

*Посвящается академику Б. А. Трофимову  
в связи с его 70-летием*

**Н. А. Волошин, С. О. Безуглый, Е. В. Соловьева<sup>а</sup>,  
А. В. Метелица<sup>а</sup>, В. И. Минкин<sup>а</sup>**

### **ФОТО- И ТЕРМОХРОМНЫЕ СПИРАНЫ**

#### **31.\* ФОТОХРОМНЫЕ КАТИОННЫЕ СПИРОПИРАНЫ С ПИРИДИНИЕВЫМ ФРАГМЕНТОМ В БОКОВОЙ АЛИФАТИЧЕСКОЙ ЦЕПИ**

Синтезированы катионные спиропираны индолинового ряда с кватернизованным пиридиниевым фрагментом в боковой алифатической цепи, проявляющие фотохромные свойства в растворах. Основной эффект введения кватернизованного пиридиниевого фрагмента в бензопирановую часть спиропирана заключается в существенном замедлении термических релаксационных процессов.

**Ключевые слова:** катионные индолинспиропираны, пиридиниевый фрагмент, фотохромизм, электронные спектры поглощения.

Фотохромные органические молекулы, и среди них спиропираны и спирооксазины, в последние годы являются предметом интенсивных исследований, благодаря возможности их использования в оптических системах регистрации и отображения информации, сенсорах, опто- и оптобиоэлектронике, транспортных системах [2–5].

Однако к настоящему времени практически достигнут предел в улучшении характеристик монофункциональных материалов, и внимание исследователей направлено на создание гибридных полифункциональных материалов, перспективных для практического применения в молекулярной электронике.

Одним из возможных путей решения этой задачи является получение гибридных полифункциональных материалов, объединяющих структурные блоки, ответственные за различные физико-химические свойства, например фотохромизм и магнетизм [6–9], фотохромизм и проводимость [10, 11], электрические и магнитные свойства [12], оптический дихроизм и магнетизм [13]. Для целенаправленного создания таких материалов из молекулярных блоков различной химической природы, исследования взаимного влияния таких блоков друг на друга и путей модификации свойств отдельных блоков для придания гибридным материалам нужных свойств необходимо систематическое исследование как строения и свойств таких блоков, так и возможности их объединения в одной кристаллической решетке.

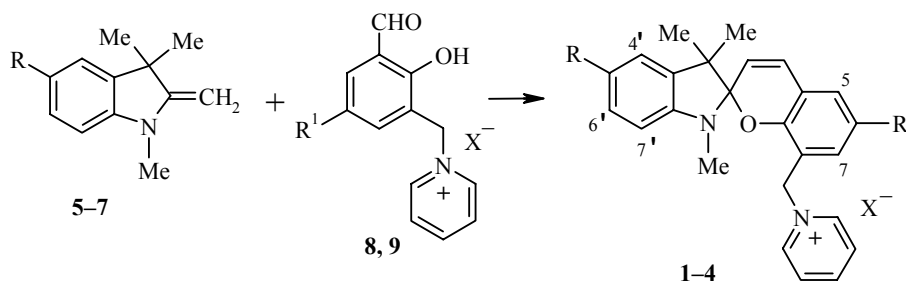
\* Сообщение 30 см. [1].

Для разработки и создания гибридных полифункциональных материалов, включающих в свою структуру фотохромные катионы, необходимы катионные формы фотохромных систем [8, 9, 14, 15]. Соли спиропиранов ( $SP^+X^-$ ) и спирооксазинов ( $SO^+X^-$ ) являются перспективными для получения гибридных полифункциональных материалов, сочетающих в одной кристаллической решетке фотохромные и магнитные свойства [6–9, 16], в которых спиропирановые или спирооксазиновые катионы обладают фотохромными свойствами. Поэтому синтез, строение и фотохимические свойства катионных спиропиранов и спирооксазинов привлекают в последние годы особое внимание исследователей [8, 9, 14–17]. Недавно были получены гибридные полифункциональные соединения принципиально нового класса, объединяющие в одной кристаллической структуре фотохромную катионную подрешетку спиропиранов и магнитную анионную подрешетку биметаллического оксалата [18, 19], где спиропиран выполняет функцию фотохимического молекулярного переключателя, возмущающего магнитную подрешетку.

В развитие этих исследований настоящая работа посвящена синтезу и описанию фотохромных свойств ряда катионных спиропиранов, содержащих пиридиновый фрагмент в боковой алифатической цепи.

Метод синтеза катионных спиропиранов (СПП) типа **1**, **2** конденсацией метиленового основания с 2-гидрокси-5-нитро-3-хлорметилбенальдегидом и последующим взаимодействием полученного хлорметилзамещенного спиропирана с пиридином описан ранее [20, 21]. В отличие от этого метода, спиропираны **1–4** получены взаимодействием метилениндолинов **5–7** и пиридинийметилзамещенных альдегидов **8**, **9** в соответствии с недавно опубликованной методикой [9] (схема 1).

Схема 1



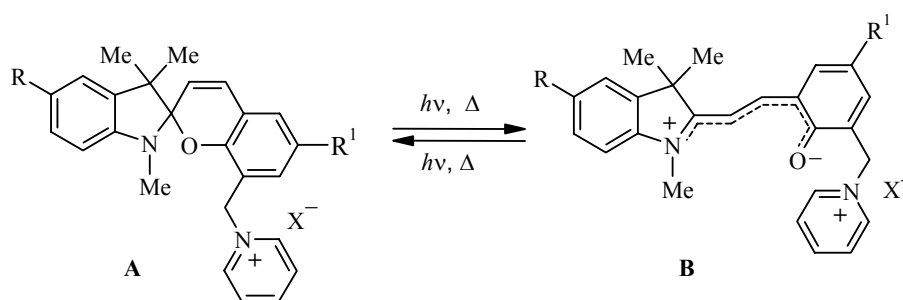
**1** R = Cl, R<sup>1</sup> = NO<sub>2</sub>, X = Cl; **2** R = OMe, R<sup>1</sup> = NO<sub>2</sub>, X = Cl; **3** R = R<sup>1</sup> = H, X = Br; **4** R = Cl, R<sup>1</sup> = H, X = Br; **5** R = H; **6** R = Cl; **7** R = OMe; **8** R<sup>1</sup> = NO<sub>2</sub>, X = Cl; **9** R<sup>1</sup> = H, X = Br

Данные спектроскопии ЯМР <sup>1</sup>H (сигналы от магнитно неэквивалентных геминальных метильных групп, диастереотопное расщепление сигналов протонов метиленовой группы пиридинийметильного заместителя, значения химических сдвигов и КССВ протонов двойной связи пиранового фрагмента и протонов индолинового фрагмента) однозначно подтверждают строение полученных спиропиранов. А отсутствие сигналов

N-метильных и *gem*-диметильных групп, синглета метиленовой группы пиридинийметильного заместителя, *trans*-винильных протонов и других протонов индолинового и пиранового фрагментов в областях спектра, характерных для открытой мероцианиновой формы, свидетельствует, что полученные соединения находятся в растворе ( $\text{CDCl}_3$  и  $\text{DMCO-d}_6$ ), главным образом, в спироциклической форме.

Механизм фотохромного превращения спиропиранов, спирооксазинов и их солей (схема 2) связан с термически и фотохимически обратимым процессом гетеролитического разрыва связи  $\text{C}_{\text{спиро}}\text{-O}$  циклического изомера **A** с последующей *cis-trans*-изомеризацией в метастабильную мероцианиновую форму **B**. Последняя спонтанно или под действием видимого света переходит в исходную спироформу [2, 3].

Схема 2



Электронные спектры поглощения циклических изомеров спиропиранов **1–4** в ацетонитриле характеризуются полосами длинноволнового поглощения в области 290–345 нм с молярными коэффициентами экстинкции (мкэ) в максимумах 3480–8180  $\text{моль}^{-1}\cdot\text{л}\cdot\text{см}^{-1}$ , соответствующими  $S_0 \rightarrow S_1$ -переходу и более интенсивными полосами  $S_0 \rightarrow S_2$ -перехода в коротковолновой области спектра с максимумами при 245–259 нм и мкэ 16210–24190  $\text{моль}^{-1}\cdot\text{л}\cdot\text{см}^{-1}$ . По форме полос и их положению можно выделить три группы спиропиранов: СПП **1, 2** с нитрогруппой в бензопирановой части молекулы, имеющие широкие полосы длинноволнового поглощения; незамещенные в бензопирановой части СПП **3, 4** с существенно более узкими полосами, гипсохромно смещенными по отношению к полосам поглощения СПП **1, 2**, и 5-Cl-замещенные в индолиновом фрагменте СПП **1, 4**, имеющие отчетливо выраженные полосы  $S_0 \rightarrow S_2$ -перехода с максимумами при 257 и 253 нм (рис. 1). Следовательно в общем случае замещение в бензопирановой части СПП преимущественно влияет на положение и форму длинноволновой полосы поглощения, а заместители в индолиновом фрагменте приводят к модификации коротковолновой полосы  $S_0 \rightarrow S_2$ -перехода. Это соответствует предположению об аддитивности спектров поглощения ациклических фрагментов спиропиранов и локализации электронного перехода, ответственного за наиболее длинноволновую полосу поглощения, на бензопирановой части молекулы. Методом структурного моделирования было показано, что электронные

спектры поглощения спиропиранов могут быть представлены в виде ли-

нейной комбинации спектров поглощения составляющих фрагментов [22]. Это оказывается возможным в силу слабого взаимодействия взаимно ортогональных фрагментов. При этом длинноволновая полоса поглощения относится к фотохимически активному бензопирановому фрагменту, а более коротковолновая – к поглощению гетероциклической части молекулы.

Установлено, что циклические формы СПП при 293 К флуоресценцией не обладают.

Максимумы полос длинноволнового поглощения нециклических мероцианиновых изомеров **В** спиропиранов **1–4** лежат в области 540–586 нм, что соответствует данным по поглощению мероцианиновых изомеров описанных ранее спиропиранов (таблица) [2, 3].

Мероцианиновые формы СПП **1** и **2** демонстрируют флуоресценцию при 293 К. Максимумы полос флуоресценции лежат в области 618–625 нм, при этом полосы возбуждения флуоресценции хорошо совпадают с полосами длинноволнового поглощения мероцианиновых форм **В** (таблица).

В исходных, до облучения, растворах в ацетонитриле спиропираны **3, 4** существуют исключительно в циклической форме **А**. В отличие от этого, в случае СПП **1**, СПП **2** наблюдается равновесие циклической и мероцианиновой форм, что проявляется в электронных спектрах поглощения в появлении дополнительных, по сравнению со спектрами СПП **3, 4**, полос длинноволнового поглощения с максимумами в области 540–544 нм

Спектральные и кинетические свойства\* катионных спиропиранов **1–4** в ацетонитриле при 293 К

Соединение	$\lambda_{\max}$ , нм	$\epsilon$ , л·моль <sup>-1</sup> ·см <sup>-1</sup>	$\lambda_{\max}$ , нм	$\lambda_{\max}^f$ , нм	$k_{\text{набл}}^{**} \cdot 10^{-5}$ , с <sup>-1</sup>
	Циклическая форма <b>А</b>		Мероцианиновая форма <b>В</b>		
<b>1</b>	257	24190	544	625	8.9
	311	8500			
	340, пл	7840			
<b>2</b>	259	19670	540	618	0.8
	317	9950			
	345, пл	8180			
<b>3</b>	245, пл	16210	579		6370
	298	5400			
	320, пл	3480			
<b>4</b>	253	19470	586		4700
	306	5900			
	321, пл	4050			

\* Поглощение:  $\lambda_{\max}$ ,  $\epsilon$ ; флуоресценция,  $\lambda_{\max}^f$ .

\*\* В случае СПП **1**, СПП **2** наблюдаемая константа скорости ( $k_{\text{набл}}$ ) термического релаксационного процесса представляет собой сумму констант скоростей реакции термического раскрытия цикла ( $k_{\text{AB}}$ ) и термической реакции рециклизации ( $k_{\text{BA}}$ ). Для СПП **3, 4**  $k_{\text{набл}} = k_{\text{BA}}$ .

(ср. спектры СПП **3, 4** на рис. 1 и спектры (*I*) на рис. 2 и 3). При этом,

судя по соотношению полос поглощения циклических и мероцианиновых изомеров для 5-метоксизамещенного СПП **2**, равновесие в существенно большей степени сдвинуто в сторону мероцианиновых изомеров, по сравнению с хлорзамещенным СПП **1**. Таким образом, введение сильной электроноакцепторной группы NO<sub>2</sub> в бензопирановую часть СПП и, далее, электронодонорной группы OCH<sub>3</sub> в индолиновую часть СПП, приводит к прогрессивному повышению термодинамической устойчивости мероцианиновых изомеров, проявляющейся в появлении и дальнейшем смещении равновесия **A**–**B** в сторону нециклических форм **B**.

Установленные особенности поведения спиропиранов **1–4**, по-видимому, как и в случае спирооксазинов [23, 24], определяются зависимостью молекулярного строения мероцианиновой формы – степенью хиноидизации или биполярности – от электроноакцепторных и электронодонорных свойств замещающих групп в той или иной части СПП. Сильная электроноакцепторная группа NO<sub>2</sub> в бензопирановом фрагменте приводит к делокализации отрицательного заряда на атоме кислорода и тем самым к стабилизации биполярной структуры мероцианиновой формы. Дополнительный эффект, действующий в этом направлении в случае соединения **2**, связан с введением в индолиновый фрагмент СПП электронодонорной группы OCH<sub>3</sub>, способствующей делокализации положительного заряда на атоме азота. В условиях полярного окружения молекулами ацетонитрила изомерных форм СПП, переход из слабополярной циклической формы в биполярную мероцианиновую является термодинамически оправданным.

При облучении растворов спиропиранов **3, 4** в ацетонитриле УФ светом в полосах поглощения циклических изомеров наблюдается их окрашивание, связанное с разрывом связи C–O и последующими *цис-транс*-изомеризациями, приводящими к образованию окрашенного метастабильного продукта **B** (таблица) [2, 3]. В случае СПП **1** и **2**, представленных в ацетонитрильных растворах в виде равновесия форм **A** и **B**, УФ облучение (365 нм) приводит к возбуждению как циклических форм **A**, за счет перехода  $S_0 \rightarrow S_1$ , так и мероцианиновых **B** вследствие процесса  $S_0 \rightarrow S_2$ . По достижении фотостационарного состояния результирующий эффект, отражающий взаимное расположение уровней поглощения мероцианиновых форм в состоянии равновесия и фотостационарном состоянии, для СПП **1** и **2** имеет прямо противоположное значение: в растворах СПП **1** наблюдается повышение содержания мероцианиновых изомеров по сравнению с равновесным и, наоборот, концентрация мероцианиновых форм СПП **2** в фотостационарном состоянии значительно меньше, чем в состоянии равновесия (ср. рис. 2 и 3). Положение равновесия определяется соотношением констант скоростей прямых (**A**→**B**) и обратных (**B**→**A**) термических реакций. Уровень фотостационарного состояния, наряду с этим, зависит от значения молярных коэффициентов экстинкции изомерных форм на длине волны облучения, а также определяется значениями квантовых выходов реакций фотоокрашивания и фотообесцвечивания. Совокупность указанных факторов и определяет результирующий эффект УФ облучения.

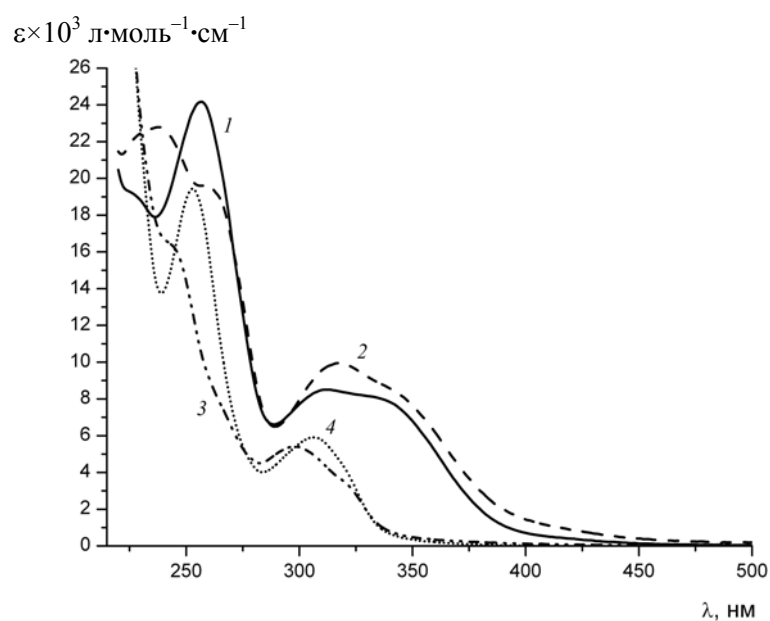


Рис. 1. Электронные спектры поглощения циклических изомерных форм А СПП 1–4 (1–4 соответственно) в ацетонитриле (спектры соединений 3, 4 зарегистрированы непосредственно после растворения; растворы соединений 1, 2 предварительно были облучены светом 546 нм до полного исчезновения длинноволновых полос поглощения мероцианиновых изомеров В)

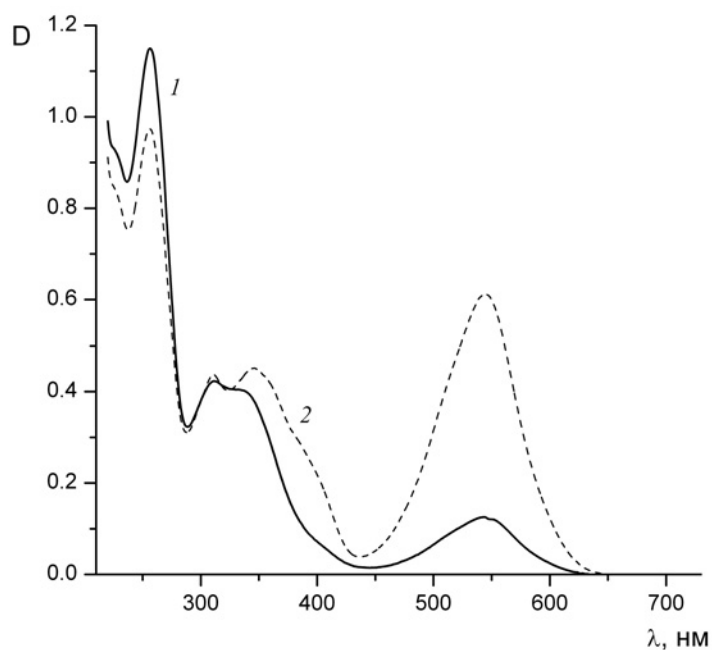


Рис. 2. Электронные спектры поглощения СПП 1 ( $4.95 \cdot 10^{-5}$  моль/л) в ацетонитриле при 293 К в состоянии термодинамического равновесия (1) и в фотостационарном состоянии (2) при облучении светом 365 нм

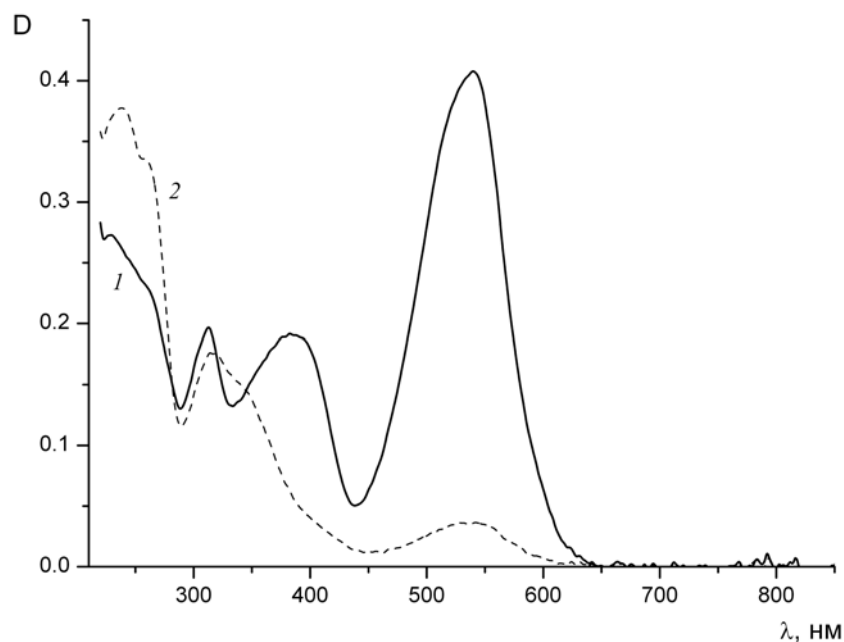


Рис. 3. Электронные спектры поглощения СПП **2** ( $1.75 \cdot 10^{-5}$  моль/л) в ацетонитриле при 293 К в состоянии термодинамического равновесия (1) и в фотостационарном состоянии при облучении светом 365 нм (2)

После прекращения облучения светом 365 нм наблюдаются термические релаксационные процессы. Для СПП **3**, **4** релаксационный процесс связан с обратной термической реакцией рециклизации  $\mathbf{B} \rightarrow \mathbf{A}$  и характеризуется константой скорости  $k_{\mathbf{BA}}$ . В растворах соединений **1**, **2** осуществляется процесс установления равновесия и, в этом случае, наблюдаемая константа скорости ( $k_{\text{obs}}$ ) представляет собой сумму констант скоростей термической реакции окрашивания ( $k_{\mathbf{AB}}$ ) и обесцвечивания ( $k_{\mathbf{BA}}$ ). При этом отметим, что если в случае СПП **1** релаксационный процесс, представляющий собой темное обесцвечивание раствора, подчиняется закону экспоненциального затухания, то для СПП **2** наблюдаемое темное окрашивание хорошо описывается также экспоненциальной функцией, но возрастающего типа.

Значения наблюдаемых констант скоростей термических релаксационных процессов приведены в таблице. Дополнительно приведем полученную нами в тех же условиях наблюдения (ацетонитрил, 293 К), что и для соединений **1–4**, константу скорости темного обесцвечивания для 6-NO<sub>2</sub>-BIPS (1',3',3'-триметил-6-нитроспиро[2H-1-бензопиран-2,2'-индолин]), равную  $1.54 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$ . С одной стороны, из приведенных данных видно, что введение кватернизованного пиридинового фрагмента в бензопирановую часть молекулы спиропирана приводит к существенному (на три порядка) замедлению процесса термической рециклизации, а с другой – подтверждается известный для спирооксазинов (структурных аналогов СПП) факт, что введение электроноакцепторной группы в бензопирановую часть, а электронодонорной в индолиновую часть СПП, также приво-

дит к стабилизации мероцианиновой формы в полярных растворителях [24].

Фотохимический канал рециклизации **B**→**A**, продемонстрированный выше для случая возбуждения мероцианиновых форм соединений **1**, **2** в  $S_2$ -состояние, был подтвержден при прямом облучении в полосах длинноволнового поглощения нециклических изомеров **B**. В отличие от этого для СПП **3**, **4** после предварительного фотоокрашивания на фоне термической релаксации не удалось обнаружить ускорения процесса обесцвечивания при облучении в полосах длинноволнового поглощения мероцианиновых изомеров этих спиропиранов.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры ЯМР  $^1\text{H}$  регистрировали на спектрометре Varian Unity-300 (300 МГц) при 20 °С, отнесение сигналов проводили относительно сигнала остаточных протонов дейтерорастворителя  $\text{CDCl}_3$  ( $\delta$  7.26 м. д.) и  $\text{DMSO-d}_6$  ( $\delta$  2.50 м. д.), значения  $\delta$  измеряли с точностью до 0.01 м. д., КССВ – до 0.1 Гц.

Электронные спектры поглощения и кинетические кривые термических релаксационных процессов регистрировали на спектрофотометре "Agilent 8453" с приставкой для термостатирования образцов. Фотолиз растворов осуществляли облучателем с ртутной лампой (200 Вт) "Lot Oriel" с набором интерференционных светофильтров. Спектры флуоресценции регистрировали при помощи спектрофлуориметра Varian Cary Eclipse. Для приготовления растворов использовали ацетонитрил (Aldrich) спектральной степени чистоты. Соединения **5** (Lancaster), **6** (Aldrich) использовали без дополнительной очистки, соединения **7** [25], **8** [9] получали по описанным ранее методам.

**1-(2-Гидрокси-3-формилбензил)пиридинийбромид (9)** получают аналогично альдегиду **8** [9]. Выход 53%, т. пл. 169–171 °С. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{DMSO-d}_6$ ),  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 5.84 (2H, с, 1- $\text{CH}_2$ -Ar); 7.18 (1H, т,  $J = 7.6$ , H-5 Bn); 7.85 (1H, д, д,  $J = 7.6$ ,  $J = 1.7$ , H-6 Bn); 7.87 (1H, д, д,  $J = 7.7$ ,  $J = 1.8$ , H-4 Bn); 8.08–8.13 (2H, м, H-3,5 Py); 8.58 (1H, т, т,  $J = 7.8$ ,  $J = 1.3$ , H-4 Py); 9.05–9.08 (2H, м, H-2,6 Py); 10.01 (1H, с, 3-CHO Bn); 11.38 (1H, с, 2-OH Bn). Найдено, %: С 53.32; Н 4.30; N 4.61.  $\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{BrNO}_2$ . Вычислено, %: С 53.08; Н 4.11; N 4.76.

**1-[(1',3',3'-Триметил-6-нитро-5'-хлорспиро[2H-1-бензопиран-2,2'-индолин]-8-ил)метил]пиридинийхлорид (1)**. Раствор 0.42 г (2 ммоль) 2-метилениндолина **6** в 2 мл метанола прибавляют по каплям к кипящей смеси 0.59 г (2 ммоль) альдегида **8** и 14 мл метанола в течение 30 мин. Смесь кипятят 4 ч, растворитель упаривают и остаток перекристаллизовывают из ацетонитрила. Выход 57%. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 0.83 (3H, с, 3'- $\text{CH}_3$ ); 1.11 (3H, с, 3'- $\text{CH}_3$ ); 2.61 (3H, с, 1'- $\text{CH}_3$ ); 5.82 (1H, д,  $J = 10.4$ , H-3); 6.08 (1H, д,  $J = 14.1$ , 8- $\text{CH}_2$ -Py); 6.30 (1H, д,  $J = 14.1$ , 8- $\text{CH}_2$ -Py); 6.54 (1H, д,  $J = 8.3$ , H-7'); 6.90 (1H, д,  $J = 2.1$ , H-4'); 6.95 (1H, д,  $J = 10.4$ , H-4); 7.26 (1H, д, д,  $J = 8.2$ ,  $J = 2.1$ , H-6'); 7.72 (2H, д, д,  $J = 7.8$ ,  $J = 6.7$ , H-3,5 Py); 8.04 (1H, д,  $J = 2.6$ , H-5); 8.37 (1H, т, т,  $J = 7.8$ ,  $J = 1.1$ , H-4 Py); 8.87–8.90 (3H, м, H-7, H-2,6 Py). Найдено, %: С 62.10; Н 4.96; N 8.53.  $\text{C}_{25}\text{H}_{23}\text{Cl}_2\text{N}_3\text{O}_3$ . Вычислено, %: С 61.99; Н 4.79; N 8.67.

**1-[(1',3',3'-Триметил-5'-метокси-6-нитро-спиро[2H-1-бензопиран-2,2'-индолин]-8-ил)метил]пиридинийхлорид (2)** получают аналогично спиропирану **1** из 2-метилениндолина **7** и альдегида **8** и перекристаллизовывают из этанола. Выход 55%. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 0.94 (3H, с, 3'- $\text{CH}_3$ ); 1.15 (3H, с, 3'- $\text{CH}_3$ ); 2.47 (3H, с, 1'- $\text{CH}_3$ ); 3.87 (3H, с, 5'- $\text{OCH}_3$ ); 5.86 (1H, д,  $J = 10.5$ , H-3); 5.97 (1H, д,  $J = 13.5$ , 8- $\text{CH}_2$ -Py); 6.21 (1H, д,  $J = 13.5$ , 8- $\text{CH}_2$ -Py); 6.49 (1H, д,  $J = 8.3$ , H-7'); 6.68 (1H, д,  $J = 2.4$ , H-4'); 6.83 (1H, д, д,  $J = 8.3$  и  $J = 2.4$ , H-6'); 6.94 (1H, д,



$J = 10.5$ , H-4); 7.73 (2H, т,  $J = 6.6$ , H-3,5 Py); 8.06 (1H, д,  $J = 2.2$ , H-5); 8.38 (1H, т,  $J = 7.6$ , H-4 Py); 8.73 (2H, д,  $J = 5.1$ , H-2,6 Py); 8.93 (1H, д,  $J = 2.2$ , H-7).  
Найдено, %: С 65.21; Н 5.38; N 8.63.  $C_{26}H_{26}ClN_3O_4$ . Вычислено, %: С 65.06; Н 5.46; N 8.75.

**1-[(1',3',3'-Триметилспиро[2Н-1-бензопиран-2,2'-индолин]-8-ил)метил]пиридинийбромид (3)** получают аналогично спиропирану **1** из 2-метилениндолина **5** и альдегида **9** и перекристаллизовывают из смеси ацетонитрил–этилацетат, 1:1. Выход 56%, т. пл. 143–145 °С. Спектр ЯМР  $^1H$  ( $CDCl_3$ ),  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 1.01 (3H, с, 3'- $CH_3$ ); 1.14 (3H, с, 3'- $CH_3$ ); 2.42 (3H, с, 1'- $CH_3$ ); 5.69 (1H, д,  $J = 10.3$ , H-3); 5.70 (1H, д,  $J = 13.5$ , 8- $CH_2$ -Py); 5.95 (1H, д,  $J = 13.5$ , 8- $CH_2$ -Py); 6.49 (1H, д,  $J = 7.7$ , H-7); 6.87 (1H, д,  $J = 10.3$ , H-4); 6.96 (1H, т,  $J = 7.6$ , H-6); 6.97 (1H, д, т,  $J = 7.3$ ,  $J = 0.9$ , H-5'); 7.09 (1H, д, д,  $J = 7.3$ ,  $J = 1.3$ , H-4'); 7.16 (1H, д, д,  $J = 7.6$ ,  $J = 1.6$ , H-5); 7.28 (1H, д, т,  $J = 7.6$ ,  $J = 1.3$ , H-6'); 7.63 (2H, д, д,  $J = 7.8$ ,  $J = 6.7$ , H-3,5 Py); 7.99 (1H, д, д,  $J = 7.6$ ,  $J = 1.6$ , H-7); 8.28 (1H, т, т,  $J = 7.8$ ,  $J = 1.4$ , H-4 Py); 8.55 (2H, д, д,  $J = 6.7$ ,  $J = 1.4$ , H-2,6 Py). Найдено, %: С 66.67; Н 5.70; N 6.40.  $C_{25}H_{25}BrN_2O$ . Вычислено, %: С 66.81; Н 5.61; N 6.23.

**1-[(1',3',3'-Триметил-5'-хлорспиро[2Н-1-бензопиран-2,2'-индолин]-8-ил)метил]пиридинийбромид (4)** получают аналогично спиропирану **1** из 2-метилениндолина **6** и альдегида **9** и перекристаллизовывают из смеси ацетонитрил–этилацетат, 1:1. Выход 51%. Спектр ЯМР  $^1H$  ( $CDCl_3$ ),  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 0.88 (3H, с, 3'- $CH_3$ ); 1.12 (3H, с, 3'- $CH_3$ ); 2.50 (3H, с, 1'- $CH_3$ ); 5.66 (1H, д,  $J = 10.3$ , H-3); 5.85 (1H, д,  $J = 13.6$ , 8- $CH_2$ -Py); 5.90 (1H, д,  $J = 13.6$ , 8- $CH_2$ -Py); 6.46 (1H, д,  $J = 8.2$ , H-7); 6.87 (1H, д,  $J = 10.3$ , H-4); 6.94 (1H, д,  $J = 2.1$ , H-4'); 6.98 (1H, т,  $J = 7.6$ , H-6); 7.16 (1H, д, д,  $J = 7.6$  и  $J = 1.6$ , H-5); 7.24 (1H, д, д,  $J = 8.2$  и  $J = 2.1$ , H-6'); 7.65–7.70 (2H, м, 3-Н, H-5 Py); 8.00 (1H, д, д,  $J = 7.6$  и  $J = 1.6$ , H-7); 8.32 (1H, т, т,  $J = 7.8$ ,  $J = 1.4$ , H-4 Py); 8.64–8.67 (2H, м, H-2,6 Py). Найдено, %: С 62.23; Н 4.94; N 5.73.  $C_{25}H_{24}BrClN_2O$ . Вычислено, %: С 62.06; Н 5.00; N 5.79.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Президиума РАН (Программа № 8 "Разработка методов получения химических веществ и создание новых материалов"), Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 06-03-32988-а), Министерства образования и науки РФ (ведомственная научная программа "Развитие научного потенциала высшей школы", проект № РНП 2.1.1.1938), Гранта Президента РФ (НШ – 363.2008.3).*

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Б. С. Лукьянов, А. Н. Утеньшев, В. В. Ткачев, С. М. Алдошин, В. И. Минкин, М. Б. Лукьянова, Ю. С. Алексеенко, ХТС, 221 (2008). [*Chem. Heterocycl. Comp.*, **44**, 163 (2008)].
2. R. Guglielmetti, in: *Photochromism*, H. Dürr, H. Bouas-Laurent (Eds.), Elsevier, Amsterdam, 1990, Ch. 8.
3. R. C. Bertelson, in: *Organic Photochromic and Thermochromic Compounds*, vol. 1, J. C. Crano, R. J. Guglielmetti (Eds.), Plenum Press, New York, 1999, Ch. 1.
4. G. Bercovic, V. Krongauz, V. Weiss, *Chem. Rev.*, **100**, 1741 (2000).
5. V. I. Minkin, *Chem. Rev.*, **104**, 2751 (2004).
6. S. Bénard, P. Yu, *Chem. Commun.*, 65 (2000).
7. S. Bénard, E. Riviere, P. Yu, *Chem. Mater.*, **13**, 159 (2001).
8. I. Kashima, M. Okubo, Y. Ono, M. Itoi, N. Kida, M. Hikita, M. Enomoto, N. Kojima, *Synth. Met.*, **153**, 473 (2005).

9. S. M. Aldoshin, N. A. Sanina, V. I. Minkin, N. A. Voloshin, V. N. Ikorskii, V. I. Ovcharenko, V. A. Smirnov, N. K. Nagaeva, *J. Mol. Struct.*, **826**, 69 (2007).
10. I. Shevyakova, L. Buravov, V. Tkacheva, L. Zorina, S. Khasanov, S. Simonov, J. Yamada, E. Canadell, R. Shibaeva, E. Yagubskii, *Adv. Funct. Materials.*, **14**, 660 (2004).
11. S. V. Simonov, I. Yu. Shevyakova, L. V. Zorina, S. S. Khasanov, L. I. Buravov, V. A. Emel'yanov, E. Canadell, R. P. Shibaeva, E. B. Yagubskii, *J. Mater. Chem.*, **15**, 2476 (2005).
12. T. G. Prokhorova, S. S. Khasanov, L. V. Zorina, L. I. Buravov, V. A. Tkacheva, A. A. Baskakov, R. B. Morgunov, M. Gener, E. Canadell, R. P. Shibaeva, E. B. Yagubskii, *Adv. Funct. Materials*, **13**, 403 (2003).
13. N. S. Ovanesyan, V. D. Makhaev, S. M. Aldoshin, P. Gredin, K. Boubekeur, C. Train, M. Gruselle, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **18**, 3101 (2005).
14. S. Bénard, P. Yu, *Adv. Mater.*, **12**, 48 (2000).
15. S. M. Aldoshin, L. A. Nikonova, V. A. Smirnov, G. V. Shilov, N. K. Nagaeva, *J. Mol. Struct.*, **750**, 158 (2005).
16. K. Nakatani, P. Yu, *Adv. Mater.*, **13**, 1411 (2001).
17. С. М. Алдошин, Л. А. Никонова, В. А. Смирнов, Г. В. Шилов, Н. К. Нагаева, *Изв. АН, Сер. хим.*, 2050 (2005).
18. S. Bénard, E. Riviere, P. Yu, K. Nakatani, J. F. Delouis, *Chem. Mater.*, **13**, 159 (2001).
19. I. Kashima, M. Okubo, Y. Ono, M. Itoi, N. Kida, M. Hikita, M. Enomoto, N. Kojima, *Synth. Met.*, **155**, 703 (2005).
20. K. Takagi, T. Kurematsu, Y. Sawaki, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 1667 (1995).
21. Н. К. Артемова, В. А. Смирнов, Б. Г. Рогачев, Г. В. Шилов, С. М. Алдошин, *Изв. АН, Сер. хим.*, 1548 (2006).
22. N. W. Tyler, Jr., R. S. Becker, *J. Am. Chem. Soc.*, **92**, 1289 (1970).
23. A. V. Metelitsa, V. Lokshin, J. C. Micheau, A. Samat, R. Guglielmetti, V. Minkin, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **4**, 4340 (2002).
24. В. Локшин, А. Сама, А. В. Метелица, *Успехи химии*, **71**, 1015 (2002).
25. E. Pottier, M. Sergent, R. Phan Tan Luu, R. Guglielmetti, *Bull. Soc. Chim. Belg.*, **101**, 719 (1992).

Южный научный центр РАН,  
Ростов-на-Дону 344006, Россия

Поступило 07.05.2008

<sup>a</sup>Научно-исследовательский институт  
физической и органической химии ЮФУ,  
Ростов-на-Дону 344090, Россия  
e-mail: photo@ipoc.rsu.ru