

А. О. Буланов, Б. Б. Сафоклов^а, Б. С. Лукьянов, В. В. Ткачев^а,
В. И. Минкин, С. М. Алдошин^а, Ю. С. Алексеенко

ФОТО- И ТЕРМОХРОМНЫЕ СПИРОПИРАНЫ

22*. СПИРОПИРАНЫ РЯДА 4-ОКСО-3,4-ДИГИДРО-3Н-1,3-БЕНЗОКСАЗИНА, СОДЕРЖАЩИЕ π -АКЦЕПТОРНЫЕ ЗАМЕСТИТЕЛИ В ПОЛОЖЕНИИ 8'

Новые спиропираны бензоксазинонового ряда синтезированы с использованием модификаций формильной группы соединений, содержащих асимметрический спироатом углерода. Показано, что идентификацию методом ЯМР ^1H спиропиранов, содержащих π -акцепторные гидразонные заместители, следует проводить при повышенных температурах с отслеживанием наличия и полноты последующего "возврата". По данным РСА, в зависимости от растворителя, применяемого для кристаллизации гидразонов спиропиранов, могут образовываться кристаллосольваты.

Ключевые слова: бензоксазинон, кристаллосольват, спиропиран.

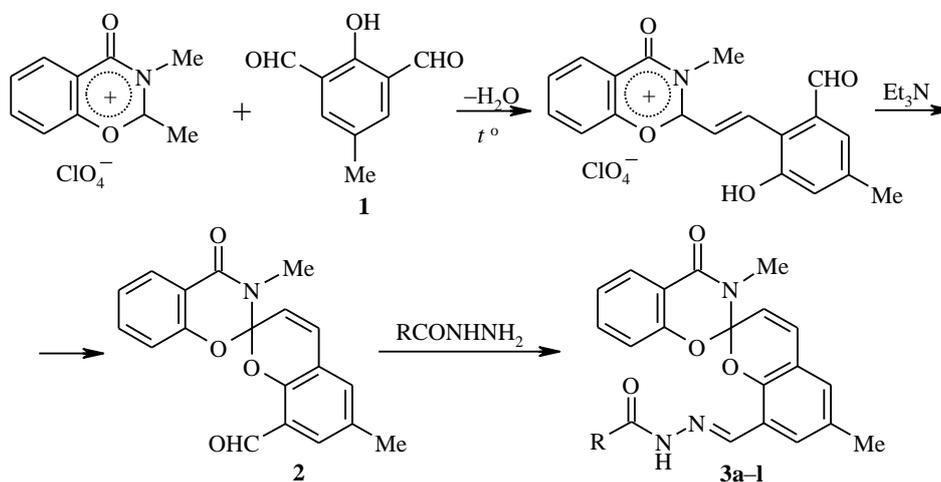
Достаточно хорошо изученное получение спиропирановых структур из соединений, не содержащих спироатома углерода, является в общем виде конденсацией метиленовых оснований азотистых гетероциклов или их предшественников с *орто*-гидроксиароматическими альдегидами [2].

Особый интерес представляют синтез и исследование фотохимических и кристаллографических свойств ряда соединений, содержащих в качестве гетарильного компонента не индолиновый фрагмент [3]. Фотохромные свойства спиропиранов определяются не только вкладом гетаренового фрагмента, но в большей мере заместителями в 2Н-хроменовой части молекулы. Что касается метода модификации спиропиранов на основе уже готовых спироциклических структур, то он применяется крайне редко (известно галогенирование, нитрование и азосочетание 1,3,3-триметил-индолиноспиропирана в положение 6 [4]). Реакции же функциональных заместителей, за исключением восстановления нитрогруппы в аминогруппу [5], не использовались. Представляет интерес использование отличных от нитрогруппы π -акцепторных заместителей, влияние которых на фотохромные свойства спиропиранов недостаточно изучено до настоящего времени [2]. Ценные характеристики спиропиранов, содержащих в положении 8' π -акцепторную формильную группу [1, 6], стимулировали интерес к получению их производных. Спиропираны с формильной группой ранее были препаративно недоступны и вследствие этого мало изучены.

В этой связи на основе 2,6-диформил-4-крезола (**1**) по разработанной нами ранее методике [7] мы синтезировали 3,6-диметил-8'-формилспиро-4-оксо-3,4-дигидро-2Н-1,3-бензоксазин-2,2'-[2Н]хромен (**2**) со свободной

* Сообщение 21 см. [1].

формильной группой в положении 8', проявляющий фотохромные свойства в растворах и в адсорбированном состоянии [1], а из него, с использованием реакций формильной группы, получили соединения **3** (табл. 1), сохранившие спиропирановый цикл и содержащие в положении 8' нетрадиционные объемные π -акцепторные заместители – производные алифатических, ароматических и феноксиуксусных кислот.



3 a R = C₅H₁₁, **b** R = C₉H₁₉, **c** R = C₁₃H₂₇, **d** R = C₁₇H₃₅, **e** R = Ph, **f** R = 4-C₆H₄-Me,
g R = 4-C₆H₄OMe, **h** R = 4-C₆H₄-NO₂, **i** R = 3-C₆H₄-Br, **j** R = PhOCH₂,
k R = 4-C₆H₄(Me)OCH₂, **l** R = 2,4-C₆H₃(Br)₂OCH₂

Т а б л и ц а 1

Спиропираны **3**

Соединение	Брутто-формула	Найдено, %				Т. пл., °С, ДМФА	Выход, %
		Вычислено, %					
		С	Н	N	Br		
3a	C ₂₂ H ₂₇ N ₃ O ₄	66.29	6.65	16.22	–	217	72
		66.49	6.80	16.12			
3b	C ₂₆ H ₃₅ N ₃ O ₄	68.77	7.64	14.10	–	230	60
		68.87	7.72	13.57			
3c	C ₃₀ H ₄₃ N ₃ O ₄	70.83	8.51	12.44	–	235	48
		70.72	8.44	12.57			
3d	C ₃₄ H ₅₁ N ₃ O ₄	72.09	8.88	7.49	–	233	40
		72.21	9.09	7.43			
3e	C ₂₆ H ₂₁ N ₃ O ₄	70.91	4.99	9.63	–	228	84
		71.05	4.78	9.56			
3f	C ₂₇ H ₂₃ N ₃ O ₄	71.39	4.93	9.32	–	248	82
		71.51	5.07	9.26			
3g	C ₂₇ H ₂₃ N ₃ O ₅	68.95	4.82	9.03	–	228	79
		69.07	4.90	8.95			
3h	C ₂₆ H ₂₀ N ₄ O ₅	64.57	4.29	11.43	–	256	75
		64.46	4.13	11.56			
3i	C ₂₆ H ₂₀ BrN ₃ O ₄	60.12	3.95	7.98	15.27	223	71
		60.24	3.86	8.10	15.41		
3j	C ₂₆ H ₂₃ N ₃ O ₅	68.15	4.92	9.04	–	223	73
		68.27	5.03	9.19			
3k	C ₂₇ H ₂₅ N ₃ O ₅	68.66	5.22	8.99	–	228	75
		68.78	5.30	8.91			
3l	C ₂₆ H ₂₁ Br ₂ N ₃ O ₅	50.61	3.50	6.90	25.77	231	68
		50.73	3.41	6.82	26.01		

Эти соединения представляют несомненный интерес, так как дают потенциальную возможность стабилизации открытых окрашенных форм за счет хелатирования ионов металлов.

В ИК спектрах соединений **3** наряду с полосой поглощения 1670 см^{-1} (валентные колебания карбонильной группы фрагмента $-\text{CO}-\text{N}(\text{CH}_3)-$ оксазинового кольца исходного соединения **2**) появляются две полосы поглощения, характерные для валентных колебаний групп CO (амид-1) и NH во фрагменте $\text{NH}-\text{CO}$ соединений **3** (табл. 2).

Однозначное отнесение всех сигналов в спектрах ЯМР ^1H гидразонов, содержащих спиропирановый фрагмент, затруднено. Сложный вид спектра спиропирана **3a** (рис. 1a) дает основание предполагать наличие *син-анти*-изомеров и водородных связей. При нагревании до $120\text{ }^\circ\text{C}$ (рис. 1b) спектр соответствует структуре **3a**. Охлаждение до $30\text{ }^\circ\text{C}$ – "возврат" – приводит к спектру, идентичному изображенному на рис. 1a. Процесс *син-анти*-изомеризации следует исключить, так как он является высокобарьерным и необратимым. В связи с этим, следует предположить наличие только форм с водородными связями. В спектрах при $20\text{ }^\circ\text{C}$ (рис. 1a) и возвратном спектре просматриваются все формы, а также их возможные суперпозиции, в спектре же при $120\text{ }^\circ\text{C}$ (рис. 1b) только одна форма **3a** с полностью разрушенными водородными связями. Таким образом, идентификацию методом спектроскопии ЯМР ^1H спиропиранов, содержащих гидразоновый фрагмент, следует проводить при повышенных температурах с отслеживанием наличия и полноты последующего "возврата".

Т а б л и ц а 2

Спектральные характеристики исходного спиропирана **2** и спиропиранов **3**

Соединение	ИК спектр, ν , см^{-1}			УФ спектр, λ_{max} , нм ($\lg \epsilon$) (в пропаноле-2)*
	NH	C=O	C=N	
2	–	1692, 1638**	–	238 (4.52); 265 (5.14); 294 пл (3.55); 340 (3.58)
3a	3234	1715, 1674***	1634	298 (4.52); 345 (3.91); 451 (3.77)
3b	3247	1717, 1674***	1624	298 (4.51); 359 (3.95); 456 (3.80)
3c	3300	1720, 1660***	1620	301 (4.50); 344 (3.97); 451 (3.74)
3d	3314	1715, 1662***	1620	291 (4.42); 370 (3.92); 464 (3.67)
3e	3268	1726, 1660***	1625	298 (4.52); 345 пл (3.91); 451 (3.77)
3f	3268	1720, 1690***	1632	291 (4.51); 368 (3.94); 452 (3.45)
3g	3230	1723, 1662***	1620	301 (4.60); 350 пл (3.93); 451 (3.74)
3h	3300	1720, 1660***	1610	291 (4.42); 370 (3.93); 464 (3.67)
3i	3284	1715, 1680***	1625	291 (4.49); 359 (3.89); 456 (3.64)
3j	3247	1687, 1660***	1634	255 (4.44); 340 (3.42); 357 (3.29)
2k	3260	1700, 1660***	1620	260 (4.02); 292 (3.93); 326 (2.01); 340 (3.40)
3l	3300	1700, 1665***	1618	272 (5.46); 340 (4.19); 357 (4.02)

* λ_{max} фотоиндуцированной формы спиропирана **2** 426, 556 нм

** $\nu_{\text{C=O}}$ формильной группы.

*** $\nu_{\text{C=O}}$ гидразонового фрагмента.

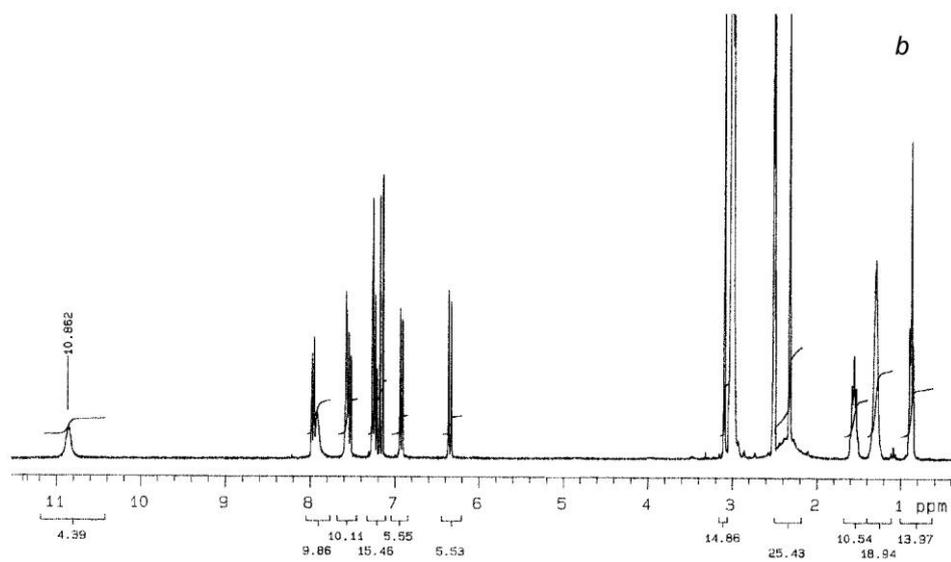
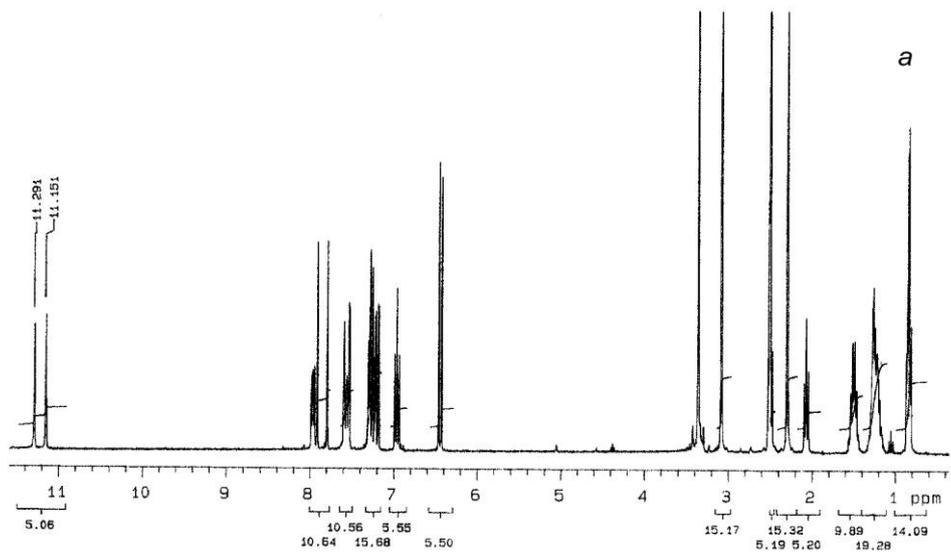


Рис. 1. Спектр ЯМР ^1H спиропирана **3a** в DMSO-d_6 при 20 (a) и 120 °C (b)

Основные значения длин связей бензоксазинового и гидразидного фрагментов соединений **3a** и **3a'**

Связь	<i>d</i> , Å		Связь	<i>d</i> , Å	
	3a	3a'		3a	3a'
N(3)–C(4)	1.367(2)	1.378(4)	O(1')–C(8A')	1.379(4)	1.392(3)
C(4)–O(2)	1.224(2)	1.234(4)	C(3')–C(4')	1.309(4)	1.310(3)
C(4)–C(10)	1.465(2)	1.459(5)	C(4')–C(4A')	1.459(4)	1.452(3)
O(1)–C(9)	1.379(2)	1.394(3)	C(10')–C(8')	1.469(4)	1.461(2)

Для выяснения влияния строения спиропиранов на их фотохромные свойства были проведены рентгеноструктурные исследования монокристалла спиропирана **3a** и его кристаллосольвата **3a'** с диоксаном (рис. 2 и 3, табл. 3). По данным РСА, в молекулах бензопирановый и бензоксазиновый фрагменты в **3a** и **3a'**, как и в исследованных ранее индолиновых и бензоксазиновых производных спиропиранов [1, 8], расположены примерно ортогонально друг другу и индивидуально не планарны. В соединении **3a** бензоксазиновый фрагмент имеет перегиб по линии N(3)...O(1) на угол $\phi = 34.7^\circ$, а в соединении **3a'** – на 34.2° ; бензопирановый фрагмент по линиям C(3')–O(1') и C(4')–O(1') – на $\alpha = 22.6^\circ$, $\beta = 7.5^\circ$ и $\alpha = 23.1^\circ$, $\beta = 12.9^\circ$ для **3a** и **3a'** соответственно. Атомы O(1), C(4), N(3), O(2) расположены в плоскости бензольного кольца C(5)C(6)C(7)C(8)C(9).

Таким образом, геометрическое строение узла C_{спиро} и бензопиранового фрагмента в соединениях **3a** и **3a'** аналогично строению индолиновых спиропиранов. Однако включение в бензоксазиновый фрагмент спиропирана карбонильной группы C(4)=O(2) приводит к существенному изменению электронной и геометрической картины строения узла N(3). Выход атома N(3) из плоскости координирующих атомов C(2')C(4)C(12) составляет 0.06 Å, сумма валентных углов при N(3) равна 356.2 и 355.9° в **3a** и **3a'** соответственно. Такое строение узла N(3), несмотря на перегиб бензоксазинового цикла по линии O(1)...N(3) и торсионного поворота вокруг связи C(4)–N(3) атома C(2') [торсионный угол O(2)–C(4)–N(3)–C(2') равен 13.5 (**3a**) и 10.5° (**3a'**)], обусловлено одновременно поворотом вокруг этой связи метиленовой группы C(12) [торсионный угол O(2)–C(4)–N(3)–C(12) равен 15.1 (**3a**) и 12.3° (**3a'**)]. Угол между плоскостями O(2)C(4)C(10)N(3) и N(3)C(2')C(12) составляет 19.2 и 16.7° для структур **3a** и **3a'** соответственно. Таким образом, векторы электронных облаков C(4) и O(2), участвующие в образовании π -связи C(4)=O(2), непараллельны неподеленной электронной паре атома N(3). Тем не менее, длина амидной связи N(3)–C(4) 1.367(2) (**3a**) и 1.378(4) Å (**3a'**) свидетельствует о заметном сопряжении неподеленной электронной пары атома N(3) с π -связью карбонильной группы.

Амидное сопряжение существенно ослабляет взаимодействие неподеленной электронной пары атома N(3) с σ^* -орбиталью связи C(2')–O(1'). Кроме того, геометрическое положение связи C(2')–O(1') по отношению к координационной плоскости атома N(3) – C(2')C(4)C(12) становится менее благоприятным для орбитальных n – σ^* -взаимодействий.

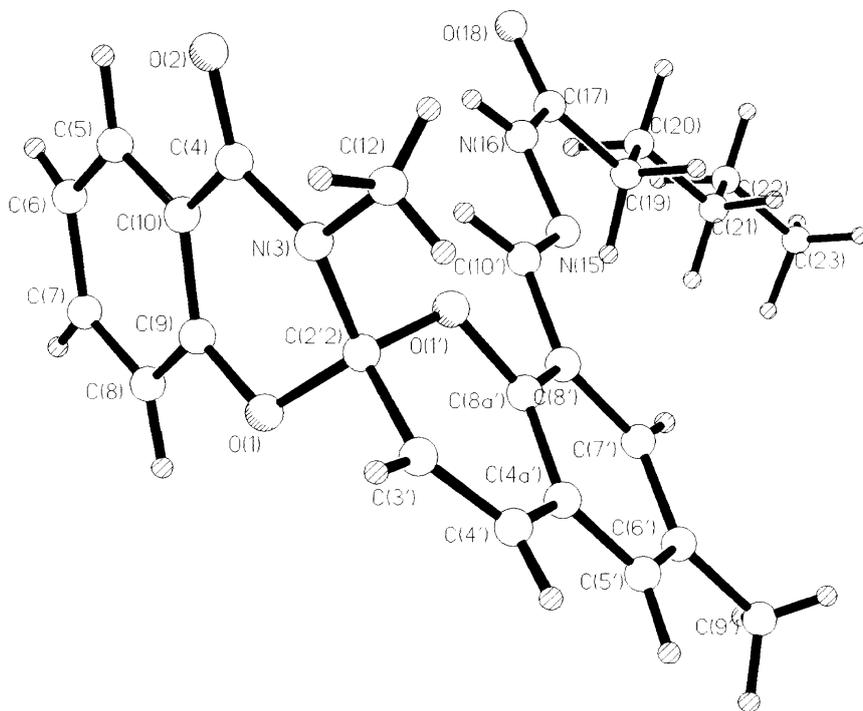


Рис. 2. Общий вид молекулы спиропирана **3a** в кристалле

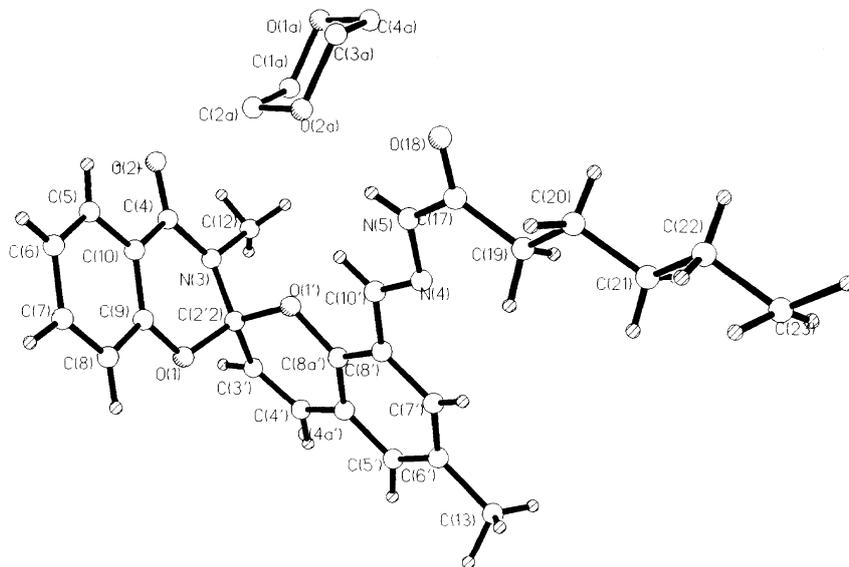


Рис. 3. Общий вид молекулы спиропирана **3a** и молекулы растворителя в кристаллосольвате **3a'**

Кроме того, проведенное замещение в 8'-формильной группе существенно уменьшило электроноакцепторное влияние этой группы на атом O(1'). Об этом свидетельствует удлинение связи O(1')–C(8a') до 1.379(4) и 1.392(3) Å для кристаллов **3a** и **3a'**, соответственно, по сравнению с 1.439(2) Å аналогичной связи C(2'2)–O(1') в спиропиранах [2]. Ослабление электроноакцепторного влияния заместителя в положении 8' уменьшает полярность связи C(2'2)–O(1') и дополнительно ослабляет $n\text{-}\sigma^*$ -взаимодействие по сравнению с таковыми спиропиранов [1]. В результате этого длины связей C(2'2)–O(1') 1.421(2) (**3a**) [1.424(2) (**3a'**)] и C(2'2)–O(1) 1.415(2) (**3a**) [1.425(2) Å (**3a'**)] оказываются практически одинаковыми и исследуемые спиропираны **3** не проявляют фотохромные свойства.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ИК спектры записаны на призменном двухлучевом спектрометре Specord IR-71. Калибровка прибора проведена по полистиролу.

Электронные спектры исследуемых соединений при комнатной температуре получены на спектрофотометре Varian Cary. Спектры поглощения до и после облучения регистрировали на спектрофотометре Specord UV-vis, снабженном специальным криостатом для низкотемпературных измерений; в качестве возбуждающего источника использовалась ртутная лампа ДРШ-250 со светофильтрами, выделяющими свет с λ_{max} 313 и 365 нм. Спектры ЯМР ^1H зарегистрированы на спектрометрах Bruker-250 (250 МГц) и Varian Unity 300 (300 МГц).

Кристаллы для РСА соединения **3a** получены кристаллизацией из изопропилового спирта, а **3a'** – из диоксана. Рентгенодифракционный эксперимент проведен на автоматическом четырехкружном дифрактометре КУМА при температуре 293 К (MoK_α излучение) в интервале углов θ 1.59–25.04° (для **3a**) и (CuK_α излучение) θ 3.14–74.94° (для **3a'**).

Основные кристаллографические данные структуры **3a**: ($\text{C}_{25}\text{H}_{27}\text{N}_3\text{O}_4$) (рис. 2), $a = 8.556(4)$, $b = 10.862(4)$ Å, $c = 13.077(7)$, $\alpha = 94.17(4)$, $\beta = 99.66(5)$, $\gamma = 104.01(3)^\circ$, $V = 1154.3(9)$ Å³, $Z = 2$, P -1 (триклинная), $d = 1.247$ г/см³, $F(000) = 460$, $M = 433.50$. Структура **3a** решена прямыми методами и уточнена МНК по F^2 до $R = 0.047$ ($R_w = 0.084$ Goof = 1.164) по 3253 отражениям с $I > 2\sigma(I)$ в анизотропном приближении комплексом программ SHELXL-93 [9]. Атомы водорода выявлены в разностном синтезе Фурье и для них уточнялись только позиционные параметры.

Основные кристаллографические данные структуры **3a'**: ($\text{C}_{29}\text{H}_{27}\text{N}_3\text{O}_6$) (рис. 3), $a = 10.308(4)$, $b = 15.020(4)$ Å, $c = 10.294(7)$, $\alpha = 76.34(4)$, $\beta = 70.64(5)$, $\gamma = 70.09(3)^\circ$, $V = 1407.6(12)$ Å³, $Z = 2$, $d = 1.247$ г/см³, $F(000) = 460$, $M = 513.54$. Структура **3a'** была найдена прямыми методами и затем полученный массив был пересчитан и уточнен полноматричным МНК по F^2 до $R = 0.069$ по 2580 отражениям с $I > 2\sigma(I)$ в анизотропном приближении комплексом программ SHELXL-93 [9]. Для атомов водорода, выявленных в разностном синтезе Фурье, уточнены лишь позиционные параметры.

Энергия кристаллов посчитана методом атом-атомных потенциалов по программе РСМ [10] с использованием потенциалов 6-ехр, предложенных А. И. Китайгородским. Энергия кристаллической решетки кристалла соединения **3a** $E = -58$ ккал/моль, кристалла соединения **3a'** $E = -53$ ккал/моль.

Свободный объем в элементарной ячейке на каждую молекулу составляет ~189 и ~197 Å³ для соединения **3a** и **3a'** соответственно.

3,6-Диметил-8'-формилспиро(4-оксо-3,4-дигидро-2Н-1,3-бензоксазин-2,2'-[2Н]-хромен (2) получен по методике [1, 7].

Спиропираны (3). К 0.1 г (0.33 ммоль) соединения **2** в 1 мл горячего этанола добавляют эквивалентное количество соответствующего гидразида кислоты, смесь кипятят 15 мин и оставляют стоять до выпадения осадка. Выпавший осадок отфильтровывают, высушивают и перекристаллизовывают из ДМФА. Температуры плавления, выходы и данные элементного анализа приведены в табл. 1.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (гранты 00-03-32415, 02-03-81011 Бел 2000) и Министерства образования Российской Федерации (грант Е 00-5.0-111).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. 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).
2. *Photochromism. Molecules and Systems*, Eds. H. Duerf and H. Bouas-Laurent, Elsevier, Amsterdam, 1990, 1068.
3. С. М. Алдошин, *Успехи химии*, **59**, 1144 (1990).
4. Н. П. Самойлова, М. А. Гальберштам, *ХГС*, 1065 (1977).
5. Э. Р. Захс, А. А. Звенигородская, Н. Г. Лешенюк, *ХГС*, 1320 (1977).
6. О. Хисатакэ, Н. Тиаки, Пат. Японии 28889; РЖХим, 18Н726П (1971).
7. Б. С. Лукьянов, Ю. И. Рябухин, Г. Н. Дорофеев, Л. Е. Ниворожкин, В. И. Минкин, *ХГС*, 161 (1978).
8. С. М. Алдошин, И. И. Чуев, О. С. Филипенко, А. Н. Утеньшев, Г. Арие, В. Локшин, А. Сама, Р. Гуглиметти, Ж. Пеп, *Изв. АН, Сер. хим.*, 1129 (1998).
9. G. M. Sheldrick, *SHELXL-93*, Program for Refinement of Crystal Structures, Univ. of Göttingen, Göttingen, 1993.
10. А. В. Дзябченко, *Кристаллография*, **28**, 788 (1983).

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

Поступило в редакцию 25.03.2002

^aИнститут проблем химической физики РАН,
Черноголовка 142432, Московской обл.