

УДК 547.816.8

## ИЗУЧЕНИЕ СТРОЕНИЯ ИНДОЛИНОСПИРОХИНОЛИНОВ МЕТОДАМИ МНОГОЯДЕРНОЙ И ДИНАМИЧЕСКОЙ СПЕКТРОСКОПИИ ЯМР

Халанский К.Н., Лукьянов Б.С., Бородин Г.С., Ожогин И.В., Лукьянова М.Б.

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

Изучено строение спиро[1,3,3-триметиллиндolino-2,3'-[3*H*]-пирано[3,2-*f*]хинолина] и йодида спиро[1,3,3,7'-тетраметиллиндolino-2,3'-[3*H*]-пирано[3,2-*f*]хинолина] при помощи ЯМР  $^1\text{H}$  и ЯМР  $^{13}\text{C}$  спектроскопии. Для расшифровки одномерных спектров ЯМР использовались различные методики многоядерной спектроскопии ЯМР, такие как COSY  $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$ , HSQC  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$ , HMBC  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$ , HMBC  $^1\text{H}$ - $^{15}\text{N}$ . Также для указанных спиропиранов был изучен процесс термоиндуцированной изомеризации методом динамического ЯМР. Диастереотопными группами, которые являются объектами исследования динамического ЯМР, для изучаемых соединений являются *гем*-диметильные группы в положении 3. Экспериментально выяснено, что при нагревании исследуемых соединений достигается точка коалесценции сигналов в спектрах ЯМР  $^1\text{H}$  от *гем*-диметильных групп, что дало возможность определить величину свободной энергии конверсии ( $\Delta G^\ddagger$ ) закрытой формы спиропиранов.

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

## STUDY OF THE STRUCTURE OF INDOLINOSPIROQUINOLINES BY MULTINUCLEAR AND DYNAMIC NMR SPECTROSCOPY

Khalanskiy K.N., Lukyanov B.S., Borodkin G.S., Ozhogin I.V., Lukyanova M.B.

Institute of Physical and Organic Chemistry, South Federal University, Rostov-on-Don, e-mail: bluk@ipoc.rsu.ru. bluk@ipocsfedu.ru

The structure of spiro[1,3,3-trimethylindolino-2,3'-[3*H*]-pyrano[3,2-*f*]quinoline] and iodide spiro[1,3,3,7'-tetramethylindolino-2,3'-[3*H*]-pyrano[3,2-*f*]quinoline] has been studied with the help of NMR  $^1\text{H}$  and NMR  $^{13}\text{C}$  spectroscopy. Different methods of multinuclear NMR spectroscopy such as COSY  $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$ , HSQC  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$ , HMBC  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$ , HMBC  $^1\text{H}$ - $^{15}\text{N}$  have been used for decoding of one-dimensional spectrum. The process of thermoinduced isomerization for the mentioned spiropirans has been studied by the method of dynamic NMR. Diastereotopic groups which are object of studying of dynamic NMR are *hem*-dimethyl groups at position 3 for studying compounds. It was found out experimentally that in the NMR  $^1\text{H}$  spectrums the point of coalescence signals of *hem*-dimethyl groups is achieved when the studied compounds are heated that gives the opportunity to determine the amount of free energy of conversion ( $\Delta G^\ddagger$ ) of closed form of spiropirans.

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

В настоящее время получено большое количество фотохромных спиропиранов, поэтому важной задачей для исследователей стало выявление факторов, влияющих на стабильность и спектральные характеристики их спироциклических и мероцианиновых форм [4, 5]. Использование функциональных групп в структуре спироциклических соединений в ряде случаев позволяет им координироваться с катионами переходных металлов, что даёт возможность получать фотохромные спиропираны, обладающие прогнозируемыми магнитными свойствами [3]. Соли на основе индолинспиропиранов вызывают особый интерес в связи с тем, что при наличии сложного хромоксалатного катиона образование их фотоиндуцированных форм при облучении активированным излучением сопровождается изменением магнитного момента, то есть эти соединения являются своеобразными фотомангнетиками [1].

**Цель исследования.** Ранее нами было показано, что индолиновые спиропираны на основе 5-формил-6-гидроксихино-

лина типа **1** и их соли типа **2** проявляют фотохромные свойства в ацетонитрильных растворах при комнатной температуре (рис. 1).

Целью настоящего исследования является изучение строения полученных соединений методами многоядерной ЯМР спектроскопии, а также определение свободной энергии активации термоиндуцированного процесса конверсии закрытой формы спиропирана методом динамического ЯМР.

### Результаты исследования и их обсуждение

Строение полученного соединения **1** подтверждено данными элементного анализа, ИК, ЯМР  $^1\text{H}$ , ЯМР  $^{13}\text{C}$ -спектроскопии. Для расшифровки спектров ЯМР  $^1\text{H}$  и ЯМР  $^{13}\text{C}$  использовался ряд методик двумерной спектроскопии: COSY  $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$ , HSQC  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$ , HMBC  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$ , HMBC  $^1\text{H}$ - $^{15}\text{N}$ . Корректное отнесение сигналов в спектрах ЯМР  $^1\text{H}$  спиропиранов **1** и **2** подтверждают двумерные корреляционные спектры COSY  $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$  (рис. 2).

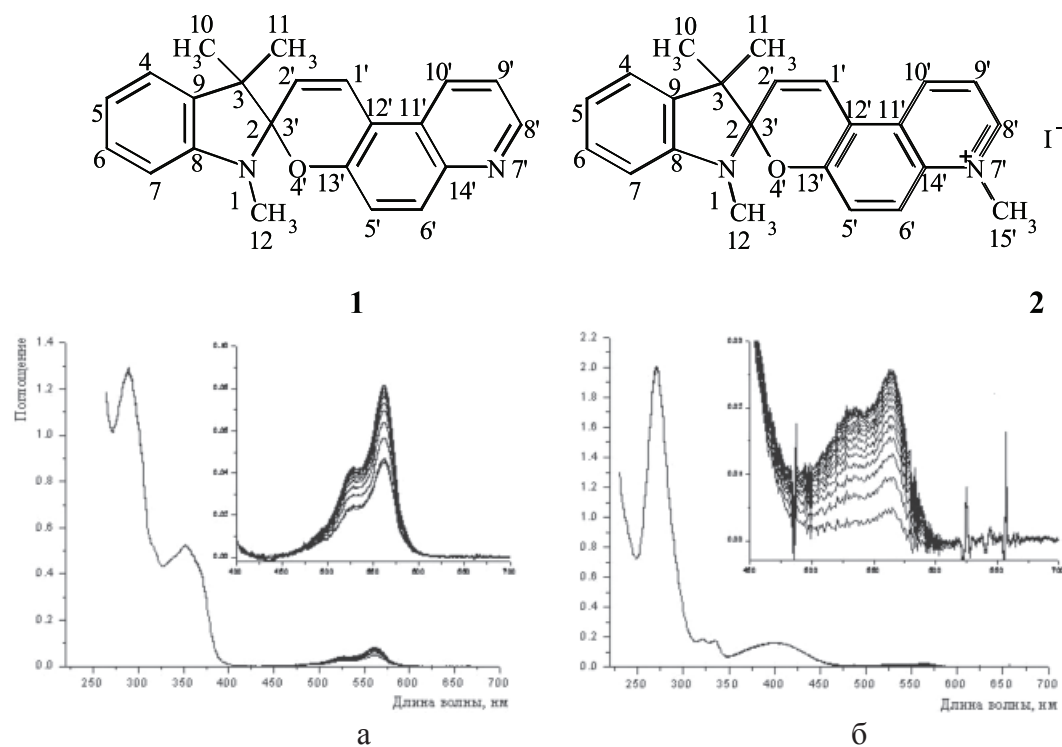


Рис. 1. Электронные спектры поглощения спиропирана **1** (а) и его соли **2** (б) ( $C = 5 \cdot 10^{-5}$  моль·л<sup>-1</sup>, этанол,  $T = 297$  K) при облучении светом 365 нм ( $dt = 0,1$  с). На вставке показан соответствующий рост длинноволновой полосы поглощения фотоиндуцированных мероцианиновых изомеров в увеличенном масштабе

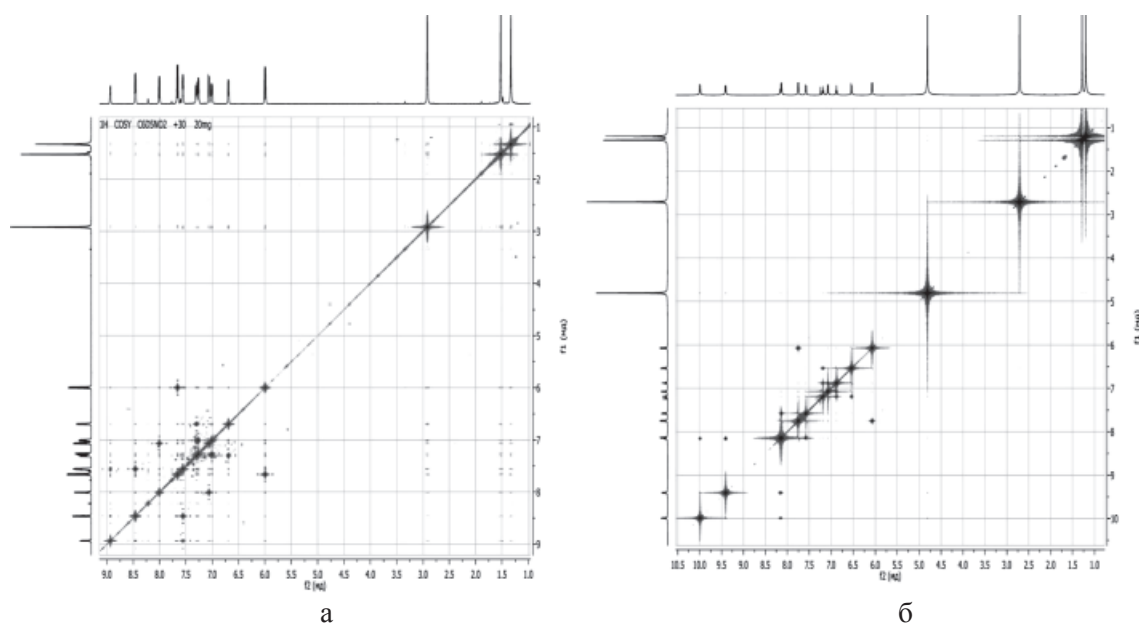


Рис. 2. Двумерные корреляционные спектры COSY <sup>1</sup>H–<sup>1</sup>H соединения **1**(а) и **2** (б)

Для идентификации спектров ЯМР <sup>13</sup>C соединений **1** и **2** использовались одно-квантовые гетероядерные корреляционные спектры HSQC <sup>1</sup>H–<sup>13</sup>C (рис. 3).

Для отнесения химических сдвигов атомов углерода, не связанных с атомами

водорода, были применены методики гетероядерной корреляции по дальним связям: HMBC <sup>1</sup>H–<sup>13</sup>C (рис. 4) и HMBC <sup>1</sup>H–<sup>15</sup>N. Корреляционные спектры по дальним связям, с помощью которых были однозначно определены все атомы углерода в молекуле,

не связанные с атомами водорода, полностью подтвердили строение полученных соединений **1** и **2**. Так, было установлено, что сигналы спиро-атома С-2,3' при 105,13 и 106,36 м. д. для спиропиранов **1** и **2** полностью соответствует  $J$ -константам второго

порядка, отображающих взаимодействие атома углерода С-2,3' с протоном Н-2', и третьего порядка, показывающих взаимодействие атома углерода С-2,3' с протонами метильных групп в положении 3, метильной группы при атоме азота и протоном Н-1'.

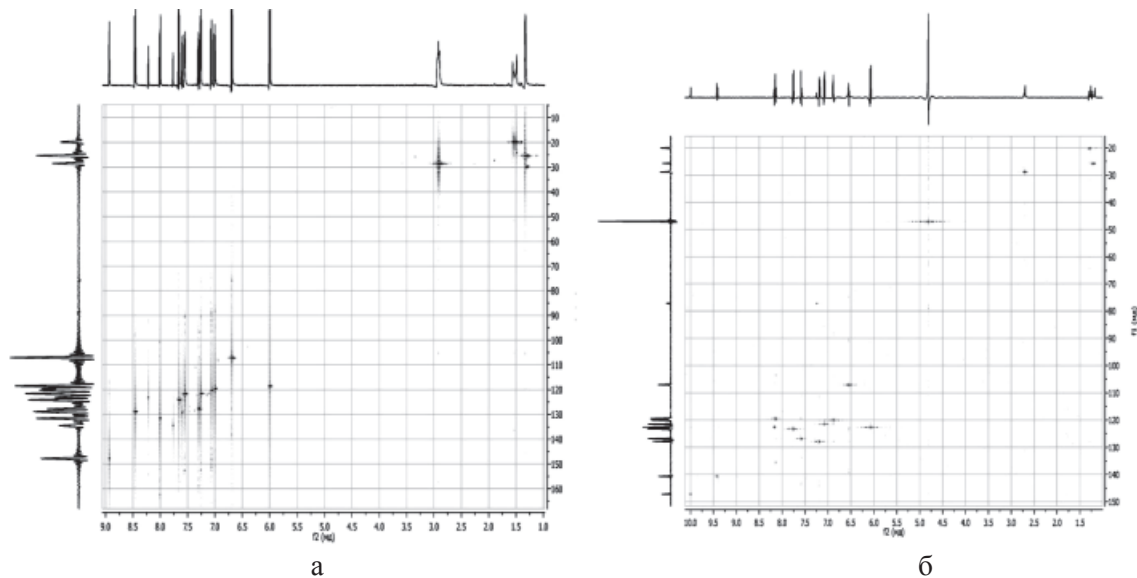


Рис. 3. Гетероядерные одноквантовые корреляционные спектры HSQC  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$  соединения **1** (а) и **2** (б)

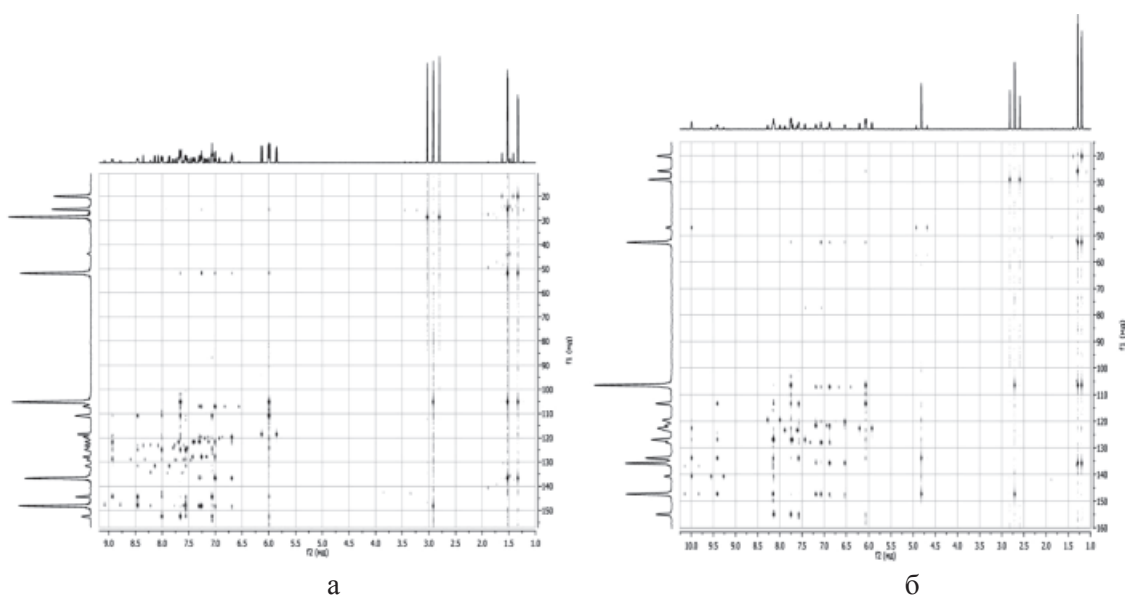


Рис. 4. Гетероядерные корреляционные спектры по дальним связям HMBC  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$  соединения **1**(а) и **2** (б)

Фото- и термохромные спиропираны, содержащие диастереотопные группы, могут быть объектом изучения процесса термоиндуцированной изомеризации методом динамического ЯМР. В спиропиранах **1** и **2** такими группами являются гем-диметильные в положении 3 индолинового фрагмента. Определение констант

скоростей и активационных параметров осуществляется 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, которые уширяются с увеличением

температуры (растет скорость обмена), достигая точки коалесценции. Выражение

$$K_{\text{коал}} = \frac{\pi \cdot \Delta\nu}{\sqrt{2}}$$

дает значения констант скоростей при температуре коалесценции для обмена между двумя положениями с равной заселенностью, а свободная энергия конверсии закрытой формы спиропиранов  $\Delta G^\ddagger$  рассчитана по уравнению Эйринга:  $\Delta G^\ddagger = 4,576T(10,32 + \lg T - \lg k)$ .

Динамика полученных соединений изучалась в растворе нитробензола- $D_5$ . Данные ЯМР  $^1H$ -спектроскопии при 30°C подтверждают, что изучаемое соединение **1** находится в спироциклической форме (рис. 5.а). Об этом свидетельствуют два синглетных сигнала от метильных групп в положении 3 индолинового фрагмента при 1,33 и 1,53 м. д. При нагревании пики сигналов протонов метильных групп, характеризующие спиро-

циклическую форму **1** на спектре ЯМР  $^1H$ , начинают «съезжаться», полная коалесценция наступает при 170°C при 1,48 м. д., что говорит о полной идентичности метильных групп при этой температуре. Это позволяет сделать вывод о том, что при температуре 170°C исследуемое соединение **1** находится только в мероцианиновой форме. При охлаждении спиропирана **1** до исходной температуры (30°C) в спектре ЯМР  $^1H$  присутствуют два синглетных сигнала от протонов метильных групп в третьем положении при 1,35 и 1,53 м. д.

В случае соединения **2** (два синглетных сигнала от метильных групп в положении 3 индолинового фрагмента при 1,35 и 1,54 м. д) наблюдается подобная картина (рис. 5, б). Отличие заключается в том, что точка коалесценции достигается при более высокой температуре (180°C). Данные расчетов приведены в таблице.

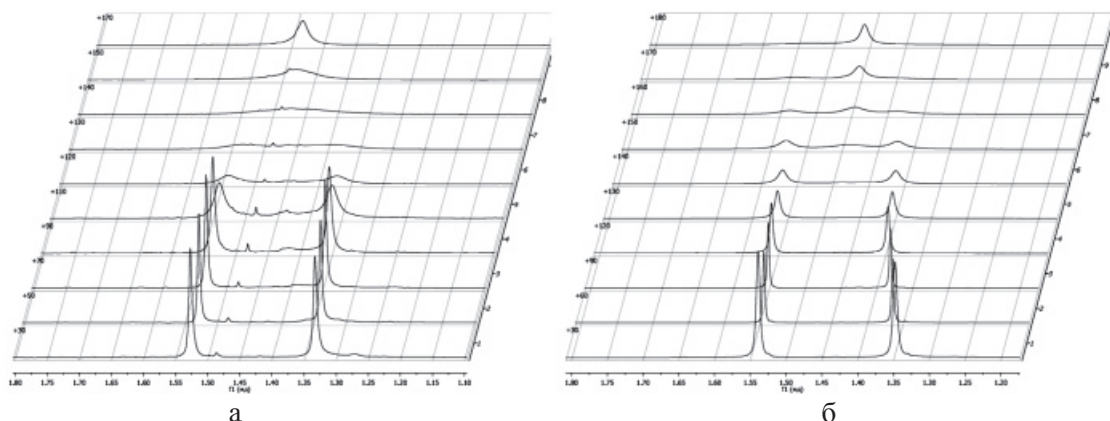


Рис. 5. Динамика сигналов метильных групп в спектрах ЯМР  $^1H$  в положении 3 соединения **1** (а) и соединения **2** (б) при температурах 30-170 °C (а) и 30-180 °C (б).

Результаты исследования динамики ЯМР-соединений **1** и **2**

Соединение	Гем-диметильные группы		$\Delta\nu$ , Гц	$K$ , с <sup>-1</sup>	$T_{\text{коал}}$	$\Delta G^\ddagger$ , кДж/моль
	$\nu_1$	$\nu_2$				
1	798	918	120	267	443	21,37
2	810	924	114	253	453	21,92

Таким образом, изучение поведения диастереотопных гем-диметильных групп в положении 3 индолинового фрагмента в спектрах ЯМР  $^1H$  при нагревании показало, что в эксперименте достигается точка коалесценции этих сигналов, что дало возможность определить величину свободной энергии конверсии закрытой формы спиропиранов **1** и **2**.

Как было нами ранее показано, спиропираны, содержащие  $\pi$ -донорные заместители в бензоядре 2Н-хроменового фрагмента и обладающие фотохромными свойствами в твердой фазе, характеризуются пониженной величиной свободной энергии конверсии закрытой формы спиро-

пиранов, определяемой методом динамического ЯМР  $^1H$  [2]. В связи с тем, что атом азота 2Н-хроменового фрагмента индолинспирохинолинов может рассматриваться как своеобразный  $\pi$ -донорный заместитель, следует ожидать проявления индолинспирохинолинами фотохромных свойств в твердой фазе.

Экспериментальная часть

ИК-спектры записаны на спектрометре Varian Excalibur 3100 FT-IR (методом нарушенного полного внутреннего отражения). Спектры ЯМР  $^1H$  записаны на спектрометре Bruker Evance-600 (600 МГц)

в импульсном Фурье-режиме в дейтерохлороформе ( $\text{CDCl}_3$ ).

**Спиро[1,3,3-триметиллиндолино-2,3'-[3H]-пирано[3,2-f]хинолин] 1.** К кипящей смеси 2,74 г (0,01 моль) перхлората 1,2,3,3-тетраметиллиндолиния и 1,90 г (0,011 моль) 6-гидроксихинолин-5-альдегида 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 *n*-гексана. Выход – 65%,  $T_{\text{пл}} = 162^\circ\text{C}$ . Найдено, %: С 80,32; Н 6,23; N 8,47.  $\text{C}_{22}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}$ . Вычислено, %: С 80,46; Н 6,14; N 8,53. ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 1673, 1633, 1593 (C=C). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ :  $\delta$ , м. д., ( $J$ , Гц): 1,33 (3 H, с, гем.  $-\text{CH}_3$ ); 1,53 (3 H, с, гем.  $-\text{CH}_3$ ); 2,92 (3 H, с, N- $\text{CH}_3$ ); 6,00 (1 H, д,  $J = 10,4$ , H-2'); 6,69 (1 H, д,  $J = 7,6$ , H-7); 7,01 (1 H, т,  $J = 7,4$ , H-5); 7,07 (1 H, д,  $J = 9,0$ , H-5'); 7,26 (1 H, д,  $J = 7,1$ , H-4); 7,30 (1 H, т,  $J = 7,6$ , H-6); 7,56 (1 H, дд,  $J_{\text{H},8'} = 4,1$ ,  $J_{\text{H},10'} = 8,4$ , H-9'); 7,66 (1 H, д,  $J = 10,4$ , H-1'); 8,01 (1 H, д,  $J = 9,0$ , H-6'); 8,46 (1 H, д,  $J = 8,4$ , H-10'); 8,94 (1 H, д,  $J = 2,9$ , H-8'). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$ ,  $\delta$ , м. д.: 19,91 (C-10); 25,40 (C-11); 28,53 (C-12); 51,68 (C-3); 105,13 (C-2,3'); 107,07 (C-7); 110,83 (C-12'); 118,52 (C-2'); 119,60 (C-5); 120,15 (C-5'); 121,61 (C-4); 121,68 (C-9'); 124,13 (C-1'); 124,88 (C-11'); 127,82 (C-6); 128,89 (C-10'); 131,61 (C-6'); 136,71 (C-9); 144,34 (C-14'); 147,82 (C-8'); 148,17 (C-8); 152,49 (C-13').

**Иодид спиро[1,3,3,7'-тетраметиллиндолино-2,3'-[3H]-пирано[3,2-f]хинолина] 2.** В круглодонной колбе, снабжённой обратным холодильником и хлоркальциевой трубкой, кипятят в течение 3 часов 0,328 г (0,001 моль) спиро(1,3,3-триметиллиндолино-2,3'-3H-пирано[3,2-f]хинолина) и 0,09 мл (0,0015 моль)  $\text{CH}_3\text{I}$  в 15 мл абсолютного ацетона. Реакционную смесь оставляют на 2 дня для выпадения осадка, который отфильтровывают и промывают абсолютным ацетоном. Выход – 80%,  $T_{\text{пл}} > 250^\circ\text{C}$ . Найдено, %: С 58,61; Н 5,05; N 6,03.  $\text{C}_{22}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}$ . Вычислено, %: С 58,73; Н 4,93; N 5,96. ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 1640, 1605, 1580 (C=C). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ :  $\delta$ , м. д., ( $J$ , Гц): 1,35 (3 H, с, гем.  $-\text{CH}_3$ ); 1,54 (3 H, с, гем.  $-\text{CH}_3$ ); 2,97 (3 H, с, N- $\text{CH}_3$ ); 5,02 (3 H, с, N- $\text{CH}_3$ ); 6,27 (1 H, д,  $J = 10,4$ , H-2'); 6,74 (1 H, д,  $J = 7,7$ , H-7); 7,04 (1 H, т,  $J = 7,4$ , H-5); 7,29 (1 H, д,  $J = 7,2$ , H-4); 7,33 (1 H, т,  $J = 7,7$ , H-6); 7,48 (1 H, д,  $J = 9,4$ , H-5'); 7,97 (1 H, д,  $J = 10,4$ , H-1'); 8,36 (1 H, дд,  $J_{\text{H},8'} = 5,8$ ,  $J_{\text{H},10'} = 8,5$ , H-9'); 8,41 (1 H, д,  $J = 9,4$ , H-6'); 9,56 (1 H, д,  $J = 8,3$ , H-10'); 9,77 (1 H, д,  $J = 3,0$ , H-8'). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$ ,  $\delta$ , м. д.: 20,05 (C-10); 25,67 (C-11); 28,87 (C-

12); 46,96 (C-15'); 52,39 (C-3); 106,36 (C-2,3'); 107,02 (C-7); 113,28 (C-12'); 119,43 (C-6'); 120,00 (C-5); 121,51 (C-4); 122,52 (C-9'); 122,59 (C-2'); 123,28 (C-1'); 126,85 (C-11'); 126,89 (C-5'); 127,89 (C-6); 133,82 (C-14'); 135,68 (C-9); 140,64 (C-10'); 147,19 (C-8'); 147,30 (C-8); 154,93 (C-13').

*Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, грант 13-03-00631.*

#### Список литературы

1. Алдошин С.М., Юрьева Е.А., Шилов Г.В., Никонова Л.А., Надточенко В.А., Курганова Е.В., Моргунов Р.Б. Структура, фотохромные и магнитные свойства комплекса трис(оксалато)хромат (III) 1-изопропил-3,3,5,6'-тетраметилспиро[индолин-2,2'-[2H]пирано[3,2-b]пиридиния]. // Изв. АН, сер. хим. – 2008. – № 12. – С. 2541–2548.
2. Лукьянова М.Б., Борисенко С.Н., Лукьянов Б.С., Ткачев В.В., Шепеленко Е.Н., Хачатрян О.С., Рубанова Е.Н. Применение метода динамического ЯМР для изучения термохромных превращений индолиновых спиропиранов. // III Международная конференция по новым технологиям и приложениям современных физико-химических методов (ядерный магнитный резонанс, хроматография/масс-спектрометрия, ИК-Фурье спектроскопия и их комбинации) для изучения окружающей среды, включая секцию молодых ученых Научно-образовательных центров России. – Россия, Ростов-на-Дону, 21-25 марта, 2005. – С. 148–150.
3. Alfimov M.V., Fedorova O.A., Gromov S.P. Photoswitchable molecular receptors. // Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry. – 2003. – № 158. – P. 183–198.
4. Keum S.-R., Ku B.-S., Kim S.-E., Choi Y.-K., Kim S.-H., Koh K. Solvatochromic and solvatochromic behavior of bis(indolinobenzospiropyran) sulfide derivatives in various solvents. // Bulletin of the Korean Chemical Society. – 2004. – Vol. 25. – № 9. – P. 1361–1365.
5. Keum S.-R., Lee M.-J. Nonactivated arylazoindolobenzospiropyran derivatives. Part 2: Preparation and kinetic measurements of the spiro-ring formation from the merocyanine form. // Bulletin of the Korean Chemical Society. – 1999. – Vol. 20. – № 12. – P. 1464–1468.

#### References

1. Aldoshin S.M., Yuriyeva E.A., Shilov G.V., Nikonova L.A., Nadtchenko V.A., Kurganova E.V., Morgunov R.B. Structure and photochromic and magnetic properties of 1-isopropyl-3,3, 5', 6'-tetramethylspiro[indoline-2,2'-H-pyrano[3,2-b]pyridinium] tris(oxalato)chromate(III). // Russian Chemical Bulletin. 2008. Vol. 57. Is. 12. pp. 2592–2599.
2. Lukyanova M.B., Borisenko S.N., Lukyanov B.S., Tkachev V.V., Shepelenko E.N., Khashatryan O.S., Rubanova E.N. Application of the method of dynamic NMR to study the thermochromic transformations of indoline spiroyrans. // III International conference on new techniques and applications of modern physical chemical methods (nuclear magnetic resonance, chromatography/mass spectrometry, IR FT and their combinations) for environmental studies combined with sessions of young scientists of Research Education centers of Russia. Russia, Rostov-on-Don, 21-25 March, 2005. pp. 148–150.
3. Alfimov M.V., Fedorova O.A., Gromov S.P. Photoswitchable molecular receptors. // Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry. 2003. no. 158. pp. 183–198.
4. Keum S.-R., Ku B.-S., Kim S.-E., Choi Y.-K., Kim S.-H., Koh K. Solvatochromic and solvatochromic behavior of bis(indolinobenzospiropyran) sulfide derivatives in various solvents. // Bulletin of the Korean Chemical Society. 2004. Vol. 25. no. 9. pp. 1361–1365.
5. Keum S.-R., Lee M.-J. Nonactivated arylazoindolobenzospiropyran derivatives. Part 2: Preparation and kinetic measurements of the spiro-ring formation from the merocyanine form. // Bulletin of the Korean Chemical Society. 1999. Vol. 20. no. 12. pp. 1464–1468.

#### Рецензенты:

Дубоносов А.Д., 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 16.12.2013.