

*Посвящается Эдмунду Яновичу Лукевичу
в связи с его 70-летием*

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

ФОТО- И ТЕРМОХРОМНЫЕ СПИРАНЫ

26*. СРАВНИТЕЛЬНОЕ ИЗУЧЕНИЕ СТРОЕНИЯ СПИРОПИРАНОВ РЯДА БЕНЗОКСАЗИНОНА МЕТОДОМ РСА

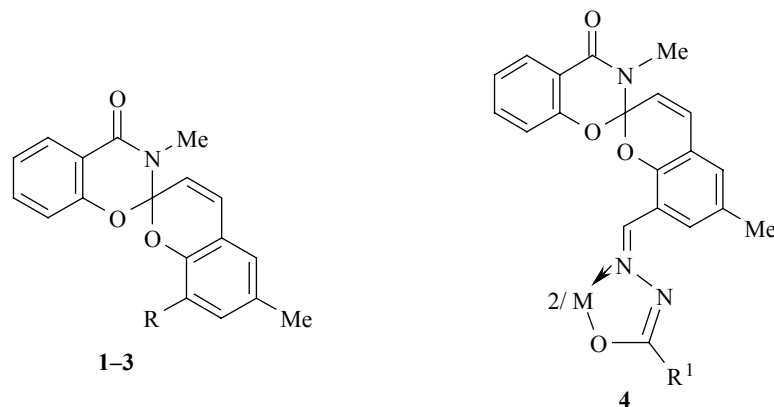
Методом РСА изучено строение спиропирана ряда 4-оксодигидро-2Н-1,3-бензоксазина с молекулярной формулой $C_{27}H_{23}N_3O_5$. Определены структурные параметры этого спиропирана, содержащего в качестве заместителя фрагмент гидразида феноксиуксусной кислоты, в сравнении со структурой других спиропиранов этого ряда.

Ключевые слова: бензоксазинон, гидразиды, спиропиран, РСА, фотохромизм.

Данная работа посвящена рентгеноструктурному и фотохимическому исследованию спиропирана **1** и продолжает сравнительное изучение структуры спиропиранов ряда 3,6'-диметилспиро(4-оксодигидро-2Н-1,3-бензоксазин-2,2'-[2Н]-хромена) [1]. Соединение **1** [2] было синтезировано конденсацией спиропирана **2** [3] и гидразида феноксиуксусной кислоты. Это соединение представляет несомненный интерес, так как дает потенциальную возможность стабилизации открытых окрашенных форм за счет хелатирования ионов металлов с образованием комплексов типа **4** [4] и может быть использовано в качестве перспективного предшественника для получения веществ с регулируемыми магнитными и фотохимическими параметрами.

Как показали наши предыдущие эксперименты, при облучение УФ светом в стационарном режиме спиропиран **2** проявляет фотохромные свойства в растворах при низких температурах и в твердой фазе – в тонких пленках, полученных вакуумным термическим напылением на стеклянные или кварцевые подложки [2]. Спиропиран **3**, в отличие от соединения **2**, в тех же условиях облучения проявляет фотохромные свойства только в растворе [5]. Спиропиран **1** является нефотоактивным соединением [2], т. е. замена формильной группы на гидразонную приводит к исчезновению фотохромных свойств и в твердой фазе, и в растворах в интервале температур от -196 °С до комнатной в условиях облучения УФ светом в стационарном режиме.

* Сообщение 25 см. [1].



1 R = CH=NNHCOCH₂OPh; 2 R = CHO; 3 R = H;
 4 R¹ = *p*-C₆H₄Me, *p*-C₆H₄NO₂, *m*-C₆H₄Br; M = Co, Ni, Zn, Cu

Для выяснения влияния строения спиропирана **1** на фотохромные свойства были проведены рентгеноструктурные исследования его монокристалла.

В молекуле **1** (рис. 1) бензопирановый и бензоксазиновый фрагменты расположены приблизительно ортогонально друг другу и индивидуально непланарны. Бензоксазиновый фрагмент имеет перегиб по линии O₍₁₎...N₍₁₃₎ на угол 38.1°, а бензопирановый фрагмент по линиям O_(1')...C_(3') и O_(1')...C_(4') на углы 20.2 и 11.4° соответственно.

Заместитель в положении 8' не лежит в плоскости бензопиранового фрагмента вследствие разворота фенольного фрагмента по связи C₍₁₇₎–C₍₁₉₎ на угол 15.8° (рис. 1). Выход атома N₍₃₎ из плоскости, проведенной через атомы C₍₄₎, C₍₂₂₎, C₍₁₂₎, составляет 0.15 Å (для соединения **2** – 0.006 Å) и находится на нижней границе интервала аналогичных значений (0.34–0.12 Å) для ранее изученных [4] индолиновых спиропиранов с метильным заместителем при атоме азота. Сумма валентных углов при атоме азота N₍₃₎ составляет 356.8° (355.8° в соединении **3**). Эти значения говорят о небольшой пирамидализации конфигурации атома азота и о меньшем *sp*³-характере его неподеленной пары электронов по сравнению с индолиновыми спиропиранами. Неподеленная электронная пара атома азота находится в *син*-ориентации к σ*-орбитали связи C₍₂₂₎–O₍₁₎.

Введение объемного заместителя не приводит к принципиальному изменению молекулярного строения центрального фрагмента. При сравнении молекулярных структур соединений **1** и **3** методом их совмещения по атомам C₍₂₂₎, N₍₃₎, O₍₁₎ (рис. 2) отклонения атомов незначительны и не превышают 0.5 Å.

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 1.370(4) Å (в соединении **2** – длина связи N₍₃₎–C₍₄₎ также составляет 1.370(3) Å) и к уменьшению эффективности *n*–σ*-взаимодействия неподеленной пары электронов атома азота и σ*-орбитали связи C₍₂₂₎–O₍₁₎ в молекуле **1** по сравнению с индолиновыми аналогами [4].

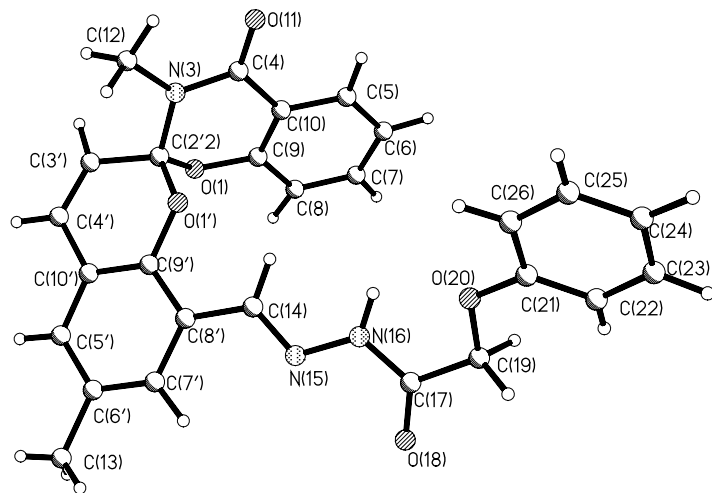


Рис. 1. Структура спиропирана **1** по данным РСА

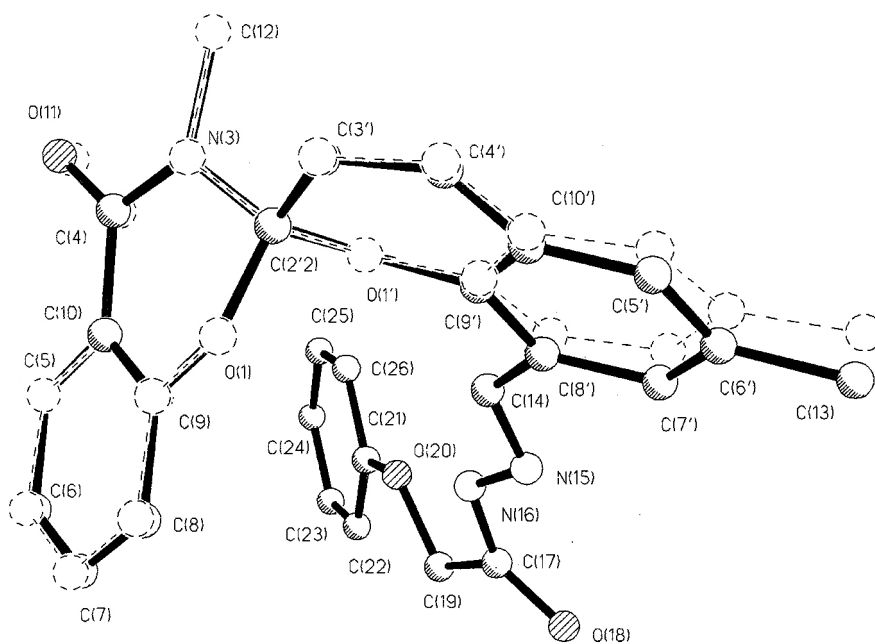


Рис. 2. Сравнение молекулярных структур спиропиранов **1** и **3** методом совмещения (пунктирная линия – молекула **3**)

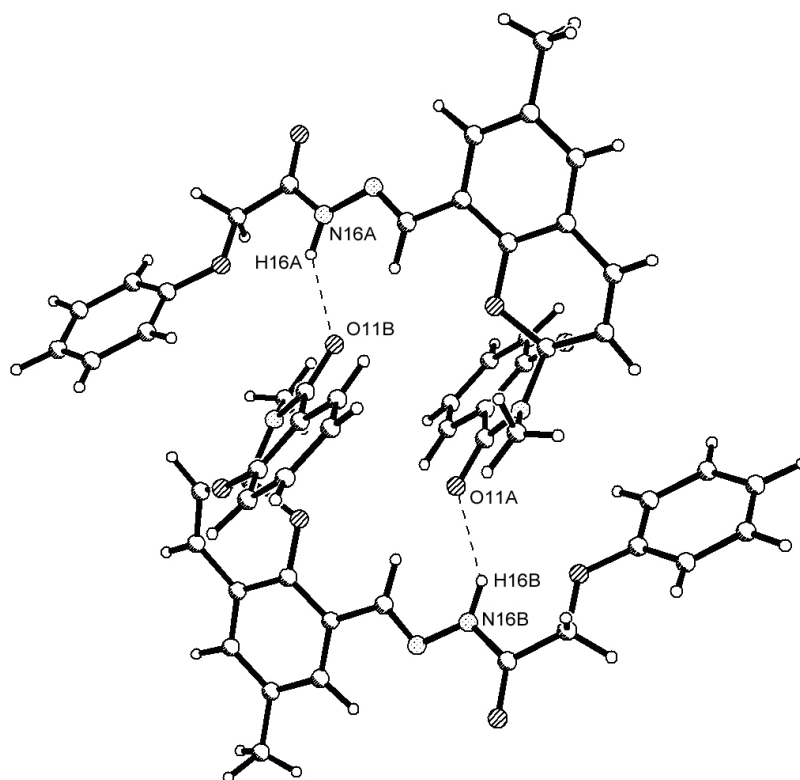


Рис. 3. Реализация димерных ассоциатов в кристалле спиропирана **1**

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 $N_{(16)}$ составляет 360° , длина связей $N_{(16)}-C_{(17)}$ 1.348(3), $C_{(17)}=O_{(18)}$ 1.220(3) Å. Длина этой связи меньше аналогичной $C_{(14)}=O_{(11)}$, что связано с участием атома $O_{(11)}$ в межмолекулярной водородной связи, тогда как атом $O_{(18)}$ не образует межмолекулярной водородной связи.

Судя по длинам связей $O_{(1)}-C_{(9)}$ 1.385(4) (1.370(3) в соединении **2**) и $O_{(1')} - C_{(9')}$ 1.391(4) Å (1.375(3) Å в соединении **2**), участие неподеленной пары электронов атомов $O_{(1)}$ и $O_{(1')}$ в сопряжении с бензольными кольцами одинаково и, следовательно, полярность этих связей одинакова. Однако эти связи в соединении **1** более удлинены, чем в соединении **3**, что, вероятно, обусловлено влиянием образования внутримолекулярной и межмолекулярной водородной связи (рис. 1). Длины связей $O_{(1)}-C_{(22)}$ и $O_{(1')} - C_{(22')}$ равны, соответственно, 1.423(4) и 1.433(4) Å (1.423(3) и 1.424(3) Å в соединении **3**) и в пределах 3σ совпадают, но находятся вне интервала аналогичных длин связей $C_{\text{спиро}}-O$ в индолиновых спиропиранах (1.485–1.492 Å). Длина связи $N_{(3)}-C_{(22)}$ составляет 1.455(4) Å (1.444(3) Å в соединении **3**) и находится в интервале аналогичных значений для индолиновых спиропиранов (1.438–1.497 Å) [4]. Этим, очевидно, объясняется отсутствие фотохромных свойств соединения **1** в твердой фазе, аналогично соединению **3**, в отличие от соединения **2**, в котором имеется формильный заместитель в положении 8' [5].

Ожидалось, что введение объемного заместителя в положение 8' приведет к более рыхлой упаковке молекул в кристалле, что, в свою очередь, благоприятно скажется на фотохромных свойствах кристалла. Общая энергия кристаллической решетки соединения **1** составляет – 39.7 ккал/моль (–32.0 ккал/моль в соединении **3**). В кристалле реализуется межмолекулярная водородная связь типа N–H...O=C с параметрами: O_(11a)...N_(16b) 2.961(4), O_(11a)...H_(16b) 2.13(4) Å, O_(11a)H_(16b)N_(16b) 146.4°. Таким образом, молекулы спиропирана **1** образуют димерные ассоциаты (рис. 3) с энергией парных межмолекулярных взаимодействий –13.5 ккал/моль.

Следует отметить, что заместитель не является полностью сопряженной системой и имеет степени вращения вокруг одинарных связей C₍₁₇₎–C₍₁₉₎, O₍₂₀₎–C₍₁₉₎ и O₍₂₀₎–C₍₂₁₎ на углы 21.1, –14.6 и 17.3° соответственно. В кристалле молекула **1** принимает конформацию с минимальным объемом: фенольный фрагмент разворачивается таким образом, что становится возможной внутримолекулярная водородная связь с параметрами: O₍₂₀₎...N₍₁₆₎ 2.618(4), O₍₂₀₎...H₍₁₆₎ 2.13(4) Å (рис. 1)

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

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Соединение **1** (C₂₇H₂₃N₃O₅) кристаллизуется из метанола в моноклинной сингонии, его основные кристаллографические данные: $a = 13.842(2)$, $b = 15.945(3)$, $c = 11.098(3)$ Å, $\beta = 101.00(3)^\circ$, $V = 2404.4(9)$ Å³, $d_{\text{calc}} = 1.297$ г/см³, $M = 469.48$, пр. гр. $P2_1/c$, $Z = 4$. Набор интенсивностей 4533 рефлексов получен на четырехкружном дифрактометре KUMA-4 (на MoK α -излучении) при $T = 293$ К, $2\theta_{\text{max}} = 54^\circ$. Структура расшифрована прямым методом и уточнена полноматричным МНК в анизотропном приближении для неводородных атомов по комплексу программ SHELXL-97 [7]. Атомы водорода рассчитаны геометрически. Окончательные параметры уточнения: $R = 0.051$, $\text{GOF} = 0.749$, $F(000) = 984$ по 1347 отражениям с $I > 2\sigma(I)$.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант 04-03-32485), гранта Президента РФ НШ-4849.2006.3 и гранта CRDF-RUX0-004-RO-06.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Б. С. Лукьянов, А. Н. Утеньшев, Е. Н. Шепеленко, В. В. Ткачев, М. Б. Лукьянова, А. В. Метелица, С. О. Безуглый, С. М. Алдошин, В. И. Минкин, ХГС, 995 (2006). [*Chem. Heterocycl. Comp.*, **42**, 858 (2006)].
2. А. О. Буланов, Б. Б. Сафоклов, Б. С. Лукьянов, В. В. Ткачев, В. И. Минкин, С. М. Алдошин, Ю. С. Алексеев, ХГС, 350 (2003). [*Chem. Heterocycl. Comp.*, **39**, 308 (2003)].
3. А. О. Буланов, Б. С. Лукьянов, В. А. Коган, Н. В. Станкевич, В. В. Луков, *Координационная химия*, **28**, 49 (2002).
4. S. M. Aldoshin, in *Organic Photochromic and Thermochromic Compounds*, Kluwer, Plenum,

New York, 1999, vol. 2, p. 275.

5. С. М. Алдошин, А. О. Буланов, В. А. Коган, Б. С. Лукьянов, В. И. Минкин, В. В. Ткачев, *ДАН*, **390**, 51 (2003).
6. 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).
7. G. M. Sheldrix, *SHELXL-97, Program for Refinement of Crystal Structures*, Univ. of 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 21.04.2006

^a*Институт проблем химической физики РАН,
Черноголовка 142432, Московская область*

^b*Химический факультет
Ростовского государственного университета,
Ростов-на-Дону 344090, Россия*
