

В. В. Ткачев, С. М. Алдошин, Н. А. Санина, Б. С. Лукьянов^а,
В. И. Минкин^а, А. Н. Утенышев, К. Н. Халанский^а,
Ю. С. Алексеенко^а

ФОТО- И ТЕРМОХРОМНЫЕ СПИРАНЫ
29*. НОВЫЕ ФОТОХРОМНЫЕ ИНДОЛИНОСПИРОПИРАНЫ,
СОДЕРЖАЩИЕ ХИНОЛИНОВЫЙ ФРАГМЕНТ

Синтезирован новый фотохромный спиропиран индолинового ряда, содержащий хинолиновый фрагмент. Изучены фотохромные свойства полученного спиропирана и его иодметилата. Особенности молекулярного строения соединений определены методом РСА. Установлено, что пиридопирановые фрагменты катионов в кристалле иодметильной соли, в отличие от таковых в кристалле нейтрального спиропирана, выходят из 2₁-стопок, расположенных совместно с ионами Г, что обуславливает их более высокую подвижность и способствует протеканию обратимых фотопревращений при УФ облучении в растворах.

Ключевые слова: индолиноспиропиран, хинолиновый фрагмент, РСА, фотохромизм.

Синтез солей спиропиранов (SP^+X^-), исследование их молекулярного, кристаллического строения и фотохромных превращений в твердой фазе вызывают огромный интерес [2–7] в связи с созданием на их основе новых полифункциональных материалов, сочетающих в одной кристаллической решетке несколько полезных свойств (фотовключаемые нелинейные оптические свойства [8] или фотомагнетизм [9]) и открывающих перспективу применения кристаллических гибридов в миниатюрных электронных приборах.

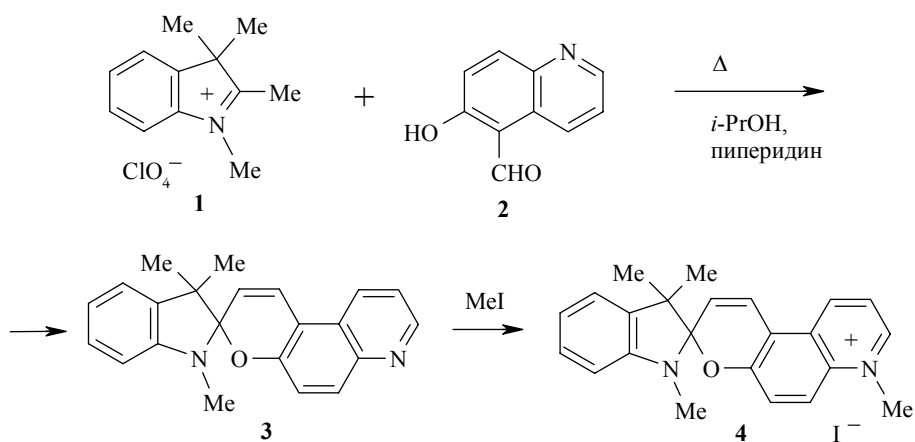
Фотохромные превращения нейтральных спиропиранов, связанные с разрывом связи $C_{\text{спиро}}-O$ и последующей изомеризацией молекулы, требуют большого свободного объема и поэтому в кристаллах чрезвычайно затруднены в силу плотной упаковки молекул в решетке. Как правило, нейтральные спиропираны в монокристаллах и микрокристаллических порошках в условиях стационарного облучения не проявляют фотоокрашивания, обусловленного образованием плоских открытых фотомероцианиновых структур [10], как это наблюдается в растворах или в аморфном состоянии.

Исследование ультратонких спрессованных микрокристаллических образцов солевых спиропиранов и спироксазинов с N-метилированными пиранопиридиновыми циклами [6, 11, 12] показало, что при постоянном

* Сообщение 28 см. [1].

полосы поглощения между 500 и 650 нм, как это наблюдается и в растворах. Фотохромные превращения обратимы, и монокристаллы выдерживают несколько десятков циклов без структурных и спектральных изменений. Для установления особенностей молекулярной и кристаллической структуры, которая обеспечивает обратимые фотохромные превращения солей спиропиранов в условиях кристаллической упаковки, нами проведены синтез и систематическое исследование строения новых солей различных классов спиропиранов [5, 6, 12, 13].

Изучаемые в данной работе спиро(1,3,3-триметилиндолино-2,3'-3Н-пирано[3,2-*f*]хинолин) (**3**) и его производное – иодид спиро(1,3,3,7'-тетраметилиндолино-2,3'-3Н-пирано[3,2-*f*]хинолиния) (**4**), содержащий кватернизованный атом азота, синтезированы по приведенной схеме:



В ИК спектрах соединений **3** и **4** имеются полосы поглощения $\nu_{C=C}$ 2Н-хроменового фрагмента при 1593–1673 и 1527–1600 см^{-1} (для соединений **3** и **4** соответственно). В спектрах ЯМР ^1H полученных спиропиранов сигналы протонов Н-1' и Н-2' представляют собой АВ системы (соединение **3** при 5.97 (Н-1') и 7.50 (Н-2'), $J_{1,2'} = 10.4$ и соединение **4** при 6.10 (Н-1') и 7.72 м. д. (Н-2'), $J_{1,2'} = 10.6$ Гц). Сигналы метильной группы при атоме азота (N–CH₃) в положении 3 индолинового фрагмента проявляются в виде синглетного трехпротонного сигнала при 2.73 и 2.74 м. д., а в соединении **4** отмечен трехпротонный синглетный сигнал при 4.83 м. д. метильной группы при четвертичном атоме азота. *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*-(CH₃)₂) при 1.20, 1.32 и 1.23, 1.32 м. д. для соединений **3** и **4**, соответственно, обусловленных наличием в молекуле асимметрического атома углерода, подтверждает спироциклическую структуру соединений.

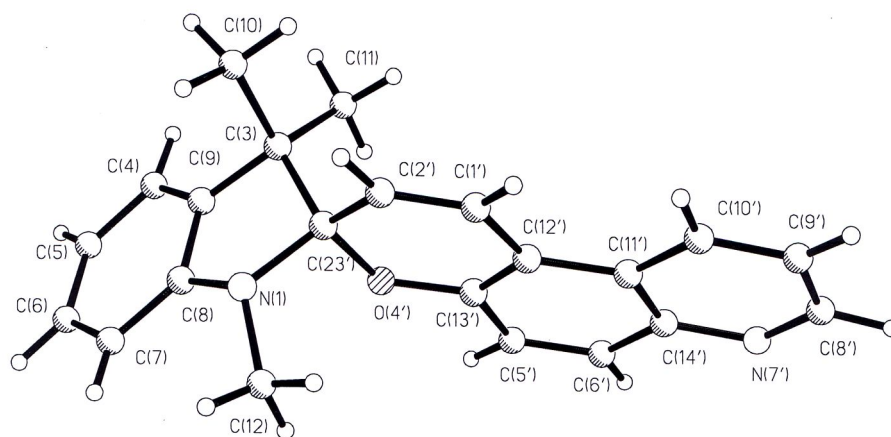


Рис. 1. Общий вид соединения 3, по данным РСА

Для более детального изучения структуры синтезированных спиропиранов экспериментальным подбором растворителей (EtOH для соединения 3 и смесь MeOH–H₂O, 5:1, для соединения 4) были выращены их монокристаллы и проведен РСА (табл. 1–4).

Молекулярные структуры обоих соединений аналогичны друг другу и другим ранее исследованным спиропиранам [13]. В молекуле соединения 3 (рис. 1) и в молекулярном катионе соединения 4 (рис. 2) индолиновый и пирано-пиридиновый фрагменты расположены почти ортогонально друг к другу (угол 88.7° в соединении 3 и 89.2° в соединении 4). Каждый из этих фрагментов непланарен. Индолиновый фрагмент имеет перегиб по линии N₍₁₎–C₍₃₎ $\phi = 32.8^\circ$ в соединении 3 и $\phi = 29.2^\circ$ в соединении 4 (угол между плоскостями N₍₁₎–C₍₂₃₎–C₍₃₎ и N₍₁₎–C₍₃₎–C₍₈₎–C₍₉₎). Атомы N₍₁₎ и C₍₃₎ расположены в плоскости бензольного цикла индолинового фрагмента.

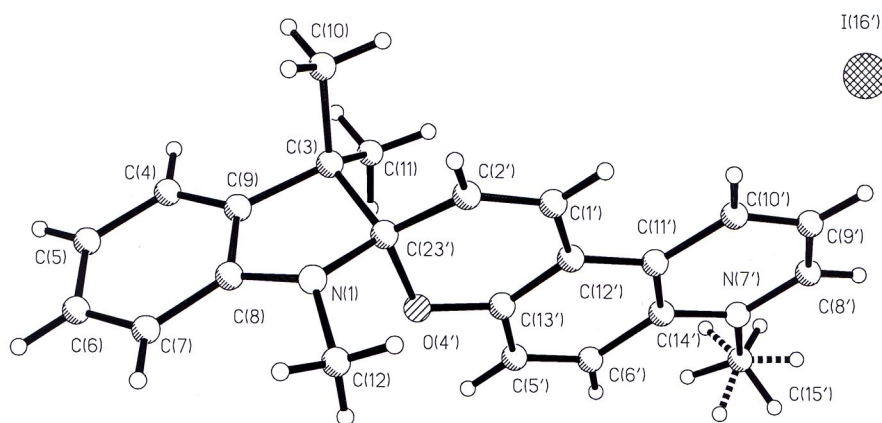


Рис. 2. Общий вид соединения 4, по данным РСА

Т а б л и ц а 1

**Основные кристаллографические данные
и характеристики эксперимента для соединений 3 и 4**

Параметр	Соединение	
	3	4
Брутто-формула	C ₂₂ H ₂₀ N ₂ O	C ₂₃ H ₂₃ IN ₂ O
<i>M</i>	328.4	470.3
Температура, К	293	293
Сингония	Моноклинная	Моноклинная
Пространственная группа	<i>P2(1)/c</i>	<i>P2(1)/n</i>
<i>a</i> , Å	11.912(2)	7.925(1)
<i>b</i> , Å	11.601(2)	11.338(2)
<i>c</i> , Å	13.793(4)	23.147(5)
β, град.	115.00(2)	98.14(3)
<i>V</i> , Å ³	1727.5(7)	2058.9(7)
<i>Z</i>	4	4
ρ _{выч.} , г/см ³	1.263	1.517
μ, мм ⁻¹	0.08	1.570
Область сканирования	1.89–24.97	1.78–25.05
Количество		
измеренных отражений	3037	3659
отражений с интенсивностями <i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)	2037	2021
уточняемых параметров	287	272
<i>R</i> ₁	0.0439	0.0453
<i>R</i> _w	0.1279	0.1191
GOOF	1.070	0.975

Т а б л и ц а 2

Длины связей (*l*) в молекуле спиропиранов 3 и 4

Связь	<i>l</i> , Å		Связь	<i>l</i> , Å	
	3	4		3	4
O ₍₄₎ –C ₍₁₃₎	1.361(2)	1.359(6)	C ₍₁₄₎ –C ₍₆₎	1.420(3)	1.404(7)
O ₍₄₎ –C ₍₂₃₎	1.474(2)	1.467(6)	C ₍₆₎ –C ₍₅₎	1.357(3)	1.342(7)
N ₍₁₎ –C ₍₈₎	1.404(3)	1.398(7)	C ₍₅₎ –C ₍₁₃₎	1.410(2)	1.416(7)
N ₍₁₎ –C ₍₂₃₎	1.446(3)	1.446(7)	C ₍₁₀₎ –C ₍₉₎	1.366(3)	1.343(8)
N ₍₁₎ –C ₍₁₂₎	1.454(3)	1.447(10)	C ₍₉₎ –C ₍₈₎	1.392(3)	1.367(9)
N ₍₇₎ –C ₍₈₎	1.318(3)	1.330(7)	C ₍₃₎ –C ₍₉₎	1.508(3)	1.500(8)
N ₍₇₎ –C ₍₁₄₎	1.369(2)	1.369(6)	C ₍₃₎ –C ₍₁₁₎	1.511(3)	1.531(9)
C ₍₂₃₎ –C ₍₂₎	1.489(3)	1.519(7)	C ₍₃₎ –C ₍₁₀₎	1.551(3)	1.538(9)
C ₍₂₃₎ –C ₍₃₎	1.562(3)	1.553(8)	C ₍₉₎ –C ₍₄₎	1.383(3)	1.363(8)
C ₍₂₎ –C ₍₁₎	1.317(3)	1.301(7)	C ₍₉₎ –C ₍₈₎	1.385(3)	1.389(8)
C ₍₁₎ –C ₍₁₂₎	1.460(3)	1.476(7)	C ₍₄₎ –C ₍₅₎	1.393(3)	1.394(10)
C ₍₁₂₎ –C ₍₁₃₎	1.367(2)	1.348(7)	C ₍₅₎ –C ₍₆₎	1.364(4)	1.392(11)
C ₍₁₂₎ –C ₍₁₁₎	1.426(2)	1.410(7)	C ₍₆₎ –C ₍₇₎	1.378(4)	1.359(10)
C ₍₁₁₎ –C ₍₁₀₎	1.412(3)	1.409(7)	C ₍₇₎ –C ₍₈₎	1.383(3)	1.390(8)
C ₍₁₁₎ –C ₍₁₄₎	1.416(3)	1.415(6)	N ₍₇₎ –C ₍₁₅₎		1.492(8)

Валентные углы (ω) в молекуле соединений **3** и **4**

Угол	ω , град.		Угол	ω , град.	
	3	4		3	4
C _(13') -O _(4') -C _(23')	122.53(13)	120.2(4)	O _(4') -C _(13') -C _(12')	123.51(16)	123.8(4)
C ₍₈₎ -N ₍₁₎ -C ₍₂₃₎	107.01(15)	107.5(5)	O _(4') -C _(13') -C ₍₅₎	114.60(15)	115.2(4)
C ₍₈₎ -N ₍₁₎ -C ₍₁₂₎	118.9(2)	122.4(5)	C _(12') -C _(13') -C ₍₅₎	121.89(17)	121.0(5)
C _(23') -N ₍₁₎ -C ₍₁₂₎	117.8(2)	120.6(5)	C _(9') -C _(10') -C _(11')	119.50(19)	121.0(5)
C ₍₈₎ -N ₍₇₎ -C ₍₁₄₎	117.06(18)	121.7(5)	C _(10') -C _(9') -C ₍₈₎	119.2(2)	120.7(5)
N ₍₁₎ -C ₍₂₃₎ -O _(4')	106.62(14)	105.5(4)	N ₍₇₎ -C ₍₈₎ -C ₍₉₎	124.3(2)	120.3(5)
N ₍₁₎ -C ₍₂₃₎ -C ₍₂₎	112.16(17)	112.1(5)	C ₍₉₎ -C ₍₃₎ -C ₍₁₁₎	115.42(16)	112.8(5)
O _(4') -C ₍₂₃₎ -C ₍₂₎	111.29(16)	109.3(4)	C ₍₉₎ -C ₍₃₎ -C ₍₁₀₎	108.55(16)	109.5(5)
N ₍₁₎ -C ₍₂₃₎ -C ₍₃₎	103.11(15)	103.4(4)	C ₍₁₁₎ -C ₍₃₎ -C ₍₁₀₎	108.93(18)	108.6(5)
O _(4') -C ₍₂₃₎ -C ₍₃₎	106.36(14)	108.7(4)	C ₍₉₎ -C ₍₃₎ -C ₍₂₃₎	99.75(14)	101.5(4)
C ₍₂₎ -C ₍₂₃₎ -C ₍₃₎	116.53(16)	117.1(5)	C ₍₁₁₎ -C ₍₃₎ -C ₍₂₃₎	113.56(17)	113.0(5)
C ₍₁₎ -C ₍₂₎ -C ₍₂₃₎	124.33(18)	123.3(5)	C ₍₁₀₎ -C ₍₃₎ -C ₍₂₃₎	110.28(16)	111.3(5)
C ₍₂₎ -C ₍₁₎ -C ₍₁₂₎	121.08(18)	120.2(5)	C ₍₄₎ -C ₍₉₎ -C ₍₈₎	119.55(19)	120.1(6)
C _(13') -C _(12') -C _(11')	118.90(16)	119.5(4)	C ₍₄₎ -C ₍₉₎ -C ₍₃₎	131.56(19)	131.4(6)
C _(13') -C _(12') -C ₍₁₎	116.89(17)	116.8(4)	C ₍₈₎ -C ₍₉₎ -C ₍₃₎	108.88(16)	108.4(5)
C _(11') -C _(12') -C ₍₁₎	124.20(16)	123.7(4)	C ₍₉₎ -C ₍₄₎ -C ₍₅₎	118.8(2)	119.4(7)
C _(10') -C _(11') -C ₍₁₄₎	116.86(17)	116.8(5)	C ₍₆₎ -C ₍₅₎ -C ₍₄₎	120.7(2)	119.5(6)
C _(10') -C _(11') -C ₍₁₂₎	123.65(17)	123.7(4)	C ₍₅₎ -C ₍₆₎ -C ₍₇₎	121.4(2)	121.7(6)
C ₍₁₄₎ -C _(11') -C ₍₁₂₎	119.48(16)	119.5(4)	C ₍₆₎ -C ₍₇₎ -C ₍₈₎	117.9(2)	118.1(7)
N ₍₇₎ -C ₍₁₄₎ -C _(11')	123.03(17)	119.5(4)	C ₍₇₎ -C ₍₈₎ -C ₍₉₎	121.7(2)	121.2(6)
N ₍₇₎ -C ₍₁₄₎ -C ₍₆₎	117.81(17)	121.4(4)	C ₍₇₎ -C ₍₈₎ -N ₍₁₎	128.3(2)	128.3(6)
C _(11') -C ₍₁₄₎ -C ₍₆₎	119.16(17)	119.1(5)	C ₍₉₎ -C ₍₈₎ -N ₍₁₎	110.03(16)	110.4(5)
C ₍₅₎ -C ₍₆₎ -C ₍₁₄₎	120.58(18)	120.3(4)	C ₍₈₎ -N ₍₇₎ -C ₍₁₅₎		118.6(5)
C ₍₆₎ -C ₍₅₎ -C ₍₁₃₎	119.97(17)	120.6(5)	C ₍₁₄₎ -N ₍₇₎ -C ₍₁₅₎		119.7(4)

Пиранопиридиновый фрагмент в соединении **3** почти плоский, а в соединении **4** неплоский: перегибы по линиям C_(2')-O_(4') и C_(1')-O_(4') $\alpha = 4.30$, $\beta = 3.5^\circ$ в **3** и $\alpha = 18.90$, $\beta = 14.6^\circ$ в **4** соответственно. По-видимому, в этом причина того, что молекула соединения **3** и молекулярный катион **4** значительно отличаются друг от друга при совмещении их на плоскость индолинового фрагмента (рис. 3). Максимальное отклонение между атомами C₍₈₎ в соединениях **3** и **4** составляет 3.4 Å. Длина связи C_(23')-O_(4') в соединении **3** 1.474(2), в **4** – 1.467(6) Å, что больше обычных значений: 1.41–1.43 (1) Å [14]. Выход атома N₍₁₎ из плоскости, проведенной через связанные с ним атомы C_(23'), C₍₈₎, C₍₁₂₎, 0.33 в соединении **3** и 0.26 Å – в **4**, а сумма валентных углов при N₍₁₎ 343.7 в **3** и 350.5° в **4**, что свидетельствует о пирамидальной конфигурации атома азота и заметном sp^3 характере неподеленной электронной пары атома N₍₁₎. Ориентация валентных связей при атоме N₍₁₎ в соединениях **3** и **4** соответствует *транс*-положению неподеленной электронной пары атома азота к связи C_(23')-O_(4'). Угол между вектором связи C_(23')-O_(4') и плоскостью, проведенной через атомы, которые образуют основание пирамиды с вершиной N₍₁₎, составляет 170.8 и 169.2° для соединений **3** и **4** соответственно. Подобная ориентация делает возможным орбитальное взаимодействие неподеленной электронной пары атома N₍₁₎ с разрыхляющей σ^* -орбиталью C_(23')-O_(4'). Это взаимодействие

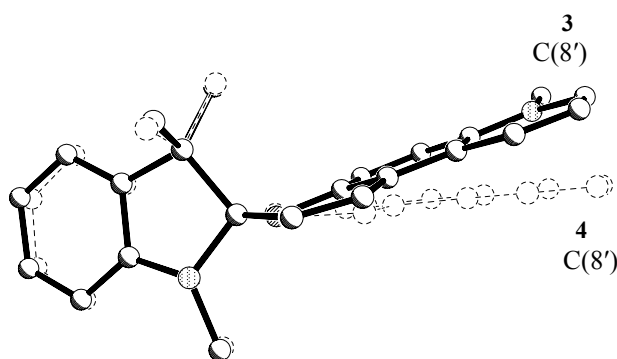


Рис. 3. Совмещенные молекула **3** и молекулярный катион **4**

приводит к ослаблению связи $C_{(23')} - O_{(4')}$ и ее удлинению, что делает возможным эффективный разрыв этой связи в фотовозбужденном состоянии.

Аналогично ранее изученным соединениям данного класса [5] монокристаллы нейтрального спиропирана **3** и его солевого производного **4** имеют пространственные группы $P2(1)/c$ $Z = 4$ и $P2(1)/n$ $Z = 4$, соответственно, с плотностью 1.263 и 1.517 г/см³.

Кристаллическая структура соединения **3** представлена на рис. 4. Общая энергия кристаллической решетки –31.4 ккал/моль. Основной вклад в общую энергию дает энергия межмолекулярных парных взаимодействий между молекулами, связанными винтовой осью второго порядка, равная –8.6 ккал/моль. Между молекулами, связанными центром симметрии, возникают слабые межмолекулярные водородные связи типа $C-H \dots N$ (рис. 5) с параметрами: $N_{(7)} \dots H-6'a$ 2.70, $N_{(7)} \dots C_{(6'a)}$ 3.637 Å, $N_{(7)} - H-6'a - C_{(6'a)}$ 167.7°. Атом $N_{(7)}$ имеет межмолекулярный контакт 2.92 Å с атомом водорода метильной группы $C_{(12)}$ молекулы, которая связана винтовой осью второго порядка с трансляциями 0–10.

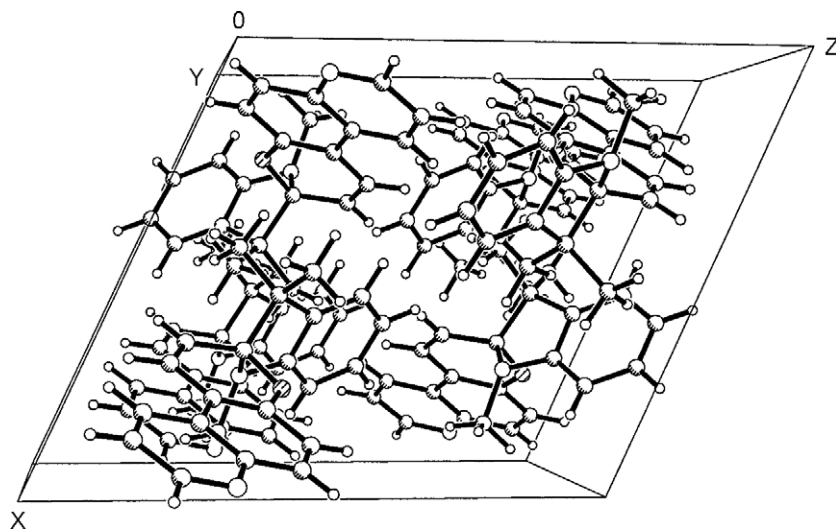


Рис. 4. Фрагмент кристаллической структуры соединения **3**

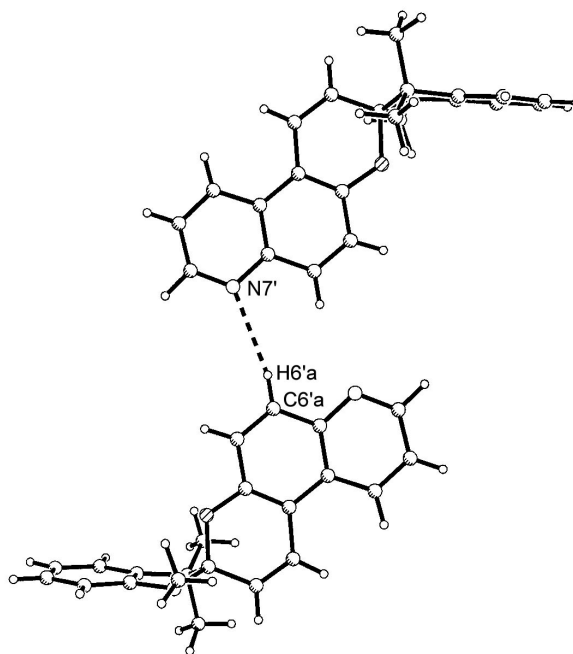


Рис. 5. Молекулы соединения **3**, связанные межмолекулярными водородными связями

Кристаллическая структура соли **4** представлена на рис. 6–8. Катионы соединения **4** образуют блочную упаковку. Вдоль оси кристаллографического направления x органические катионы связаны трансляционно (рис. 6) и образуют каналы, в которых локализуются анионы иода.

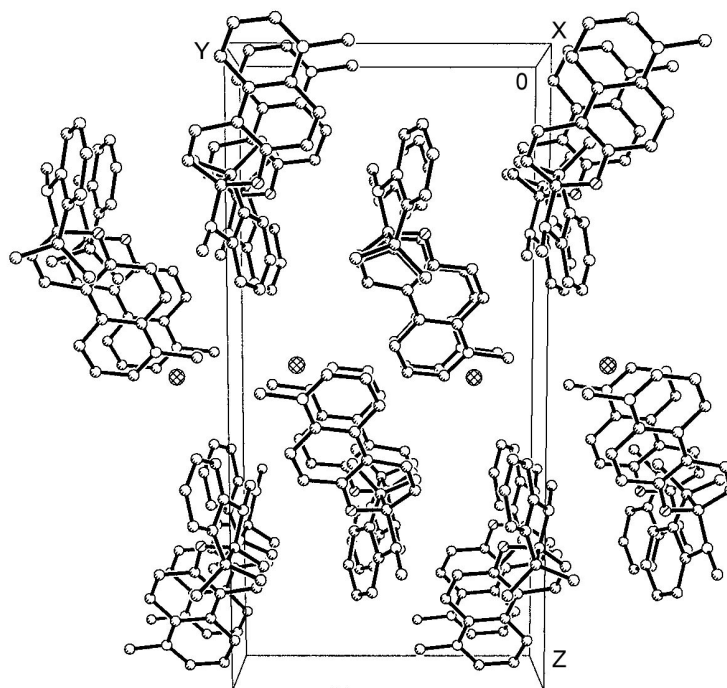


Рис. 6. Фрагмент кристаллической структуры соединения **4** вдоль оси x

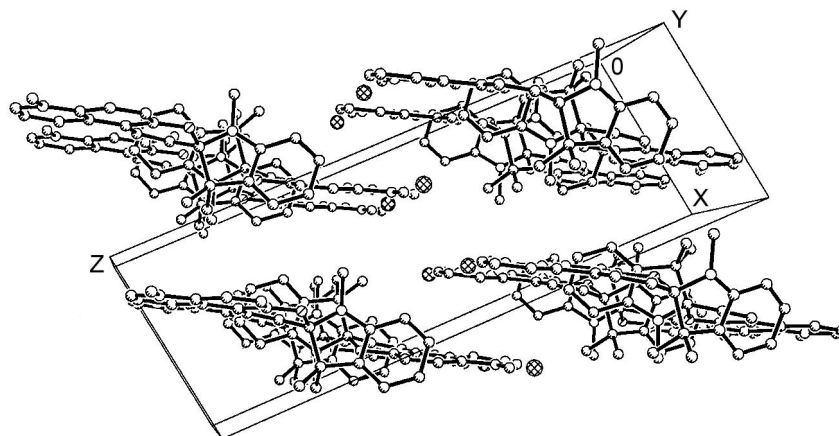


Рис. 7. Фрагмент кристаллической структуры соединения **4** вдоль оси *y*

Анионы Γ примерно одинаково удалены от положительно заряженных атомов азота пиранопиридиновых фрагментов катионов, трансляционно связанных, на расстояния 4.04 и 4.19 Å для связей $\Gamma_{(16)} \dots N_{(7)}$ в соединениях **3** и **4** соответственно (рис. 9). Эти расстояния больше аналогичных расстояний для одной соли и соответствуют для другой (в работе [5] соответственно 3.75 и 4.10 Å). Наименьшее расстояние, образуемое анионом иода и реализуемое между анионом $\Gamma_{(16)}$ и атомом $C_{(10)}$, равно 3.762 Å. Вдоль оси *y* можно выделить стопки, образованные органическими катионами (рис. 7). В стопках катионы связаны винтовыми осями второго порядка (рис. 10). В 2_1 -стопках катионы упакованы индолиновыми фрагментами, а пиридопирановые выходят из стопок в разные стороны

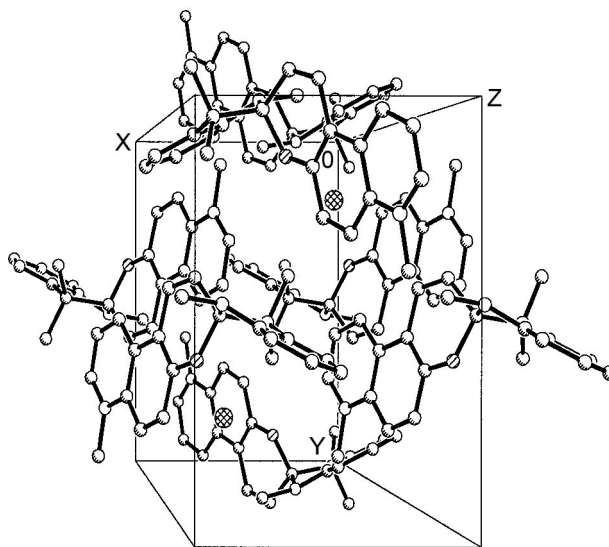


Рис. 8. Фрагмент кристаллической структуры соединения **4** вдоль оси *z*

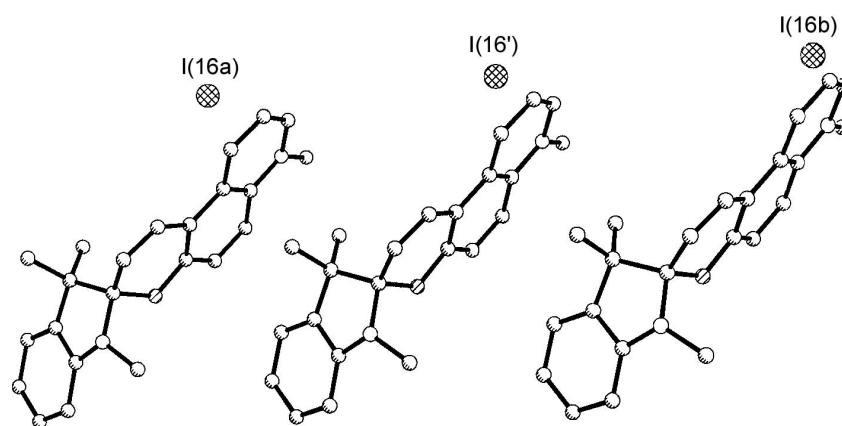


Рис. 9. Расположение молекул соединения **4**, трансляционно связанных, в направлении оси x

(рис. 10); при этом индолиновые фрагменты располагаются примерно друг над другом. Угол между средними плоскостями индолиновых фрагментов соседних молекул в 2_1 -стопках составляет 47.9° , а между этой плоскостью и осью 2_1 – 156.0° . Плоскости пиридопирановых фрагментов с осью 2_1 составляют угол 96.9° . В ранее изученных кристаллах солей [5] 2_1 -стопки также упакованы вдоль оси y .

Таким образом, 2_1 -стопки в кристалле соединения **4**, в отличие от стопок в кристалле соединения **3**, устроены так, что пиридопирановые фрагменты катионов выходят из 2_1 -стопок, расположенных совместно с ионами $I_{(16)}$, и могут обладать достаточно высокой подвижностью. Учитывая, что разрыв связи $C_{\text{спиро}}-O$ и дальнейшая изомеризация происходят в пиридопирановом фрагменте спиропирана, можно ожидать, что в монокристаллах солей кристаллическая структура будет способствовать фотопревращению при УФ облучении.

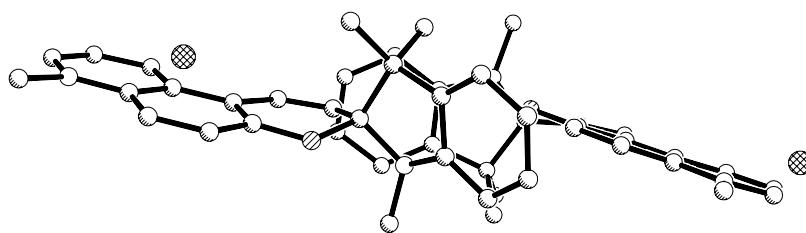


Рис. 10. Расположение молекул соединения **4** в 2_1 -стопках вдоль направления оси y

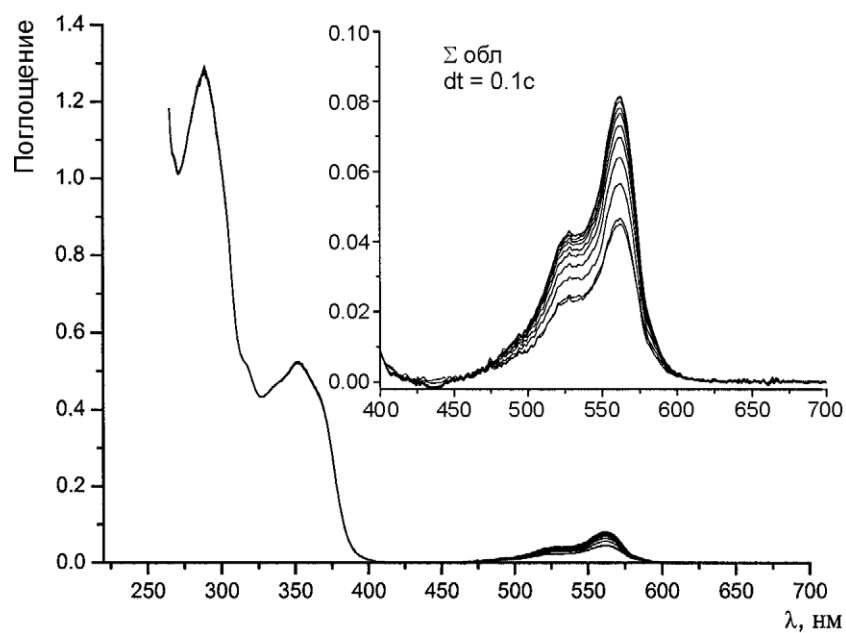


Рис. 11. Фотоиндуцированные спектральные изменения раствора соединения 3 в этаноле при УФ облучении

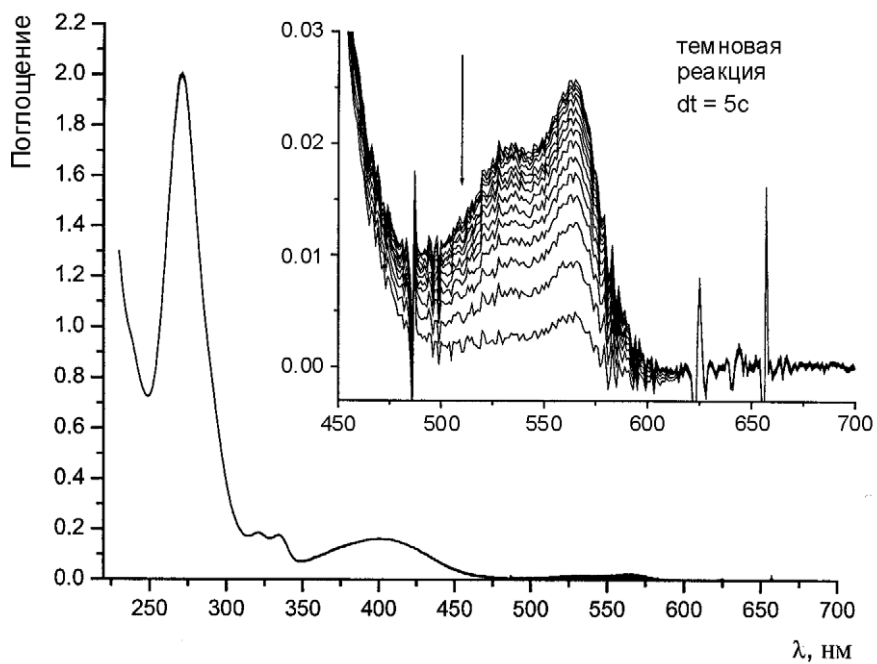


Рис. 12. Термическая релаксация системы 4 в этаноле к термодинамическому равновесию после УФ облучения ($\lambda_{\text{max}} 546 \text{ nm}$)

Т а б л и ц а 4

**Спектральные и кинетические характеристики соединений 3 и 4 (А)
и их фотоиндуцированных форм (В) в этаноле при 24 °С**

Соединение	λ_{\max}^A , нм	$\varepsilon (\lambda_{\max}^A)$, $M^{-1} \cdot cm^{-1}$	λ_{\max}^B , нм	τ_{24}^B , с
3	247	48390	527 (пл.)	0.43
	289	11060	562	
	317 (пл.)	4450		
	336 (пл.)	4000		
	352	4440		
	367 (пл.)	3660		
4	271	42090	534	26.0
	321	4090	564	
	334	3870		
	399	3490		

Действительно, для соединения **3** (рис. 11) в этаноле наблюдается равновесие с небольшим содержанием мероцианиновой формы, что придает раствору легкий сиреневый оттенок. При селективном возбуждении открытой формы обратная фотореакция не наблюдается, видимо, вследствие конкуренции с гораздо более эффективными термическими процессами. При облучении раствора 365/Σ-светом наблюдается небольшое увеличение содержания окрашенной формы по сравнению с равновесным. Обратимость обусловлена термической релаксацией к состоянию термодинамического равновесия. Коэффициенты экстинкции формы А (табл. 4) рассчитаны из предположения, что содержание мероцианиновой формы пренебрежимо мало и $[C_0] = [A_0]$. В соединении **4** (рис. 12), в отличие от соединения **3**, наряду с термическими процессами представлены как прямая, так и обратная фотореакции. Это дает возможность рассчитать коэффициенты экстинкции формы А без дополнительных предположений (см. табл. 4).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ИК спектры записаны на призмном двухлучевом спектрометре Specord IR-71. Калибровка прибора проведена по полистиролу. Электронные спектры исследуемых соединений получены на спектрофотометре Cary Varian. В качестве возбуждающего источника использовалась ртутная лампа ДРШ-250 со светофильтрами, выделяющими свет с λ_{\max} 313 и 365 нм. Спектры ЯМР 1H зарегистрированы на спектрометре Varian Unity-300 (300 МГц) в $CDCl_3$, отнесение сигналов проведено относительно остаточных протонов сигнала дейтерорастворителя $CDCl_3$ (δ 7.26 м. д.).

Спиро(1,3,3-триметиллиндолино-2,3'-3Н-пирано[3,2-*f*]хинолин) (3). К кипящей смеси 2.74 г (10 ммоль) перхлората 1,2,3,3-тетраметиллиндоления **1** и 1.90 г (11 ммоль) 6-гидроксихинолин-5-альдегида **2** [15] в 15 мл 2-пропанола прибавляют по каплям 1.073 г (~1.1 мл, 13 ммоль) пиперидина. Реакционную смесь кипятят 15 мин и оставляют на ночь при комнатной температуре. Выпавшие кристаллы отфильтровывают и перекристаллизовывают из гексана. Т. пл. 162 °С, выход 65%. Найдено, %: С 80.32; Н 6.23; N 8.47. $C_{22}H_{20}N_2O$. Вычислено, %: С 80.46; Н 6.14; N 8.53.

Иодид спиро(1,3,3,7'-тетраметиллиндолино-2,3'-3Н-пирано[3,2-*f*]хинолиния) (4). Смесь 0.328 г (1 ммоль) соединения **3** и 0.213 г (~ 0.09 мл, 1.5 ммоль) MeI в 15 мл

абсолютного ацетона кипятят 3 ч, оставляют на 2 дн, выпавший осадок отфильтровывают и промывают абсолютным ацетоном. Т. пл. >250 °С (из ацетона), выход 80%. ИК спектр (тонкий слой), ν , см^{-1} : соединение **3** – 1673, 1633, 1593 (C=C); соединение **4** – 1600, 1580, 1533 (C=C). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): соединение **3** – 1.20 (3H, с, *gem.* (CH₃)₂); 1.32 (3H, с, *gem.* (CH₃)₂); 2.73 (3H, с, N-CH₃); 5.83 (1H, д, $J = 10.4$, H-2'); 6.53 (1H, д, $J = 8.1$, H-6'); 6.85 (1H, т, $J = 7.3$, H-5); 7.09 (1H, д, $J = 6.1$, H-7); 7.16–7.22 (2H, м, H-6,4); 7.39 (1H, к, $J = 8.5$, H-9'); 7.50 (1H, д, $J = 10.4$, H-1'); 7.86 (1H, д, $J = 9.3$, H-10'); 8.34 (1H, д, $J = 8.1$, H-5'); 8.74 (1H, д, $J = 4.2$, H-8'); соединение **4** – 1.23 (3H, с, *gem.* (CH₃)₂); 1.32 (3H, с, *gem.* (CH₃)₂); 2.74 (3H, с, N₍₁₎-CH₃); 4.83 (3H, с, N₍₇₎-CH₃); 6.10 (1H, д, $J = 10.6$, H-2'); 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-6,4); 7.61 (1H, д, $J = 9.6$, H-6'); 7.72 (1H, д, $J = 10.6$, H-1'); 8.12 (1H, д, $J = 9.6$, H-5'); 8.17 (1H, м, $J = 8.8$, H-9'); 9.35 (1H, д, $J = 8.8$, H-10'); 10.08 (1H, д, $J = 5.6$, H-8'). Найдено, %: С 58.61; Н 5.05; N 6.03. C₂₃H₂₃IN₂O. Вычислено, %: С 58.73; Н 4.93; N 5.96.

Рентгеноструктурное исследование спиропирана 3 и его соли 4 проведено на монокристаллах светлого-розового и коричневого цвета, соответственно, произвольной формы, размерами 0.5×0.4×0.45 (**3**) и 0.2×0.2×0.2 мм (**4**) при 293 К на дифрактометре KM4 фирмы KUMA Diffraction ($\lambda(\text{MoK}\alpha) = 0.71073 \text{ \AA}$, $\omega/2\theta$ -сканирование). Кристаллографические данные и основные параметры уточнения представлены в табл. 1. Структуры расшифрованы прямым методом [16]. Положения и температурные параметры неводородных атомов уточнены в анизотропном приближении полноматричным МНК [17]. Положения атомов водорода выявлены из разностных синтезов и в дальнейшем уточнялись с наложением ограничений по модели *всадника* [17] с учетом разупорядочения атомов водорода при метильном атоме C₍₁₂₎ по двум позициям, эквивалентно развернутым относительно плоскости кольца. Все расчеты выполнены с использованием комплекса программ SHELXL97 [16].

Авторы благодарят С. О. Безуглого за проведение фотохимических измерений.

Работа выполнена при финансовой поддержке Программы фундаментальных исследований ОХИМ РАН № 1 "Теоретическое и экспериментальное изучение природы химической связи и механизмов важнейших химических реакций и процессов".

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. К. Н. Халанский, Ю. С. Алексеенко, Б. С. Лукьянов, С. О. Безуглый, *Научная мысль Кавказа*, приложение 14, 239 (2006).
2. S. Bénard, P. Yu, *Adv. Mater.*, **12**, 48 (2000).
3. S. Bénard, E. Rivière, P. Yu, K. Nakatani, J. F. Delouis, *Chem. Mater.*, **13**, 159 (2001).
4. S. Bénard, P. Yu, *Chem. Commun.*, 65 (2000).
5. S. M. Aldoshin, L. A. Nikonova, V. A. Smirnov, G. V. Shilov, N. K. Nagaeva, *J. Mol. Struct.*, **750**, 158 (2005).
6. S. M. Aldoshin, L. A. Nikonova, G. V. Shilov, E. A. Bikanina, N. K. Artemova, V. A. Smirnov, *J. Mol. Struct.*, **794**, 1 (2006).
7. S. M. Aldoshin, L. A. Nikonova, G. V. Shilov, E. A. Bikanina, N. K. Artemova, V. A. Smirnov, *J. Mol. Struct.*, **794**, 103 (2006).
8. K. Nakatani, J. A. Delaire, *Chem. Mater.*, **9**, 2682 (1997).
9. I. Kashima, M. Okubo, Y. Ono, M. Itoi, N. Kida, M. Hikita, M. Enomoto, N. Kojima, *Synth. Met.*, **153**, 473 (2005).
10. Y. Futami, M. L. S. Chin, S. Kudooh, M. Takayanagi, M. Nakata, *Chem. Phys. Lett.*, **370**, 460 (2003).
11. S. Bénard, E. Rivière, P. Yu, K. Nakatani, J. F. Delouis, *Chem. Mater.*, **13**, 159 (2001).
12. С. М. Алдошин, Л. А. Никонова, В. А. Смирнов, Г. В. Шилов, Н. К. Нагаева, *Изв. АН*,

- Сер. хим.*, 1 (2005).
13. S. M. Aldoshin, in *Organic Photochromic and Thermochromic Compounds*, Kluwer Plenum, New York, 1999, vol. 2, p. 297.
 14. С. М. Алдошин, А. О. Буланов, В. А. Коган, Б. С. Лукьянов, В. И. Минкин, Б. Б. Сафоклов, В. В. Ткачев, *ДАН*, **390**, 51 (2003).
 15. V. Bobranski, *J. Prakt. Chem.*, 146 (1932).
 16. G. M. Sheldrick, *SHELX-86*, Program for R-crystal Structure Determination, Univ. Cambridge, UK, 1986.
 17. G. M. Sheldrick, *SHELXL-97*, Program for the Solution and Refinement of Crystal Structures, Univ. Göttingen, Göttingen, 1997.

*Институт проблем химической физики РАН,
Черноголовка 142432, Московская обл.
e-mail: sma@icp.ac.ru*

Поступило 25.11.2006

^a*Научно-исследовательский институт
физической и органической химии
Ростовского государственного университета,
Ростов-на-Дону 344090, Россия
e-mail: minkin@ipoc.rsu.ru*
