

Н. А. Волошин^а, С. О. Безуглый^а, А. В. Метелица^{б*},
Е. В. Соловьева^б, К. Е. Шепеленко^б, В. И. Минкин^{а,б}

ФОТО- И ТЕРМОХРОМНЫЕ СПИРАНЫ

35*. СИНТЕЗ И ФОТОХРОМНЫЕ СВОЙСТВА СПИРО[ИНДОЛИН-2,3'-ПИРАНО[3,2-*f*]ХИНОЛИНОВ] И ИХ КАТИОННЫХ ПРОИЗВОДНЫХ

Синтезированы новые фотохромные спиропиранохинолины и их катионные производные. Кватернизация хинолинового фрагмента приводит к существенному повышению термической устойчивости мероцианиновых изомеров катионных спиропиранов.

Ключевые слова: 6-гидроксихинолин-5-карбальдегид, мероцианины, соли спиропиранов, спиропиранохинолины, фотохромизм.

Дизайн и исследование новых эффективных фотохромных систем с целью создания на их основе полифункциональных материалов для молекулярной электроники являются актуальной проблемой [2–4]. Особое место среди известных классов фотохромных соединений занимают относительно легко синтезируемые спиропираны, которые, в зависимости от молекулярной структуры, проявляют варьирующиеся в широком диапазоне спектрально-кинетические характеристики [2–5].

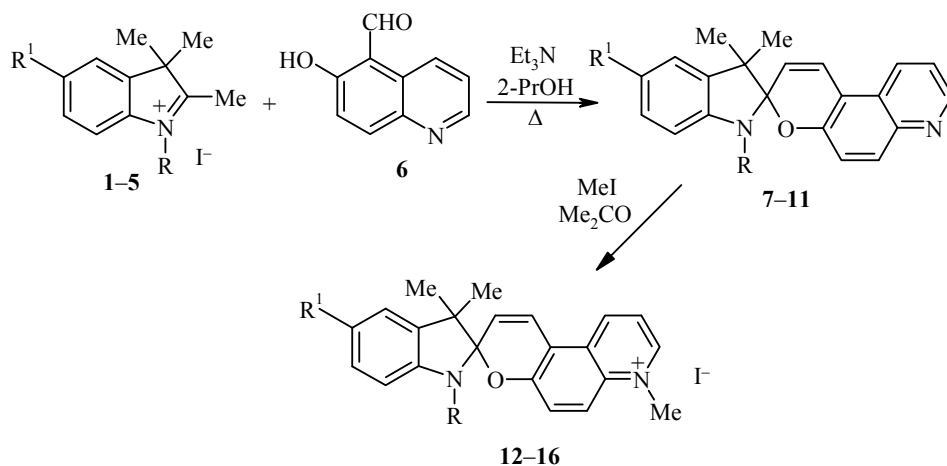
Синтез, строение и фотохимические свойства кристаллов солей спиропиранов и спирооксазинов привлекают особое внимание [6–9]. Катионные спиропираны SP^+X^- являются перспективными соединениями для получения гибридных полифункциональных материалов, сочетающих в одной кристаллической решётке две подрешётки: фотохромную подрешётку катиона спиропирана или спирооксазина [10] и магнитную анионную подрешётку моно- или биметаллических (трис)оксалатов металлов [6, 11–17], в которых спиросоединение выполняет функцию фотохимического молекулярного переключателя, возмущающего магнитную подрешётку.

В связи с этим важной задачей является исследование новых катионных производных спиропиранов и спирооксазинов [18–23] для дизайна фотохромных магнетиков.

В продолжение этих исследований настоящая работа посвящена синтезу и описанию фотохромных свойств ряда хинолинспиропираниндолинов и их катионных аналогов.

Взаимодействием иодидов 3*H*-индолия 1–5 с 6-гидрокси-5-формилхинолином (6) в присутствии основания, и последующим алкилированием полученных спиро[индолин-2,3'-пиранохинолинов] 7–11 иодистым метилом получены катионные спиропираны 12–16, содержащие кватернизованный пиридиновый фрагмент в сопряжённом цикле.

* Сообщение 34 см. [1]



1, 7, 12 R = Pr, R¹ = H; 2, 8, 13 R = All, R¹ = H; 3, 9, 14 R = Pr, R¹ = Br;
4, 10, 15 R = Me, R¹ = Me; 5, 11, 16 R = Me, R¹ = OMe

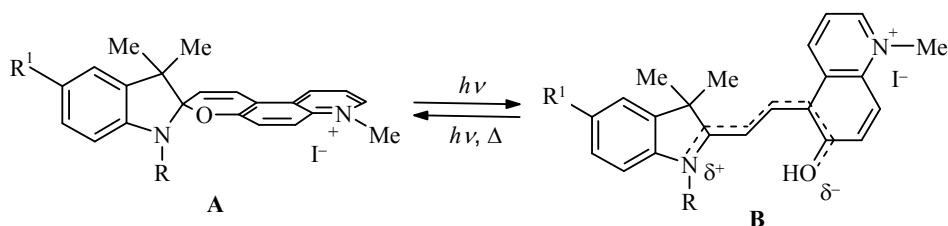
Структура соединений 7–16 установлена методом ЯМР ¹H спектроскопии и подтверждена данными элементного анализа.

Спектры ЯМР ¹H спиропиранов 7–16 содержат два сигнала магнитно-неэквивалентных геминальных метильных групп, сигналы *N*-алкильных заместителей (Me, Pr, All) и сигналы соответствующих индикаторных групп заместителей (Me, OMe), лежащие в сильном поле, и несколько групп взаимосвязанных сигналов в слабopольной области спектра, относящихся к индолиновому и пиранохинолиновому фрагментам. Сигналы диастереотопных протонов метиленовой группы *N*-аллилзамещённых спиропиранов 8, 13 проявляются в виде двух триплетов дублета дублетов, а сигналы протонов терминальной CH₂ группы проявляются каждый в виде квартета дублетов.

Данные ЯМР ¹H спектроскопии однозначно подтверждают строение полученных спиропиранов. Отсутствие сигналов протонов индолинового и пиранохинолинового фрагментов в областях спектра, характерных для открытой мероцианиновой формы [24–26], свидетельствует, что полученные соединения находятся в растворе CDCl₃ в спироциклической форме.

Электронные спектры поглощения растворов спиро[индолин-2,3'-пиранохинолинов] 7–11 характеризуются полосами длинноволнового поглощения с максимумами в области 347–349 нм и молярными коэффициентами экстинкции 4280–4520 л·моль⁻¹·см⁻¹ (таблица). В отличие от них полосы поглощения катионных производных 12–16, содержащих кватернизованный пиридиновый фрагмент в сопряжённом цикле, смещены в длинноволновую область спектра и имеют меньшую интенсивность. Максимумы длинноволновых полос поглощения катионных спиропиранов находятся при 398–401 нм, а соответствующие молярные коэффициенты экстинкции составляют 3470–3710 л·моль⁻¹·см⁻¹ (таблица). Спектральные характеристики катионных и некаатионных спиропиранов незначительно меняются при варьировании заместителей в индолиновом фрагменте.

Механизм фотохромных превращений спиропиранов связан с термически и фотохимически обратимым процессом гетеролитического разрыва связи C_{спиро}–O циклического изомера А с последующей *цис-транс*-изомеризацией в метастабильную мероцианиновую форму В [2–4].



При облучении растворов как катионных спиропиранов, так и их нейтральных аналогов в полосах длинноволнового поглощения наблюдается окрашивание, связанное с появлением мероцианиновых изомеров **B** [2–4].

Мероцианиновые изомеры спиро[индолин-2,3'-пиранохинолинов] **7–11** имеют полосы длинноволнового поглощения с максимумами при 564–570 нм. Нециклические формы **B** катионных производных **12–16** поглощают в более длинноволновой области спектра и характеризуются максимумами длинноволновых полос при 570–579 нм. Наибольшее влияние на спектры поглощения

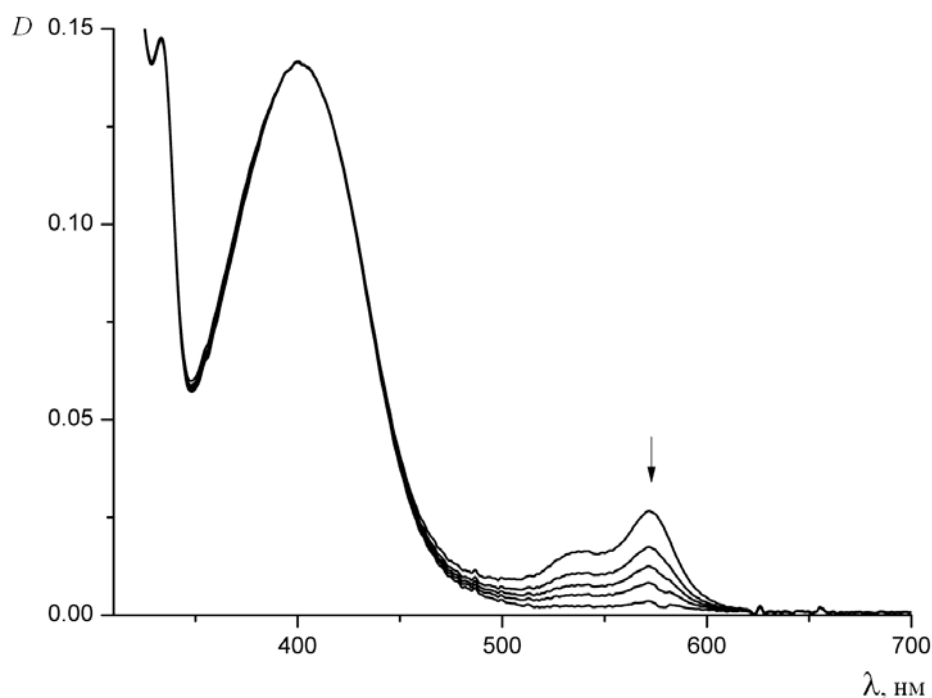
**Спектрально-кинетические характеристики спиропиранов 7–11
и их катионных производных 12–16 в ацетонитриле при 293 К**

| Соединение | Форма А | | Форма В | |
|------------|------------------------------------|---|-----------------------|------------------|
| | $\lambda_{\max}^{\text{abs}}$, нм | $\varepsilon \cdot 10^3$, л·моль ⁻¹ ·см ⁻¹ | λ_{\max} , нм | τ_{293} , с |
| 7 | 291 | 10260 | 528, 564 | 0.2 |
| | 349 | 4460 | | |
| | 364 (пл) | 3710 | | |
| 8 | 290 | 10330 | 526, 561 | 0.1 |
| | 349 | 4280 | | |
| | 363 пл | 3630 | | |
| 9 | 289 пл | 9940 | 530, 565 | 0.1 |
| | 301 | 9660 | | |
| | 347 | 4430 | | |
| | 362 пл | 3670 | | |
| 10 | 291 | 9970 | 529, 565 | 0.3 |
| | 298 | 9920 | | |
| | 348 | 4510 | | |
| | 363 пл | 3840 | | |
| 11 | 302 | 9010 | 535, 570 | 0.4 |
| | 348 | 4520 | | |
| | | | | |
| 12 | 271 | 46590 | 572 | 10.6 |
| | 320 | 4320 | | |
| | 333 | 3750 | | |
| | 401 | 3600 | | |
| 13 | 269 | 45090 | 570 | 6.7 |
| | 320 | 4070 | | |
| | 333 | 3720 | | |
| | 399 | 3530 | | |
| 14 | 269 | 51840 | 576 | 7.7 |
| | 333 | 3870 | | |
| | 398 | 3470 | | |
| 15 | 270 | 44550 | 573 | 15.4 |
| | 333 | 3980 | | |
| | 400 | 3710 | | |
| 16 | 242 | 29880 | 579 | 35.4 |
| | 270 | 45910 | | |
| | 317 (пл) | 8060 | | |
| | 401 | 3670 | | |

при структурной модификации катионных и некатионных соединений оказывает введение электронодонорной метоксигруппы в положение 5' индолиновой части аналогов **11** и **16**. Это проявляется в батохромном смещении максимумов полос длинноволнового поглощения окрашенных форм **B** (таблица) по сравнению с максимумами производных, имеющих иные заместители.

После прекращения облучения в растворах катионных и некатионных спиропиранов наблюдаются термические релаксационные процессы, связанные с рециклизацией мероцианиновых изомеров **B** в исходные спироциклические формы **A**, и таким образом свидетельствующие о том, что все полученные спиропираны обладают фотохромными свойствами. Кинетика релаксационных процессов подчиняется моноэкспоненциальному закону и может быть корректно охарактеризована постоянными времени (время жизни). Время жизни нециклических форм спиро[индолин-2,3'-пиранохинолинов] **7–11** составляет 0.1–0.4 с, достигая максимального значения в случае 5'-метокси-замещённого спиропирана **11**. Время жизни окрашенных форм катионных спиропиранов **12–16** на один–два порядка больше и находится в интервале 6.7–35.4 с (таблица). Такое существенное возрастание термической устойчивости нециклических изомеров катионных спиропиранов, очевидно, связано с электроноакцепторными свойствами катионного фрагмента, оказывающего стабилизирующее влияние на биполярную мероцианиновую структуру.

Наряду с термической реакцией рециклизации катионные спиропираны демонстрируют и обратную фотореакцию, приводящую к эффективному фотообесцвечиванию предварительно окрашенных растворов этих соединений (рисунок).



Электронные спектры поглощения предварительно окрашенного спиропирана **12** ($c = 3.93 \cdot 10^{-5}$ M, 293 K) в ходе фотохимической реакции обесцвечивания при облучении светом 578 нм (dt 0.6 с) в ацетонитриле

Таким образом, полученные новые катионные спиропираны, содержащие кватернизованный пиридиновый фрагмент в сопряжённом цикле, демонстрируют фотохромные свойства, при этом обратный канал фотохромного цикла реализуется как в основном, так и в возбуждённом состоянии.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры ЯМР ^1H зарегистрированы на спектрометре Varian Unity-300 (300 МГц) в CDCl_3 при 20 °С, отнесение сигналов проведено относительно сигнала остаточных протонов растворителя (7.26 м. д.) Электронные спектры поглощения и кинетические кривые термических реакций рециклизации исследуемых соединений записаны на спектрофотометре Agilent 8453 с приставкой для термостатирования образцов. Фотолиз растворов ($c = 2 \cdot 10^{-5}$ М) осуществлён системой Newport на основе ртутной лампы мощностью 200 Вт с набором интерференционных светофильтров. Для приготовления растворов использован ацетонитрил (Aldrich) спектральной степени чистоты.

Соли 3*H*-индолия **1–5** и альдегид **6** получены по описанным ранее методикам [27–30].

3,3-Диметилспиро[индолин-2,3'-пирано[3,2-*f*]хинолины] 7–11 (общая методика). К кипящей смеси 2 ммоль иодида 3*H*-индолия **1–5**, 0.35 г (2 ммоль) формилхинолинола **6** и 28 мл 2-PrOH прибавляют раствор 0.28 мл (2 ммоль) Et_3N в 2 мл 2-PrOH в течение 30 мин. Смесь кипятят 4 ч, охлаждают, и растворитель упаривают в вакууме. Остаток очищают колоночной хроматографией (Al_2O_3 , элюент бензол) и перекристаллизовывают.

3,3-Диметил-1-пропилспиро[индолин-2,3'-пирано[3,2-*f*]хинолин] (7). Выход 82%, т. пл. 163–164 °С (гептан). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 0.86 (3H, т, $J = 7.4$, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$); 1.19 (3H, с, CH_3); 1.30 (3H, с, CH_3); 1.51–1.72 (2H, м, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$); 3.04–3.23 (2H, м, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$); 5.82 (1H, д, $J = 10.5$, H-2'); 6.54 (1H, д, $J = 7.8$, H-7); 6.83 (1H, д, т, $J = 7.4$, $J = 1.0$, H-5); 7.08 (1H, д, д, $J = 7.3$, $J = 1.3$, H-4); 7.15 (1H, д, $J = 9.2$, H-5'); 7.16 (1H, д, т, $J = 7.6$, $J = 1.4$, H-6); 7.39 (1H, д, д, $J = 8.6$, $J = 4.2$, H-9'); 7.46 (1H, д, $J = 10.5$, H-1'); 7.85 (1H, д, $J = 9.2$, H-6'); 8.32 (1H, д, $J = 8.6$, H-8'); 8.74 (1H, д, д, $J = 4.2$, $J = 1.6$, H-10'). Найдено, %: С 81.01; Н 6.68; N 7.93. $\text{C}_{24}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}$. Вычислено, %: С 80.87; Н 6.79; N 7.86.

1-Аллил-3,3-диметилспиро[индолин-2,3'-пирано[3,2-*f*]хинолин] (8). Выход 68%, т. пл. 156–157 °С (гептан). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 1.22 (3H, с, CH_3); 1.32 (3H, с, CH_3); 3.67 (1H, т. д. д, $J = 17.2$, $J = 5.2$, $J = 1.6$) и 3.94 (1H, т. д. д, $J = 17.2$, $J = 4.3$, $J = 2.1$, $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$); 5.05 (1H, к. д, $J = 10.2$, $J = 1.7$) и 5.16 (1H, к. д, $J = 17.2$, $J = 1.8$, $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$); 5.83 (1H, д, $J = 10.5$, H-2'); 5.85 (1H, м, $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$); 6.54 (1H, д, $J = 7.7$, H-7); 6.85 (1H, д, т, $J = 7.4$, $J = 1.0$, H-5); 7.09 (1H, д, д, $J = 7.3$, $J = 1.3$, H-4); 7.14 (1H, д, т, $J = 7.6$, $J = 1.3$, H-6); 7.16 (1H, д, $J = 9.2$, H-5'); 7.38 (1H, д, д, $J = 8.6$, $J = 4.2$, H-9'); 7.47 (1H, д, $J = 10.5$, H-1'); 7.85 (1H, д, $J = 9.2$, H-6'); 8.31 (1H, д, $J = 8.6$, H-8'); 8.74 (1H, д, д, $J = 4.2$, $J = 1.6$, H-10'). Найдено, %: С 81.21; Н 6.42; N 7.96. $\text{C}_{24}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}$. Вычислено, %: С 81.33; Н 6.26; N 7.90.

5-Бром-3,3-диметил-1-пропилспиро[индолин-2,3'-пирано[3,2-*f*]хинолин] (9). Выход 72%, т. пл. 137–138 °С (гептан). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 0.85 (3H, т, $J = 7.3$, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$); 1.18 (3H, с, CH_3); 1.27 (3H, с, CH_3); 1.49–1.69 (2H, м, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$); 2.99–3.21 (2H, м, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$); 5.79 (1H, д, $J = 10.5$, H-2'); 6.40 (1H, $J = 8.2$, H-7); 7.14 (1H, д, $J = 2.2$, H-4); 7.15 (1H, д, $J = 9.2$, H-5'); 7.24 (1H, д, д, $J = 8.2$, $J = 2.2$, H-6); 7.39 (1H, д, д, $J = 8.6$, $J = 4.2$, H-9'); 7.47 (1H, д, $J = 10.5$, H-1'); 7.86 (1H, д, $J = 9.2$, H-6'); 8.32 (1H, д, $J = 8.6$, H-8'); 8.75 (1H, д, д, $J = 4.2$, $J = 1.6$, H-10'). Найдено, %: С 66.36; Н 5.25; N 6.37. $\text{C}_{24}\text{H}_{23}\text{BrN}_2\text{O}$. Вычислено, %: С 66.21; Н 5.32; N 6.43.

1,3,3,5-Тетраметилспиро[индолин-2,3'-пирано[3,2-*f*]хинолин] (10). Выход 70%, т. пл. 142–143 °С (гептан). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 1.19 (3H, с, 3- CH_3); 1.32

(3H, с, 3-CH₃); 2.32 (3H, с, 5-CH₃); 2.69 (3H, с, 1-CH₃); 5.82 (1H, д, $J = 10.5$, H-2'); 6.44 (1H, д, $J = 7.8$, H-7); 6.91 (1H, м, H-4); 6.98 (1H, м, H-6); 7.19 (1H, д, $J = 9.2$, H-5'); 7.38 (1H, д, д, $J = 8.6$, $J = 4.2$, H-9'); 7.49 (1H, д, $J = 10.5$, H-1'); 7.85 (1H, д, $J = 9.2$, H-6'); 8.33 (1H, д, $J = 8.6$, H-8'); 8.74 (1H, д, д, $J = 4.2$, $J = 1.6$, H-10'). Найдено, %: С 80.47; Н 6.61; N 8.25. C₂₃H₂₂N₂O. Вычислено, %: С 80.67; Н 6.48; N 8.18.

1,3,3-Триметил-5-метоксиспиро[индолин-2,3'-пирано[3,2-*f*]хинолин] (11).

Выход 73%, т. пл. 186–187 °С (гептан–толуол, 2:1). Спектр ЯМР ¹H, δ, м. д. (J , Гц): 1.22 (3H, с, 3-CH₃); 1.32 (3H, с, 3-CH₃); 2.70 (3H, с, 1-CH₃); 3.81 (3H, с, OCH₃); 5.84 (1H, д, $J = 10.5$, H-2'); 6.46 (1H, д, $J = 7.8$, H-7); 6.71–6.75 (2H, м, H-4,6); 7.21 (1H, д, $J = 9.2$, H-5'); 7.40 (1H, д, д, $J = 8.6$, $J = 4.3$, H-9'); 7.51 (1H, д, $J = 10.5$, H-1'); 7.87 (1H, д, $J = 9.2$, H-6'); 8.35 (1H, д, $J = 8.6$, H-8'); 8.76 (1H, д, д, $J = 4.3$, $J = 1.5$, H-10'). Найдено, %: С 77.16; Н 6.08; N 7.67. C₂₃H₂₂N₂O₂. Вычислено, %: С 77.07; Н 6.19; N 7.82.

Иодиды 3,3,7'-триметилспиро[индолин-2,3'-пирано[3,2-*f*]хинолиния] 12–16 (общая методика). Смесь 1 ммоль спиропирана 7–11, 0.426 г (~0.2 мл, 3 ммоль) MeI и 5.0 мл ацетона выдерживают 5 сут при комнатной температуре. Выпавший осадок отфильтровывают и промывают ацетоном.

Иодид 3,3,7'-триметил-1-пропилспиро[индолин-2,3'-пирано[3,2-*f*]хинолиния] (12). Выход 85%, т. пл. 224–226 °С. Спектр ЯМР ¹H, δ, м. д. (J , Гц): 0.87 (3H, т, $J = 7.4$, CH₂CH₂CH₃); 1.21 (3H, с, 3-CH₃); 1.28 (3H, с, 3-CH₃); 1.51–1.72 (2H, м, CH₂CH₂CH₃); 3.11 (2H, т, $J = 7.4$, CH₂CH₂CH₃); 4.80 (3H, с, 7'-CH₃); 6.09 (1H, д, $J = 10.6$, H-2'); 6.57 (1H, д, $J = 7.7$, H-7); 6.87 (1H, д, т, $J = 7.4$, $J = 0.9$, H-5); 7.08 (1H, д, д, $J = 7.3$, $J = 1.3$, H-4); 7.18 (1H, д, т, $J = 7.6$, $J = 1.3$, H-6); 7.57 (1H, д, $J = 9.6$, H-5'); 7.64 (1H, д, $J = 10.6$, H-1'); 8.05 (1H, д, $J = 9.6$, H-6'); 8.13 (1H, д, д, $J = 8.8$, $J = 5.7$, H-9'); 9.29 (1H, д, $J = 8.8$, H-8'); 10.07 (1H, д, $J = 5.7$, H-10'). Найдено, %: С 60.36; Н 5.27; N 5.56. C₂₅H₂₇IN₂O. Вычислено, %: С 60.25; Н 5.46; N 5.62.

Иодид 1-аллил-3,3,7'-триметилспиро[индолин-2,3'-пирано[3,2-*f*]хинолиния] (13). Выход 90%, т. пл. 203–205 °С. Спектр ЯМР ¹H, δ, м. д. (J , Гц): 1.23 (3H, с, 3-CH₃); 1.30 (3H, с, 3-CH₃); 3.68 (1H, т, д, д, $J = 17.2$, $J = 5.4$, $J = 1.5$) и 3.90 (1H, т, д, д, $J = 17.2$, $J = 4.2$, $J = 2.0$, CH₂CH=CH₂); 4.81 (3H, с, 7'-CH₃); 5.04 (1H, к, д, $J = 10.2$, $J = 1.7$) и 5.11 (1H, к, д, $J = 17.2$, $J = 1.8$, CH₂CH=CH₂); 5.83 (1H, м, CH₂CH=CH₂); 6.08 (1H, д, $J = 10.6$, H-2'); 6.57 (1H, д, $J = 7.8$, H-7); 6.89 (1H, д, т, $J = 7.5$, $J = 0.9$, H-5); 7.09 (1H, д, д, $J = 7.3$, $J = 1.3$, H-4); 7.16 (1H, д, т, $J = 7.6$, $J = 1.3$, H-6); 7.56 (1H, д, $J = 9.6$, H-5'); 7.66 (1H, д, $J = 10.6$, H-1'); 8.07 (1H, д, $J = 9.6$, H-6'); 8.13 (1H, д, д, $J = 8.8$, $J = 5.7$, H-9'); 9.30 (1H, д, $J = 8.8$, H-8'); 10.07 (1H, д, $J = 5.7$, H-10'). Найдено, %: С 60.37; Н 4.98; N 5.58. C₂₅H₂₅IN₂O. Вычислено, %: С 60.49; Н 5.08; N 5.64.

Иодид 5-бром-3,3,7'-триметил-1-пропилспиро[индолин-2,3'-пирано[3,2-*f*]хинолиния] (14). Выход 74%, т. пл. 205–207 °С. Спектр ЯМР ¹H, δ, м. д. (J , Гц): 0.86 (3H, т, $J = 7.4$, CH₂CH₂CH₃); 1.20 (3H, с, 3-CH₃); 1.25 (3H, с, 3-CH₃); 1.47–1.68 (2H, м, CH₂CH₂CH₃); 3.05–3.11 (2H, м, CH₂CH₂CH₃); 4.80 (3H, с, 7'-CH₃); 6.06 (1H, д, $J = 10.6$, H-2'); 6.43 (1H, д, $J = 8.2$, H-7); 7.15 (1H, д, $J = 2.0$, H-4); 7.26 (1H, д, д, $J = 8.2$, $J = 2.0$, H-6); 7.56 (1H, д, $J = 9.6$, H-5'); 7.67 (1H, д, $J = 10.6$, H-1'); 8.07 (1H, д, $J = 9.6$, H-6'); 8.14 (1H, д, д, $J = 8.8$, $J = 5.7$, H-9'); 9.31 (1H, д, $J = 8.8$, H-8'); 10.08 (1H, д, $J = 5.7$, H-10'). Найдено, %: С 51.83; Н 4.70; N 4.94. C₂₅H₂₆BrIN₂O. Вычислено, %: С 52.01; Н 4.54; N 4.85.

Иодид 1,3,3,5,7'-пентаметилспиро[индолин-2,3'-пирано[3,2-*f*]хинолиния] (15). Выход 77%, т. пл. 230–232 °С. Спектр ЯМР ¹H, δ, м. д. (J , Гц): 1.21 (3H, с, 3-CH₃); 1.29 (3H, с, 3-CH₃); 2.32 (3H, с, 5-CH₃); 2.69 (3H, с, 1-CH₃); 4.80 (3H, с, 7'-CH₃); 6.08 (1H, д, $J = 10.6$, H-2'); 6.46 (1H, д, $J = 7.8$, H-7); 6.91 (1H, д, $J = 1.7$, H-4); 7.00 (1H, д, д, $J = 7.8$, $J = 1.7$, H-6); 7.60 (1H, д, $J = 9.6$, H-5'); 7.66 (1H, д, $J = 10.6$, H-1'); 8.05 (1H, д, $J = 9.6$, H-6'); 8.12 (1H, д, д, $J = 8.8$, $J = 5.7$, H-9'); 9.28 (1H, д, $J = 8.8$, H-8'); 10.12 (1H, д, $J = 5.7$, H-10'). Найдено, %: С 59.37; Н 5.43; N 5.90. C₂₄H₂₅IN₂O. Вычислено, %: С 59.51; Н 5.20; N 5.78.

Иодид 1,3,3,7'-тетраметил-5-метоксиспиро[индолин-2,3'-пирано[3,2-*f*]хинолиния] (16). Выход 89%, т. пл. 219–221 °С. Спектр ЯМР ¹H, δ, м. д. (J , Гц): 1.24 (3H,

c, 3-CH₃); 1.31 (3H, c, 3-CH₃); 2.69 (3H, c, 1-CH₃); 3.81 (3H, c, OCH₃); 4.83 (3H, c, 7'-CH₃); 6.11 (1H, д, $J = 10.6$, H-2'); 6.48 (1H, д, $J = 9.1$, H-7); 6.73–6.77 (2H, м, H-4,6); 7.63 (1H, д, $J = 9.6$, H-5'); 7.68 (1H, д, $J = 10.6$, H-1'); 8.09 (1H, д, $J = 9.6$, H-6'); 8.14 (1H, д, д, $J = 8.8$, $J = 5.7$, H-9'); 9.29 (1H, д, $J = 8.8$, H-8'); 10.12 (1H, д, $J = 5.7$, H-10').
Найдено, %: C 57.78; H 5.10; N 5.75. C₂₄H₂₅N₂O₂. Вычислено, %: C 57.61; H 5.04; N 5.60.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ (ФЦП "Научные и научно-педагогические кадры инновационной России" на 2009–2013 годы, ГК № П2260), Совета по грантам Президента РФ (грант НШ-3233.2010.3) и Российского фонда фундаментальных исследований (грант 09-03-12109).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Н. А. Волошин, А. В. Чернышев, А. В. Метелица, В. И. Минкин, *ХГС*, 1055 (2011). [*Chem. Heterocycl. Compd.*, **47**, 865 (2011).]
2. R. C. Bertelson, *Organic Photochromic and Thermochromic Compounds*, J. C. Crano, R. J. Guglielmetti (Eds.), Plenum Press, New York, 1999, vol. 1, p. 11.
3. V. I. Minkin, *Chem. Rev.*, **104**, 2751 (2004).
4. В. И. Минкин, *Изв. АН., Сер. хим.*, 673 (2008).
5. G. Berkovic, V. Krongauz, V. Weiss, *Chem. Rev.*, **100**, 1741 (2000).
6. S. Benard, P. Yu, *Adv. Mater.*, **12**, 48 (2000).
7. S. M. Aldoshin, L. A. Nikonova, V. A. Smirnov, G. V. Shilov, N. K. Nagaeva, *J. Mol. Struct.*, **750**, 158 (2005).
8. С. М. Алдошин, Л. А. Никонова, В. А. Смирнов, Г. В. Шилов, Н. К. Нагаева, *Изв. АН., Сер. хим.*, 2050 (2005).
9. I. Kashima, M. Okubo, Y. Ono, M. Itoi, N. Kida, M. Hikita, M. Enomoto, N. Kojima, *Synth. Met.*, **153**, 473 (2005).
10. С. М. Алдошин, *Изв. АН., Сер. хим.*, 704 (2008).
11. Н. А. Санина, С. М. Алдошин, Г. В. Шилов, Е. В. Курганова, Е. А. Юрьева, Н. А. Волошин, В. И. Минкин, В. А. Надточенко, Р. Б. Моргунов, *Изв. АН., Сер. хим.*, 1424 (2008).
12. R. B. Morgunov, F. B. Mushenok, S. M. Aldoshin, E. A. Yur'eva, G. V. Shilov, Y. Tanimoto, *J. Solid State Chem.*, **182**, 1424 (2009).
13. R. B. Morgunov, F. B. Mushenok, S. M. Aldoshin, N. A. Sanina, E. A. Yur'eva, G. V. Shilov, V. V. Tkachev, *New J. Chem.*, **33**, 1374 (2009).
14. Р. Б. Моргунов, Ф. Б. Мушенок, С. М. Алдошин, Е. А. Юрьева, Г. В. Шилов, *Физика тв. тела*, **51**, 1568 (2009).
15. S. Benard, P. Yu, *Chem. Commun.*, 65 (2000).
16. S. M. Aldoshin, N. A. Sanina, V. I. Minkin, N. A. Voloshin, V. N. Ikorskii, V. I. Ovcharenko, V. A. Smirnov, N. K. Nagaeva, *J. Mol. Struct.*, **826**, 69 (2007).
17. С. М. Алдошин, Н. А. Санина, В. А. Надточенко, Е. А. Юрьева, В. И. Минкин, Н. А. Волошин, В. Н. Икорский, В. И. Овчаренко, *Изв. АН., Сер. хим.*, 1055 (2007).
18. S. M. Aldoshin, L. A. Nikonova, V. A. Smirnov, G. V. Shilov, N. K. Nagaeva, *J. Mol. Struct.*, **750**, 158 (2005).
19. S. M. Aldoshin, L. A. Nikonova, G. V. Shilov, E. A. Bikanina, N. K. Artemova, V. A. Smirnov, *J. Mol. Struct.*, **794**, 103 (2006).
20. В. В. Ткачев, С. М. Алдошин, Н. А. Санина, Б. С. Лукьянов, В. И. Минкин, А. Н. Утеньшев, К. Н. Халанский, Ю. С. Алексеенко, *ХГС*, 690 (2007). [*Chem. Heterocycl. Compd.*, **43**, 576 (2007).]
21. С. М. Алдошин, Е. А. Юрьева, Г. В. Шилов, Л. А. Никонова, В. А. Надточенко, Е. В. Курганова, Р. Б. Моргунов, *Изв. АН., Сер. хим.*, 2541 (2008).

22. Н. А. Волошин, С. О. Безуглый, Е. В. Соловьева, А. В. Метелица, В. И. Минкин, *ХГС*, 1513 (2008). [*Chem. Heterocycl. Compd.*, **44**, 1229 (2008).]
23. Е. В. Соловьева, Н. А. Волошин, С. О. Безуглый, А. В. Метелица, *ХГС*, 630 (2010) [*Chem. Heterocycl. Compd.*, **46**, 500 (2010).]
24. J. Hobley, V. Malatesta, R. Millini, L. Montanari, W. O. N. Parker, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **1**, 3259 (1999).
25. J. Hobley, V. Malatesta, W. Giroladini, W. Stringo, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2**, 53 (2000).
26. J. Hobley, V. Malatesta, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2**, 57 (2000).
27. D. Shragina, F. Buchgoltz, S. Yitzchaik, V. Krongauz, *Liq. Cryst.*, **7**, 643 (1990).
28. E. Pottier, M. Sergent, R. Phan Tan Luu, R. Guglielmetti, *Bull. Soc. Chim. Belg.*, **101**, 719 (1992).
29. Н. А. Волошин, А. В. Метелица, Ж. К. Мишо, Е. Н. Волошина, С. О. Безуглый, А. В. Вдовенко, Н. Е. Шелепин, В. И. Минкин, *Изв. АН., Сер. хим.*, 1110 (2003).
30. В. Bobranski, *J. Prakt. Chem.*, **134**, 141 (1932).

^a Южный научный центр РАН,
пр. Чехова, 41, Ростов-на-Дону 344006, Россия
e-mail: ssc-ras@ssc-ras.ru

Поступило 21.02.2011

^b НИИ физической и органической химии
Южного федерального университета,
пр. Стачки 194/2, Ростов-на-Дону 344090, Россия
e-mail: photo@ipoc.rsu.ru

^в Южный федеральный университет,
ул. Зорге, 7, Ростов-на-Дону 344090, Россия
e-mail: chimfak@sfedu.ru