

СИНТЕЗ И ФОТОХРОМНЫЕ СВОЙСТВА БИСПИРОЦИКЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ НА ОСНОВЕ 1,3-ДИГИДРОКСИ-6-ОКСО-6*H*-БЕНЗО[*c*]- ХРОМЕН-2,4-ДИКАРБАЛЬДЕГИДА

© 2021 г. О. Г. Николаева^а, О. Ю. Карлутова^а, Е. Б. Гаева^а,
А. Д. Дубонос^{б,*}, А. В. Метелица^а, В. А. Брень^а, В. И. Минкин^а

^а Научно-исследовательский институт физической и органической химии Южного федерального университета,
Ростов-на-Дону, 344090 Россия

^б Федеральный исследовательский центр «Южный научный центр Российской академии наук»,
пр. Чехова 41, Ростов-на-Дону, 344006 Россия

*e-mail: aled@ipoc.sfedu.ru

Поступило в Редакцию 5 марта 2021 г.

После доработки 5 марта 2021 г.

Принято к печати 18 марта 2021 г.

Синтезированы биспироспироспирические соединения на основе 1,3-дигидрокси-6-оксо-6*H*-бензо[*c*]хромен-2,4-дикарбальдегида. Соединения с заместителями R = H, Cl в положениях 5,5' индолинового фрагмента в ДМСО существуют в открытой мероцианиновой форме; при R = NO₂ соответствующее биспиросоединение существует в виде таутомерной смеси спироциклической и мероцианиновой форм. В ДМСО полученные соединения подвергаются фотоиндуцированной циклизации. Нитропроизводное демонстрирует свойства как положительного, так и отрицательного фотохромизма.

Ключевые слова: бензо[*c*]хромен, кумарин, биспиропираны, поглощение, фотохромизм, фотохромные «весы»

DOI: 10.31857/S0044460X21040089

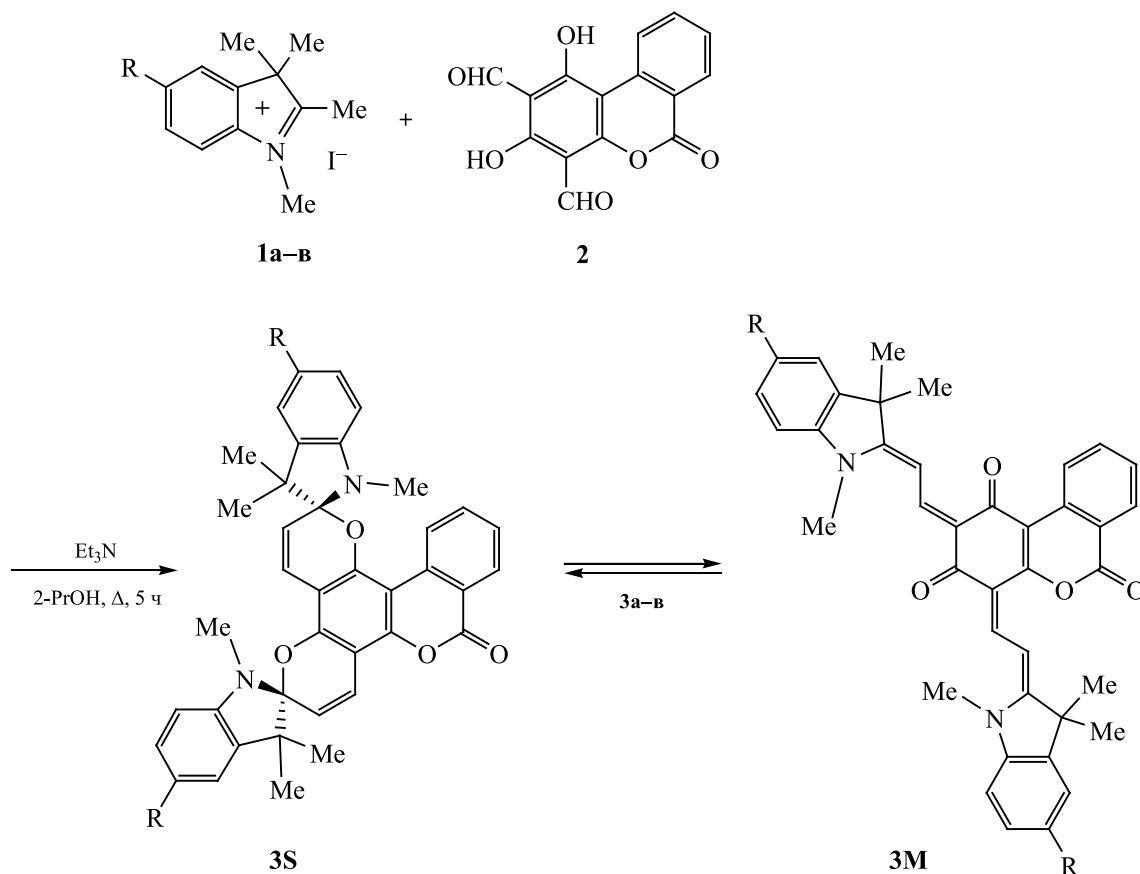
Спироспирические пирана – наиболее известный и изучаемый класс фотохромных соединений вследствие возможности целенаправленной модификации их структуры и спектрально-люминесцентных свойств в широких пределах [1–4], создания устройств оптической записи информации, молекулярных переключателей, био- и хемосенсоров, а также возможности адресной доставки лекарственных препаратов [5–9].

Соединения с двумя фрагментами спиропирана изучены в значительно меньшей степени, однако наличие двух потенциально неэквивалентных фотоактивных центров открывает возможность получения мультифункциональных фотохромных систем [10–13]. Соединения **3а–в** получены кон-

денсацией иодидов 3*H*-индолия **1а–в** [14] с 1,3-дигидрокси-6-оксо-6*H*-бензо[*c*]хромен-2,4-дикарбальдегидом **2** [15] в присутствии триэтиламина (схема 1).

Согласно данным спектроскопии ЯМР ¹H, соединения **3а, б** находятся в открытой мероцианиновой форме **3М**. В растворах в ДМСО-*d*₆ наблюдаются два шестипротонных синглетных сигнала при 1.68–1.75 м. д. и два трехпротонных синглетных сигнала при 3.53–3.56 м. д. Сигналы протонов диеновых мостиков проявляются в виде двух дублетов в области 7.90–7.98 и 8.39–8.44 м. д. Соединение **3в** существует в виде таутомерной смеси спироциклической **S** и мероцианиновой **M** форм. В сильнополярной области наряду с сигналами при

Схема 1.



R = H (а), Cl (б), NO₂ (в).

1.18, 1.26 и 2.78, 2.86 м. д., соответствующими двум парам магнитно-неэквивалентных геминальных метильных и N-метильных групп индолинового фрагмента в спироциклическом таутомере, присутствуют по два сигнала этих же групп в мероцианиновой форме при 1.74, 1.77 и 3.55, 3.56 м. д. Судя по интенсивности сигналов, соотношение спироциклической S и мероцианиновой M форм составляет 3:1.

Растворы соединений **3a–b** в ДМСО характеризуются интенсивными полосами электронного поглощения, характерными для мероцианиновых форм, с максимумами при 477–479, 528–531 и 561–562 нм (см. таблицу, рис. 1). Электроноак-

цепторный заместитель Cl в положениях 5 и 5' индолинового фрагмента соединения **3b** в ~1.6 раза снижает интенсивность поглощения по сравнению с незамещенным соединением **3a**. Для нитропроизводного **3в** равновесие в растворе ДМСО сильно смещено в сторону спироциклической формы, что подтверждается практически полным отсутствием полос в видимом диапазоне спектра и максимумом при 367 нм. Длинноволновые максимумы соединения **3в** смещены батохромно по сравнению с соединениями **3a, б**.

Спектры растворов соединений **3a, б** в ДМСО при облучении УФ светом не изменяются, что связано с присутствием в растворах, согласно данным

Спектральные характеристики соединений **3a–b** в ДМСО при 293 К

Соединение	λ , нм (ϵ , л·моль ⁻¹ ·см ⁻¹)
3a	300 пл (15400), 477 (75200), 528 (80300), 561 (131000)
3б	299 пл (10900), 479 (45600), 531 (51300), 562 (80600)
3в	367 (25300), 490 (6700), 547 (7000), 579 (8900)

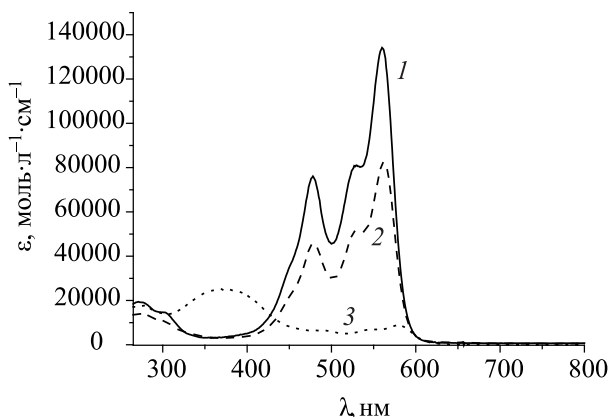


Рис. 1. Спектры поглощения соединений **3a–v** (1–3) в ДМСО при 293 К.

ЯМР ^1H , преимущественно мероцианиновых таутомеров. Соединение **3в** существует в растворах в виде равновесия спироциклических и мероцианиновых таутомеров (рис. 2) и обладает положительным фотохромизмом. При облучении УФ светом (λ 365 нм) раствора соединения **3в** в ДМСО происходит фотореакция с образованием окрашенных мероцианиновых таутомеров (рис. 2). После прекращения облучения система возвращается к исходному равновесному состоянию.

При облучении растворов соединений **3a–v** видимым светом в полосах поглощения мероцианиновых таутомеров наблюдается отрицательный фотохромизм. При облучении светом (λ 546 нм) происходит обесцвечивание растворов вследствие протекания фотоиницированной циклизации в спироформу **S** (рис. 3). Уменьшение интенсивности полосы поглощения мероцианинового таутомера соединения **3a** при 561 нм сопровождается появлением полосы в коротковолновой области спектра (λ 338 нм), что характерно для спироциклических производных пирана [16]. После прекращения облучения исходные спектры поглощения восстанавливаются.

Вследствие установления равновесия между спироциклическим **S** и мероцианиновым изомерами **M** при нормальных условиях при УФ облучении происходит дополнительное окрашивание растворов соединения **3в** и возникает фотостаби-

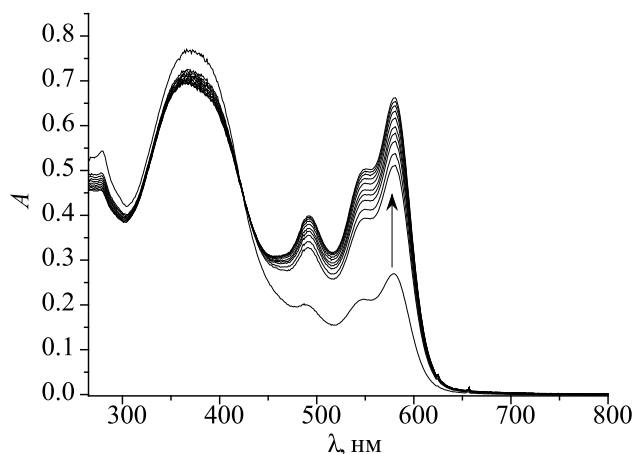


Рис. 2. Изменение спектров поглощения раствора соединения **3в** в ДМСО при облучении светом (λ 365 нм). $c_{3в}$ 3.06×10^{-5} моль/л, 293 К, интервал съемки между спектрами – 30 с.

онарное состояние. После выключения источника УФ излучения система релаксирует в исходное состояние равновесия, демонстрируя положительный фотохромизм. Облучение видимым светом на полосе поглощения мероцианиновых изомеров инициирует цикл отрицательного фотохромизма, приводящего к изменению цвета раствора до установления нового фотостабионарного состояния. После прекращения облучения система релаксирует в исходное состояние равновесия. Следовательно, растворы соединения **3в** демонстрируют свойство так называемых фотохромных «весов»,

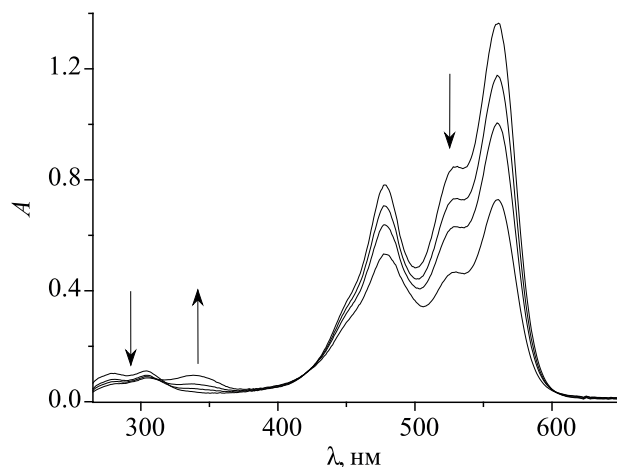


Рис. 3. Изменение спектров поглощения раствора соединения **3a** в ДМСО при облучении светом (λ 546 нм). c_{3a} 1.07×10^{-5} моль/л, 293 К, интервал съемки между спектрами – 600 с.

когда фотоиндуцированное отклонение доли мероцианинового изомера в ту или иную сторону компенсируется противоположными термическими процессами [17].

Таким образом, полученные бисспиросоединения на основе 1,3-дигидрокси-6-оксо-6*H*-бензо[с]-хромен-2,4-дикарбальдегида существуют в виде таутомерной смеси спироциклической и мероцианиновой форм, их растворы в ДМСО подвергаются фотоиндуцированной циклизации, а нитропроизводное проявляет свойства как положительного, так и отрицательного фотохромизма.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры ЯМР ^1H получены на спектрометре Bruker DPX-250 (250 МГц) в ДМСО- d_6 . В качестве внутреннего стандарта использовали остаточные сигналы протонов дейтерорастворителя. Колебательные спектры записаны на приборе Varian Excalibur 3100 FT-IR методом нарушенного полного внутреннего отражения с использованием кристалла ZnSe. Электронные спектры поглощения исследуемых соединений регистрировали на спектрофотометре Agilent 8453 с приставкой для термостатирования образцов. Фотолиз растворов проводили при облучении системой Newport с ртутной лампой мощностью 200 Вт с набором интерференционных светофильтров (установка Newport). Для приготовления растворов использовали ДМСО спектральной чистоты (Aldrich). Температуры плавления определяли в стеклянных капиллярах на приборе ПТП (М). Элементный анализ выполняли классическим методом [18].

Общая методика получения соединений 3а–в. К раствору 2 ммоль иодида 2,3,3-триметилиндолия **1а–в** и 1 ммоль (0.284 г) 1,3-дигидрокси-6-оксо-6*H*-бензо[с]-хромен-2,4-дикарбальдегида **2** в 50 мл изопропанола прибавляли при нагревании 0.7 ммоль (0.1 мл) триэтиламина. Смесь кипятили 5 ч, затем охлаждали, выливали в воду (50 мл) и несколько раз экстрагировали хлороформом. Экстракт сушили CaCl_2 и упаривали до объема 10–15 мл. Остаток очищали методом колоночной хроматографии на Al_2O_3 (элюент – CHCl_3) и кристаллизовали из изопропанола.

2,4-Бис[2-(1,3,3-триметил-1,3-дигидроиндол-2-илиден)этилиден]-1*H*-бензо[с]хромен-

1,3,6(2*H*,4*H*)-трион (3а). Выход 54%, т. пл. 260–262°C (*i*-PrOH). Спектр ЯМР ^1H (ДМСО- d_6), δ , м. д. (*J*, Гц): 1.68 с (6*H*, Me), 1.71 с (6*H*, Me), 3.53 с (3*H*, NMe), 3.54 с (3*H*, NMe), 7.17–7.54 м (8*H*_{Ag} + 1*H*_{кумарин}), 7.83–7.85 м (1*H*_{кумарин}), 7.90 д (1*H*, *H*¹, *J* 14.3), 7.98 д (1*H*, *H*¹, *J* 13.8), 8.13 т (1*H*_{кумарин}, *J* 9.2), 8.41 д (1*H*, *H*¹, *J* 13.8), 8.72 д (1*H*, *H*², *J* 14.1), 9.57 д (1*H*_{кумарин}, *J* 8.2). Найдено, %: С 78.65; Н 5.66; N 7.85. $\text{C}_{39}\text{H}_{34}\text{N}_2\text{O}_4$. Вычислено, %: С 78.77; Н 5.76; N 4.71.

2,4-Бис[2-(1,3,3-триметил-5-хлор-1,3-дигидроиндол-2-илиден)этилиден]-1*H*-бензо[с]хромен-1,3,6(2*H*,4*H*)-трион (3б). Выход 40%, т. пл. 275–277°C (*i*-PrOH). Спектр ЯМР ^1H (ДМСО- d_6), δ , м. д. (*J*, Гц): 1.71 с (12*H*, Me), 3.53 с (6*H*, NMe), 7.19–7.54 м (4*H*_{Ag} + 1*H*_{кумарин}), 7.70–7.75 м (2*H*_{Ag}), 7.84–7.99 м (3*H*_{кумарин}, *H*¹, *H*²), 7.92 д (1*H*, *H*¹, *J* 14.1), 8.17 т (1*H*_{кумарин}, *J* 6.0), 8.42 д (1*H*, *H*², *J* 14.1), 9.58 д (1*H*, *H*_{кумарин}, *J* 8.1). Найдено, %: С 70.74; Н 5.02; N 4.40. $\text{C}_{39}\text{H}_{32}\text{Cl}_2\text{N}_2\text{O}_4$. Вычислено, %: С 70.59; Н 4.86; N 4.22.

2,6-Диспиро(1,3,3-триметил-5-нитро-1,3-дигидроиндол-2')-2*H*,6*H*,10*H*-бензо[с]дипирано[2,3-*f*:2,3-*h*]хромен-10-он (3в). Выход 40%, т. пл. 250–252°C (*i*-PrOH). Спектр ЯМР ^1H (ДМСО- d_6), δ , м. д., (*J*, Гц): форма **S**, 1.14 с (3*H*, Me), 1.18 с (3*H*, Me), 1.26 с (3*H*, Me), 1.32 с (3*H*, Me), 2.78 с (3*H*, NMe), 2.86 с (3*H*, NMe), 5.85 д (1*H*, *H*^{3'}, *J* 10.5), 5.87 д (1*H*, *H*^{13'}, *J* 10.5), 6.83 м (2*H*, *H*⁷, *H*^{7''}), 6.88 д (1*H*, *H*^{4'}, *J* 10.6), 7.13 т (1*H*, *H*_{кумарин}, *J* 7.8), 7.34 с (1*H*, *H*^{14'}, *J* 10.3), 7.38 д (1*H*_{кумарин}, *J* 7.8), 7.88 д (1*H*_{кумарин}, *J* 7.8), 8.05 с (1*H*, *H*⁴), 8.07 с (1*H*, *H*^{4''}), 8.14–8.17 м (3*H*, *H*⁶, *H*^{6''}, *H*_{кумарин}); форма **M**, 1.74 с (6*H*, Me), 1.77 с (6*H*, Me), 3.55 с (3*H*, NMe), 3.56 с (3*H*, NMe), 7.39 д (2*H*, *H*⁷, *H*^{7''}, *J* 7.0), 7.13 т (1*H*_{кумарин}, *J* 7.8), 7.39 т (1*H*_{кумарин}, *J* 7.8), 7.88 д (1*H*_{кумарин}, *J* 7.8), 8.21 д (2*H*, *H*⁶, *H*^{6''}, *J* 8.1), 8.25 с (1*H*, *H*⁴), 8.29 с (1*H*, *H*^{4''}), 8.54 д (1*H*, *H*¹, *J* 13.8), 8.59 д (1*H*, *H*², *J* 14.4), 8.64–8.71 м (2*H*, *H*¹, *H*²), 9.50 м (1*H*_{кумарин}). Найдено, %: С 68.26; Н 4.85; N 8.25. $\text{C}_{39}\text{H}_{32}\text{N}_4\text{O}_8$. Вычислено, %: С 68.41; Н 4.71; N 8.18.

ФОНДОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания в сфере научной

деятельности № 0852-2020-0019, а также в рамках государственного задания Южного научного центра РАН (№ 01201354239, А.Д. Дубоносов).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Bertelson R.C. Organic Photochromic and Thermochromic Compounds / Eds J.C. Crano, R. Guglielmetti. New York: Kluwer Academic Publishers, 1999. Vol. 1. P. 11.
2. Kortekaas L., Browne W.R. // Chem. Soc. Rev. 2019. Vol. 48. P. 3406. doi 10.1039/C9CS00203K
3. Klajn R. // Chem. Soc. Rev. 2014. Vol. 43. P. 148. doi 10.1039/C3CS60181A
4. Минкин В.И. // Усп. хим. 2013. Т. 82. С. 1; Minkin V.I. // Russ. Chem. Rev. 2013. Vol. 82. P. 1. doi 10.1070/RC2013v082n01ABEH004336
5. Bercovic G., Krongauz V., Weiss V. // Chem. Rev. 2000. Vol. 100. N 5. P. 1741. doi 10.1021/cr9800715
6. Pianowski Z.L. // Chem. Eur. J. 2019. Vol. 25. N 20. P. 5128. doi 10.1002/chem.201805814
7. Zhang X., Chen L., Lim R.H., Gonuguntla S., Lim K.W., Pranantyo D., Yong W.P., Yam W.J.T., Low Z., Teo W.J., Nien H.P., Loh Q.W., Soh S. // Adv. Mater. 2019. Vol. 31. N 11. Article 1804540. doi 10.1002/adma.201804540
8. Sahoo P.R., Prakash K., Kumar S. // Coord. Chem. Rev. 2018. Vol. 357. P. 18. doi 10.1016/j.ccr.2017.11.010
9. Cardano F., Del Canto E., Giordani S. // Dalton Trans. 2019. Vol. 48. P. 15537. doi 10.1039/c9dt02092
10. Ozhogin I.V., Mukhanov E.L., Chernyshev A.V., Pugachev A.D., Lukyanov B.S., Metelitsa A.V. // J. Mol. Struct. 2020. Vol. 1221. Article 128808. doi 10.1016/j.molstruc.2020.128808
11. Николаева О.Г., Карлутова О.Ю., Чепрасов А.С., Метелица А.В., Дороган И.В., Дубоносов А.Д., Брень В.А. // ХГС. 2015. Т. 51. С. 229; Nikolaeva O.G., Karlutova O.Yu., Cheprasov A.S., Metelitsa A.V., Dorogan I.V., Dubonosov A.D., Bren V.A. // Chem. Heterocycl. Compd. 2015. Vol. 51. P. 229. doi 10.1007/s10593-015-1689-2
12. Ожогин И.В., Ткачев В.В., Лукьянов Б.С., Муханов Е.Л., Чернышев А.В., Комиссарова О.А., Минкин В.И., Алдошин С.М. // Докл. АН. 2016. Т. 471. С. 676; Ozhogin I.V., Tkachev V.V., Lukyanov B.S., Mukhanov E.L., Chernyshev A.V., Komissarova O.A., Minkin V.I., Aldoshin S.M. // Doklady Chem. 2016. Vol. 471. P. 378. doi 10.1134/S0012500816120090
13. Муханов Е.Л., Алексеенко Ю.С., Дороган И.В., Ткачев В.В., Лукьянов Б.С., Алдошин С.М., Безуглый С.О., Минкин В.И., Утеньшев А.Н., Ряцин О.Н. // ХГС. 2010. Т. 46. С. 357; Mukhanov E.L., Alekseenko Yu.S., Dorogan I.V., Tkachev V.V., Lukyanov B.S., Aldoshin S.M., Bezuglyi S.O., Minkin V.I., Utenyshev A.N., Ryashchin O.N. // Chem. Heterocycl. Compd. 2010. Vol. 46. P. 279. doi 10.1007/s10593-010-0503-4
14. Pottier E., Sergeant M., Phan Tan Luu R., Guglielmetti R. // Bull. soc. chim. Fr. 1992. Vol. 101. N 8. P. 719. doi 10.1002/bscb.19921010810
15. Николаева О.Г., Карлутова О.Ю., Дубоносов А.Д., Брень В.А., Минкин В.И. // ЖОХ. 2020. Т. 90. Вып. 12. С. 1807; Nikolaeva O.G., Karlutova O.Yu., Dubonosov A.D., Bren V.A., Minkin V.I. // Russ. J. Gen. Chem. 2020. Vol. 90. N 12. P. 2219. doi 10.1134/S1070363220120014
16. Николаева О.Г., О.Ю. Костырина, Е.Н. Шепеленко, А.В. Цуканов, Метелица А.В., Г.С. Бородкин, А.Д. Дубоносов, В.А. Брень, В.И. Минкин. // ЖОрХ. 2011. Т. 47. Вып. 9. С. 1348; Nikolaeva O.G., Kostyrina O.Yu., Shepelenko E.N., Tsukanov A.V., Metelitsa A.V., Borodkin G.S., Dubonosov A.D., Bren V.A., Minkin V.I. // Russ. J. Org. Chem. 2011. Vol. 47. N 9. P. 1370. doi 10.1134/S1070428011090193
17. Metelitsa A., Chernyshev A., Voloshin N., Solov'eva E., Irina Rostovtseva I., Dorogan I., Gaeva E., Guseva A. // Dyes and Pigments. 2021. Vol. 186. Article 109070. doi 10.1016/j.dyepig.2020.109070
18. Гельман Н.Э., Терентьева Н.А., Шанина Г.М., Кипаренко Л.М., Резл В. Методы количественного органического элементного микроанализа. М.: Химия, 1987.

Synthesis and Photochromic Properties of Bis-spirocyclic Compounds Based on 1,3-Dihydroxy-6-oxo-6*H*-benzo[*c*]-chromene-2,4-dicarbaldehyde

O. G. Nikolaeva^a, O. Yu. Karlutova^a, E. B. Gaeva^a, A. D. Dubonosov^{b,*}, A. V. Metelitsa^a, V. A. Bren^a, and V. I. Minkin^a

^a Institute of Physical and Organic Chemistry, Southern Federal University, Rostov-on-Don, 344090 Russia

^b Federal Research Center "Southern Scientific Center of the Russian Academy of Sciences", Rostov-on-Don, 344006 Russia

*e-mail: aled@ipoc.sfedu.ru

Received March 5, 2021; revised March 5, 2021; accepted March 18, 2021

Nonsymmetric bis-spiropyran derivatives based on 1,3-dihydroxy-6-oxo-6*H*-benzo[*c*]chromene-2,4-dicarbaldehyde were synthesized. The obtained compounds with substituents R = H, Cl at positions 5, 5' of the indoline fragment in a DMSO solution exist in a fully open merocyanine form. Their change for the electron-acceptor group NO₂ results to the existence of the corresponding bis-spiropyran in the form of a tautomeric mixture of spirocyclic and merocyanine forms. The resulting compounds in a DMSO solution undergo photoinduced cyclization. The nitro derivative demonstrates both positive and negative photochromism.

Keywords: benzo[*c*]chromene, coumarin, bis-spiropyran, absorption, photochromism, photochromic "balance"