

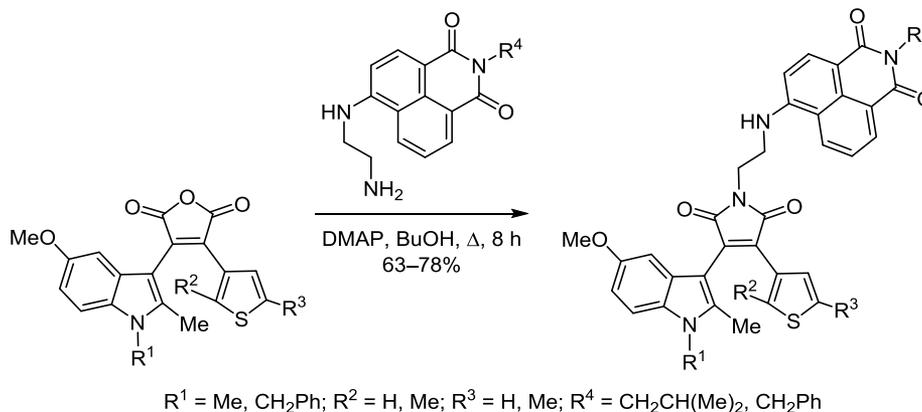
## Фото- и ионохромные индолил(тиенил)малеимиды с нафталимидными мостиковыми заместителями

Карина С. Тихомирова<sup>1\*</sup>, Виталий А. Подшибякин<sup>1</sup>, Евгений Н. Шепеленко<sup>2</sup>,  
Юрий В. Ревинский<sup>2</sup>, Александр Д. Дубоносов<sup>2</sup>, Владимир А. Брень<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Научно-исследовательский институт физической и органической химии  
Южного федерального университета,  
пр. Стачки, 194/2, Ростов-на-Дону 344090, Россия; e-mail: tikhomirova\_ks@mail.ru

<sup>2</sup> Южный научный центр РАН,  
пр. Чехова, 41, Ростов-на-Дону 344006, Россия; e-mail: aled@ipoc.sfedu.ru

Поступило 7.11.2017  
Принято 10.12.2017



Синтезированы новые индолил(тиенил)малеимиды с нафталимидными мостиковыми заместителями, обладающие малоинтенсивной флуоресценцией вследствие ПЕТ-эффекта. Облучение светом с длиной волны 436 нм приводит к образованию их циклических изомеров. Полученные соединения обладают свойствами хромогенных и флуорогенных хемосенсоров анионов F<sup>-</sup>.

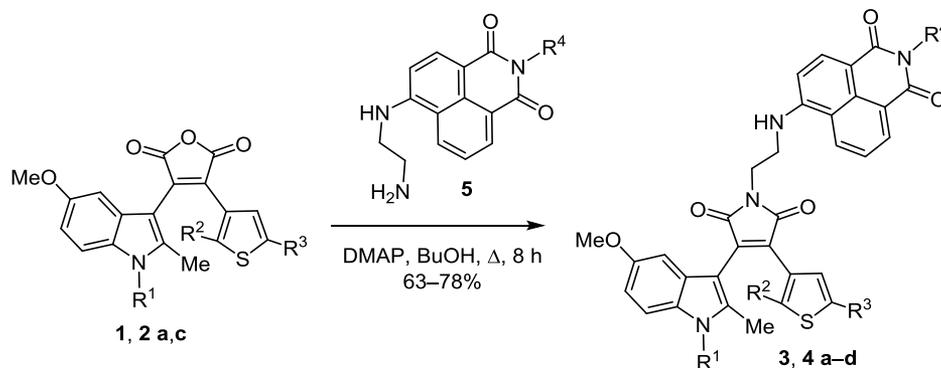
**Ключевые слова:** индол, малеимиды, нафталимиды, тиофен, ионохромизм, флуоресценция, фотохромизм.

Фотохромные органические молекулярные переключатели представляют собой молекулы, способные к обратимому переходу между двумя устойчивыми изомерными конфигурациями при облучении светом определенной длины волны.<sup>1</sup> Такие соединения широко используются при создании материалов для молекулярной электроники, оптической записи информации, фотооптической коммутации, органических дисплеев, фотофармакологии, биовизуализации, хемо- и биосенсорике.<sup>2</sup> Значительный интерес в этом плане представляют спироциклические соединения, фульгиды и фульгимиды, дигетарилэтены, фото- и ионохромные гетероциклические кетонамины.<sup>3</sup> Химическая модификация фотохромных соединений путем введения в их состав ионофорных групп открывает новые возможности получения фотоуправляемых ионохромных систем (хемосенсоров), у которых присоединение

и высвобождение ионов управляется при помощи облучения светом.<sup>4</sup> Полифункциональные фото- и ионохромные хемосенсоры применяются в биологии, медицинской диагностике, оценке состояния окружающей среды, а наличие флуоресцентных свойств придает им высокую чувствительность и универсальность.<sup>5</sup>

В предыдущих работах мы описали синтез и исследование ряда фотохромных гетероциклических малеимидов, в том числе способных к детектированию катионов и анионов.<sup>6</sup> С целью дальнейшего изучения влияния природы заместителей в имидном мостиковом фрагменте дигетарилэтенов на их фото(ио)хромные и спектрально-люминесцентные свойства были синтезированы новые малеимиды, содержащие нафталимидные заместители при атоме азота пиррольного цикла. Выбор нафталимидной группы обусловлен ее разнообразным применением при создании хемосенсоров

## Схема 1



- 1, 3 a R<sup>1</sup> = Me, R<sup>2</sup> = R<sup>3</sup> = H, R<sup>4</sup> = CH<sub>2</sub>CHMe<sub>2</sub>; b R<sup>1</sup> = Me, R<sup>2</sup> = R<sup>3</sup> = H, R<sup>4</sup> = CH<sub>2</sub>Ph;  
 c R<sup>1</sup> = R<sup>2</sup> = R<sup>3</sup> = Me, R<sup>4</sup> = CH<sub>2</sub>CHMe<sub>2</sub>; d R<sup>1</sup> = R<sup>2</sup> = R<sup>3</sup> = Me, R<sup>4</sup> = CH<sub>2</sub>Ph;  
 2, 4 a R<sup>1</sup> = CH<sub>2</sub>Ph, R<sup>2</sup> = R<sup>3</sup> = H, R<sup>4</sup> = CH<sub>2</sub>CHMe<sub>2</sub>; b R<sup>1</sup> = CH<sub>2</sub>Ph, R<sup>2</sup> = R<sup>3</sup> = H, R<sup>4</sup> = CH<sub>2</sub>Ph;  
 c R<sup>1</sup> = CH<sub>2</sub>Ph, R<sup>2</sup> = R<sup>3</sup> = Me, R<sup>4</sup> = CH<sub>2</sub>CHMe<sub>2</sub>; d R<sup>1</sup> = CH<sub>2</sub>Ph, R<sup>2</sup> = R<sup>3</sup> = Me, R<sup>4</sup> = CH<sub>2</sub>Ph

PET (Photoinduced Electron Transfer – фотоиндуцированный перенос электрона), ICT (Intramolecular Charge Transfer – внутримолекулярный перенос заряда) и FRET (Forster Resonance Energy Transfer – безызлучательный резонансный перенос энергии).<sup>7</sup>

Фуран-2,5-дионы **1**, **2 a,c** были получены по ранее разработанным нами методикам.<sup>8</sup> Их конденсация с *N*-бензил- или *N*-изобутилпроизводными нафталимидами привела к малеидам **3**, **4 a–d** (схема 1).

В ИК спектрах малеимидов **3**, **4 a–d** проявляются полосы валентных колебаний связей С=С при 1655–1658 см<sup>-1</sup>, карбонильных групп – при 1695–1698 и 1755–1760 см<sup>-1</sup> и групп NH – при 3380–3388 см<sup>-1</sup>. В спектрах ЯМР <sup>1</sup>H соединений **3a–d** в области сильного поля регистрируются трехпротонные синглетные сигналы протонов 2-метильной, 5-метоксильной и *N*-метильной групп. Сигналы ароматических протонов индольного и тиофенового циклов, бензольного цикла бензильной группы, а также бензоизохинолиновых групп в спектрах ЯМР <sup>1</sup>H соединений **3**, **4 a–d** регистрируются при 6.30–8.60 м. д.

В электронных спектрах поглощения малеимидов **3**, **4 a–d** в неполярных растворителях (гексане, толуоле) наблюдаются полосы поглощения в области 411–418 нм с хорошо выраженным плечом (471–496 нм, табл. 1). В полярных растворителях (MeCN, ДМСО) полосы сливаются в один широкий максимум поглощения в области 420–440 нм без отчетливого длинноволнового плеча. *N*-Бензилиндольные производные **4a–d** поглощают в несколько более длинноволновой области по сравнению с *N*-метилиндольными соединениями **3a–d**. Спектральные данные свидетельствуют о нахождении полученных соединений в виде открытой формы **O**.<sup>6b,c</sup> Малеймиды **3**, **4 a–d** обладают в растворах малоинтенсивной флуоресценцией в спектральном диапазоне 512–520 нм (φ 0.008–0.012) вследствие чрезвычайно эффективного PET-процесса (схема 2, табл. 1).<sup>7a</sup> Действительно, близкое по структуре PET-соединение **6** (схема 2) демонстрирует по крайней мере на порядок более интенсивную эмиссию с максимумом 525 нм.<sup>9</sup> Спектры возбуждения флуоресценции дигетарилэтен

**3**, **4 a–d** хорошо совпадают с их спектрами поглощения, свидетельствуя о принадлежности эмиссии исходной нециклической форме.

Малеимиды **3** и **4 a,b** с незамещенным тиофеновым циклом не проявляют фотохромных свойств. При облучении растворов соединений **3** и **4 c,d** с 2,5-диметилтиофеновой группой светом 436 нм наблюдается появление новых длинноволновых полос поглощения в области 580–597 нм. Наблюдаемые спектральные изменения свидетельствуют об образовании циклических изомеров **C** (схема 2, табл. 1, рис. 1).<sup>6b,c</sup> Однако полной фотоконверсии исходной формы **O** в циклическую форму **C** не происходит. При продолжительном облучении устанавливается фотостационарное состояние с чрезвычайно малым содержанием циклической формы (не более 5–10%), что, по-видимому, связано с конку-

**Таблица 1.** Спектрально-абсорбционные и флуоресцентные характеристики изомерных форм малеимидов **3**, **4 a–d** в смеси гексан–толуол, 9:1 (с 5 × 10<sup>-5</sup> моль/л)

Соединение	Открытая форма <b>O</b>		Циклическая форма <b>C</b>	
	Поглощение λ <sub>макс</sub> , нм (ε, л·моль <sup>-1</sup> ·см <sup>-1</sup> )	Флуоресценция λ <sub>макс</sub> , нм I <sub>п</sub> , отн. ед.	Поглощение λ <sub>макс</sub> , нм	
<b>3a</b>	411 (14200), 471 пл (6450)	519 510	–	
<b>3b</b>	412 (15130), 474 пл (6920)	517 480	–	
<b>3c</b>	415 (18910), 477 пл (6850)	518 470	580	
<b>3d</b>	416 (18670), 480 пл (7140)	520 410	585	
<b>4a</b>	415 (18780), 486 пл (8060)	514 270	–	
<b>4b</b>	416 (21670), 488 пл (8910)	515 460	–	
<b>4c</b>	411 (22990), 490 пл (8680)	512 390	592	
<b>4d</b>	418 (19500), 496 пл (8290)	514 500	597	



характерно увеличение относительной интенсивности флуоресценции, связанное с ингибированием РЕТ-процесса (табл. 2), тогда как анионная форма, напротив, не обладает эмиссией ( $\lambda_{\text{возб}}$  510 нм). Следует отметить, что, несмотря на значительное количество работ по использованию нафталимидных производных для детектирования фторид-анионов,<sup>5b</sup> большинство известных хемосенсоров демонстрируют лишь тушение флуоресценции – CHEQ-эффekt (Chelation-Enhanced Fluorescence Quenching).

Таким образом, синтезированные индолил(тиенил)-малеимиды с нафталимидными мостиковыми заместителями проявляют фотохромные свойства и РЕТ-эффект. 2-Бензил-6-(2-[3-(1-бензил-2-метил-5-метокси-1*H*-индол-3-ил)-2,5-диоксо-4-(тиофен-3-ил)-2,5-дигидро-1*H*-пиррол-1-ил]этил)амино)-1*H*-бензо[*de*]изохинолин-1,3(2*H*)-дион и 2-бензил-6-(2-[3-(1-бензил-2-метил-5-метокси-1*H*-индол-3-ил)-4-(2,5-диметилтиофен-3-ил)-2,5-диоксо-2,5-дигидро-1*H*-пиррол-1-ил]этил)амино)-1*H*-бензо[*de*]изохинолин-1,3(2*H*)-дион обладают свойствами хромогенных naked-eye и флуорогенных хемосенсоров фторид-анионов.

### Экспериментальная часть

ИК спектры записаны на приборе Varian Excalibur 3100 FT-IR методом нарушенного полного внутреннего отражения с использованием кристалла ZnSe. Спектры ЯМР <sup>1</sup>H и <sup>13</sup>C зарегистрированы на спектрометре Bruker DPX-250 (250 и 63 МГц соответственно) в CDCl<sub>3</sub>. В качестве внутреннего стандарта использованы остаточные сигналы дейтерорастворителя (7.26 м. д. для ядер <sup>1</sup>H и 77.2 м. д. для ядер <sup>13</sup>C). Масс-спектры записаны на газовом хромато-масс-спектрометре Shimadzu GCMS-QP2010SE с прямым вводом образца в ионный источник, ионизация электронным ударом (70 эВ). Температуры плавления определены в стеклянных капиллярах на приборе ПТП(М). Элементный анализ выполнен классическим методом.<sup>11</sup> Электронные спектры поглощения записаны на спектрофотометре Varian Cary 100, спектры флуоресценции – на спектрофлуориметре Varian Cary Eclipse. Для приготовления растворов использованы гексан, толуол, ацетонитрил спектроскопической чистоты и тетрабутиламмониевые соли (Aldrich). Облучение растворов – при помощи ртутной лампы ДРШ-250 с набором интерференционных светофильтров для выделения линий ртутного спектра в кварцевой кювете (*l* 1 см).

Фуран-2,5-дионы **1**, **2 а,с** получены по ранее разработанному нами методикам.<sup>8</sup>

**Синтез малеимидов 3 и 4 а–д** (общая методика). К раствору 0.4 ммоль 3-(1,2-диметил-5-метокси-1*H*-индол-3-ил)-4-(тиофен-3-ил)фуран-2,5-диона (**1а**), 4-(1,2-диметил-5-метокси-1*H*-индол-3-ил)-3-(2,5-диметилтиофен-3-ил)-4-фуран-2,5-диона (**1с**), 3-(1-бензил-2-метил-5-метокси-1*H*-индол-3-ил)-4-(тиофен-3-ил)фуран-2,5-диона (**2а**) или 3-(1-бензил-2-метил-5-метокси-1*H*-индол-3-ил)-4-(2,5-диметилтиофен-3-ил)фуран-2,5-диона (**2с**) в 8 мл BuOH добавляют 0.44 ммоль соответствующего 6-[(2-аминоэтил)амино]-1*H*-бензо[*de*]изо-

хинолин-1,3(2*H*)-диона **5** и 1 мг DMAP. Реакционную смесь кипятят в течение 8 ч, охлаждают, растворитель отгоняют при пониженном давлении, очищают колоночной хроматографией на силикагеле (элюент CHCl<sub>3</sub>). Кристаллизуют из BuOH.

**6-({2-[3-(1,2-Диметил-5-метокси-1*H*-индол-3-ил)-2,5-диоксо-4-(тиофен-3-ил)-2,5-дигидро-1*H*-пиррол-1-ил]этил)амино)-2-изобутил-1*H*-бензо[*de*]изохинолин-1,3(2*H*)-дион (**3а**)**. Выход 17 мг (68%), оранжевый порошок, т. пл. 150–151 °С. ИК спектр,  $\nu$ , см<sup>-1</sup>: 1658 (C=C), 1695 (C=O), 1755 (C=O), 3380 (NH). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H,  $\delta$ , м. д. (*J*, Гц): 0.92–0.96 (6H, м, CH<sub>3</sub>); 1.18–1.23 (1H, м, CH); 2.31 (3H, с, CH<sub>3</sub>); 3.45 (3H, с, CH<sub>3</sub>); 3.70 (3H, с, OCH<sub>3</sub>); 3.62–3.66 (2H, м, CH<sub>2</sub>); 3.99 (2H, д, *J* = 7.5, CH<sub>2</sub>); 4.18–4.20 (2H, м, CH<sub>2</sub>); 6.29–6.33 (2H, м, H Ar); 6.43–6.46 (1H, м, H Ar); 6.64–6.68 (1H, м, H Ar); 6.76–6.81 (1H, м, H Ar); 7.14–7.15 (2H, м, H Ar); 7.61–7.67 (1H, м, H Ar); 8.01–8.02 (1H, м, H Ar); 8.24 (1H, д, *J* = 7.5, H Ar); 8.45 (1H, д, *J* = 7.5, H Ar); 8.56 (1H, д, *J* = 7.5, H Ar). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C,  $\delta$ , м. д.: 11.1; 18.4 (2C); 25.5; 28.3; 35.3; 42.4; 45.0; 53.6; 100.0; 100.5; 101.9; 108.1; 108.7; 110; 118.4; 121.0; 123.1; 123.3; 123.9; 124.6; 125.9; 126.7; 127.3; 127.8; 128.6; 128.8; 129.3; 130.6; 132.6; 137.5; 147.4; 152.7; 162.5; 163.1; 170.3; 170.5 Масс-спектр, *m/z*: 646 [M]<sup>+</sup> (100). Найдено, %: C 68.64; H 5.27; N 8.65. C<sub>37</sub>H<sub>34</sub>N<sub>4</sub>O<sub>5</sub>S. Вычислено, %: C 68.71; H 5.30; N 8.66.

**2-Бензил-6-({2-[3-(1,2-диметил-5-метокси-1*H*-индол-3-ил)-2,5-диоксо-4-(тиофен-3-ил)-2,5-дигидро-1*H*-пиррол-1-ил]этил)амино)-1*H*-бензо[*de*]изохинолин-1,3(2*H*)-дион (**3б**)**. Выход 21 мг (78%), красный порошок, т. пл. 181–182 °С. ИК спектр,  $\nu$ , см<sup>-1</sup>: 1655 (C=C), 1698 (C=O), 1756 (C=O), 3382 (NH). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H,  $\delta$ , м. д. (*J*, Гц): 2.37 (3H, с, CH<sub>3</sub>); 3.51 (3H, с, CH<sub>3</sub>); 3.67–3.69 (2H, м, CH<sub>2</sub>); 3.77 (3H, с, OCH<sub>3</sub>); 4.23–4.24 (2H, м, CH<sub>2</sub>); 5.40 (2H, с, CH<sub>2</sub>); 6.38–6.41 (1H, м, H Ar); 6.55–6.59 (1H, м, H Ar); 6.69–6.87 (2H, м, H Ar); 7.21–7.33 (6H, м, H Ar); 7.57–7.70 (3H, м, H Ar); 8.08 (1H, с, H Ar); 8.31 (1H, д, *J* = 7.5, H Ar); 8.52 (1H, д, *J* = 7.5, H Ar); 8.63 (1H, д, *J* = 7.5, H Ar). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C,  $\delta$ , м. д.: 17.5; 35.1; 41.6; 44.1; 45.4; 47.7; 60.2; 106.5; 107.2; 108.9; 113.0; 115.6; 115.9; 125.6; 127.0; 129.6; 130.9; 131.1; 132.1; 132.5; 132.7 (2C); 133.5 (2C); 133.6; 133.8 (2C); 134.7; 135.8; 136.1; 137.3; 139.5; 143.2; 144.7; 155.9; 159.0; 168.1; 169.0; 176.2; 175.8. Масс-спектр, *m/z*: 680 [M]<sup>+</sup> (100). Найдено, %: C 70.60; H 4.72; N 8.20. C<sub>40</sub>H<sub>32</sub>N<sub>4</sub>O<sub>5</sub>S. Вычислено, %: C 70.57; H 4.74; N 8.23.

**6-({2-[4-(1,2-Диметил-5-метокси-1*H*-индол-3-ил)-3-(2,5-диметилтиофен-3-ил)-2,5-диоксо-2,5-дигидро-1*H*-пиррол-1-ил]этил)амино)-2-изобутил-1*H*-бензо[*de*]изохинолин-1,3(2*H*)-дион (**3с**)**. Выход 17 мг (65%), красный порошок, т. пл. 145–147 °С. ИК спектр,  $\nu$ , см<sup>-1</sup>: 1657 (C=C), 1696 (C=O), 1754 (C=O), 3381 (NH). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H,  $\delta$ , м. д. (*J*, Гц): 0.93–0.96 (6H, м, CH<sub>3</sub>); 1.23 (1H, уш. с, CH); 1.56 (3H, с, CH<sub>3</sub>); 1.62 (3H, с, CH<sub>3</sub>); 2.27 (3H, с, CH<sub>3</sub>); 2.38 (3H, с, CH<sub>3</sub>); 3.49 (3H, с, OCH<sub>3</sub>); 3.61–3.65 (2H, м, CH<sub>2</sub>); 3.98–4.01 (2H, м, CH<sub>2</sub>); 4.16–4.20 (2H, м, CH<sub>2</sub>); 6.29 (1H, с, H-4 тиофен); 6.48 (1H, уш. с, H Ar); 6.64–6.68 (1H, м, H Ar); 6.76–6.78 (1H, м,

H Ar); 7.09–7.13 (2H, м, H Ar); 7.61–7.67 (1H, м, H Ar); 8.27 (1H, д,  $J = 7.5$ , H Ar); 8.43 (1H, д,  $J = 7.5$ , H Ar); 8.56 (1H, д,  $J = 7.5$ , H Ar). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$ ,  $\delta$ , м. д.: 12.8; 15.0; 15.2; 20.4 (2C); 27.4; 29.7; 30.2; 37.4; 44.3; 46.9; 55.3; 101.5; 103.0; 103.8; 109.8; 110.6; 112.2; 120.3; 123.0; 125.0; 126.0; 126.3; 126.6; 127.2; 129.7; 131.2; 132.1; 133.6; 134.5; 136.8; 139.4; 139.6; 149.4; 154.6; 164.4; 165.0; 172.1; 172.4. Масс-спектр,  $m/z$ : 674  $[\text{M}]^+$  (100). Найдено, %: C 69.36; H 5.69; N 8.25.  $\text{C}_{30}\text{H}_{38}\text{N}_4\text{O}_5\text{S}$ . Вычислено, %: C 69.42; H 5.68; N 8.30.

**2-Бензил-6-({2-[4-(1,2-диметил-5-метокси-1H-индол-3-ил)-3-(2,5-диметилтиофен-3-ил)-2,5-диоксо-2,5-дигидро-1H-пиррол-1-ил]этил}амино)-1H-бензо[de]изохинолин-1,3(2H)-дион (3d).** Выход 20 мг (71%), оранжевый порошок, т. пл. 150–153 °С. ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 1656 (C=C), 1691 (C=O), 1755 (C=O), 3380 (NH). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 1.63 (3H, с,  $\text{CH}_3$ ); 2.26 (3H, с,  $\text{CH}_3$ ); 2.37 (3H, с,  $\text{CH}_3$ ); 3.49 (3H, с,  $\text{CH}_3$ ); 3.61–3.63 (2H, м,  $\text{CH}_2$ ); 3.66 (3H, с,  $\text{OCH}_3$ ); 4.15–4.19 (2H, м,  $\text{CH}_2$ ); 5.34 (2H, с,  $\text{CH}_2$ ); 6.29 (1H, с, H-4 тиофен); 6.50–6.76 (4H, м, H Ar); 7.09–7.13 (2H, м, H Ar); 7.26–7.29 (2H, м, H Ar); 7.50–7.65 (3H, м, H Ar); 8.24 (1H, д,  $J = 7.5$ , H Ar); 8.45 (1H, д,  $J = 7.5$ , H Ar); 8.57 (1H, д,  $J = 7.5$ , H Ar). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$ ,  $\delta$ , м. д.: 12.8; 15.0; 15.2; 29.7; 30.2; 37.4; 43.3; 44.3; 55.3; 101.6; 103.0; 103.8; 109.9; 110.3; 112.2; 120.2; 122.8; 124.9; 125.9; 126.3; 126.8; 127.2; 128.4; 128.4; 128.9 (2C); 129.7; 129.8; 131.3; 132.1; 133.7; 134.6; 136.8; 137.9; 139.4; 139.7; 149.5; 154.6; 164.0; 164.7; 172.1; 172.4. Масс-спектр,  $m/z$ : 708  $[\text{M}]^+$  (100). Найдено, %: C 71.22; H 5.13; N 7.94.  $\text{C}_{42}\text{H}_{36}\text{N}_4\text{O}_5\text{S}$ . Вычислено, %: C 71.17; H 5.12; N 7.90.

**6-({2-[3-(1-Бензил-2-метил-5-метокси-1H-индол-3-ил)-2,5-диоксо-4-(тиофен-3-ил)-2,5-дигидро-1H-пиррол-1-ил]этил}амино)-2-изобутил-1H-бензо[de]изохинолин-1,3(2H)-дион (4a).** Выход 18 мг (63%), красный порошок, т. пл. 139–140 °С. ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 1658 (C=C), 1692 (C=O), 1758 (C=O), 3384 (NH). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 0.93–0.96 (6H, м,  $\text{CH}_3$ ); 1.18–1.24 (1H, м, CH); 2.21 (3H, с,  $\text{CH}_3$ ); 3.48 (3H, с,  $\text{OCH}_3$ ); 3.58–3.64 (2H, м,  $\text{CH}_2$ ); 4.00 (2H, д,  $J = 7.5$ ,  $\text{CH}_2$ ); 4.15–4.20 (2H, м,  $\text{CH}_2$ ); 5.31–5.33 (2H, м,  $\text{CH}_2$ ); 6.45–6.46 (2H, м, H Ar); 6.61–6.65 (1H, м, H Ar); 6.73–6.77 (1H, м, H Ar); 6.98–7.02 (2H, м, H Ar); 7.11–7.17 (3H, м, H Ar); 7.24–7.26 (1H, м, H Ar); 7.29–7.33 (1H, м, H Ar); 7.54–7.60 (2H, м, H Ar); 8.05–8.07 (1H, м, H Ar); 8.21 (1H, д,  $J = 7.5$ , H Ar); 8.40 (1H, д,  $J = 7.5$ , H Ar); 8.53 (1H, д,  $J = 7.5$ , H Ar). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$ ,  $\delta$ , м. д.: 12.9; 20.4 (2C); 27.4; 37.3; 44.4; 46.9; 47.1; 55.5; 102.6; 102.7; 103.8; 110.5; 110.7; 112.2; 120.3; 123.0; 125.0; 125.3; 125.9; 126.0; 126.2; 126.5; 127.6; 127.7; 129.0 (2C); 129.3; 129.4; 129.7; 130.4; 130.7; 131.2; 132.3; 134.5; 136.7; 139.2; 149.3; 154.8; 164.4; 165.0; 172.1; 172.3. Масс-спектр,  $m/z$ : 722  $[\text{M}]^+$  (100). Найдено, %: C 71.43; H 5.31; N 7.71.  $\text{C}_{43}\text{H}_{38}\text{N}_4\text{O}_5\text{S}$ . Вычислено, %: C 71.45; H 5.30; N 7.75.

**2-Бензил-6-({2-[3-(1-бензил-2-метил-5-метокси-1H-индол-3-ил)-2,5-диоксо-4-(тиофен-3-ил)-2,5-дигидро-1H-пиррол-1-ил]этил}амино)-1H-бензо[de]изохинолин-1,3(2H)-дион (4b).** Выход 21 мг (70%), красно-оранжевый порошок, т. пл. 163–164 °С. ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ :

1658 (C=C), 1698 (C=O), 1758 (C=O), 3388 (NH). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 2.21 (3H, с,  $\text{CH}_3$ ); 3.48 (3H, с,  $\text{OCH}_3$ ); 3.61–3.65 (2H, м,  $\text{CH}_2$ ); 4.17–4.19 (2H, м,  $\text{CH}_2$ ); 5.32–5.34 (4H, м,  $\text{CH}_2$ ); 6.44 (1H, с, H Ar); 6.48 (1H, уш. с, H Ar); 6.63–6.66 (1H, м, H Ar); 6.73–6.78 (1H, м, H Ar); 6.99–7.01 (2H, м, H Ar); 7.11–7.23 (5H, м, H Ar); 7.26–7.30 (3H, м, H Ar); 7.50–7.53 (2H, м, H Ar); 7.57–7.63 (2H, м, H Ar); 8.05–8.06 (1H, м, H Ar); 8.23 (1H, д,  $J = 7.5$ , H Ar); 8.45 (1H, д,  $J = 7.5$ , H Ar); 8.56 (1H, д,  $J = 7.5$ , H Ar). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$ ,  $\delta$ , м. д.: 12.8; 37.2; 43.3; 44.3; 47.1; 55.6; 102.6; 102.7; 103.8; 110.4; 110.5; 112.2; 120.2; 122.8; 124.9; 125.3; 126.0 (2C); 126.3; 126.6; 127.2; 127.6; 127.7; 128.3 (2C); 128.9 (2C); 129.0 (2C); 129.3; 129.4; 129.7; 130.5; 130.7; 131.2; 132.3; 134.6; 136.7; 137.9; 139.2; 149.4; 154.8; 164.0; 164.6; 172.2; 172.3. Масс-спектр,  $m/z$ : 756  $[\text{M}]^+$  (100). Найдено, %: C 72.96; H 4.77; N 7.41.  $\text{C}_{46}\text{H}_{36}\text{N}_4\text{O}_5\text{S}$ . Вычислено, %: C 73.00; H 4.79; N 7.40.

**6-({2-[3-(1-Бензил-2-метил-5-метокси-1H-индол-3-ил)-4-(2,5-диметилтиофен-3-ил)-2,5-диоксо-2,5-дигидро-1H-пиррол-1-ил]этил}амино)-2-изобутил-1H-бензо[de]изохинолин-1,3(2H)-дион (4c).** Выход 21 мг (71%), красный порошок, т. пл. 130–132 °С. ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 1657 (C=C), 1694 (C=O), 1756 (C=O), 3388 (NH). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 0.93–0.96 (6H, м,  $\text{CH}_3$ ); 1.23 (1H, уш. с, CH); 1.69 (3H, с,  $\text{CH}_3$ ); 2.17 (3H, с,  $\text{CH}_3$ ); 2.38 (3H, с,  $\text{CH}_3$ ); 3.52 (3H, с,  $\text{OCH}_3$ ); 3.63–3.68 (2H, м,  $\text{CH}_2$ ); 3.99 (2H, д,  $J = 7.5$ ,  $\text{CH}_2$ ); 4.16–4.18 (2H, м,  $\text{CH}_2$ ); 5.28–5.31 (2H, м,  $\text{CH}_2$ ); 6.40 (1H, с, H-4 тиофен); 6.45 (1H, уш. с, H Ar); 6.68–6.70 (1H, м, H Ar); 6.77–6.78 (1H, м, H Ar); 6.89–6.94 (3H, м, H Ar); 7.06–7.07 (1H, м, H Ar); 7.20–7.23 (2H, м, H Ar); 7.26–7.27 (1H, м, H Ar); 7.59–7.69 (1H, м, H Ar); 8.25 (1H, д,  $J = 7.5$ , H Ar); 8.44 (1H, д,  $J = 7.5$ , H Ar); 8.55 (1H, д,  $J = 7.5$ , H Ar). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$ ,  $\delta$ , м. д.: 12.7; 15.0; 15.2; 20.4 (2C); 27.4; 29.7; 37.4; 44.4; 46.9; 55.3; 101.7; 103.6; 103.8; 110.4; 110.7; 112.5; 120.3; 123.0; 125.0; 125.9 (2C); 126.1; 126.6; 127.1; 127.6; 127.7; 128.9 (2C); 129.8; 130.4; 131.2; 131.3; 131.9; 133.6; 134.5; 137.0; 139.4; 139.5; 149.4; 154.8; 164.4; 165.0; 172.0; 172.3. Масс-спектр,  $m/z$ : 750  $[\text{M}]^+$  (100). Найдено, %: C 71.92; H 5.65; N 7.43.  $\text{C}_{45}\text{H}_{42}\text{N}_4\text{O}_5\text{S}$ . Вычислено, %: C 71.98; H 5.64; N 7.46.

**2-Бензил-6-({2-[3-(1-бензил-2-метил-5-метокси-1H-индол-3-ил)-4-(2,5-диметилтиофен-3-ил)-2,5-диоксо-2,5-дигидро-1H-пиррол-1-ил]этил}амино)-1H-бензо[de]изохинолин-1,3(2H)-дион (4d).** Выход 20 мг (65%), оранжевый порошок, т. пл. 150–151 °С. ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 1656 (C=C), 1695 (C=O), 1756 (C=O), 3381 (NH). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 1.69 (3H, с,  $\text{CH}_3$ ); 2.17 (3H, с,  $\text{CH}_3$ ); 2.38 (3H, с,  $\text{CH}_3$ ); 3.52 (3H, с,  $\text{OCH}_3$ ); 3.62–3.64 (2H, м,  $\text{CH}_2$ ); 4.18–4.20 (2H, м,  $\text{CH}_2$ ); 5.28–5.31 (2H, м,  $\text{CH}_2$ ); 5.34 (2H, с,  $\text{CH}_2$ ); 6.40 (1H, с, H-4 тиофен); 6.48–6.51 (1H, м, H Ar); 6.63–6.79 (3H, м, H Ar); 6.92–6.95 (2H, м, H Ar); 7.04–7.08 (1H, м, H Ar); 7.18–7.23 (4H, м, H Ar); 7.26–7.29 (2H, м, H Ar); 7.49–7.53 (2H, м, H Ar); 7.58–7.64 (1H, м, H Ar); 8.24 (1H, д,  $J = 7.5$ , H Ar); 8.45 (1H, д,  $J = 7.5$ , H Ar); 8.57 (1H, д,  $J = 7.5$ , H Ar). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$ ,  $\delta$ , м. д.: 12.7; 15.0; 15.2; 29.7; 37.4; 43.3; 44.3; 47.1; 55.4; 101.8; 103.7; 103.8; 110.4; 110.5; 112.5; 120.3;

122.9; 124.9; 125.9 (2C); 126.2 (2C); 126.7; 127.2 (2C); 127.7; 128.3 (2C); 128.9 (4C); 129.7; 130.4; 131.3; 131.9; 133.6; 134.6; 136.6; 137.0; 137.9; 139.4; 149.5; 154.8; 164.0; 164.7; 172.0; 172.3. Масс-спектр,  $m/z$ : 784  $[M]^+$  (100). Найдено, %: С 73.47; Н 5.13; N 7.12.  $C_{48}H_{40}N_4O_5S$ . Вычислено, %: С 73.45; Н 5.14; N 7.14.

Работа выполнена при финансовой поддержке Совета по грантам Президента РФ (грант МК-6738.2016.3).

Е. Н. Шепеленко и А. Д. Дубоносов выполняли работу в рамках реализации государственного задания 007-01114-16 ПР 0256-2014-0009.

### Список литературы

- (a) *Molecular Switches*; Feringa, B. L.; Browne, W. R., Eds.; Wiley: Weinheim, 2011, 2nd ed. (b) Minkin V. I. *Russ. Chem. Bull., Int. Ed.* **2008**, 57, 687. [*Изв. АН, Сер. хим.* **2008**, 673.] (c) *Organic Photochromic and Thermochromic Compounds*; Crano, J. C.; Guglielmetti, R. J., Eds.; Plenum Press: New York, 1999.
- (a) Andreasson, J.; Pischel, U. *Chem. Soc. Rev.* **2015**, 44, 1053. (b) Velema, W. A.; Szymanski, W.; Feringa, B. L. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, 136, 2178. (c) Zhang, J.; Zou, Q.; Tian, H. *Adv. Mater.* **2013**, 25, 378. (d) Natali, M.; Giordani, S. *Chem. Soc. Rev.* **2012**, 41, 4010. (e) Wang, G.; Zhang, J. *J. Photochem. Photobiol., C* **2012**, 13, 299.
- (a) Klajn, R. *Chem. Soc. Rev.* **2014**, 43, 148. (b) Metelitsa, A. V.; Nikolaeva, O. G.; Cheprasov, A. S.; Karlutova, O. Yu.; Burtseva, A. A.; Dubonosov, A. D.; Bren, V. A.; Minkin, V. I. *J. Photochem. Photobiol., A* **2016**, 321, 12. (c) Nikolaeva, O. G.; Gaeva, E. B.; Shepelenko, E. N.; Tsukanov, A. V.; Metelitsa, A. V.; Lukyanov, B. S.; Dubonosov, A. D.; Bren, V. A.; Minkin, V. I. *Russ. J. Org. Chem.* **2009**, 45, 1091. [*Журн. орган. химии* **2009**, 1102.] (d) Yokoyama, Y. *Chem. Rev.* **2000**, 100, 1717. (e) Rueck-Braun, K.; Mayer, K.; Hebert, A.; Michalik, F. In *CRC Handbook of Organic Photochemistry and Photobiology*; Griesbeck, A.; Oelgemöller, M.; Ghetti, F., Eds.; CRC Press: Boca Raton, London, New York, 2012, p. 607. (f) Zmeeva, S. Yu.; Rybalkin, V. P.; Popova, L. L.; Tkachev, V. V.; Revinskii, Yu. V.; Tikhomirova, K. S.; Starikov, A. G.; Dubonosov, A. D.; Bren, V. A.; Aldoshin, S. M.; Minkin, V. I. *Tetrahedron* **2016**, 72, 5776. (g) Irie, M.; Fukaminato, T.; Matsuda, K.; Kobatake, S. *Chem. Rev.* **2014**, 114, 12174. (h) Lvov, A. G.; Shirinyan, V. Z. *Chem. Heterocycl. Compd.* **2016**, 52, 658. [*Химия гетероцикл. соединений* **2016**, 52, 658.] (i) Shepelenko, E. N.; Revinskii, Y. V.; Tikhomirova, K. S.; Karamov, O. G.; Dubonosov, A. D.; Bren, V. A.; Minkin, V. I. *Mendeleev Comm.* **2016**, 26, 193. (j) Dubonosov, A. D.; Minkin, V. I.; Bren, V. A.; Popova, L. L.; Rybalkin, V. P.; Shepelenko, E. N.; Tkalina, N. N.; Tsukanov, A. V. *ARKIVOC* **2003**, (xiii), 12. (k) Минкин, В. И.; Грибанова, Т. Н.; Дубоносов, А. Д.; Брень, В. А.; Миняев, Р. М.; Шепеленко, Е. Н.; Цуканов, А. В. *Рос. хим. журн.* **2004**, 48(1), 30.
- (a) Harvey, E. C.; Feringa, B. L.; Vos, J. G.; Browne, W. R.; Pryce, M. T. *Coord. Chem. Rev.* **2015**, 282, 77. (b) Zou, Q.; Jin, J.; Xu, B.; Ding, L.; Tian, H. *Tetrahedron* **2011**, 67, 915. (c) Nikolaeva, O. G.; Tsukanov, A. V.; Shepelenko, E. N.; Lukyanov, B. S.; Metelitsa, A. V.; Kostyrina, O. Y.; Dubonosov, A. D.; Bren, V. A.; Minkin, V. I. *Int. J. Photoenergy* **2009**. DOI: 10.1155/2009/238615.
- (a) *Chemosensors: Principles, Strategies, and Applications*; Wang, B.; Anslyn, E. V., Eds.; Wiley: Hoboken, 2011. (b) Zhou, Y.; Zhang, J. F.; Yoon, J. *Chem. Rev.* **2014**, 114, 5511. (c) Kaur, N.; Kaur, G.; Fegade, U. A.; Singh, A.; Sahoo, S. K.; Kuwar, A. S.; Singh, N. *TrAC, Trends Anal. Chem.* **2017**, 95, 86.
- (a) Dubonosov, A. D.; Bren, V. A.; Minkin, V. I.; Shepelenko, E. N.; Tikhomirova, K. S.; Starikov, A. G.; Revinskii, Yu. V. *Tetrahedron* **2015**, 71, 8817. (b) Shepelenko, E. N.; Makarova, N. I.; Podshibyakin, V. A.; Tikhomirova, K. S.; Dubonosov, A. D.; Metelitsa, A. V.; Bren, V. A.; Minkin, V. I. *Russ. J. Org. Chem.* **2017**, 53, 366. [*Журн. орган. химии* **2017**, 53, 368.] (c) 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**, (v), 196.
- (a) Panchenko, P. A.; Fedorova, O. A.; Fedorov, Yu. V. *Russ. Chem. Rev.* **2014**, 83, 155. [*Успехи химии* **2014**, 83, 155.] (b) Xu, Y.; Mao, S.; Peng, H.; Wang, F.; Zhang, H.; Aderinto, S. O.; Wu, H. *J. Lumin.* **2017**, 192, 56. (c) Zhang, H.; Liu, T.; Yin, C.; Wen, Y.; Chao, J.; Zhang, Y.; Huo, F. *Spectrochim. Acta, Part A* **2017**, 174, 230.
- (a) 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., Int. Ed.* **2011**, 60, 1090. [*Изв. АН, Сер. хим.* **2011**, 1065.] (b) Makarova, N. I.; Levchenko, P. V.; Shepelenko, E. N.; Metelitsa, A. V.; Kozyrev, V. S.; Rybalkin, V. P.; Bren, V. A.; Minkin, V. I. *Russ. Chem. Bull., Int. Ed.* **2011**, 60, 1899. [*Изв. АН, Сер. хим.* **2011**, 1866.]
- (a) de Silva, A. P.; Gunaratne, H. Q. N.; Gunnlaugsson, T. *Tetrahedron Lett.* **1998**, 39, 5077. (b) Duke, R. M.; Veale, E. B.; Pfeffer, F. M.; Kruger, P. E.; Gunnlaugsson, T. *Chem. Soc. Rev.* **2010**, 39, 3936.
- (a) de Silva, A. P.; Gunaratne, H. Q. N.; Habib-Jiwan, J.-L.; McCoy, C. P.; Rice, T. E.; Soumillion, J.-P. *Angew. Chem., Int. Ed.* **1995**, 34, 1728. (b) de Silva, A. P.; Rice, T. E. *Chem. Commun.* **1999**, 163.
- Гельман, Н. Э.; Терентьева, Е. А.; Шанина, Т. М. *Методы количественного органического элементного микроанализа*; Гельман, Н. Э., Ред.; Химия: Москва, 1987.