

*Посвящается профессору А. Ф. Пожарскому
в связи с 70-летием*

**М. Б. Лукьянова, В. В. Ткачев^а, Б. С. Лукьянов, С. М. Алдошин^а,
А. Н. Утенышев^а, С. О. Безуглый^б, В. И. Минкин, В. А. Коган^в**

ФОТО- И ТЕРМОХРОМНЫЕ СПИРАНЫ

31*. СТРОЕНИЕ И ФОТОХРОМНЫЕ СВОЙСТВА ФУНКЦИОНАЛИЗИРОВАННЫХ СПИРОПИРАНОВ БЕНЗОКСАЗИНОНОВОГО РЯДА

Методом РСА определено строение спиропирана ряда 4-оксодигидро-2Н-1,3-бензоксазина с молекулярной формулой $C_{28}H_{25}N_3O_7$, в котором π -акцепторная формильная группа заменена на хелатофорный гидразоновый фрагмент, содержащий метоксигруппу. Определены структурные параметры этого спиропирана, в сравнении со структурой других спиропиранов этого ряда, изучены его фотохромные свойства в ацетонитриле в присутствии ионов цинка.

Ключевые слова: бензоксазины, спиропираны, РСА, фотохромные свойства.

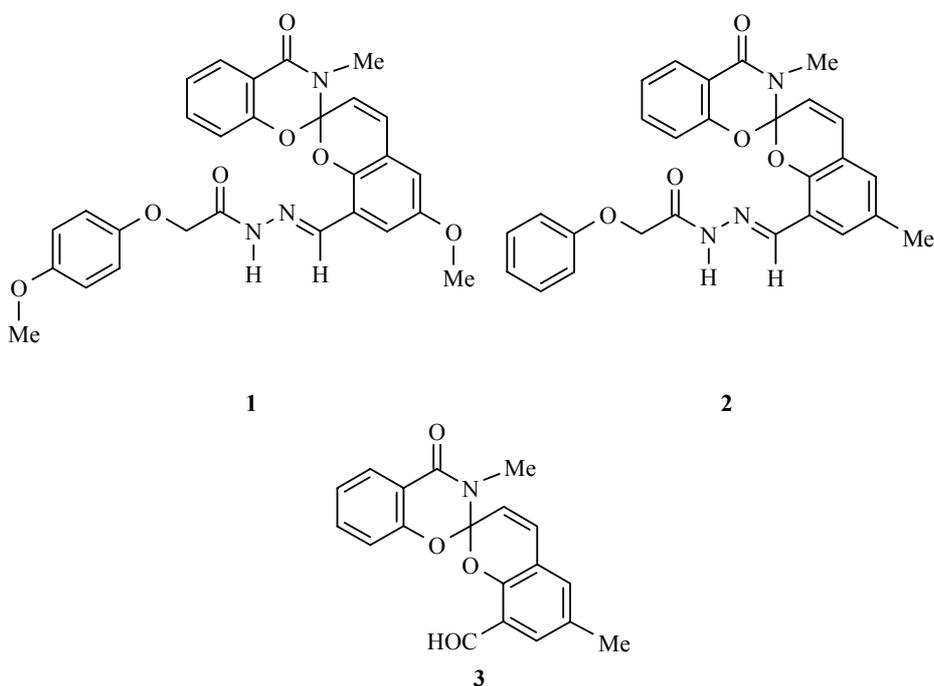
При изучении фотохромных систем наиболее интересные фундаментальные и практические результаты получены для индолиновых спиропиранов (ИСП). В частности, анализ орбитальных взаимодействий в спироцентре молекулы позволил выявить условия, благоприятствующие фотоинициированным конформационным изменениям в молекулах данного типа [2]. В силу высокой устойчивости открытой формы спиропиранов индолинового типа использование для их структурной модификации реакций функциональных заместителей ограничено [3], а зачастую они проходят с деструкцией спиропирановой системы [4]. В связи с этим представляет интерес исследование влияния отличных от нитрогруппы π -акцепторных заместителей, данные по которым к настоящему времени весьма ограничены, а также изучение свойств спиропиранов неиндолинового ряда [5].

Выбор спиропиранов бензоксазинонового ряда обуславливается тем, что значение энергии анионной локализации L_a^- для бензоксазинонового фрагмента со значением которой коррелирует относительная устойчивость циклических форм спиропиранов меньше [6], чем для индолиновых (5.44 и 6.18 эВ соответственно) [7]. В связи с этим можно ожидать, что при

* Сообщение 30 см. [1].

переходе от индолиновых спиропиранов к бензоксазиновым возрастает относительная устойчивость спиропирановых структур и уменьшится трудность получения циклических производных с отличными от нитрогруппы π -акцепторными заместителями.

Наличие хелатоформного гидразонного фрагмента в соединениях **1** и **2** предполагает возможность образования моно- или биядерных комплексов с переходными металлами. Предполагалось, что наличие двух метоксильных групп в соединении **1** не только увеличит их растворимость, что позволит провести детальное изучение свойств полученных комплексных соединений, но и расширит возможности комплексообразования за счет участия в этом процессе неподеленных электронных пар кислорода метоксильных групп, в том числе и соседних молекул.



Как показали наши предыдущие исследования, при облучении УФ светом в стационарном режиме спиропиран **3** проявляет фотохромные свойства в растворах при низких температурах и в твердой фазе – в тонких пленках, полученных посредством вакуумного термического напыления на стеклянные или кварцевые подложки [8]. Спиروпиран **2** является нефотоактивным соединением [1], соединение **1** в отличие от соединения **3**, также не проявляет фотохромных свойств в твердой фазе в условиях облучения УФ светом в стационарном режиме. При облучении в аналогичных условиях его раствора в ацетонитриле имеет место эффективная реакция деградации и не наблюдается окрашивание (рис. 1).

Добавление соли цинка приводит к образованию комплексных соединений, формируемых мероцианиновыми изомерами, что вызывает образование длинноволновой полосы поглощения с $\lambda_{\text{max}} \sim 580$ нм (рис. 2).

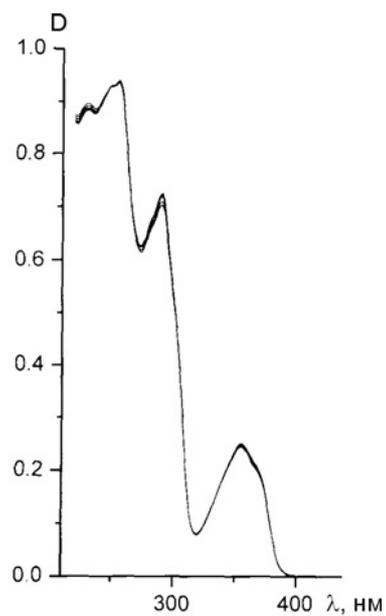


Рис. 1. Спектр поглощения спиропирана **1** в ацетонитриле при 25 °С в условиях стационарного облучения (λ 365 нм)

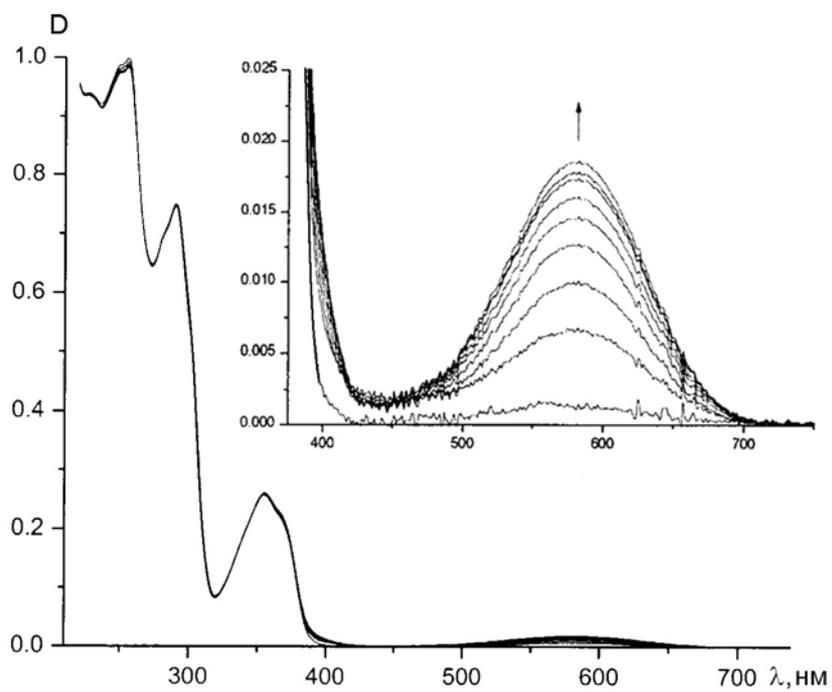


Рис. 2. Изменение спектра поглощения спиропирана **1** при добавлении соли цинка (ацетонитрил, 25 °С; $[1] = 3.29 \cdot 10^{-5}$ М; $[Zn^{2+}] = 1.12 \cdot 10^{-3}$ М; $dt = 10$ с)

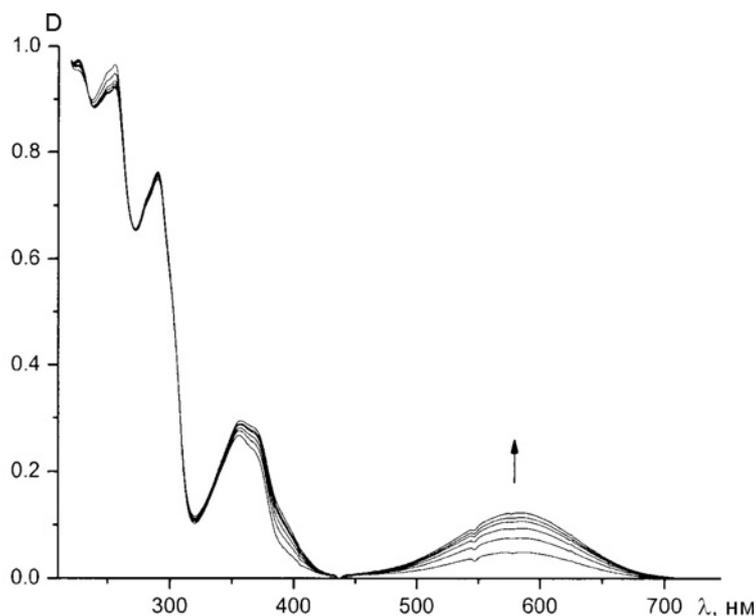


Рис. 3. Изменение спектра поглощения комплекса спироспирана **1** с цинком при последующим облучении раствора УФ светом (ацетонитрил, 25 °С; [1] = $3.29 \cdot 10^{-5}$ М; $[Zn^{2+}] = 1.12 \cdot 10^{-3}$ М; $dt = 10$ с)

Облучение раствора УФ светом приводит к образованию избыточного количества комплекса по сравнению с состоянием для термического равновесия (рис. 3). Молекулярная система на основе комплексного соединения является фотохромной с термической обратимостью, оптическая плотность длинноволновой полосы поглощения уменьшается также при облучении видимым светом в полосе длинноволнового поглощения (рис. 4).

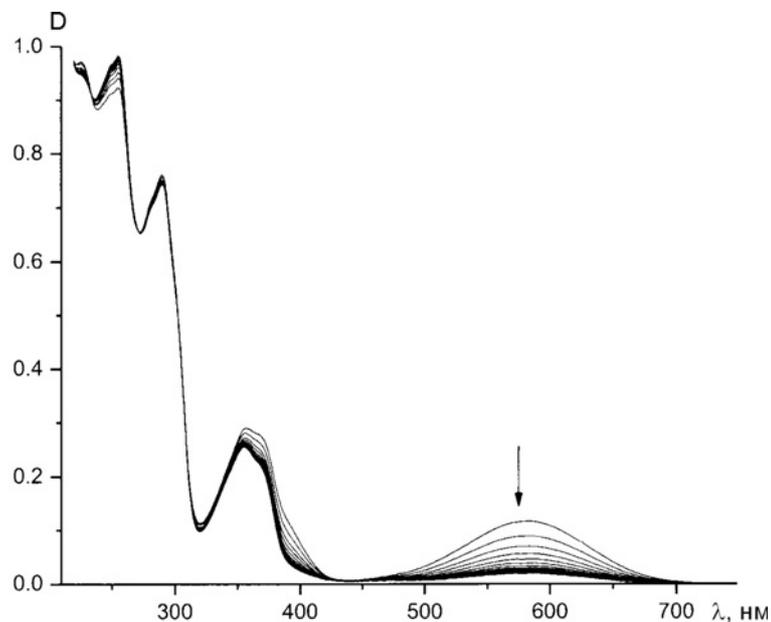


Рис. 4. Изменение спектра поглощения комплекса спироспирана **1** с цинком при облучении светом с λ_{max} 578 нм (ацетонитрил, 25 °С; $dt = 10$ с)

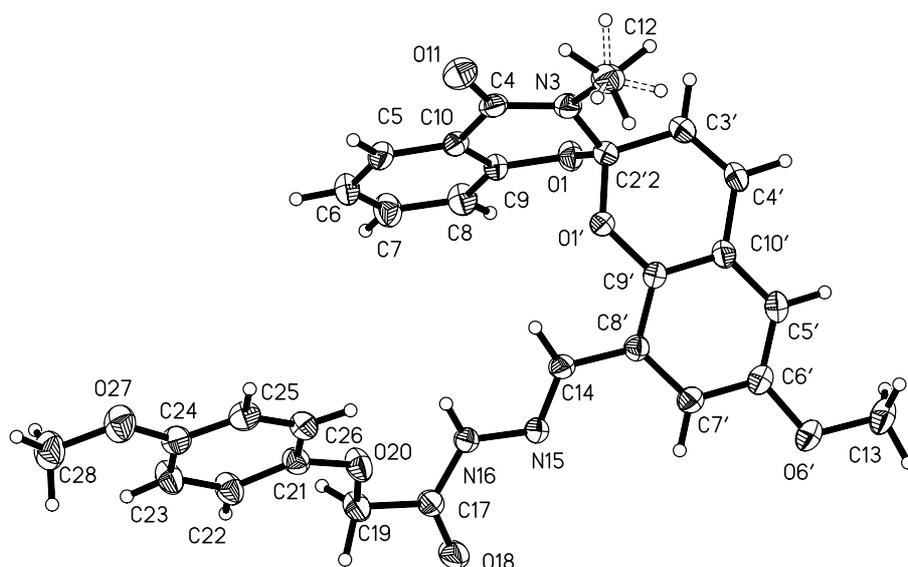


Рис. 5. Пространственная структура соединения **1** по данным РСА

Для выяснения влияния строения спиропирана **1** на фотохромные свойства было проведено рентгеноструктурное исследование его монокристалла. Общий вид молекулы соединения **1** приведен на рис. 5. Атомы водорода метильной группы при атоме N(3) расположены в двух равновероятных позициях, различающихся на 60° углом поворота относительно связи N(3)–C(12). В таблице представлены расстояния и углы в молекуле спиропирана **1**.

Длины связей (l) и углы (ω) в спиропиране **1** по данным РСА

Связь	l , Å	Угол	ω , град.
O(1)–C(9)	1.373(2)	C(9)–O(1)–C(2'2)	115.6(2)
O(1)–C(2'2)	1.418(2)	O(1)–C(2'2)–O(1')	108.9(1)
C(2'2)–O(1')	1.423(2)	O(1)–C(2'2)–N(3)	111.2(1)
C(2'2)–N(3)	1.439(2)	O(1')–C(2'2)–N(3)	105.1(1)
C(2'2)–C(3')	1.488(2)	O(1)–C(2'2)–C(3')	105.7(1)
N(3)–C(4)	1.355(2)	O(1')–C(2'2)–C(3')	112.8(1)
N(3)–C(12)	1.460(2)	N(3)–C(2'2)–C(3')	113.2(1)
C(4)–O(11)	1.225(3)	C(4)–N(3)–C(2'2)	120.7(1)
C(4)–C(10)	1.467(2)	C(4)–N(3)–C(12)	118.3(2)
C(5)–C(6)	1.368(3)	C(2'2)–N(3)–C(12)	117.6(1)
C(5)–C(10)	1.385(2)	O(11)–C(4)–N(3)	121.5(2)
C(6)–C(7)	1.373(3)	O(11)–C(4)–C(10)	122.6(2)
C(7)–C(8)	1.378(3)	N(3)–C(4)–C(10)	115.9(1)
C(8)–C(9)	1.378(2)	C(6)–C(5)–C(10)	120.3(2)
C(9)–C(10)	1.382(2)		

В молекуле **1**, также как и в молекулах **2** и **3**, бензопирановый (БП) и бензоксазиновый (БО) фрагменты расположены приблизительно ортогонально друг другу и индивидуально не планарны. БО-фрагмент имеет перегиб по линии O(1)–N(3) на угол 34.3° (38.1° в **2** и 39.9° в **3**), а БП-фрагмент по линиям O(1')–C(3') и O(1')–C(4') на углы 16.8° и 9.1° соответственно (20.2° и 11.4° в **2** и 29.0° и 11.3° в **3**).

Заместитель в положении 8' не лежит в плоскости БП-фрагмента вследствие разворота *o*-метоксифенольного фрагмента по связи C(17)–C(19) на угол 32.7°, тогда как разворот аналогичного заместителя в молекуле **2** по связи C(17)–C(19) составляет 15.8°. Выход атома N(3) из плоскости, проведенной через атомы C(4), C(2'2), C(12), составляет 0.15 Å (0.15 для соединения **2** и 0.18 Å для соединения **3**) и находится на нижней границе интервала аналогичных значений (0.34–0.12 Å) для ранее изученных ИСП с метильным заместителем при атоме азота. Сумма валентных углов при атоме N(3) составляет в соединениях **1–3**, соответственно, 356.6, 356.8 и 355.8°. Значения этих величин говорят о небольшой пирамидализации конфигурации атома азота и о меньшем *sp*³-характере его неподеленной электронной пары (НЭП) по сравнению с ИСП. Неподеленная электронная пара атома азота находится в *син*-ориентации к σ^* -орбитали связи C(2'2)–O(1').

В соединении **1** атом N(3) участвует в амидном сопряжении с карбонильной группой C(4)=O(11), что приводит к сокращению связи N(3)–C(4) до 1.355(2) Å (1.370(4) Å в соединениях **2** и **3**) и к уменьшению эффективности π – σ^* -взаимодействия НЭП атома азота и σ^* -орбитали связи C(2'2)–O(1) в молекуле **1** по сравнению с индолиновыми аналогами. В молекуле **1** имеется атом N(16), который также может участвовать в амидном сопряжении с карбонильной группой C(17)=O(18). Сумма углов при атоме N(16) в молекуле соединения **1** составляет 360°, также как и в соединении **2**, а длина связей N(16)–C(17)=1.339(2), C(17)=O(18) = 1.214(2) Å (в соединении **2** длины связей N(16)–C(17) = 1.348(3), C(17)=O(18) = 1.220(3) Å).

Судя по длинам связей O(1)–C(9) = 1.373(2) (1.385(4) в **2** и 1.370(3) в **3**) и O(1')–C(9') = 1.379(2) Å (1.391(4) в **2** и 1.375(3) Å в **3**), участие НЭП атомов O(1) и O(1') в сопряжении с бензольными кольцами одинаково и, следовательно, полярность этих связей одинакова. Длины связей O(1)–C(2'2) и O(1')–C(2'2) равны, соответственно, 1.418(2) и 1.423(2) Å (1.423(4) и 1.433(4) Å в **2**) и в пределах 3σ совпадают, но находятся вне интервала аналогичных длин связей C_{спиро}–O в ИСП (1.485–1.492 Å). Длина связи N(3)–C(2'2) составляет 1.439(2) Å (1.455(4) Å в соединении **2**) и находится в интервале аналогичных значений для СП (1.438–1.497 Å). Этим, объясняется отсутствие фотохромных свойств соединения **1** в твердой фазе, аналогично соединению **2** в отличие от соединения **3**, в котором имеется формильный заместитель в положении 8'.

В кристаллической структуре молекулы спиропирана **1** аналогично соединению **2** образуют димерные ассоциаты (рис. 6) за счет межмолекулярных водородных связей (ММВС) типа N–H...O=C с параметрами: O(11a)...N(16) = 2.945(2) (2.961(4) в **2**), O(11a)...H(16) = 2.11(3) Å (2.13(4) Å в **2**), O(11a)H(16)N(16) = 160.9° (146.4° в **2**).

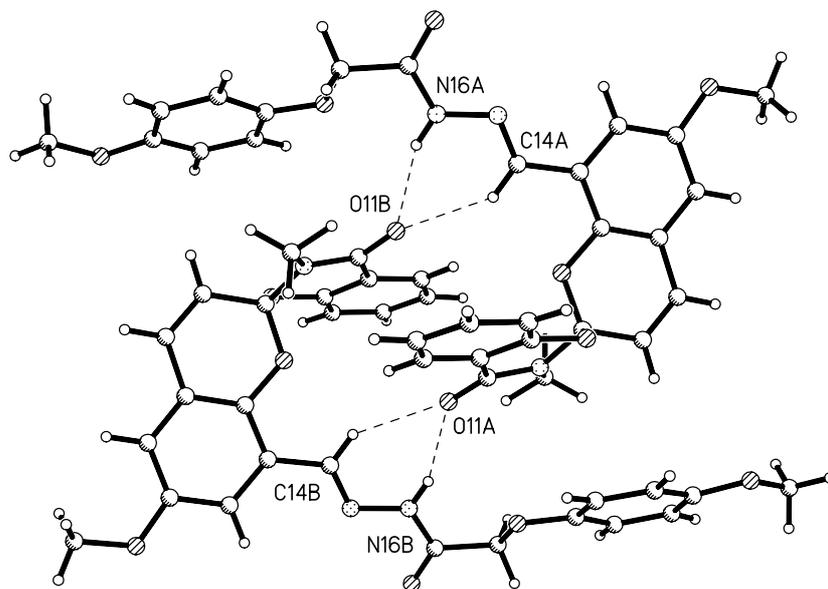


Рис. 6. Молекулы соединения **1**, связанные ММВС (разупорядочение атомов водорода не показано)

В исследованной структуре расстояние между атомами кислорода O(11) метоксигруппы бензоядра [2H]-хроменового фрагмента одной молекулы и атомами водорода при C(14) и N(16) другой равны 2.10 и 2.34 Å, соответственно, что подтверждает предположение о возможном участии атомов кислорода метоксильных групп в комплексообразовании.

Таким образом, введение метоксигрупп в молекулу **1** не приводит к значительному изменению молекулярного строения и оно аналогично строению спиропирана **2**.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Соединение 1 ($C_{28}H_{25}N_3O_7$), бесцветные прозрачные кристаллы, выращенные из метанола, моноклинные: $M = 515.51$; $a = 10.602(2)$, $b = 15.628(3)$, $c = 13.733(3)$ Å, $\beta = 91.96(2)^\circ$, $V = 2488.7(9)$ Å³, $Z = 4$, $\rho_{\text{выч}} = 1.376$ г/см³, $\mu(\text{MoK}\alpha) = 0.10$ мм⁻¹, пространственная группа $P2_1/c$. Параметры элементарной ячейки кристалла и трехмерный набор интенсивностей получены на автодифрактометре KUMA (MoK α -излучение, графитовый монохроматор). Интенсивности 3658 рефлексов измерены в квадранте обратного пространства ($2\theta \leq 50^\circ$) методом $\omega/2\theta$ -сканирования с монокристалла размерами $0.5 \times 0.5 \times 0.4$ мм.

После исключения систематически погашенных рефлексов и усреднения интенсивностей эквивалентных рефлексов рабочий массив измеренных $F^2(hkl)$ и $\sigma(F^2)$ составил 4288 независимых рефлексов, из которых 2823 с $F^2 > 4\sigma(F^2)$. Структура расшифрована прямым методом и уточнена полноматричным МНК относительно F^2 по программе SHELXL-97 [9] в анизотропном приближении для неводородных атомов. В кристаллической структуре все атомы Н были локализованы в синтезе Фурье разностной электронной плотности, далее координаты и

изотропные тепловые параметры всех атомов Н вычислялись в процедуре МНК по модели "всадника" [9]. В последнем цикле полноматричного уточнения абсолютные сдвиги всех 343 варьируемых параметров структуры были меньше 0.001σ . Конечные параметры уточнения: $R_1 = 0.035$, $wR_2 = 0.089$ по 2823 наблюдаемым рефлексам с $I \geq 2\sigma(I)$; $R_1 = 0.089$, $wR_2 = 0.097$ по всем измеренным рефлексам, GooF равен 0.96. После завершения уточнения максимальное и минимальное значения разностной электронной плотности 0.203 и $-0.177 \text{ e } \text{Å}^{-3}$.

Электронные спектры получены на спектрофотометре Agilent 5483 (США); в качестве возбуждающего источника использовалась ртутная лампа ДРШ-250 со светофильтрами, выделяющими свет с λ_{max} 360 и 578 нм.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант 07-03-00234) и гранта РНП 2.2.2.2.5592.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Б. С. Лукьянов, А. Н. Утеньшев, В. В. Ткачев, С. М. Алдошин, В. И. Минкин, М. Б. Лукьянова, Ю. С. Алексеенко, *ХГС*, 221 (2008). [*Chem. Heterocycl. Comp.*, **44**, 163 (2008)].
2. 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.
3. Н. П. Самойлова, М. А. Гальберштам, *ХГС*, 1065 (1977). [*Chem. Heterocycl. Comp.*, **13**, 855 (1977)].
4. М. Б. Лукьянова, В. А. Коган, Б. С. Лукьянов, Ю. С. Алексеенко, *ХГС*, 784 (2007). [*Chem. Heterocycl. Comp.*, **43**, 660 (2007)].
5. Б. С. Лукьянов, М. Б. Лукьянова, *ХГС*, 323 (2005). [*Chem. Heterocycl. Comp.*, **41**, 281 (2005)].
6. Э. Р. Захс, Е. В. Башутская, А. С. Эфрос, *ХГС*, 818 (1976). [*Chem. Heterocycl. Comp.*, **12**, 683 (1976)].
7. Б. Я. Симкин, В. И. Минкин, Л. Е. Ниворожкин, *ХГС*, 1180 (1978). [*Chem. Heterocycl. Comp.*, **14**, 948 (1978)].
8. 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).
9. G. M. Sheldrick, *SHELXL-97, Program for Refinement of Crystal Structures*, Univ. of Göttingen, Göttingen, Germany, 1997.

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

Поступило 07.06.2008

^аИнститут проблем химической физики РАН,
Черноголовка 142432, Московская обл.

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

^вХимический факультет
Южного федерального университета,
Ростов-на-Дону 344090, Россия