

СТРОЕНИЕ И СВОЙСТВА 1,3,3-ТРИМЕТИЛ-6'-ХЛОРСПИРО[ИНДОЛИНО-2, 2'-2H-ХРОМЕНА]

© 2021 г. А. Д. Пугачев^{a,*}, В. В. Ткачев^{b,c}, С. М. Алдошин^b, Н. И. Макарова^a, И. А. Ростовцева^a, А. В. Метелица^a, Н. В. Станкевич^a, Г. В. Шилов^b, Б. С. Лукьянов^a

^a Научно-исследовательский институт физической и органической химии Южного федерального университета, пр. Стачки 194/2, Ростов-на-Дону, 344090 Россия

^b Институт проблем химической физики Российской академии наук, Черноголовка, 142432 Россия

^c Институт физиологически активных веществ Российской академии наук, Черноголовка, 142432 Россия

*e-mail: artem_d_pugachev@mail.ru

Поступило в Редакцию 6 мая 2021 г.

После доработки 2 июня 2021 г.

Принято к печати 5 июня 2021 г.

Осуществлен синтез и исследована структура спиропирана индолинового ряда, содержащего в качестве σ -акцепторного заместителя атом хлора в положении 6' 2H-хроменовой части молекулы. Использование перхлората 1,2,3,3-тетраметил-3H-индолия в качестве исходного соединения позволило достичь более высоких значений выхода продукта по сравнению предыдущими исследованиями. Молекулярная структура соединения установлена методом рентгеноструктурного анализа. С использованием программного пакета CrystalExplorer17 исследованы особенности кристаллического строения и межмолекулярных взаимодействий. Впервые исследовано фотохромное поведение в растворе ацетонитрила. Установлено, что мероцианиновая форма спиропирана характеризуется максимумом поглощения при 592 нм, что на 37 нм ближе к диапазону «биологического окна» по сравнению с нитрозамещенным аналогом.

Ключевые слова: спиропиран, фотохромизм, рентгеноструктурный анализ, индолин, 2H-хромен

DOI: 10.31857/S0044460X21070064

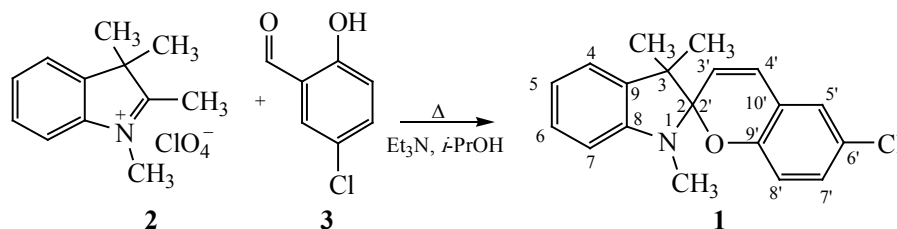
Спиропираны представляют один из наиболее интересных классов органических соединений, молекулы которых могут претерпевать обратимую изомеризацию между бесцветной спироциклической и яркоокрашенной мероцианиновой формами под действием различных внешних факторов. Этот процесс, в случае воздействия на спиропираны светового излучения различного спектрального состава, получил название фотохромизма [1]. Фотохромные спиропираны могут быть использованы в качестве легко настраиваемых молекулярных переключателей в разных передовых отраслях науки и техники [2–4].

Известно, что введение электроноакцепторных заместителей в 2H-хроменовую часть молекулы облегчает процессы фотоинициированного разрыва связи $C_{\text{спиро}}-O$ [5–7]. Поэтому многие

исследования фотохромного поведения спиропиранов были сосредоточены на спиропиранах, содержащих нитрогруппу в *para*-положении к атому кислорода 2H-хроменового фрагмента. Однако наличие в молекуле спиропирана нитрогруппы приводит к вовлечению низколежащих триплетных возбужденных состояний молекулы в фотофизический механизм фотоиндуцированных превращений и обуславливает их склонность к фотодеградации [8]. Поэтому поиск и исследование спироциклических структур, модифицированных электроноакцепторными заместителями отличными от нитрогруппы, является перспективным направлением исследований [9].

Настоящая работа посвящена исследованию индолинового спиропирана **1**, содержащего в качестве σ -акцепторного заместителя в положении

Схема 1.



6' атом хлора. Как известно, спиропираны с галогенными заместителями могут быть использованы в качестве прекурсоров для проведения реакций кросс-сочетания [10–13].

Целевое соединение было получено по модифицированному классическому методу синтеза спиропиранов, предложенному Вицингером [14]. Такой метод синтеза заключается в использовании перхлората 1,2,3,3-тетраметил-3*H*-индолия **2** вместо 1,3,3-триметил-2-метилениндолина (схема 1) [15], что позволило избежать образования побочного диконденсированного продукта [16] и привело к более высокому выходу (91.2% против 34%).

Строение соединения **1** подтверждено данными ИК и ЯМР спектроскопии с применением двумерных методик. В ИК спектре соединения **1**, помимо характерных для спироциклических соединений [17] полос поглощения C=C (1608 см⁻¹), C_{Ar}-N (1261 см⁻¹) и C_{спиро}-O (926 см⁻¹), присутствует полоса поглощения связи C-Cl (746 см⁻¹).

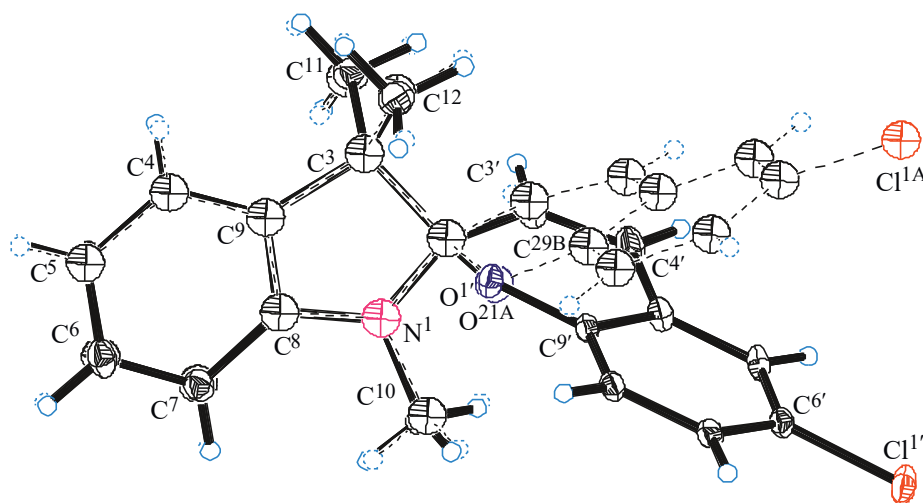
Исследование строения соединения **1** методом ЯМР ¹H показало, что ввиду выраженной магнитной неэквивалентности *гем*-диметильных групп гетареновой части их атомы водорода проявляются двумя трехпротонными синглетными сигналами (1.16 и 1.29 м. д.). Характерные сигналы протонов в положениях 3' и 4' наблюдаются при 5.73 и 6.78 м. д. в виде дублетных сигналов с константой спин-спинового взаимодействия (КССВ) 10.2 Гц, что свидетельствует о *цис*-конфигурации винильного фрагмента C^{3'}=C^{4'}. Трехпротонный синглетный сигнал NCH₃-группы присутствует в спектре ЯМР ¹H при 2.71 м. д. Отнесение сигналов ароматических протонов выполнено с помощью метода ЯМР COSY ¹H-¹H. Установлено, что мультиплетный сигнал при 6.99–7.04 м. д. относится к атомам водорода в положениях 5' и 8' 2*H*-хроменого

фрагмента, а атом водорода в положении 7' проявляется дублетным сигналом при 6.63 м. д. с КССВ 9.3 Гц.

В спектре ЯМР ¹³C присутствуют сигналы всех атомов углерода. Их отнесение выполнено с использованием методов HMBC и HSQC ¹H-¹³C. Спектр ЯМР HSQC ¹H-¹³C позволил отнести атомы углерода, связанные с атомами водорода. Так, сигналы атомов углерода при 25.12 и 25.83 м. д. соответствуют *гем*-метильным группам, а при 28.87 м. д. – метильной группе при атоме азота. Сигналы атомов углерода в положениях 3' и 4' расположены при 120.73 и 128.43 м. д. соответственно. Ароматические атомы углерода индолинового фрагмента обнаруживаются при 106.83, 119.27, 121.48 и 127.64 м. д., а 2*H*-хроменого – при 129.31, 126.13, 120.04 и 116.33 м. д. Четвертичные атомы углерода отнесены с помощью спектра HMBC ¹H-¹³C.

В спектре ЯМР ¹⁵N имеется сигнал атома азота при 91.14 м. д. Исследование методом HMBC ¹H-¹⁵N позволило обнаружить корреляцию сигнала атома азота с сигналами ароматических атомов водорода в положениях 3', 4', 4, 6 и 7, а также с трехпротонным сигналом N-метильной группы при 2.71 м. д.

Молекулярная структура спиропирана **1** уточнена методом рентгеноструктурного анализа и представлена на рис. 1. Кристаллографические данные приведены в табл. 1. В независимой части элементарной ячейки присутствуют две молекулы, спироциклический узел обеих реализуется в установке R. На рисунке представлены две независимые молекулы, совмещенные по левому на рисунке фрагменту, при этом в правой части молекулы отклоняются друг от друга под углом 23.9° для одной молекулы и 25.3° для второй (номера ато-

Рис. 1. Общий вид молекулы спиропирана **1** в кристалле (CCDC 2079252).Таблица 1. Кристаллографические данные для спиропирана **1**

Параметр	Значение
Брутто-формула	C ₁₉ H ₁₈ ClNO
Цвет кристалла	Розовый
<i>M</i> , г/моль	311.79
<i>T</i> , К	100
Симметрия кристалла	Триклинная
Пространственная группа	<i>P</i> -1
<i>a</i> , Å	10.7301(7)
<i>b</i> , Å	11.5782(6)
<i>c</i> , Å	13.6543(8)
α , град	75.269(5)
β , град	90.268(5)
γ , град	76.352(6)
<i>V</i> , Å ³	1590.49(17)
<i>Z</i>	4
<i>d</i> , г/см ³	1.302
<i>F</i> (000)	656
μ (MoK α), мм ⁻¹	0.241
Размеры кристалла, мм	0.30×0.25×0.20
Диапазон θ , град	3.00 < θ < 31.57
Измерено отражений	8507
Независимых отражений	3706
Отражений с $F > 4\sigma(F)$	6147
Диапазон индексов	-13 < <i>h</i> < 14; -15 < <i>k</i> < 14; -18 < <i>l</i> < 16
Количество уточненных параметров	398
<i>R</i> -Фактор	<i>wR</i> ₂ 0.166
Конечное значение <i>R</i>	0.0601

Таблица 2. Основные длины связей, углы и торсионные углы в молекуле спиропирана **1** по результатам РСА

Связь	$d, \text{Å}$	Угол	$\omega, \text{град}$	Торсионный угол	$\tau, \text{град}$
O^1-C^9	1.365(2)	$C^9O^1C^{22}$	120.83(16)	$C^8N^1C^{22}C^{3'}$	-152.82(18)
O^1-C^{22}	1.476(2)	$C^8N^1C^{22}$	108.87(17)	$C^9C^3C^{22}O^1$	-90.42(18)
N^1-C^8	1.393(3)	$C^3C^{22}O^1$	110.65(18)	$C^{22}C^3C^4C^{10'}$	-4.2(4)
N^1-C^{22}	1.451(3)	$C^{22}C^3C^9$	101.21(17)	$C^{12}C^3C^{22}O^1$	29.8(3)
C^3-C^{22}	1.572(3)	$C^{22}C^3C^4$	122.2(2)		
$C^{22}-C^{3'}$	1.492(3)	$C^5C^6C^7$	121.1(2)		
$C^{3'}-C^4$	1.331(3)	$C^4C^5C^6$	120.9(2)		
Cl^1-C^6	1.745(2)	$C^3C^{22}N^1$	111.11(18)		
		$C^3C^{22}N^1$	103.07(17)		
		$N^1C^{22}O^1$	109.50(17)		
		$Cl^1C^6C^7$	119.07(17)		

мов второй молекулы увеличены на 20) в разные стороны относительно линии, мысленно соединяющие совпадающие (на рисунке) атомы O^1 (O^{21A}) и $C^{3'}$ (C^{23B}). Классические межмолекулярные водородные связи не образуются, атомы азота в обоих случаях приближены к плоским, сумма углов при атоме N^1 равна 349.91° , а при атоме N^{21A} – 351.52° . В табл. 2 приведены значения длин основных связей, углов и торсионных углов.

Для обнаружения межмолекулярных взаимодействий в кристалле соединения **1** были вычислены и получены поверхности Хиршфельда. «Индекс формы» чувствителен к очень незначительным изменениям формы поверхности (рис. 2а). Красные непрерывные области на поверхности, близкие к треугольной и прямоугольной форме, обозначают вогнутые области и представляют атомы, вовлеченные в π - π -взаимодействие молекул над ней. Синие непрерывные области на поверхности, близкие к треугольной и прямоугольной форме, обозначают выпуклые области, обозначающие вовлеченные в π - π -взаимодействие в этой молекуле атомы. Большая плоская область, очерченная синим контуром на изображении изогнутости поверхности (рис. 2б), также указывает на π - π -взаимодействие молекул [18]. На рис. 2в показано расстояние (3.554 Å) между плоскостями, проведенными через вовлеченные в π - π -взаимодействие атомы $C^5-C^{10'}$, а угол между плоскостями равен 0° , т. е. они параллельны. Следовательно, в кристалле наблюдается смещенный π - π -стекинг [18, 19].

Донорные и акцепторные группы в кристаллической упаковке могут быть классифицированы по поверхности Хиршфельда, построенной по электростатическому потенциалу [19]. На этой поверхности доноры и акцепторы водородной связи представлены синими и красными участками поверхности Хиршфельда соответственно (рис. 3а). Из рис. 3а видно, что акцепторами могут выступать атомы углерода C^6-C^8 π -системы индолинового фрагмента, атомы кислорода и хлора, а

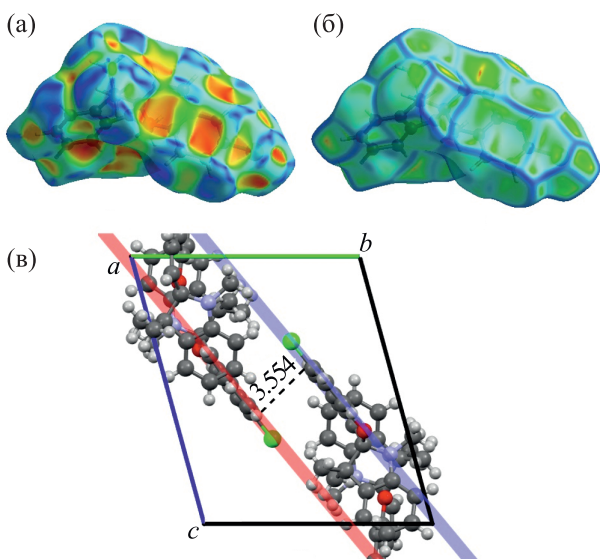


Рис. 2. Поверхность Хиршфельда (а), построенная по индексу формы в диапазоне от -1 до 1 а. е., изображение изогнутости поверхности Хиршфельда в диапазоне от -4 до 0.4 а. е. (б) и расстояние между плоскостями атомов $C^5-C^{10'}$ молекул соединения **1** в кристалле (в).

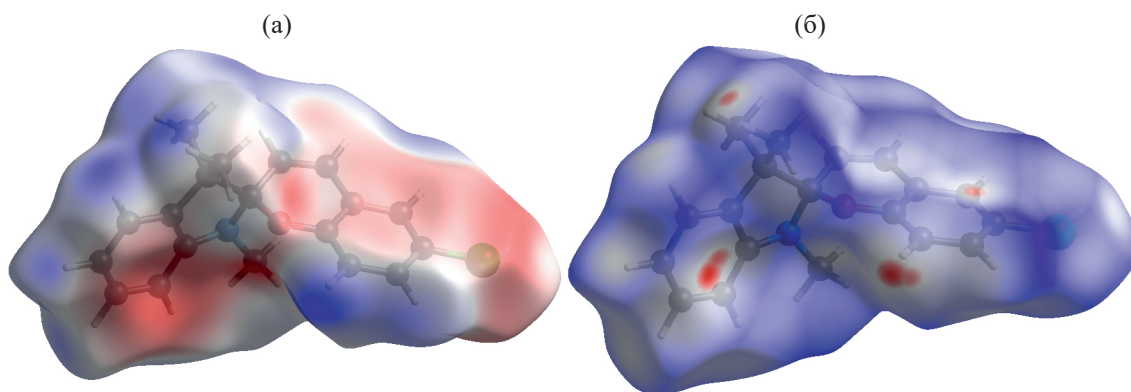


Рис. 3. Поверхность Хиршфельда (а) по электростатическому потенциалу в диапазоне от -0.0398 до 0.0509 а. е., поверхность Хиршфельда, построенная по нормализованному контактному расстоянию d_{norm} , в диапазоне от -0.1235 до 1.3405 а. е. (б).

также углерод метильной группы при атоме азота. Донорами водородной связи могут выступать атомы $\text{H}^4\text{--H}^7$, $\text{H}^{3'}$, $\text{H}^{7'}$ и $\text{H}^{8'}$, а также некоторые атомы водорода *гем*-метильных групп. Поверхность Хиршфельда (рис. 3б), построенная по нормализованному контактному расстоянию d_{norm} , показывает вовлеченные в межмолекулярные водородные связи атомы одной из молекул в кристалле (помечены красными точками). Для этой молекулы удалось обнаружить, что донорами водородных связей выступают атом водорода *гем*-метильной группы $\text{H}^{11\text{C}}$, образуя связь с атомом хлора $\text{Cl}^{1'}$ другой молекулы, а также атом водорода $\text{H}^{8'}$, реализующий бифуркатный тип взаимодействия с атомами углерода C^4 и C^9 другой молекулы. Атом углерода $\text{C}^{7'}$ является акцептором в неклассической межмолекулярной водородной связи с $\text{H}^{7'}$, как и углеродные атомы C^5 и C^6 , которые образуют неклассическую межмолекулярную водородную связь с атомом $\text{H}^{3'}$.

Исследуя другие молекулы в кристалле, удалось обнаружить и другие межмолекулярные взаимодействия (рис. 4). Интересно, что метильные группы при атоме азота взаимодействуют друг с другом, образуя неклассические межмолекулярные водородные связи по типу $\text{C--H}\cdots\text{H}$. Помимо этих взаимодействий, молекулы в кристалле удерживают 22 укороченных контакта. Обнаруженные межмолекулярные водородные связи и π – π -взаимодействия приводят к тому, что в кристалле со-

единения **1** реализуется укладка молекул в слои (рис. 5).

Полученное соединение **1** в ацетонитриле находится преимущественно в спироциклической форме **A**, характеризующейся тремя полосами с максимумами при 205, 222 и 297 нм. Воздействие на раствор спиропирана УФ излучения ($\lambda_{\text{обл}}$ 313 нм) приводит к разрыву связи $\text{C}_{\text{спиро}}\text{--O}$ и превра-

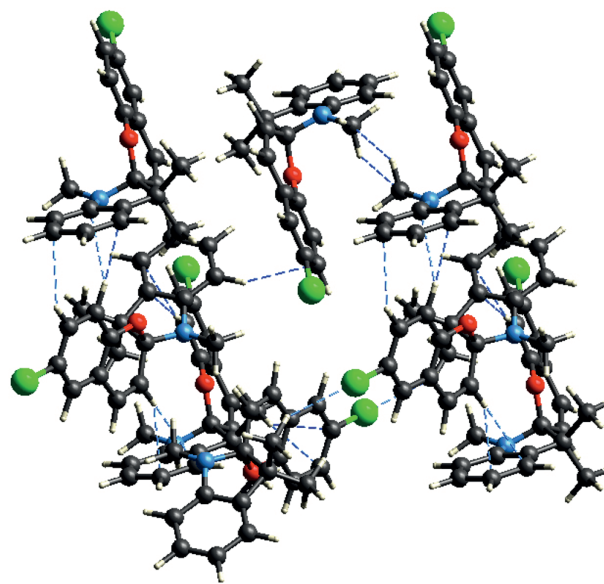


Рис. 4. Межмолекулярные водородные связи в кристалле спиропирана **1**.

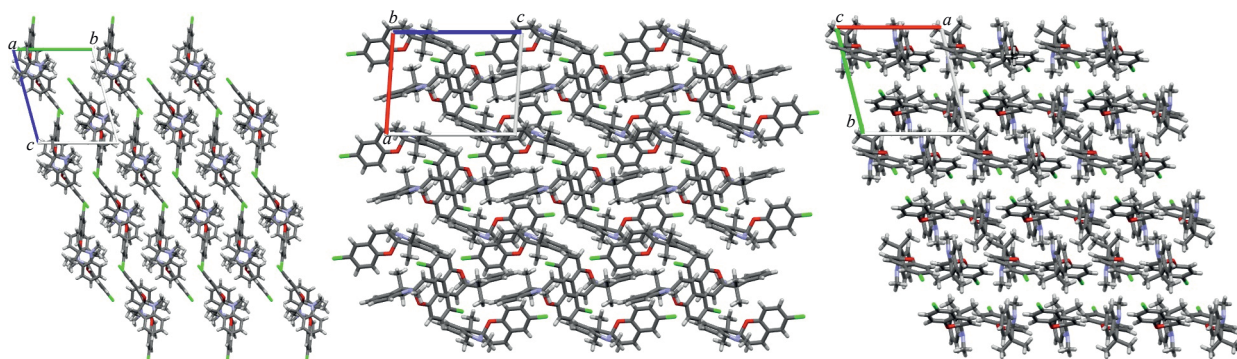
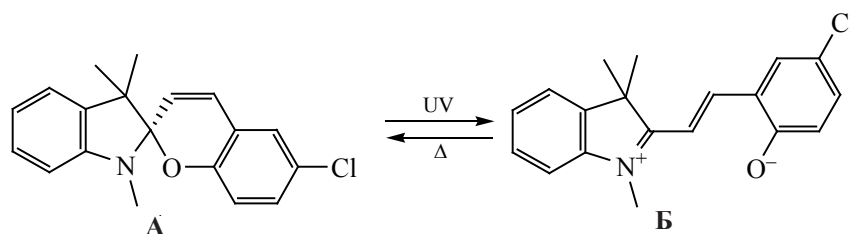


Рис. 5. Расположение молекул в кристалле соединения **1** в проекциях на три основные плоскости.

Схема 2.



щению молекулы в мероцианиновый изомер **Б** (схема 2). Вследствие фотоизомеризации под воздействием УФ излучения появляется новая полоса поглощения в видимой области спектра с максимумом при 592 нм, относящаяся к фотоиндуциро-

ванному изомеру **Б** (рис. 6). После прекращения облучения в результате термической реакции рециклизации наблюдалось обесцвечивание раствора. Время жизни изомера **Б** (τ_B) при комнатной температуре составило 19.6 с.

Спектрально-кинетические характеристики изомеров **А** и **Б** приведены ниже.

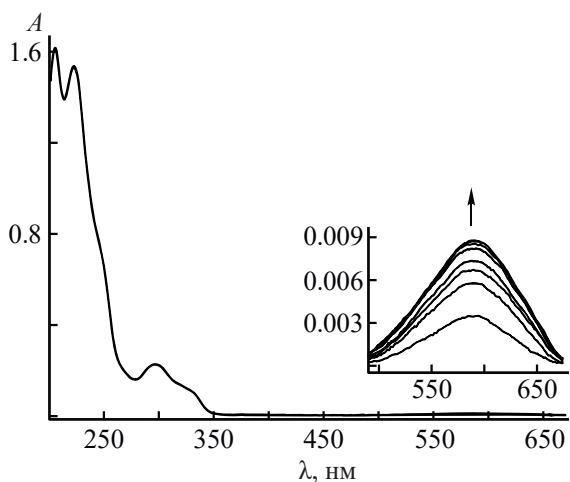


Рис. 6. Изменения спектров поглощения соединения **1** при облучении УФ светом ($\lambda_{\text{обл}}$ 313 нм) в ацетонитриле с интервалом 5 с, c 4.3×10^{-5} М., 293 К.

Форма	λ , нм
А	205 (3.76), 222 (3.56), 248 пл (1.61), 297 (0.52), 330 пл (0.24)
Б	592

Таким образом, по модифицированной методике был получен 1,3,3-триметил-6'-хлорспиро[индолин-2,2'-2*H*-хромен] с выходом 91.2%. Его строение было исследовано с помощью ИК, ЯМР ^1H , ^{13}C и ^{15}N спектроскопии (с использованием ряда двумерных методик), а также элементного анализа. Молекулярная структура 1,3,3-триметил-6'-хлорспиро[индолин-2,2'-2*H*-хромена] уточнена с помощью рентгеноструктурного анализа, который выявил наличие в структуре неклассиче-

ских межмолекулярных водородных связей и смещенного π - π -стекинга в области 2*H*-хроменого фрагмента. Установлено, что в кристалле 1,3,3-триметил-6'-хлорспиро[индолин-2,2'-2*H*-хромена] реализуется укладка молекул в слои. Исследования фотохромного поведения показали, что полученный спиропиран с атомом хлора в положении 6' 2*H*-хроменого фрагмента характеризуется максимумом поглощения мероцианинового изомера при 592 нм, что на 37 нм ближе по сравнению с нитрозамещенным по этому положению соединением [20] к диапазону «биологического окна», а также функционирования устройств записи и считывания информации.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры ЯМР регистрировали на спектрометре Bruker AVANCE-600 (600 МГц) в CDCl₃. ИК спектр записывали на приборе Varian Excalibur 3100 FT-I методом неполного внутреннего отражения. Электронные спектры поглощения регистрировали 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. Для приготовления растворов использовали ацетонитрил (Aldrich) спектральной степени чистоты. Элементный анализ проводили методом классического микроанализа [21]. Температуру плавления определяли с помощью прибора Фишера–Джонса (ThermoFisher Scientific, США).

Параметры элементарной ячейки кристалла и трехмерный набор интенсивностей получены на автодифрактометре Xcalibur, Eos (MoK α -излучение, графитовый монохроматор). Проведен эмпирический учет поглощения по процедуре Multiscan. Структура расшифрована прямым методом и уточнена полноматричным методом наименьших квадратов (МНК) по F^2 по программе SHELXTL в анизотропном приближении для неводородных атомов. В кристаллической структуре большинство атомов Н локализованы в синтезе Фурье разностной электронной плотности, далее координаты и изотропные тепловые параметры всех атомов Н вычисляли в процедуре МНК по модели *наездника* [22]. Кристаллографические

данные депонированы в Кембриджский банк кристаллоструктурных данных (CCDC 2079252) и могут быть свободно получены по адресу: www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif.

Поверхности Хиршфельда вычислены методом MP2 с использованием базиса 6-311G(d, p) в программе CrystalExplorer v17.5 [23].

1,3,3-Триметил-6'-хлорспиро[индолин-2,2'-2*H*-хромен] (1). К раствору 0.313 г (0.002 моль) 5-хлорсалицилового альдегида **3** в 20 мл пропан-2-ола при кипячении добавляли 0.547 г (0.002 моль) перхлората 1,2,3,3-тетраметил-3*H*-индолия **2**, затем по каплям вносили 0.28 мл (1 экв.) триэтиламина. Реакционную смесь кипятили при перемешивании 25 мин, затем охлаждали, добавляли 15 мл дистиллированной воды и экстрагировали хлороформом. Экстракт сушили безводным Na₂SO₄ и отгоняли растворитель. Полученное вещество перекристаллизовывали из этанола. Выход 0.567 г (91.2%), т. пл. 90°C (этанол) (т. пл. 79°C [15]). ИК спектр, ν , см⁻¹: 1608 (C=C), 1261 (C_{Ar}-N), 926 (C_{спиро}-O), 746 (C-Cl). Спектр ЯМР ¹H, δ , м. д. (*J*, Гц): 7.17 т (1H, H⁶, *J* 7.6), 7.06 д (1H, H⁴, *J* 7.2), 7.04–6.99 м (2H, H⁵, H⁸), 6.84 д (1H, H⁵, *J* 7.4), 6.78 д (1H, H⁴, *J* 10.2), 6.63 д (1H, H⁷, *J* 9.3), 6.52 д (1H, H⁷, *J* 7.7), 5.73 д (1H, H³, *J* 10.2), 2.71 с (3H, NCH₃), 1.29 с (3H, C³CH₃), 1.16 с (3H, C³CH₃). Спектр ЯМР ¹³C, δ _C, м. д.: 153.04 (C⁹), 148.04 (C⁸), 136.55 (C⁹), 129.31 (C⁸), 128.43 (C⁴), 127.64 (C⁶), 126.13 (C⁵), 124.62 (C¹⁰), 121.48 (C⁴), 120.73 (C³), 120.04 (C⁶), 119.27 (C⁵), 116.33 (C⁷), 106.83 (C⁷), 104.51 (C²²), 51.86 (C³), 28.87 (NCH₃), 25.83 (C³CH₃), 20.12 (C³CH₃). Спектр ЯМР ¹⁵N, δ _N, м. д.: 91.14 (NCH₃). Найдено, %: С 73.42; Н 5.79; Cl 11.33; N 4.44. C₁₉H₁₈ClNO. Вычислено, %: С 73.35; Н 5.83; Cl 11.40; N 4.50.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Пугачев Артем Дмитриевич, ORCID: <http://orcid.org/0000-0002-8624-027X>

Ткачев Валерий Владимирович, ORCID: <http://orcid.org/0000-0002-1348-1363>

Алдошин Сергей Михайлович, ORCID: <http://orcid.org/0000-0003-3555-7442>

Макарова Надежда Ивановна, ORCID: <http://orcid.org/0000-0002-7196-9842>

Ростовцева Ирина Александровна, ORCID: <http://orcid.org/0000-0002-9572-3855>

Метелица Анатолий Викторович, ORCID: <http://orcid.org/0000-0003-3645-5528>

Станкевич Наталья Викторовна, ORCID: <http://orcid.org/0000-0001-6354-4732>

Шилов Геннадий Викторович, ORCID: <http://orcid.org/0000-0001-5279-7283>

Лукьянов Борис Сергеевич, ORCID: <http://orcid.org/0000-0001-9965-0828>

БЛАГОДАРНОСТЬ

Экспериментальные данные по ИК и ЯМР спектроскопии, фотохимическим исследованиям получены с использованием оборудования Центра коллективного пользования Южного федерального университета «Молекулярная спектроскопия».

ФОНДОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Исследование выполнено при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания в сфере научной деятельности № 0852-2020-00-19. Рентгеноструктурное исследование выполнено в соответствии с государственным заданием, государственная регистрация № АААА-А19-119092390076-7 (В.В. Ткачев, С.М. Алдошин).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Bouas-Laurent H., Dürr H. // *Pure Appl. Chem.* 2001. Vol. 73. N 4. P. 639. doi 10.1351/pac200173040639
2. Klajn R. // *Chem. Soc. Rev.* 2014. Vol. 43. P. 148. doi 10.1039/c3cs60181a
3. Feringa B.L. // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2017. Vol. 56. P. 11060. doi 10.1002/anie.201702979
4. Пугачев А.Д., Муханов Е.Л., Ожогин И.В., Козленко А.С., Метелица А.В., Лукьянов Б.С. // *ХГС.* 2021. Т. 57. № 2. С. 122; Pugachev A.D., Mukhanov E.L., Ozhogin I.V., Kozlenko A.S., Metelitsa A.V., Lukyanov B.S. // *Chem. Heterocycl. Compd.* 2021. Vol. 57. N 2. P. 122. doi 10.1007/s10593-021-02881-y
5. Bertelson R.C. In: *Organic Photochromic and Thermochromic Compounds. Topics in Applied Chemistry* / Eds J.C. Crano, R.J. Guglielmetti. Boston: Springer, 2002. P. 11. doi 10.1007/0-306-46911-1_2
6. Aldoshin S. In: *Organic Photochromic and Thermochromic Compounds. Topics in Applied Chemistry* / Eds J.C. Crano, R.J. Guglielmetti. Boston: Springer, 2002. P. 297. doi 10.1007/0-306-46912-X_8
7. Дороган И.В., Минкин В.И. // *ХГС.* 2016. Т. 52. № 9. С. 730; Dorogan I. V., Minkin V. I. // *Chem. Heterocycl. Compd.* 2016. Vol. 52. N. 9. P. 730. doi 10.1007/s10593-016-1956-x
8. Chibisov A.K., Görner H. // *J. Phys. Chem. (A).* 1997. Vol. 101. P. 4305. doi 10.1021/jp9625691
9. Pugachev A.D., Ozhogin I.V., Lukyanova M.B., Lukyanov B.S., Kozlenko A.S., Rostovtseva I.A., Makarova N.I., Tkachev V.V., Aldoshin S.M., Metelitsa A.V. // *J. Mol. Struct.* 2021. Vol. 1229. P. 129615. doi 10.1016/j.molstruc.2020.129615
10. Schmidt S.B., Kempe F., Brügger O., Walter M., Sommer M. // *Polym. Chem.* 2017. Vol. 8. N 35. P. 5407. doi 10.1039/C7PY00987A
11. Qu L., Xu X., Song J., Wu D., Wang L., Zhou W., Zhou X., Xiang H. // *Dyes Pigm.* 2020. Vol. 181. P. 108597. doi 10.1016/j.dyepig.2020.108597
12. Ma Z., Meng X., Ji Y., Li A., Qi G., Xu W., Zou B., Ma Y., Kuang G.-C., Jia X. // *Dyes Pigm.* 2019. Vol. 162. P. 136. doi 10.1016/j.dyepig.2017.11.036
13. Meng X., Chen C., Qi G., Li X., Wang K., Zou B., Ma Y. // *ChemNanoMat.* 2017. Vol. 3. N. 8. P. 569. doi 10.1002/cnma.201700120
14. Wizinger B., Wennig H. // *Helv. Chim. Acta.* 1940. Vol. 23. N. 1. P. 247. doi 10.1002/hlca.19400230133
15. Silvia T.R., Ana V.S.L., González E.A.S. // *Synth. Commun.* 1995. Vol. 25. N. 1. P. 105. doi 10.1080/00397919508010795
16. Keum S.R., Ku B.S., Shin J.T., Ko J.J., Buncel E. // *Tetrahedron.* 2005. Vol. 61. N 28. P. 6720. doi 10.1016/j.tet.2005.05.005
17. Джанаридзе К.Г. Спирохромены. Тбилиси: Мецниереба, 1979. 112 с.
18. Luo Y.H., Yang L.J., Han G., Liu Q.L., Wang W., Ling Y., Sun B.W. // *J. Mol. Struct.* 2014. Vol. 1076. P. 679. doi 10.1016/j.molstruc.2014.07.069
19. Kargar H., Behjatmanesh-Ardakani R., Fallah-Mehrdadi M., Torabi V., Munawar K.S., Ashfaq M., Tahir M.N. // *J. Mol. Struct.* 2021. Vol. 1233. P. 130105. doi 10.1016/j.molstruc.2021.130105
20. Ширинян В.З., Барачевский В.А., Шимкин А.А., Краюшкин М.М., Маилян А.К., Цыганов Д.В., Винтер О.А., Вендиктова О.В. // *Изв. АН. Сер. хим.* 2010. № 4. С. 811; Shirinian V.Z., Barachevsky V.A., Shimkin A.A., Krayushkin M.M., Mailian A.K., Tsyga-

- nov D.V., Vinter O.A., Venidiktova O.V.* // Russ. Chem. Bull. 2010. Vol. 59. N 4. P. 828. doi 10.1007/s11172-010-0168-2
21. Гельман Н.Э., Терентьева Е.А., Шанина Т.М., Купаренко Л.М. Методы количественного органического элементного анализа. М.: Химия, 1987. 296 с.
22. *Sheldrick G.M.* SHELXTL v. 6.14, Structure Determination Software Suite, Bruker AXS, Madison, Wisconsin (USA), 2000.
23. *Turner M.J., McKinnon J.J., Wolff S.K., Grimwood D.J., Spackman P.R., Jayatilaka D., Spackman M.A.* Crystal Explorer 17, University of Western (Australia), 2017.

Structure and Properties of 1,3,3-Trimethyl-6'-chlorospiro[indoline-2,2'-2H-chromene]

A. D. Pugachev^{a,*}, V. V. Tkachev^{b,c}, S. M. Aldoshin^b, N. I. Makarova^a, I. A. Rostovtseva^a, A. V. Metelitsa^a, N. V. Stankevich^a, G. V. Shilov^b, and B. S. Lukyanov^a

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

^b Institute of Problems of Chemical Physics of the Russian Academy of Sciences, Chernogolovka, 142432 Russia

^c Institute of Physiologically Active Substances of the Russian Academy of Sciences, Chernogolovka, 142432 Russia

*e-mail: artem_d_pugachev@mail.ru

Received May 6, 2021; revised June 2, 2021; accepted June 5, 2021

Indoline spiropyran containing a σ -acceptor chlorine atom in position 6' of the 2H-chromene part of the molecule was synthesized and studied. The use of 1,2,3,3-tetramethyl-3H-indolium perchlorate as a starting compound made it possible to achieve higher product yields as compared to previous studies. The molecular structure of the compound was established by single crystal X-ray diffraction analysis. The features of the crystal structure and intermolecular interactions were investigated using CrystalExplorer17 software package. The photochromic behavior in acetonitrile solution was studied for the first time. It was found that the merocyanine form of spiropyran is characterized by an absorption maximum at 592 nm, which is 37 nm closer to the range of the "biological window" in comparison with the nitro-substituted analog.

Keywords: spiropyran, photochromism, single crystal X-Ray analysis, indoline, 2H-chromene