

Б. С. Лукьянов, А. Н. Утенышев^а, В. В. Ткачев^а, С. М. Алдошин^а,
В. И. Минкин, М. Б. Лукьянова, Ю. С. Алексеенко^б

ФОТО- И ТЕРМОХРОМНЫЕ СПИРАНЫ

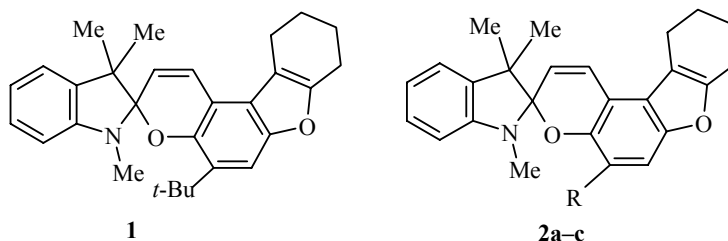
30. СРАВНИТЕЛЬНОЕ ИЗУЧЕНИЕ МЕТОДОМ РЕНТГЕНОСТРУКТУРНОГО АНАЛИЗА СТРОЕНИЯ СПИРОПИРАНОВ ИНДОЛИНОВОГО РЯДА, СОДЕРЖАЩИХ КОНДЕНСИРОВАННЫЙ ФУРАНОВЫЙ ФРАГМЕНТ

Методом РСА изучено строение спиропирана индолинового ряда с молекулярной формулой $C_{29}H_{33}NO_2$, определены структурные параметры этого спиропирана, содержащего в качестве заместителя конденсированный фурановый фрагмент с *трет*-бутильной группой, в сравнении со структурой других спиропиранов этого ряда. Наблюдение в спектре поглощения фотоиндуцированного *цис-цис*-изомера связано с его стабилизацией за счет стерического влияния объемной *трет*-бутильной группы и вязкостных барьеров при 77 К.

Ключевые слова: индолин, спиропиран, конденсированный фурановый фрагмент, РСА.

Данная работа посвящена рентгеноструктурному исследованию спиропирана **1** в сравнении со спиропиранами **2а-с** и продолжает сравнительное изучение структуры спиропиранов индолинового ряда, содержащих конденсированный фурановый фрагмент.

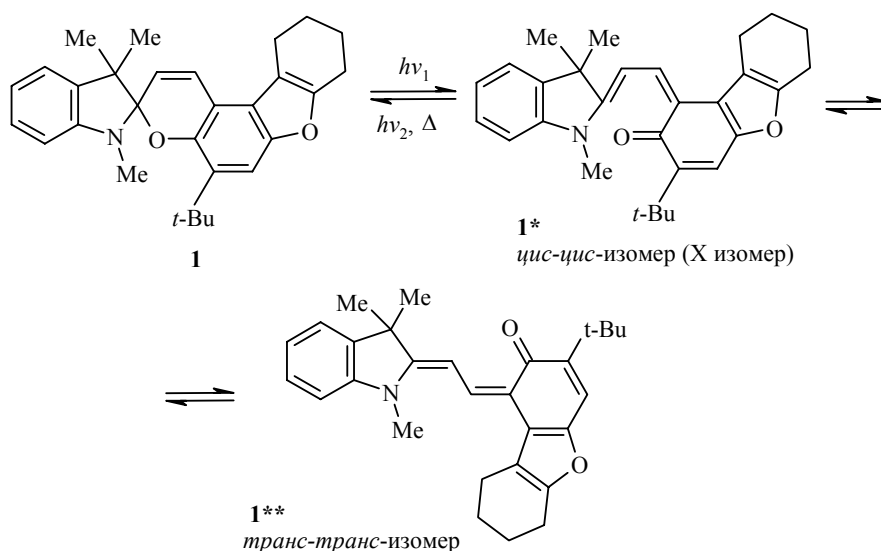
Соединения **1**, **2** были синтезированы непродолжительным кипячением в спирте эквимолярных количеств перхлората 1,2,3,3-тетраметилендоленилия **1**, соответствующего 3-R-2-гидрокси-6,7,8,9-тетрагидродибензофуран-2-карбальдегида и пиперидина [2].



2 а R = H, **б** R = Br, **с** R = NO₂

* Сообщение 29 см. [1].

Как показали наши предыдущие эксперименты [2], при облучении УФ светом в стационарном режиме спиропираны **1**, **2** проявляют фотохромные свойства в растворах при низких температурах (150 К) с появлением в спектрах полос поглощения с максимумом в области 585–625 нм, характерных для нециклических трансoidных изомеров, а спиропиран **2c** также и в твердой фазе – в тонких пленках, полученных в результате вакуумного термического напыления на стеклянные или кварцевые подложки [2]. Неожиданно оказалось, что при более низких температурах (77 К) лишь в случае соединения **1** первоначально наблюдается появление полосы поглощения с максимумом при 471 нм, которая при продолжительном облучении трансформируется в полосу поглощения с максимумом при 585 нм [3]. Наблюдаемые спектральные изменения связаны с образованием на первом этапе *цис-цисoidного* X-изомера **1***, образующегося непосредственно после разрыва связи C_{спиро}–O, последующая фотоизомеризация которого приводит к появлению *транс-транс*-изомера **1****.



Для выяснения влияния строения спиропирана **1** на фотохромные свойства были проведены рентгеноструктурные исследования его монокристалла. Общий вид молекулы соединения **1** представлен на рис. 1.

Сравнительный анализ деталей строения позволяет сделать вывод, что в молекулах **1** и **2a–c** бензопирановый и индолиновый фрагменты, как и в исследованных ранее [2] индолиновых спиропиранах и бензоксазиновых производных спиропиранов, расположены примерно ортогонально друг другу и индивидуально непланарны. В соединении **2a** индолиновый фрагмент имеет перегиб по линии N₍₁₎...C₍₃₎ на угол $\varphi = 25.0$, в соединении **2b** на 29.6, а в соединениях **2c** и **1** на 25.7 и 32.1° соответственно. Атомы N₍₁₎ и C₍₃₎ расположены в плоскости бензольного кольца с точностью 0.02, 0.016, 0.013 и 0.040 Å в молекулах соединений **2a–c**, **1** соответственно (далее в этой последовательности будут приведены и обсуждены все геометрические детали строения молекул). Перегибы по линиям, проходящим через атомы O₍₆₎C₍₉₎ и O₍₆₎C₍₈₎ равны 7.5 и 11.5, 11.0 и

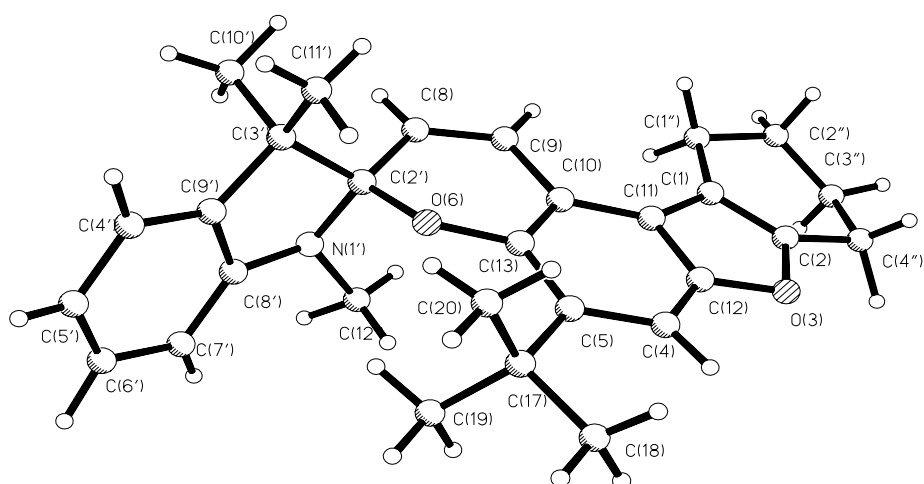


Рис. 1. Общий вид молекулы соединения **1**. Основные кристаллографические данные соединений **1** и **2a–c** и общие значения энергий кристаллических решеток представлены в таблице

23.0, 8.1 и 13.3, 15.6 и 10.2° соответственно. Обращает на себя внимание перегиб на 23.0° по линии $O_{(6)}C_{(8)}$ в **2b**, формально равный 157°, иными словами, взаимная ориентация двух фрагментов относительно линии $O_{(6)}C_{(8)}$ в исследованных молекулах соединений **2a**, **2c** и **1**, в которых бензопирановый фрагмент отогнут в сторону N-метильных заместителей, отличается от таковой в **2b**, где реализуется изгиб в сторону геминальных атомов углерода. В целом геометрическое строение $C_{\text{спиро}}$ узла и бензопиранового фрагмента в соединениях **2a–c**, **1** аналогично строению в индолиновых и бензоксазиновых спиропиранах, изученных ранее. Выход атома $N_{(1)}$ из плоскости координирующих атомов $C_{(2')}C_{(8)}C_{(12)}$ составляет $-0.30, 0.27, -0.30$ и -0.26 Å, сумма валентных углов при атоме $N_{(1)}$ равна 347.3, 349.3, 347.3 и 349.2° соответственно. Заметный характер sp^3 -гибридации орбиталей атома $N_{(1)}$ приводит кроме перегиба по линии $C_{(3)}\dots N_{(1)}$ индолинового цикла к торсионному повороту вокруг связи $C_{(8)}-N_{(1)}$ атома $C_{(2')}$ (угол $C_{(9)}-C_{(8)}-N_{(1)}-C_{(2')}$ равен 18.8, $-20.6, 17.4$ и 19.2°) и одновременному повороту вокруг этой связи метиленовой (атом $C_{(12)}$) группы (угол $C_{(9)}-C_{(8)}-N_{(1)}-C_{(12)}$ равен 159.7, $-165.0, 159.1$ и 161.3°). В отличие от бензоксазиновых аналогов, отсутствие амидного сопряжения способствует взаимодействию НЭП атома $N_{(1)}$ с σ^* -орбиталью связи $C_{(2')}O_{(6)}$, и, кроме того, геометрическое расположение связи $C_{(2')}O_{(1)}$ относительно координационной плоскости атома $N_{(1)}$ становится более благоприятным для орбитальных $n-\sigma^*$ -взаимодействий. Для спиропиранов данного типа характерно, что в условиях доминирования при спироцентре молекулы орбитальных $n-\sigma^*$ -взаимодействий НЭП атома $N_{(1)}$ с σ^* -орбиталью связи $C_{(2')}O_{(6)}$ будет заметно укорочение связи атома N с атомом $C_{\text{спиро}}$ и удлинение связи $O_{(6)}-C_{\text{спиро}}$ по сравнению со стандартными значениями для подобных длин связей. Таким образом, длины связей $C_{(2')}O_{(6)}$ равные 1.462(3), 1.483(8), 1.476(4) и 1.467(3) Å,

а связей $N_{(1')} - C_{(2')}$ – 1.463(4), 1.451(8), 1.444(5) и 1.446 Å находятся в интервале длин связей для ранее изученных индолиновых спиропиранов, проявляющих фотохромные свойства (1.438–1.497 и 1.434–1.453 Å соответственно).

Следует заметить, что замена π -донора на конденсированный фурановый фрагмент не изменила основную картину электронных взаимодействий, характерных для индолиновых спиропирановых молекул. Так, степень сопряжения атома $O_{(6)}$ молекул с π -орбиталью бензольного кольца аналогична ранее исследованным спиропиранам – длина связи $O_{(6)} - C_{(13)}$ составляет 1.382(4) Å. Присутствие в положении 5 молекул соединений **2b** и **2c** сильного электроакцепторного заместителя, как и в бензоксаиноновых спиропиранах, приводит к изменению электронного состояния атома кислорода спиро-центра и усилению степени сопряжения атома $O_{(6)}$ с бензольным фрагментом. В результате в молекулах соединений **2b** и **2c** связь $O_{(6)} - C_{(13)}$ укорочена и составляет 1.354(7) и 1.352(3) Å, чему сопутствует удлинение связи $C_{\text{спиро}} - O_{(6)}$ до 1.483(8) и 1.476(4) Å.

Введение объемного *трет*-бутильного заместителя в молекулу **1** приводит, с одной стороны, к формированию кристалла с меньшей плотностью (таблица), а с другой стороны, к образованию изотропной кристаллической структуры (рис. 2).

Основной вклад в энергию кристаллической структуры **2a** вносят энергии парных межмолекулярных взаимодействий –8.3 ккал/моль между молекулами, трансляционно связанными в направлении X (рис. 3), и энергии парных межмолекулярных взаимодействий между centrosymmetrically связанными молекулами –12.4 (0 1 1), –14.6 (1 0 1), –10.2 ккал/моль (1 1 1). Проекция кристаллической структуры **2a** представлена на рис. 3.

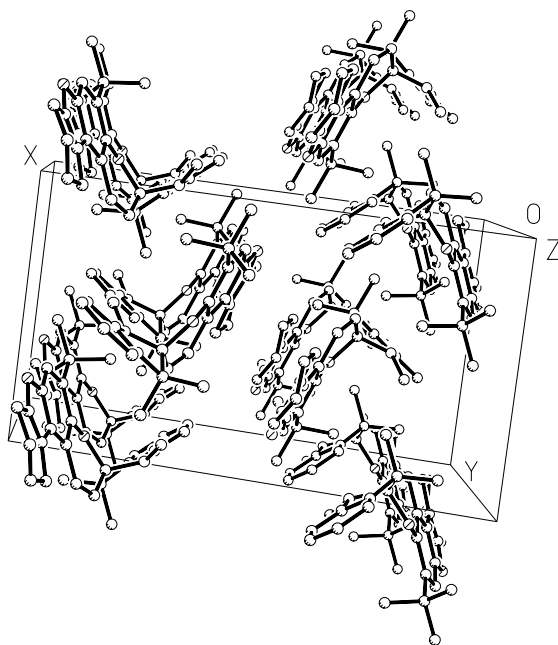


Рис. 2. Проекция кристаллической структуры соединения **1** на плоскость XY0

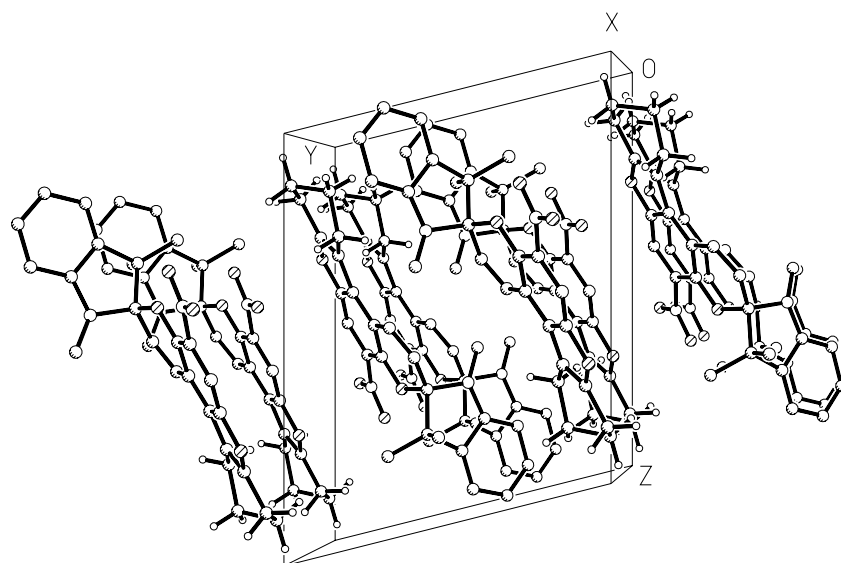


Рис. 3. Проекция кристаллической структуры соединения **2a** на плоскость YOZ

Основной вклад в энергию кристаллической структуры **2b** вносят энергии парных межмолекулярных взаимодействий -6.9 ккал/моль между молекулами, трансляционно связанными, а также связанными центром инверсии $(2\ 0\ 1)$ -11.42 ккал/моль и элементом симметрии $0.5 + x, 0.5 + y, z$ $(1\ -1\ 0$ и $1\ 0\ 1)$ -12.6 и -10.7 ккал/моль соответственно. Проекция кристаллической структуры **2b** представлена на рис. 4.

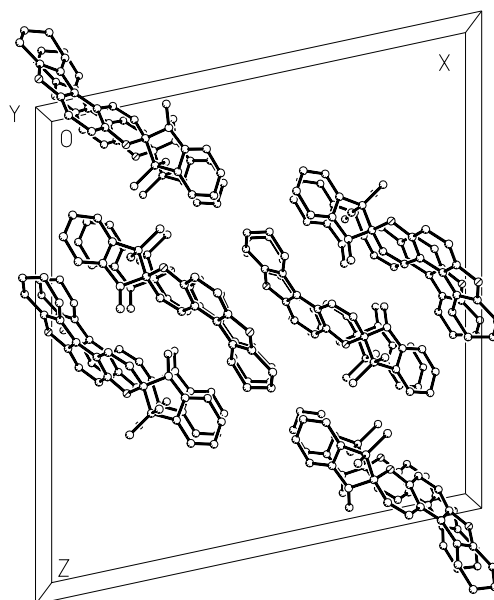


Рис. 4. Проекция кристаллической структуры соединения **2b** на плоскость XOZ

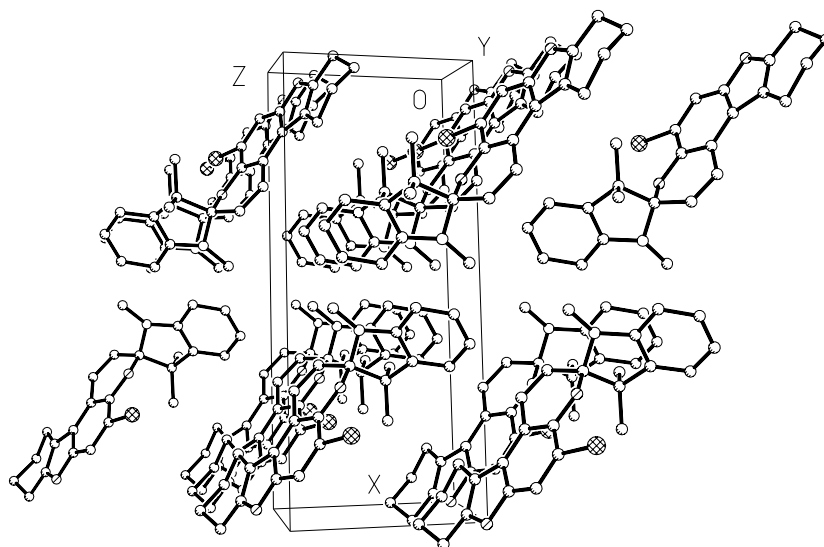


Рис. 5. Проекция кристаллической структуры соединения **2c** на плоскость X0Z

Основной вклад в энергию кристаллической структуры **2c** вносят энергии парных межмолекулярных взаимодействий -5.1 , -5.6 , -9.9 ккал/моль между молекулами трансляционно связанными, а также связанными центром инверсии -10.1 ккал/моль. Проекция кристаллической структуры **2c** представлена на рис. 5.

По сравнению со структурами **2a–c**, основной вклад в энергию кристаллической структуры **1** вносят только энергии парных межмолекулярных взаимодействий -13.5 ккал/моль между молекулами, связанными центром инверсии. В других структурах образуются более плотные упаковки с большим числом межмолекулярных взаимодействий. Фиксация в спектре поглощения соединения **1** при 77 К фотоиндуцированного *цис-цис*-изомера **1*** связана с его стабилизацией за счет стерических проявлений объемной *трет*-бутильной группы и вязкостных барьеров при низкой температуре.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Соединение **1** ($C_{29}H_{33}NO_2$) кристаллизуется в моноклинной сингонии. Основные кристаллографические данные для соединения **1** приведены в таблице. Набор интенсивностей 4505 рефлексов ($1.73 < \theta < 26.06$) получен методом $\omega/2\theta$ сканирования на четырехкружном дифрактометре KUMA – 4 (на $MoK\alpha$ -излучении) при $T = 293(2)$ К. Поглощение не учитывалось – $\mu(MoK\alpha) = 0.075$ mm^{-1} .

Основные кристаллографические данные для соединений 1, 2

Соединение	2a	2b	2c	1
Брутто-формула	C ₂₅ H ₂₄ NO ₂	C ₂₅ H ₂₄ BrNO ₂	C ₂₅ H ₂₆ N ₂ O ₄	C ₂₉ H ₃₃ NO ₂
М	369.44	450.36	418.39	427.56
Пространственная группа	<i>C</i> 2/ <i>c</i>	<i>P</i> -1	<i>P</i> -1	<i>P</i> 2(1)/ <i>n</i>
<i>a</i> , Å	23.274(5)	17.935(4)	6.970(1)	18.520(8)
<i>b</i> , Å	6.881(1)	8.025(2)	11.063(2)	10.232(5)
<i>c</i> , Å	25.066(5)	7.835(2)	14.153(3)	12.803(5)
α , град.	90	73.61(3)	75.89(3)	90
β , град.	102.00(3)	86.50(3)	89.41(3)	106.13(3)
γ , град.	90	78.02(3)	79.90(3)	90
<i>V</i> , Å ³	3927(1)	1058.29(4)	1041.4(3)	2330.6(2)
<i>Z</i>	8	2	2	4
<i>D</i> , г/см ³	1.250	1.413	1.373(3)	1.219
<i>E</i> кристаллической решетки, ккал/моль	-36.5	-35.0	-38.3	-39.6

После исключения систематически погашенных рефлексов рабочий массив измеренных отражений составил 2416 с $I > 2\sigma(I)$. Структура расшифрована прямым методом и уточнена полноматричным методом наименьших квадратов в анизотропном приближении для неводородных атомов по комплексу программ SHELXL-97 [4]. Все атомы водорода определены из разностного синтеза и в дальнейшем уточнялись в приближении изотропных тепловых колебаний, кроме атомов Н-10А, Н-10В, Н-11А и Н-11В, которые рассчитаны геометрически и для которых уточнялись позиционные параметры. Окончательные параметры уточнения при уточнении 405 параметров: $R = 0.0484$, $R_w = 0.1502$, $GOOF = 0.964$, $F(000) = 920$, максимальная и минимальная электронная плотность 0.273 и -0.323 \AA^{-3} .

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант 07-03-00234 и 07-04-00424).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. В. В. Ткачев, С. М. Алдошин, Н. А. Санина, Б. С. Лукьянов, В. И. Минкин, А. Н. Утеньшев, К. Н. Халанский, Ю. С. Алексеенко, *XГС*, 690 (2007). [*Chem. Heterocycl. Comp.*, **43**, 576 (2007)].
2. Б. С. Лукьянов, А. Н. Утеньшев, Е. Н. Шепеленко, В. В. Ткачев, М. Б. Лукьянова, А. В. Метелица, С. О. Безуглый, С. М. Алдошин, В. И. Минкин, *XГС*, 995 (2006). [*Chem. Heterocycl. Comp.*, **42**, 858 (2006)].
3. V. I. Minkin, A. V. Metelitsa, I. V. Dorogan, B. S. Lukyanov, S. O. Besugliy, J.-C. Micheau, *J. Phys. Chem. A.*, **109**, 9605 (2005).

4. G. M. Sheldrick, *SHELXL-97, Program for Refinement of Crystal Structures*, Univ. of Gottingen, Germany, 1997.
5. Б. Б. Сафоклов, Б. С. Лукьянов, А. О. Буланов, А. В. Метелица, В. И. Минкин, В. В. Ткачев, С. М. Алдошин, *Изв. АН, Сер. хим.*, 431 (2002).
6. А. О. Буланов, Б. Б. Сафоклов, Б. С. Лукьянов, В. В. Ткачев, В. И. Минкин, С. М. Алдошин, Ю. С. Алексеенко, *ХГС*, 350 (2003). [*Chem. Heterocycl. Comp.*, **39**, 308 (2003)].
7. S. M. Aldoshin, in *Organic Photochromic and Thermochromic Compounds*, J. C. Carno, R. J. Gugliemetti (Eds.), Kluwer Acad./Plenum Publishers, New York, 1999, vol. 2, p. 297.

Научно-исследовательский институт
физической и органической химии
Южного федерального университета,
Ростов-на-Дону 344090, Россия
e-mail: bluk@ipoc.rsu.ru

Поступило 25.05.2007

^aИнститут проблем химической физики РАН,
Черноголовка 142432, Московской области

^bЮжный научный центр РАН,
Ростов-на-Дону 344006
