

Б. С. Лукьянов, А. Н. Утенышев<sup>а</sup>, В. В. Ткачев<sup>а</sup>, С. М. Алдошин<sup>а</sup>,  
В. И. Минкин, М. Б. Лукьянова, Ю. С. Алексеенко<sup>б</sup>

### ФОТО- И ТЕРМОХРОМНЫЕ СПИРАНЫ

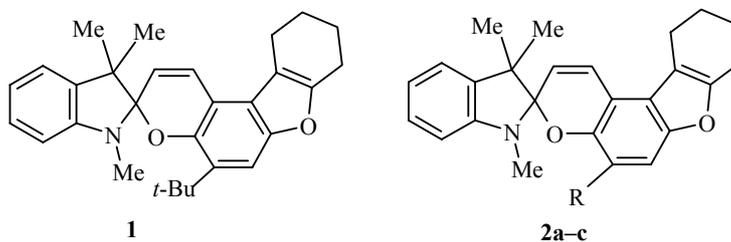
#### 30. СРАВНИТЕЛЬНОЕ ИЗУЧЕНИЕ МЕТОДОМ РЕНТГЕНОСТРУКТУРНОГО АНАЛИЗА СТРОЕНИЯ СПИРОПИРАНОВ ИНДОЛИНОВОГО РЯДА, СОДЕРЖАЩИХ КОНДЕНСИРОВАННЫЙ ФУРАНОВЫЙ ФРАГМЕНТ

Методом РСА изучено строение спиропирана индолинового ряда с молекулярной формулой  $C_{29}H_{33}NO_2$ , определены структурные параметры этого спиропирана, содержащего в качестве заместителя конденсированный фурановый фрагмент с *трет*-бутильной группой, в сравнении со структурой других спиропиранов этого ряда. Наблюдение в спектре поглощения фотоиндуцированного *цис-цис*-изомера связано с его стабилизацией за счет стерического влияния объемной *трет*-бутильной группы и вязкостных барьеров при 77 К.

**Ключевые слова:** индолин, спиропиран, конденсированный фурановый фрагмент, РСА.

Данная работа посвящена рентгеноструктурному исследованию спиропирана **1** в сравнении со спиропиранами **2а–с** и продолжает сравнительное изучение структуры спиропиранов индолинового ряда, содержащих конденсированный фурановый фрагмент.

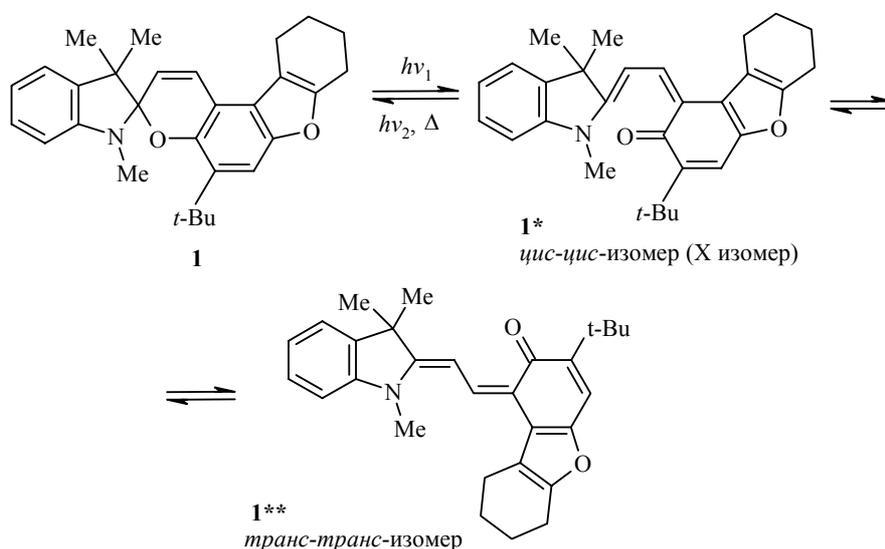
Соединения **1**, **2** были синтезированы непродолжительным кипячением в спирте эквимолярных количеств перхлората 1,2,3,3-тетраметилендолина **1**, соответствующего 3-*R*-2-гидрокси-6,7,8,9-тетрагидродибензофуран-2-карбальдегида и пиперидина [2].



**2 а** R = H, **б** R = Br, **с** R = NO<sub>2</sub>

\* Сообщение 29 см. [1].

Как показали наши предыдущие эксперименты [2], при облучении УФ светом в стационарном режиме спиропираны **1**, **2** проявляют фотохромные свойства в растворах при низких температурах (150 К) с появлением в спектрах полос поглощения с максимумом в области 585–625 нм, характерных для нециклических трансoidных изомеров, а спиропиран **2c** также и в твердой фазе – в тонких пленках, полученных в результате вакуумного термического напыления на стеклянные или кварцевые подложки [2]. Неожиданно оказалось, что при более низких температурах (77 К) лишь в случае соединения **1** первоначально наблюдается появление полосы поглощения с максимумом при 471 нм, которая при продолжительном облучении трансформируется в полосу поглощения с максимумом при 585 нм [3]. Наблюдаемые спектральные изменения связаны с образованием на первом этапе *цис-цис*oidного X-изомера **1\***, образующегося непосредственно после разрыва связи C<sub>спиро</sub>–O, последующая фотоизомеризация которого приводит к появлению *транс-транс*-изомера **1\*\***.



Для выяснения влияния строения спиропирана **1** на фотохромные свойства были проведены рентгеноструктурные исследования его монокристалла. Общий вид молекулы соединения **1** представлен на рис. 1.

Сравнительный анализ деталей строения позволяет сделать вывод, что в молекулах **1** и **2a–c** бензопирановый и индолиновый фрагменты, как и в исследованных ранее [2] индолиновых спиропиранах и бензоксазиновых производных спиропиранов, расположены примерно ортогонально друг другу и индивидуально непланарны. В соединении **2a** индолиновый фрагмент имеет перегиб по линии N<sub>(1)</sub>...C<sub>(3)</sub> на угол φ = 25.0, в соединении **2b** на 29.6, а в соединениях **2c** и **1** на 25.7 и 32.1° соответственно. Атомы N<sub>(1)</sub> и C<sub>(3)</sub> расположены в плоскости бензольного кольца с точностью 0.02, 0.016, 0.013 и 0.040 Å в молекулах соединений **2a–c**, **1** соответственно (далее в этой последовательности будут приведены и обсуждены все геометрические детали строения молекул). Перегибы по линиям, проходящим через атомы O<sub>(6)</sub>C<sub>(9)</sub> и O<sub>(6)</sub>C<sub>(8)</sub> равны 7.5 и 11.5, 11.0 и

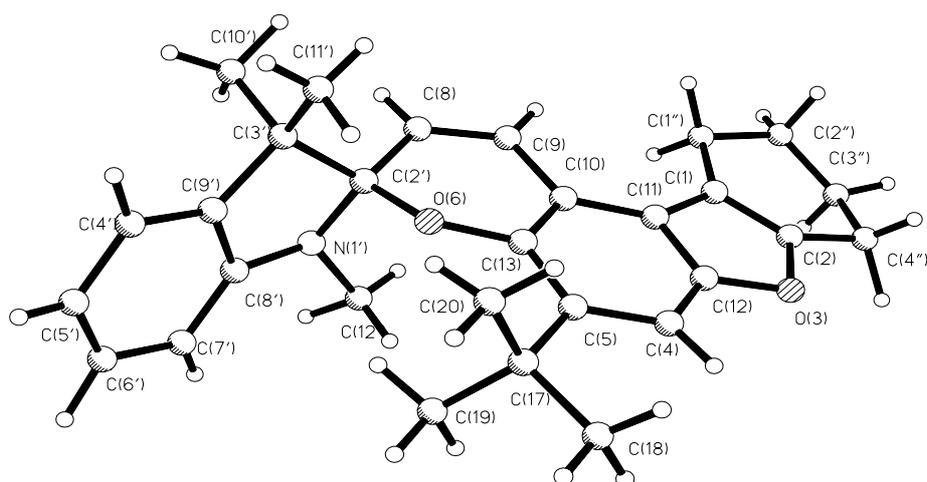


Рис. 1. Общий вид молекулы соединения **1**. Основные кристаллографические данные соединений **1** и **2a–c** и общие значения энергий кристаллических решеток представлены в таблице

23.0, 8.1 и 13.3, 15.6 и 10.2° соответственно. Обращает на себя внимание перегиб на 23.0° по линии O<sub>(6)</sub>C<sub>(8)</sub> в **2b**, формально равный 157°, иными словами, взаимная ориентация двух фрагментов относительно линии O<sub>(6)</sub>C<sub>(8)</sub> в исследованных молекулах соединений **2a**, **2c** и **1**, в которых бензопирановый фрагмент отогнут в сторону N-метильных заместителей, отличается от таковой в **2b**, где реализуется изгиб в сторону геминальных атомов углерода. В целом геометрическое строение C<sub>спиро</sub> узла и бензопиранового фрагмента в соединениях **2a–c**, **1** аналогично строению в индолиновых и бензоксазиновых спиропиранах, изученных ранее. Выход атома N<sub>(1)</sub> из плоскости координирующих атомов C<sub>(2)</sub>C<sub>(8)</sub>C<sub>(12)</sub> составляет –0.30, 0.27, –0.30 и –0.26 Å, сумма валентных углов при атоме N<sub>(1)</sub> равна 347.3, 349.3, 347.3 и 349.2° соответственно. Заметный характер sp<sup>3</sup>-гибридации орбиталей атома N<sub>(1)</sub> приводит кроме перегиба по линии C<sub>(3)</sub>...N<sub>(1)</sub> индолинового цикла к торсионному повороту вокруг связи C<sub>(8)</sub>–N<sub>(1)</sub> атома C<sub>(2)</sub> (угол C<sub>(9)</sub>–C<sub>(8)</sub>–N<sub>(1)</sub>–C<sub>(2)</sub> равен 18.8, –20.6, 17.4 и 19.2°) и одновременному повороту вокруг этой связи метиленовой (атом C<sub>(12)</sub>) группы (угол C<sub>(9)</sub>–C<sub>(8)</sub>–N<sub>(1)</sub>–C<sub>(12)</sub> равен 159.7, –165.0, 159.1 и 161.3°). В отличие от бензоксазиновых аналогов, отсутствие амидного сопряжения способствует взаимодействию НЭП атома N<sub>(1)</sub> с σ\*-орбиталью связи C<sub>(2)</sub>–O<sub>(6)</sub>, и, кроме того, геометрическое расположение связи C<sub>(2)</sub>–O<sub>(1)</sub> относительно координационной плоскости атома N<sub>(1)</sub> становится более благоприятным для орбитальных n–σ\*-взаимодействий. Для спиропиранов данного типа характерно, что в условиях доминирования при спироцентре молекулы орбитальных n–σ\*-взаимодействий НЭП атома N<sub>(1)</sub> с σ\*-орбиталью связи C<sub>(2)</sub>–O<sub>(6)</sub> будет заметно укорочение связи атома N с атомом C<sub>спиро</sub> и удлинение связи O<sub>(6)</sub>–C<sub>спиро</sub> по сравнению со стандартными значениями для подобных длин связей. Таким образом, длины связей C<sub>(2)</sub>–O<sub>(6)</sub> равные 1.462(3), 1.483(8), 1.476(4) и 1.467(3) Å,

а связей  $N_{(1')} - C_{(2')}$  – 1.463(4), 1.451(8), 1.444(5) и 1.446 Å находятся в интервале длин связей для ранее изученных индолиновых спиропиранов, проявляющих фотохромные свойства (1.438–1.497 и 1.434–1.453 Å соответственно).

Следует заметить, что замена  $\pi$ -донора на конденсированный фурановый фрагмент не изменила основную картину электронных взаимодействий, характерных для индолиновых спиропирановых молекул. Так, степень сопряжения атома  $O_{(6)}$  молекул с  $\pi$ -орбиталью бензольного кольца аналогична ранее исследованным спиропиранам – длина связи  $O_{(6)} - C_{(13)}$  составляет 1.382(4) Å. Присутствие в положении 5 молекул соединений **2b** и **2c** сильного электроакцепторного заместителя, как и в бензоксаиноновых спиропиранах, приводит к изменению электронного состояния атома кислорода спиро-центра и усилению степени сопряжения атома  $O_{(6)}$  с бензольным фрагментом. В результате в молекулах соединений **2b** и **2c** связь  $O_{(6)} - C_{(13)}$  укорочена и составляет 1.354(7) и 1.352(3) Å, чему сопутствует удлинение связи  $C_{\text{спиро}} - O_{(6)}$  до 1.483(8) и 1.476(4) Å.

Введение объемного *трет*-бутильного заместителя в молекулу **1** приводит, с одной стороны, к формированию кристалла с меньшей плотностью (таблица), а с другой стороны, к образованию изотропной кристаллической структуры (рис. 2).

Основной вклад в энергию кристаллической структуры **2a** вносят энергии парных межмолекулярных взаимодействий –8.3 ккал/моль между молекулами, трансляционно связанными в направлении X (рис. 3), и энергии парных межмолекулярных взаимодействий между centrosymmetrically связанными молекулами –12.4 (0 1 1), –14.6 (1 0 1), –10.2 ккал/моль (1 1 1). Проекция кристаллической структуры **2a** представлена на рис. 3.

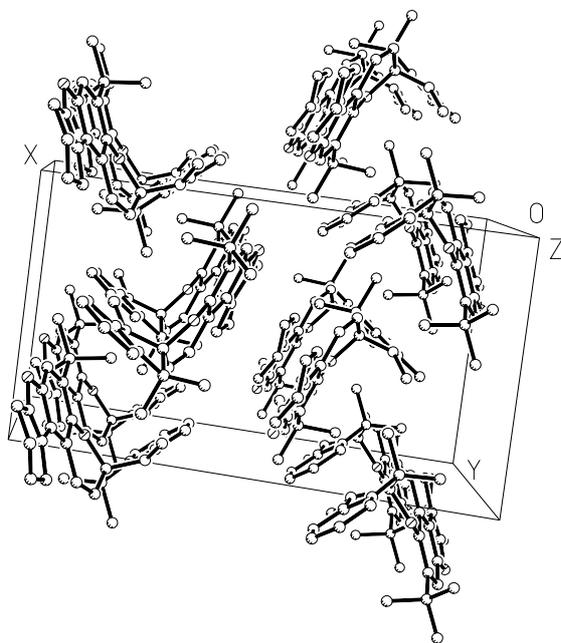


Рис. 2. Проекция кристаллической структуры соединения **1** на плоскость XY0

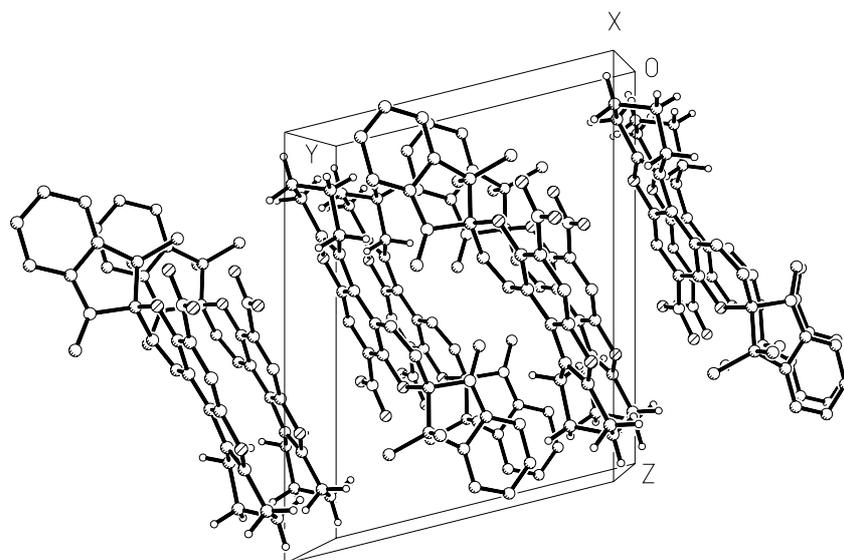


Рис. 3. Проекция кристаллической структуры соединения **2a** на плоскость YOZ

Основной вклад в энергию кристаллической структуры **2b** вносят энергии парных межмолекулярных взаимодействий  $-6.9$  ккал/моль между молекулами, трансляционно связанными, а также связанными центром инверсии  $(2\ 0\ 1)$   $-11.42$  ккал/моль и элементом симметрии  $0.5 + x, 0.5 + y, z$   $(1\ -1\ 0$  и  $1\ 0\ 1)$   $-12.6$  и  $-10.7$  ккал/моль соответственно. Проекция кристаллической структуры **2b** представлена на рис. 4.

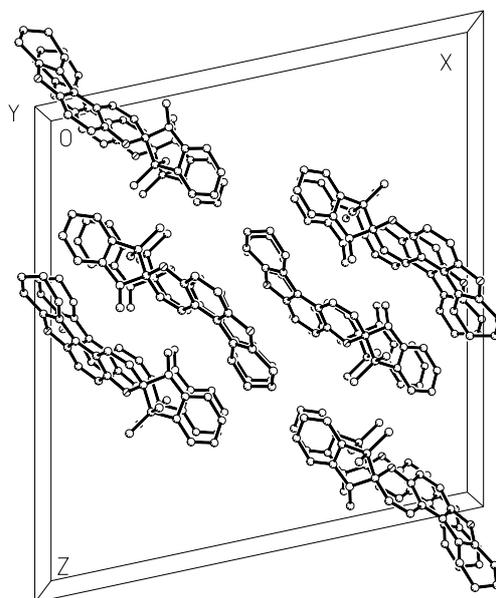


Рис. 4. Проекция кристаллической структуры соединения **2b** на плоскость XOZ

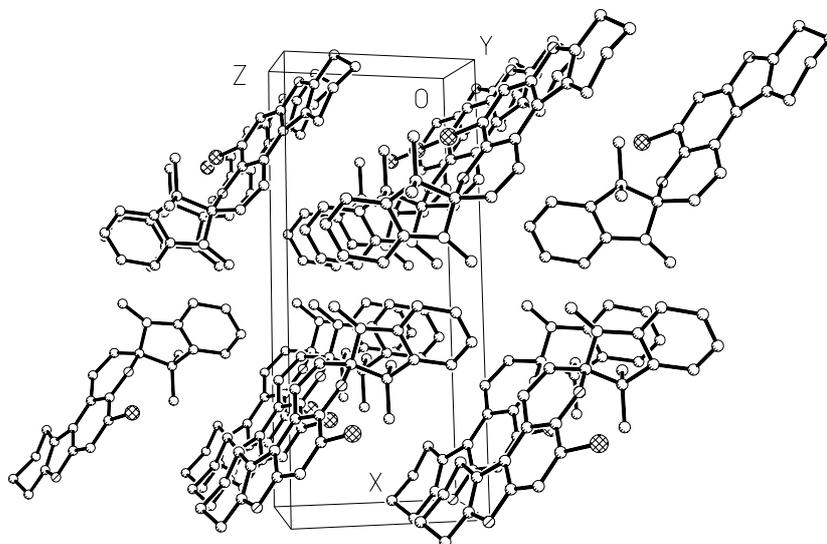


Рис. 5. Проекция кристаллической структуры соединения **2c** на плоскость X0Z

Основной вклад в энергию кристаллической структуры **2c** вносят энергии парных межмолекулярных взаимодействий  $-5.1$ ,  $-5.6$ ,  $-9.9$  ккал/моль между молекулами трансляционно связанными, а также связанными центром инверсии  $-10.1$  ккал/моль. Проекция кристаллической структуры **2c** представлена на рис. 5.

По сравнению со структурами **2a–c**, основной вклад в энергию кристаллической структуры **1** вносят только энергии парных межмолекулярных взаимодействий  $-13.5$  ккал/моль между молекулами, связанными центром инверсии. В других структурах образуются более плотные упаковки с большим числом межмолекулярных взаимодействий. Фиксация в спектре поглощения соединения **1** при  $77$  К фотоиндуцированного *цис-цис*-изомера **1\*** связана с его стабилизацией за счет стерических проявлений объемной *трет*-бутильной группы и вязкостных барьеров при низкой температуре.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Соединение **1** ( $C_{29}H_{33}NO_2$ ) кристаллизуется в моноклинной сингонии. Основные кристаллографические данные для соединения **1** приведены в таблице. Набор интенсивностей 4505 рефлексов ( $1.73 < \theta < 26.06$ ) получен методом  $\omega/2\theta$  сканирования на четырехкружном дифрактометре KUMA – 4 (на  $MoK\alpha$ -излучении) при  $T = 293(2)$  К. Поглощение не учитывалось –  $\mu(MoK\alpha) = 0.075$   $mm^{-1}$ .

Основные кристаллографические данные для соединений 1, 2

Соединение	2a	2b	2c	1
Брутто-формула	C <sub>25</sub> H <sub>24</sub> NO <sub>2</sub>	C <sub>25</sub> H <sub>24</sub> BrNO <sub>2</sub>	C <sub>25</sub> H <sub>26</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	C <sub>29</sub> H <sub>33</sub> NO <sub>2</sub>
М	369.44	450.36	418.39	427.56
Пространственная группа	<i>C</i> 2/ <i>c</i>	<i>P</i> -1	<i>P</i> -1	<i>P</i> 2(1)/ <i>n</i>
<i>a</i> , Å	23.274(5)	17.935(4)	6.970(1)	18.520(8)
<i>b</i> , Å	6.881(1)	8.025(2)	11.063(2)	10.232(5)
<i>c</i> , Å	25.066(5)	7.835(2)	14.153(3)	12.803(5)
$\alpha$ , град.	90	73.61(3)	75.89(3)	90
$\beta$ , град.	102.00(3)	86.50(3)	89.41(3)	106.13(3)
$\gamma$ , град.	90	78.02(3)	79.90(3)	90
<i>V</i> , Å <sup>3</sup>	3927(1)	1058.29(4)	1041.4(3)	2330.6(2)
<i>Z</i>	8	2	2	4
<i>D</i> , г/см <sup>3</sup>	1.250	1.413	1.373(3)	1.219
<i>E</i> кристаллической решетки, ккал/моль	-36.5	-35.0	-38.3	-39.6

После исключения систематически погашенных рефлексов рабочий массив измеренных отражений составил 2416 с  $I > 2\sigma(I)$ . Структура расшифрована прямым методом и уточнена полноматричным методом наименьших квадратов в ани-зотропном приближении для неводородных атомов по комплексу программ SHELXL-97 [4]. Все атомы водорода определены из разностного синтеза и в дальнейшем уточнялись в приближении изотропных тепловых колебаний, кроме атомов Н-10А, Н-10В, Н-11А и Н-11В, которые рассчитаны геометрически и для которых уточнялись позиционные параметры. Окончательные параметры уточнения при уточнении 405 параметров:  $R = 0.0484$ ,  $R_w = 0.1502$ ,  $GOOF = 0.964$ ,  $F(000) = 920$ , максимальная и минимальная электронная плотность 0.273 и  $-0.323 \text{ \AA}^{-3}$ .

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант 07-03-00234 и 07-04-00424).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. В. В. Ткачев, С. М. Алдошин, Н. А. Санина, Б. С. Лукьянов, В. И. Минкин, А. Н. Утеньшев, К. Н. Халанский, Ю. С. Алексеенко, *ХГС*, 690 (2007). [*Chem. Heterocycl. Comp.*, **43**, 576 (2007)].
2. Б. С. Лукьянов, А. Н. Утеньшев, Е. Н. Шепеленко, В. В. Ткачев, М. Б. Лукьянова, А. В. Метелица, С. О. Безуглый, С. М. Алдошин, В. И. Минкин, *ХГС*, 995 (2006). [*Chem. Heterocycl. Comp.*, **42**, 858 (2006)].
3. V. I. Minkin, A. V. Metelitsa, I. V. Dorogan, B. S. Lukyanov, S. O. Besugliy, J.-C. Micheau, *J. Phys. Chem. A.*, **109**, 9605 (2005).

4. G. M. Sheldrick, *SHELXL-97, Program for Refinement of Crystal Structures*, Univ. of Gottingen, Germany, 1997.
5. Б. Б. Сафоклов, Б. С. Лукьянов, А. О. Буланов, А. В. Метелица, В. И. Минкин, В. В. Ткачев, С. М. Алдошин, *Изв. АН, Сер. хим.*, 431 (2002).
6. А. О. Буланов, Б. Б. Сафоклов, Б. С. Лукьянов, В. В. Ткачев, В. И. Минкин, С. М. Алдошин, Ю. С. Алексеенко, *ХГС*, 350 (2003). [*Chem. Heterocycl. Comp.*, **39**, 308 (2003)].
7. S. M. Aldoshin, in *Organic Photochromic and Thermochromic Compounds*, J. C. Carno, R. J. Gugliemetti (Eds.), Kluwer Acad./Plenum Publishers, New York, 1999, vol. 2, p. 297.

Научно-исследовательский институт  
физической и органической химии  
Южного федерального университета,  
Ростов-на-Дону 344090, Россия  
e-mail: bluk@ipoc.rsu.ru

Поступило 25.05.2007

<sup>a</sup>Институт проблем химической физики РАН,  
Черноголовка 142432, Московской области

<sup>b</sup>Южный научный центр РАН,  
Ростов-на-Дону 344006

---