

## КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 547.814.642.752:539.261

ИССЛЕДОВАНИЕ НОВОГО ПРОДУКТА РЕАКЦИИ КОНДЕНСАЦИИ ПЕРХЛОРАТА  
1,2,3,3-ТЕТРАМЕТИЛИНДОЛЕНИЛИЯ С 2,6-ДИФОРМИЛ-4-МЕТИЛ-ФЕНОЛОМВ.В. Ткачёв<sup>1</sup>, М.Б. Лукьянова<sup>2</sup>, Б.С. Лукьянов<sup>2</sup>, А.Д. Пугачёв<sup>2</sup>,  
С.М. Алдошин<sup>1</sup>, В.И. Минкин<sup>2</sup><sup>1</sup>Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка, Россия

E-mail: vatka@icp.ac.ru

<sup>2</sup>НИИ физической и органической химии Южного федерального университета, Ростов-на-Дону, Россия

Статья поступила 15 марта 2016 г.

Получен новый солевой спиропиран, в котором положительный заряд локализован на атоме азота индолинового фрагмента, а отрицательный — на группе  $\text{ClO}_4^-$ . Структура соединения установлена методом рентгеноструктурного анализа.

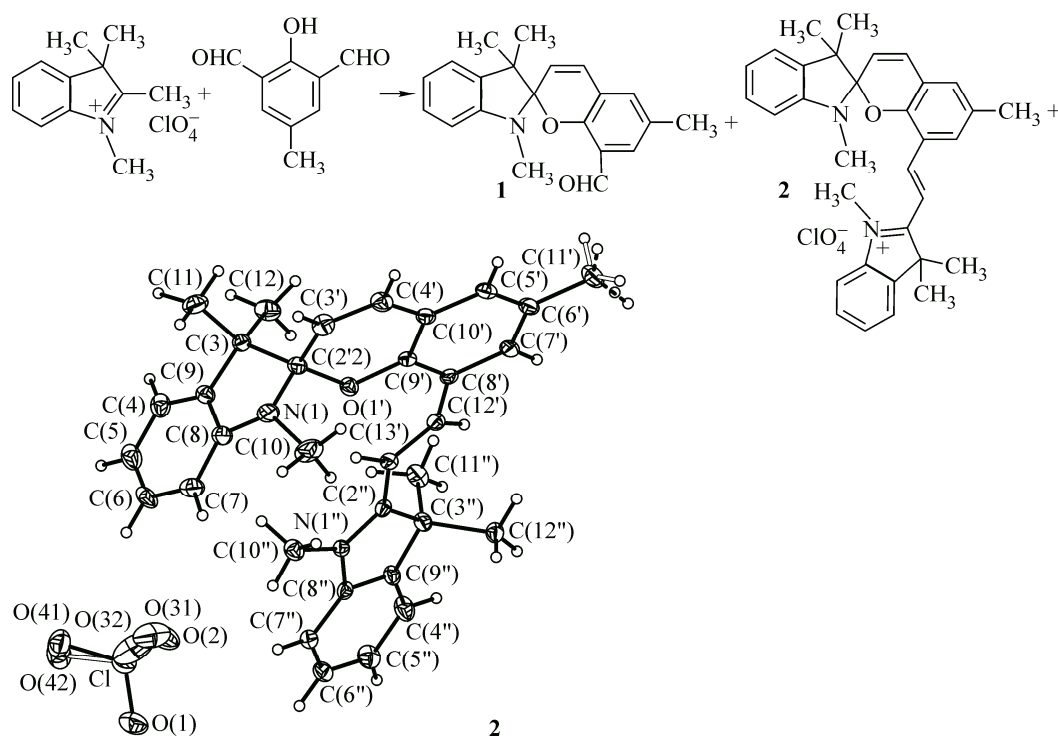
DOI: 10.15372/JSC20160629

**Ключевые слова:** спиропиран, индолиновый фрагмент, солевая структура, рентгеноструктурный анализ.

При получении спиропирана индолинового ряда **1**, содержащего формильную группу в положении 8' бензопирановой части молекулы и проявляющего фотохромные свойства в твердой фазе [ 1 ], в условиях избытка 1,2,3,3-тетраметил-индолиния выделен побочный продукт реакции и проведено рентгеноструктурное исследование его строения. На рисунке представлен новый солевой спиропиран **2**, в котором положительный заряд локализован на N(1''), а отрицательный — на группе  $\text{ClO}_4^-$ .

Солевой индолиновый фрагмент имеет плоское строение (сумма углов при N(1) = 360°) с реализацией двойной связи N(1'')—C(2'') = 1,321(2) Å и совпадает со строением аналога в 1,2,3,3-тетраметил-3Н-индолин иодиде [ 2 ], за исключением ориентации  $\text{CH}_3$ -группы при атоме азота, один из атомов водорода которой лежит в плоскости фрагмента, а в [ 2 ] аналогичная группа развернута в проекции Ньюмена вокруг связи N(1'')—C(10'') на угол, близкий к 60°. Винильный фрагмент является промежуточным между солевым и бензопирановым фрагментами, что способствует сопряжению  $\pi$ -орбиталей правой части исследованного спиропирана и, как следствие, уплощению этого фрагмента с образованием слабой внутримолекулярной водородной связи O(1')...N(13') = 2,205, O(1')...(C13') = 3,236 Å и углом O(1')—(13')—(C13') = 125,0°.

Атомы водорода метильной группы при атоме C(6') разупорядочены по двум позициям с разворотом на 60° относительно друг друга. Шестичленный цикл бензопиранового фрагмента имеет перегиб по линии атомов O(1')...C(3') на 15,6°. Индолиновый фрагмент также неплоский, перегиб по линии N(1)...C(3) 30,7°, сумма углов при атоме азота N(1) равна 346,7°. В монокристалле можно выделить расположенные перпендикулярно оси *b* фрагменты из двух спиропиранов и двух  $\text{ClO}_4^-$ -групп, в которых реализуются слабые контакты (2,55 Å) между парами атомов кислорода O(1), O(2) и парами атомов водорода метильной группы при атомах азота солевых индолинов. Отметим, что именно эти атомы кислорода уверенно локализируются в структуре,



в то время как другие два атома кислорода распределяются по парам позиций на расстоянии 0,52—0,54 Å каждый.

Способ получения экспериментальных данных, определения структуры и сопутствующие данные депонированы в CCDC в виде CIF-файла под номером 1468145, откуда могут быть свободно получены по запросу на интернет-сайте: [www.ccdc.cam.ac.uk/data\\_request/cif](http://www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif).

Исследования свойств фотохромных спиропиранов [ 3 ], в том числе содержащих реакционноспособные группы [ 4 ], а также соединения, содержащего солевой фрагмент (в котором при замене простого аниона на сложный магнитный трис(хромоксалатный (III) [ 5 ] наблюдается изменение магнитного спина при облучении УФ светом 365 нм), открывают перспективу получения новых фотохромных спиросоединений с различными наборами реакционноспособных заместителей, управляемое переключение ключевых свойств которых может стать основой функционирования молекулярных контроллеров оптических и магнитных свойств, элементов памяти компьютеров нового поколения, фотоуправляемых наноразмерных транзисторов, ионных каналов, капсул с лекарственными препаратами и т.д. [ 6 ].

Работа выполнена при поддержке внутреннего гранта ЮФУ, тема № 213.01-2014/005.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Lukyanov B.S., Metelitsa A.V., Alekseenko Y.S., Lukyanova M.B., Mukhanov E.L., Borisenko N.I., Bezugliy S.O. // *Mol. Cryst. Liquid Cryst.* – 2005. – **431**. – P. 351 – 356.
2. Holliman P.J., Horton P.N., Hursthouse M.B. *Crystal Structure Report Archive.* – University of Southampton, 2009. – P. 1249.
3. Лукьянов Б.С., Ниворожкин Л.Е., Минкин В.И. // *Химия гетероцикл. соед.* – 1993. – № 2. – С. 176 – 179.
4. Dürr H. *Photochromism: molecules and systems* / H. Dürr, H. Bouas-Laurent (eds.). – Gulf Professional Publishing, 2003.
5. Алдошин С.М., Санина Н.А., Юрьева Е.А., Шилов Г.В., Курганова Е.В., Моргунов Р.Б., Лукьянов Б.С., Минкин В.И. // *Изв. АН. Сер. хим.* – 2008. – № 12. – С. 2445 – 2454.
6. Минкин В.И. // *Успехи химии.* – 2013. – **82**, № 1. – С. 1 – 26.