

К. Н. Халанский, Ю. С. Алексеенко^а, Б. С. Лукьянов*,
Г. С. Бородкин, С. О. Безуглый^а

ФОТО- И ТЕРМОХРОМНЫЕ СПИРАНЫ

36*. СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ И ФОТОХРОМНЫЕ СВОЙСТВА ДИИОДИДА 7',7''-{1,4-ФЕНИЛЕНДИ(МЕТИЛЕН)БИС(1,3,3-ТРИМЕТИЛ-5-ХЛОР- 1,3-ДИГИДРОСПИРО[ИНДОЛ-2,3'-ПИРАНО[3,2-*f*]ХИНОЛИНИЯ)}

Синтезирован новый фотохромный солевой бисспиропиран индолинового ряда, содержащий хинолиновый фрагмент. Полученное соединение существует в виде рацемической смеси. Изучены фотохромные свойства полученного симметричного бисспиропирана.

Ключевые слова: индолиновый бисспиропиран, хинолин, фотохром, 2*H*-хроменовый фрагмент.

Фотохромные свойства спиропиранов определяются структурой и заместителями гетареновой части молекулы и 2*H*-хроменового фрагмента [2]. Ранее нами были изучены строение и фотохимические свойства ряда полученных спиропиранов и их солевых аналогов, содержащих хинолиновый фрагмент [3].

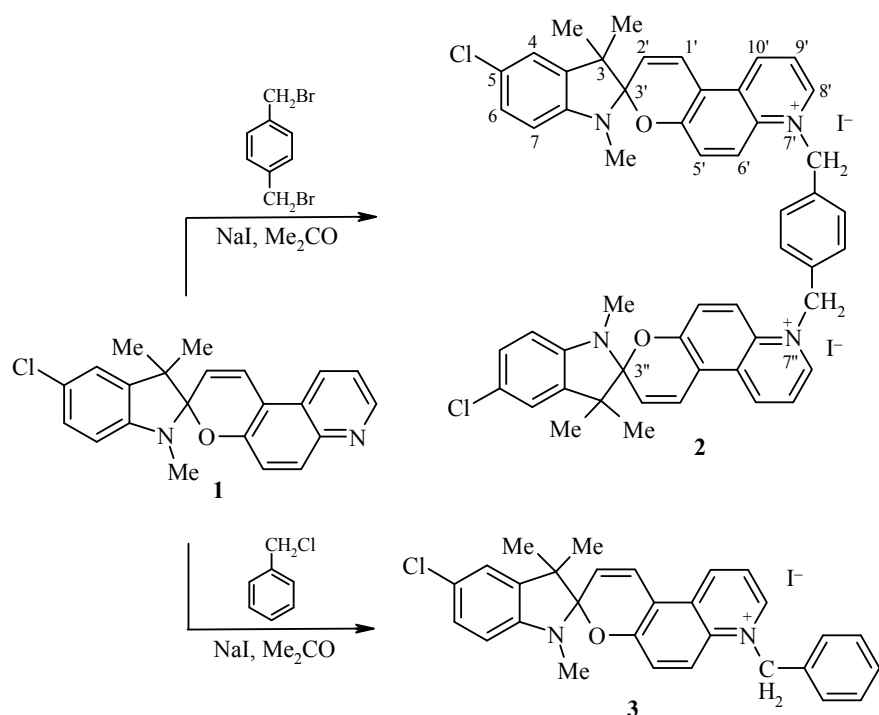
Особый интерес вызывают спироциклические соединения, содержащие в своей структуре два 2*H*-хроменовых фрагмента. Облучение нефилтрованным светом их раствора приводит к раскрытию обоих пирановых циклов [4]. Спиропираны солевого типа [3], содержащие в качестве аниона хромоксалатный комплекс, обладают фотомагнитным эффектом в кристаллах [5].

На основе полученного нами ранее индолинового спиропирана **1** [6], содержащего в качестве заместителя атом хлора в положении 5 индолиновой части молекулы и конденсированный с 2*H*-пирановым кольцом хинолиновый фрагмент, мы синтезировали новый солевой симметричный бисспиропиран **2** посредством введения *para*-ксиленового мостика, соединяющего две молекулы спиропирана через атомы хинолинового азота.

ИК спектр соединения **2** содержит полосы валентных колебаний ароматических углеродных связей при 1580, 1603 и 1645 см⁻¹, а также $\nu_{C=N}$ 2*H*-пиранового фрагмента при 1481 и 1537 см⁻¹, характерные для индолиновых спиропиранов [7]. Полосы валентных колебаний ν_{C-N} индолиновой части молекулы и ν_{C-O} 2*H*-пиранового кольца проявляются при 1261, 933 (C–O), 1049 и 1109 (C_{Ar}–O) см⁻¹ соответственно.

Сигналы протонов двух 3-Ме групп индолинового фрагмента в спектре ЯМР ¹H соединения **2** отмечены при 1.16 и 1.21 м. д., что подтверждает наличие в молекуле асимметрического атома углерода, указывающего, в свою очередь, на спироциклическую структуру молекулы. Полученный спиро-

* Сообщение 35 см. [1].



пиран **2**, содержащий асимметрический спироуглеродный атом, существует в виде рацемической смеси. Подобный факт подтверждён рентгеноструктурными исследованиями ранее полученного спиро[1,1,3-триметилбензо[*e*]индолино-2,3'-[3*H*]пирано[3,2-*f*]хинолина], в кристалле которого, по данным РСА, содержатся две независимые молекулы спиропирана [8].

Шестипротонный синглетный сигнал метильных групп 1-CH₃ проявляется при 2.65 м. д., а четырёхпротонный синглетный сигнал метиленовых групп у хинолинового атома азота N-7' находится при 6.27 м. д., что указывает на наличие солевого компонента в молекуле. Сигналы протонов H-1' и H-2' проявляются в виде однопротонных дублетов при 8.00 и 6.15 м. д. соответственно ($J = 10.7$ Гц), что говорит о *цис*-строении этого винильного фрагмента 2*H*-пиранового цикла. Синглетный сигнал четырёх ароматических протонов *пара*-ксиленового мостика при 7.30 м. д. подтверждает симметричное расположение в молекуле двух спироциклических составляющих.

Для подтверждения корректности отнесения сигналов в одномерном спектре ЯМР ¹H был применён двумерный корреляционный спектр COSY ¹H-¹H (рис. 1).

Также был зарегистрирован одномерный спектр ЯМР ¹³C, отнесения сигналов в котором сделаны на основании одноквантового гетероядерного корреляционного спектра HSQC ¹H-¹³C (рис. 2). Сигналы атомов углерода метильных групп в положении 3 проявляются в спектре ЯМР ¹³C при 19.5 и 25.1 м. д., сигналы атомов C-1' и C-2' – при 124.0 и 121.1 м. д., сигналы атомов углерода метиленовых мостиков при заряженном атоме азота и бензольного кольца, соединяющего спиропирановые фрагменты, – при 59.6 и 127.6 м. д. соответственно. Указанные сигналы полностью совпадают с сигналами соответствующих протонов при их экстраполяции на спектре HSQC ¹H-¹³C.

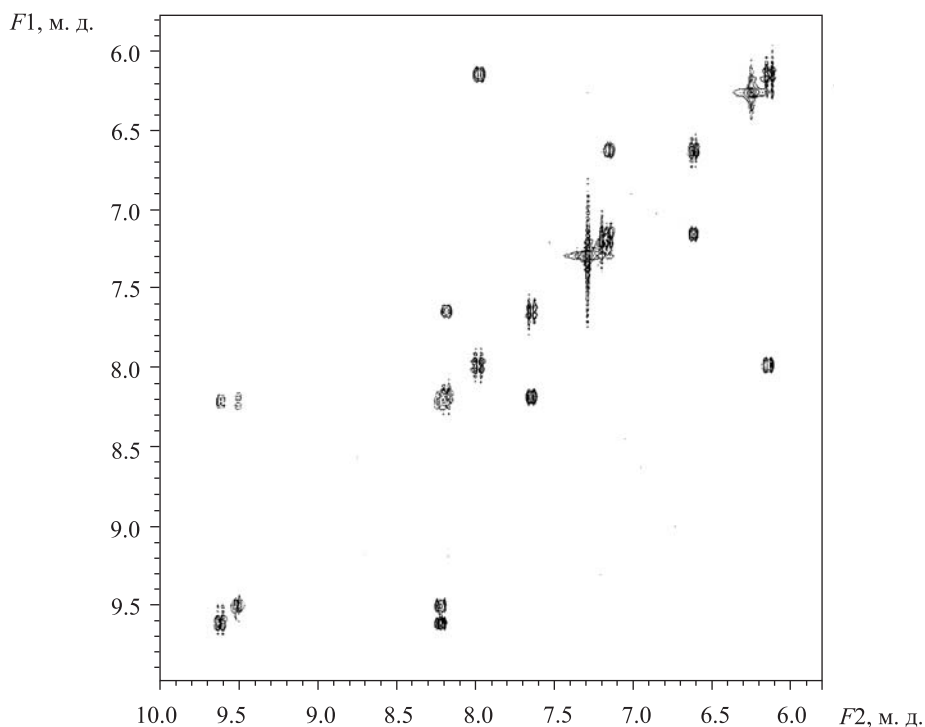


Рис. 1. Двумерный корреляционный спектр COSY ^1H - ^1H соединения **2**

Для определения химических сдвигов атомов углерода, не связанных с атомами водорода, и атомов азота были применены методы гетероядерной корреляции по дальним связям: НМВС ^1H - ^{13}C (рис. 3) и НМВС ^1H - ^{15}N (рис. 4). Корреляционные спектры по дальним связям полностью подтвердили строение полученного бис-соединения, с помощью которых были соотнесены все атомы спиропирана, не связанные с атомами водорода. Так, было установлено, что спироатом С-2,3', проявляющийся в спектре ЯМР ^{13}C при 105.6 м. д., взаимодействует с протонами Н-2' и Н-1', чему соответствуют константы второго и третьего порядков.

Атомы азота индолинового и хинолинового фрагментов в спектре ЯМР ^{15}N дают сигналы при 95.6 и 198.2 м. д. соответственно. При экстраполяции спектров ЯМР ^1H и ^{15}N спиропирана **2** в гетероядерный корреляционный спектр по дальним связям НМВС ^1H - ^{15}N (рис. 4) наблюдается следующая картина: атом азота N-1 взаимодействует с протонами Н-7 и Н-2', что выражается константами третьего порядка, и с протонами метильной группы 1- CH_3 (константа второго порядка); атом азота N-7' взаимодействует с протонами Н-6' и Н-9' (константа третьего порядка), а также с протоном Н-8' и протонами метиленового мостика $-\text{CH}_2-$ (константа второго порядка). Взаимодействие вышеуказанных атомов между собой подтверждает правильное отнесение сигналов в спектрах как для атомов азота, так и для атомов водорода. Таким образом, спектр НМВС ^1H - ^{15}N полностью доказал расположение сигнала индолинового атома азота в сильном поле, а хинолинового – в слабом, что, в свою очередь, подтверждает солевую структуру спиропирана **2** с положительным зарядом на атоме азота N-7'.

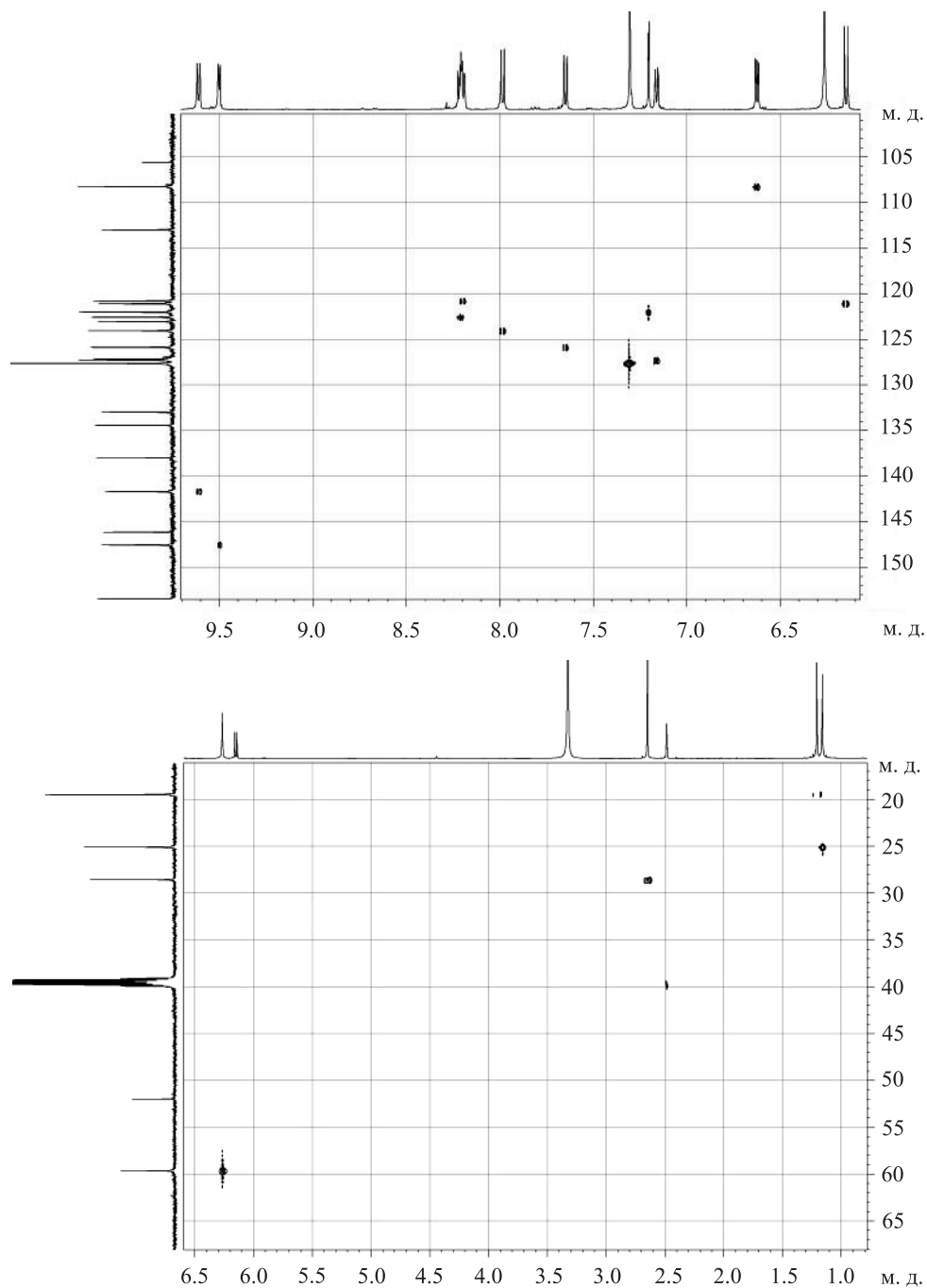


Рис. 2. Гетероядерный одноквантовый корреляционный спектр HSQC ^1H - ^{13}C соединения **2**

Таким образом, совокупность всех использованных методов ЯМР спектроскопии позволила точно установить структуру полученной молекулы посредством полного соотнесения всех атомов углерода, азота и водорода и их экстраполяции друг на друга.

Данные фотохимических исследований полученного бисспиропирана **2** (рис. 5) значительно отличаются от таковых его предшественника спиропирана **1** (таблица).

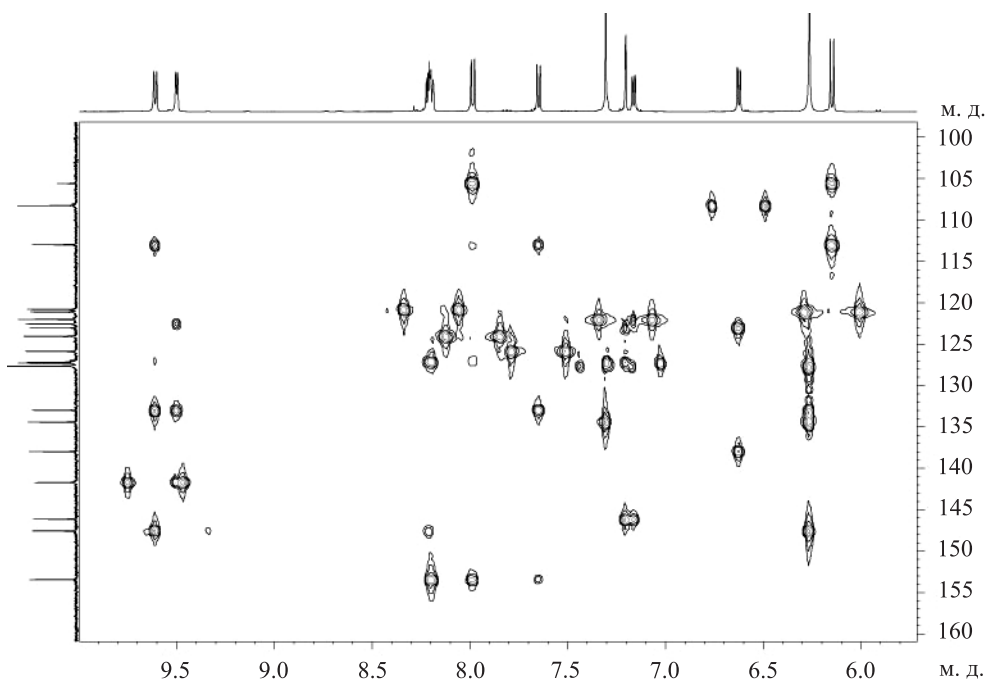


Рис. 3. Гетероядерный корреляционный спектр по дальним связям НМВС ^1H - ^{13}C соединения **2**

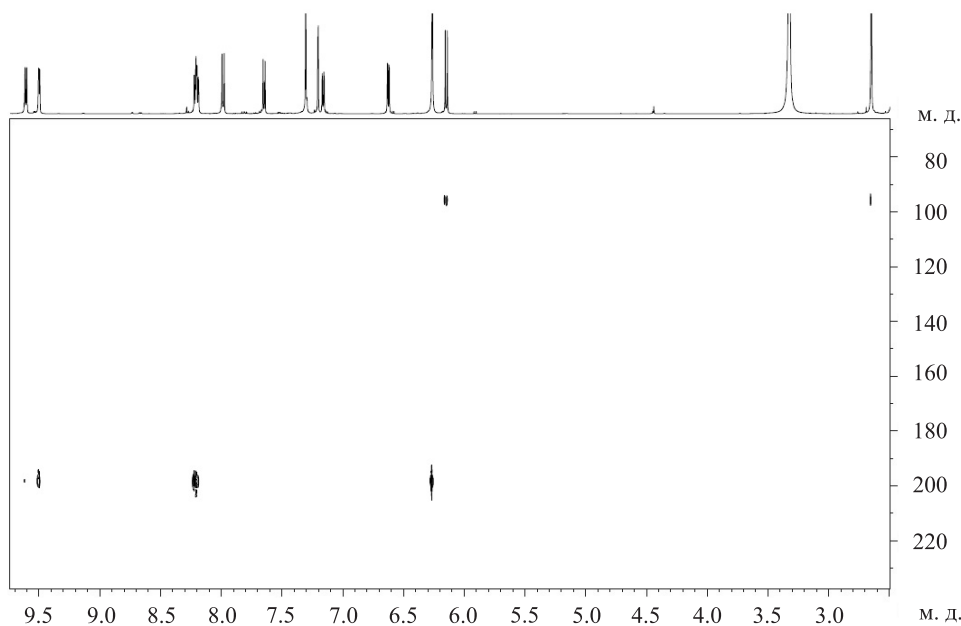


Рис. 4. Гетероядерный корреляционный спектр по дальним связям НМВС ^1H - ^{15}N соединения **2**

Максимум длинноволновой полосы поглощения открытой формы молекулы **2** смещён батохромно, ее время жизни на порядок превышает время жизни спиропирана **1**. Та же картина, но в меньшей степени наблюдается при сравнении УФ спектров соединения **2** с таковыми алкилзамещённого солевого аналога **4** [8] и бензилзамещённого солевого спиропирана **3** (таблица).

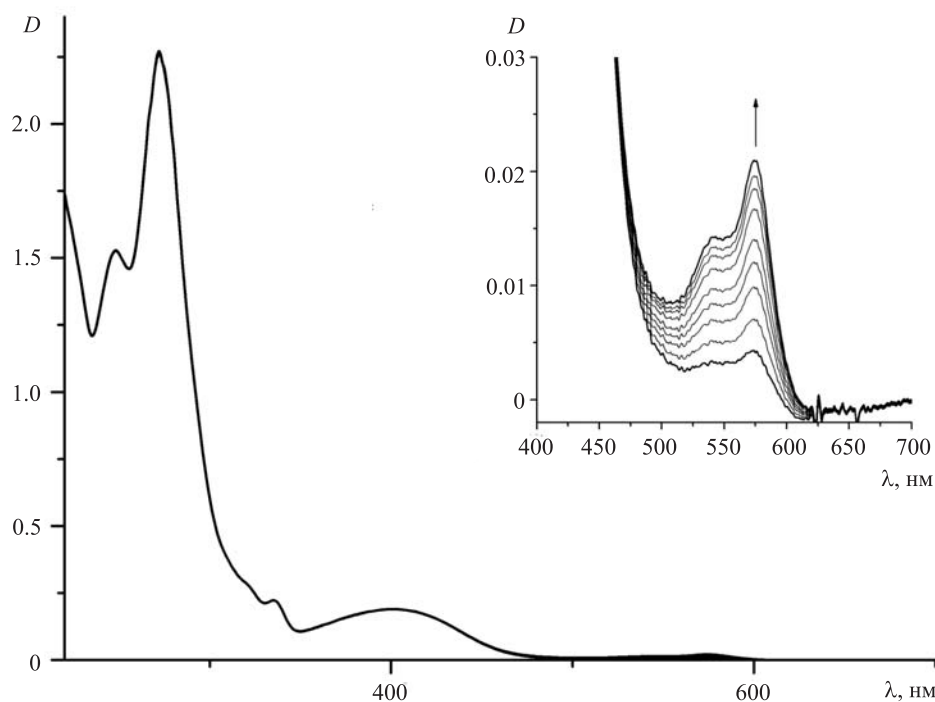
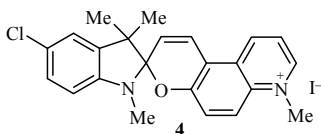


Рис. 5. Фотоиндуцированные спектральные изменения раствора соединения **2** в ацетонитриле при облучении Σ -светом с использованием светофильтра УФС-1 (интервал 1.5 с). На вставке изображена в увеличенном масштабе часть спектра, претерпевающая изменение при облучении

Результаты проведённых исследований дают возможность предполагать, что синтезированный на базе индолинового спиропирана симметричный заряженный бисспиропиран может использоваться в качестве компонента фотоуправляемых солеобразующих магнетиков аналогично иодиду 1,3,3,7'-тетраметил-1,3-дигидроспиро[индол-2,3'-пирано[3,2-*f*]хинолиния] [5], что делает эту систему перспективной для дальнейшего исследования.

Спектральные и кинетические свойства соединений 1–4

Соединение	λ_{\max}^A , нм	$\varepsilon \cdot \lambda_{\max}^A$, $M^{-1} \text{cm}^{-1}$	λ_{\max}^B , нм	τ_{24}^B , с
1	289	10140		
	301	9650	~530	~0.2
	350	4480	564	
2	272	88250		
	335	8640	574	6.5
	401	7340		
3	247	32430		
	272	28130	573	5.9
	335	2480		
	401	2120		
	270	46430		
4	334	4520	~538	5.3
	397	3810	570	



ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ИК спектры зарегистрированы на спектрометре Varian Excalibur 3100 FT-IR методом нарушенного полного внутреннего отражения. Спектры ЯМР ^1H и ^{13}C записаны на спектрометре Bruker Avance 600 (600 и 150 МГц соответственно) относительно сигналов остаточных протонов растворителя. Элементный анализ проведён классическим методом микроанализа [9]. Температуры плавления определены на приборе Фишера–Джонса Fisher Scientific. Регистрация электронных спектров поглощения проведена на спектрофотометре Agilent 8453. Источник облучения – ртутная лампа 200 Вт (Newport) с использованием светофильтра УФС-1.

Дионид 7',7''-[[1,4-фениленди(метилен)бис(1,3,3-триметил-5-хлор-1,3-дигидро-спиро[индол-2,3'-пирано[3,2-*f*]хинолиния]]] (2). 0.300 г (0.827 ммоль) спиропирана **1** [8] и 0.109 г (0.413 ммоль) 1,4-ди(бромметил)бензола растворяют в 15 мл абсолютного ацетона в присутствии 1.24 г (8.26 ммоль) NaI, кипятят в течение 4.5 ч, затем охлаждают. Выпавший осадок отфильтровывают и перекристаллизовывают из CHCl_3 . Выход 0.127 г (28%), т. пл. 233–235 °С. ИК спектр, ν , см^{-1} : 933 (C–O); 1049, 1109 ($\text{C}_{\text{Ar}}\text{--O}$); 1261 (C–N); 1481, 1537 (C=N); 1580, 1603, 1645 (C=C). Спектр ЯМР ^1H (DMSO-d_6), δ , м. д. (J , Гц): 1.16 (6H, с, 2(3- CH_3)); 1.21 (6H, с, 2(3- CH_3)); 2.65 (6H, с, 2(1- CH_3)); 6.15 (2H, д, $J = 10.7$, H-2'); 6.27 (4H, с, 2 CH_2); 6.63 (2H, д, $J = 8.2$, H-7); 7.17 (2H, д, д, $J = 8.2$, $J = 2.0$, H-6); 7.22 (2H, с, H-4); 7.30 (4H, с, H Ar); 7.66 (2H, д, $J = 9.1$, H-10'); 8.00 (2H, д, $J = 10.7$, H-1'); 8.20 (2H, д, д, $J = 6.3$, $J = 9.1$, H-9'); 8.23 (2H, д, $J = 10.0$, H-6'); 9.51 (2H, д, $J = 6.3$, H-8'); 9.62 (2H, д, $J = 10.0$, H-5'). Спектр ЯМР ^{13}C (DMSO-d_6), δ , м. д.: 19.5 (3- CH_3); 25.1 (3- CH_3); 28.6 (1- CH_3); 52.0 (C-3); 59.6 (CH_2); 105.6 (C-2,3'); 108.2 (C-7); 113.0 (C-10b'); 120.8 (C-9'); 121.1 (C-2'); 122.0 (C-4); 122.6 (C-6'); 123.1 (C-3a); 124.0 (C-1'); 125.9 (C-10'); 127.2 (C-10a'); 127.3 (C-6); 127.6 (C-12'); 133.0 (C-6a'); 134.4 (C-11'); 138.0 (C-5); 141.7 (C-5'); 146.1 (C-7a); 147.5 (C-8'); 153.4 (C-4a'). Спектр ЯМР ^{15}N , δ , м. д.: 95.6 (N-1); 198.2 (N-7). Найдено, %: C 57.68; H 4.28; N 5.26. $\text{C}_{52}\text{H}_{46}\text{Cl}_2\text{N}_4\text{O}_2$. Вычислено, %: C 57.63; H 4.28; N 5.17.

Иодид 7'-бензил-1,3,3-триметил-5-хлор-1,3-дигидроспиро[индол-2,3'-пирано-[3,2-*f*]хинолиния] (3). Раствор 0.06 г (0.165 ммоль) спиропирана **1** [8] и 0.02 мл (0.174 ммоль) бензилхлорида в 15 мл абсолютного ацетона в присутствии 0.52 г (3.48 ммоль) NaI кипятят в течение 3.5 ч с защитой от влаги воздуха. Реакционную смесь оставляют на 2 сут, выпавший осадок отфильтровывают. Искомую спиропирановую соль **3** затем экстрагируют из осадка ацетоном (5×10 мл), экстракт упаривают, остаток перекристаллизовывают из CHCl_3 . Выход 0.063 г (35%), т. пл. 202–205 °С. ИК спектр, ν , см^{-1} : 1100 ($\text{C}_{\text{Ar}}\text{--O}$); 1620, 1600, 1576 (C=C). Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м. д. (J , Гц): 1.20 (3H, с, 3- CH_3); 1.25 (3H, с, 3- CH_3); 2.67 (3H, с, 1- CH_3); 6.04 (1H, д, $J = 10.7$, H-2'); 6.44 (2H, с, CH_2); 7.02 (1H, д, $J = 2.1$, H-7); 7.14 (1H, д, $J = 2.1$, H-6); 7.24 (1H, с, H-4); 7.33 (5H, м, H Ph); 7.46 (1H, д, $J = 9.6$, H-6'); 7.75 (1H, д, $J = 10.7$, H-1'); 8.12 (1H, д, $J = 9.6$, H-5'); 8.22 (1H, д, д, $J = 5.7$, $J = 8.9$, H-9'); 9.44 (1H, д, $J = 8.9$, H-10'); 10.12 (1H, д, $J = 5.7$, H-8'). Найдено, %: C 60.07; H 4.40; N 4.73. $\text{C}_{29}\text{H}_{26}\text{ClIN}_2\text{O}$. Вычислено, %: C 59.96; H 4.51; N 4.82.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант 12-03-90017-Бел_а) и Совета по грантам при Президенте РФ (грант НШ 927.2012.3).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Н. А. Волошин, С. О. Безуглый, А. В. Мегелица, Е. В. Соловьева, К. Е. Шепеленко, В. И. Минкин, *XTC*, 561 (2012). [*Chem. Heterocycl. Compd.*, **48**, 525 (2012).]
2. Б. С. Лукьянов, М. Б. Лукьянова, *XTC*, 323 (2005). [*Chem. Heterocycl. Compd.*, **41**, 281 (2005).]

3. В. В. Ткачёв, С. М. Алдошин, Н. А. Санина, Б. С. Лукьянов, В. И. Минкин, А. Н. Утёнышев, К. Н. Халанский, Ю. С. Алексеенко, *ХГС*, 690 (2007). [*Chem. Heterocycl. Compd.*, **43**, 576 (2007).]
4. Е. Л. Муханов, Ю. С. Алексеенко, Б. С. Лукьянов, И. В. Дороган, С. О. Безуглый, *Химия высоких энергий*, **44**, 248 (2010).
5. С. М. Алдошин, Н. А. Санина, Е. А. Юрьева, Г. В. Шилов, Е. В. Курганова, Р. Б. Моргунов, Б. С. Лукьянов, В. И. Минкин, *Изв. АН, Сер. хим.*, 2445 (2008).
6. К. Н. Халанский, Ю. С. Алексеенко, Б. С. Лукьянов, А. Н. Утёнышев, С. О. Безуглый, *Научная мысль Кавказа*, 239 (2006).
7. К. Г. Джапаридзе, *Спирохромены*, Мецниереба, Тбилиси, 1979, с. 40
8. Ю. С. Алексеенко, К. Н. Халанский, Е. Л. Муханов, Б. С. Лукьянов, С. О. Безуглый, *Вестн. ЮНЦ РАН*, **4**, 27 (2008).
9. Н. Э. Гельман, *Методы количественного органического элементного анализа*, Химия, Москва, 1987.

НИИ физической и органической химии
Южного федерального университета,
пр. Стачки, 194/2, Ростов-на-Дону 344006, Россия
e-mail: bluk@ipoc.sfedu.ru

Поступило 5.05.2011

^a Южный научный центр РАН,
пр. Чехова, 41, Ростов-на-Дону 344006, Россия
e-mail: lab811@ipoc.sfedu.ru