

УДК 547.751:547.732:544.527.22

СИНТЕЗ, ФОТО- И ИОНОХРОМНЫЕ СВОЙСТВА ИНДОЛИЛ(ТИЕНИЛ)МАЛЕИМИДОВ С ТЕРПИРИДИНОВЫМ РЕЦЕПТОРОМ

© 2019 г. Е. Н. Шепеленко^а, В. А. Подшибякин^б, К. С. Тихомирова^б,
А. Д. Дубоносов^{а, *}, В. А. Брень^б, В. И. Минкин^{а, б}

^а Федеральный исследовательский центр Южный научный центр РАН, пр. Стачки 194/2, Ростов-на-Дону, 344090 Россия
*e-mail: aled@ipoc.sfedu.ru

^б Научно-исследовательский институт физической и органической химии Южного федерального университета,
Ростов-на-Дону, Россия

Поступило в Редакцию 27 сентября 2018 г.
После доработки 27 сентября 2018 г.
Принято к печати 3 октября 2018 г.

Синтезированы индолил(тиенил)малеимиды с терпиридиновым рецептором в мостиковой части. Облучение их растворов в толуоле светом с длиной волны 436 нм приводит к образованию циклических изомеров. Обратная реакция раскрытия цикла происходит при фотолизе видимым светом ($\lambda > 500$ нм). 1-{4-([2,2':6',2"-Терпиридин]-4'-ил)фенил}производные в растворах в ацетонитриле обладают свойствами хромогенных naked-eye сенсоров на катионы Fe^{2+} (изменение окраски раствора с ярко-оранжевой на красную).

Ключевые слова: индол, тиофен, малеимиды, терпиридин, фотохромные свойства, ионохромные свойства

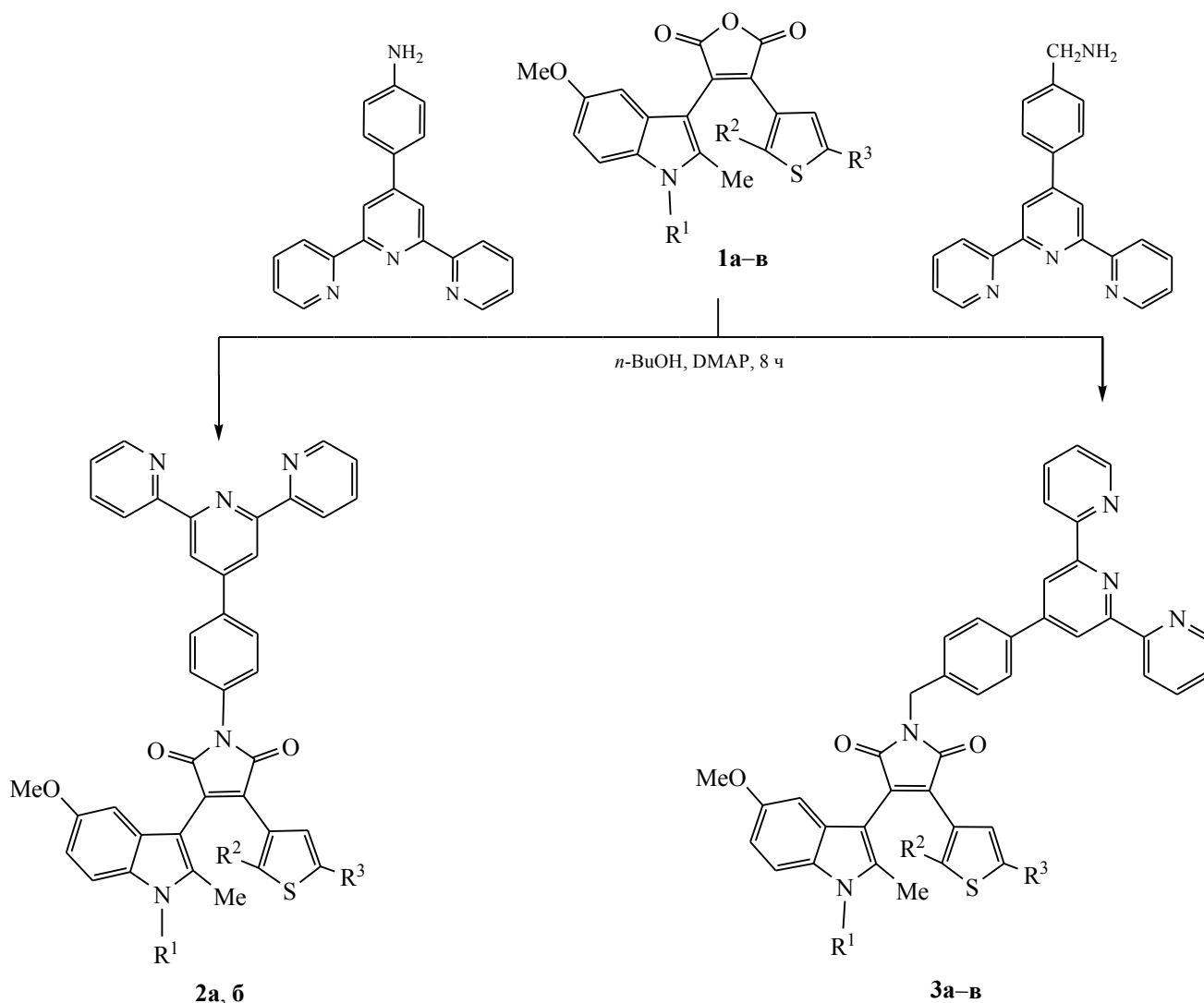
DOI: 10.1134/S0044460X19030077

Молекулярные переключатели – это молекулы, способные к существованию в двух устойчивых изомерных конфигурациях, между которыми возможны обратимые переходы при воздействии света, тепла, электрического тока или при изменении ионного состава среды. В фотохромных переключателях осуществляется индуцируемая облучением обратимая фотохимическая реакция [1–4]. Как правило, взаимопревращение изомеров сопровождается значительным изменением молекулярных характеристик – геометрических, электронных и, как следствие, физических свойств – электрических или спектрально-люминесцентных. В результате такие соединения используются для нужд молекулярной электроники, оптической записи информации, фотофармакологии, биовизуализации, хемо- и биосенсорики [5–9]. Широко изучены спироциклические соединения, фульгиды, фульгимиды, хромены и азосоединения [10–15]. Важная роль в этом плане принадлежит дигетарилэтенам, которые обладают значительной устойчивостью к фотодеградации, характеризуются высокой термической стабильностью как

исходной, так и фотоиндуцированной форм и могут проявлять флуоресцентные, магнитные, хемосенсорные и комплексообразующие свойства [16–19]. Облучение их молекул УФ светом приводит к гексатриен-циклогексадиеновой перегруппировке открытой формы в циклический изомер. Эти изомерные формы не перегруппировываются друг в друга в отсутствие света и обладают различными физико-химическими характеристиками. Химическая модификация дигетарилэтепов путем введения в их состав лигандных групп открывает возможности получения фотоуправляемых ионохромных систем (хемосенсоров), у которых координация с ионами управляется при помощи облучения светом [20–22].

С целью изучения влияния природы заместителей в имидном мостиковом фрагменте дигетарилэтепов на их фото(ионо)хромные и спектрально-люминесцентные свойства были синтезированы новые малеимиды, содержащие терпиридиновые заместители при пиррольном атоме азота. Фуран-2,5-дионы **1a–в** были получены по ранее

Схема 1.



$R^1 = R^2 = R^3 = \text{Me}$ (**а**); $R^1 = \text{CH}_2\text{Ph}$, $R^2 = R^3 = \text{H}$ (**б**); $R^1 = \text{CH}_2\text{Ph}$, $R^2 = R^3 = \text{Me}$ (**в**).

разработанным нами методикам [23, 24]. Их конденсация с 4-([2,2':6',2''-терпиридин]-4'-ил)-анилином или {4-([2,2':6',2''-терпиридин]-4'-ил)-фенил}метанамином в *n*-BuOH в присутствии диметиламинопиридина (DMAP) привела к малеимидам **2а, б** и **3а–в** (схема 1).

В спектрах ЯМР ^1H соединений **2а** и **3а** в области сильного поля регистрируются синглетные сигналы протонов 2-метильной, 5-метоксильной и N-метильной групп. Сигналы ароматических протонов индольного и тиафенового циклов, бензильной группы, а также терпиридинового фрагмента регистрируются в области 6.33–8.80 м. д.

В электронных спектрах поглощения малеимидов **2** и **3** в ацетонитриле наблюдаются

длинноволновые полосы поглощения в области 455–464 нм (табл. 1). Спектральные данные свидетельствуют о существовании полученных соединений в открытой форме **A** [16, 21]. Малеимиды **2** и **3** обладают в растворах малоинтенсивной флуоресценцией в диапазоне 515–526 нм. Спектры возбуждения флуоресценции дигетарилэтенов **2, 3** хорошо совпадают с их спектрами поглощения, свидетельствуя о принадлежности эмиссии исходной нециклической форме.

Малеимиды **2б** и **3б** с незамещенным тиафеновым заместителем не проявляют фотохромных свойств. Аналогичное ингибирование фотохромизма наблюдалось ранее для дигетарилэтенов с нафталимидными мостиковыми заместителями

Таблица 1. Спектрально-флуоресцентные характеристики изомерных форм малеимидов **2**, **3** в ацетонитриле ($c = 8 \times 10^{-5}$ моль/л)

№	Открытая форма А			Циклическая форма Б
	$\lambda_{\max}$, нм (ϵ , л·моль ⁻¹ ·см ⁻¹)	λ_{fl} , нм	I_{fl} , (отн. ед.)	$\lambda_{\max}$, нм
2а	464 (3750)	518	60	602
2б	460 (6250)	526	320	—
3а	455 (4750)	520	220	595
3б	457 (4050)	516	420	—
3в	455 (3600)	515	200	575

[25]. При облучении растворов соединений **2а** и **3а**, в с 2,5-диметилтиофеновой группой светом ($\lambda = 436$ нм) в толуоле наблюдается появление новых длинноволновых полос поглощения в области 575–602 нм. Наблюдаемые спектральные изменения свидетельствуют об образовании циклических изомеров **Б** (схема 2, табл. 1, рис. 1) [16, 21]. Однако полной фотоконверсии исходной формы **А** в циклическую форму **Б** не происходит. При продолжительном облучении устанавливается фотостационарное состояние с малым содержанием циклической формы (не более 5–10%), что, по-видимому, связано с конкурирующим эффективным процессом фотоиндуцированного переноса электронной плотности в возбужденном состоянии с терпиридинового фрагмента на пирролдионовую часть молекулы [26]. Облучение растворов после установления фотостационарного состояния видимым светом ($\lambda > 500$ нм) приводит к быстрой обратной изомеризации в открытые изомеры **Б**.

Исследование взаимодействия полученных малеимидов **2а**, **б** и **3а–в** в ацетонитриле с катионами Zn^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Pb^{2+} , Hg^{2+} , Fe^{2+} (в виде перхлоратов) показало, что хромогенный naked-eye эффект [27] (изменение окраски раствора с ярко-оранжевой на красную) наблюдается только для сопряженных структур **2а**, **б** при взаимодействии с ионами железа(II) (рис. 2). По-видимому, наличие метиленовой группы CH_2 в мостиковом фрагменте дигетарилэтинов **3**, прерывающей сопряжение, препятствует визуализации процесса комплексообразования. Характерное поглощение в области 565–575 нм соответствует образуемому комплексу Fe^{2+} с терпиридиновым фрагментом [28, 29]. При этом, как и следовало ожидать, интенсивность исходной флуоресценции снижается практически до нуля. Судя по данным спектров испускания, неокрашенные комплексы такого же типа образуются *in situ* в случае катионов цинка(II) и кобальта(II) (табл. 2).

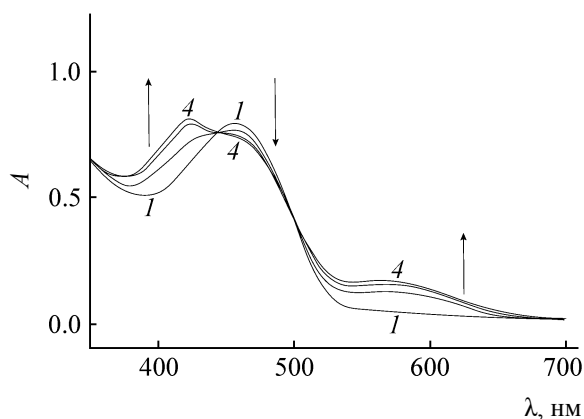
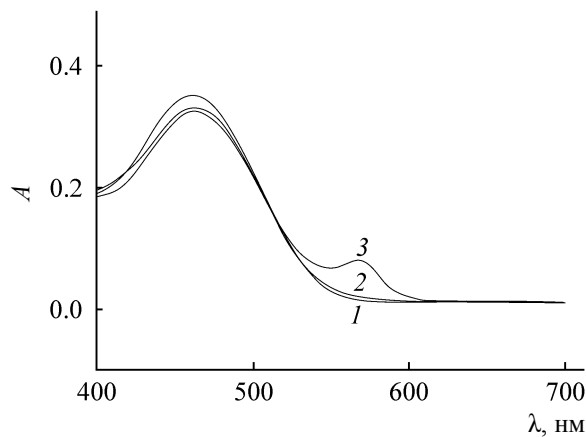

Рис. 1. Электронные спектры поглощения малеимида **3в** в толуоле ($c = 2.2 \times 10^{-4}$ моль/л) до (**1**) и после облучения светом с длиной волны 436 нм в течение 10 (**2**), 30 (**3**) и 60 мин (**4**).

Рис. 2. Спектры поглощения малеимида **2а** в MeCN ($c = 8.0 \times 10^{-5}$ моль/л) до (**1**) и после прибавления катионов Co^{2+} (**2**) и Fe^{2+} (**3**) ($c = 4.0 \times 10^{-4}$ моль/л).

Схема 2.

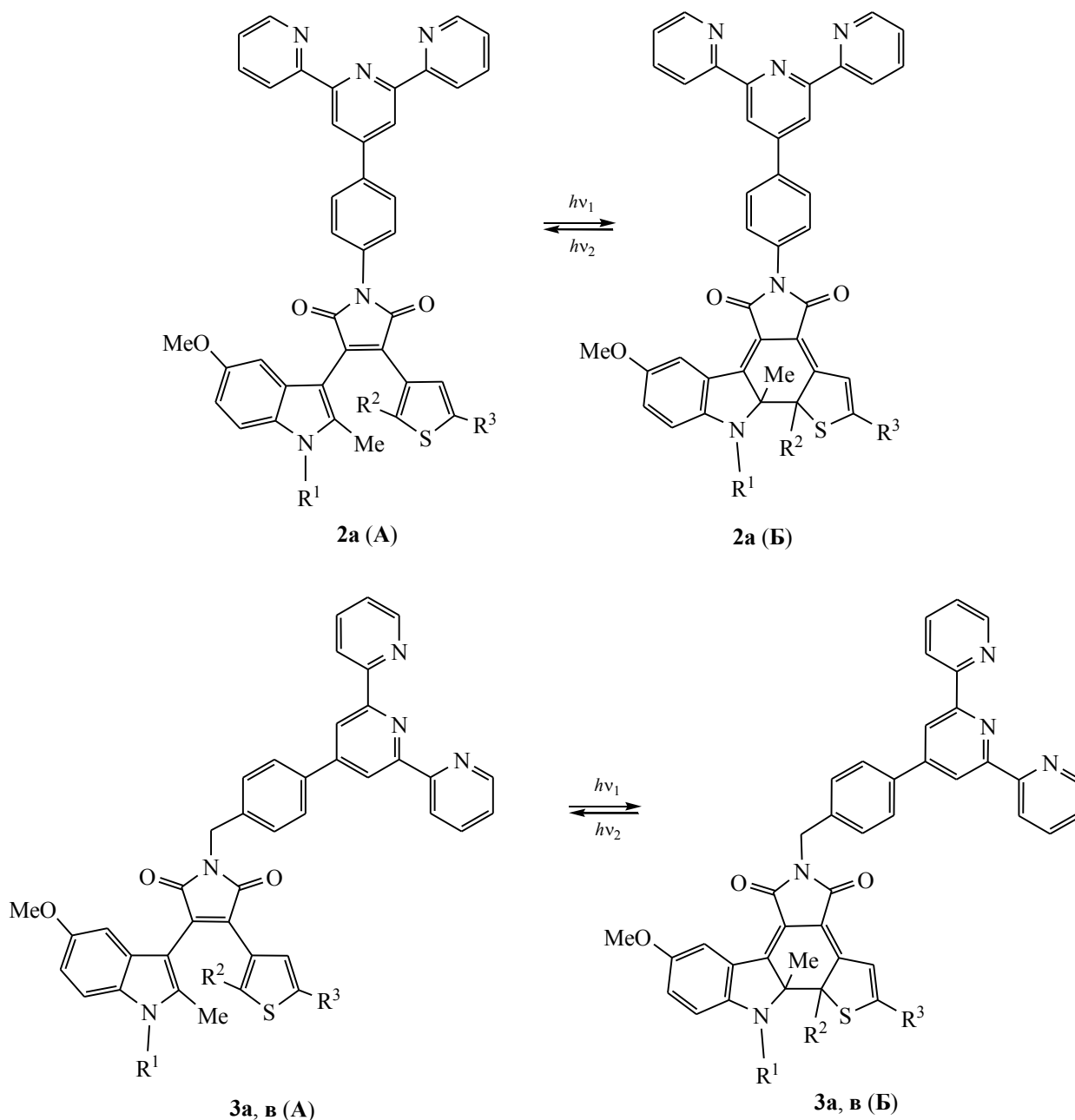


Таблица 2. Относительное изменение интенсивности флуоресценции (I/I_0) малеимидов **2a** и **2б** ($c = 5.0 \times 10^{-6}$ моль/л) в MeCN при добавлении катионов ($c = 2.5 \times 10^{-5}$ моль/л)

№	Zn ²⁺	Co ²⁺	Cu ²⁺	Ni ²⁺	Pb ²⁺	Hg ²⁺	Fe ²⁺
2a	0.52	0.63	1.00	1.00	1.00	1.00	0.03
2б	0.47	0.55	0.96	1.00	1.00	1.00	0.04

По данным спектрофотометрического титрования и метода изомолярных серий, соединение **2a** образует с катионами комплекс состава 2:1 (рис. 3). Предполагаемое строение комплекса показано на схеме 3.

Таким образом, осуществлен синтез индолил (тиенил)малеимидов с терпиридиновым рецептором в мостиковой части. Полученные соединения существуют в виде открытой формы **A** и обладают в растворах малоинтенсивной флуоресценцией в

спектральном диапазоне 575–602 нм. Облучение их растворов в толуоле УФ светом приводит к образованию циклических изомеров Б. Обратная реакция раскрытия цикла происходит при облучении видимым светом. Терпиридин-4'-фенильные производные в отличие от терпиридин-4'-бензильных проявляют naked-eye ионохромные свойства по отношению к ионам железа(II) (изменение окраски раствора с ярко-оранжевой на красную).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры ЯМР ^1H и ^{13}C получены на спектрометре Bruker DPX-250 (250 и 62.9 МГц соответственно) в CDCl_3 или в $\text{DMSO}-d_6$. Колебательные спектры записаны на приборе Varian Excalibur 3100 FT-IR методом нарушенного полного внутреннего отражения с использованием кристалла ZnSe. Масс-спектры записаны на газовом хромато-масс-спектрометре Shimadzu GCMS-QP2010SE с прямым вводом образца, ионизация электронным ударом (70 эВ). Электронные спектры поглощения сняты на спектрофотометре Varian Cary 100. Спектры люминесценции измерены на спектрофлуориметре Varian Cary Eclipse. Для приготовления растворов использованы толуол и ацетонитрил спектральной чистоты, перхлораты d -металлов и тетрабутил-аммониевые соли (Aldrich). Облучение растворов

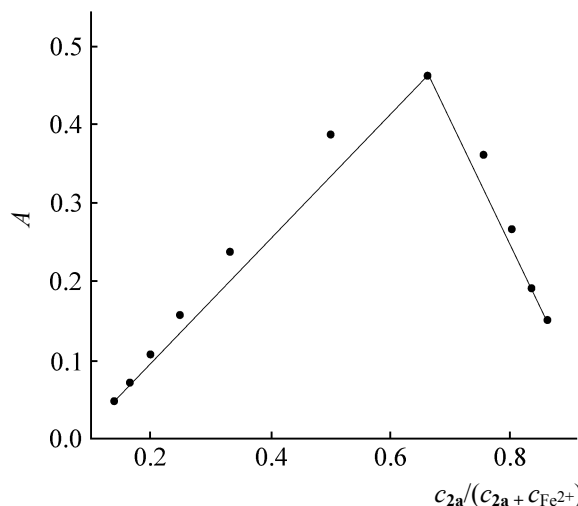


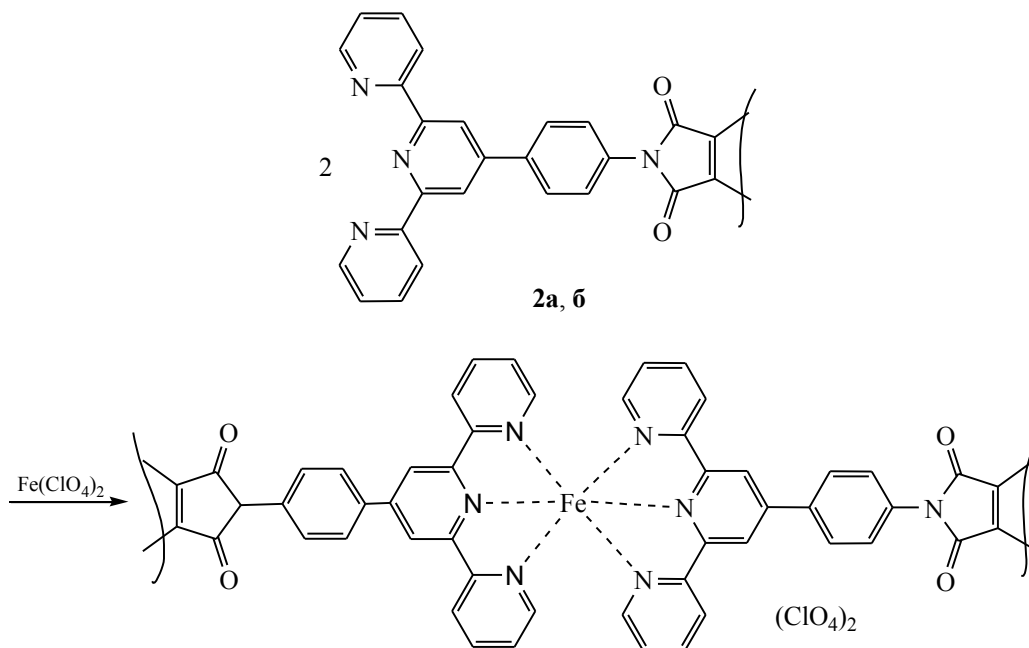
Рис. 3. График Дジョба на длине волны поглощения 569 нм соединения **2a** и Fe^{2+} в ацетонитриле. Суммарная концентрация $[\mathbf{2a}] + [\text{Fe}^{2+}] = 4.0 \times 10^{-4}$ моль/л.

производили при помощи ртутной лампы ДРШ-250 (250 Вт) с набором интерференционных свето-фильтров для выделения линий ртутного спектра в кварцевой кювете ($l = 1$ см). Температуры плавления определены в стеклянных капиллярах на приборе ПТП (М).

Фуран-2,5-дионы **1a–в** получали по ранее разработанным нами методикам [23, 24].

Общая методика синтеза малеимидов 2a, б и 3a–в. К раствору 0.35 ммоль соответствующего

Схема 3.



фуран-2,5-диона **1a–в** в 8 мл *n*-BuOH добавляли 0.35 ммоль 4-([2,2':6',2''-терпиридин]-4'-ил)анилина или 0.35 ммоль {4-([2,2':6',2''-терпиридин]-4'-ил)-фенил}метанамина и 1 мг 4-диметиламинопиридина (DMAP). Реакционную смесь кипятили в течение 8 ч, затем охлаждали. Растворитель отгоняли при пониженном давлении. Остаток хроматографировали на силикагеле (элюент – CHCl_3 –*i*PrOH, 5:1), затем перекристаллизовывали из *n*-BuOH.

1-{4-([2,2':6',2''-Терпиридин]-4'-ил)фенил}-3-(2,5-диметилтиофен-3-ил)-4-(5-метокси-1,2-диметил-1H-индол-3-ил)-1H-пиррол-2,5-дион (2a). Выход 0.074 г (31%), оранжевый порошок, т. пл. 135–136°C (*n*-BuOH). Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м. д.: 1.70 с (3H, Me), 2.36 с (6H, 2Me), 2.61 с (3H, Me), 3.73 с (3H, OMe), 6.41–6.42 д (1H, ArH, $J = 6.4$ Гц), 6.75–6.80 м (1H, ArH), 6.93 м (1H, ArH), 7.11–7.15 м (1H, ArH), 7.32–7.37 м (2H, ArH), 7.68–7.72 м (2H, ArH), 7.83–7.90 м (2H, ArH), 8.02–8.05 м (2H, ArH), м 8.65–8.76 (6H, ArH). Масс-спектр, m/z : 687 $[M]^+$. Найдено, %: C 73.27; H 4.88; N 10.22. $\text{C}_{42}\text{H}_{33}\text{N}_5\text{O}_3\text{S}$. Вычислено, %: C 73.34; H 4.84; N 10.18.

1-{4-([2,2':6',2''-Терпиридин]-4'-ил)фенил}-3-(1-бензил-5-метокси-2-метил-1H-индол-3-ил)-4-(тиофен-3-ил)-1H-пиррол-2,5-дион (2б). Выход 0.090 г (35%), оранжевый порошок, т. пл. 156–157°C (*n*-BuOH). Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м. д.: 2.31 с (3H, Me), 3.56 с (3H, OMe), 3.35 с (2H, CH_2), 6.40–6.41 д (1H, ArH, $J = 6.5$ Гц), 6.75–6.80 м (1H, ArH), 6.99–7.06 м (2H, ArH), 7.12–7.21 м (3H, ArH), 7.27–7.35 м (5H, ArH), 7.63–7.71 м (2H, ArH), 7.82–7.90 м (3H, ArH), 8.02–8.05 м (1H, ArH), 8.09–8.14 м (1H, ArH), 8.63–8.76 м (6H, ArH). Масс-спектр, m/z : 735 $[M]^+$. Найдено, %: C 75.01; H 4.49; N 9.55. $\text{C}_{46}\text{H}_{33}\text{N}_5\text{O}_3\text{S}$. Вычислено, %: C 75.08; H 4.52; N 9.52.

1-{4-([2,2':6',2''-Терпиридин]-4'-ил)бензил}-3-(2,5-диметилтиофен-3-ил)-4-(5-метокси-1,2-диметил-1H-индол-3-ил)-1H-пиррол-2,5-дион (3a). Выход 0.095 г (39%), оранжевый порошок, т. пл. 148–150°C (*n*-BuOH). Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м. д.: 1.64 с (3H, Me), 2.34 с (3H, Me), 2.37 с (3H, Me), 3.54 с (3H, Me), 3.66 с (3H, OMe), 4.87 с (2H, CH_2), 6.33–6.87 м (3H, ArH), 7.08–7.11 м (1H, ArH), 7.30–7.35 м (2H, ArH), 7.59–7.62 м (2H, ArH), 7.85–7.88 м (4H, ArH), 8.63–8.76 м (6H, ArH). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3), δ_{C} , м. д.: 12.88, 15.04, 15.14, 29.75, 30.11, 41.70, 55.33, 101.49, 103.27, 103.28,

109.70, 112.12, 118.89, 118.89, 121.39, 121.39, 123.86, 123.86, 126.06, 126.56, 127.69, 127.69, 129.48, 129.48, 129.87, 132.14, 133.37, 133.41, 136.56, 136.88, 136.88, 137.80, 138.04, 139.12, 139.51, 149.19, 149.19, 149.89, 154.54, 156.01, 156.27, 171.02, 171.38. Масс-спектр, m/z : 701 $[M]^+$. Найдено, %: C 73.62; H 4.99; N 9.96. $\text{C}_{43}\text{H}_{35}\text{N}_5\text{O}_3\text{S}$. Вычислено, %: C 73.59; H 5.03; N 9.98.

1-{4-([2,2':6',2''-Терпиридин]-4'-ил)бензил}-3-(1-бензил-5-метокси-2-метил-1H-индол-3-ил)-4-(тиофен-3-ил)-1H-пиррол-2,5-дион (3б). Выход 0.096 г (37%), оранжевый порошок, т. пл. 126–127°C (*n*-BuOH). Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м. д.: 2.27 с (3H, Me), 3.54 с (3H, OMe), 4.89 с (2H, CH_2), 5.32 с (2H, CH_2), 6.46–6.47 д (1H, ArH, $J = 6.5$ Гц), 6.72–6.75 м (2H, ArH), 7.00–7.03 м (2H, ArH), 7.09–7.19 м (5H, ArH), 7.58–7.61 м (2H, ArH), 7.81–7.88 м (5H, ArH), 8.01–8.04 м (1H, ArH), 8.07–8.08 м (1H, ArH), 8.62–8.71 м (6H, ArH). Масс-спектр, m/z : 749 $[M]^+$. Найдено, %: C 75.17; H 4.79; N 9.35. $\text{C}_{47}\text{H}_{35}\text{N}_5\text{O}_3\text{S}$. Вычислено, %: C 75.28; H 4.70; N 9.34.

1-{4-([2,2':6',2''-Терпиридин]-4'-ил)бензил}-3-(1-бензил-5-метокси-2-метил-1H-индол-3-ил)-4-(2,5-диметилтиофен-3-ил)-1H-пиррол-2,5-дион (3в). Выход 0.087 г (32%), оранжевый порошок, т. пл. 119–120°C (*n*-BuOH). Спектр ЯМР ^1H ($\text{DMSO}-d_6$), δ , м. д.: 1.70 с (3H, Me), 2.36 с (3H, Me), 2.61 с (3H, Me), 3.73 с (3H, OMe), 3.89 с (2H, CH_2), 4.85 с (2H, CH_2), 6.41–6.42 м (1H, ArH), 6.86–6.87 м (1H, ArH), 6.95–7.01 м (2H, ArH), 7.22–7.38 м (6H, ArH), 7.50–7.60 м (5H, ArH), 7.93–7.97 м (1H, ArH), 8.00–8.07 м (1H, ArH), 8.66–8.80 м (6H, ArH). Масс-спектр, m/z : 777 $[M]^+$. Найдено, %: C 75.62; H 4.99; N 9.09. $\text{C}_{49}\text{H}_{39}\text{N}_5\text{O}_3\text{S}$. Вычислено, %: C 75.65; H 5.05; N 9.00.

ФОНДОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Работа выполнена в рамках базовой части государственного задания Министерства образования и науки РФ в сфере научной деятельности (проект № 4.6497.2017/8.9, задание № 4.5593.2017/6.7) и государственного задания Южного научного центра РАН (№ 01201354239).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Photon-Working Switches / Eds. Y. Yokoyama, K. Nakatani. Tokyo: Springer, 2017. 464 p. doi 10.1007/978-4-431-56544-4
2. Molecular Switches / Eds B.L. Feringa, W.R. Browne. Weinheim: Wiley, 2011. 824 p.
3. Минкин В.И. // Изв. АН. Сер. хим. 2008. № 4. С. 673; Minkin V.I. // Russ. Chem. Bull. 2008. Vol. 57. N 4. P. 687. doi 10.1007/s11172-008-0111-y
4. Andreasson J., Pischel U. // Chem. Soc. Rev. 2015. Vol. 44. N 5. P. 1053. doi 10.1039/c4cs00342j
5. Bazzicalupi C., Bianchi A., Garcia-Espana E., Delgado-Pinar E. // Inorg. Chim. Acta. 2014. Vol. 417. P. 3. doi 10.1016/j.ica.2014.03.001
6. Velema W.A., Szymanski W., Feringa B. L. // J. Am. Chem. Soc. 2014. Vol. 136. N 6. P. 2178. doi 10.1021/ja413063e
7. Zhang J., Zou Q., Tian H. // Adv. Mater. 2013. Vol. 25. N 3. P. 378. doi 10.1002/adma.201201521
8. Natali M., Giordani S. // Chem. Soc. Rev. 2012. Vol. 41. N 10. P. 4010. doi 10.1039/C2CS35015G
9. Wang G., Zhang J. // J. Photochem. Photobiol. 2012. Vol. 13. N 4. P. 299. doi 10.1016/j.jphotochemrev.2012.06.002
10. Klajn R. // Chem. Soc. Rev. 2014. Vol. 43. P. 148. doi 10.1039/C3CS60181A.
11. Photochromism: Molecules and Systems / Eds H. Dürr, H. Bouas-Laurent. Amsterdam: Elsevier, 2003. P. 314.
12. Yokoyama Y. // Chem. Rev. 2000. Vol. 100. N 5. P. 1717. doi 10.1021/cr980070c
13. Organic Photochemistry and Photobiology / Eds A. Griesbeck, M. Oelgemöller, F. Ghatti. Boca Raton; London; New York: CRC Press, 2012. P. 607.
14. Mukhopadhyay A., Moorthy J.N. // J. Photochem. Photobiol. (C). 2016. Vol. 29. P. 73. doi 10.1016/j.jphotochemrev.2016.11.002
15. Zhao X.Y., Wang M.Z. // Eur. Polymer J. 2006. Vol. 42. N 2. P. 247. doi 10.1016/j.eurpolymj.2005.08.007
16. Irie M. // Chem. Rev. 2000. Vol. 100. N 5. P. 1685. doi 10.1021/cr980069d
17. Irie M., Fukaminato T., Matsuda K., Kobatake S. // Chem. Rev. 2014. Vol. 114. N 24. P. 12174. doi 10.1021/cr500249p
18. Львов А.Г., Ширинян В.З. // ХГС. 2016. Т. 52. № 9. С. 658; Lvov A.G., Shirinyan V.Z. // Chem. Heterocycl. Compd. 2016. Vol. 52. N 9. P. 658. doi 10.1007/s10593-016-1946-z
19. Harvey E.C., Feringa B.L., Vos J.G., Browne W.R., Pryce M.T. // Coord. Chem. Rev. 2015. Vol. 282–283. P. 77. doi 10.1016/j.ccr.2014.06.008
20. Zou Q., Jin J., Xu B., Ding Li., Tian H. // Tetrahedron. 2011. Vol. 67. P. 915. doi 10.1016/j.tet.2010.12.019
21. Shepelenko E.N., Karamov O.G., Podshibyakin V.A., Revinskii Yu.V., Tikhomirova K.S., Dubonosov A.D., Bren V.A., Minkin V.I. // Arkivoc. 2017. N 5. P. 196. doi 10.24820/ark.5550190.p010.262
22. Dubonosov A.D., Bren V.A., Minkin V.I., Shepelenko E.N., Tikhomirova K.S., Starikov A.G., Revinskii Yu.V. // Tetrahedron. 2015. Vol. 71. N. 46. P. 8817. doi 10.1016/j.tet.2015.09.030
23. Макарова Н.И., Левченко П.В., Ткачев В.В., Шепеленко Е.Н., Метелица А.В., Рыбалкин В.П., Попова Л.Л., Брень В.А., Алдошин С.М., Минкин В.И. // Изв. АН. Сер. хим. 2011. № 6. С. 1065; Makarova N.I., Levchenko P.V., Tkachev V.V., Shepelenko E.N., Metelitsa A.V., Rybalkin V.P., Popova L.L., Bren V.A., Aldoshin S.M., Minkin V.I. // Russ. Chem. Bull. 2011. Vol. 60. N 6. P. 1090. doi 10.1007/s11172-011-0172-1
24. Макарова Н.И., Левченко П.В., Шепеленко Е.Н., Метелица А.В., Козырев В.С., Рыбалкин В.П., Брень В.А., Минкин В.И. // Изв. АН. Сер. хим. 2011. № 9. С. 1866; Makarova N.I., Levchenko P.V., Shepelenko E.N., Metelitsa A.V., Kozыrev V.S., Rybalkin V.P., Bren V.A., Minkin V.I. // Russ. Chem. Bull. 2011. Vol. 60. N 9. P. 1899. doi 10.1007/s11172-011-0286-5
25. Тихомирова К.С., Подшибякин В.А., Шепеленко Е.Н., Ревинский Ю.В., Дубоносов А.Д., Брень В.А. // ХГС. 2018. Т. 54. № 1. С. 32; Tikhomirova K.S., Podshibyakin V.A., Shepelenko E.N., Revinskii Yu.V., Dubonosov A.D., Bren V.A. // Chem. Heterocycl. Compd. 2018. Vol. 54. N 1. P. 32. doi 10.1007/s10593-018-2226-x
26. Liu Z., He W., Guo Z. // Chem. Soc. Rev. 2013. Vol. 42. N 4. P. 1568. doi 10.1039/C2CS35363F
27. Kaur N., Kumar S. // Tetrahedron. 2011. Vol. 67. N 48. P. 9233. doi 10.1016/j.tet.2011.09.003
28. Mukherjee S., Pal P., Bar M., Baitalik S. // J. Chem. Sci. 2018. Vol. 130. P. 84. doi 10.1007/s12039-018-1484-6
29. Liang Z., Wang C., Yang J., Gao H., Tian Y., Tao X., Jiang M. // New J. Chem. 2007. Vol. 31. P. 906. doi 10.1039/B701201M

Synthesis, Photo-, and Ionochromic Properties of Indolyl(thienyl)maleimides with a Terpyridine Receptor

E. N. Shepelenko^a, V. A. Podshibyakin^b, K. S. Tikhomirova^b,
A. D. Dubonosov^{a*}, V. A. Bren^b, and V. I. Minkin^{a,b}

^a Federal Research Centre the Southern Scientific Centre of the Russian Academy of Sciences,
pr. Stachki 194/2, Rostov-on-Don, 344090 Russia

*e-mail: aled@ipoc.sfedu.ru

Institute of Physical and Organic Chemistry, Southern Federal University, Rostov-on-Don, Russia

Received September 27, 2018; revised September 27, 2018; accepted October 3, 2018

Indolyl(thienyl)maleimides with the terpyridine receptor were synthesized. Irradiation of their solutions in toluene with light at $\lambda = 436$ nm leads to the formation of cyclic isomers. The reverse ring opening reaction occurs during photolysis with visible light ($\lambda > 500$ nm). 1-{4-([2,2':6',2''-Terpyridin]-4'-yl)phenyl} derivatives in acetonitrile solutions have the properties of chromogenic naked-eye sensors for Fe^{2+} cations.

Keywords: indole, thiophene, maleimides, terpyridine, photochromic properties, ionochromic properties