УДК 547.816.8

СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ И ФОТОХРОМНЫЕ СВОЙСТВА ИНДОЛИНОВЫХ СПИРОПИРАНО[3,2-F]ХИНОЛИНОВ С РАЗЛИЧНЫМИ ЗАМЕСТИТЕЛЯМИ В ИНДОЛИНОВОМ ЦИКЛЕ

¹Халанский К.Н., ¹Лукьянова М.Б., ¹Муханов Е.Л., ²Цуканов А.В., ¹Ожогин И.В., ²Безуглый С.О., ³Ткачёв В.В., ¹Лукьянов Б.С.

¹Научно-исследовательский институт физической и органической химии Южного федерального университета, Ростов-на-Дону, e-mail: bluk@ipoc.rsu.ru;

² Южный научный центр РАН, Ростов-на-Дону, e-mail: lab811@ipoc.sfedu.ru;

³Институт проблем химической физики РАН, Московская обл.,

Черноголовка, e-mail: sma@icp.ac.ru

Проведён синтез, в результате которого получены спиро[1,3,3-триметилиндолино-2,3'-[3H]пирано[3,2-f]хинолин], спиро[5-хлор-1,3,3-триметилиндолино-2,3'-[3H]-пирано[3,2-f]хинолин] и спиро[3,3диметил-1-пара-нитр обензилиндолино-2,3'-[3H]-пирано[3,2-f]хинолин]. Полученные соединения являются перспективными для получения солевых производных путем кватернизации хинолинового атома азота. Это открывает дополнительные возможности для дальнейшей функционализации пиранопиридиновой части. Строение полученных соединений было изучено и подтверждено с помощью различных физико-химических методов анализа: элементный анализ, ИК и ЯМР 1Н спектроскопии. Структура спиро[1,3,3триметилиндолино-2,3'-[3H]-пирано[3,2-f]хинолин] доказана с помощью рентгеноструктурного анализа. Фотохимические исследования показали, что все синтезированные спиропираны проявляют фотохромные свойства в полярных растворителях в условиях стационарного облучения при комнатной температуре. Помимо этого выявлена закономерность влияния различных акцепторных и объемных заместителей в индолиновом фрагменте молекулы на продолжительность жизни мероцианиновых изомеров полученных спиропиранов.

Ключевые слова: спиропиран, индолин, хинолин, фотохромизм, [2H]-хромен

SYNTHESIS, STRUCTURE AND PHOTOCHROMIC PROPERTIES OF THE INDOLINE SPIROPYRAN[3,2-F]QUINOLINES WITH DIFFERENT SUBSTITUENTS IN THE INDOLINE CYCLE

¹Khalanskiy K.N., ¹Lukyanova M.B., ¹Mukhanov E.L., ²Tsukanov A.V., ¹Ozhogin I.V., ²Bezugliy S.O., ³Tkachev V.V., ¹Lukyanov B.S.

¹Institute of Physical and Organic Chemistry, South Federal University,

Rostov-on-Don, e-mail: bluk@ipoc.rsu.ru;

²Southern Scientific Center of Russian Academy of Sciences,

Rostov-on-Don, e-mail: lab811@ipoc.sfedu.ru;

³Institute of Problems of Chemical Physics, Russian Academy of Science,

Chernogolovka (Moscow Region), e-mail: sma@icp.ac.ru

Synthesis leading to the obtaining of spiro[1,3,3-trimethylindolino-2,3'-[3*H*]-pyrano[3,2-*f*]quinoline], spiro[5-chlor-1,3,3-trimethylindolino-2,3'-[3*H*]-pyrano[3,2-*f*]quinoline] and spiro[3,3-dimethyl-1-*para*-nitrobenzylindolino-2,3'-[3*H*]-pyrano [3,2-*f*]quinoline] have been conducted. Obtained compounds are perspective for the synthesis of salt derivatives by quaternization of quinoline nitrogen atom. This opens possibilities for the consequent functionalisation of the pyran-pyridine fragment. Structure of the obtaining compounds has been investigated and confirmed by using of different physical-chemical analytical methods: elemental analysis, IR and NMR ¹H spectroscopy. Structure of the spiro[1,3,3-trimethylindolin-2,3'-[3*H*]-pyrano[3,2-*f*]quinoline] have been proved by the X-Ray analysis. Photochemical investigations have shown that all synthesized spiropyrans possess photochromic properties in the polar solvents under irradiations in stationary conditions at room temperature. Meanwhile, influence of the acceptor and bulky substituents in indoline moiety on life-time of the merocyanine isomers have been studied.

Keywords: spiropyran, indoline, quinoline, photochromism, [2H]-chromene

Одной из важных проблем органической химии является создание устойчивых и легкоуправляемых фотохромных систем, которые могут быть использованы для получения новых перспективных материалов, используемых для записи, хранения и считывания информации [1], изготовления фотохромных линз, светофильтров с модулируемым пропусканием [4], голографических устройств [5], а также молекулярных систем, которые могут быть использованы при конструировании наноразмерных фотонных и оптикоэлектронных устройств и переключателей [7]. Спиропираны являются одним из наиболее важных классов фотохромных органических соединений, вызывающих в последние годы всё больший интерес исследователей. Их достоинства заключаются в отсутствии окраски у циклической формы молекулы и наличии интенсивного, часто глубокого

1249

цвета у мероцианиновой формы молекулы. Фотохромные свойства спиропиранов определяются вкладом структуры и различных заместителей гетареновой части молекулы и [2*H*]-хроменового фрагмента [2].

Цель исследования заключается в разработке эффективных методов синтеза спиропирановых фотохромных систем на основе 6-гидрокси-5-формилхинолина, подробном изучении их структуры методами ИК, ЯМР ¹Н спектроскопии, а также в исследовании их фотохимических свойств методом электронной спектроскопии поглощения.

Объектами изучения данной работы являются индолиновые спиропираны, полученные на основе 6-гидрокси-5-формилхинолина. На процесс фотоиндуцированной изомеризации спиропиранов, который локализован в [2*H*]-хроменовом фрагменте, существенное влияние оказывает бензопирановая часть молекулы, которая в связи с этим и является для большинства предметом исследования. Но не менее важное влияние оказывает и строение гетареновой части молекулы, что гораздо меньше изучено. Поэтому актуальным представляется исследование влияния варьирования заместителей в гетареновой компоненте на фотохимические свойства молекулы.

Результаты исследования и их обсуждение

Взаимодействием соответствующих перхлоратов индоленилия 1 с 6-гидрокси-5-формилхинолином 2 были синтезированы индолиновые спиропираны 3, содержащие конденсированный с [2H]-пирановым кольцом хинолиновый фрагмент (схема 1).



Схема 1

Строение полученных соединений **За-с** подтверждено данными элементного анализа, ИК и ЯМР ¹Н спектроскопии.

В ИК-спектрах полученных соединений валентные колебания связей $v_{C=C}$ наблюдаются в интервале 1573–1640 см⁻¹.

гем-Диметильные группы в положении 3 индолинового фрагмента в спектре ЯМР ¹Н расщепляются в виде двух синглетных сигналов в области 1,20–1,33 м. д. и 1,32– 1,38 м. д. соответственно, что обусловлено присутствием в молекуле асимметричного атома углерода (С-2,3'), и представляют собой удобную диастереотопную метку, указывающую на спироциклическую структуру полученных соединений **За-с**. Протоны 1' и 2' расщепляются в виде однопротонных дублетных сигналов, образующих АВ-систему в области 7,50–7,65 и 5,82–5,87 (*J* = 10,4 Гц). Сигналы метильной группы при атоме азота в индолиновом фрагменте молекулы проявляются в виде синглетного трёхпротонного сигнала при 2,73 и 2,72 м. д. для соединений **За и 3b** соответственно. В спиропиране **3с в** виде дублет-дублетных двухпротонных сигналов расщепляются метиленовые протоны от бензильной группы у индолинового атома азота при 4,44 м. д.

Молекулярная структура соединения **За** подтверждена результатами рентгеноструктурного анализа (рис. 1). В молекулярном кристалле спиропирана индолиновый и пиранохинолиновый фрагменты расположены почти ортогонально друг к другу (угол 88,7°). Полученные данные рентгеноструктурного исследования полностью соответствуют ранее изученным спиропиранам [3].

Реакция фотораскрытия [2*H*]-пиранового цикла индолинового спиропирана в общем виде представлена на схеме 2.





Рис. 1. Общий вид молекулы соединения За по данным РСА

Спиропираны **За-с** проявляют фотохромные свойства в этаноле в условиях стационарного облучения при комнатной температуре. Электронные спектры поглощения циклических изомеров соединений **За-с** однотипны и характеризуются максимумами длинноволновой полосы поглощения при 347–352 нм (рис. 2).



Рис. 2. Электронный спектр поглощения спиропирана За (C = 5ε10–5 моль×л–1, этанол, T = 297 K) в ходе фотохимической реакции окрашивания при облучении светом ртутной лампы с λобл = 365 нм (dt = 0,1 c). На вставке показан соответствующий рост длинноволновой полосы поглощения мероцианинового изомера В в увеличенном масштабе

Фотоиндуцированные спиропираны За-с характеризуются длинноволновыми полосами с максимумами поглощения при 562-570 нм. Установлено, что, как введение атома хлора в положение 5 индолинового фрагмента, так и наличие нитробензильного заместителя при индолиновом атоме азота приводит к батохромному смещению максимумов длинноволновых полос поглощения мероцианиновых изомеров. В отсутствие активирующего излучения наблюдается термическая релаксация растворов соединений За-с к состояниям тер-Времена модинамического равновесия.

жизни окрашенных изомеров варьируются в диапазоне 0,1–0,43 с. Скорость обратной реакции существенно выше в случае соединений **3а,b** по сравнению со спиропираном **3c**. Введение атома хлора в положение 5 индолинового фрагмента (**3b**) приводит к заметному увеличению скорости обратной термической реакции по сравнению с соединением **3a**. Наличие бензильного заместителя в отличие от метильного при индолиновом атоме азота дестабилизирует мероцианиновую форму спиропирана (время жизни открытой формы соединения **3c** составляет 0,1 с) (таблица).

Спектральные и кинетические характеристики спиропиранов **За-с** в этаноле при T = 297 К: положения максимумов полос поглощения λ_{max}^{A} и соответствующие им значения молярных коэффициентов экстинкции $\varepsilon(\lambda_{max}^{A})$ спироциклического изомера **А**, положение максимума длинноволновой полосы поглощения λ_{max}^{B} окрашенного мероцианинового изомера В и время жизни τ_{24}^{B} открытой формы спиропирана

Соединение	$\lambda^{A}_{\max, HM}$	$\epsilon(\lambda_{\max}^{A}), M^{-1}cM^{-1}$	$\lambda^{B}_{\max, HM}$	$\tau^{B}_{24, c}$
H ₃ C CH ₃ N O N CH ₃ 3a	247 289 nл- 317 nл – 336 352 nл – 367	48390 11060 4450 4000 4440 3660	пл ~ 527 562	0.43
Cl H ₃ C CH ₃ N O N CH ₃ 3b	289 301 350 nл – 365	10140 9650 4480 3690	пл ~ 530 564	0.24
$\begin{array}{c c} H_{3}C & CH_{3} \\ \hline \\ N & O \\ \hline \\ CH_{2} \\ \hline \\ O_{2}N \end{array}$	247 280 347 nл ~ 360	52230 16280 4000 3440	540-570	0.1

Заключение

В ходе выполнения работы были получены новые производные индолиновых спиропирано[3,2-f]хинолинов и изучены их фотохромные свойства. Изучение влияния различных заместителей в гетареновой части на фотодинамические характеристики полученных соединений позволило показать, что введение электроноакцепторных групп в гетареновый фрагмент и объемных заместителей рядом с фотоактивным спироцентром приводит к уменьшению времени жизни фотоиндуцированных форм.

Экспериментальная часть

ИК-спектры записаны на призменном двулучевом спектрометре Specord IR-71 (калибровка прибора проведена по полистиролу, образцы готовились в виде пасты в вазелиновом масле) и на спектрометре Varian Excalibrum 3100 FT-IR (методом нарушенного полного внутреннего отражения). Электронные спектры исследуемых соединений получены на спектрофотометре Саггу Varian (в качестве возбуждающего источника использовалась ртутная лампа ДРШ-250 со светофильтрами, выделяющими свет с $\lambda_{\text{макс}}$ 313 и 365 нм) и на спектрофотометре Agilent 8453 (Agilent Technologies, США) с приставкой для термостатирования образцов (фотолиз растворов осуществлялся облучателем с ртутной лампой (200 Вт, Newport) с использованием светофильтра УФС-1 ($\hat{\lambda}_{oбn} < 400$ нм)). Спектры ЯМР ¹Н за-писаны на спектрометре Bruker Evance-600 (600 МГц) в импульсном Фурье-режиме в дейтерохлороформе (CDCl₂). Положение сигналов исследуемого вещества определялось по шкале б, константа спин-спинового взаимодействия Ј дана в герцах. Отнесение сигналов проводилось относительно остаточных протонов сигналов дейтерорастворителей – CDCl₂ (δ = 7,26 м. д.). Рентгеноструктурное исследование спиропирана За, сделанное в ИПХФ РАН (г. Черноголовка), проведено на дифрактометре КМ4 фирмы KUMA Diffraction. Структура расшифрована прямым методом по программе SHELX-86 [6]

Спиро[1,3,3-триметилиндолино-2,3'-[3*H*]-пирано[3,2-*f*]хинолин] За. К кипящей смеси 2,74 г (0,01 моль) перхлората 1,2,3,3-тетраметилиндоленилия и 1,90 г (0.011 моль) 6-гидроксихинолин-5альдегида в 15 мл пропанола-2 прибавляют по каплям 1,1 мл (0,013 моль) пиперидина. Реакционную смесь кипятят 15 мин с обратным холодильником и оставляют на ночь при комнатной температуре. Выпавшие кристаллы отфильтровывают и перекристаллизовывают из н-гексана. Выход – 65%, Т. пл. = 162°С. Найдено, %: С 80,32; Н 6,23; N 8,47. С₂,H₂₀N,O. Вычислено,%: С 80,46; Н 6,14; N 8,53. ИК спектр, v, см⁻¹: 1673, 1633, 1593 (С = С). Спектр ЯМР ¹Н: δ, м. д., (Ј, Гц): 1,20 (3Н, с, гем. –СН₂), 1,32 (3H, с, гем. –CH₂); 2,73 (3H, с, N–CH₂); 5,83 (1H, Λ , J = 10,4; H-2'); 6,53 (1H; Λ , J = 8,1; H-6'); 6,85 (1H, т, J = 7,3; H-5); 7,09 (1H, д, *J* = 6,1, H-7); 7,16–7,22 (2H, м, H-6, H-4); 7,39 (1H, T, $J_1 = 4,2$ (H-8'), $J_2 = 9,3$ (H-10'), Н-9'); 7,50 (1Н, д, J = 10,4, Н-1'); 7,86 (1Н, д, J = 9,3, H-10'); 8,34 (1Н, д, J = 8,1; H-5'); 8,74 (1Н, д, J = 4,2, Н-8').

Спиро[5-хлор-1,3,3-триметилиндолино-2,3'-[3*H*]-пирано[3,2-*f*]хинолин] **3b.** К кипящей смеси 3,63 г (0,01 моль) перхлората 1,2,3,3-тетраметилиндоленилия и 1,90 г (0,011 моль) 6-гидроксихинолин-5альдегида в 15 мл пропанола-2 прибавляют по каплям 1,1 мл (0,013 моль) пиперидина. Реакционную смесь кипятят 15 мин с обратным холодильником и оставляют на ночь при комнатной температуре. Выпавшие кристаллы отфильтровывают и перекристаллизовывают из н-гексана. Выход – 34%, Тпл. = 179°С. Найдено, %: С 72,79; Н 5,19; N 7,65. С₂₂H₁₀N,OCl. Вычислено,%: С 72,82; Н 5,28; N 7,72. ИК спектр, v, см⁻¹: 1633, 1598, 1573 (С = С). Спектр ЯМР ¹Н: δ, м. д., (*J*, Гц): 1,22 (3H, с, гем. –СН₂), 1,32 (3H, с, гем. –СН₂); 2,72 (3H, с, N–СН₂); 5,82 (1H, J, J = 10,4, H-2'); 7,04 (1H, J, J = 2,09; Н-4); 7.14 (1Н, т, J = 8,2, Н-6'); 7,2 (1Н, т, $J_1 = 4.2$ (H-8'), $J_2 = 9.2$ (H-10'), H-9'); 7,42 (1H, \underline{J} , J = 8,6; H-6); 7,53 (1H, \underline{J} , J = 10,4, H-1'); 7,63 (1H, т, *J* = 8,6, H-7); 7,89 (1H, т, J = 9,2, H-10'; 8,35 (1H, T, J = 8,2; H-5'); 8,77 (1Н, д, J = 4,2, Н-8').

Спиро[3,3-диметил-1-пара-нитробензилиндолино-2,3'-[3H]-пирано[3,2-f] хинолин] Зс. К кипящей смеси 3,63 г (8.6 ммоль) йодида 1-пара-нитробензил-2,3,3-триметилиндолинилия и 1,90 г (11 ммоль) 6-гидроксихинолин-5-альдегида в 15 мл изопропанола прибавляют по каплям 1,1 мл (13 ммоль) пиперидина. Реакционную смесь кипятят 15 мин с обратным холодильником и оставляют на ночь при комнатной температуре для выпадения кристаллов. Выпавшие кристаллы отфильтровывают и перекристаллизовывают из *н*-гексана. Выход – 54,8%, Тпл. = 101°С. Найдено,%: С 74,80; Н 5,16; N 9,35. С₂₈Н₂₃N₃O₃. Вычислено, %: С 74,84; Н 5,12; N 9,35. ИК СПЕКТР, V, СМ⁻¹: 1640, 1602, 1460, 1440, 1320 (C = C). СПЕКТР ЯМР ¹H: δ , М. Д., (*J*, ГП): 1,33 (H, с, ГЕМ. –СН₄); 1,38 (3H, с, ГЕМ. –СН₄); 4,44 (2H, Д.Д, *J* = 17,4, –СН₂–Аг); 5,87 (1H, д, *J* = 10,4, H-2'); 6,21 (1H, д, *J* = 7,6, H-4); 6,90 (1H, д, *J* = 7,3, H-6); 7,06 (1H, д, *J* = 7,6, H-5); 7,16 (1H, д, *J* = 7,3, H-7); 7,20-8,29 (8H, м, –АгН); 7,65 (1H, д, *J* = 10,4, H-1') 8,76 (1H, д, *J* = 3,5, H-8').

Исследование выполнено при поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации, соглашение № 14.A18.21.1188.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 12-03-31728).

Список литературы

 Барачевский В.А., Дашков Г.И., Цехомский В.А. Фотохромизм и его применение. – М.: Химия, 1997. – 280 с.

2. Лукьянов Б.С., Лукьянова М.Б. Спиропираны: синтез, свойства, применение. // Химия гетероциклических соединений. – 2005. – № 3. – С. 323–359.

3. Aldoshin S. In organic photochromic and thermocromic compounds. – Kluwer Plenum, New York, 1999. – Vol. 2. – P. 297.

4. Handbook of Organic Photochemistry and Photobiology (2nd ed.) / Eds. W. M. Horspool, F. Lenci. – CRC Press, Boca Raton, FL, 2004. – Vol. 1, 2. – 137 p.

5. Ramos-Garcia R., Delgado-Macuil R., Iturbe-Castillo D., de los Santos E.G., Corral F.S. Polarization dependence on the holographic recording in spiropyran-doped polymers // Optical and Quantum Electronics. – 2003. – № 35. – P. 641–650.

6. Sheldrick G. SHELX-86, Program for R-crystal Structure Determination. / Univ. Cambridge, UK, 1986.

7. Tomasulo M., Yildiz I., Raymo F.M. Nanoparticleinduced transition from positive to negative photochromism. // Inorganica Chimica Acta. – 2007. – № 360. – P. 938–944.

References

1. Barachevskij V.A., Dashkov G.I., Cehomskij V.A. Fotohromizm i ego primenenie. M.: Himija, 1997, 280 p.

2. Luk'janov B.S., Luk'janova M.B. *Himija Geterociklicheskih Soedinenij* [Chemistry of heterocyclic compounds]. 2005, no. 3, pp. 323-359.

3. Aldoshin S. In organic photochromic and thermocromic compounds. Kluwer Plenum, New York, 1999, Vol. 2, pp 297.

4. Handbook of Organic Photochemistry and Photobiology (2nd ed.). Eds. W.M. Horspool, F. Lenci, CRC Press, Boca Raton F.L., 2004, Vol. 1, 2., 137 p.

5. Ramos-Garcia R., Delgado-Macuil R., Iturbe-Castillo D., de los Santos E.G., Corral F.S. Polarization dependence on the holographic recording in spiropyran-doped polymers. *Optical* and Quantum Electronics, 2003, no. 35, pp. 641–650.

6. Sheldrick G.M., SHELX-86, Program for R-crystal Structure Determination. Univ. Cambridge, UK, 1986.

7. Tomasulo M., Yildiz I., Raymo F.M. Nanoparticle-induced transition from positive to negative photochromism. *Inorganica Chimica Acta*, 2007, no. 360, pp. 938–944.

Рецензенты:

Стариков А.Г., д.х.н., ведущий научный сотрудник, ЮНЦ РАН, г. Ростов-на-Дону;

Черныш Ю.Е., д.х.н., профессор, НИИ ФОХ ЮФУ, г. Ростов-на-Дону.

Работа поступила в редакцию 07.11.2012.