

Федеральное государственное автономное
образовательное учреждение высшего образования
«ЮЖНЫЙ ФЕДЕРАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»

На правах рукописи



Пугачев Артем Дмитриевич

**СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ СПИРОПИРАНОВ ИНДОЛИНОВОГО
РЯДА С КАТИОННЫМ ЗАМЕСТИТЕЛЕМ**

02.00.03 – Органическая химия

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Ростов-на-Дону – 2021

Работа выполнена в Научно-исследовательском институте физической и органической химии Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Южный федеральный университет»

Научный руководитель:	Лукьянов Борис Сергеевич кандидат химических наук, ведущий научный сотрудник, НИИ физической и органической химии Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Южный федеральный университет»
Официальные оппоненты:	Аксенова Инна Валерьевна доктор химических наук, профессор, ведущий научный сотрудник, Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Северо-Кавказский федеральный университет», г. Ставрополь Чернышев Виктор Михайлович доктор химических наук, профессор, Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования "Южно-Российский государственный политехнический университет (НПИ) имени М.И. Платова" г. Новочеркасск

Защита состоится «27» мая 2021 года в 14 часов на заседании диссертационного совета ЮФУ02.01 по химическим наукам при Южном федеральном университете по адресу: 344090 г. Ростов-на-Дону, пр. Стачки, 194/2, НИИ физической и органической химии ЮФУ.

С диссертацией можно ознакомиться в Зональной научной библиотеке Южного федерального университета по адресу: 344090, г. Ростов-на-Дону, ул. Зорге, д. 21-Ж, 2 этаж и на сайте <https://hub.lib.sfedu.ru/diss/show/1286311/>

Отзыв (в нем укажите дату, а также полностью свою фамилию, имя, отчество, ученую степень со специальностью, звание, организацию, подразделение, должность, адрес, e-mail) с заверенной подписью рецензента и печатью учреждения просим направлять в 2 экз. ученому секретарю диссертационного совета ЮФУ02.01 при ЮФУ по адресу: 344090 г. Ростов-на-Дону, пр. Стачки, д.194/2, НИИ физической и органической химии ЮФУ, ученому секретарю диссертационного совета ЮФУ02.01 Душенко Галине Анатольевне (а также в формате .pdf – на e-mail: gadushenko@sfedu.ru).

Автореферат разослан “___” _____ 2021 года

Ученый секретарь
диссертационного совета ЮФУ02.01,
доктор химических наук



Душенко Г.А.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Spiropyrans являются одним из наиболее изученных и перспективных классов органических фотохромных соединений. Они характеризуются резким изменением спектров поглощения, флуоресцентных свойств и дипольного момента молекулы при трансформации под действием электромагнитного излучения, а также сравнительно высокими значениями квантового выхода реакции раскрытия пиранового цикла. Эти свойства определяют их значимость как высокоэффективных молекулярных переключателей.

Для использования фотохромных соединений в области молекулярной электроники и фотоники, а также для создания устройств молекулярной памяти важно, чтобы максимум поглощения фотоиндуцированного изомера лежал в области 650 – 1000 нм, поскольку современные записывающие устройства работают именно в этом диапазоне длин волн. Аналогичные требования выдвигаются и для проведения визуализации биологических процессов, наравне с флуоресцентными свойствами используемых молекулярных систем.

Введение сопряженного катионного заместителя увеличивает длину цепи сопряжения в молекуле, что позволяет ожидать сдвига максимумов поглощения спиропиранового и мероцианинового изомеров в красную область спектра.

Солевые спироциклические структуры позволяют расширить спектр контролируемых светом свойств. Именно на их основе удалось создать молекулярные фотомангнетики путем замены исходного аниона на комплексные оксалаты/дитиооксалаты *d*-металлов, обладающие склонностью к проявлению молекулярного магнетизма.

Цель работы. Целью диссертационного исследования является разработка эффективных методов синтеза и получение спиропиранов с катионным фрагментом в 2*H*-хромоновой части; изучение строения, спектральных и фотодинамических свойств полученных соединений при помощи современных физико-химических методов анализа и квантово-химического моделирования, а также систематизация данных о влиянии структурных элементов молекул на спектрально-кинетические характеристики соединений.

Научная новизна и практическая значимость. Разработаны методики синтеза новых солевых спиропиранов индолинового ряда с различными наборами реакционноспособных заместителей, включая методику одnoreакторного (*one-pot*) синтеза.

Осуществлен синтез систематической серии новых индолиновых спиропиранов с катионным заместителем и их структурных аналогов. Методом РСА уточнены структуры для 10 индолиновых спиропиранов. Впервые были выращены и исследованы кристаллы мероцианинового *транс-транс-транс* изомера. Получены данные о влиянии винил-3*H*-индолиевого заместителя в положениях 6' и 8' 2*H*-хромоновой части на спектрально-кинетические характеристики. Для некоторых соединений с катионным заместителем в положении 6' 2*H*-хромоновой части наблюдалось редкое явление для этого класса соединений – негативный фотохромизм. Также было показано, что введение винил-3*H*-индолиевого заместителя вызывает существенный батохромный сдвиг максимумов поглощения открытой и закрытой формы за счет увеличения длины цепи сопряжения, причем в положении 8' 2*H*-хромоновой части этот эффект более ярко выражен. Полученные в результате исследования органические фотохромы с максимумом поглощения фотоиндуцированного изомера в области более 650 нм, а также с высокими значениями его времени жизни (до 4516.5 с), могут быть в значительной степени перспективны для практических приложений в различных областях науки и техники. Практическая значимость работы подтверждается патентом РФ 2627358 от 7 июля 2017 года.

Выявленные в результате исследования закономерности, а также разработанные методики синтеза будут полезны при конструировании фотоактивных материалов и сред с заранее заданными свойствами. Поглощающие и испускающие в диапазоне 650 – 900 нм (диапазон функционирования устройств записи и считывания информации, а также т.н. «биологическое окно») спиропираны могут быть использованы в качестве основы молекулярных переключателей молекулярной электроники и фотоники, зондов и маркеров

для флуоресцентной микроскопии и наноскопии, биовизуализации, фотоконтролируемых капсул для внутриклеточной доставки биологически активных препаратов, хемосенсоров на ионы металлов и т.д.

Исследования, проведенные в данной работе, выполнены в рамках научных направлений и программ Министерства науки и высшего образования РФ и Российской академии наук при финансовой поддержке грантов Президента РФ (МК-439.2017.3, МК-1721.2019.3, НШ-8201.2016.3), базовой части внутреннего гранта ЮФУ (тема № 213.01-2014/005), грантов РФФИ (16-53-00187 Бел_а, 20-03-00214_а), а также гранта Министерства науки и высшего образования Российской Федерации, проект 0852-2020-00-19.

Личное участие соискателя в получении результатов, изложенных в диссертации, заключалось в планировании и проведении экспериментов по синтезу и исследованию физико-химических свойств целевых соединений, обсуждении результатов, систематизации данных и подготовке публикаций.

Апробация работы. Результаты исследований докладывались на: IX Всероссийской научно-технической конференции «Проблемы разработки перспективных микро- и наноэлектронных систем (МЭС-2020) (Москва, 2020), XXIII Всероссийской конференции молодых ученых-химиков с международным участием (Нижний Новгород 2020), научной конференции «Дизайн полифункциональных структур: теория и синтез» (Ростов-на-Дону, 2019), XXI Mendeleev Congress on General and Applied Chemistry (Санкт-Петербург, 2019), Markovnikov congress of organic chemistry (Казань, 2019), 7th International school for young researchers “Smart nanomaterials”. Workshop “Design of polyfunctional structures: theory and synthesis” (Ростов-на-Дону, 2018), Всероссийской конференции с международным участием "Химия твердого тела и функциональные материалы" (Санкт-Петербург, 2018), XIV Ежегодной молодежной научной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Достижения и перспективы молодых ученых в интересах Юга России» (Ростов-на-Дону, 2018), International Workshop for Young Researchers “Smart materials & Mega-scale Facilities” (Ростов-на-Дону, 2018), 6th International school for young researchers SMART NANOMATERIALS (Ростов-на-Дону, 2017), 13th International Youth School-Conference «Magnetic resonance and its applications magnetic resonance and its applications» (Санкт-Петербург, 2017), XIII Ежегодной молодежной научной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Исследования и разработки передовых научных направлений» (Ростов-на-Дону, 2017), Balticum Organicum Syntheticum BOS (Рига, 2016), Международном молодежном научном форуме «Ломоносов-2016» (Москва, 2016).

Публикации. По теме диссертации опубликовано 12 статей в научных журналах из списка ВАК, 29 тезисов докладов на международных и отечественных конференциях, а также получен 1 Патент РФ.

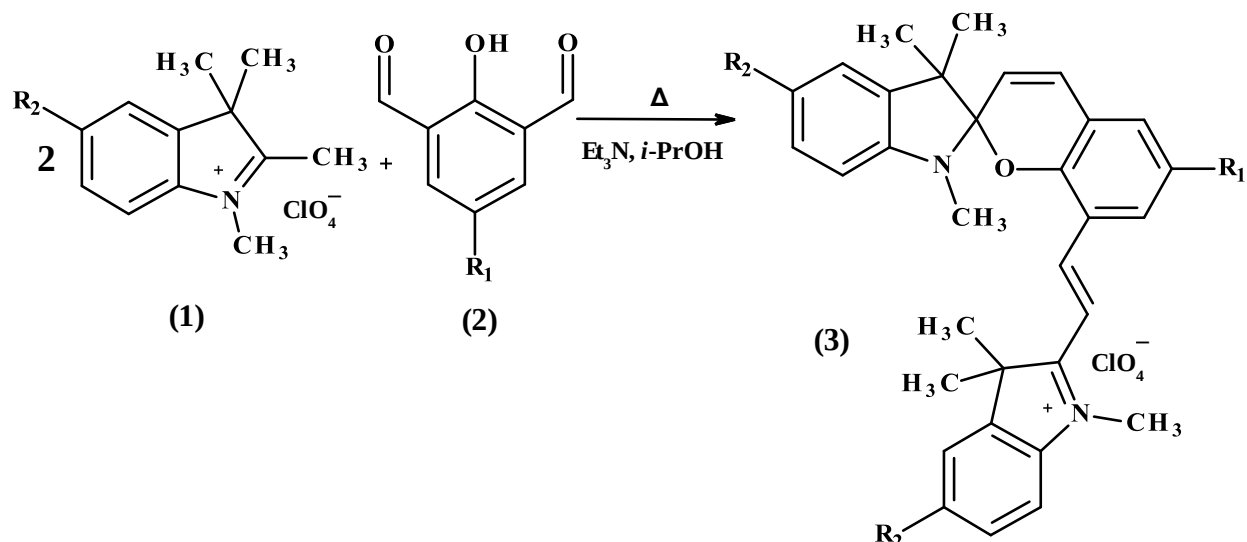
Объем и структура работы. Диссертация состоит из введения, литературного обзора, обсуждения результатов, экспериментальной части, выводов и списка цитируемых литературных источников, включающего 180 наименований. Работа изложена на 156 страницах печатного текста, содержит 4 схемы, 20 таблиц и 62 рисунка.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

1. Синтез индолиновых спиропиранов, содержащих винил-3*H*-индолиевый заместитель и их структурных аналогов

Синтез соединений с винил-3*H*-индолиевым фрагментом в положении 8' 2*H*-хромоновой части (**3**) осуществлялся путем реакции конденсации (Схема 1) соответствующего диформилфенола (**2**) с двойным молярным избытком производного перхлората 3*H*-индолия (**1**) в изопропиловом спирте с добавлением эквимольного количества триэтиламина. Очистка соединений производилась с использованием методов колоночной хроматографии и перекристаллизации.

Схема 1



(1a): $R_2 = H$;

(1b): $R_2 = Cl$.

(2a): $R_1 = CH_3$;

(2b): $R_1 = OCH_3$;

(2c): $R_1 = OC_2H_5$;

(2d): $R_1 = C(CH_3)_3$;

(2e): $R_1 = F$;

(2f): $R_1 = Cl$;

(2g): $R_1 = Br$;

(2h): $R_1 = COOCH_3$;

(2i): $R_1 = COOC_2H_5$.

(3a): $R_1 = CH_3$; $R_2 = H$;

(3b): $R_1 = OCH_3$; $R_2 = H$;

(3c): $R_1 = OC_2H_5$; $R_2 = H$;

(3d): $R_1 = C(CH_3)_3$; $R_2 = H$;

(3e): $R_1 = F$; $R_2 = H$;

(3f): $R_1 = Cl$; $R_2 = H$;

(3g): $R_1 = Br$; $R_2 = H$;

(3h): $R_1 = COOCH_3$; $R_2 = H$;

(3i): $R_1 = COOC_2H_5$; $R_2 = H$;

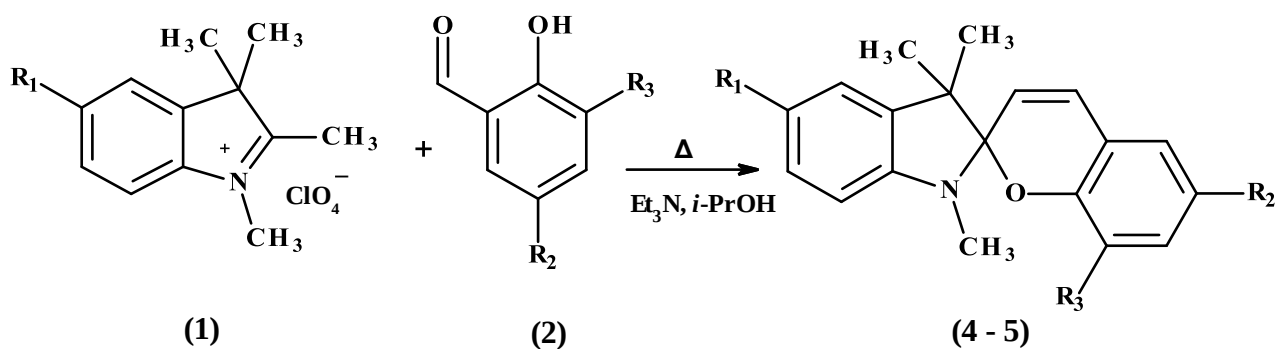
(3j): $R_1 = CH_3$; $R_2 = Cl$.

Для сравнения спектрально-кинетических свойств были синтезированы похожие спиропираны с формильной группой в положении 8' 2*H*-хроменовой части (**4a – g**), а также незамещенные по этому положению структуры (**4h – l**). Синтез осуществлялся путем реакции конденсации соответствующих производных салицилового альдегида (**2**) с эквимольным количеством производного перхлората 1,2,3,3-тетрамethyl-3*H*-индолия (**1**) в изопропанолe в присутствии триэтиламина (Схема 2).

Аналогично, из соответствующих диформилфенолов (**5**) с двойным молярным избытком производного перхлората 3*H*-индолия (**1**) в результате одnoreакторного синтеза (Схема 3) была получена серия индолиновых спиропиранов с винил-3*H*-индолиевым заместителем в положении 6' 2*H*-хроменовой части (**6**). Очистка соединений производилась с использованием методов колоночной хроматографии и перекристаллизации.

Для сравнения и установления влияния заместителей на спектрально-кинетические характеристики были синтезированы похожие индолиновые спиропираны с формильной группой в положении 6' 2*H*-хроменовой части (**7a – e**), а также незамещенное по этому положению соединение (**7f**). Синтез осуществлялся путем реакции конденсации соответствующих производных салицилового альдегида (**5**) с эквимольным количеством производного перхлората 1,2,3,3-тетрамethyl-3*H*-индолия в изопропанолe в присутствии триэтиламина (Схема 4).

Схема 2



(1a): $\text{R}_1 = \text{H}$;

(1b): $\text{R}_1 = \text{Cl}$.

(2a): $\text{R}_2 = \text{CH}_3$; $\text{R}_3 = \text{CHO}$;

(2b): $\text{R}_2 = \text{OCH}_3$; $\text{R}_3 = \text{CHO}$;

(2d): $\text{R}_2 = \text{C}(\text{CH}_3)_3$; $\text{R}_3 = \text{CHO}$;

(2e): $\text{R}_2 = \text{F}$; $\text{R}_3 = \text{CHO}$;

(2h): $\text{R}_2 = \text{COOCH}_3$; $\text{R}_3 = \text{CHO}$;

(2i): $\text{R}_2 = \text{COOC}_2\text{H}_5$; $\text{R}_3 = \text{CHO}$;

(2j): $\text{R}_2 = \text{CH}_3$; $\text{R}_3 = \text{H}$;

(2k): $\text{R}_2 = \text{OCH}_3$; $\text{R}_3 = \text{H}$;

(2l): $\text{R}_2 = \text{COOCH}_3$; $\text{R}_3 = \text{H}$;

(2m): $\text{R}_2 = \text{COOC}_2\text{H}_5$; $\text{R}_3 = \text{H}$;

(2n): $\text{R}_2 = \text{Cl}$; $\text{R}_3 = \text{H}$;

(4a): $\text{R}_1 = \text{H}$; $\text{R}_2 = \text{CH}_3$; $\text{R}_3 = \text{CHO}$;

(4b): $\text{R}_1 = \text{H}$; $\text{R}_2 = \text{OCH}_3$; $\text{R}_3 = \text{CHO}$;

(4c): $\text{R}_1 = \text{H}$; $\text{R}_2 = \text{C}(\text{CH}_3)_3$; $\text{R}_3 = \text{CHO}$;

(4d): $\text{R}_1 = \text{H}$; $\text{R}_2 = \text{F}$; $\text{R}_3 = \text{CHO}$;

(4e): $\text{R}_1 = \text{H}$; $\text{R}_2 = \text{COOCH}_3$; $\text{R}_3 = \text{CHO}$;

(4f): $\text{R}_1 = \text{H}$; $\text{R}_2 = \text{COOC}_2\text{H}_5$; $\text{R}_3 = \text{CHO}$;

(4g): $\text{R}_1 = \text{Cl}$; $\text{R}_2 = \text{CH}_3$; $\text{R}_3 = \text{CHO}$;

(4h): $\text{R}_1 = \text{H}$; $\text{R}_2 = \text{CH}_3$; $\text{R}_3 = \text{H}$;

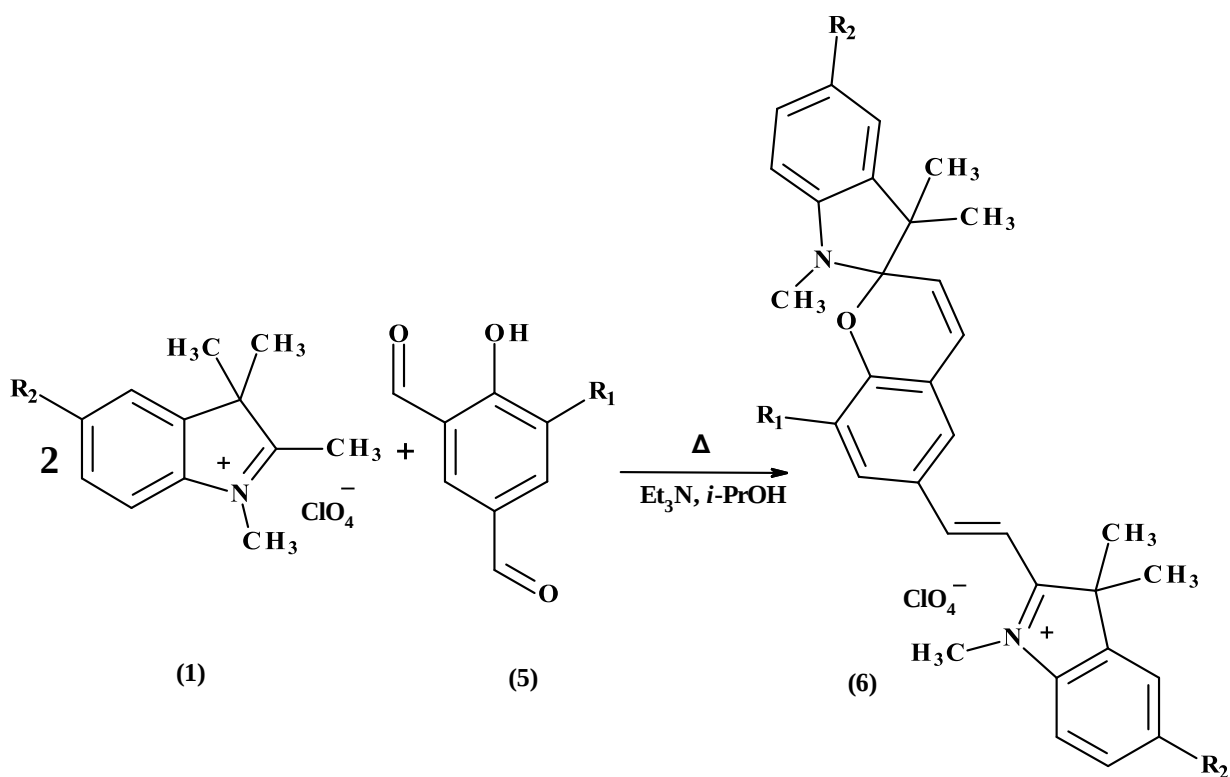
(4i): $\text{R}_1 = \text{H}$; $\text{R}_2 = \text{OCH}_3$; $\text{R}_3 = \text{H}$;

(4j): $\text{R}_1 = \text{H}$; $\text{R}_2 = \text{COOCH}_3$; $\text{R}_3 = \text{H}$;

(4k): $\text{R}_1 = \text{H}$; $\text{R}_2 = \text{COOC}_2\text{H}_5$; $\text{R}_3 = \text{H}$;

(4l): $\text{R}_1 = \text{H}$; $\text{R}_2 = \text{Cl}$; $\text{R}_3 = \text{H}$.

Схема 3



(1a): $\text{R}_2 = \text{H}$;

(1b): $\text{R}_2 = \text{Cl}$.

(5a): $\text{R}_1 = \text{CH}_3$;

(5b): $\text{R}_1 = \text{OCH}_3$;

(5c): $\text{R}_1 = \text{CH}_2\text{Ph}$;

(5d): $\text{R}_1 = \text{F}$.

(6a): $\text{R}_1 = \text{CH}_3$; $\text{R}_2 = \text{H}$;

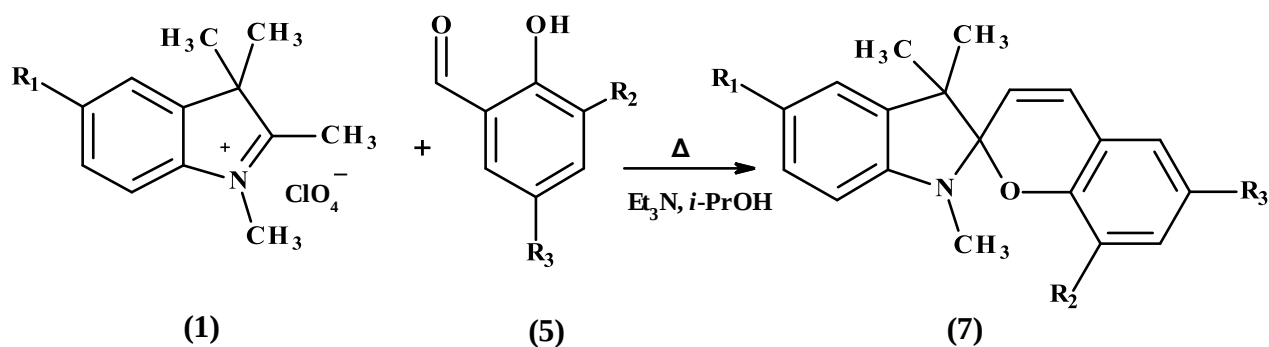
(6b): $\text{R}_1 = \text{OCH}_3$; $\text{R}_2 = \text{H}$;

(6c): $\text{R}_1 = \text{CH}_2\text{Ph}$; $\text{R}_2 = \text{H}$;

(6d): $\text{R}_1 = \text{F}$; $\text{R}_2 = \text{H}$;

(6e): $\text{R}_1 = \text{OCH}_3$; $\text{R}_2 = \text{Cl}$.

Схема 4



(1a): $R_1 = \text{H}$;
(1b): $R_1 = \text{Cl}$.

(5a): $R_2 = \text{CH}_3$; $R_3 = \text{CHO}$;
(5b): $R_2 = \text{OCH}_3$; $R_3 = \text{CHO}$;
(5c): $R_2 = \text{CH}_2\text{Ph}$; $R_3 = \text{CHO}$;
(5d): $R_2 = \text{F}$; $R_3 = \text{CHO}$;
(5e): $R_2 = \text{OCH}_3$; $R_3 = \text{H}$.

(7a): $R_1 = \text{H}$; $R_2 = \text{CH}_3$; $R_3 = \text{CHO}$;
(7b): $R_1 = \text{H}$; $R_2 = \text{OCH}_3$; $R_3 = \text{CHO}$;
(7c): $R_1 = \text{H}$; $R_2 = \text{CH}_2\text{Ph}$; $R_3 = \text{CHO}$;
(7d): $R_1 = \text{H}$; $R_2 = \text{F}$; $R_3 = \text{CHO}$;
(7e): $R_1 = \text{Cl}$; $R_2 = \text{OCH}_3$; $R_3 = \text{CHO}$;
(7f): $R_1 = \text{H}$; $R_2 = \text{OCH}_3$; $R_3 = \text{H}$;

2. Исследование структуры полученных соединений

Полученные соединения были исследованы методами ИК и ЯМР спектроскопии в ЦКП «Молекулярная спектроскопия» Южного федерального университета, а также методом масс-спектропии высокого разрешения на базе Северо-Кавказского федерального университета.

Использование ИК спектроскопии позволило показать наличие в структуре солевых спиропиранов перхлорат аниона, который проявляется характерным пиком в области около 1100 см^{-1} . Также в ИК спектрах этих можно выделить сигналы $\text{C}_{\text{спиро}}\text{—O}$ связи, $\text{C}=\text{C}$ пиранового кольца 2*H*-хроменового фрагмента, а также карбонилсодержащих заместителей.

В ходе проведенного исследования для соединений (3h), (3i), (6a), (6b), (6d) и (6e) наблюдалось сосуществование в равновесии спиропиранового (СП) и мероцианинового (МЦ) изомеров в растворах $\text{DMSO-}d_6$, установленное методом спектроскопии ЯМР. Данные о соотношениях приводятся ниже в таблице 1. Полученная закономерность говорит о том, что винил-3*H*-индолиевый заместитель в положении 6' 2*H*-хроменового фрагмента молекулы в значительной степени стабилизирует МЦ изомер, особенно в сочетании с электроноакцепторным заместителем в положении 8' 2*H*-хроменовой части. Однако при введении электронодонорного заместителя в положение 8' 2*H*-хроменовой части, а также атома хлора в положении 5 индолинового фрагмента наблюдалось смещение равновесия в сторону циклического изомера. Для катионных спиропиранов с винил-3*H*-индолиевым заместителем в положении 8' равновесие двух форм наблюдалось лишь в сочетании с электроноакцепторным заместителем в положении 6'.

Таблица 1. Соотношение МЦ и СП форм для существующих в равновесии катионных спиропиранов по результатам исследования методом спектроскопии ЯМР ^1H .

	(3h)	(3i)	(6a)	(6b)	(6d)	(6e)
Соотношение СП:МЦ	5:1	7:1	1:2	2:1	1:5	5:1

Для соотношения сигналов атомов водорода для каждого солевого спиропирана, а также для некоторых их структурных аналогов были проведены дополнительные исследования методом двумерной ЯМР спектроскопии $\text{COSY } ^1\text{H} - ^1\text{H}$.

Спектр ЯМР $\text{COSY } ^1\text{H} - ^1\text{H}$ для соединения (3g) приведен на рисунке 1. По корреляциям видно две АВ системы: 12'-H и 13'-H (7.94 и 7.51 м.д. соответственно) с КССВ равной 16.6 Гц, а также 3'-H и 4'-H (7.16 и 6.08 м.д. соответственно) с КССВ равной 10.3 Гц. Мультиплетный сигнал около 7.60 – 7.55 м.д. содержит в себе сразу два сигнала атомов

водорода бензольного кольца катионного заместителя Н-5'', Н-6''. Остальные незамещенные атомы водорода этого кольца Н-4'' и Н-7'' проявляются мультиплетными сигналами на 7.72 – 7.74 м.д. и 7.82 – 7.84 соответственно. Причем, вместе с Н-4'' в мультиплетный сигнал входит и Н-5'. Коррелирующий с ним Н-7', вероятно, ввиду дальнего взаимодействия с атомом брома, проявляется дублетом с небольшой КССВ, равной 2.5 Гц. Мультиплетным сигналом в области 7.19 – 7.25 м.д. проявляются протоны бензольного кольца гетареновой части Н-4 и Н-6, а соседние атомы водорода Н-5 и Н-7 – триплетным и дублетным сигналами на 6.93 м.д. и 6.69 м.д.

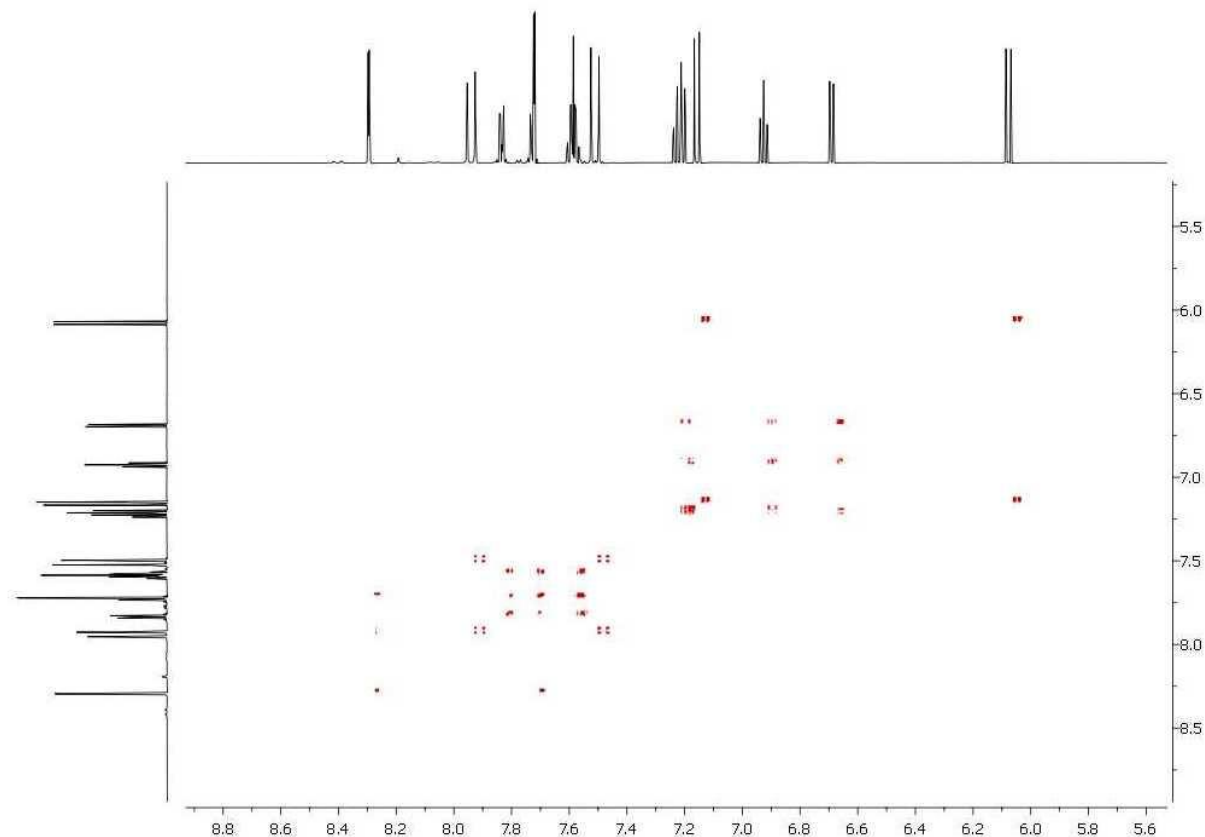


Рисунок 1. Область ароматических протонов корреляционного спектра ЯМР COSY $^1\text{H} - ^1\text{H}$ соединения (**3g**).

Все соединения (**3**) и (**6**) также были исследованы методом спектроскопии ЯМР ^{13}C . Для некоторых соединений проводились дополнительные исследования методами гетероядерной ЯМР спектроскопии HSQC и HMBC $^1\text{H} - ^{13}\text{C}$ с целью соотнесения сигналов, а также методом HMBC $^1\text{H} - ^{15}\text{N}$ для подтверждения наличия атомов азота, в частности, для случаев равновесного существования двух форм соединения в растворе.

Методом PCA* были исследованы структуры 10 спиропиранов индолинового ряда в кристаллическом состоянии. Структуры соединений депонированы в Кембриджскую кристаллографическую базу данных (CCDC) в виде CIF-файлов.

Соединения (**3e – g**) (рисунок 2) имеют моноклинную кристаллическую систему и пространственную группу $P2_1/n$. На рисунке 3 показаны наложенные друг на друга по индолиновым фрагментам молекулы (**3e**), (**3f**) и (**3g**) (сплошные линии - максимальная разница в положениях атомов не превышает 0,1 Å). Отмечено, что при почти полном перекрытии соединений (**3f**) и (**3g**) положение катионного фрагмента соединения (**3e**) совершенно иное. Важно, что в кристаллических структурах солевых спиропиранов (**3e – g**) реализуется только ТТЦ(*транс-транс-цис*)-конфигурация заряженного винил-3*H*-индолиевого фрагмента.

* Рентгеноструктурные исследования проведены в лаборатории структурной химии (отдел строения вещества) ИПХФ РАН (г. Черноголовка).

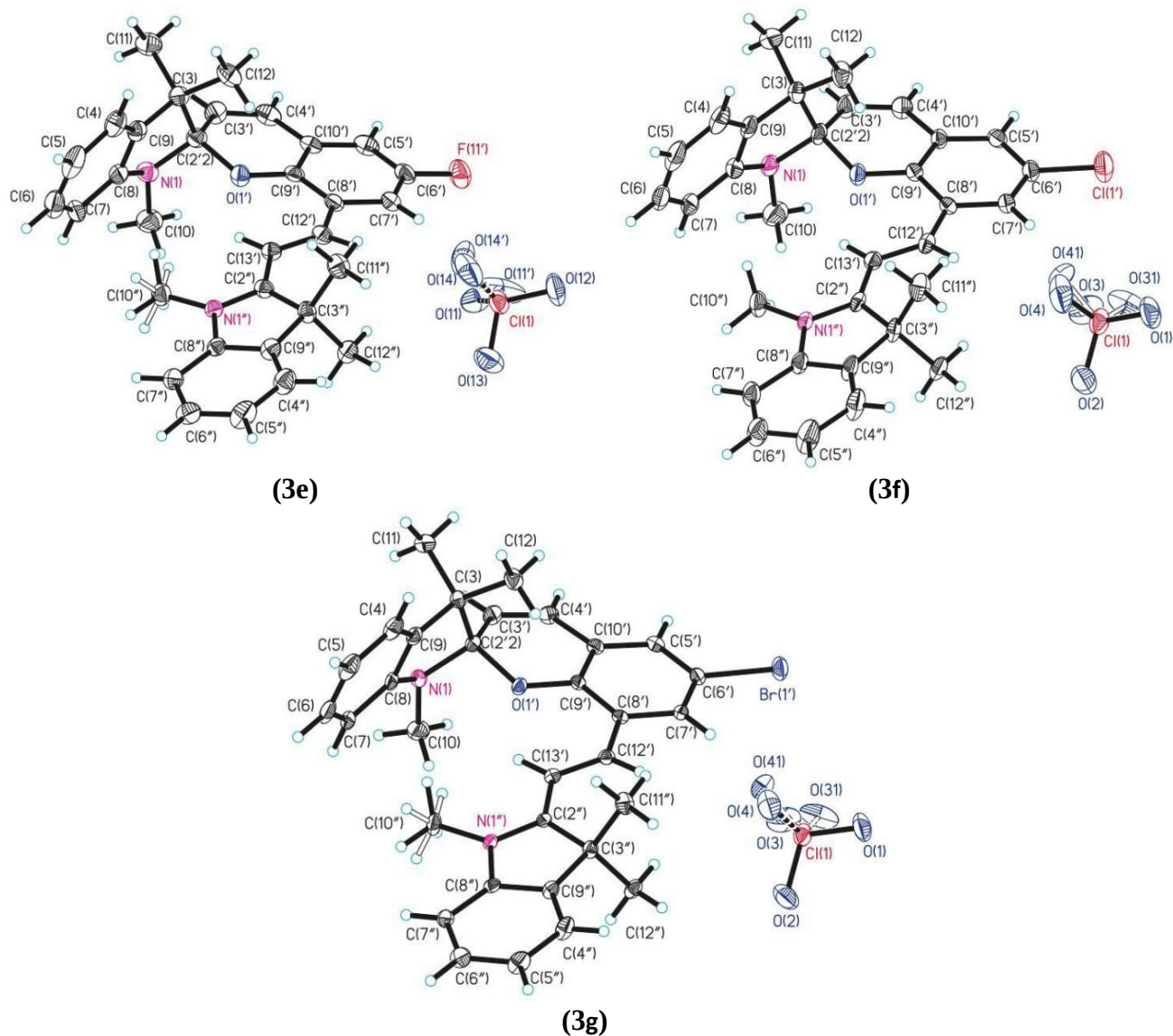


Рисунок 2. Молекулярная структура соединений (3e – g).

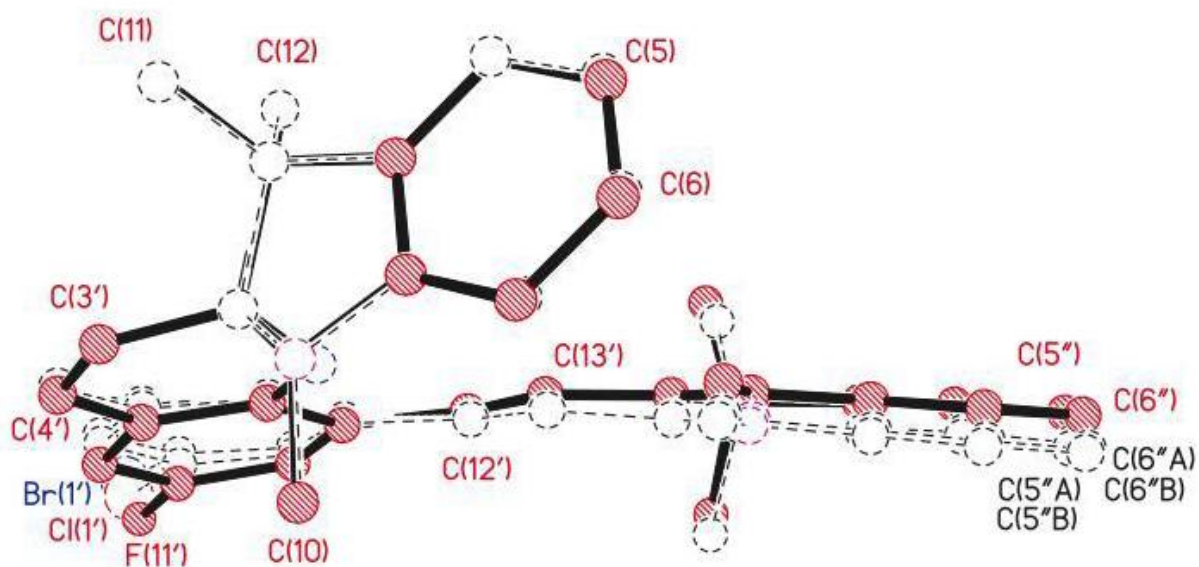


Рисунок 3. Наложение молекулярных структур соединений (3e – g)

В исследованных кристаллах наблюдается укладка молекул по типу «паркета» или «елочки» в слои, связанные неспецифическими взаимодействиями. Для примера ниже на рисунке 4 приводится кристаллическая упаковка соединения **(3b)**.

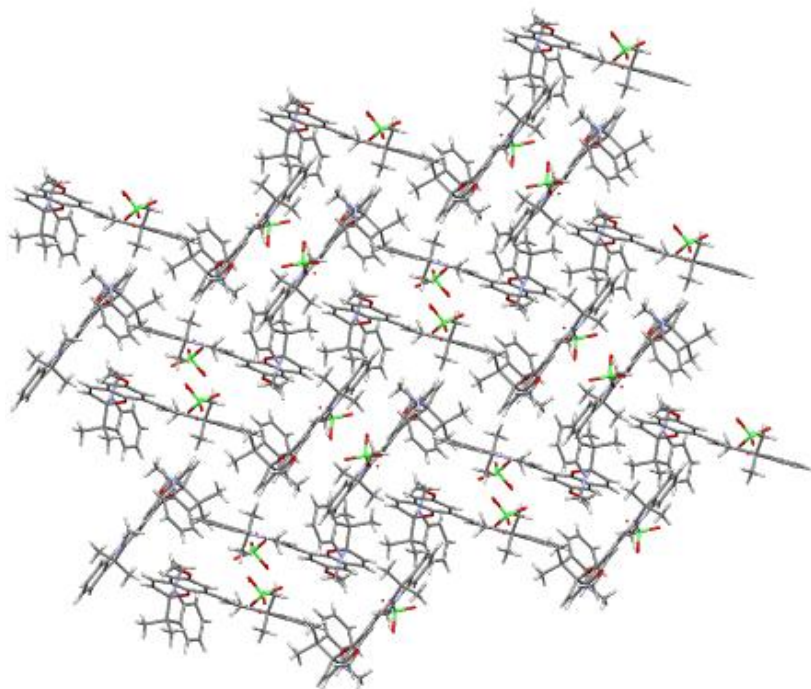


Рисунок 4. Кристаллическая упаковка соединения **(3b)**.

Удалось вырастить и исследовать кристаллы соединения **(6b)**, находящегося в растворе в равновесии СП и МЦ изомеров. В полученном монокристалле молекулы **(6b)** реализуется мероцианиновая структура, представленная на рисунке 5, что является довольно нетипичным явлением для спиропиранов.

В монокристалле спиропирана **(6b)** на каждую пару катиона спиропирана и аниона ClO_4^- приходится молекула этилового спирта (атомы водорода не локализованы). молекула достаточно плоская, неводородные атомы лежат в общей плоскости с максимальным отклонением 0.26 Å, что, скорее всего, является следствием электронного π -сопряжения пирролидинового и ароматического фрагментов и неподеленных пар двойных связей $\text{C}(3')\text{--C}(4')$ и $\text{C}(13')\text{--C}(14')$, равных соответственно 1.374(2) и 1.368(2) Å. Установленный факт стабилизации в кристаллическом состоянии мероцианинового изомера с двумя *транс-транс-транс* (ТТТ–ТТТ) фрагментами является важным для фундаментальных исследований и понимания процессов изомеризации спиропиранов индолинового ряда.

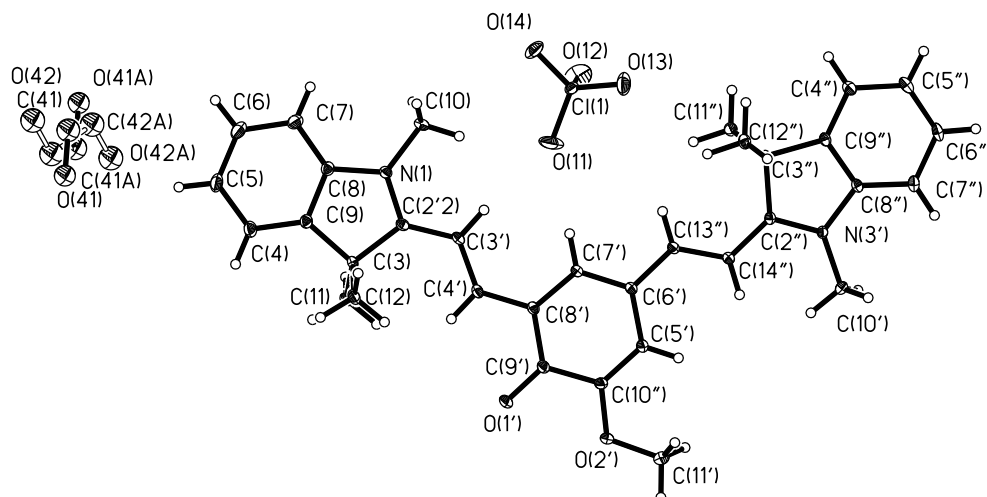


Рисунок 5. Молекулярная структура соединения **(6b)** по данным РСА.

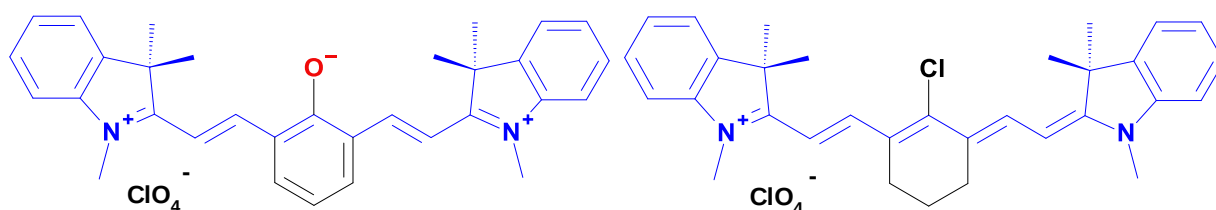
В ходе исследования было обнаружено наличие двух оптических изомеров (R) и (S) молекулы **(4g)** в элементарной ячейке кристалла. Причем, каждый из энантиомеров представлен в виде двух независимых молекул близкой структуры.

3. Спектрально-кинетические исследования

Спектрально-кинетические и фотолюминесцентные исследования выполнены совместно с лабораторией фотохимии НИИ ФОХ ЮФУ в ацетонитрильных растворах и при температуре 293 К.

Открытые формы изученных спиропиранов и, особенно, полностью трансoidный изомер ТТТ-ТТТ (Схема 5), имеют схожую структуру с цианиновыми красителями, которые широко используются в качестве флуоресцентных зондов для биовизуализации, поглощая и излучая свет в ближнем ИК диапазоне. Ввиду этого сходства справедливо ожидать отличного от нуля поглощения фотоиндуцированного изомера в области 650 – 1000 нм для исследуемых соединений.

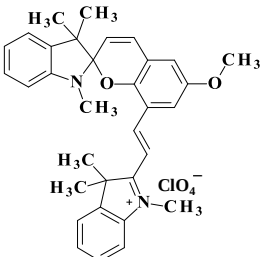
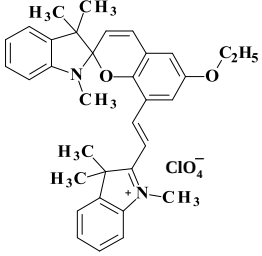
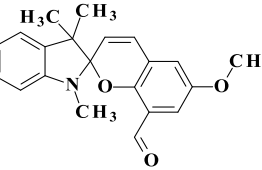
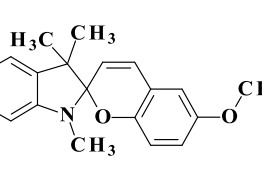
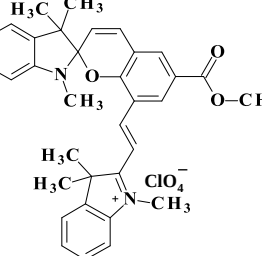
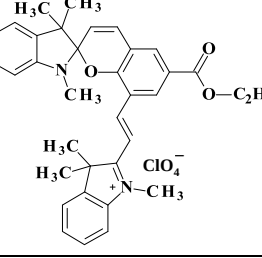
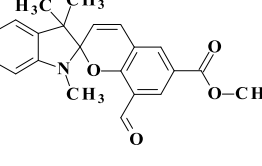
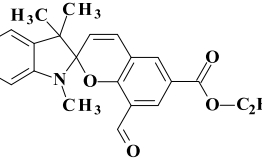
Схема 5



В таблице 2 приводятся результаты спектрально-кинетических исследований индолиновых спиропиранов с винил-3*H*-индолиевым заместителем в положении 8' 2*H*-хроменового фрагмента, а также различными донорными и акцепторными заместителями в 6' положении. Для сравнения приводятся схожие структуры с формильной группой или без заместителя в положении катионного фрагмента.

Таблица 2. Спектральные характеристики изомеров и времена жизни мероцианиновой формы соединений **(3a–c)**, **(3h)** и **(3i)** и их структурных аналогов в ацетонитриле, $T = 293$ К.

№	Структура	Форма	$\lambda_{\max}$, нм ($\epsilon \cdot 10^{-4}$, $M^{-1} \cdot cm^{-1}$)	$\tau_{\text{МЦ}}$, с
(3a)		СП	246 (2.19); 274* (0.91); 295* (0.61); 393 (2.05); 464 (1.22)	8.4
		МЦ	728	
(4a)		СП	244 (2.86); 268* (1.3); 290* (0.5); 361 (0.53);	10
		МЦ	405*; 621	
(4h)		СП	296 (4.64); 323* (2.97);	— ¹
		МЦ	—	

(3b)		СП	206 (5.31); 246 (2.94); 271* (1.00); 297 (0.73); 387 (2.78); 490 (1.52)	— ¹
		МЦ	—	
(3c)		СП	203 (5.80); 246 (2.82); 273* (1.05); 296* (0.77); 387 (2.62); 490 (1.37)	— ¹
		МЦ	—	
(4b)		СП	204 (5.77); 244 (2.89); 272* (1.06); 297* (4.6); 381 (0.56)	6.3
		МЦ	650	
(4i)		СП	205 (4.64); 237* (2.97); 296 (0.54); 334 (0.37).	0.5
		МЦ	582	
(3h)		СП	204; 247; 288; 384; 434*	4516.5
		МЦ	642	
(3i)		СП	203; 220*; 248; 286; 383; 425	4250.3
		МЦ	643	
(4e)		СП	203; 240; 291; 346	1037.9
		МЦ	566	
(4f)		СП	203; 241; 290; 348; 358*	1130.5
		МЦ	566	

(4j)		СП	204 (2.56); 242 (3.94); 291 (0.79); 319* (0.27)	17.13
		МЦ	570	
(4k)		СП	213; 252; 301; 327*	— ¹
		МЦ	—	

где ¹ – фотохромизм не наблюдался; * – плечо.

Из анализа полученных экспериментальных данных следует, что введение катионного заместителя вызвало существенный батохромный сдвиг максимума поглощения МЦ изомера относительно структурных аналогов за счет увеличения цепи сопряжения в молекуле. Этокси- и метосикарбонильные заместители в комбинации с винил-3*H*-индолиевым фрагментом в значительной степени стабилизировали МЦ изомер, в результате чего солевые спиропираны (3*h*) и (3*i*) характеризуются очень высокими значениями времени жизни (4516.5 и 4250.3 с), что примерно в 4 раза больше показателей для соединений (4*e*) и (4*f*) с формильным заместителем вместо катионного фрагмента. На рисунке 6 приводятся кинетическая кривая термической реакции рециклизации и изменение спектров поглощения соединения (3*i*) при облучении образца светом с длиной волны 365 нм. Донорные метокси- и этоксигруппы в положении 6' 2*H*-хроменового фрагмента наоборот стабилизировали циклический изомер и, как следствие, фотохромизм для катионных спиропиранов (3*b*) и (3*c*) не наблюдался. Но при этом для крайнего максимума поглощения циклической формы наблюдался небольшой (~30 нм) батохромный сдвиг относительно спиропирана (3*a*) с метильной группой в этом же положении.

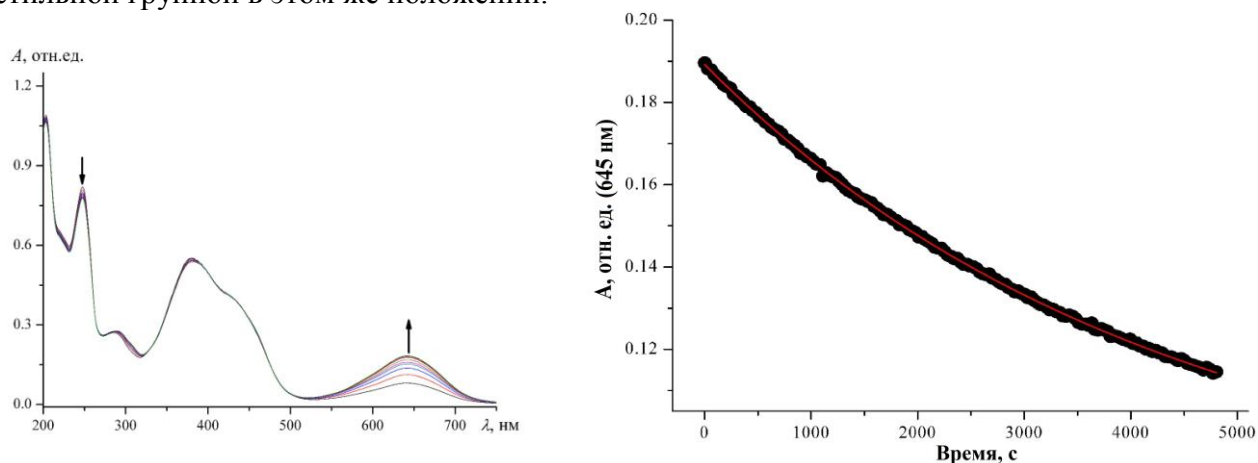


Рисунок 6. Изменение спектров поглощения (слева) соединения (3*i*) при облучении ($\lambda_{\text{обл}} = 365$ нм) и кинетическая кривая его термической реакции рециклизации (справа).

При исследовании соединений (6*a*), (6*b*), (6*d*) и их структурных аналогов (Таблица 3) было отмечено, что увеличение длины цепи сопряжения в молекуле также привело к батохромному сдвигу максимума поглощения МЦ изомера по сравнению со структурными аналогами. В ацетонитрильных растворах спиропиранов с винил-3*H*-индолиевым фрагментом наблюдается существование двух изомеров в равновесии, что затрудняет определение времени жизни МЦ изомера. Интересно, что при облучении светом с длиной волны 365 нм соединения (6*a*), (6*b*), (6*d*) циклизуются, а соединение (7*d*) способно демонстрировать фотохромизм в двух направлениях (СП→МЦ и МЦ→СП) в зависимости от длины волны облучения (365 и 546 нм соответственно).

Таблица 3. Спектральные характеристики изомеров и времена жизни мероцианиновой формы соединений **(6a)**, **(6b)**, **(6d)** и их структурных аналогов в ацетонитриле, $T = 293\text{ K}$.

№	Структура	Форма	$\lambda_{\max}$, нм ($\epsilon \cdot 10^{-4}$, $\text{M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$)	$\tau_{\text{МЦ}}$, с
(6a)		СП	202; 230*; 249; 302; 452	— ²
		МЦ	655	
(7a)		СП	201 (4.15); 254* (4.34); 299 (1.53)	24.7
		МЦ	571	
(6b)		СП	249; 273*; 307*; 324*	— ²
		МЦ	466; 668	
(7b)		СП	203 (3.32); 246 (2.63); 302 (1.01); 326* (0.72); 340* (0.43)	22.7
		МЦ	573	
(7f)		СП	204 (4.0); 226 (3.31); 247* (1.63); 268* (0.94); 276* (0.86); 297* (0.5)	— ¹
		МЦ	—	
(6d)		СП	247 (19.7); 298 (10.2); 434(36.3)	— ²
		МЦ	632	
(7d)		СП	203; 253; 297; 327*	93.9 ²
		МЦ	552	

¹ – фотохромизм не наблюдался; ² – имеется равновесие между изомерами; * – плечо.

Винил-3*H*-индолиевый заместитель в положении 6' 2*H*-хроменовой части эффективнее стабилизирует МЦ изомер ввиду наблюдаемого равновесия форм и негативного фотохромизма в растворах ацетонитрила.

Влияние объемных заместителей было изучено на примере соединений с бензильным и трет-бутильным заместителями. Полученные в результате исследования спектральные характеристики этих соединений приводятся ниже в таблице 4.

Таблица 4. Спектральные характеристики изомеров и времена жизни мероцианиновой формы соединений **(3d)**, **(6c)** и их структурных аналогов в ацетонитриле, $T = 293$ К.

№	Структура	Форма	$\lambda_{\max}$, нм ($\epsilon \cdot 10^{-4}$, $M^{-1} \cdot cm^{-1}$)	$\tau_{MЦ}$, с
(3d)		СП	205 (5.56); 246 (2.68); 274* (1.07); 294 (0.73); 391 (2.63); 455*(1.58)	6.9
		МЦ	715	
(6c)		СП	203*(5.95); 249(2.28); 303(1.16); 457(5.01)	264.5
		МЦ	648	
(4c)		СП	207 (4.07); 244 (2.55); 271* (1.03); 296* (0.37); 358 (0.46)	12.2
		МЦ	615	
(7c)		СП	255 (3.36); 300 (1.23); 331* (0.5)	26.7
		МЦ	567	

* – плечо.

Солевые спиропираны **(3d)** и **(6c)** благодаря увеличению длины цепи сопряжения имеют полосы поглощения в видимой области при 455 нм и 457 нм для циклической формы, а также характеризуются батохромным сдвигом максимума поглощения МЦ изомера на 100 и 81 нм относительно своих структурных аналогов **(4c)** и **(7c)** с формильным заместителем вместо винил-3*H*-индолиевого фрагмента.

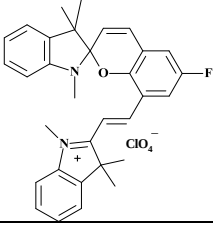
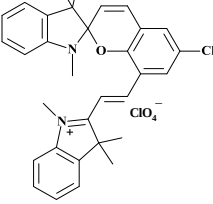
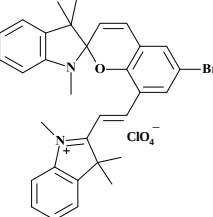
Спиропиран **(6c)** характеризуется высоким значением времени жизни фотоиндуцированного изомера (264.5 с.). Соединение **(3d)**, напротив, имеет самое короткое время жизни среди спиропиранов с катионным заместителем (6.9 с). Солевой спиропиран **(3d)** обладает схожими с солевым спиропираном **(3a)** спектральными и фотокинетическими характеристиками. Это означает, что для подобных соединений введение объемного заместителя в положение 6' 2*H*-хромоновой части почти не оказывает влияния на процессы фотоизомеризации. Важно, что в случае **(6c)** наблюдался позитивный фотохромизм, в отличие от остальных соединений с винил-3*H*-индолиевым заместителем в этом положении. Таким образом, наличие объемного заместителя в положение 8' 2*H*-хромоновой части в значительной степени сказывается на процессах фотоизомеризации, а катионный фрагмент в положении 6' способствует увеличению времени жизни МЦ изомера почти в 10 раз относительно структурного аналога **(7c)**.

В нормальных условиях содержащие атом галогена в положении 6' 2*H*-хромоновой части индолиновые спиропираны с катионным заместителем **(3e – g)** в ацетонитрильных

растворах существуют преимущественно в закрытой спироциклической форме. Спектральные и фотокинетические параметры соединений приведены в таблице 5. Важно, что максимум поглощения открытой формы соединения (**3e**), содержащего атом фтора, является наиболее bathochromно сдвинутым ($\lambda = 738$ нм) среди всех описанных фотохромных спиропиранов. Замена фтора на другие галогены (Cl и Br) привела к гипсохромному сдвигу максимума поглощения на 29 и 30 нм соответственно.

После прекращения облучения начинает протекать обратная термическая реакция рециклизации в исходную форму СП, и оптическая плотность в ближнем ИК диапазоне уменьшается. График зависимости логарифма относительного изменения поглощения при максимальных длинах волн мероцианиновой формы спиропиранов (**3e – g**) от времени темновой релаксации в ацетонитриле приводится на рисунке 7. Время жизни фотоиндуцированных изомеров ($\tau_{\text{МЦ}}$) при $T = 293$ К лежит в диапазоне 27.8 – 238.7 с, увеличиваясь в 8.6 раза в ряду F – Cl – Br.

Таблица 5. Спектральные характеристики изомеров и времена жизни мероцианиновой формы соединений (**3e**), (**3f**), (**3g**) в ацетонитриле, $T = 293$ К.

№	Структура	Форма	λ_{max} , нм ($\epsilon \cdot 10^{-4}$, $\text{M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$)	$\tau_{\text{МЦ}}$, с
(3e)		СП	204 (4.96); 246 (2.12); 270* (0.96); 296 (0.66); 379 (2.01); 445* (1.47)	27.8
		МЦ	738	
(3f)		СП	205(6.95); 245(3.32); 272*(1.22); 295(0.87); 380(2.90); 446(1.96)	189.5
		МЦ	709	
(3g)		СП	205 (5.79); 245 (2.84); 276* (0.98); 296 (0.73); 379 (2.33); 444* (1.55)	238.7
		МЦ	708	

Фотолюминесцентные исследования соединений (**3e – g**) показали, что в отличие от нефлуоресцентных циклических СП-форм, фотоиндуцированные МЦ изомеры обладают флуоресцентными свойствами в диапазоне ближнего ИК излучения: максимумы излучения были обнаружены при 790, 767 и 764 нм (рисунок 8), а квантовые выходы фотолюминесценции составили 0.012, 0.023 и 0.02 соответственно. Отметим, что в данном случае влияние атома галогена в положении 6' 2Н-хроменовой части на флуоресцентные спектры солевых спиропиранов такое же, как и на спектры поглощения. Полоса излучения характеризуется синим сдвигом (23 – 26 нм) при переходе от фторзамещенного соединения к бром- и хлорзамещенному, поэтому спиропиран (**3e**) имеет наиболее близкую к ИК диапазону поглощающую и испускающую МЦ форму одновременно. В будущем спиропираны с сопряженным катионным фрагментом такого типа могут быть использованы в качестве фотопереключаемых флуоресцентных зондов, излучающих, а также поглощающих в ближнем ИК диапазоне. Это позволит использовать их для

биовизуализации, в качестве молекулярных фотоманетиков, а также при создании устройств для молекулярной электроники и фотоники.

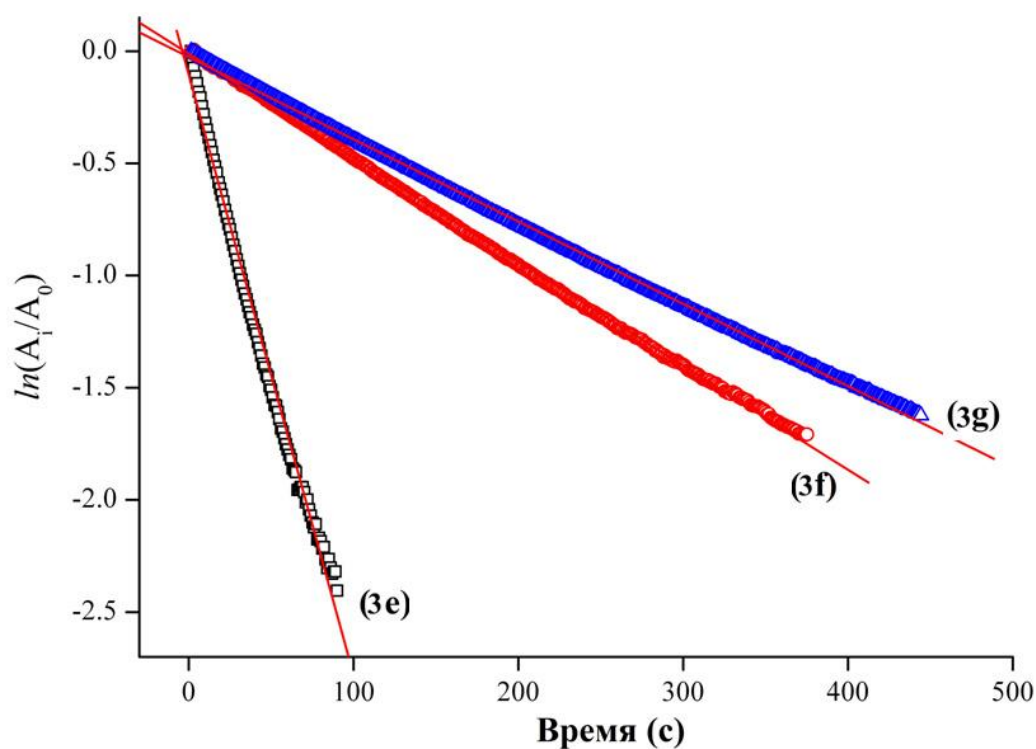


Рисунок 7. График зависимости логарифма относительного изменения поглощения при максимальных длинах волн мероцианиновой формы спиропиранов (**3e – g**) от времени темновой релаксации в ацетонитриле, $T = 293$ К.

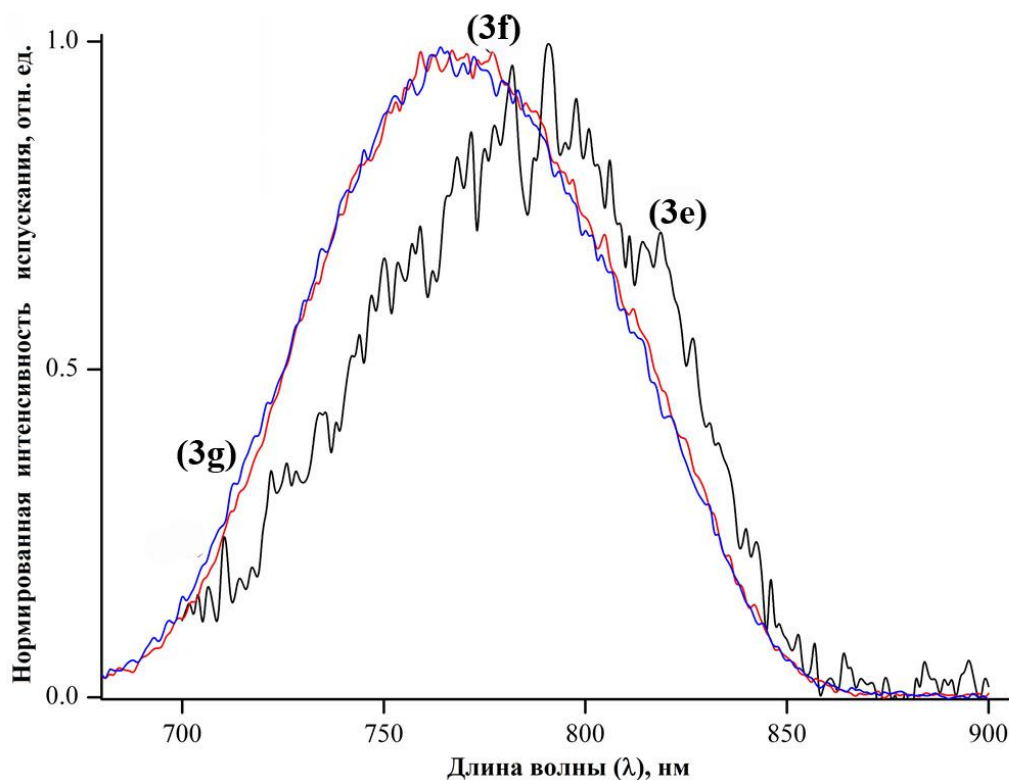
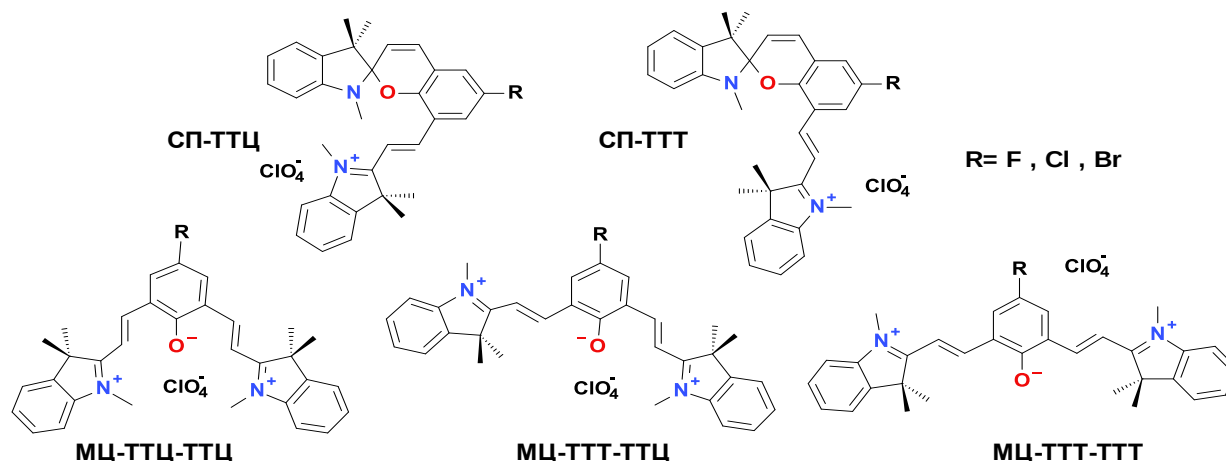


Рисунок 8. Нормированная эмиссия ($\lambda_{\text{возб}} = 670$ нм) МЦ изомеров (**3e – g**) в ацетонитриле, $T = 293$ К.

4 Квантово-химические исследования

Для понимания природы полученных спектральных характеристик были проведены квантово-химические исследования методом TD DFT (совместно с И.В. Дороганом, с.н.с. НИИ ФОХ ЮФУ) на примере соединений **(3e)**, **(3f)** и **(3g)**. Поскольку винил-3*H*-индолиевые фрагменты СП и МЦ форм могут иметь различную ориентацию по отношению к фенолятному атому кислорода бензопирановой части соединений, были рассчитаны спектральные свойства различных изомеров. Среди них рассматривались только термодинамически наиболее стабильные *транс*-формы (Схема 6).

Схема 6



В соответствии с теоретической оценкой, два длинноволновых максимума поглощения СП форм могут быть отнесены к переходам S_0-S_2 и S_0-S_3 . Оба перехода обладают преимущественно $\pi-\pi^*$ характером и локализованы в 2*H*-хроменовой части. Наиболее длинноволновые полосы поглощения при ~450 нм относятся к состоянию S_2 , характеризующемуся в основном переходами HOMO-1 - LUMO, а вторые, более интенсивные полосы при 380 нм, соответствуют переходам S_0-S_3 (HOMO-2 - LUMO) (рисунок 9).

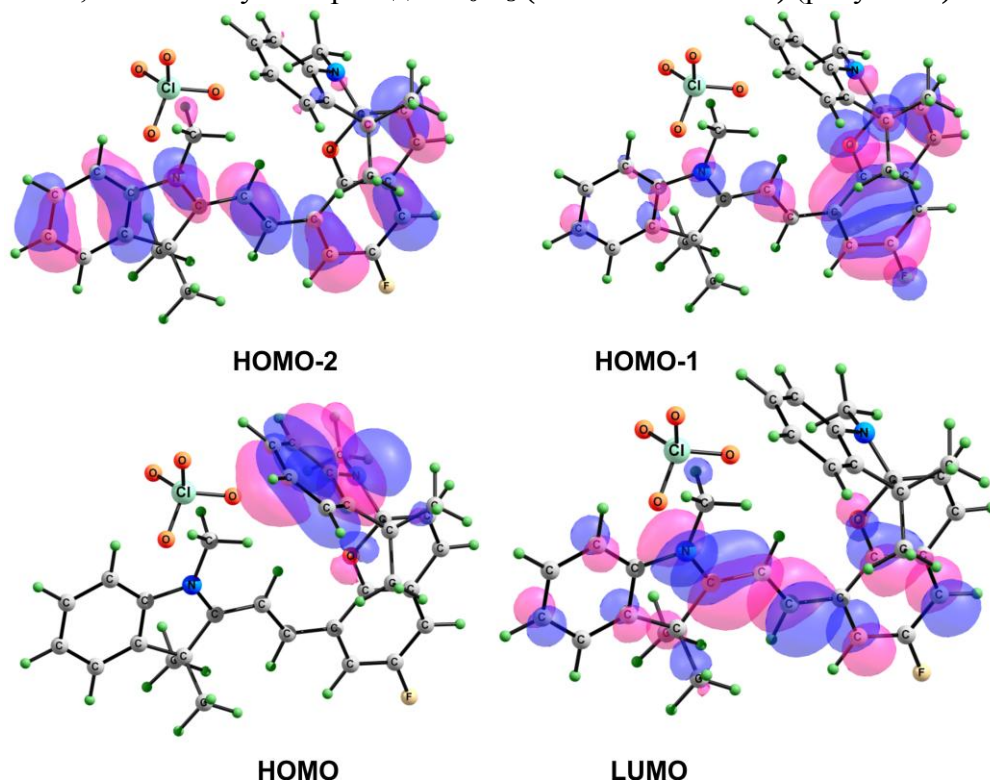


Рисунок 9. Граничные молекулярные орбитали изомера СП-ТТЦ-(3e), рассчитанные методом PBE0/6-311+G(d, p) в растворе ацетонитрила.

Стоит отметить, что вторые синглетно-возбужденные состояния СП в отличие от третьих обладают более выраженным вкладом переноса заряда, связанного с перераспределением электронной плотности от бензопирановой части к винил-3*H*-индолиевому фрагменту соединения. Кроме того, рассчитанные положения длинноволновых максимумов поглощения существенно зависят от структуры изомеров и заметно смещены в красную область спектра для изомеров СП-ТТТ по сравнению с СП-ТТЦ. В сочетании с экспериментальными данными это позволяет нам идентифицировать структуру СП в растворе, которая выглядит так же, как в кристалле, а именно СП-ТТЦ.

Как было упомянуто ранее, очевидное структурное сходство МЦ изомеров соединений (**3e – g**) с цианиновыми красителями должно отражаться на спектральных свойствах, в частности, в присутствии полос поглощения в ближней ИК-области.

Теоретически предсказанные спектры поглощения мероцианиновых изомеров соединений (**3e – g**) характеризуются наиболее длинноволновыми полосами поглощения на при 708 – 738 нм, соответствующими переходу между возбужденными состояниями S_0 - S_1 , и в основном соответствуют переходам HOMO - LUMO (рисунок 10). Форма молекулярных орбиталей, участвующих в переходах S_0 - S_1 , указывает на то, что при возбуждении электронная плотность мероцианиновой формы смещается от атомов галогена и кислорода к фрагментам винил-3*H*-индолия.

Как и в случае циклической формы, спектральные свойства МЦ изомеров соединений (**3e – g**) заметно различаются. Для каждой из производных энергия перехода S_0 - S_1 уменьшается в ряду МЦ-ТТЦ-ТТЦ, МЦ-ТТТ-ТТЦ, МЦ-ТТТ-ТТТ. Для каждого из следующих изомеров уменьшение энергии перехода оценивается примерно в 0.1 эВ. Очевидно, что снижение энергии электронного перехода определяется увеличением степени делокализации электронов вдоль цепи, соединяющей два фрагмента 3*H*-индолия. Наилучшим образом это достигается в структуре изомеров МЦ-ТТТ-ТТТ.

Сравнение теоретических оценок с экспериментальными данными показывает, что, за исключением соединения (**3e**), наиболее длинноволновые максимумы поглощения МЦ изомеров солевых спиропиранов соответствует S_0 - S_1 -переходам МЦ-ТТТ-ТТЦ. С другой стороны, положение наблюдаемого максимума поглощения МЦ формы (**3e**) находится между рассчитанными для МЦ-ТТТ-ТТТ и МЦ-ТТТ-ТТЦ.

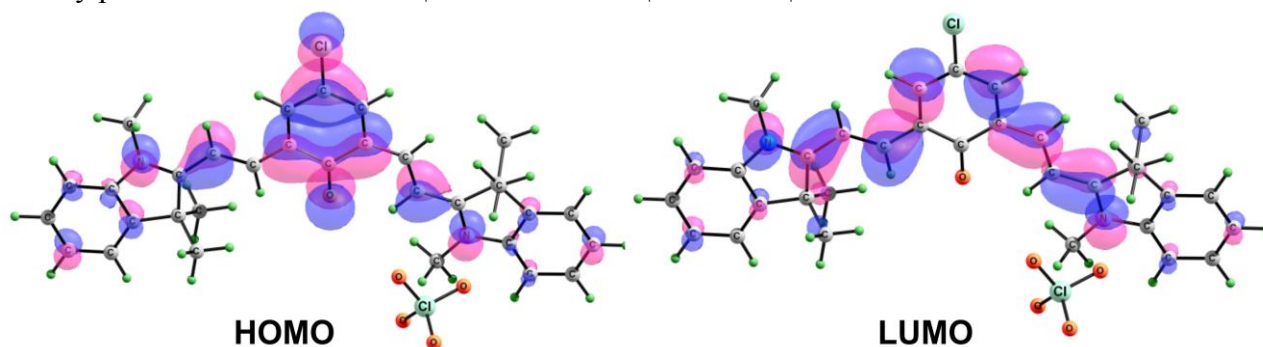


Рисунок 10. Граничные молекулярные орбитали изомера МЦ-ТТТ-ТТЦ-(**3e**), рассчитанные методом PBE0/6-311+G(d, p) в растворе ацетонитрила.

Полученные в результате исследования DFT данные свидетельствуют о том, что фотоизомеризация катионных спиропиранов (**3e**), (**3f**) и (**3g**) приводит к образованию МЦ по меньшей мере с одним *транс-транс-транс* фрагментом винил-3*H*-индолия, который приближает их к цианиноподобной структуре и вызывает появление полос поглощения в области около ближнего ИК излучения. Этот факт делает данные системы весьма перспективными кандидатами для использования в области биосенсорики и биовизуализации, а также в качестве потенциальных фотопереключаемых флуоресцентных зондов ближнего ИК диапазона.

ВЫВОДЫ

1. Разработана методика одnoreакторного синтеза солевых спиропиранов (**3**) и (**6**) из производных изофталевого альдегида и 1,2,3,3-тетраметил-3*H*-индолия.
2. Молекулярное строение всех соединений подтверждено методами ИК, ЯМР спектроскопии и РСА. Впервые были выращены и исследованы кристаллы мероцианинового *транс-транс-транс* изомера, хотя ранее считалось, что *транс-транс-цис* конфигурация более устойчива.
3. Увеличение цепи сопряжения за счет введения в структуру индолиновых спиропиранов катионного фрагмента ожидаемо привело к батохромному сдвигу (как правило, на 80 и более нм) максимумов поглощения мероцианиновой формы. Для циклических изомеров солевых спиропиранов характерно наличие полосы поглощения в области ~450 нм, что говорит о наличии окраски их ацетонитрильных растворов.
4. Установлено, что сопряженный винил-3*H*-индолиевый фрагмент в положении 6' 2*H*-хромоновой части эффективнее стабилизирует мероцианиновый изомер, чем в положении 8'. При этом в некоторых случаях наблюдалось нетипичное для этого класса соединений явление – негативный фотохромизм.
5. Замена формильной группы на сопряженный винил-3*H*-индолиевый заместитель в 2*H*-хромоновой части, как правило, способствует увеличению времени жизни открытой формы.
6. Спектрально-кинетическими исследованиями было установлено, что практически все соединения характеризуются отличным от нуля поглощением в области > 650 нм, а некоторые из них – аномально высоким временем жизни фотоиндуцированного изомера. Полученные результаты могут быть востребованы для разработки фотоконтролируемых молекулярных переключателей и модулей оптической памяти, молекулярных фотоманетиков, а также для биовизуализации.
7. Теоретические расчеты, выполненные методом TD DFT PBE0 с использованием базиса 6-311+G(d,p), показали, что максимумы длин волн поглощения изомеров мероцианинов (**3f**) и (**3g**) соответствуют переходам S₀-S₁ конформера МЦ-ТТТ-ТТЦ. Что касается соединения (**3e**), то положение наблюдаемого максимума поглощения в ацетонитрильном растворе открытой формы находится между расчетными значениями для МЦ-ТТТ-ТТТ и МЦ-ТТТ-ТТЦ.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ ИЗЛОЖЕНО В СЛЕДУЮЩИХ ПУБЛИКАЦИЯХ:

1. **Pugachev, A.D.** Synthesis, structure and photochromic properties of indolinespiropyranes with electron-withdrawing substituents / **A.D. Pugachev**, I.V. Ozhogin, M.B. Lukyanova, B.S. Lukyanov, A.S. Kozlenko, I.A. Rostovtseva, N.I. Makarova, V.V. Tkachev, S.M. Aldoshin, A.V. Metelitsa // Journal of Molecular structure. – 2021. – V. 1229. – P. 129615. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2020.129615>
2. **Pugachev, A.D.** Visible to near-IR molecular switches based on photochromic indoline spiropyranes with a conjugated cationic fragment / **A.D. Pugachev**, I.V. Ozhogin, M.B. Lukyanova, B.S. Lukyanov, I.A. Rostovtseva, I.V. Dorogan, N.I. Makarova, V.V. Tkachev, A.V. Metelitsa, S.M. Aldoshin // Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy. – 2020. – V. 230. – P. 118041. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2020.118041>
3. Ozhogin, I.V. Synthesis and study of new photochromic unsymmetrical bis-spiropyranes with nonequivalent heteroarene fragments conjugated through the common 2*H*,8*H*-pyrano[2,3-*f*]chromene moiety/ I.V. Ozhogin, E.L. Mukhanov, A.V. Chernyshev, **A.D. Pugachev**, B.S. Lukyanov, A.V. Metelitsa // Journal of Molecular structure. – 2020. – V. 1221. – P. 128808. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2020.128808>
4. **Пугачев, А.Д.** Замена гетареновой части молекулы при синтезе индолинового спиропирана с катионным фрагментом / **А.Д. Пугачев**, М.Б. Лукьянова, Б.С. Лукьянов,

- И.В. Ожогин, А.С. Козленко, В.В. Ткачев, П.Б. Чепурной, Г.В. Шилов, В.И. Минкин, С.М. Алдошин // Доклады Академии наук. – 2020. – Т. 492-493. – № 1. – С. 23-30.
<https://doi.org/10.31857/S2686953520040081>
5. **Пугачев, А.Д.** Однореакторный синтез и исследование структуры нового индолинового спиропирана с катионным заместителем / **А.Д. Пугачев**, А.С. Козленко, М.Б. Лукьянова, Б.С. Лукьянов, В.В. Ткачев, Г.В. Шилов, О.П. Демидов, В.И. Минкин, С.М. Алдошин // Доклады Академии наук. – 2019. – Т. 488. – № 5. – С. 498-503.
<https://doi.org/10.31857/S0869-56524885498-503>
 6. **Пугачев, А.Д.** Новые фотохромные солевые спиропираны индолинового ряда / **А.Д. Пугачев**, М.Б. Лукьянова, В.В. Ткачев, Б.С. Лукьянов, Н.И. Макарова, Г.В. Шилов, И.А. Ростовцева, Л.С. Лапшина, В.И. Минкин, С.М. Алдошин // Доклады Академии наук. – 2019. – Т. 484. – № 6. – С. 698-702.
<https://doi.org/10.31857/S0869-56524846698-702>
 7. **Pugachev, A.D.** New photochromic indoline spiropyrans containing cationic substituent in the 2*H*-chromene moiety / **A.D. Pugachev**, M.B. Lukyanova, B.S. Lukyanov, I.V. Ozhogin, A.S. Kozlenko, I.A. Rostovtseva, N.I. Makarova, V.V. Tkachev, N.A. Aksenov // Journal of Molecular structure. – 2019. – V. 1178. – P. 590-598.
<https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2018.10.062>
 8. Лукьянова, М.Б. Новый фотохромный солевой спиропиран с бензильным заместителем / М.Б. Лукьянова, **А.Д. Пугачев**, В.В. Ткачев, Б.С. Лукьянов, Г.В. Шилов, А.С. Козленко, И.А. Ростовцева, В.И. Минкин, С.М. Алдошин // Доклады Академии наук. – 2018. – Т. 482. – № 4. – С. 414-417. <https://doi.org/10.31857/S086956520003090-2>
 9. Маскевич, С.А. Фотохромные свойства и ГКР спектры индолинового спиропирана в нанокompозитных пленках на основе серебра/ С.А. Маскевич, Г.Т. Василюк, В.Ф. Аскирка, Н.Д. Стрекаль, Б.С. Лукьянов, А.Г. Стариков, А.А. Старикова, М.Б. Лукьянова, **А.Д. Пугачев**, В.И. Минкин // Оптика и спектроскопия. – 2018. – Т. 124. – № 6. – С. 783-789. <https://doi.org/10.21883/OS.2018.06.46081.45-18>
 10. Лукьянова, М.Б. Исследование строения новых продуктов реакции конденсации перхлората 1,2,3,3-тетраметилиндоления с метоксизамещенными диформилфенолами / М.Б. Лукьянова, В.В. Ткачев, Б.С. Лукьянов, **А.Д. Пугачев**, И.В. Ожогин, О.А. Комиссарова, С.М. Алдошин, В.И. Минкин // Журнал структурной химии. – 2018. – Т. 59. – № 3. – С. 588-593. <https://doi.org/10.26902/JSC20180309>
 11. Лукьянова, М.Б. Новый солевой спиропиран индолинового ряда с фторным заместителем / М.Б. Лукьянова, В.В. Ткачев, **А.Д. Пугачев**, Б.С. Лукьянов, Г.В. Шилов, В.И. Минкин, С.М. Алдошин // Доклады Академии наук. – 2018. – Т. 480. – № 1. – С. 50-54. <https://doi.org/10.7868/S0869565218130108>
 12. **Ткачев, В.В.** Исследование нового продукта реакции конденсации перхлората 1,2,3,3-тетраметилиндоления с 2,6-диформил-4-метил-фенолом / В.В. Ткачев, Б.С. Лукьянов, М.Б. Лукьянова, **А.Д. Пугачев**, С.М. Алдошин, В.И. Минкин // Журнал структурной химии. – 2016. – Т. 57. – № 6. – С. 1334-1335. <https://doi.org/10.15372/JSC20160629>
 13. Минкин, В.И. Перхлораты 1,3,3-триметилспиро[хромен-2,2'-индолина], обладающие фотохромными свойствами / В.И. Минкин, М.Б. Лукьянова, Б.С. Лукьянов, И.В. Ожогин, **А.Д. Пугачев**, О.А. Комиссарова, Е.Л. Муханов // Патент РФ 2627358, Изобретения и полезные модели, 2017, № 22, 07.08. 2017.
 14. **Пугачев, А.Д.** Новые спиропираны для создания элементов молекулярной электроники и фотоники / **А.Д. Пугачев**, И.В. Ожогин, М.Б. Лукьянова, Б.С. Лукьянов, А.С. Козленко, И.А. Ростовцева, Н.И. Макарова, А.В. Метелица, В.В. Ткачев // Проблемы разработки перспективных микро- и наноэлектронных систем (МЭС-2020) – 2020. – № 3. – С. 139-146. <https://doi.org/10.31114/2078-7707-2020-3-139-146>.
 15. **Пугачев, А.Д.** Синтез и исследование новых солевых спиропиранов с σ -акцепторными заместителями в 2*H*-хроменовой части / **А.Д. Пугачев**, М.Б. Лукьянова, Б.С. Лукьянов, А.С. Козленко, И.В. Ожогин, О.А. Комиссарова, В.И. Малай // Тезисы докладов

- Всероссийской конференции с международным участием «Химия твердого тела и функциональные материалы» и XII Всероссийского симпозиума с международным участием «Термодинамика и материаловедение». – 21–27 мая 2018. – Санкт-Петербург, 2018. – С. 100.
16. Козленко, А.С. Влияние объемных заместителей на свойства солевых спиропиранов / А.С. Козленко, **А.Д. Пугачев**, М.Б. Лукьянова, И.В. Ожогин, О.А. Комиссарова, В.И. Малай, Б.С. Лукьянов // Тезисы докладов Всероссийской конференции с международным участием «Химия твердого тела и функциональные материалы» и XII Всероссийского симпозиума с международным участием «Термодинамика и материаловедение». – 21–27 мая 2018. – Санкт-Петербург, 2018. – С. 236.
 17. Kozlenko, A. New salt spiropyran with indolinium and tert-butyl substituents in the 2H-chromene moiety / A. Kozlenko, **A. Pugachev**, M. Lukyanova, I. Ozhogin, O. Komissarova, V. Malay, B. Lukyanov // Book of abstract The 6th international school for young researchers SMART NANOMATERIALS. – 11–15 September 2017. – Rostov-on-Don, 2017. – P. 37.
 18. Lukyanova, M.B. Study of the novel cationic spiropyran structure by NMR spectroscopy / M.B. Lukyanova, B.S. Lukyanov, I.V. Ozhogin, G.S. Borodkin, O.A. Komissarova, **A.D. Pugachev**, V.I. Malay, A.S. Kozlenko, E.L. Mukhanov // Magnetic Resonance and its Applications: 13th International Youth School-Conference. – 20-26 November 2016. – St. Petersburg, 2016. – P. 205-206.
 19. Lukyanov, B.S. New Supramolecular Containing Polyfunctional Substituents Spirocyclic Systems Designed for Light Operated Elements of Molecular Photonics / B.S. Lukyanov, M.B. Lukyanova, V.V. Tkachev, I.V. Ozogin, E.L. Mukhanov, O.A. Komissarova, **A.D. Pugachev**, A.V. Chernyshev // Book of Abstracts of the International Conference DOMBAY ORGANIC CONFERENCE CLUSTER DOCC-2016. – May 29 – June 04 2016. – Dombay, 2016. – P. 89.
 20. **Пугачев, А.Д.** Синтез и спектральные характеристики нового солевого спиропирана с метильным заместителем в хромоновой части / **Пугачев А.Д.** // Материалы Международного молодежного научного форума «Ломоносов-2016» [Электронный ресурс] – М.: Макс Пресс. – 2016. – 1 электрон. опт. диск (DVD-ROM).