

УДК 547.814+539.261

НОВЫЕ ФОТОХРОМНЫЕ СОЛЕВЫЕ СПИРОПИРАНЫ ИНДОЛИНОВОГО РЯДА

А. Д. Пугачев^{1,*}, М. Б. Лукьянова¹, В. В. Ткачев², Б. С. Лукьянов^{1,3},
Н. И. Макарова¹, Г. В. Шилов², И. А. Ростовцева¹, Л. С. Лапшина³,
академик РАН В. И. Минкин¹, академик РАН С. М. Алдошин²

Поступило 05.07.2018 г.

Представлены синтез, исследование структуры и фотохромных свойств новых солевых спиропиранов индолиновой серии, содержащих в качестве заместителя в положении 6' 2Н-хромоновой части атомы хлора и брома. Строение полученных соединений подтверждено данными ЯМР ¹Н-спектроскопии и рентгеноструктурного анализа. Соединения являются фотохромными; длинноволновый максимум полосы поглощения их открытой фотоиндуцированной формы имеет значительный гипсохромный сдвиг, а время жизни существенно возрастает по сравнению с фторным аналогом.

Ключевые слова: спиропиран, солевые фрагменты, ЯМР-спектроскопия, фотохромизм, рентгеноструктурный анализ, батохромный сдвиг.

DOI: <https://doi.org/10.31857/S0869-56524846698-702>

Фотохромные соединения, которыми являются спиропираны, находят широкое применение при создании гибридных материалов [1–5]. Поскольку современные записывающие и запоминающие устройства функционируют в области 650–1000 нм, желательно, чтобы максимум поглощения фотоиндуцированного изомера находился в ближнем ИК-диапазоне. Ранее было показано, что замена кислорода 2Н-хромоновой части спиропирана на серу вызывает сильный батохромный сдвиг длинноволновой полосы поглощения фотоиндуцированных форм [6]. Однако известны более простые в получении спироциклические солевые структуры с отличным от нуля поглощением в области более 650 нм для мероцианинового изомера [7]. Ранее нами были получены солевые спиропираны индолинового ряда с длинноволновым максимумом поглощения открытой формы более 700 нм [8–10]. В настоящей работе описываются синтез, структурные и спектральные характеристики, а также фотохромное поведение новых солевых спиропиранов, содержащих атомы хлора и брома в положении 6' 2Н-хромоновой части молекулы.

Синтез спиропиранов (**3a**) и (**3b**) был осуществлён по схеме 1.

Строение полученных соединений (**3**) было доказано данными элементного анализа, ИК- и ЯМР ¹Н-спектроскопии. На рис. 1 представлена структура синтезированного солевого спиропирана (**3a**) по данным РСА, содержащего хлорный заместитель, а на рис. 2 — спиропирана (**3b**).

В исследованном ранее 1,3,3-триметил-6'-фтор-8'-[(Е)-2-(1'',3'',3''-триметил-3Н-индолий-2''-ил)винил]спиро[индолино-2,2'-хромен] перхлорате (**4**), содержащем вместо атомов хлора или брома атом фтора [10] (эти три соединения изоструктурны), солевой индолиновый фрагмент в соединении (**4**) имеет плоское, а в (**3a**) и (**3b**) — неплоское строение, сумма углов при N(1) = 347,4°; (347,4)°; [348,3]° (здесь и далее значения величин приведены в последовательности **3a**, (**3b**) и [**4**] с учётом характера скобок). Реализуются двойные связи N(1'')–C(2'') = 1,332(4) Å; 1,319(3) Å; [1,324(4)] Å.

На рис. 3 приведены молекулы, совмещённые по фрагменту N(1), C(3)–C(9). Отметим, что при практически полном совмещении (**3a**) и (**3b**) (сплошные линии — максимальное различие в позициях атомов не превышает 0,1 Å) характер взаимной ориентации катионного фрагмента представлен на рис. 3 (расстояние между фенильными кольцами 0,77 Å).

В структурах реализуется слабая внутримолекулярная водородная связь O(1')...H(13') = 2,21 Å; (2,20) Å; [2,198] Å, O(1')...C(13') = 2,842 Å; (2,835) Å;

¹ Научно-исследовательский институт физической и органической химии Южного федерального университета, Ростов-на-Дону

² Институт проблем химической физики Российской Академии наук, Черноголовка Московской обл.

³ Донской государственный технический университет, Ростов-на-Дону

*E-mail: lab811@ipoc.sfedu.ru

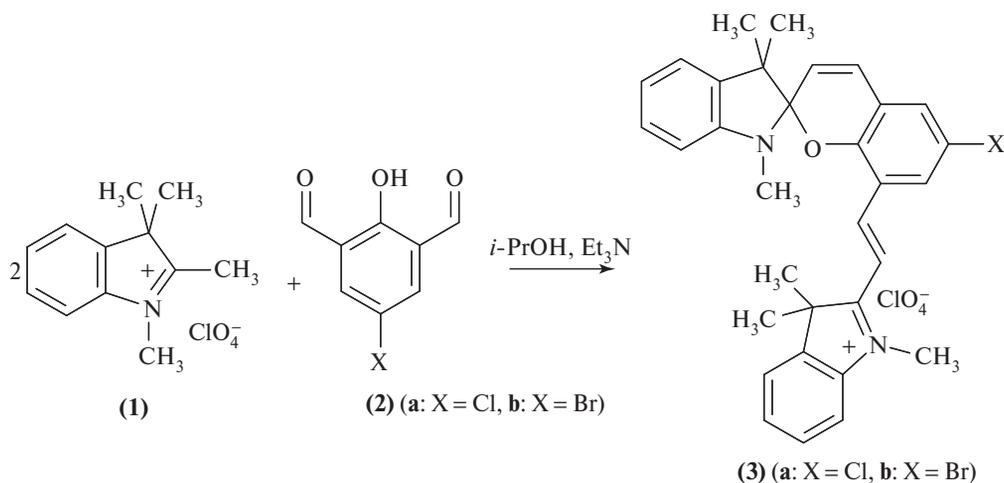


Схема 1

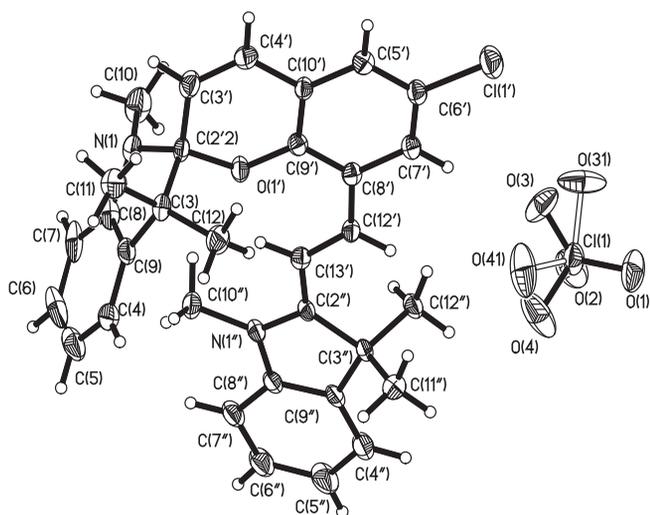


Рис. 1. Молекулярная структура соединения (3a) по данным РСА.

[2,832] Å и углом $O(1')-H(13')-C(13') = 124,1^\circ$; $(123,6)^\circ$; $[124,6]^\circ$. Шестичленный цикл бензопиранового фрагмента имеет перегиб по линии атомов $O(1')\dots C(3')$ $8,0^\circ$; $(17,5)^\circ$; $[13,1]^\circ$. Индолиновый фрагмент также неплоский, перегиб по линии $N(1)\dots C(3)$ $29,1^\circ$; $(28,6)^\circ$; $[29,0]^\circ$. В ClO_4^- -группе два атома кислорода распределены по двум позициям каждый с заселённостью $0,62 : 0,384$; а два других уверенно локализируются в своих позициях, принимая участие в слабых контактах ($2,50-2,62$ Å) между парами атомов кислорода ($O(1)$, $O(2)$) и парами атомов водорода метильной группы при атомах азота катионного фрагмента.

Спектральные и фотохимические исследования для соединений (3a) и (3b) проводились в ацетонитриле. Все полученные данные приведены в табл. 1.

Соединения (3) являются фотохромными. Спиropyраны в растворе практически полностью на-

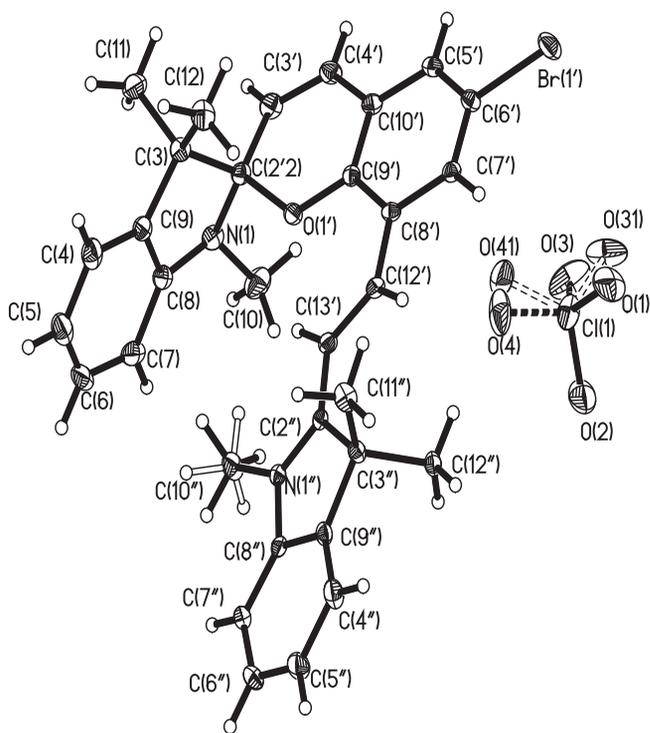


Рис. 2. Молекулярная структура соединения (3b) по данным РСА.

ходятся в циклической форме (A). Закрытая форма характеризуется полосами поглощения с максимумами при 204–205, 245–246 и 295–296 нм, а также широкой структурированной полосой в области от 300 до 500 нм с максимумом при 379–380 нм и плечом при 444–446 нм. При облучении УФ-светом наблюдается появление новой полосы в видимой области спектра с максимумом при 708–709 нм вследствие образования фотоиндуцированного мероцианинового изомера (B) (рис. 4). Введение атомов хлора и брома в положение 6' приводит к значительному гипсохромному сдвигу ($\Delta\lambda = 30-$

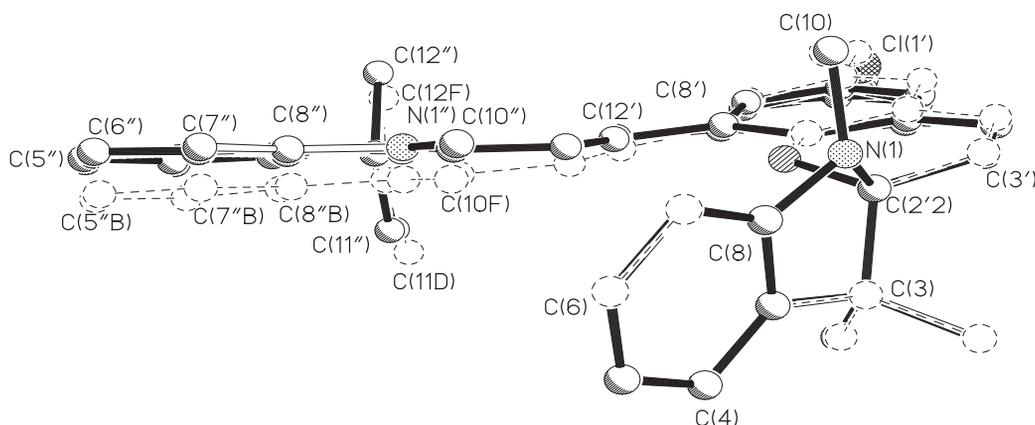


Рис. 3. Совмещение молекулярных структур соединений (3a), (3b) и (4).

Таблица 1. Спектральные и кинетические характеристики солевых спироциклических соединений (3a), (3b) (ацетонитрил, 293 К)

Соединение	Структура		λ_{\max} , нм ($\epsilon \cdot 10^{-3}$, $M^{-1}cm^{-1}$)	τ_B , с
(3a)		(A)	205(69,5); 245(33,2); 272*(12,2); 295(8,7); 380(29,0); 446(19,6)	189,5
		(B)	709	
(3b)		(A)	205 (57,9); 245 (28,4); 276* (9,8); 296 (7,3); 379 (23,3); 444* (15,5)	238,7
		(B)	708	

Примечание. 6'-фторзамещённый спиропиран (4): $\lambda_{\max} = 738$ нм, $\tau_B = 27,8$ с [10], * — плечо.

31 нм) полосы поглощения открытой формы спиропиранов (3a) и (3b) по сравнению с ранее описанным [10] 1,3,3-триметил-6'-хлор-8'-[(E)-2-(1'',3'',3''-триметил-3Н-индолий-2''-ил)винил]спиро[индолино-2,2'-хромен] перхлоратом (4).

После прекращения облучения в результате термической реакции рециклизации наблюдается восстановление спектра. Время жизни окрашенного изомера для соединений (3a) и (3b) составляет 189,5 и 238,7 с соответственно, что практически на по-

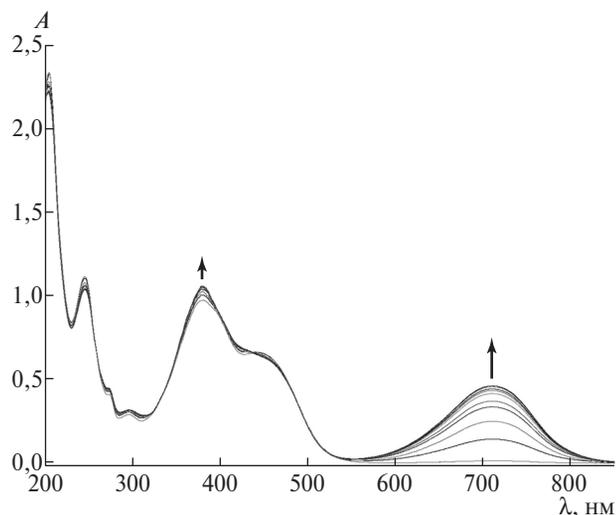


Рис. 4. Электронный спектр поглощения соединения (3a) при облучении светом с длиной волны 365 нм в ацетонитриле ($T = 293$ К, $dt = 10$ с).

рядок превосходит аналогичное значение для соединения (4) (табл. 1).

Таким образом, нами были получены и исследованы новые фотохромные солевые спиропираны индолинового ряда с максимумом поглощения фотоиндуцированного изомера более 700 нм и высоким значением времени жизни мероцианиновой формы.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры ЯМР регистрировали на спектрометре Bruker AVANCE-600 (600 МГц). Положение сигналов исследуемых веществ определялось по δ -шкале и проведено относительно сигналов остаточных протонов дейтерорастворителя (DMSO- d_6 2,49 м.д.).

ИК-спектры соединений получены на приборе “Varian Excalibur 3100 FT-I” методом неполного внутреннего отражения. Электронные спектры поглощения до и после облучения в ацетонитрильных растворах получены на спектрофотометре “Agilent 8453” с приставкой для термостатирования образцов. Фотолиз растворов осуществляли с помощью системы “Newport”, оборудованной ртутной лампой мощностью 200 Вт с набором интерференционных светофильтров.

Элементный анализ проведён классическим методом микроанализа [11]. Температуры плавления определены на приборе Фишера—Джонса Fisher Scientific.

РЕНТГЕНОСТРУКТУРНЫЙ АНАЛИЗ

Параметры элементарной ячейки кристаллов (3a) и (3b) и трёхмерный набор интенсивностей полу-

чены при температуре 150 К на автодифрактометре “Xcalibur, Eos” (MoK_{α} -излучение, графитовый монокроматор).

Соединение (3a). Оранжевые монокристаллы $C_{32}H_{32}ClN_2O^+ClO_4^-$ моноклинные: $a = 12,5665(15)$, $b = 13,8721(6)$, $c = 17,050(1)$ Å, $\beta = 96,744(5)^\circ$. $V = 2951,7(2)$ Å³, $M = 595,50$, $Z = 4$, $\rho(\text{выч.}) = 1,340$ см³, $\mu(MoK_{\alpha}) = 26442$ мм⁻¹, пр.гр. $P2_1/n$. Интенсивности 16 476 рефлексов измерены в интервале углов ($2\theta \leq 52,06^\circ$) методом ω -сканирования с монокристалла размерами $0,30 \times 0,27 \times 0,21$ мм.

Соединение (3b). Оранжевые монокристаллы $C_{32}H_{32}BrN_2O^+ClO_4^-$ моноклинные: $a = 12,6425(5)$, $b = 13,8634(9)$, $c = 16,8021(9)$ Å, $\beta = 96,870(5)^\circ$. $V = 2923,7(3)$ Å³, $M = 639,96$, $Z = 4$, $\rho(\text{выч.}) = 1,454$ г/см³, $\mu(MoK_{\alpha}) = 1,542$ мм⁻¹, пр.гр. $P2_1/n$. Интенсивности 17 498 рефлексов измерены в интервале углов ($2\theta \leq 52,06^\circ$) методом ω -сканирования с монокристалла размерами $0,32 \times 0,30 \times 0,30$ мм.

Проведён эмпирический учёт поглощения по процедуре Multiscan. Структуры расшифрованы прямым методом и уточнены полноматричным методом наименьших квадратов (МНК) по F^2 по программе SHELXTL в анизотропном приближении для неводородных атомов. В кристаллических структурах большинство атомов Н локализованы в синтезе Фурье разностной электронной плотности, далее координаты и изотропные тепловые параметры всех атомов Н вычислялись в процедуре МНК по модели “наездника” [12], в последнем цикле полноматричного уточнения абсолютные сдвиги всех 392 варьируемых параметров структуры были меньше 0,001σ, конечное значение фактора $R_1 = 0,073$; (0,036).

1,3,3-триметил-6'-хлор-8'-[(E)-2-(1'',3'',3''-триметил-3Н-индолий-2''-ил)винил]спиро[индолино-2,2'-хромен] перхлорат (3a). 0,369 г (2 ммоль) 2-гидрокси-3-формил-5-хлор-бензальдегида (2) растворяют при нагревании в 15 мл изопропилового спирта. Далее добавляют в раствор 1,094 г (4 ммоль) 1,2,3,3-тетраметил-3Н-индолия перхлората (1) и при перемешивании прикапывают 0,28 мл (один молярный эквивалент) триэтиламина. Смесь кипятят около 30 мин при перемешивании. Выпавший осадок фильтруют и перекристаллизуют из ацетонитрила. Осадок (оранжевые кристаллы) фильтруют, промывая холодным ацетонитрилом. $T_{\text{пл}} = 251$ °С (из ацетонитрила). Выход: 37,4%. Спектр ЯМР ¹H, δ , м.д. (J , Гц): 1,18 (с, 3H, *гем*-C(CH₃)₂); 1,26 (с, 3H, *гем*-C(CH₃)₂); 1,30 (с, 3H, *гем*-C(CH₃)₂); 1,33 (с, 3H, *гем*-C(CH₃)₂); 2,69 (с, 3H, N-CH₃); 3,70 (с, 3H, N⁺-CH₃); 6,09 (д, $J = 10,3$ Гц, 1H, H-3'); 6,69 (д, $J = 7,7$ Hz, 1H, H-7); 6,93 (т, $J = 7,5$ Гц, 1H, H-6); 7,16

(д, $J = 10,4$ Гц, 1Н, Н-4'); 7,19–7,23 (м, 2Н, Н-5, Н-4); 7,52 (д, $J = 16,6$ Гц, 1Н, Н-14"); 7,55–7,60 (м, 2Н, Н-5", Н-6"); 7,61 (д, $J = 2,4$ Гц, 1Н, Н-5'); 7,71–7,74 (дд, 1Н, Н-4"); 7,82–7,87 (м, 1Н, Н-7"); 7,95 (д, $J = 16,5$ Гц, 1Н, Н-13"); 8,18 (д, $J = 2,5$ Гц, 1Н, Н-7').

1,3,3-триметил-6'-бром-8'-[(Е)-2-(1'',3'',3''-триметил-3Н-индолий-2''-ил)винил]спиро[индолино-2,2'-хромен] перхлорат (3b). 0,458 г (2 ммоль) 2-гидрокси-3-формил-5-бром-бензальдегида (**2**) растворяют при нагревании в 15 мл изопропилового спирта. Далее добавляют в раствор 1,094 г (4 ммоль) 1,2,3,3-тетраметил-3Н-индолия перхлората (**1**) и при перемешивании прикапывают 0,28 мл (один молярный эквивалент) триэтиламина. Смесь кипятят около 30 мин при перемешивании. Выпавший осадок фильтруют и перекристаллизуют из ацетонитрила. Осадок (оранжевые кристаллы) фильтруют, промывая холодным ацетонитрилом. $T_{пл} = 258$ °С (из ацетонитрила). Выход 52,8%. Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д. (J , Гц): 1,17 (с, 3Н, гем-С(CH₃)₂); 1,26 (с, 3Н, гем-С(CH₃)₂); 1,30 (с, 3Н, гем-С(CH₃)₂); 1,33 (с, 3Н, гем-С(CH₃)₂); 2,69 (с, 3Н, N-CH₃); 3,68 (с, 3Н, N⁺-CH₃); 6,08 (д, $J = 10,3$ Гц, 1Н, Н-3'); 6,69 (д, $J = 7,7$ Hz, 1Н, Н-7); 6,93 (т, $J = 7,3$ Гц, 1Н, Н-6); 7,16 (д, $J = 10,4$ Гц, 1Н, Н-4'); 7,18–7,27 (м, 2Н, Н-4, Н-5); 7,51 (д, $J = 16,6$ Гц, 1Н, Н-14"); 7,55–7,62 (м, 2Н, Н-5", Н-6"); 7,70–7,76 (м, 2Н, Н-4", Н-5'); 7,80–7,86 (м, 1Н, Н-7"); 7,94 (д, $J = 16,5$ Гц, 1Н, Н-13"); 8,30 (д, $J = 2,4$ Гц, 1Н, Н-7').

Источник финансирования. Н. И. Макарова и И. А. Ростовцева благодарят за поддержку в фото-

химических исследованиях Российский фонд фундаментальных исследований (грант 16–03–01086 А); В. В. Ткачев, Г. В. Шилов и С. М. Алдошин — в рамках проведения эксперимента по рентгеноструктурному анализу по теме Государственного задания, № гос. регистрации 0089–2014–0009.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Klajn R. // Chem. Soc. Rev. 2014. V. 43. № 1. P. 148–184.
2. Szymanski W., Beierle J.M., Kistemaker H.A.V., et al. // Chem. Rev. 2013. V. 113. № 8. P. 6114–6178.
3. Bouas-Laurent H., Durr H. // Pure Appl. Chem. 2001. V. 73. № 4. P. 639–665.
4. Paramonov S.V., Lokshin V., Fedorova O.A. // J. Photochem. and Photobiol. C. 2011. V. 12. P. 209–236.
5. Liu C., Yang D., Jin Q., et al. // Adv. Mater. 2016. V. 28. № 44. P. 1644–1649.
6. Benniston A.C., Fortage J. // Tetrahedron Lett. 2008. V. 49. P. 4292–4295.
7. Yue Y., Huo F., Lee S., et al. // Chem. Eur. J. 2016. V. 22. P. 1239–1243.
8. Лукьянова М.Б., Ткачев В.В., Лукьянов Б.С. и др. // ЖСХ. 2018. Т. 59. № 3. С. 582–587.
9. Лукьянова М.Б., Ткачев В.В., Пугачев А.Д. и др. // ДАН. 2018. Т. 482. №. 4. С. 414–417.
10. Лукьянова М.Б., Ткачев В.В., Пугачев А.Д. и др. // ДАН. 2018. Т. 480. № 1. С. 50–54.
11. Гельман Н.Э., Терентьева Е.А., Шанина Т.М., Кипаренко Л.М. Методы количественного органического элементного анализа. М.: Химия, 1987. 296 с.
12. Sheldrick G.M. // SHELXTL Bruker AXS Inc., Madison (Wis.), 2000.

NEW PHOTOCROMIC SALT SPIROPYRANS OF INDOLINE SERIES

A. D. Pugachev, M. B. Lukyanova, V. V. Tkachev, B. S. Lukyanov, N. I. Makarova,
G. V. Shilov, I. A. Rostovtseva, L. S. Lapshina, Academician of the RAS V. I. Minkin,
Academician of the RAS S. M. Aldoshin

Received July 5, 2018

The synthesis and study of the structure and photochromic properties of the new salt spiropyrans of the indoline series containing chlorine and bromine atoms as a substituent at the 6' position in 2H-chromene moiety are presented. The structure of the obtained compounds was confirmed by NMR ^1H spectroscopy and X-ray diffraction analysis. The compounds are photochromic; the long-wavelength maximum of the absorption band of their open photoinduced form has a significant hypsochromic shift, and the lifetime substantially increases in comparison with the fluorine analog.

Keywords: spiropyran, salt, NMR spectroscopy, photochromism, X-ray analysis, bathochromic shift.