

ХИМИЯ И НОВЫЕ МАТЕРИАЛЫ

УДК 547.642.814⁺ 867⁺787.1:541.14

ФОТОХРОМНЫЕ ИНДОЛИНОСПИРОПИРАНЫ НА ОСНОВЕ 6-ГИДРОКСИХИНОЛИН-5-АЛЬДЕГИДА

© 2008 г. Ю.С. Алексеенко¹, К.Н. Халанский², Е.Л. Муханов²,
Б.С. Лукьянов², С.О. Безуглый¹

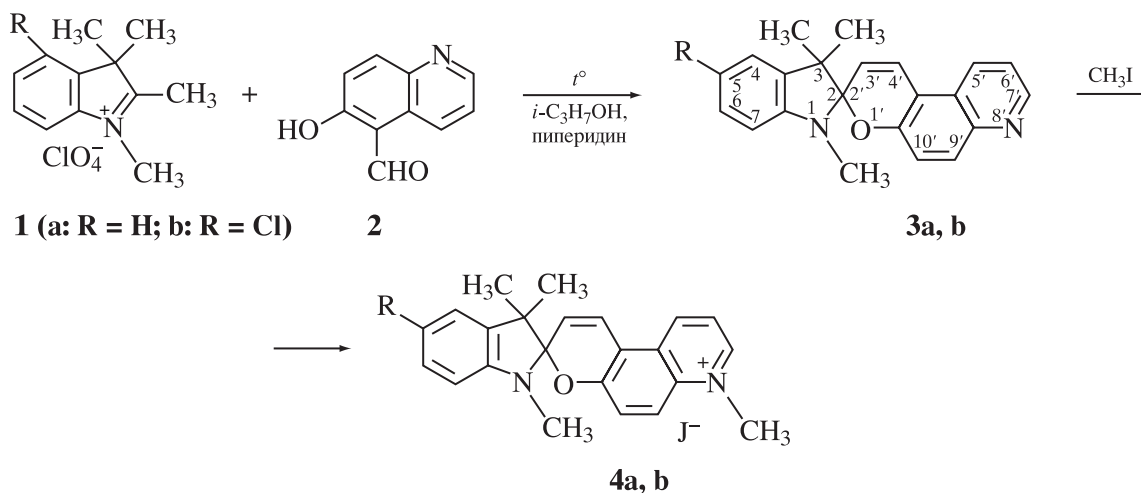
Синтезированы новые спиропираны индолинового ряда, содержащие в хроменовой части молекулы хинолиновый фрагмент. На основе полученных спиропиранов синтезированы их солевые производные. Проведены фотохимические исследования полученных соединений. Все полученные соединения проявляют фотохромные свойства в этаноле в условиях стационарного облучения при комнатной температуре. Выяснено влияние введения хлора в положение 5 индолиновой части спиропирана и получение солевых производных на фотохромные свойства данной спироциклической системы.

Ключевые слова: спиропиран, фотохромизм, гетероциклические катионы.

Фотохромные органические соединения уже в течение достаточно длительного времени привлекают внимание исследователей, что во многом объясняется широкими возможностями их практического применения. В частности, одним из перспективных направлений является создание светочувствительных материалов. Интерес к соединениям, содержащим фотохромные компоненты, связан с тем, что именно они являются наиболее вероятной основой новых систем записи, перезаписи и воспроизведения информации.

Задача по направленному синтезу спиропиранов с заданными свойствами объясняет особый интерес, который представляет проблема влияния типа и размеров заместителей в гетареновом и бензопирановом фрагментах на фотодинамические параметры спиро соединений.

Новые индолиноспиропираны **3**, содержащие конденсированный с 2Н-пирановым кольцом хинолиновый фрагмент и его производные **4** были получены по приведенной ниже схеме с использованием стандартной методики [1].



¹ Южный научный центр РАН, Ростов-на-Дону, пр. Чехова, 41, тел. (863) (863) 256-66-77, e-mail: lab811@ipoc.rsu.ru.

² НИИ физической и органической химии Южного федерального университета, Ростов-на-Дону.

Строение полученных соединений подтверждено данными ИК- и ЯМР ¹H-спектроскопии.

В ИК-спектрах полученных соединений валентные колебания C=C в синтезированных со-

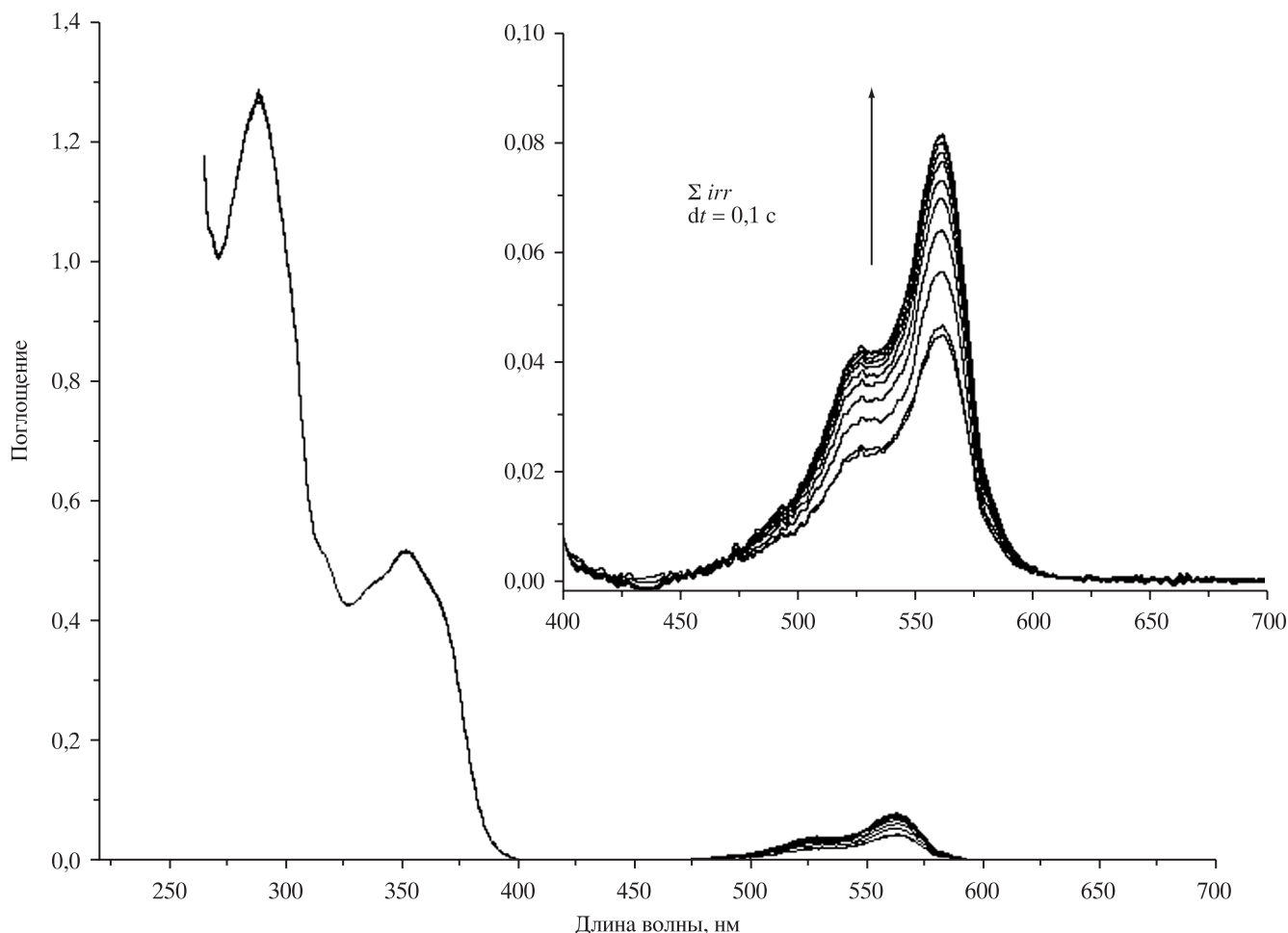


Рис. 1. Фотоиндуцированные спектральные изменения раствора соединения **3a** в этаноле при облучении нефилтрованным светом (интервал 0,1 с)

единениях наблюдаются при 1673, 1633, 1593 (**3a**); 1633, 1590, 1573 (**3b**); 1600, 1574, 1527 (**4a**); 1640, 1604, 1580 (**4b**) cm^{-1} .

В спектрах ЯМР ^1H протоны 3' и 4' проявляются в виде АВ-спектров: однопротонный дублетный сигнал δ , м. д., (J , Гц): **3a** 7.50 и 5.83 ($J = 10.4$); **3b** 7.89 и 5.82 ($J = 10.4$); **4a** 7.72 и 6.10 ($J = 10.7$); **4b** 7.74 и 6.09 ($J = 10.6$). Дополнительно к синглетным трехпротонным сигналам метильных протонов в положении 1 индолинового фрагмента $\text{N}_{(1)}\text{-CH}_3$ в спектрах N-метильных солей **4** появляются сигналы $\text{N}_{(7')}\text{-CH}_3$ хинолинового фрагмента при 4.83 м.д.

Сигналы метильной группы при атоме азота $\text{N}_{(1)}\text{-CH}_3$ в индолиновом фрагменте проявляются в виде синглетного трехпротонного сигнала при 2.73; 2.72, 2.74, 2.72 м.д. для соединений **3a,b** и **4a,b** соответственно, а в соединениях **4** появляется трехпротонный синглетный сигнал метильной группы при четвертичном атоме азота $\text{N}_{(7')}\text{-CH}_3$ хинолинового фрагмента при

4.83 м.д. Гем-диметильные группы в положении 3 индолинового фрагмента представляют собой удобную диастереотопную метку, отражающую спиропирановую структуру соединений. Наличие в спектре ЯМР ^1H двух синглетных сигналов гем-диметильных групп (гем $(\text{CH}_3)_2$) с $\delta = 1.20$ и 1.32, 1.22 и 1.3, 1.23 и 1.32, 1.24 и 1.30 м.д. для соединений **3a,b** и **4a,b** соответственно, обусловленных наличием в молекуле асимметрического атома углерода, подтверждают спироциклическую структуру соединений.

На рис. 1–3 приведены спектры поглощения спиропиранов и их фотоиндуцированных форм.

Соединения **3a,b** и **4a,b** проявляют фотохромные свойства в этаноле в условиях стационарного облучения при комнатной температуре (табл. 1). Электронные спектры поглощения циклических изомеров соединений **3a,b** однотипны и характеризуются максимумами длинноволновой полосы поглощения при 350–352 нм. В слу-

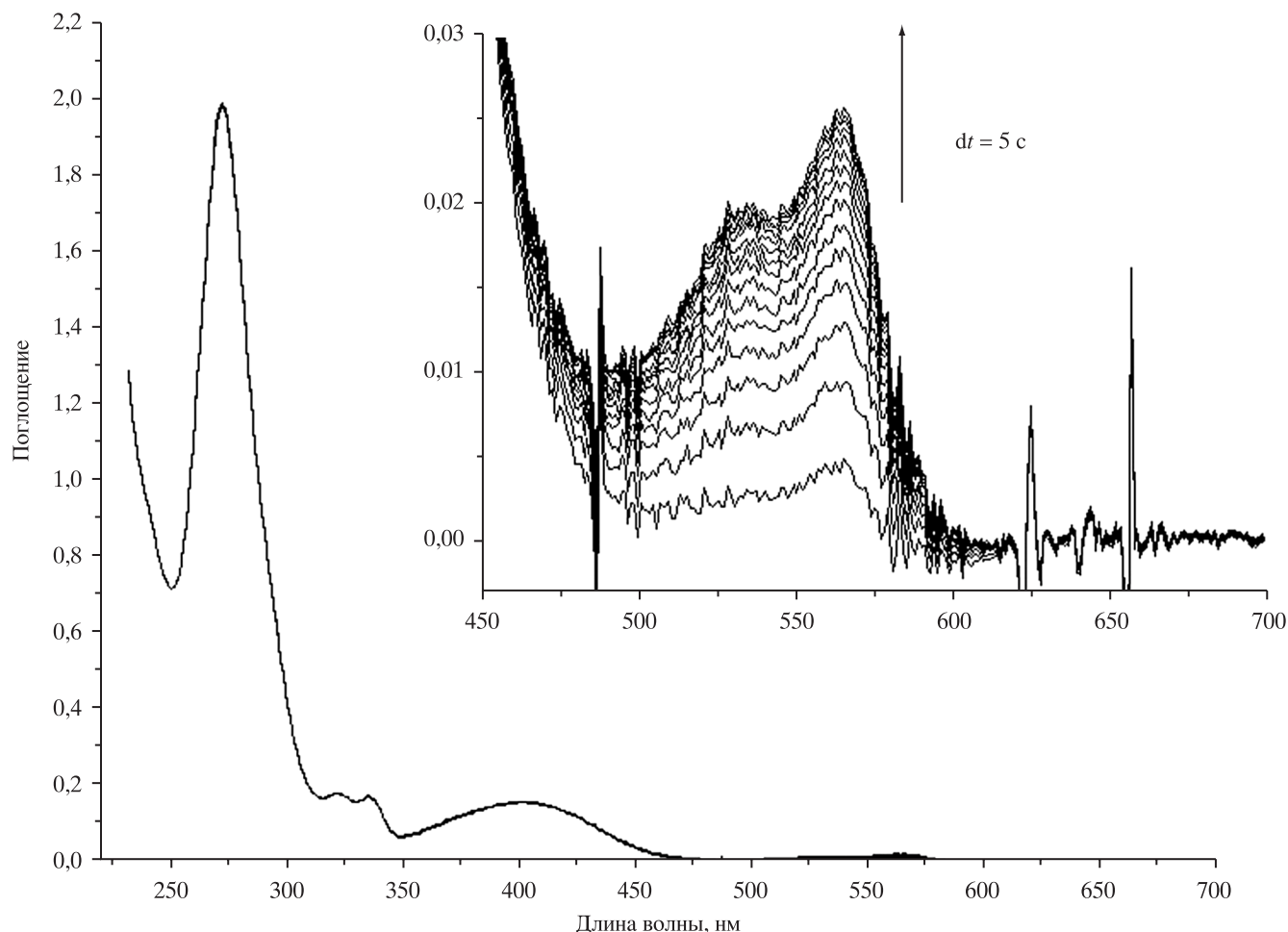


Рис. 2. Термическая релаксация системы **4a** в этаноле к термодинамическому равновесию после облучения светом 546 нм (интервал 5 с)

чае их солевых аналогов **4a,b** наблюдается появление новой полосы поглощения с максимумом при 397–399 нм. Введение хлора в положение 5 индолинового фрагмента приводит к незначительному гипсохромному смещению максимума длинноволновой полосы поглощения циклических изомеров.

Фотоиндуцированные изомеры спиропиранов **3** и **4** характеризуются полосами длинноволнового поглощения с максимумами при 562–570 нм. Установлено, что как введение хлора в положение 5 индолинового фрагмента, так и образование солевой формы приводит к красному сдвигу максимумов полос длинноволнового поглощения мероцианиновых изомеров. Для открытой формы соединения **4b** сочетание обоих факторов приводит к максимальному батохромному сдвигу полосы поглощения.

В отсутствие активирующего излучения наблюдается обратная термическая релаксация

растворов соединений **3** и **4** к состояниям термодинамического равновесия. Время жизни окрашенных изомеров варьируется в широком диапазоне: 0.2–26 с. Скорость термической реакции существенно выше в случае соединений **3a,b**, чем для солевых аналогов **4a,b**. Напротив, введение хлорного заместителя в положение 5 индолинового фрагмента приводит к заметному увеличению скорости обратной термической реакции.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Электронные спектры поглощения соединений **3a,b** и **4a,b** получали на спектрофотометре Carry (фирма Varian, США). ИК-спектры записывали в вазелиновом масле на приборе “Specord 75IR”, а спектры ЯМР ^1H – на приборе “Varian Unity-300” (300 МГц) в CDCl_3 . В качестве внутреннего стандарта использовали остаточный сигнал CDCl_3 (δ 7,26 м.д.).

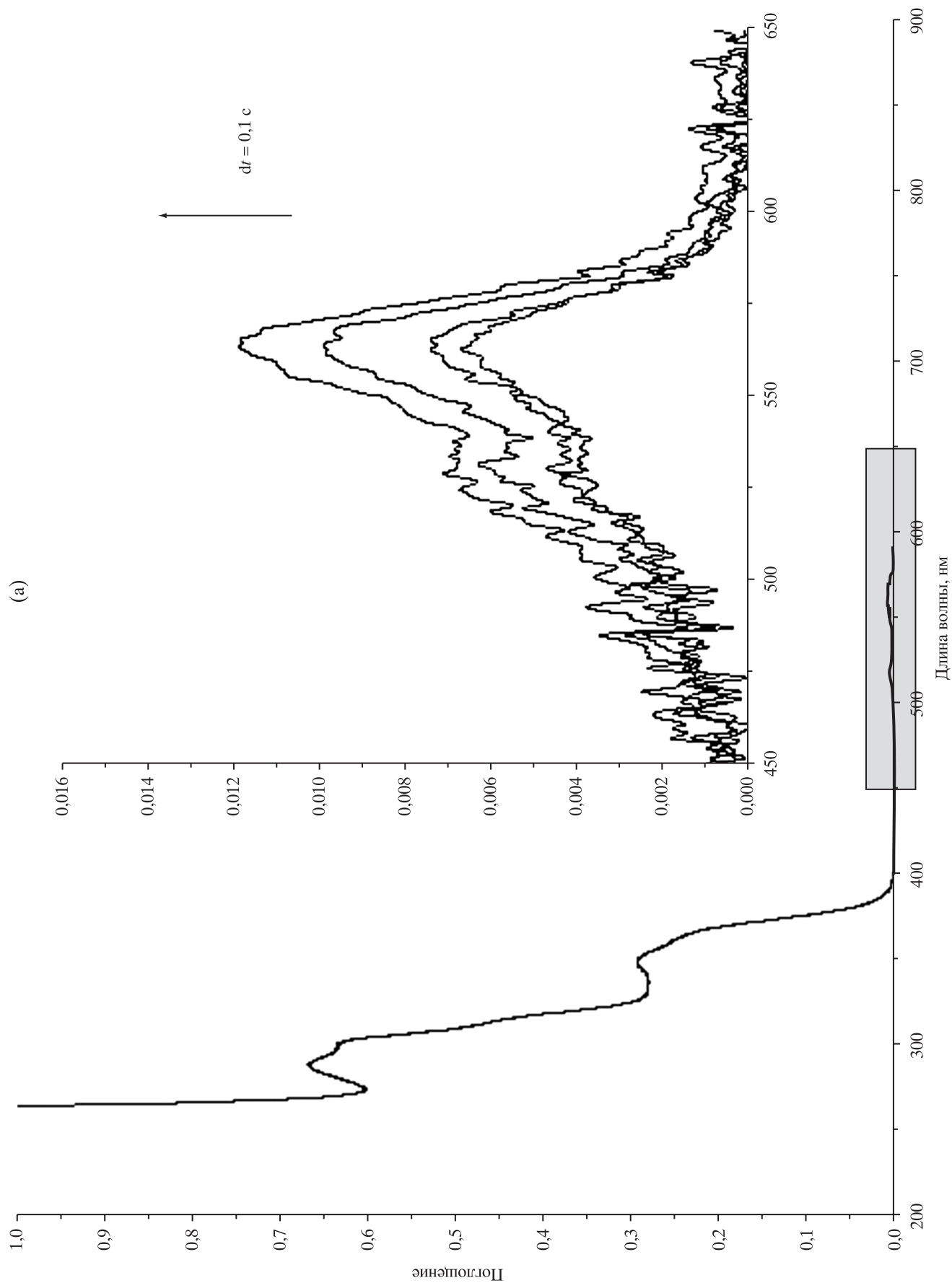


Рис. 3. Фотоиндуцированные спектральные изменения растворов соединений **3b** (a) и **4b** (б) в этаноле при облучении светом 365 нм (интервал 0,1 с)

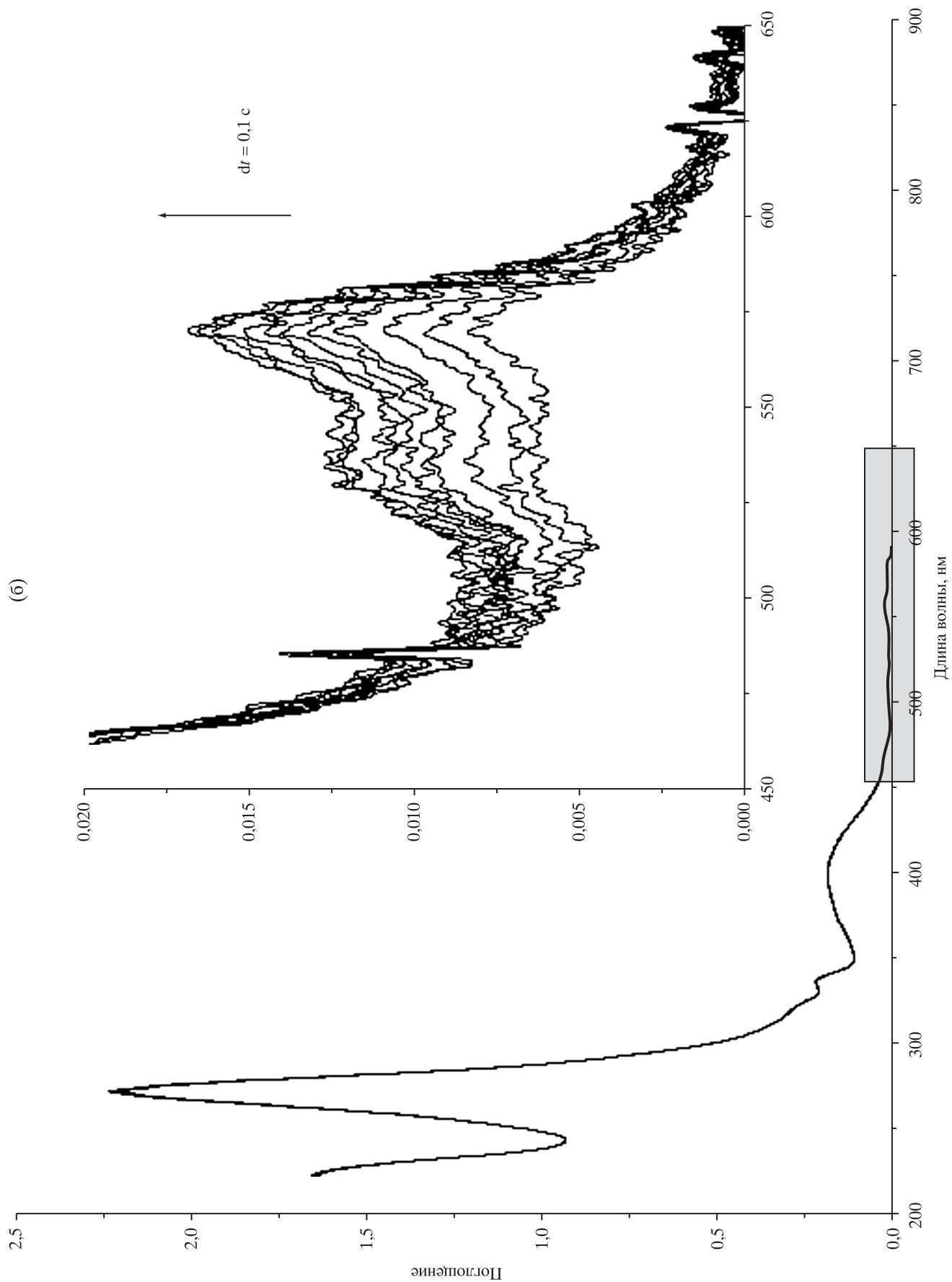
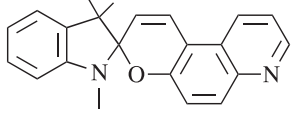
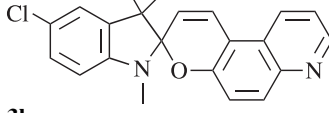
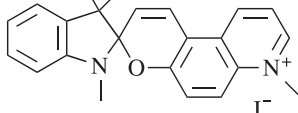
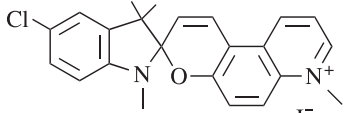


Рис. 3(б)

Таблица 1. Спектральные и кинетические свойства соединений **3** и **4** в этаноле
($T = 24\text{ }^{\circ}\text{C}$, $C = 5 \cdot 10^{-5}$ моль/л)

Соединение	$\lambda_{\max}^A, \text{нм}$	$\varepsilon(\lambda_{\max}^A), \text{М}^{-1}\text{см}^{-1}$	$\lambda_{\max}^B, \text{нм}$	$\tau_{24}^B, \text{с}$
 3a	247	48390	<i>sh</i> – 527	0.4
	289	11060	562	
	<i>sh</i> – 317	4450		
	<i>sh</i> – 336	4000		
	352	4440		
	<i>sh</i> – 367	3660		
 3b	289	10140	~530	~0.2
	301	9650	564	
	350	4480		
	<i>sh</i> – 365	3690		
 4a	271	42090	534	26.0
	321	4090	564	
	334	3870		
	399	3490		
 4b	270	46430	~538	5.3
	334	4520	570	
	397	3810		

6-Гидроксихинолин-5-альдегид (2). В колбу объемом 2 л помещают 10 г 6-гидроксихинолина (0,069 моль) в растворе КОН и NaOH (89 г гидроксида натрия, 89 г гидроксида калия в 1120 мл воды). Затем в течение одного часа прикапывают 124 мл хлороформа и кипятят содержимое колбы 3 ч. При охлаждении и перемешивании в реакционную смесь добавляют 16 мл концентрированной серной кислоты. После этого полученный альдегид отгоняют с паром. Осадок отфильтровывают и сушат. Выход составил 3,7 г (30%), $T_{\text{пл.}} = 136\text{--}137\text{ }^{\circ}\text{C}$ (по литературным данным $T_{\text{пл.}} = 138,5\text{ }^{\circ}\text{C}$).

Перхлорат 1,2,3,3-тетраметилиндоления (1). К смеси 23,7 г (0,14 моль) 2-метил-1,3,3-триметилиндолина и 116,25 мл абсолютного эфира при охлаждении прикапывают 13,68 мл хлорной кислоты. Реакционную смесь оставляют на полчаса для выпадения осадка. Выпавший осадок отфильтровывают, высушивают и перекристаллизовывают из уксусной кислоты. Выход 83%. Соединение вводили в дальнейший синтез без идентификации.

Спиро(1,3,3-триметилиндолино-2,2'-2Н-пирано[3,2-*f*]хинолин) (3a). К кипящей смеси 2,74 г (0,01 моль) перхлората 1,2,3,3-тетраметилиндо-

ленения **1** и 1,90 г (0,011 моль) 6-гидроксихинолин-5-альдегида **2** в 15 мл пропанола-2 добавляют по каплям 1,073 г ~ 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. $T_{\text{пл.}} 162\text{ }^{\circ}\text{C}$, выход 65%. Найдено, мас. %: С 80,32; Н 6,23; N 8,47. $\text{C}_{22}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}$. Вычислено, мас. %: С 80,46; Н 6,14; N 8,53. **ИК-спектры** (тонкий слой), ν , см^{-1} : 1673, 1633, 1593 (C=C). **Спектры ЯМР ^1H :** δ , м. д., (J , Гц): 1,20 (3H, с, гем. $(\text{CH}_3)_2$), 1,32 (3H, с, гем. $(\text{CH}_3)_2$); 2,73 (3H, с, N- CH_3); 5,83 (1H, д, $J = 10,4$, H-3'); 6,53 (1H, д, $J = 8,1$, H-9'); 6,85 (1H, т, $J = 7,3$, H-5); 7,09 (1H, д, $J = 6,1$, H-7); 7,16–7,22 (2H, м, 6-H, H-4); 7,39 (1H, кв, $J = 8,5$, H-6'); 7,50 (1H, д, $J = 10,4$, H-4'); 7,86 (1H, д, $J = 9,3$, H-5'); 8,34 (1H, д, $J = 8,1$, H-10'); 8,74 (1H, д, $J = 4,2$, H-7').

Спиро(5-хлор-1,3,3-триметилиндолино-2,2'-2Н-пирано[3,2-*f*]хинолин) (3b). Получали аналогично спиропирану (**3a**). $T_{\text{пл.}} = 179\text{ }^{\circ}\text{C}$, выход 34%. Найдено, мас. %: С 72,79; Н 5,19; N 7,65. $\text{C}_{22}\text{H}_{19}\text{N}_2\text{OCl}$. Вычислено, мас. %: С 72,82; Н 5,28; N 7,72. **ИК-спектры** (тонкий слой), ν , см^{-1} : 1633, 1598, 1573 (C=C). **Спектр ЯМР ^1H :** δ , м. д.,

(J , Гц): 1.22 (3H, с, гем. $(\text{CH}_3)_2$), 1.32 (3H, с, гем. $(\text{CH}_3)_2$); 2.72 (3H, с, N- CH_3); 5.82 (1H, д, $J = 10.43$, H-3'); 7.53 (1H, д, $J = 10.47$, H-4'); 7.04 (1H, д, $J = 2.09$, H-4); 7.14 (1H, т, $J = 8.2$, H-5'); 7.2 (1H, т, $J = 9.16$, H-9'); 7.42 (1H, д, $J = 8.57$, H-6); 7.53 (1H, т, $J = 8.57$, H-7); 7.89 (1H, т, $J = 9.15$, H-10'); 8.35 (1H, т, $J = 8.2$, H-6'); 8.77 (1H, д, $J = 4.18$, H-7').

Спиро(1,3,3,8'-тетраметил-индолино-2,2'-2Н-пирано[3,2- f]хинолиний) иодид (4a). В круглодонной колбе, снабженной обратным холодильником и хлоркальциевой трубкой, кипятят в течение 3 ч 0.328 г (0.001 моль) спиро(1,3,3-триметилиндолино-2,3'-3Н-пирано[3,2- f]хинолина) **3a** и 0.213 г ~ 0.09 мл (0.0015 моль) CH_3I в 15 мл абсолютного ацетона. Реакционную смесь оставляют на 2 дня для выпадения осадка, который затем отфильтровывают и промывают абсолютным ацетоном. $T_{\text{пл}}$ выше 250 °C (из ацетона), выход 80%. Найдено, мас. %: C 58.61; H 5.05; N 6.03. $\text{C}_{23}\text{H}_{23}\text{N}_2\text{OI}$. Вычислено, мас. %: C 58.73; H 4.93; N 5.96. **ИК-спектры** (тонкий слой), ν , cm^{-1} : 1600, 1580, 1533 (C=C). **Спектры ЯМР ^1H** : δ , м. д., (J , Гц): 1.23 (3H, с, гем. $(\text{CH}_3)_2$), 1.32 (3H, с, гем. $(\text{CH}_3)_2$); 2.74 (3H, с, N $_{(1)}$ - CH_3); 4.83 (3H, с, N $_{(7')}$ - CH_3); 6.10 (1H, д, $J = 10.6$, H-3'); 6.57 (1H, д, $J = 7.8$, H-7); 6.91 (1H, т, $J = 7.4$, H-5); 7.12–7.22 (2H, м, H-6, H-4); 7.61 (1H, д, $J = 9.6$, H-9'); 7.72 (1H, д, $J = 10.6$, H-4'); 8.12 (1H, д, $J = 9.6$, H-10');

8.17 (1H, м, $J = 8.8$, H-6'); 9.35 (1H, д, $J = 8.8$, H-5'); 10.08 (1H, д, $J = 5.6$, H-7').

Спиро(5-хлор-1,3,3,8'-тетраметилиндолино-2,2'-2Н-пирано[3,2- f]хинолиний) иодид (4b). Получали аналогично спиропирану (4a). $T_{\text{пл}}$ = 175 °C, выход 60%. Найдено, мас. %: C 57.87; H 4.72; N 5.96. $\text{C}_{23}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{OICl}$. Вычислено, мас. %: C 57.94; H 4.65; N 5.88. **ИК-спектры** (тонкий слой), ν , cm^{-1} : 1640, 1604, 1580 (C=C). **Спектр ЯМР ^1H** : δ , м. д., (J , Гц): 1.24 (3H, с, гем. $(\text{CH}_3)_2$), 1.3 (3H, с, гем. $(\text{CH}_3)_2$); 2.72 (3H, с, N $_{(1)}$ - CH_3); 4.83 (3H, с, N $_{(8')}$ - CH_3); 6.09 (1H, д, $J = 10.58$, H-3'); 6.48 (1H, т, $J = 8.24$, H-10'); 7.05 (1H, т, $J = 2.09$, H-7); 7.17 (1H, т, $J = 8.24$, H-9'); 7.62 (1H, д, $J = 9.6$, H-6); 7.74 (1H, т, $J = 10.62$, H-4'); 8.15 (); 9.36 (1H, т, $J = 8.86$, H-5'); 10.09 (1H, д, $J = 5.64$, H-7').

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 07-03-00234-а) и гранта CRDF REC-004 (Y5-C-04-07).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ткачев В.В., Алдошин С.М., Санина Н.А., Лукьянов Б.С., Минкин В.И., Утенышев А.Н., Халанский К.Н., Алексеев Ю.С. Фото- и термохромные спираны. 29. Новые фотохромные индолиноспиро-пираны, содержащие хинолиновый фрагмент // Химия гетероциклических соединений (Латвия). 2007. № 5. С. 690–702.

PHOTOCHROMIC INDOLINOSPIROPYRANS BASED ON THE 6-HYDROXYQUINOLINE-5-ALDEHYDE

Yu.S. Alekseenko, K.N. Khalanskiy, E.L. Mukhanov,
B.S. Lukiyanov, S.O. Bezuglyi

New spiropyrans of the indoline type containing quinoline fragment at the chromene part of the molecule have been synthesized. Obtained compounds have been used for the preparation of their salt derivatives. Photochemical investigations of the obtained compounds were carried out. All obtained compounds displayed photochromic properties in the ethanol under stationary irradiation and room temperature. Influence of the chlorine introduction at the 5-position of the indoline part and the obtaining of salt derivative on the photochromic properties have been discovered.

Key words: spiropyran, photochromism, heterocyclic cation.

REFERENCES

1. Tkachev V.V., Alsdoshin S.M., Sanina N.A., Lukyanov B.S., Minkin V.I., Utenyshev A.N., Khalanskiy K.N., Alekseenko Yu.S. 2007. Photo- and thermochromic spiranes. 29. New photochromic indolinospiropyrans containing a quinoline fragment. *Chemistry of Heterocyclic Compounds*. 43(5): 576–578. DOI: 10.1007/s10593-007-0092-z.