

УДК 547.816.8

ИЗУЧЕНИЕ СТРОЕНИЯ И ФОТОХРОМНЫХ СВОЙСТВ ИНДОЛИНОВЫХ СПИРОПИРАНОВ, СОДЕРЖАЩИХ БЕНЗОФУРАНОВЫЙ ФРАГМЕНТ

¹Тюрин Р.В., ²Лукьянов Б.С., ³Дорошенко А.О., ²Муханов Е.Л., ²Киракосян А.А.,
²Бородкин Г.С., ²Чернышев А.В., ²Дмитриева О.И., ³Рошаль А.Д., ¹Шепеленко Е.Н.

¹Южный научный центр РАН, Ростов-на-Дону;

²Научно-исследовательский институт физической и органической химии

Южного федерального университета, Ростов-на-Дону, e-mail: bluk@ipoc.sfedu.ru;

³НИИ химии Харьковского национального университета им. В.Н. Каразина, Харьков

Ключевым аспектом влияния структуры гетареной части спироциклических соединений индолинового ряда на проявление ими фотохромных свойств является строение заместителя при атоме азота. В результате проведенных экспериментальных исследований синтезирован ряд N-замещенных индолиновых спиропиранов, содержащих аннелированный бензофурановый фрагмент. На примере 1-бензил-3,3-диметил-1',2'-дифенилспиро[фуро[3,2-f]хромен-7',2-индолина] изучено строение при помощи ЯМР ¹H и ЯМР ¹³C спектроскопии. Для расшифровки одномерных спектров ЯМР использовались различные методики многоядерной спектроскопии ЯМР, такие как COSY ¹H-¹H, HSQC ¹H-¹³C, HMBC ¹H-¹³C. С целью изучения фотохромных свойств полученных соединений проведены спектрально-абсорбционные и кинетические исследования спиропиранов в этаноле с привлечением методов съемки при различных температурах. Облучение активизирующим светом 365 нм проводилось в стационарном режиме.

Ключевые слова: индолинспиропираны, бензофурановый фрагмент, [2H]хромен, фотохромизм

STUDYING THE STRUCTURE AND PHOTOCROMIC PROPERTIES OF INDOLINE SPIROPYRANES CONTAINING BENZOFURAN MOIETY

¹Tyurin R.V., ²Lukyanov B.S., ³Doroshenko A.O., ²Mukhanov E.L., ²Kirakosyan A.A.,
²Borodkin G.S., ²Chernyshev A.V., ²Dmitrieva O.I., ³Roshal A.D., ¹Shepelenko E.N.

¹Southern Scientific Center of RAS, Rostov-on-Don;

²Institute of Physical and Organic Chemistry, South Federal University,

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

³Institute of Chemistry V.N. Karazin Kharkiv National University, Kharkiv

A key aspect of the influence of structure hetarene part indoline spirocyclic compounds into their photochromic properties is the structure of substituent at nitrogen atom. As a result of the carried out experimental researches synthesized new N-substituted indoline spiropyranes containing annellated benzofuran fragment. The structure of target compounds was determined on the 1-benzyl-3,3-dimethyl-1',2'-diphenylspiro[furo[3,2-f]chromene-7',2-indoline] example the structure by NMR ¹H and ¹³C NMR spectroscopy. To decrypt the one-dimensional NMR spectra were used different methods of multi-core NMR spectroscopy, such as COSY 1H-1H, HSQC 1H-13C, HMBC 1H-13C. For studying of photochromic properties of obtained spiropyranes conducted spectral absorption and kinetic investigations using various temperature. Irradiation with 365 nm activating light was carried out in stationary mode.

Keywords: indolinospiropyran, benzofurane moiety, [2H]-chromene, photochromism

Органические фотохромные красители обладают целым рядом полезных свойств, чем обеспечивают неослабевающий интерес исследователей [2]. Отдельным классом таких соединений являются спиропираны индолинового ряда. Влияние заместителей на их фотохромные свойства хорошо изучено на соединениях, содержащих различные π-акцепторные заместители хроменовой части [3]. Исследование влияния π-донорных заместителей ограничено отсутствием их разнообразия, однако представляет несомненный интерес, так как 1,3,3-триметил-6'-гидроксиспиро(индолино-2,2'-[2H]-бензопиран) [5], а также индолинспиропираны, содержащие метоксигруппу в 2H-хроменовой части [4], проявляют фотохромные свойства в твердой фазе.

Оригинальной заменой π-донорной метоксигруппы в положении 6' хроменовой части является конденсированный фурановый фрагмент.

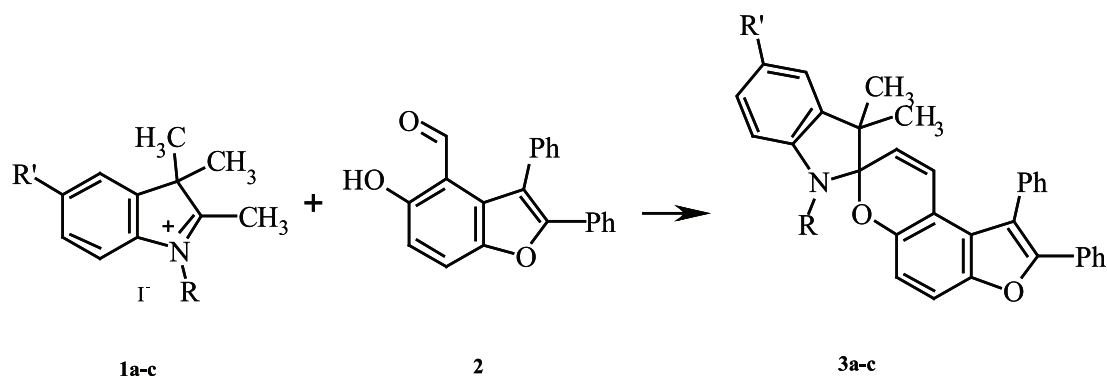
Цель исследования. Одним из ключевых факторов, влияющих на спектрально-кинетические характеристики фотохромных соединений, содержащих индолиновый спироцикл, является природа заместителя при атоме азота. Таким образом, целью данного исследования стало получение серии индолиновых спиропиранов с аннелированным бензофурановым фрагментом, содержащих метильный и бензильный заместители в индолиновой части молекулы.

Замена метильной группы на бензильный радикал в указанных выше соединениях представляет интерес для исследова-

ния строения таких соединений методами многоядерной ЯМР спектроскопии, а также изучения влияния объемного бензильного заместителя в индолиновом фрагменте на

фотоиндуцируемые процессы трансформации фотохромной системы.

Результаты исследования и их обсуждение



a) R=CH₃; R'=H; b) R=CH₃; R'=Cl; c) R=CH₂Ph; R'=H

В рамках данного исследования нами был получен спиропираны (**3a-c**) непродолжительным кипячением эквимольных количеств соответствующих N-замещенных перхлоратов 2,3,3-триметилиндоленилия **1a-c**, гидроксиальдегида **2** [1] и пиперидина в изопропанол.

Строение полученного соединения (**3a-c**) подтверждено данными элементного анализа, ИК, ЯМР ¹H, а для (**3c**) ЯМР ¹³C и ЯМР ¹⁵N спектроскопии.

Для расшифровки спектров ЯМР ¹H и ЯМР ¹³C использовался ряд методов двумерной спектроскопии: COSY ¹H-¹H, HSQC ¹H-¹³C, HMBC ¹H-¹³C, HMBC ¹H-¹⁵N.

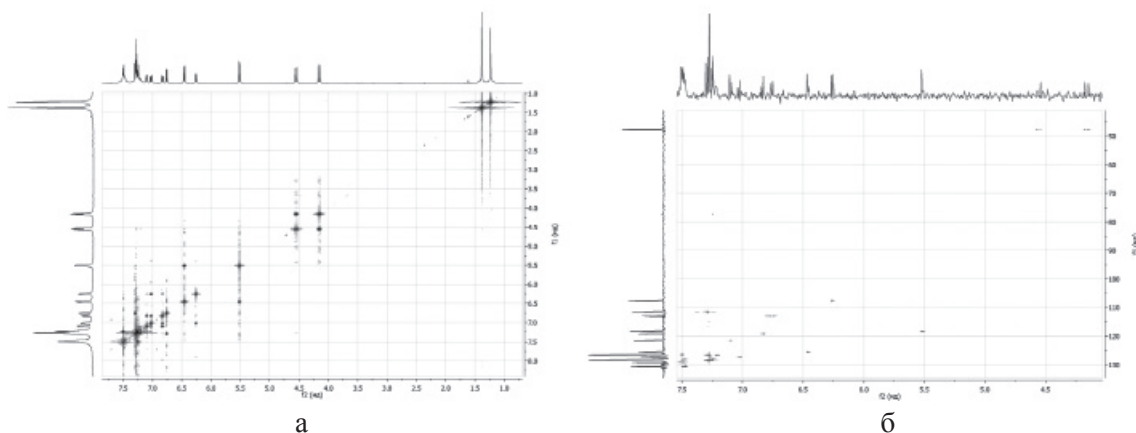


Рис. 1. Спектры ЯМР соединения **3c**:
 а – двумерный корреляционный спектр COSY ¹H-¹H (а);
 б – одноядерный гетероядерный корреляционный спектр HSQC ¹H-¹³C (б)

Корректное отнесение сигналов в спектрах ЯМР ¹H спиропирана **3c** подтверждает двумерный корреляционный спектр COSY ¹H-¹H (рис. 1, а).

Для идентификации сигналов в спектрах ЯМР ¹³C соединения **3c** использовались одноядерные гетероядерные корреляционные спектры HSQC ¹H-¹³C (рис. 1, б).

Для отнесения химических сдвигов атомов углерода, не связанных с атомами

водорода, были применены методики гетероядерной корреляции по дальним связям: HMBC ¹H-¹³C (рис. 2, а) и HMBC ¹H-¹⁵N (рис. 2, б).

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 **3c**.

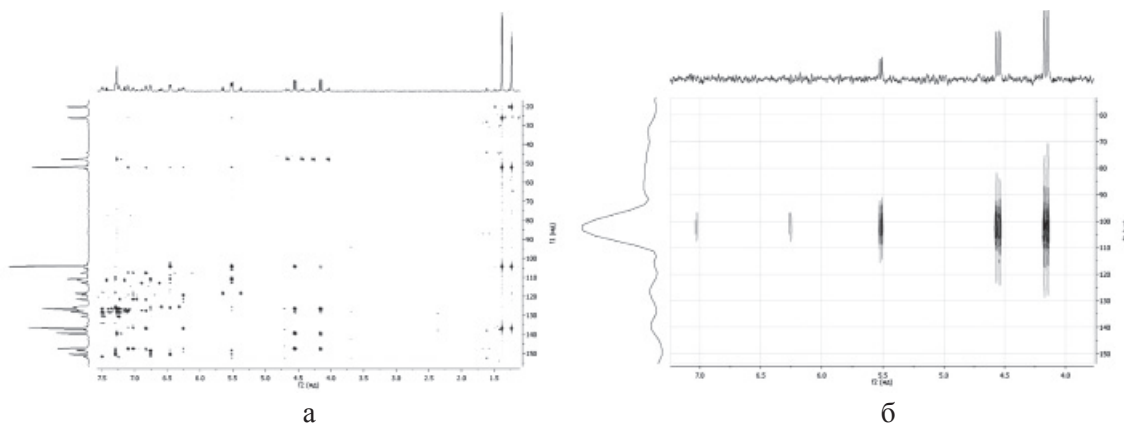


Рис. 2. Гетероядерные корреляционные спектры соединения 3с по дальним связям: а – HMBC $^1\text{H}-^{13}\text{C}$; б – HMBC $^1\text{H}-^{15}\text{N}$

Сигнал при 104 м.д. был надежно отнесен к спироатому С-2,3' что полностью соответствует J -константам второго порядка, отображающим взаимодействие атома углерода С-2,3' с протоном Н-2', и третьего порядка, показывающим взаимодействие атома углерода С-2,3' с протонами метильных групп в положении 3, а также метильной группы при атоме азота и протоном Н-1'.

Фото и термохромные спиропираны, содержащие диастереотопные группы, могут быть объектом изучения процесса термоиндуцированной изомеризации методом

динамического ЯМР. В спиропиранах 3 такими группами являются гем-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, которые уширяются с увеличением температуры (рис. 3).

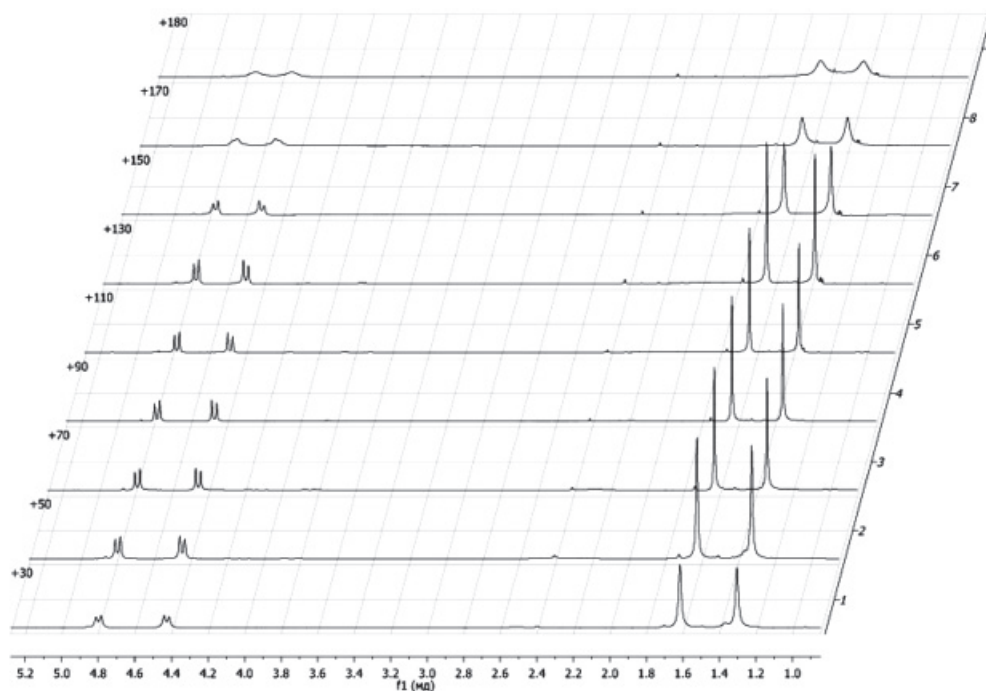


Рис. 3. Динамика сигналов протонов метильных и метиленовых групп в спектре ЯМР ^1H соединения 3с при температурах 30–180 °С в нитробензоле- D_5

Динамика изучалась в растворе нитробензола- D_5 на примере соединения **3c**. Данные ЯМР 1H спектроскопии при $30^\circ C$ подтверждают, что изучаемое соединение **3c** находится в спироциклической форме. Об этом свидетельствуют не только два трехпротонных синглетных сигнала от метильных групп в положении 3 индолинового фрагмента при 1,21 и 1,35 м.д., но дублет-дублетный сигнал метиленовой группы бензильного заместителя при 4.12-4.53 м.д. (рис. 3). При нагревании пики сигналов протонов, характеризующие спироциклическую форму **3c** на спектре ЯМР 1H начинают «съезжаться», однако полная коалесценция сигналов ни метильных, ни метиленовых протонов не достигается в условиях эксперимента. Это позволяет сделать вывод о том, что величина свободной энергии конверсии закрытой формы спиропиранов достаточно высока, и для ее определения необходимо применить специальный расчетный аппарат для определения теоретической температуры коалесценции

и, соответственно, активационных параметров термоиндуцированной валентной изомеризации спиропиранов **3**.

Данные кинетических фотохимических исследований показали незначительный рост интенсивности полосы поглощения в длинноволновой области спектра раствора бензильного производного **3c** относительно соединений **3a, b** после возбуждения светом с длиной волны 365 нм при комнатной температуре (рис. 4, таблица), в то время как при температуре 203 К наблюдается обратимый фотохромный процесс, протекающий с образованием интенсивно окрашенного раствора (рис. 4). Данное явление можно объяснить невысоким временем жизни окрашенной фотоиндуцированной формы соединения **3c** при комнатной температуре, в то время как при $-70^\circ C$ наблюдается динамичный процесс образования фотоиндуцированного продукта при действии возбуждающего облучения светом с $\lambda = 365$ нм с последующей релаксацией (рис. 4).

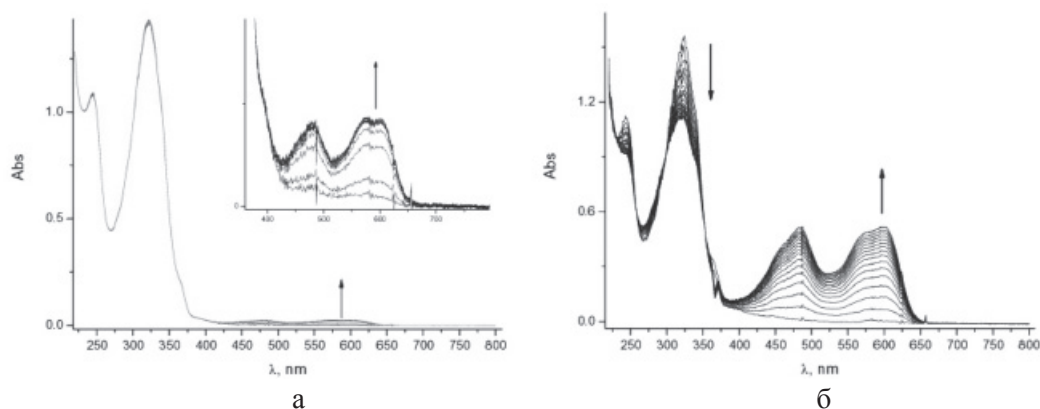


Рис. 4. Спектры поглощения раствора спиропирана **3c** в этаноле при облучении светом с $\lambda = 365$ нм в стационарном режиме:
а – при $T = 293$ K ($dt = 1$ сек); б – при $T = 226$ K ($dt = 10$ с)

Спектральные характеристики и кинетика обесцвечивания фотоиндуцированных форм **3** в этаноле при 293 K

Соединение	λ_{\max}^{abs} (SP), нм, (ϵ , $M^{-1}cm^{-1}$)	λ_{\max}^{abs} (MC), нм	τ^{293K} , с
3a	245, 320, 362 sh	476, 586	3,09
3b	252, 320, 361 sh	484, 598	1,16
3c	244 (22100), 323 (29300), 363 (4500) sh	482, 596	0,69

Фотохимические превращения соединения **3c** были изучены также в полистирольной пленке, полученной испарением раствора полистирола и соединения **3c** в дихлорметане в течение 2 суток в защищенном от света месте. Спектры поглощения были измерены на спектрофотометре Hitachi U3210, спектры в условиях стационарного облучения ртутной лампой высокого давления ДРШ-250, дифракционный монохроматор МДР-12 и фокусирующую оптику из кварца.

Спектры поглощения полистирольной пленки в процессе облучения на длине волны ртутного спектра 365 нм. Интенсивность длинноволновой полосы поглощения при 350 нм на протяжении 50 минут последовательно уменьшалась, при этом в диапазоне 483 нм наблюдался небольшой рост оптической плотности. В более длинноволновой области спектра (550–700 нм) сколько-нибудь заметного роста поглощения зафиксировано не было.

Экспериментальная часть

ИК спектры записаны на спектрометре Varian Excalibur 3100 FT-IR (методом нарушенного полного внутреннего отражения). Спектры ЯМР ¹H записаны на спектрометре Bruker Avance-600 (600 МГц) в импульсном Фурье-режиме в дейтерохлороформе (CDCl₃). Электронные спектры поглощения растворов исследуемых соединений до и после облучения регистрировались на спектрофотометре Agilent 5483; в качестве источника фотоактивного УФ-излучения использовалась ртутная лампа ДРШ-250 со светофильтром, выделяющим линию ртутного спектра 365 нм.

1,3,3-триметил-1',2'-дифенилспиро[фуоро[3,2-f]хромен-7',2-индолин] 3a. К суспензии 0,2735 г (1 ммоль) перхлората 1,2,3,3-тетраметилиндолина в 10 мл изопропанола при 50 °С прибавляют 0,1 мл пиперидина при перемешивании и к образующемуся раствору прибавляют 0,314 г (1 ммоль) 5-гидрокси-4-формил-2,3-дифенилбензо[b]фурана [5]. Образующийся раствор выдерживают при кипении в течение одного часа. После охлаждения образующийся осадок отфильтровывают, промывают этанолом и сушат. *T*_с = 177–180 °С (из этанола), выход 0,337 г (72%). Найдено, %: С – 84,32; Н – 5,92; N – 3,09. C₃₃H₂₇NO₂. Вычислено, %: С – 84,41; Н – 5,80; N – 2,98. ИК-спектр, ν, см⁻¹: 1643, 1606, 1584, 1500, 1481, 1462, 1446, 1430, 1403, 1381, 1358, 1342, 1297, 1274, 1257, 1238, 1228, 1215, 1190, 1149, 1093, 1058, 1009, 951, 930.

Спектр ЯМР ¹H: δ, м.д., (*J*, Гц): 1,13 (3 Н, с, гем. –CH₃); 1,34 (3 Н, с, гем. –CH₃); 2,72 (3 Н, с, N–CH₃); 5,45 (1 Н, д, *J* = 10,43, Н-2'); 6,5 (1 Н, д, *J* = 7,65, Н-5); 6,51 (1 Н, д, *J* = 10,44, Н-1'); 6,74 (1 Н, д, *J* = 8,8, Н-5'); 6,86 (1 Н, тд, *J*_{H-4} = 7,65, *J*_{H-7} = 1,23, Н-5); 7,09 (1 Н, дд, *J*_{H-5} = 7,22, *J*_{H-6} = 0,94, Н-4); 7,19 (1 Н, т, *J*_{H-7} = 7,64, *J*_{H-4} = 1,25, Н-6); 7,24–7,26 (4 Н, м, Н-Ph); 7,25 (1 Н, д, *J* = 7,6, Н-6'); 7,45–7,55 (6 Н, м, Н-Ph).

1,3,3-триметил-5-хлор-1',2'-дифенилспиро[фуоро[3,2-f]хромен-7',2-индолин] 3b получают аналогично соединению **3a** из перхлората 5-хлор-1,2,3,3-тетраметилиндолина и 5-гидрокси-4-формил-2,3-дифенилбензо[b]фурана с выходом 81%. *T*_с = 183 °С (из этанола), Найдено, %: С – 78,51; Н – 5,16; Cl – 6,91; N – 2,94. C₃₃H₂₆ClNO₂. Вычислено, %: С – 78,64; Н – 5,20; Cl – 7,03; N – 2,78. ИК спектр, ν, см⁻¹: 1641, 1604, 1582, 1481, 1445, 1430, 1417, 1352, 1341, 1209, 1256, 1226, 1147, 1092, 1062, 1011, 958, 934. Спектр ЯМР ¹H: δ, м.д., (*J*, Гц): 1,11 (3 Н, с, гем. –CH₃); 1,31 (3 Н, с, гем. –CH₃); 2,68 (3 Н, с, N–CH₃); 5,42 (1 Н, д, *J* = 10,43, Н-2'); 6,41 (1 Н, д, *J* = 8,22, Н-7); 6,52 (1 Н, д, *J* = 10,47, Н-1'); 6,73 (1 Н, д, *J* = 8,22, Н-5'); 7,02 (1 Н, с, *J*_{H-6} = 2,07, Н-4); 7,12 (1 Н, дд, *J*_{H-7} = 8,2, *J*_{H-6} = 2,1, Н-6); 7,24–7,26 (4 Н, м, Н-Ph); 7,28 (1 Н, д, *J* = 8,22, Н-6'); 7,45–7,55 (6 Н, м, Н-Ph).

1-Бензил-3,3-диметил-1',2'-дифенилспиро[фуоро[3,2-f]хромен-7',2-индолин] 3c получают аналогично соединению **3a** из перхлората 1-бензил-2,3,3-тетраметилиндолина и 5-гидрокси-4-формил-2,3-дифенилбензо[b]фурана с выходом 92,1%. *T*_с = 179–183 °С. Найдено, %: С – 85,82; Н – 5,74; N – 2,59. C₃₀H₃₁NO₂. Вычислено, %: С 85,84; Н 5,73; N 2,57. ИК спектр, ν, см⁻¹: 1639, 1604, 1478, 1455, 1446, 1350, 1286, 1252, 1226, 1156, 1131, 1090, 1059. Спектр ЯМР ¹H: δ, м.д., (*J*, Гц): 1,21 (3 Н, с, гем. –CH₃); 1,35 (3 Н, с, гем. –CH₃); 4,12–4,53 (2 Н, дд, N–CH₂); 5,49 (1 Н, д, *J* = 10,44, Н-2'); 6,22 (1 Н, д, *J* = 7,65, Н-7); 6,42 (1 Н, д, *J* = 10,46, Н-1'); 6,73 (1 Н, д, *J* = 7,6, Н-5'); 6,8 (1 Н, тд, *J*_{H-4} = 7,54, *J*_{H-7} = 0,92, Н-5); 7,00 (1 Н, т, *J*_{H-7} = 7,64, *J*_{H-4} = 1,29, Н-6); 7,08 (1 Н, дд, *J*_{H-5} = 7,19, *J*_{H-6} = 0,94, Н-4); 7,13–7,25 (8 Н, м, Н-Ph); 7,24 (1 Н, д, *J* = 7,6, Н-6'); 7,4–7,5 (7 Н, м, Н-Ph).

Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП ЮФУ «Молекулярная спектроскопия» и при финансовой поддержке РФФИ (грант 13-03-90437) и ДФДД Украины (договор Ф53/92-2013).

Список литературы

1. Дубонос А.Д., Цуканов А.В., Шепеленко Е.Н., Ревинский Ю.В., Брень В.А., Минкин В.И. Бензоидно-хиноидная таутомерия азометинов и их структурных аналогов. LIV. Дибензо(бензо)-18-краун-6-содержащие имины 5-гидрокси-2,3-тетраметил- и 5-гидрокси-2,3-дифенилбензо[b]-фуран-4-карбальдегидов // ЖОрХ. – 2009. – Т. 45, № (2). – С. 212–217.
2. Минкин В.И. Бистабильные органические, органо-металлические и координационные соединения для молекулярной электроники и спинтроники // Изв. АН (сер. хим.). – 2008. – № 4. – С. 673–703.
3. Aldoshin S.M. in Organic Photochromic and Thermochromic compounds (Vol. 2), Crano J.C., Gugliemetti R.J. (Ed.) // Kluwer Academic/Plenum Publishers. – New York, 1999. – P. 297.
4. Foris P.L. Process for photo-engraving by use of photochromic dye and product // Пат. США № 3346385. – 1969. URL <http://pdfpiw.uspto.gov/piw?Docid=3346385>. – РЖХим. 11Н688П.
5. Takashi Y., Morinaka A.T., Funakoshi N. Photochromism of a vacuum-deposited 1',3',3'-trimethyl-6-hydroxyspiro[2H-1-benzopyran-2,2'-indoline] film // J. Chem.Soc., Chem. Comm. – 1986. – P. 437–438.

References

1. Dubonosov A.D., Tsukanov A.V., Shepelenko E.N., Revinskii Yu.V., Bren V.A., Minkin V.I. // *Zh. Org. Khim.*, 2009, vol.45, no. 2, pp. 212–217.
2. Minkin V.I. // *Izv. AN (ser. khim.)*, 2008, vol. 57, no. 4, pp. 673–703.
3. Aldoshin S.M. in Organic Photochromic and Thermochromic compounds (Vol. 2) Crano J. C., Gugliemetti R. J. (Ed.) // Kluwer Academic Plenum Publishers, New York. 1999, pp. 297.
4. Foris P.L. US Pat. № 3346385. Available at: <http://pdfpiw.uspto.gov/piw?Docid=3346385>.
5. Takashi Y., Morinaka A., Funakoshi N. // *J.Chem.Soc., Chem.Comm.*, 1986, pp. 437–438.

Рецензенты:

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

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

Работа поступила в редакцию 01.04.2014.