

СИНТЕЗ НОВОГО ФОТОХРОМНОГО 2,2-ДИФЕНИЛПИРАНО[3,2-*h*]ХИНОЛИНА

Ключевые слова: 8-гидроксихинолин, 2*H*-хромены, фотомагнетики, фотохромизм.

Создание новых материалов на основе бистабильных структур, содержащих в своем составе светочувствительные фрагменты, которые тесно связаны с комплексообразующими центрами молекулы, является одним из приоритетных направлений на стыке органической, координационной химии и фотохимии.

Примерами таких соединений могут служить диарильные производные 2*H*-пирано[3,2-*h*]хинолина, структура которых содержит координационный узел, образованный атомом азота хинолинового ядра и кислородным атомом аннелированного пиранового гетерокольца, являющегося фрагментом потенциально фотохромной 2*H*-хроменовой части молекулы.

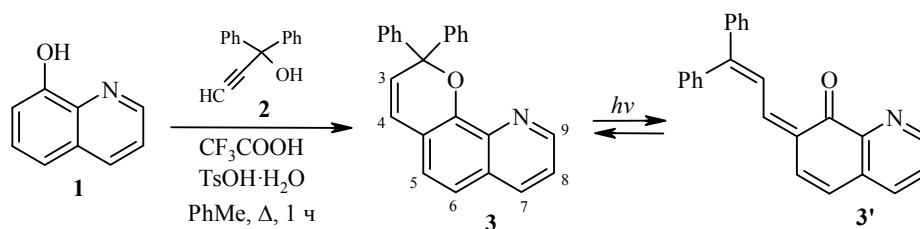
В соответствии с литературными данными [1–5] на текущий момент известны фотохромные производные пирано[3,2-*h*]хинолина, однако они являются спироциклическими соединениями и в качестве гетареновой составляющей содержат индол, пиррольный атом азота которого иным образом влияет на распределение электронной плотности молекулы, существенно меняя её свойства. Немаловажным является и фактор основности этого гетероатома, что может иметь значение для изучения комплексообразования и его влияния на фотохромные процессы.

Проведённые расчёты [6] для модельного 2*H*-пирано[3,2-*h*]хинолина, содержащего атомы водорода в положении 2 показали, что изменение магнитных свойств его металхелатов под воздействием фотоиндуцируемых *цис-транс*-перегруппировок делает актуальным комплексное использование свойств подобных соединений и открывает широкие возможности для создания управляемых фотомагнетиков.

Известным способом синтеза 2*H*-хроменов сходной структуры, содержащих аннелированные пяти- и шестичленные гетероциклы, является использование гидроксигруппы соответствующих гетероаннелированных фенолов в реакции с диарилпропаргиловыми спиртами [7–9]. Нами была предпринята попытка синтеза 2,2-дифенилпирано[3,2-*h*]хинолина (**3**) взаимодействием 8-гидроксихинолина (**1**) с 1,1-дифенил-2-пропин-1-олом (**2**) в описанных выше условиях, однако в качестве продуктов реакции наблюдалось образование комплексов 8-гидроксихинолина либо с аддуктами пропаргилового спирта **2**, образующимися под воздействием среды, либо непосредственно с самим катализатором.

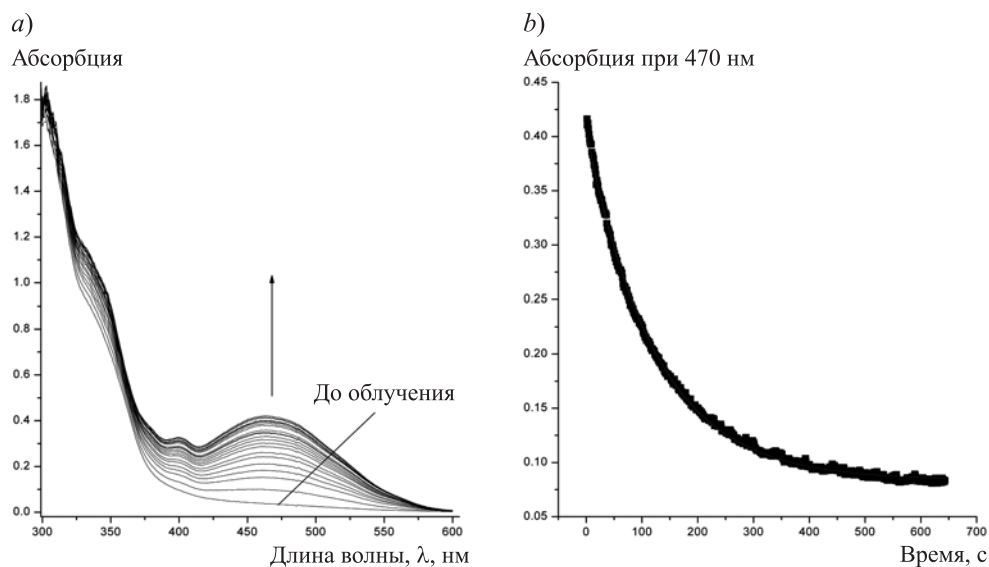
Таким образом, высокая основность 8-гидроксихинолина (**1**), наряду с комплексообразующими свойствами, не позволила напрямую выйти к целевому продукту. В связи с этим привлекательной выглядела идея блокирования азота в соединении **1** как комплексообразующего атома.

В рамках данной стратегии синтез 2,2-дифенилпирано[3,2-*h*]хинолина (**3**) проводили взаимодействием 8-гидроксихинолина (**1**) с 1,1-дифенил-2-пропин-1-олом (**2**) в присутствии эквивалентного количества трифторуксусной кислоты и моногидрата *n*-толуолсульфокислоты в качестве катализатора.



Несмотря на низкую активность образующегося в условиях реакции трифторацетата 8-гидроксихинолина по отношению к электрофильным реагентам, нам впервые удалось в условиях кинетического контроля реакции зафиксировать и выделить 2,2-дифенилпирано[3,2-*h*]хинолин (**3**).

Данные фотохимических исследований соединения **3** показали наличие двух максимумов (λ_1 405, λ_2 464 нм) в видимой части спектра, характеризующих открытую форму соединения (структура **3'**), время существования которой ($\tau_{1/2}$) составляет 123 с при 20 °С.



Спектр поглощения соединения **3** в толуоле до облучения и в процессе облучения светом с λ 365 нм, временной интервал между спектрами 5 с (a). Зависимость оптической плотности в максимуме поглощения фотоиндуцированной формы (λ_2 470 нм) от времени термической релаксации (b)

Таким образом, полученный нами фотохромный 2,2-дифенилпирано[3,2-*h*]-хинолин, обладая координационным узлом, является потенциальным объектом для создания на его основе фотоманетиков нового типа.

ИК спектр соединения **3** записан на приборе Varian Excalibur 3100 FT-IR. Электронный спектр поглощения зарегистрирован на спектрофотометре Agilent 8453 с приставкой для термостатирования образцов. Фотолиз растворов осуществлён системой Newport на основе ртутной лампы мощностью 200 Вт с набором интерференционных светофильтров. Для приготовления растворов использовали толуол фирмы Aldrich спектральной степени чистоты. Спектр ЯМР ^1H зарегистрирован на приборе Avance DPX-250 фирмы Bruker в CDCl_3 , внутренний стандарт – сигнал остаточного протона растворителя (7.26 м. д.). Масс-спектр записан на хромато-масс-спектрометре Shimadzu GCMS-QP2010SE. Хроматографическое разделение

продуктов проводили на силикагеле Silica gel 60 (0.035–0.070 мм) (Alfa Aesar), для ТСХ использовали пластины Silica on TLC Alufoils 60800-20EA (Fluka).

2,2-Дифенилпирано[3,2-*h*]хинолин (3). К раствору 0.435 г (3.0 ммоль) 8-гидрокси-хинолина (**1**) в 50 мл PhMe при перемешивании добавляют 0.35 мл (3.0 ммоль) трифторуксусной кислоты. К образующейся суспензии 3-фторацетата 8-гидроксихинолина добавляют 0.050 г (0.3 ммоль) TsOH·H₂O, нагревают до кипения и в течение 0.5 ч добавляют порциями 0.624 г (3.0 ммоль) 1,1-дифенил-2-пропин-1-ола (**2**). Образующийся раствор кипятят в течение 0.5 ч, охлаждают, отфильтровывают непро-реагировавший трифторацетат 8-гидроксихинолина. Тoluольный раствор промывают раствором аммиака, упаривают и хроматографируют на силикагеле, элюент CHCl₃. Собирают фракции, содержащие фотохромный продукт. Чистоту продукта определяют методом ТСХ. Выход 0.053 г (5%). Бесцветное масло, твердеющее со временем. Т. пл. 65–70 °С. ИК спектр, ν, см⁻¹: 1099, 1230, 1362, 1446, 1491, 1596. УФ спектр, λ_{max}, нм: 298, 339; фотоиндуцированная (открытая) форма: 402, 464. Время существования открытой формы, τ_{1/2}, 123 с. Спектр ЯМР ¹H, δ, м. д. (*J*, Гц): 6.33 (1H, д, *J* = 9.8, H-3); 6.73 (1H, д, *J* = 9.8, H-4); 7.19–7.34 (9H, м, H Ar); 7.52–7.58 (4H, м, H Ph); 8.00 (1H, д, д, *J* = 1.7, *J* = 8.3, H-7); 8.94 (1H, д, д, *J* = 1.7, *J* = 8.3, H-9). Масс-спектр, *m/z* (*I*_{отн.}, %): 335 [M]⁺ (100). Найдено, %: С 85.90; Н 5.10; N 4.16. C₂₄H₁₇NO. Вычислено, %: С 85.95; Н 5.11; N 4.18.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант 13-03-00 631-а) и Совета по грантам Президента РФ (грант НШ-927.2012.3).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. J. P. Philips, A. Mueller, F. Przystal, *J. Am. Chem. Soc.*, **87**, 4020 (1965).
2. J. D. Winkler, C. M. Bowen, V. Michelet, *J. Am. Chem. Soc.*, **120**, 3237 (1998).
3. C. J. Roxburgh, P. G. Sammes, *Eur. J. Org. Chem.*, **4**, 1050 (2006).
4. A. V. Chernyshev, A. V. Metelitsa, E. B. Gaeva, N. A. Voloshin, G. S. Borodkin, V. I. Minkin, *J. Phys. Org. Chem.*, **20**, 908 (2007).
5. В. И. Минкин, А. Г. Стариков, Р. М. Миняев, А. А. Старикова, *Теорет. и эксперим. химия*, **46**, 352 (2010).
6. S. V. Paramonov, V. Lokshin, A. B. Smolentsev, E. M. Glebov, V. V. Korolev, S. S. Basok, K. A. Lysenko, S. Delbaere, O. A. Fedorova, *Tetrahedron*, **68**, 7873 (2012).
7. M. M. Oliveira, C. Moustrou, L. M. Carvalho, J. A. C. Silva, A. Samat, R. Guglielmetti, R. Dubest, J. Aubard, A. M. F. Oliveira-Campos, *Tetrahedron*, **58**, 1709 (2002).
8. P. J. Coelho, L. M. Carvalho, J. A. C. Silva, A. M. F. Oliveira-Campos, A. Samat, R. Guglielmetti, *Helv. Chim. Acta*, **84**, 117 (2001).
9. M.-J. R. P. Queiroz, R. Guglielmetti, *Phosphorus, Sulfur Silicon Relat. Elem.*, **153**, 397 (1999).

**Р. В. Тюрин¹, Б. С. Лукьянов^{2*}, А. В. Чернышев²,
И. В. Ожогин², М. Б. Лукьянова²**

¹ Южный научный центр РАН,
пр. Чехова, 41, Ростов-на-Дону 344006, Россия
e-mail: lab708@ipoc.sfedu.ru

Поступило 17.06.2013

² Научно-исследовательский институт
физической и органической химии
Южного федерального университета,
пр. Стачки, 194/2, Ростов-на-Дону 344090, Россия
e-mail: bluk@ipoc.sfedu.ru