном университете по адресу: 344090 г. Ростов-на-Дону, пр. Стачки, 194/2, НИИ физической и органической химии, конференц-зал.

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке Южного федерального университета по адресу: 344006 г. Ростов-на-Дону, ул. Пушкинская, 148.

Автореферат разослан “__” ноября 2010 года

Ученый секретарь
диссертационного совета
доктор химических наук



А.С. Морковник

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Фотохромные материалы широко используются в оптике, оптоэлектронике, устройствах оптической памяти, модуляции излучения. Наиболее перспективными соединениями для их создания являются дигетарилэтены – производные циклопентена, перфторциклопентена, фуран(пиррол)-2,5-диона и др., фотохромизм которых обусловлен обратимым электроциклическим замыканием гексатриенового изомера **a** в 1,3-циклогексадиеновый **b** (схема 1):

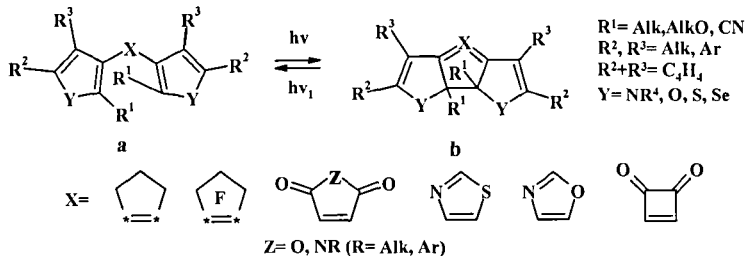


Схема 1

Реакция рециклизации термически запрещена, что обуславливает устойчивость фотоизомерной формы и позволяет создавать системы с большим ресурсом работы. Для дигетарилэтенных достигнута цикличность в несколько десятков тысяч фотохромных циклов. Этенны, обладающие флуоресценцией одного из изомеров, могут использоваться при создании материалов для актиниметрии, голографии, аккумуляции солнечной энергии и молекулярных переключателей. Однако, несмотря на большое разнообразие исследуемых фотохромных систем, ощущается дефицит знаний о перспективных гетерилэтенах с молекулярным мостиком на основе маленного ангидрида.

Цель работы. С целью восполнения информации о строении и свойствах этой группы этенов мы поставили следующие задачи.

1. Оптимизировать методы получения и синтезировать новые этены – производные фуран- и пиррол-2,5-диона, содержащие с одной стороны мостика ядро индола, а с другой – различные этиленовые, арильные и гетероциклические фрагменты.

2. Изучить строение и превращения полученных этенов в основном электронном состоянии при помощи методов электронной, ИК, ЯМР спектроскопии и рентгеноструктурного анализа.

3. Исследовать фотохромизм новых этенов в различных условиях. Оценить влияние структуры молекул этенов на их фотохимические превращения и люминесценцию.

4. Определить перспективу их применения.

Научная новизна.

– Синтезированы реакционные серии новых несимметричных индоллилсодержащих дигетарилэтенных – производных фуран- и пиррол-2,5-диона.

– Большинство полученных этенов обладает фотохромными свойствами,

флуоресценцией открытой формы, а также другими характеристиками, благоприятными для их практического использования.

– Обнаружены два возможных пути реакции циклизации хлорангидридов 2-хлориндолилосуксуной кислоты в зависимости от характера её терминального радикала. Первый путь приводит к новому способу синтеза 6-замещенных ангидридов 5-метил-5,6-дигидроциклогепта[*b*]индол-9,10-дикарбоновой кислоты, содержащих семичленный цикл. Полученные по второму пути 3-(2-хлор-1-метил-1*H*-индол-3-ил)-фуран(пиррол)2,5-дионы фотохимически циклизуются с высокими выходами в производные фуоро(пирроло)карбазолов.

Практическая ценность. Несимметричные индолилсодержащие фотохромные дигетарилэтены – производные фуран- и пиррол-2,5-диона, обладающие флуоресценцией открытой формы и термически стабильными фотоизомерами, могут быть использованы для создания материалов оптической памяти, что зафиксировано двумя патентами РФ. Также получены патенты на способ синтеза 3-(2-хлор-1-метил-1*H*-индол-3-ил)-фуран-2,5-дионов и их применения для фотохимического генерирования производных фуорокарбазолов, а также на способ получения пирролокарбазолов.

Апробация работы. Результаты исследований докладывались на IV и V Международных конференциях по новым технологиям и приложениям современных физико-химических методов (ядерный магнитный резонанс, хроматография/масс-спектрометрия, ИК-Фурье спектроскопия и их комбинации) для изучения окружающей среды, Ростов-на-Дону, 2007, 2009; VIII и IX Международных семинарах по ядерному магнитному резонансу (спектроскопия, томография и экология), Ростов-на-Дону, 2006, 2008; I Международной конференции «Новые направления в химии гетероциклических соединений», Кисловодск, 2009; Симпозиуме по нанофотонике, Черноголовка, 2007, а также на III, IV и V ежегодных научных конференциях студентов и аспирантов базовых кафедр Южного научного центра РАН, г. Ростов-на-Дону, 2007, 2008, 2009.

Публикации. По теме диссертации опубликовано 15 работ, из них 3 статьи, 3 патента, 1 положительное решение на выдачу патента и 8 тезисов докладов на российских и международных конференциях.

Спектральные и фотохимические исследования и их интерпретация в диссертационной работе проведены совместно с сотрудниками лаборатории фотохимии НИИ ФОХ ЮФУ. Рентгеноструктурные исследования выполнены в Институте проблем химической физики РАН (г. Черноголовка) с.н.с., к.х.н. В. В. Ткачевым и в Институте общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН (г. Москва) д.х.н., проф. Л.Г. Кузьминой.

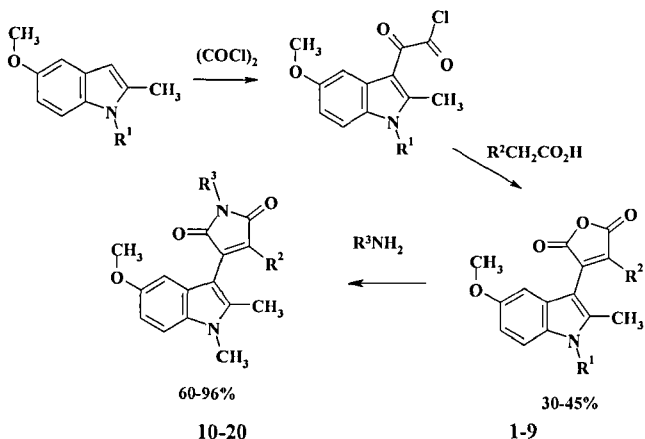
Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 09-03-00052), Минобрнауки (гранты АВЦП РНП ВШ 2.1.1/2371 и 2.2.1.1/2348), грантов Президента РФ (НШ – 363.2008.3, 363.2009.3, 363.2010.3).

Объем и структура диссертации. Диссертация состоит из списка условных сокращений, введения, литературного обзора, обсуждения результатов, экспериментальной части, выводов и списка цитируемой литературы, включающего 182 наименования. Работа изложена на 145 страницах печатного текста, содержит 29 схем, 15 таблиц и 12 рисунков.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

1. Синтез и строение несимметричных индолилсодержащих дигетарилэтенов – производных фуран- и пиррол-2,5-диона

1.1 Дигетарилэтены фуран(пиррол)-2,5-дионного ряда на основе 1-замещенных 5-метокси-2-метилиндола



1. $R^1 = \text{CH}_3$, $R^2 = \text{CH}=\text{CHCH}_3$; 2. $R^1 = \text{CH}_3$, $R^2 = \text{CH}=\text{CHC}_2\text{H}_5$; 3. $R^1 = \text{CH}_3$, $R^2 = \text{CH}=\text{CHC}_6\text{H}_{13}$; 4. $R^1 = \text{CH}_3$, $R^2 = \text{CH}=\text{CHPh}$; 5. $R^1 = \text{CH}_3$, $R^2 = 3$ -тиенил; 6. $R^1 = \text{Bn}$, $R^2 = \text{CH}=\text{CHCH}_3$; 7. $R^1 = \text{Bn}$, $R^2 = \text{CH}=\text{CHC}_2\text{H}_5$; 8. $R^1 = \text{Bn}$, $R^2 = \text{CH}=\text{CHPh}$; 9. $R^1 = \text{Ph}$, $R^2 = \text{CH}=\text{CHC}_2\text{H}_5$; 10. $R^2 = \text{CH}=\text{CHCH}_3$, $R^3 = \text{Ph}$; 11. $R^2 = \text{CH}=\text{CHC}_2\text{H}_5$, $R^3 = \text{Bn}$; 12. $R^2 = 3$ -тиенил, $R^3 = \text{Ph}$; 13. $R^2 = 3$ -тиенил, $R^3 = 4\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$; 14. $R^2 = 3$ -тиенил, $R^3 = 4\text{-CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4$; 15. $R^2 = 3$ -тиенил, $R^3 = 4\text{-ClC}_6\text{H}_4$; 16. $R^2 = 3$ -тиенил, $R^3 = \text{Bn}$; 17. $R^2 = 3$ -тиенил, $R^3 = i\text{-Bu}$; 18. $R^2 = 3$ -тиенил, $R^3 =$ циклопентил; 19. $R^2 = 3$ -тиенил, $R^3 =$ циклогептил; 20. $R^2 = 3$ -тиенил, $R^3 =$ циклододecil

Схема 2

Согласно схеме 2 из 5-метокси-1,2-диметилиндола, 5-метокси-1-бензил-2-диметилиндола, 5-метокси-1-фенил-2-диметилиндола действием оксалилхлорида в 1,2-дихлорэтаноле получены оксоацетилхлориды, которые с 3-пентеновой, 3-гексеной, 3-деценовой, транс-стирилукусной, 3-тиенилукусной кислотами в присутствии триэтиламина образуют производные 3-(5-метокси-2-метил-1*H*-индол-3-ил)-фуран-2,5-диона 1-9. Подбором условий синтеза (температура, продолжительность, концентрации реагентов) удалось получить этены 1-9 с выходами 30-45% после хроматографической очистки. Производные 1-алкилпиррол-2,5-диона 11, 16-20 синтезированы с высокими выходами из соответствующих фуран-2,5-дионов в растворе толуола и бутанола в присутствии 4-(*N,N*-диметиламино)пиридина. Осуществить синтез 1-арилпиррол-2,5-дионов 10, 12-15 удалось только в ледяной уксусной кислоте (схема 2).

Таблица 1. Характеристики некоторых производных 3-(5-метокси-2-метил-1*H*-индол-3-ил)фуран(пиррол)-2,5-диона: 1, 4-6, 10-12, 17, 18

№	т. пл., °С	ИК, (C=O) $\nu/\text{см}^{-1}$	ЯМР (CDCl_3), δ , м.д., J, Гц
1	185-186	1750, 1820	1.94 д (3H, J 7.4, CH_3), 2.44 с (3H, CH_3), 3.76 с (3H, CH_3), 3.80 с (3H, CH_3), 6.28 д (1H, J ₁ 16, J ₂ 1.7, CH), 6.78-6.90 д.к. (2H, J ₁ 8.9, J ₂ 2.4, CH, $\text{CH}_{\text{аром}}$), 7.10-7.32 м (2H, $\text{CH}_{\text{аром}}$).
4	203-204	1750, 1820	2.40 с (3H, CH_3), 3.54 с (3H, CH_3), 3.78 с (3H, CH_3), 6.34 д (1H, J 2.56, CH, $\text{CH}_{\text{аром}}$), 6.82 м (1H, $\text{CH}_{\text{аром}}$), 7.20-7.32 м (3H, $\text{CH}_{\text{аром}}$), 8.12 м (1H, $\text{CH}_{\text{аром}}$).
5	150-151	1750, 1820	1.96 д (3H, J 7.4, CH_3), 2.38 с (3H, CH_3), 3.80 с (3H, CH_3), 5.38 с (2H, CH_2), 6.24-6.32 м (1H, CH), 6.82-6.95 м (2H, $\text{CH}_{\text{аром}}$), 7.00-7.12 м (2H, $\text{CH}_{\text{аром}}$), 7.14-7.22 м (2H, $\text{CH}_{\text{аром}}$), 7.24-7.38 м (3H, $\text{CH}_{\text{аром}}$).
6	148-149	1750, 1820	1.06 т (3H, J 7.4, CH_3), 2.20-2.42 м (5H, CH_3 , CH_2), 3.80 с (3H, CH_3), 5.38 с (2H, CH_2), 6.24-6.32 м (1H, CH), 6.82-6.95 м (2H, CH, $\text{CH}_{\text{аром}}$), 7.00-7.12 м (2H, $\text{CH}_{\text{аром}}$), 7.14-7.22 м (2H, $\text{CH}_{\text{аром}}$), 7.28-7.40 м (3H, $\text{CH}_{\text{аром}}$).
10	189-190	1750, 1690	1.90 д (3H, J 7.4, CH_3), 2.48 с (3H, CH_3), 3.75 с (3H, CH_3), 3.80 с (3H, CH_3), 6.26-6.32 м (1H, CH), 6.78-6.96 м (2H, CH, $\text{CH}_{\text{аром}}$), 6.18-6.24 м (1H, CH), 7.06-7.62 м (7H, $\text{CH}_{\text{аром}}$).
11	104-105	1750, 1690	1.00 т (3H, J 6.58, CH_3), 2.20 д.к. (2H, J ₁ 7.2, J ₁ 6, CH_2), 2.40 с (3H, CH_3), 3.72 с (3H, CH_3), 3.80 с (3H, CH_3), 4.78 с (2H, CH_2), 6.18-6.24 м (1H, CH), 6.78-6.90 м (2H, CH, $\text{CH}_{\text{аром}}$), 7.06-7.20 м (2H, $\text{CH}_{\text{аром}}$), 7.22-7.50 м (5H, $\text{CH}_{\text{аром}}$).
12	200-201	1750, 1690	2.40 с (3H, CH_3), 3.52 с (3H, CH_3), 3.74 с (3H, CH_3), 6.38 д (1H, J 2.56, $\text{CH}_{\text{аром}}$), 6.78-6.84 м (1H, $\text{CH}_{\text{аром}}$), 7.14-7.26 м (3H, $\text{CH}_{\text{аром}}$), 7.28-7.58 м (5H, $\text{CH}_{\text{аром}}$), 8.04-8.12 м (1H, $\text{CH}_{\text{аром}}$).
17	138-139	1750, 1690	0.95 д (6H, J 6.75, CH_3), 2.10 м (1H, CH), 2.34 с (3H, CH_3), 3.40-3.60 м (5H, CH_3 , CH_2), 3.70 с (3H, CH_3), 6.35 д (1H, J 2.34, $\text{CH}_{\text{аром}}$), 6.75-6.81 м (1H, $\text{CH}_{\text{аром}}$), 7.06-7.26 м (3H, $\text{CH}_{\text{аром}}$), 8.01-8.05 м (1H, $\text{CH}_{\text{аром}}$).
18	199-200	1750, 1690	1.60-1.74 м (2H, CH_2), 1.82-12.20 м (6H, CH_2), 2.34 с (3H, CH_3), 3.44 с (3H, CH_3), 3.70 с (3H, CH_3), 4.50-4.62 м (1H, CH), 6.38 д (1H, J 2.45, $\text{CH}_{\text{аром}}$), 6.76-6.82 м (1H, $\text{CH}_{\text{аром}}$), 7.06-7.20 м (3H, $\text{CH}_{\text{аром}}$), 8.00-8.04 м (1H, $\text{CH}_{\text{аром}}$).

Строение всех полученных фуран(пиррол)-2,5-дионов подтверждено данными ИК-, ЯМР ^1H -спектроскопии и элементного анализа (табл. 1). С кристаллами дигетарилэтена 2 проведено рентгеноструктурное исследование (рис. 1).

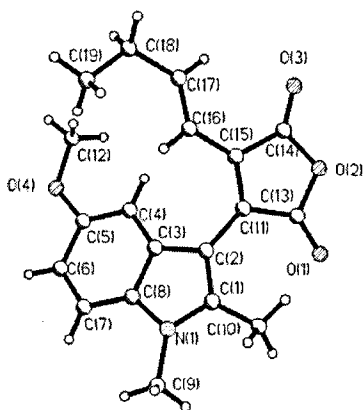
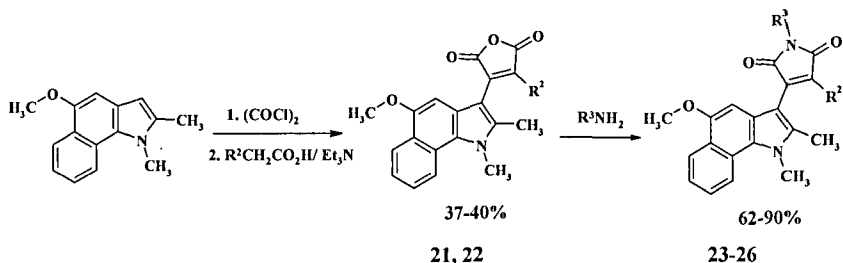


Рисунок 1. Структура дигетарилэтена 2.

1.2 Синтез и строение несимметричных 3-(5-метоксн-1,2-диметил-1*H*-бензо[*g*]индол-3-ил)фуран(пиррол)-2,5-дионов



21. $R^2 = -CH=CHC_2H_5$; 22. $R^2 = 3$ -тиенил; 23. $R^2 = 3$ -тиенил, $R^3 = Ph$; 24. $R^2 = 3$ -тиенил, $R^3 = i-Bu$; 25. $R^2 = 3$ -тиенил, $R^3 = Bn$; 26. $R^2 = 3$ -тиенил, $R^3 = 3-PyCH_2$ -

Схема 3

В соответствии со схемой 3 на основе 5-метоксн-1,2-диметилбензо[*g*]индола получены производные фуран(пиррол)-2,5-диаона 21, 22 и 23-26. Строение этих дигетарилэненов подтверждено данными ИК- и ЯМР 1H -спектроскопии (табл. 2).

Таблица 2. Характеристики производных (5-метокси-1,2-диметил-1*H*-бензо[*g*]индол-3-ил)фуран(пиррол)-2,5-диона **22**, **23**, **25**

№	т. пл., °С	ИК, (C=O) ν/cm ⁻¹	ЯМР (CDCl ₃), δ, м.д., J, Гц
22	259-260	1760, 1820	2.48 с (3H, CH ₃), 3.66 с (3H, CH ₃), 4.24 с (3H, CH ₃), 6.30 с (1H, CH _{аром}), 7.18-7.28 м (2H, CH _{аром}), 7.42-7.66 м (2H, CH _{аром}), 8.20 д (1H, J 5.2, CH _{аром}), 8.36-8.52 м (2H, CH _{аром})
23	235-236	1690, 1750	2.52 с (3H, CH ₃), 3.66 с (3H, CH ₃), 4.28 с (3H, CH ₃), 6.44 с (1H, CH _{аром}), 7.10-7.28 м (2H, CH _{аром}), 7.36-7.68 м (7H, CH _{аром}), 8.21 с (1H, CH _{аром}), 8.36-8.52 м (2H, CH _{аром})
25	199-200	1690, 1750	2.24 с (3H, CH ₃), 3.66 с (3H, CH ₃), 4.23 с (3H, CH ₃), 6.38 с (1H, CH _{аром}), 7.06-7.18 м (2H, CH _{аром}), 7.22-7.62 м (8H, CH _{аром}), 8.16 с (1H, CH _{аром}), 8.36-8.52 м (2H, CH _{аром})

1.3 Синтез и строение 6-замещенных ангидридов 5-метил-5,6-дигидроциклогента[*b*]индол-9,10-дикарбоновой кислоты

С целью исследования влияния заместителя во втором положении индольного фрагмента на свойства соединений была предпринята попытка получить по стандартной схеме производные 3-(2-хлор-1-метил-1*H*-индол-3-ил)-фуран-2,5-диона **27**, используя хлорангидрид (2-хлор-1-метил-1*H*-индол-3-ил)оксоуксусной кислоты и алкенильные карбоновые кислоты (схема 4).

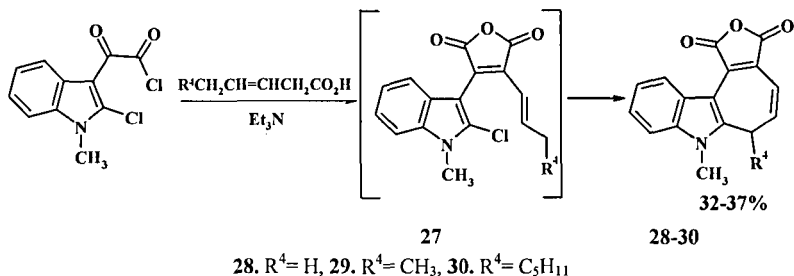


Схема 4

Элементный анализ выделенных продуктов реакции и их масс-спектры показали отсутствие в них хлора. Результаты не зависели от проведения её в темноте или под облучением УФ и видимым светом. Наличие в ИК-спектрах полученных веществ полос поглощения с частотами 1760 см⁻¹ и 1820 см⁻¹ характерно для экзоциклических карбонильных групп фуран-2,5-дионного цикла. В масс-спектрах соединений **28-30** присутствуют интенсивные пики молекулярных ионов с m/z = 265, 279, 335, соответственно. В спектрах ЯМР ¹H соединений **28-30** наблюдаются дублетный, дублет-квартетный и дублет-триpletный сигналы атомов водорода в положении 6 при 3.42, 4.17 и 4.04 м.д.,

соответственно (рис. 2).

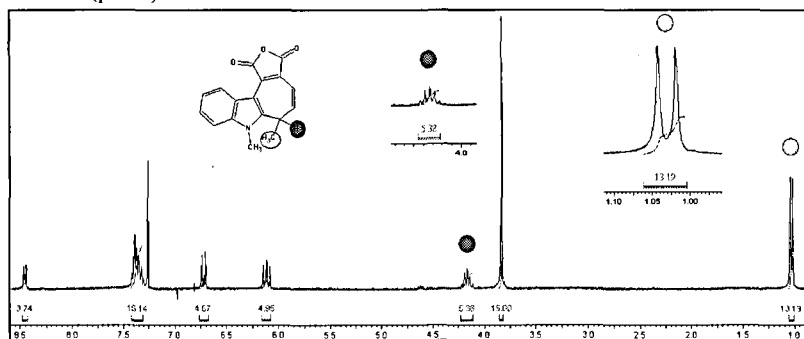


Рисунок 2. ЯМР ^1H – спектр соединения 29

Эти данные позволили приписать синтезированным соединениям строение ангидридов 5-метил-5,6-дигидроциклопента[*b*]индол-9,10-дикарбоновой кислоты (табл. 3) и предположить образование в ходе реакций промежуточных этенов 27 (схема 4).

Таблица 3. Характеристики ангидридов 5-метил-5,6-дигидроциклопента[*b*]индол-9,10-дикарбоновой кислоты 28, 30

№	т. пл., °С	ИК, (C=O) v/cm^{-1}	ЯМР (CDCl_3), δ , м.д., J, Гц
28	193-194	1760, 1820	3.43 д (2H, J 6.5, CH_2), 3.85 с (3H, CH_3), 5.77 д.т (1H, J_1 9.6, J_2 6.5, CH), 6.71 д (1H, J 9.6, CH), 7.28–7.45 м (3H, $\text{CH}_{\text{аром}}$), 8.33 м (1H, $\text{CH}_{\text{аром}}$)
30	104-105	1760, 1820	0.82 т (3H, J 6.9, CH_3), 1.00–1.60 м (8H, 4CH_2), 3.82 с (3H, CH_3), 4.04 д.т (1H, J_1 8.8, J_2 7.5, CH), 6.07 д.д (1H, J_1 10.3, J_2 8.8, CH), 6.7 д.д (1H, J_1 10.3, J_2 0.5, CH), 7.25–7.45 м (3H, $\text{CH}_{\text{аром}}$), 8.42–8.48 м (1H, $\text{CH}_{\text{аром}}$)

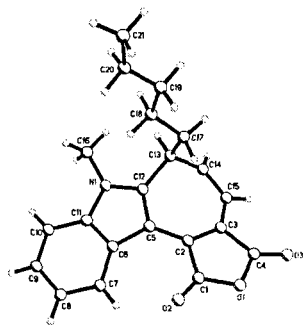


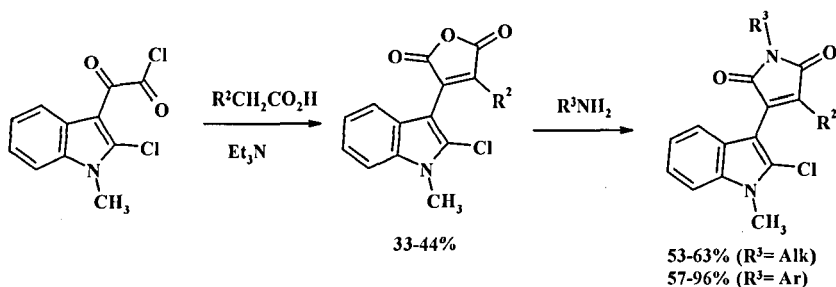
Рисунок 3. Строение молекулы 30.

Структура соединения 30 была подтверждена также с помощью РСА монокристалла (рис. 3). Таким образом, синтезирован новый индолсодержащий тетрацикл – ангидрид 5-метил-5,6-дигидроциклопента[*b*]индол-9,10-дикарбоновой кислоты, а реакция циклизации является новым способом получения соединений, содержащих в своем составе гептатриеновый цикл.

Электронные спектры поглощения растворов ($c=10^{-5}$ моль/л) ангидридов 5-метил-5,6-дигидроциклопента[*b*]индол-9,10-дикарбоновой кислоты **28-30** в гептане характеризуются полосами длинноволнового поглощения с максимумами в области 441–443 нм. При облучении растворов соединений в полосах их длинноволнового поглощения наблюдается интенсивная флуоресценция с максимумами полос при 525–540 нм, при этом спектры возбуждения флуоресценции соединений **28-30** находятся в хорошем соответствии со спектрами поглощения. Квантовые выходы флуоресценции составляют 0.15-0.51.

1.4 Синтез, строение 3-(2-хлор-1-метил-1*H*-индол-3-ил)фуран(пиррол)-2,5-дионов и их фотопревращения в соответствующие фуро(пирроло)карбазолы

По схеме 5 из (2-хлор-1-метил-1*H*-индол-3-ил)оксоацетилхлорида получены новые 3-(2-хлор-1-метил-1*H*-индол-3-ил)фуран(пиррол)-2,5-дионы **31-34** и **35-46**.



31. $R^2 = -CH=CHPh$; **32.** $R^2 = Ph$; **33.** $R^2 = 1$ -нафтил; **34.** $R^2 = 3$ -тиенил; **35.** $R^2 = -CH=CHPh$, $R^3 = Ph$; **36.** $R^2 = -CH=CHPh$, $R^3 = 4-CH_3C_6H_4$; **37.** $R^2 = -CH=CHPh$, $R^3 = 4-AcOC_6H_4$; **38.** $R^2 = -CH=CHPh$, $R^3 = 4-ClC_6H_4$; **39.** $R^2 = -CH=CHPh$, $R^3 = Bn$; **40.** $R^2 = Ph$, $R^3 = Ph$; **41.** $R^2 = Ph$, $R^3 = 4-CH_3C_6H_4$; **42.** $R^2 = Ph$, $R^3 = 4-CH_3OC_6H_4$; **43.** $R^2 = Ph$, $R^3 = 4-AcC_6H_4$; **44.** $R^2 = Ph$, $R^3 = 4-ClC_6H_4$; **45.** $R^2 = Ph$, $R^3 = n-C_3H_7$; **46.** $R^2 = Ph$, $R^3 = Bn$

Схема 5

Строение дигетарилэтенов **31-34** и **35-46** подтверждено данными ИК-, ЯМР 1H -, масс-спектроскопии и элементным анализом (табл. 4).

В масс-спектрах этенов **31-34** наблюдаются интенсивные пики молекулярных ионов с $m/z = 363, 337, 387, 343$, соответственно.

Электронные спектры поглощения дигетарилэтенов **31-34** и **35-46** характеризуются полосами длинноволнового поглощения с максимумами в области 435-469 нм и 433-461 нм, соответственно. Соединения обладают флуоресцентными свойствами (табл. 5).

Таблица 4. Характеристики некоторых производных 3-(2-хлор-1-метиллиндол-3-ил)фуран(пиррол)-2,5-диона: **31, 32, 36, 37, 41, 43, 46**

№	т. пл., °С	ИК, $\nu_{\text{см}^{-1}}$	ЯМР (CDCl_3), δ , м.д., J, Гц
31	187-188	720 (C-Cl), 1760, 1820 (C=O)	3.88 с (3H, CH_3), 6.95 д (1H, J 16.5, CH), 7.20-7.28 м (1H, CH), 7.30-7.42 м (5H, $\text{CH}_{\text{аром}}$), 7.45-7.54 м (3H, $\text{CH}_{\text{аром}}$), 8.08 д (1H, J 16.6, $\text{CH}_{\text{аром}}$)
32	213-214	720 (C-Cl), 1760, 1820 (C=O)	3.82 с (3H, CH_3), 7.02-7.10 м (2H, $\text{CH}_{\text{аром}}$), 7.22-7.42 м (5H, $\text{CH}_{\text{аром}}$), 7.60-7.65 м (2H, $\text{CH}_{\text{аром}}$)
36	210-211	734 (C-Cl), 1703 (C=O)	2.40 с (3H, CH_3), 3.86 с (3H, CH_3), 7.00 д (1H, J 16, CH), 7.18-7.24 м (1H, $\text{CH}_{\text{аром}}$), 7.26-7.39 м (9H, $\text{CH}_{\text{аром}}$), 7.40-7.60 м (3H, $\text{CH}_{\text{аром}}$), 8.08-8.18 м (1H, $\text{CH}_{\text{аром}}$)
37	184-185	737 (C-Cl), 1680, 1704 (C=O)	2.64 с (3H, CH_3), 3.88 с (3H, CH_3), 7.00 д (1H, J 16, CH), 7.18-7.24 м (1H, $\text{CH}_{\text{аром}}$), 7.26-7.72 м (10H, $\text{CH}_{\text{аром}}$), 8.02-8.18 м (3H, $\text{CH}_{\text{аром}}$)
41	224-225	740 (C-Cl), 1704 (C=O)	2.40 с (3H, CH_3), 3.76 с (3H, CH_3), 7.00-7.08 м (1H, $\text{CH}_{\text{аром}}$), 7.16-7.22 м (2H, $\text{CH}_{\text{аром}}$), 7.24-7.46 м (8H, $\text{CH}_{\text{аром}}$), 7.56-7.62 м (2H, $\text{CH}_{\text{аром}}$)
43	179-180	740 (C-Cl), 1682, 1711 (C=O)	2.62 с (3H, CH_3), 3.80 с (3H, CH_3), 6.98-7.08 м (1H, $\text{CH}_{\text{аром}}$), 7.16-7.22 м (1H, $\text{CH}_{\text{аром}}$), 7.24-7.40 м (5H, $\text{CH}_{\text{аром}}$), 7.54-7.62 м (2H, $\text{CH}_{\text{аром}}$), 7.66-7.75 м (2H, $\text{CH}_{\text{аром}}$), 8.05-8.14 м (2H, $\text{CH}_{\text{аром}}$)
46	206-207	693 (C-Cl), 1700 (C=O)	3.78 с (3H, CH_3), 4.82 с (2H, CH_2), 7.00-7.26 м (2H, $\text{CH}_{\text{аром}}$), 7.28-7.58 м (12H, $\text{CH}_{\text{аром}}$)

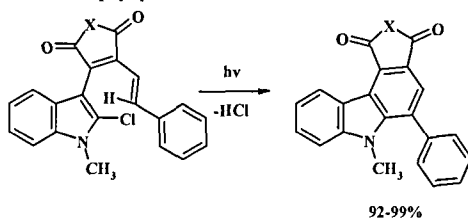
Таблица 5. Спектральные характеристики растворов соединений **31, 32, 36, 37, 41, 43, 46** в толуоле и квантовые выходы реакции фотоциклизации в толуоле и гептане.

№	Поглощение	Флуоресценция		Ф фотоциклизации (1-толуол, 2-гептан)
	$\lambda_{\text{макс}}$, нм ($\epsilon \cdot 10^{-3}$ л·моль $^{-1}$ ·см $^{-1}$)	$\lambda_{\text{макс}}$, нм	ϕ	
31	456 (12.83)	554	0.061	0.015 ¹ , 0.030 ²
32	440 (8.77)	540	0.029	0.002 ¹ , 0.607 ²
36	461 (10.31)	562	4.5·10 ⁻³	0.012 ¹
37	466 (8.68)	562	0.251	0.025 ¹
41	441 (5.08)	550	3·10 ⁻³	0.0015 ¹
43	446 (6.05)	571	0.051	0.044 ¹
46	435 (6.06)	552	0.12	0.30 ¹

Примечание: $\lambda_{\text{макс}}$ – максимум полосы; ϵ – молярный коэффициент экстинкции; ϕ – квантовый выход.

Эффективность флуоресценции этенов **31-34** максимальна для 4-фенилэтенильного производного (0.061), что связано с большой длиной цепи сопряжения, и минимальна для 4-(3-тенильного)-фуран-2,5-диона, где она наименьшая. В случае пиррол-2,5-дионов **35-46** наибольшие величины квантовых выходов флуоресценции демонстрируют N-алкильные

пиррол-2,5-дионы **45**, **46** (0.1, 0.12) и *N*-(4-ацетилфенилен)-пиррол-2,5-дион **37** (0.251). Увеличение электронодонорных свойств заместителей в ряду *N*-арильных производных уменьшает квантовые выходы флуоресценции.

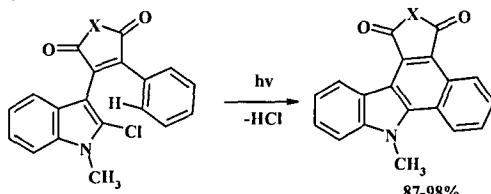


31, 35-46

92-99%

47, 51-55

31 (47). X = O; **35** (51). X = NPh; **36** (52). X = 4-CH₃C₆H₄N; **37** (54). X = 4-AcC₆H₄N; **38** (54). X = 4-ClC₆H₄N; **39** (55). X = Bn



32, 40, 41, 43-46

87-98%

48, 56-61

32 (48). X = O; **40** (56). X = NPh; **41** (57). X = 4-CH₃C₆H₄N; **43** (58). X = 4-AcC₆H₄N; **44** (59). X = 4-ClC₆H₄N; **45** (60). X = *n*-C₃H₇N; **46** (61). X = BnN

Схема 6

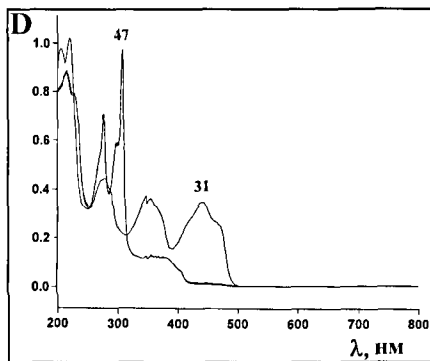


Рисунок 4. Электронные спектры поглощения этана **31** и 6-метил-5-фенил-1*H*-фуоро[3,4-*c*]карбазол-1,3(6*H*)-диона **47**.

При облучении светом с $\lambda = 436$ нм растворов всех производных 3-(2-хлор-1-метил-1*H*-индол-3-ил)-фуран(пиррол)-2,5-дионов (кроме соед. **42**) в гептане и толуоле происходит фотоциклизация, сопровождающаяся появлением полос поглощения с максимумами в области 364-436 нм, принадлежащим фуоро(пирроло)карбазолам **47-50** и **51-61** (рис. 4).

Данная фотореакция необратима и протекает с количественными выходами (схема 6).

Этены **33** и **34** превращаются в соответствующие карбазолы **49** и **50**.

На рис. 5 приведены ЯМР ^1H -спектры исходного этена **31** и фотопродукта – фурукарбазола **47**. В спектре фотопродукта **47** дублетный сигнал атома водорода фенилэтильной группы при ~ 7.00 м.д. соединения **31** отсутствует. Кроме того, наблюдается слабopольное смещение сигналов всех ароматических протонов за счет увеличения π -сопряжения в молекуле фурукарбазола по сравнению с исходной.

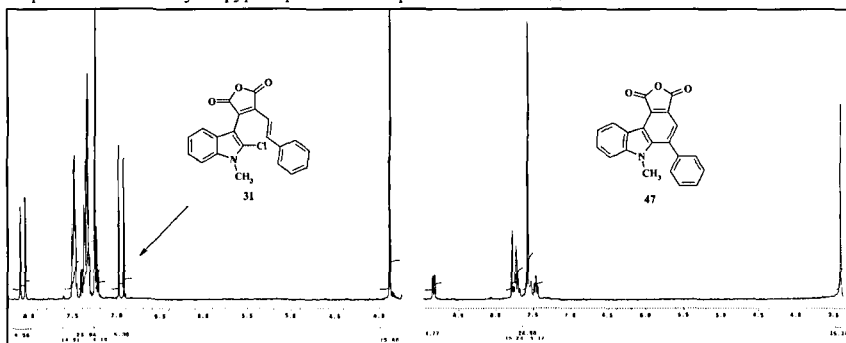


Рисунок 5. ЯМР ^1H -спектры соединений **31** и **47**.

Протекание фотоциклизации пиррол-2,5-дионов **35-46** зависит от природы заместителя при атоме азота имидного фрагмента. Увеличение электронодонорных свойств заместителя в фенильном кольце уменьшает скорость реакции образования производных карбазолов. Так, если квантовый выход фотоциклизации незамещенного N-фенильного этена **40** равен 0.46, то для 4-метилфенильного производного **41** – 0.0015, а в случае 4-метоксифенильного **42** фотореакция отсутствует. Подобную зависимость можно объяснить уменьшением акцепторных свойств пирролдионового фрагмента.

Таблица 6. Производные фуру(пирроло)карбазолов **47, 48, 51-53, 57, 58, 61**

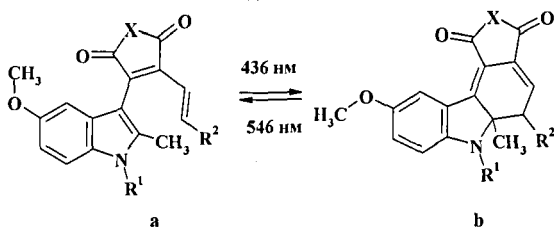
№	Т. пл., °С	ИК, (C=O) ν/cm^{-1}	Электронные спектры			
			Поглощение		Флуоресценция	
			$\lambda_{\text{макс}}$, нм ($\epsilon \cdot 10^{-3}$ л·моль $^{-1}$ ·см $^{-1}$)		$\lambda_{\text{макс}}$, нм	ϕ
47	285-286	1760, 1820	364 (5.91), 385 (5.55)		463	0.365
48	265-266	1760, 1820	436 (11.65), 417 (11.09)		466	0.748
51	260-261	1700, 1751	386 (4.27)		469	0.32
52	264-265	1703, 1752	393 (4.63)		478	0.10
53	227-228	1704, 1758	394 (4.17)		479	0.031
57	295-296	1701, 1753	430 (8.17), 443 (6.06)		487	0.83
58	316-317	1682, 1703, 1758	435 (8.50)		495	0.37
61	279-280	1696	434 (7.93)		503	0.251

Все фотопродукты 47-61 были выделены препаративно и охарактеризованы при помощи электронных, ИК, ЯМР ¹H-спектров и элементным анализом. Свойства некоторых из них приведены в табл. 6.

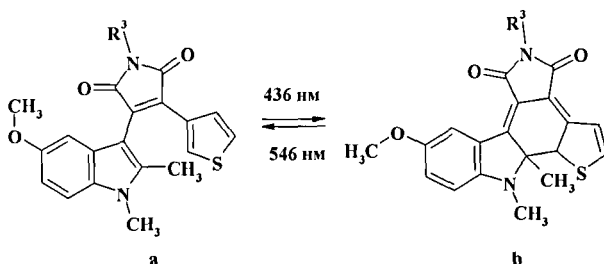
Фуоро(пирроло)карбазолов 47-50 и 51-61 обладают флуоресценцией с квантовыми выходами от 0.014 до 0.83 (табл. 6). Квантовые выходы флуоресценции максимальны для производных N-алкилпирролкарбазолов и достигают 0.83. Высокие квантовые выходы фотоциклизации несимметричных 2-хлор-1-метилиндольных производных 31-34 и 35-46, а также высокие выходы флуоресценции продуктов фотоциклизации – производных фуоро(пирроло)карбазолов – позволят использовать данные соединения для создания материалов архивной записи информации. Сама же реакция получения производных фуоро(пирроло)карбазолов может служить препаративным методом синтеза соединений этого класса.

2. Фотохромизм этенов – производных фуран(пиррол)-2,5-дионоа.

2.1 Фотохромные свойства 3-(5-метоксип-2-метил-1H-индол-3-ил)фуран(пиррол)-2,5-дионоа



1. R¹= CH₃, R²= CH₃, X= O; 2. R¹= CH₃, R²= C₂H₅, X= O; 3. R¹= CH₃, R²= C₆H₁₃, X= O; 4. R¹= CH₃, R²= Ph, X= O; 6. R¹= Bn, R²= CH₃, X= O; 7. R¹= Bn, R²= C₂H₅, X= O; 8. R¹= Bn, R²= Ph, X= O; 9. R¹= Ph, R²= C₂H₅, X= O; 10. R¹= CH₃, R²= CH₃, X= NPh; 11. R¹= CH₃, R²= C₂H₅, X= NBn



12. R³= Ph; 13. R³= 4-CH₃C₆H₄; 14. R³= 4-CH₃OC₆H₄; 15. R³= 4-ClC₆H₄; 16. R³= Bn; 17. R³= i-Bu; 18. R³= циклопентил; 19. R³= циклогептил; 20. R³= циклододецил

Схема 7

Дигетарилэтены – производные 3-(5-метоксип-2-метил-1H-индол-3-ил)фуран-2,5-дионоа 1-4 и 6-9 и полученные на их основе пиррол-2,5-дионоы 10, 11 проявляют фотохромные

свойства в растворах гептана при облучении светом $\lambda = 436$ нм (схема 7).

При облучении растворов изомеров **a** соединений **1-11** в полосах их длинноволнового поглощения ($\lambda_{\text{макс}} \approx 437-445$ нм) наблюдается окрашивание, сопровождающееся появлением полос поглощения с максимумами в области 492-530 нм, что свидетельствует об образовании закрытых изомеров **b**. Спектральные свойства открытых **a** и закрытых **b** изомеров производных 3-(5-метокси-2-метил-1*H*-индол-3-ил)фуран(пиррол)-2,5-дионов приведены в табл. 7. При облучении светом с $\lambda = 546$ нм в полосах поглощения форм **b** наблюдается обратная фотореакция раскрытия цикла **b**→**a**, приводящая систему в исходное состояние. Изомеры **a** и **b** термически устойчивы, то есть соединения **1-11** фотохромны и обладают свойством бистабильности.

Таблица 7. Спектральные характеристики производных 3-(5-метокси-2-метил-индол-3-ил)фуран(пиррол)-2,5-диона **1, 4-6, 10, 11**

№	Изомер, a			Изомер, b
	Поглощение	Флуоресценция		Поглощение
	$\lambda_{\text{макс}}$, нм ($\epsilon \cdot 10^{-3}$ л·моль ⁻¹ ·см ⁻¹)	$\lambda_{\text{макс}}$, нм	ϕ	$\lambda_{\text{макс}}$, нм
1	443 (8.8)	524	0.09	530
4	470 (10.9)	530	0.08	530
5	453(7.40)	540	0.02	—
6	442 (9.76), 463 (8.18)	528	0.06	530
10	452 (6.90)	533	0.13	520
11	451 (9.05)	527	0.13	520

Спектры поглощения 3-(5-метокси-1,2-диметил-1*H*-индол-3-ил)-4-(1(*E*)-проп-1-енил)фуран-2,5-диона **1** до и после облучения приведены на рис. 6.

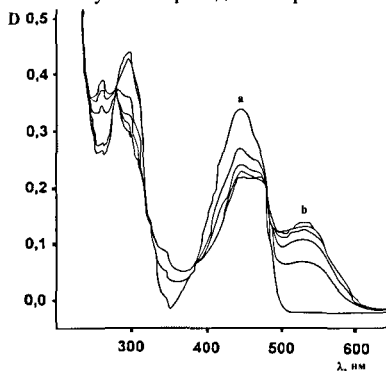


Рисунок 6. Электронные спектры поглощения (ЭСП) раствора дигетарилзетена **1** в гептане до (а) и после последовательного облучения излучением 436 нм (б), записанные с интервалом 2 мин ($C = 4 \cdot 10^{-5}$ моль·л⁻¹, $l = 1$ см, $T = 293$ К).

Дигетарилэтены **1-11** обладают флуоресценцией открытой формы **a** и термической стабильностью фотопродуктов **b**. Дигетарилэтен **5** не проявляет фотохромных свойств в растворах гептана и толуола, но полученные на его основе производные пиррол-2,5-диона **12-20** фотохромны в гептане. В ряду соединений **12-20** при переходе от N-арильных этенов **12-15** к N-алкильным **16-20** наблюдается гипсохромное смещение максимумов полос длинноволнового поглощения. Дигетарилэтены **12-20** обладают флуоресценцией с максимумами полос в области 533–555 нм. N-Алкильные пиррол-2,5-дионы **16-20** имеют наибольшие величины квантовых выходов флуоресценции (0.20–0.22).

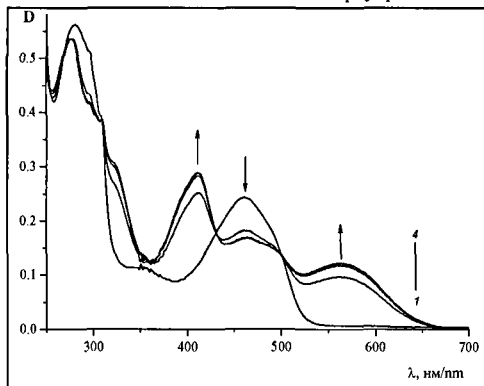


Рисунок 7. ЭСП раствора этена **12** в гептане до (**1**) и после последовательного облучения излучением 436 нм (**2-4**), записанные с интервалом 2 мин ($C=4 \cdot 10^{-5}$ моль·л⁻¹, $l=1$ см).

Фотолиз растворов пиррол-2,5-дионов **12-20** вызывает их окрашивание, сопровождающееся появлением и ростом полос поглощения в длинноволновой области спектра, а также падением характеристических полос $S_0 \rightarrow S_1$ переходов дигетарилэтенных (рис. 7), что характерно для фотореакций закрытия цикла **a**→**b** дигетарилэтенных.

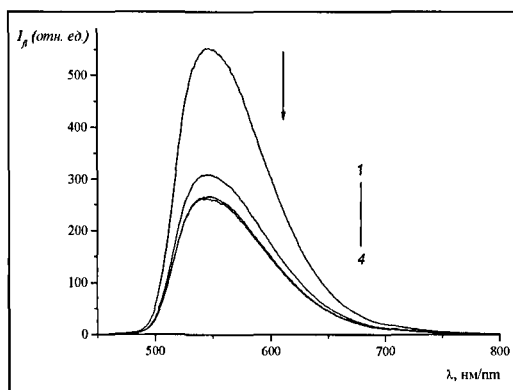


Рисунок 8. Спектры флуоресценции раствора ($C=4 \cdot 10^{-5}$ моль·л⁻¹) этена **12** в гептане до (**1**) и после последовательного облучения светом 436 нм (**2-4**), с интервалом 2 мин при длине волны возбуждения 420 нм, температуре 293 К и толщине слоя 1 см.

Продолжительное облучение растворов этенов 12-20 в гептане приводит к установлению фотостационарного состояния, о чем свидетельствует высокий уровень относительной интенсивности флуоресценции изомеров а в условиях, когда УФ-облучение уже не вызывает изменений в ЭСП (рис. 8). Существование фотостационарного состояния связано с сильным перекрыванием полос поглощения, обусловленных переходом $S_0 \rightarrow S_1$ исходного изомера а и $S_0 \rightarrow S_2$ переходом изомера б, что при возбуждении формы а с неизбежностью приводит и к возбуждению формы б. Изомеры а соединений 12-20 проявляют флуоресцентные свойства в гептане. Для количественной характеристики фотопревращений определены значения «окрашиваемости», представляющей собой произведение квантового выхода фотореакции (Φ) на значение молярного коэффициента экстинкции в максимуме полосы длинноволнового поглощения фотоиндуцированной формы ($\epsilon_{\text{макс}}^b$). Эффективности фотореакций закрытия цикла, выраженные в терминах «окрашиваемости» ($\Phi_{ab} \epsilon_{\text{макс}}^b$), приведены в табл. 8:

Таблица 8. Спектральные характеристики производных 3-(5-метокси-1,2-диметилиндол-3-ил)пиррол-2,5-диона 12-20

№	Изомер а		Изомер б		Фотохимические процессы			Термическое обесцвечивание
	Поглощение	Флуоресценция		Поглощение	Окрашивание $\Phi_{ab} \epsilon_{\text{макс}}^b \cdot 10^{-3}$, л·моль ⁻¹ ·см ⁻¹	Обесцвечивание Φ_{ba} $\epsilon_{\text{макс}}^b \cdot 10^{-3}$, л·моль ⁻¹ ·см ⁻¹	Φ_{ab}/Φ_{ba}	
	$\lambda_{\text{макс}}^a$, нм ($\epsilon \cdot 10^{-3}$ л·моль ⁻¹ ·см ⁻¹)	$\lambda_{\text{макс}}^a$, нм	Φ	$\lambda_{\text{макс}}^b$, нм				
12	461(6.08)	551	0.12	563	1.7	2.2	0.77	14.0
13	461(6.67)	552	0.04	563	2.2	2.3	0.96	17.3
14	461(7.22)	550	0.001	563	—	—	—	12.8
15	467(8.29)	555	0.13	572	1.9	2.0	0.95	9.8
16	458(7.33)	534	0.20	553	1.6	2.8	0.57	2.6
17	453(9.59)	533	0.20	552	2.3	2.4	0.96	6.6
18	454(7.40)	534	0.20	551	2.1	2.6	0.81	1.4
19	453(9.00)	533	0.22	551	1.9	2.8	0.68	1.7
20	453(7.70)	534	0.21	552	2.6	2.8	0.93	1.9

Предельно низкий уровень фотоокрашивания в случае метокси-замещенного

дигетарилэтена **14** не позволяет сделать количественную оценку эффективности фотоциклизации. Термическая реакция раскрытия цикла происходит быстрее в случае N-арильных производных дигетарилэтенов **12-15**, чем N-алкильных соединений **16-20**, что вероятно связано с дополнительной стабилизацией циклической формы в последних за счет более выраженных электронодонорных свойств алкильных заместителей. Изомеры **b** соединений **12-20** проявляют фотохимическую активность, связанную с фотоиндуцированным раскрытием цикла, приводящим к образованию исходных изомеров **a**. Полученные значения эффективностей реакций фотореакции раскрытия цикла **b**→**a**, оцениваемые в виде параметра $\Phi_{ba} \epsilon_{\text{макс}}$, зависят от заместителей при атоме азота пиррол-2,5-дионного фрагмента, принимая большие значения в случае алкильных заместителей соединений **16-20**. Низкий уровень фотоокрашивания дигетарилэтена **14**, может являться следствием возникновения фотостационарного состояния с незначительным содержанием изомера **b**.

Дигетарилэтены **12-15** обладают устойчивостью к фотодеградаци (рис. 9). Так, в течение 10 циклов фотоокрашивание-фотообесцвечивание не обнаружено уменьшения оптической плотности в фотостационарном состоянии.

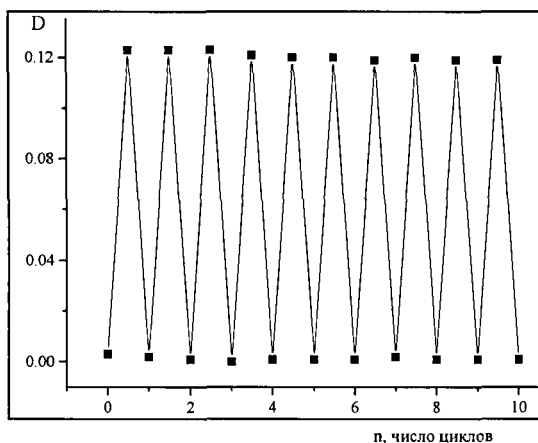


Рисунок 9. Изменение оптической плотности раствора дигетарилэтена **12** в гептане в максимуме полосы поглощения формы **b** (564 нм) при повторении циклов фотоокрашивание (облучение светом 436 нм в течение 6 мин) – фотообесцвечивание (облучение светом 546 нм в течение 6 мин).

Дигетарилэтены **1-4**, **6-9** и **10**, **11** могут применяться в качестве флуоресцирующих фотохромов для создания систем хранения и обработки информации, а также элементной базы для молекулярных компьютеров, в частности, в качестве молекулярных переключателей.

2.2 Фотохромные свойства несимметричных 3-(5-метокси-1,2-диметил-1*H*-бензо[*g*]индол-3-ил)фуран(пиррол)-2,5-дионов

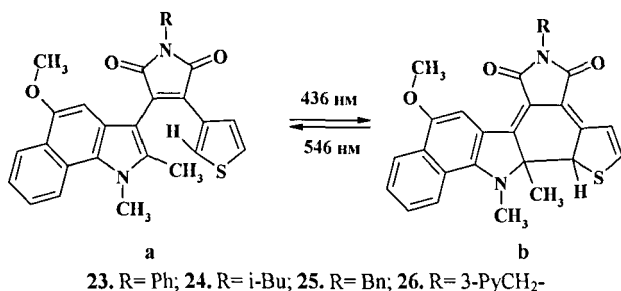


Схема 8

Облучение растворов полученных несимметричных дигетарилэтенон – производных фуран-2,5-дионов **21** и **22** при 293 К в растворах гептана и толуола не приводит к изменениям в электронных спектрах поглощения.

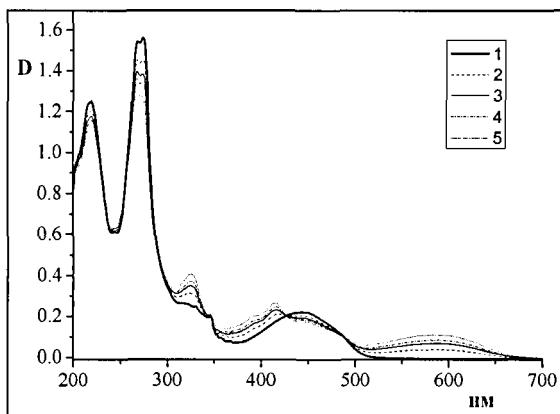


Рисунок 10. Электронные спектры поглощения раствора дигетарилэтена **24** в гептане до (1) и после облучения светом с длиной волны 436 нм в течение 1 (2), 2 (3), 3(4) и 8 с (5), ($c = 3.1 \times 10^{-5}$ моль·л⁻¹, T=293 К).

В противоположность этому при фотолизе растворов пиррол-2,5-дионов **23–26** происходит их окрашивание, сопровождающееся спектральными изменениями, характерными для реакций закрытия цикла $a \rightarrow b$ (схема 8, рис. 10, табл. 9) с возникновением фотостационарного состояния. После прекращения облучения наблюдается медленный

обратный термический процесс, приводящий систему в исходное состояние.

Таблица 9. Спектральные характеристики 3-(5-метокси-1,2-диметил-1*H*-бензо[*g*]индол-3-ил)фуран(пиррол)-2,5-дионов **23–26** в гептане при 293 К.

№	Изомер а			Изомер б	Фотохимические процессы			Термическое обесцвечивание $K_{ba} \cdot 10^5, c^{-1}$
	Поглощение	Флуоресценция		Поглощение	Окрашивающие Φ_{ab} $\epsilon_{макс}^b \cdot 10^{-2},$ $л \cdot моль^{-1} \cdot см^{-1}$	Обесцвечивание Φ_{ba} $\epsilon_{макс}^b \cdot 10^{-2},$ $л \cdot моль^{-1} \cdot см^{-1}$	Φ_{ab}/Φ_{ba}	
	$\lambda_{макс}^a, нм$ ($\epsilon \cdot 10^{-3} л \cdot моль^{-1} \cdot см^{-1}$)	$\lambda_{макс}^a, нм$	ϕ	$\lambda_{макс}^b, нм$				
23	450 (8.48)	560	0.005	595	4.2	22.1	0.19	0.89
24	444 (7.19)	542	0.030	589	5.3	22.1	0.24	1.10
25	447 (7.28)	555	0.020	591	6.5	23.0	0.28	0.29
26	451 (7.30)	557	0.004	603	4.2	20.9	0.20	3.63

Примечание: K_{ba} – константа раскрытия цикла

Наряду с термической реакцией раскрытия цикла у этенов **23-26** наблюдается обратная фотореакция. На рис. 10 представлены электронные спектры поглощения раствора дигетарилэтена **24** в гептане. В отличие от закрытых изомеров **б**, открытые изомеры **а** дигетарилэтен **23-26** проявляют флуоресцентные свойства в растворах гептана. Отношение квантовых выходов прямой и обратной фотореакций (Φ_{ab}/Φ_{ba}) для соединений **23-26** составляет 0.19 – 0.28, что свидетельствует о высокой эффективности фотореакций раскрытия цикла. Фотохимические свойства полученных дигетарилэтен **23-26** приведены в табл. 9.

Дигетарилэтены существуют в виде смеси двух конформеров – *син* (параллельный) и *анти* (антипараллельный), при этом фотохимическую активность проявляет только *анти*-конформер. На основе полученных данных о низких значениях квантовых выходов флуоресценции соединений **23, 26**, по сравнению с пиррол-2,5-дионами **24, 25**, а также более низких значениях фотоокрашиваемости для этих соединений можно заключить, что в случае этенов **23, 26** относительное содержание параллельных *син*- конформеров больше, чем для пиррол-2,5-дионов **24, 25**, отличающихся, судя по спектральным данным, меньшей степенью участия заместителей при атоме азота пиррол-2,5-дионного фрагмента в делокализации электронной плотности хромофорного ядра. Квантовые выходы фотоокрашивания пиррол-2,5-дионов в 4-5 раз меньше квантовых выходов фотообесцвечивания. Бензоаннелирование несимметричных этенов **23-26** приводит к падению квантовых выходов флуоресценции открытых изомеров в 10-30 раз по сравнению с соответствующими индольными аналогами. Полученные значения окрашиваемостей для дигетарилэтен **12-20** на основе 5-метокси-1,2-диметилindoла в 3-4 раза превышают окрашиваемости дигетарилэтен **23-26** на основе 5-метокси-1,2-диметилбензо[*g*]индола. Аннелирование индольного фрагмента, по-видимому, приводит к возрастанию содержания изомеров находящихся в «неактивной» параллельной

конформации (*α-син*) и тем самым к снижению эффективностей флуоресценции и фотоциклизации.

3. Биологическая активность производных фурукарбазола

Антипролиферативную активность фурукарбазола **48** тестировали в ЗАО «Исследовательский институт химического разнообразия» (г. Москва) на клетках рака простаты Du145. В качестве вещества сравнения использовали известный цитостатик – таксол. За 0% ингибирования пролиферации принимали флуоресцентный сигнал от клеток, находящихся в среде ДМСО. Определяли 100% ингибирование по флуоресценции в лунках с клетками, которые инкубировали с таксолом в концентрации 10 мкМ (F_{positive}). Если флуоресценция от клеток, обработанных тестируемыми веществами превышает значение F_{positive} , значит клетки жизнеспособны и продолжают делиться. Чем сигнал выше, тем больше клеток выросло, тем слабее вещество ингибирует пролиферацию. Если же сигнал меньше F_{positive} , значит клетки скорее всего погибли, что является следствием цитотоксичности исследуемого вещества. Стоит отметить, что значения флуоресценции в лунках с клетками, обработанными фурукарбазолом **48** в концентрациях 100-200 мкМ, оказались заметно ниже, чем в лунках с клетками, обработанными таксолом. Это может свидетельствовать о том, что тестируемые вещества неспецифично убивают клетки, а не ингибируют клеточное деление.

ВЫВОДЫ

1. Синтезированы пять серий новых дигетарилэтенов – производных фуран(пиррол)-2,5-диона на основе 5-метоксн-1,2-диметиллиндола, 5-метоксн-1-бензил-2-метиллиндола, 5-метоксн-1-фенил-2-метиллиндола, 2-хлор-1-метиллиндола и 5-метоксн-1,2-диметилбензо[*g*]индола. Исследовано их строение при помощи методов электронной, ИК, ЯМР ^1H спектроскопии и рентгеноструктурного анализа.

2. Полученные новые производные фуран(пиррол)-2,5-диона обладают фотохромными свойствами и флуоресценцией открытой формы; соединения могут быть использованы при создании материалов оптической памяти и молекулярных переключателей.

3. Предложен новый способ синтеза 6-замещенных ангидридов 5-метил-5,6-дигидроциклопента[*b*]индол-9,10-дикарбоновой кислоты, содержащих семичленный карбоцикл.

4. Реакция фотоциклизации производных 3-(2-хлор-1-метил-1*H*-индол-3-ил)фуран(пиррол)-2,5-диона приводит с количественными выходами к фуро(пирроло)карбазолам, может быть использована как препаративный метод их синтеза, а также для создания материалов архивной памяти.

5. Продукты фотоциклизации – фурукарбазолы обладают антиканцерной активностью.

Основное содержание диссертации изложено в следующих публикациях:

1. Метелица А. В., Рыбалкин В. П., Макарова Н. И., Левченко П. В., Козырев В. С., Шепеленко Е. Н., Попова Л. Л., Брень В. А., Минкин В. И. Синтез и свойства несимметричных дигетерилэтенов на основе бензиндола и тиофена // Изв. АН. Сер. Хим. – 2010. – № 8. – С. 1596-1601.

2. Левченко П. В., Шепеленко Е. Н., Кузьмина Л. Г., Макарова Н. И., Метелица А. В., Рыбалкин В. П., Брень В. А., Минкин В. И. Синтез и структура новых 6-замещенных ангидридов 5-метил-5,6-дигидроциклогепта[*b*]индол-9,10-дикарбоновой кислоты // Журн. Орг. Хим. – 2009. – Т. 45. – № 9. – С. 1395–1398.

3. Левченко П. В., Шепеленко Е. Н., Толпыгин И. Е., Рыбалкин В. П., Брень В. А., Минкин В. И. Исследование свойств новых производных фуру- и пирроло[3,4-*c*]карбазолов-1,3-дионовой системы // Медицина в Кузбассе. – 2009. – № 7. – С. 53–54.

4. Пат. 2397979 Российская Федерация, МКП⁸ C07D 403/04, C09K 11/06. 1-Замещенные-3-[(1*E*)-1-алкил]-4-(5-алкокси-1,2-диметил-1*H*-индол-3-ил)-1*H*-пиррол-2,5-дионы и их применение в качестве флуоресцирующих фотохромов / Макарова Н. И., Рыбалкин В. П., Левченко П. В., Метелица А. В., Попова Л. Л., Брень В. А., Минкин В. И., заявитель и патентообладатель Учреждение РАН Институт проблем химической физики РАН. – 2008144064/04. заявл. 05.11.2008, опубл. 27.08.2010, Бюл. № 24. – 7 с.

5. Пат. 2396267 Российская Федерация, МКП⁸ C07D 405/04, C07D 405/14, C07D 491/048, C07D 491/147, C07D 409/14, C07D 491/153, C07D 495/14, G03C 7/32, C09K 11/06. 4-Замещенные-3-(1-алкил-2-хлор-1*H*-индол-3-ил)фуран-2,5-дионы, способ их получения и применения для фотохимического генерирования стабильных флуоресцентных соединений и (4,5-замещенные-6-алкил-1*H*-фуро[3,4-*c*]карбазол-1,3(6*H*)-дионы, способ их получения и применение в качестве флуорофоров / Рыбалкин В. П., Метелица А. В., Левченко П. В., Шепеленко Е. Н., Макарова Н. И., Брень В. А., Минкин В. И., заявитель и патентообладатель Южный научный Центр РАН. – 2009107610/04. заявл. 03.03.2009, опубл. 10.08.2010, Бюл. № 22. – 11 с.

6. Полож. реш. на выдачу патента РФ № 2009121791 от 26.06.2010 г. Способ получения 2-*R*¹-6-*R*²-5-арил-пиррол[3,4-*c*]карбазол-1,3(2*H*,6*H*)-дионов / Левченко П. В., Толпыгин И. Е., Шепеленко Е. Н., Рыбалкин В. П., Макарова Н. И., Метелица А. В., Дубоносос А. Д., Брень В. А., Минкин В. И., заявитель и патентообладатель ФГАОУ Южный Федеральный Университет. – заявл. 08.06.2009 г.

7. Пат. 2314304 Российская Федерация, МКП⁸ C07D 405/04, C09K 11/06. 3-(5-алкокси-1,2-диметил-1*H*-индол-3-ил)-4-[(1*E*)-алк-1-енил]фуран-2,5-дионы и их применение в качестве флуоресцирующих фотохромов / Метелица А. В., Рыбалкин В. П., Левченко П. В., Макарова Н. И., Брень В. А., Минкин В. И., заявитель и патентообладатель ФГАОУ Южный Федеральный Университет. – 2006140950/04. заявл. 20.11.2006, опубл. 10.01.2008, Бюл. № 1. – 7 с.

8. Левченко П. В., Шепеленко Е. Н., Кузьмина Л. Г., Макарова Н. И., Метелица А. В., Рыбалкин В. П., Брень В. А., Минкин В. И. Синтез и свойства новых флуоресцентных 6-

замещенных ангидридов 5-метил-5,6-дигидроциклогепта[*b*]индол-9,10-дикарбоновой кислоты // Первая Международная конференция «Новые направления в химии гетероциклических соединений», г. Кисловодск, 2009 г, с. 366.

9. Левченко П. В., Рыбалкин В. П., Шепеленко Е. Н., Макарова Н. И., Метелица А. В., Попова Л. Л., Брень В. А., Минкин В. И. Влияние заместителей на фотохромные свойства 1-*H*-бензо[*g*]индол-3-ил- и 1-*H*-индол-3-илмалениновых ангидридов и имидов // Тезисы докладов IX международного семинара по магнитному резонансу (спектроскопия, томография и экология), г. Ростов-на-Дону, 2008 г, с. 144.

10. Левченко П. В., Шепеленко Е. Н., Кузьмина Л. Г., Рыбалкин В. П., Брень В. А., Минкин В. И. Синтез и структура новых 6-замещенных ангидридов 5-метил-5,6-дигидроциклогепта[*b*]индол-9,10-дикарбоновой кислоты // Тезисы докладов IX международного семинара по магнитному резонансу, г. Ростов-на-Дону, 2008 г, с. 143.

11. Левченко П. В. Синтез и фотохромные свойства новых гетероциклических производных маленинового ангидрида // Тезисы докладов III ежегодной научной конференции студентов и аспирантов ЮНЦ РАН, г. Ростов-на-Дону, 2007 г., с. 92-93.

12. Левченко П. В., Рыбалкин В. П., Макарова Н. И., Метелица А. В., Брень В. А., Минкин В. И. Фотохромные флуоресцентные 4-алкенилзамещенные 3-(1,2-диметил-5-метоксиндол-3-ил)малениновые ангидриды // Тезисы докладов IV международной конференции по новым технологиям и приложениям современных физико-химических методов (ядерный магнитный резонанс, хроматография/масс-спектроскопия, ИК-Фурье спектроскопия и их комбинации) для окружающей среды, включая секции молодых ученых НОЦ, г. Ростов-на-Дону, 2007 г., с. 88.

13. Левченко П. В., Рыбалкин В. П., Шепеленко Е. Н., Макарова Н. И., Метелица А. В. Синтез и фотохромные свойства 2-(5-метокси-1,2-диметил-1*H*-бензо[*g*]индол-3-ил)маленинимидов // Тезисы докладов IV международной конференции по новым технологиям и приложениям современных физико-химических методов (ядерный магнитный резонанс, хроматография/масс-спектроскопия, ИК-Фурье спектроскопия и их комбинации) для окружающей среды, включая секции молодых ученых НОЦ, г. Ростов-на-Дону, 2007 г., с. 89.

14. Левченко П. В., Рыбалкин В. П., Макарова Н. И., Метелица А. В., Попова Л. Л., Брень В. А., Минкин В. И. Синтез и свойства новых гетероциклических производных маленинового ангидрида // Тезисы докладов Международного семинара по проблемам нанофотоники, Черноголовка, 2007 г., с. 106.

15. Левченко П. В., Рыбалкин В. П., Шепеленко Е. Н., Попова Л. Л., Макарова Н. И., Метелица А. В., Брень В. А., Минкин В. И. Синтез несимметричных этенов на основе бензо[*g*]индола и их конформационные исследования методом ДЯМР // Тезисы докладов VIII международного семинара по магнитному резонансу (спектроскопия, томография и экология), г. Ростов-на-Дону, 2006 г, с. 87.

Печать цифровая. Бумага офсетная. Гарнитура «Таймс».

Формат 60x84/16. Объем 1,0 уч.-изд.-л.

Заказ № 1951. Тираж 120 экз.

Отпечатано в КМЦ «КОПИЦЕНТР»

344006, г. Ростов-на-Дону, ул. Суворова, 19, тел. 247-34-88
