

Р. В. Тюрин¹, Б. С. Лукьянов^{2*}, А. В. Чернышев², Г. С. Бородкин²,
К. Н. Халанский², Л. В. Чепелева³, М. Б. Лукьянова²

ФОТО И ТЕРМОХРОМНЫЕ СПИРОПИРАНЫ

42*. ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ СТРУКТУРНЫХ ФАКТОРОВ НА ФОТОХРОМНЫЕ СВОЙСТВА ИНДОЛИНОСПИРОПИРАНОВ, СОДЕРЖАЩИХ КОНДЕНСИРОВАННЫЙ ФУРАНОВЫЙ ФРАГМЕНТ

Синтезирован ряд *N*-замещённых индолиновых спиропиранов, содержащих аннелированный фурановый фрагмент в бензопирановой части молекулы. Строение полученных соединений установлено с помощью ИК и многоядерной ЯМР спектроскопии. Изучено влияние аннелированного бензольного цикла, а также объёмного *N*-бензильного заместителя на фотохромные свойства полученных соединений в растворах и полимерной матрице. Методом динамической спектроскопии ЯМР исследован процесс термоиндуцированной изомеризации *N*-бензильного производного.

Ключевые слова: индолиновые спиропираны, фуро[3,2-*f*]хромен, многоядерная спектроскопия ЯМР, фотоизомеризация, фотохромизм.

Основными факторами, влияющими на спектрально-кинетические характеристики фотохромных соединений с индолиновым спироциклом, являются строение индолинового ядра, а также природа заместителя при атоме азота. Оба этих фактора влияют на стабильность открытой формы, тем самым усиливая фотохромные свойства, такие как интенсивность окрашивания раствора и время жизни открытой формы [2].

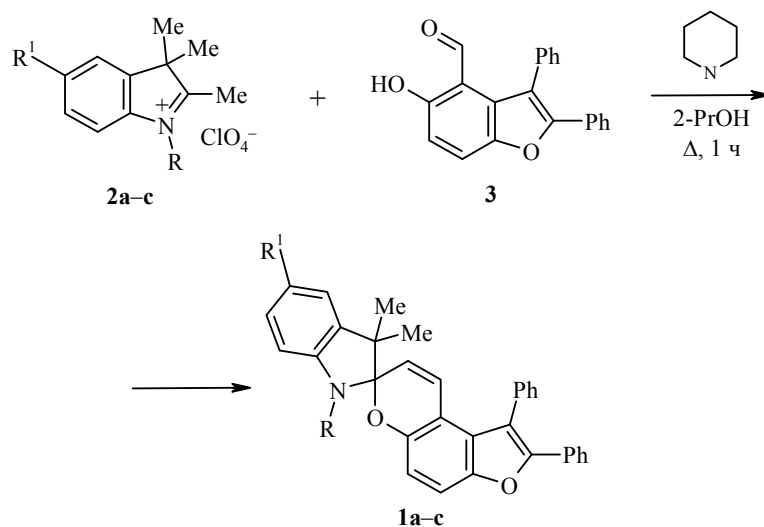
Ранее нами были получены *N*-метильные производные индолиновых спиропиранов **1a,b** [3]. Спектрально-кинетические исследования показали, что при облучении этанольных растворов соединений **1a,b** светом с длиной волны 365 нм при комнатной температуре наблюдается смещение равновесия в сторону образования окрашенной фотоиндуцированной формы.

В рамках целенаправленных исследований по данной тематике нами было изучено влияние пространственных факторов объёмного *N*-бензильного заместителя, а также изомерных бензоаннелированных *N*-метильных производных индолиновых спиропиранов, потенциально способных вызывать стерические затруднения в ходе протекания фотохимических превращений.

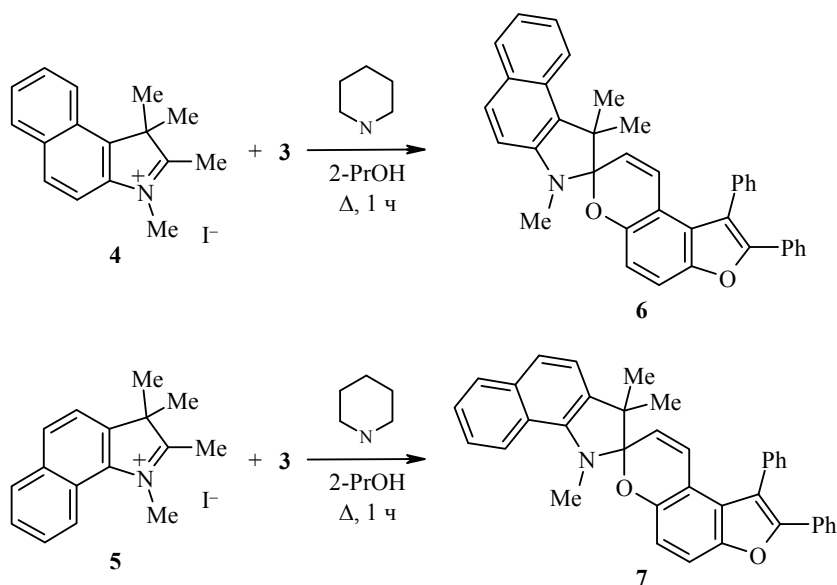
С этой целью были получены спиропираны **1a–c** непродолжительным кипячением эквимольных количеств соответствующих *N*-замещённых перхлоратов 2,3,3-триметилиндолиния **2a–c**, гидроксиальдегида **3** и пиперидина в изопропанол. В аналогичных условиях из иодидов 1,2,3,3-тетраметилбензо[*e*]индолиния (**4**) и 1,2,3,3-тетраметилбензо[*g*]индолиния (**5**) были получены и бензоаннелированные производные **6, 7**.

Строение полученных соединений **1, 6, 7** подтверждено данными элементного анализа, ИК, ЯМР ¹H, а соединения **1c**, кроме того, и ЯМР ¹³C и ¹⁵N спектроскопии. ИК спектры полученных соединений содержат полосы поглощения в интервалах 1600–1620 (ν C=C), 1250–1290 (ν C–N) и 930–950 см⁻¹ (ν C–O).

* Сообщение 41 см. [1]



1, 2 a R = Me, R¹ = H; **b** R = Me, R¹ = Cl; **c** R = CH₂Ph, R¹ = H



В спектрах ЯМР ¹H синтезированных спиропиранов **1a-c**, **6**, **7** протоны *гем*-диметильных групп в положении 3 индолинового фрагмента, вследствие их магнитной неэквивалентности, наблюдаются раздельно при 1.08–1.26 и 1.32–1.65 м. д., что доказывает спироциклическую структуру полученных соединений. В спектрах ЯМР ¹H соединения **1c**, кроме двух трёхпротонных синглетных сигналов от *гем*-диметильной группы, наблюдаются также два дублетных сигнала метиленовой группы бензильного заместителя при 4.12 и 4.53 м. д. Для уточнения строения полученных соединений на примере соединения **1c** был проведён ряд экспериментов двумерной спектроскопии ЯМР (сопроводительные материалы к статье).

Корректное отнесение сигналов в спектрах ЯМР ¹H спиропирана **1c** подтверждает двумерный корреляционный спектр COSY ¹H–¹H. Для идентификации сигналов в спектрах ЯМР ¹³C соединения **1c** использовался одно-

**Спектрально-абсорбционные и кинетические свойства
спиропиранов 1a–c, 6, 7 в EtOH**

Соединение	$\lambda_{\max}^{\text{abs}}$ (SP), нм (ϵ , $\text{M}^{-1} \times \text{cm}^{-1}$)	$\lambda_{\max}^{\text{abs}}$ (MC), нм	$\tau_{1/2}^{20^\circ\text{C}}$, с
1a	245, 320, 362 пл.	476, 586	3.09
1b	252, 320, 361 пл.	484, 598	1.16
1c	244 (22100), 323 (29300), 363 (4500) пл.	482, 596	0.69
6	246 (52100), 320 (47850), 365 (7560) пл.	487, 601	3.59
7	249 (55400), 324 (48300), 368 (9100) пл.	481, 609	2.42

квантовый гетероядерный корреляционный спектр HSQC ^1H – ^{13}C . Для отнесения химических сдвигов атомов углерода, не связанных с атомами водорода, были применены методики гетероядерной корреляции по дальним связям: HMBC ^1H – ^{13}C и HMBC ^1H – ^{15}N .

Корреляционные спектры по дальним связям, с помощью которых были однозначно идентифицированы все атомы углерода в молекуле, не связанные с атомами водорода, полностью подтвердили строение полученного соединения **1c**.

Сигнал при 104.2 м. д. был надёжно отнесён к спиро-атому C-2(7'), что полностью соответствует КССВ второго порядка, отображающих взаимодействие атома углерода с протоном H-8', и третьего порядка, показывающих взаимодействие атома углерода C-2(7') с протонами метильных групп в положении 3', а также метиленовой группы при атоме азота.

Данные фотохимических исследований этанольных растворов фотохромных соединений **1a–c**, **6**, **7** (таблица) показали, что интенсивность полосы поглощения открытой формы бензильного производного **1c** значительно уступает аналогичным параметрам соединений **1a,b** после возбуждения светом с длиной волны 365 нм при комнатной температуре (рис. 1a). Внимательное рассмотрение кинетической зависимости интенсивности поглощения при записи спектров соединений **1a–c** с интервалом в одну секунду показывает, что только на первом этапе они имеют сходные темпы роста, в то время как при дальнейшем облучении, интенсивность поглощения раствора бензильного производного практически прекращает увеличиваться.

Данный факт может свидетельствовать либо о стерических затруднениях, связанных с раскрытием пиранового гетерокольца, вызываемых объёмным заместителем, либо говорит о фотодеградации открытой формы, накопление которой в облучаемом растворе и приводит к плавному углублению окраски. В то же время параметр, характеризующий время жизни открытой формы ($\tau_{1/2}$) бензильного производного **1c**, составляет 0.7 с, что сопоставимо с аналогичными значениями для метильных производных **1a,b**. Сходные друг с другом временные характеристики имеют и растворы соединений **1a–c** в результате записи спектров при -70°C (60, 60 и 45 с для соединений **1a**, **1b**, **1c** соответственно), однако темпы роста интенсивности поглощения бензильного производного не выделяются на фоне остальных фотохромных продуктов, что показано на примере соединения **1c** (рис. 1(b)), из чего можно сделать вывод в пользу фотодеградации открытой формы соединения **1c** при комнатной температуре. Для подтверждения данного тезиса было проведено

облучение раствора соединения **1c** ультрафиолетом с длиной волны 365 нм в течение 2 ч при 24 °С. В данном случае, не наблюдалось обесцвечивания раствора. Это свидетельствует о накоплении продукта фотодеградации, имеющего постоянную окраску, однако по данным спектроскопии ЯМР, наличия примесей в значимых для данного метода количествах не наблюдается. На основании этого опыта можно сделать вывод, что, несмотря на образование окрашенного продукта фотодеградации, приводящего к смещению равновесия фотоизомеризации в сторону образования открытой формы, скорость реакции раскрытия цикла невысокая и является определяющей при образовании продукта фотодеградации из мероцианиновой формы.

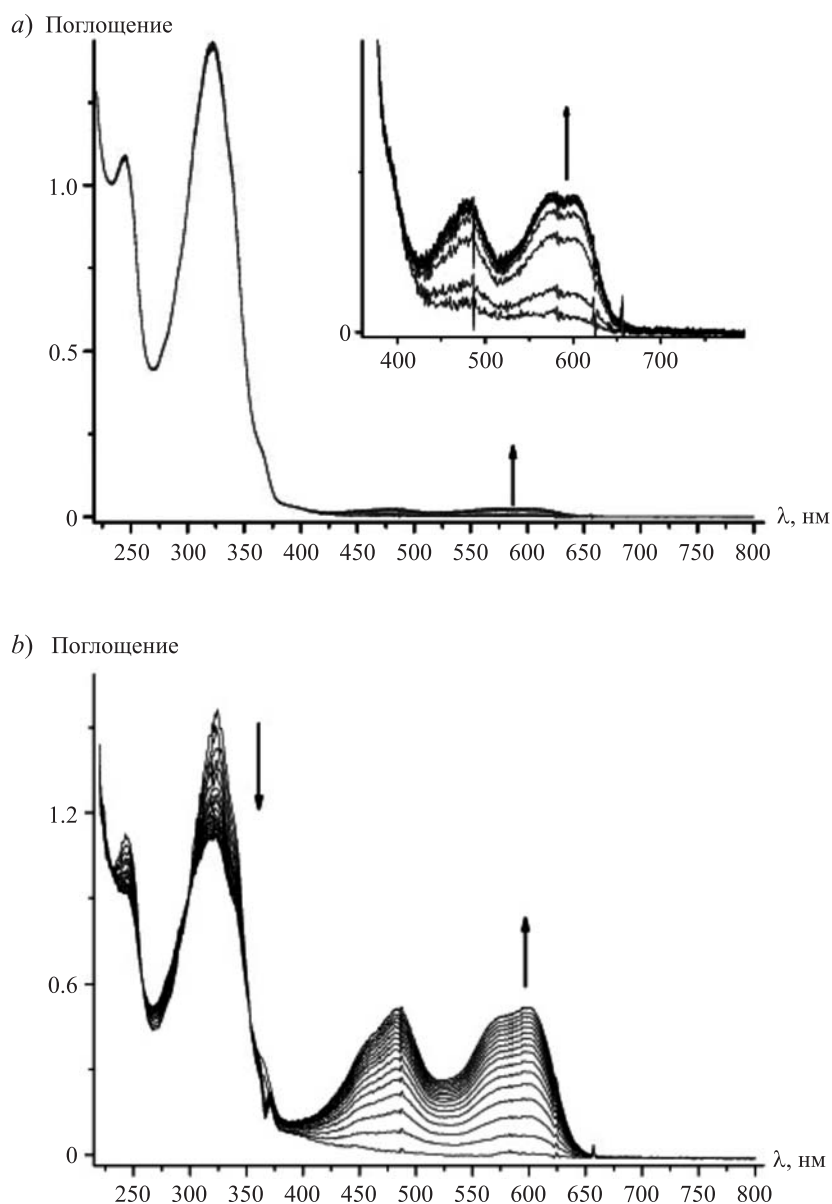


Рис. 1. Спектры поглощения раствора спиропирана **1c** в EtOH при облучении светом с λ 365 нм в стационарном режиме при 20 °С (интервал между спектрами – 1 с) (a) и –70 °С (интервал между спектрами – 10 с) (b)

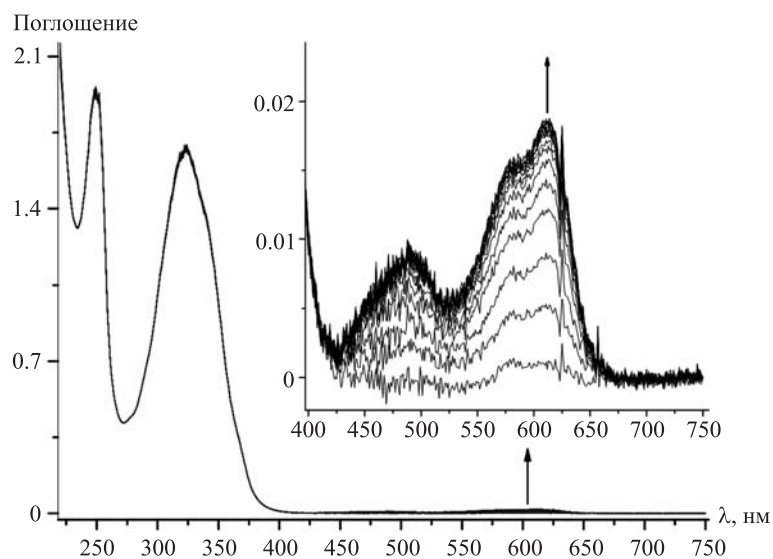


Рис. 2. Спектры поглощения раствора спиропирана **7** в EtOH при облучении светом с λ 365 нм при 20 °С, интервал между спектрами 1 с, на вставке – видимая часть спектра в увеличенном масштабе

Исследование фотохромных свойств изомерных бензоаннелированных *N*-метильных производных индолиновых спиропиранов **6**, **7** показало, что возникающие стерические затруднения, связанные с пространственным взаимодействием *N*-метильной группы соединения **7** с *peri*-положением нафталинового фрагмента бензо[*g*]индола, приводят к деформации ароматического каркаса, меняя электронные свойства гетероциклической системы. Данный факт находит отражение в спектрально-кинетических характеристиках соединения **7**.

Интенсивность поглощения этого соединения при облучении светом с λ 365 нм в стационарном режиме в 4 раза меньше, чем у изомерного соединения **6** (рис. 2, 3). Время жизни открытой формы соединения **7** ($\tau_{1/2}$) в тех же условиях составляет 2.42 с, что в 1.5 раза меньше времени жизни стерически незатруднённого изомера **6**. Таким образом, можно сделать вывод, что структура соединения **7** не облегчает образование мероцианиновой формы по сравнению с соединением **6**, при этом стерические затруднения, вызываемые метильной группой в бензо[*g*]индолиновом каркасе, приводят к увеличению скорости процесса закрытия пиранового гетерокольца соединения **7**.

Фотохимические превращения соединения **1c** были изучены также в полистирольной плёнке, полученной испарением раствора полистирола и соединения **1c** в дихлорметане в течение 2 сут в защищённом от света месте.

Спектры поглощения полистирольной плёнки фиксировались в процессе облучения светом с длиной волны 365 нм (рис. 4). Интенсивность длинноволновой полосы поглощения при 350 нм в течение 50 мин последовательно уменьшалась, при этом при 483 нм наблюдался небольшой рост оптической плотности. В более длинноволновой области спектра (550–700 нм) сколько-нибудь заметного роста поглощения зафиксировано не было.

Фото и термохромные спиропираны, содержащие диастереотопные группы, могут быть объектом изучения процесса термоиндуцированной валентной изомеризации методом динамической спектроскопии ЯМР. В спиропиранах **1**

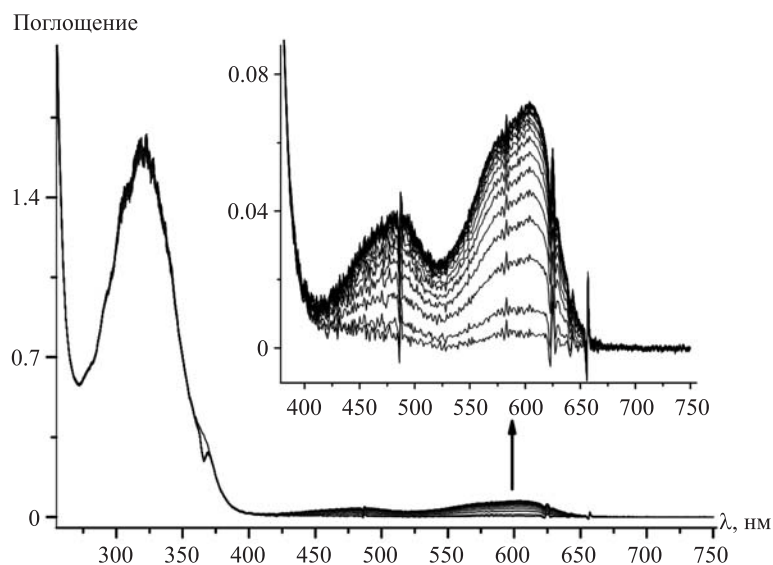


Рис. 3. Спектры поглощения раствора спиропирана **6** в EtOH при облучении светом с λ 365 нм при T 20 °С, интервал между спектрами 1 с, на вставке – видимая часть спектра в увеличенном масштабе

такими группами являются *gem*-диметильные группы в положении 3 индолинового фрагмента. Определение констант скоростей и активационных параметров может быть осуществлено с использованием данных температурной зависимости спектров ЯМР обменивающихся диастереотопных групп. В отсутствие обмена в спектрах проявляются два синглетных сигнала неэквивалентных метильных групп, находящихся в положении 3 и два дублетных сигнала метиленовой группы (рис. 5).

Динамика изучалась в растворе нитробензола- d_5 на примере соединения **1c** (рис. 5). При нагревании пики сигналов протонов, характеризующие спироциклическую форму **1c** на спектре ЯМР 1H , начинают уширяться и "съезжаться", однако полная коалесценция сигналов 5 как метильных, так и метиленовых протонов не достигается в условиях эксперимента. Это позволяет сделать

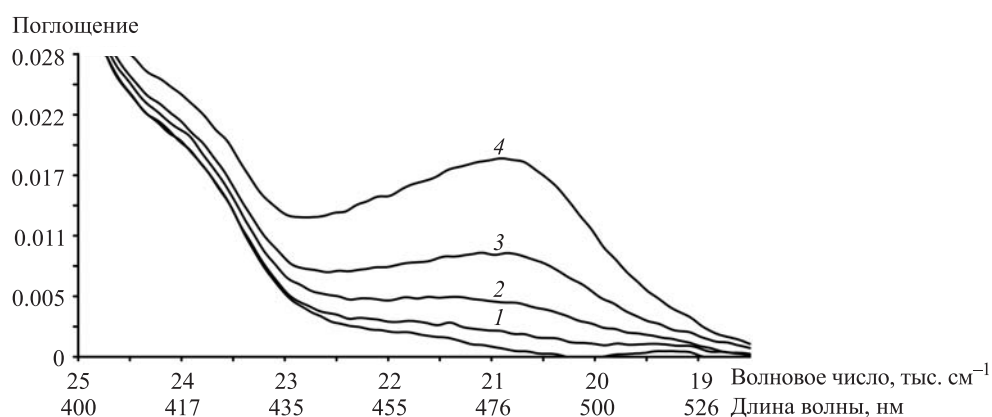


Рис. 4. Спектры поглощения полистирольной плёнки соединения **3** в процессе облучения светом с длиной волны 365 нм в интервале поглощения фотопродукта. Время облучения: 1 – 180 с, 2 – 480 с, 3 – 1080 с, 4 – 3000 с

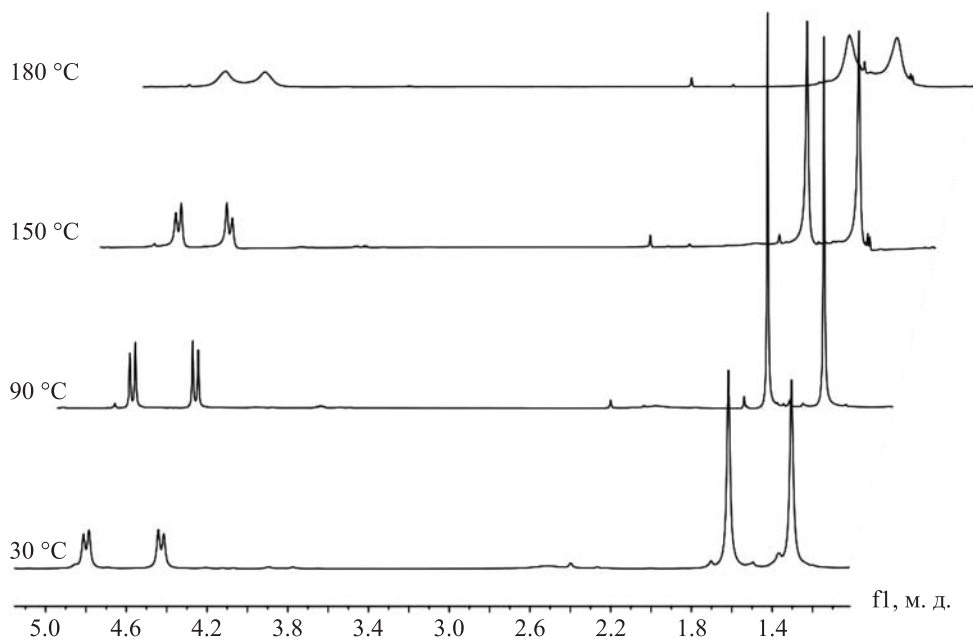


Рис. 5. Динамика сигналов протонов метильных и метиленовых групп в спектре ЯМР ^1H соединения **1c** при температурах 30–180 °С в нитробензоле- d_5

вывод о том, что значение свободной энергии конверсии закрытой формы спиропиранов достаточно высока, и для её определения необходимо применить специальный расчётный аппарат для определения теоретической температуры коалесценции и, соответственно, активационных параметров термоиндуцированной валентной изомеризации спиропирана **1c**.

Таким образом, проведённое исследование показало, что аннелирование бензольного кольца к индолиновому фрагменту молекулы в случае *N*-замещённой бензо[*e*]индолиновой системы приводит к незначительному увеличению поглощения в ультрафиолетовой области спектра, в то время как стерические затруднения, вызываемые *N*-метильным заместителем в бензо[*g*]индолиновом производном, приводят к ухудшению фотохромных характеристик. Также обнаружено, что введение такого объёмного заместителя при атоме азота, как бензильная группа, не вносит существенного вклада в изменение фотохромных свойств бензофурановых производных индолиновых спиропиранов при пониженных температурах, в то время как облучение ультрафиолетовым светом при комнатной температуре приводит к фотодеградациии открытой формы. Данный факт можно объяснить высокой лабильностью атома водорода метиленовой группы.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ИК спектры записаны на спектрометре Varian Excalibur 3100 FT-IR (методом нарушенного полного внутреннего отражения). Электронные спектры поглощения растворов исследуемых соединений до и после облучения зарегистрированы на спектрофотометре Agilent 5483; в качестве источника фотоактивного УФ излучения использована ртутная лампа ДРШ-250 со светофильтром, выделяющим линию ртутного спектра 365 нм. Спектры ЯМР ^1H записаны на спектрометре Bruker Avance-

DPX 250 (250 МГц) в импульсном фурье-режиме в CDCl_3 . Спектры ЯМР ^{13}C и двумерные корреляционные спектры ЯМР ^1H , ^{13}C и ^{15}N (600, 125 и 60 МГц соответственно) в CDCl_3 , а также спектры динамической спектроскопии ЯМР ^1H в $\text{PhNO}_2\text{-d}_5$ записаны на спектрометре Bruker Avance-600. Отнесение сигналов проведено относительно остаточных сигналов протона дейтерорастворителя (CDCl_3 и $\text{PhNO}_2\text{-d}_5$ 7.24 и 8.22 м. д. соответственно). Элементный анализ проведён классическим методом микроанализа [4]. Температуры плавления определены на приборе Фишера–Джонса Fisher Scientific.

1-Бензил-3,3-диметил-1',2'-дифенилспиро[индолин-2,7'-фуоро[3,2-*f*]хромен] (1с). К суспензии 0.349 г (1 ммоль) индолиниевой соли **1с** в 10 мл изопропанола при 50 °С при перемешивании добавляют 0.1 мл пиперидина и к образующемуся раствору добавляют 0.314 г (1 ммоль) альдегида **3** [5]. Раствор выдерживают при кипении в течение 1 ч. После охлаждения образующийся бесцветный осадок отфильтровывают, промывают этанолом и сушат. Выход 0.5 г (92.1%). Т. пл. 179–183 °С (EtOH). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1639, 1604 (ν C=C), 1286, 1252 (ν C–N), 952, 910 (ν C–O). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 1.21 (3H, с, CH_3); 1.35 (3H, с, CH_3); 4.12 (1H, д, $J = 16.6$) и 4.53 (1H, д, $J = 16.6$, NCH₂); 5.49 (1H, д, $J = 10.4$, H-8'); 6.22 (1H, д, $J = 7.7$, $J = 1.3$, H-7); 6.42 (1H, д, $J = 10.5$, H-9'); 6.73 (1H, д, $J = 7.6$, H-5'); 6.80 (1H, т. д, $J = 7.5$, $J = 1.3$, H-5); 7.00 (1H, т. д, $J = 7.6$, $J = 0.9$, H-6); 7.08 (1H, д. д, $J = 7.2$, $J = 0.9$, H-4); 7.13–7.25 (8H, м, H Ph); 7.24 (1H, д, $J = 7.6$, H-4'); 7.40–7.50 (7H, м, H Ph). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д.: 20.2 (CH_3); 26.0 (CH_3); 47.7 (CCH_2Ph); 52.1 (CMe_2); 104.2 (C-2(7')); 107.6 (C-7); 110.8 (C-9'b); 111.5 (C-4'); 113.0 (C-5); 117.8 (C-3a); 118.3 (C-8'); 119.2 (C-5); 121.5 (C-4); 125.4 (C-9'); 125.9 (C-9'a); 127.3 (C-6); 139.5 (C-1'); 147.5 (C-7a); 148.5 (C-5'a); 150.5 (C-3'a); 151.7 (C-2'). Найдено, %: C 85.82; H 5.74; N 2.59. $\text{C}_{39}\text{H}_{31}\text{NO}_2$. Вычислено, %: C 85.84; H 5.73; N 2.57.

1,3,3-Триметил-1',2'-дифенилспиро[бензо[е]индолин-2,7'-фуоро[3,2-*f*]хромен] (6) получают аналогично соединению **1с** из индолиниевой соли **4** и альдегида **3**. Выход 91%. Т. пл. 225–227 °С (EtOH). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1644, 1592 (ν C=C), 1270, 1259 (ν C–N), 952, 942 (ν C–O). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 1.26 (3H, с, 3- CH_3); 1.65 (3H, с, 3- CH_3); 2.78 (3H, с, NCH₃); 5.49 (1H, д, $J = 10.5$, H-8'); 6.54 (1H, д, $J = 10.5$, H-9'); 6.66 (1H, д, $J = 9.1$, H Ar); 6.94 (1H, д, $J = 8.6$, H Ar); 7.18–7.27 (5H, м, H Ar); 7.38 (1H, т. д, $J = 8.4$, $J = 1.3$, H Ar); 7.43–7.62 (7H, м, H Ar); 7.72 (1H, д, $J = 8.6$, H Ar); 7.78 (1H, д, $J = 7.9$ H Ar); 7.92 (1H, д, $J = 8.5$, H Ar). Найдено, %: C 85.51; H 5.52; N 2.72. $\text{C}_{37}\text{H}_{29}\text{NO}_2$. Вычислено, %: C 85.55; H 5.63; N 2.70.

1,3,3-Триметил-1',2'-дифенилспиро[бензо[г]индолин-2,7'-фуоро[3,2-*f*]хромен] (7) получают аналогично соединению **1с** из индолиниевой соли **5** и альдегида **3**. Выход 74%. Т. пл. 168–173 °С (EtOH). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1642, 1606 (ν C=C), 1309, 1257 (ν C–N), 962, 937 (ν C–O). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 1.08 (3H, с, 3- CH_3); 1.37 (3H, с, 3- CH_3); 3.30 (3H, с, NCH₃); 5.49 (1H, д, $J = 10.5$, H-8); 6.52 (1H, д, $J = 10.5$, H-9); 6.67 (1H, д, $J = 8.8$, H Ar); 7.27–7.62 (15H, м, H Ar); 7.79 (1H, м, H Ar); 8.30 (1H, д, $J = 9.8$, H Ar). Найдено, %: C 85.54; H 5.57; N 2.69. $\text{C}_{37}\text{H}_{29}\text{NO}_2$. Вычислено, %: C 85.55; H 5.63; N 2.70.

Файл сопроводительной информации доступен на сайте <http://hgs.osi.lv> и содержит двумерные спектры ЯМР соединения **1с**.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант 13-03-0631 К. Н. Халанский), грант 13-03-90437 Б. С. Лукьянов), ДФФД Украины (грант 53.3/006 Л. В. Чепелева), а также в рамках Базовой части государственного задания в сфере научной деятельности (НИИ физической и органической химии ЮФУ) (А. В. Чернышев, Г. С. Бородкин, М. Б. Лукьянова), а также Совета по грантам Президента РФ (грант НШ-274.2014.3).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Л. В. Чепелева, А. Д. Рошаль, Б. С. Лукьянов, А. О. Дорошенко, Р. В. Тюрин, М. Б. Лукьянова, *ХГС*, 397 (2014). [*Chem. Heterocycl. Compd.*, **50**, 364 (2014).]
2. В. И. Минкин, *Изв. АН, Сер. хим.*, **57**, 673 (2008). [*Russ. Chem. Bull., Int. Ed.*, **57**, 687 (2008).]
3. Б. С. Лукьянов, Е. Н. Шепеленко, В. А. Брень, М. Б. Лукьянова, С. О. Безуглый, *ХГС*, 131 (2006). [*Chem. Heterocycl. Compd.*, **42**, 117 (2006).]
4. Н. Э. Гельман, Е. А. Терентьева, Т. М. Шанина, Л. М. Кипаренко, *Методы количественного органического элементного анализа*, Химия, Москва, 1987, с. 296.
5. А. Д. Дубоносов, А. В. Цуканов, Е. Н. Шепеленко, Ю. В. Ревинский, В. А. Брень, В. И. Минкин, *Журн. орган. химии*, **45**, 212 (2009). [*Russ. J. Org. Chem.*, **45**, 200 (2009).]

¹ Южный научный центр РАН,
пр. Чехова, 41, Ростов-на-Дону 344006, Россия
e-mail: wingerover@yandex.ru

Поступило 25.03.2014

² НИИ физической и органической химии
Южного федерального университета,
пр. Стачки, 194/2, Ростов-на-Дону 344090, Россия
e-mail: bluk@ipoc.sfedu.ru

³ НИИ химии Харьковского национального
университета им. В. Н. Каразина,
пл. Свободы, 4, Харьков 61022, Украина
e-mail: chepelev2002@ukr.net
