

М. Б. Лукьянова¹, Б. С. Лукьянов^{1*}, И. В. Дороган²,
С. О. Безуглый³, М. С. Коробов¹

ФОТО- И ТЕРМОХРОМНЫЕ СПИРАНЫ

39*. ИССЛЕДОВАНИЕ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ НОВОГО КРАУНСОДЕРЖАЩЕГО БЕНЗОКСАЗИНОВОГО СПИРОПИРАНА С КАТИОНАМИ МЕТАЛЛОВ

Синтезирован новый спиропиран ряда бензоксазинона, содержащий фрагмент краун-эфира. Полученное соединение исследовано экспериментальными и теоретическими методами. В отличие от исследованных ранее аналогов, при облучении краунсодержащего спиропирана не наблюдается фотоиндуцированного окрашивания, а протекает реакция *E-Z*-изомеризации. Показано, что в растворе, содержащем соль кальция, происходит комплексообразование закрытой формы спиропирана, проявляющееся в гипсохромном сдвиге длинноволнового максимума спектра поглощения.

Ключевые слова: краун-эфир, спиропиран, квантово-химические расчёты, хемосенсор.

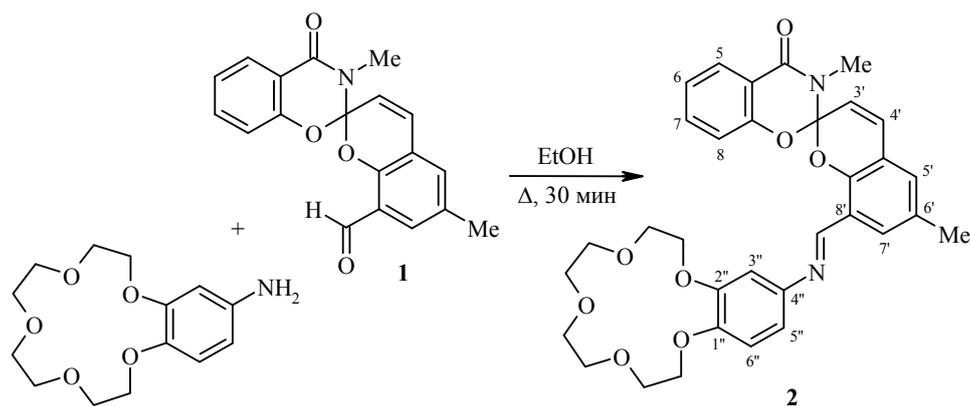
В последние годы интенсивно развиваются научно-технические направления, в рамках которых разрабатываются новые бессеребряные светочувствительные материалы. Всё большее применение находят фотохромные материалы, способные обратимо изменять окраску под действием активирующего излучения различного спектрального состава. Поиск перспективных материалов для молекулярной фотоники связан с разработкой новых гибридных материалов на основе полифункциональных фотохромных соединений, обладающих одновременно несколькими свойствами: оптическими, магнитными, люминесцентными, координационно-активными и др.

Важнейшим классом органических фотохромов в настоящее время являются спироциклические соединения, преимущественно спиропираны, способные образовывать под действием УФ света окрашенные хиноидно-бетаиновые структуры, обратимая перегруппировка которых в исходную спироформу происходит под действием видимого света или спонтанно [2].

Наличие функциональных групп в структуре спироциклических соединений в ряде случаев позволяет им координироваться с катионами металлов. Такая сложная молекула может сочетать одновременное изменение под действием активирующего излучения окраски и других физических характеристик [3], что позиционирует подобные системы в качестве активных элементов молекулярной фотоники.

В связи с задачей введения в молекулу спиропиранов координационно-активных фрагментов, способных избирательно фиксировать ионы металлов, спиропиран **1** был превращён в новый спиропиран **2** с катионным рецептором, в котором с целью увеличения цепи сопряжения в открытой окрашенной форме фрагмент бензо-15-крауна-5 соединён с бензольным циклом [2*H*]-хромоновой части молекулы через сопряжённую π-акцепторную связь C=N [4].

* Сообщение 38 см. [1].



При возможном захвате иона металла полостью краун-эфирного фрагмента образующийся комплекс мог бы быть своеобразным дополнительным π -акцепторным заместителем, который, как было показано ранее [5] на примере *para*-нитроанилина, способен усиливать фотохромные свойства в спиропиранах, содержащих азометиновый заместитель.

При облучении спиропирана **2** светом 365 нм образование окрашенных мероцианиновых продуктов [6] не наблюдается, прослеживается лишь обратимая *E-Z*-изомеризация ($\tau_{30} = 5.1$ с) связи $-C=N-$ (рис. 1). Введение в раствор спиропирана **2** ионов лития даже в 30-кратном избытке не приводит к существенному изменению поведения исследуемой системы и появлению фотохромных свойств, в отличие от спиропиранов индолинового ряда [7].

Однако при добавлении соли кальция наблюдается изменение спектра поглощения (гипсохромный сдвиг), которое, как выяснилось в дальнейшем, связано с образованием комплексов спироциклической формы соединения **2** и ионов Ca^{2+} . При облучении светом 365 нм в этих условиях фотоиндуцированное окрашивание также не наблюдается (рис. 2). Очевидно, и в этом случае при облучении УФ светом происходит лишь *E-Z*-изомеризация, подобная протекающей в отсутствие ионов металла.

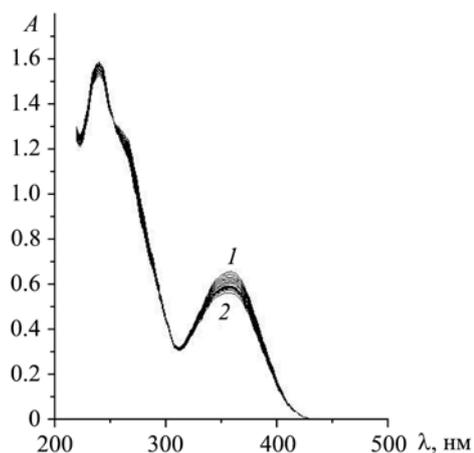


Рис. 1. Спектр поглощения спиропирана **2** (1) до и (2) после облучения в стационарном режиме ($4.43 \cdot 10^{-5}$ М раствор спиропирана **2** в MeCN, T 30 °С, облучение светом 365 нм, dt 0.5 с)

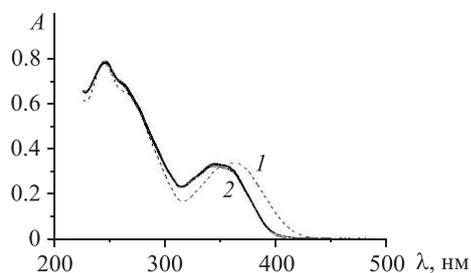


Рис. 2. Спектр поглощения спиропирана **2** (1) до и (2) после добавления соли кальция ($2.46 \cdot 10^{-5}$ М раствор спиропирана **2** в MeCN, $[Ca^{2+}]$ $1.07 \cdot 10^{-3}$ М, T 22 °С)

Методом спектроскопии ЯМР ^1H было проведено исследование спиропирана **2**, содержащего краун-эфирный фрагмент, на способность к селективной координации катиона лития как щелочного металла и катиона кальция как щёлочно-земельного металла. Для оценки комплексообразующей способности спектры растворов, содержащих катионы металлов, сравнивались со спектром раствора исходного соединения.

Добавление солей лития к ацетонитрильному раствору спиропирана **2**, даже в 10-кратном избытке, не приводит к заметным изменениям в спектрах ЯМР ^1H . Добавление же катионов кальция оказывает значительное влияние на химические сдвиги протонов в спектрах ЯМР ^1H . Максимальные изменения претерпевают химические сдвиги протонов CH_2 , что свидетельствует о координации ионов кальция с кислородными атомами краун-эфирного фрагмента (табл. 1). Следует также отметить смещение в сильное поле сигнала протона группы $\text{CH}=\text{N}$, причём наблюдается значительное уширение этого сигнала. Поиск места координации рассчитывался как параметр $\Delta\delta(\text{H}) = \delta(\text{H})_2 - \delta(\text{H})_{2+\text{Ca}^{2+}}$.

Вследствие того, что процессы комплексообразования изучались в спектральных концентрациях и образующиеся комплексные соединения препаративно не выделялись, для определения структуры образующегося комплекса спиропирана **2** с катионом Ca^{2+} были использованы методы квантовой химии.

Были исследованы 4 изомерные формы комплекса спиропирана **2** с ионом Ca^{2+} , возможное существование которых определяется, во-первых, конформациями бензоксазинового фрагмента, согнутого по линии $\text{O}\cdots\text{N}$ и, во-вторых, возможностью поворота фрагмента бензо-15-крауна-5 вокруг связи $\text{C}=\text{N}$ (рис. 3).

Структуры изомеров комплекса спиропирана были оптимизированы в рамках теории функционала плотности с использованием гибридного функционала PBE0 [8] и базиса 6-311G**. Природа стационарных точек устанавливалась на основании данных расчёта частот нормальных колебаний (матрицы силовых постоянных). Учёт влияния растворителя проводился в рамках модели поляризуемого континуума [9]. Диэлектрическая проницаемость среды соответствовала характеристике ацетонитрила (ϵ 36.64). Все расчёты проводились с использованием пакета программ Gaussian 03 [10].

Согласно результатам расчётов (табл. 2), термодинамически наиболее стабильным изомером комплекса катиона Ca^{2+} со спиропираном **2** является форма *E*-Ca-**2(a)**, структура которой представлена на рис. 4. Основные структурные изменения спиропирана при образовании катионного комплекса проявились в смене конформации бензо-15-крауна-5 и небольшом увеличении угла поворота этого фрагмента вокруг связи $\text{C}-\text{N}$.

Т а б л и ц а 1

Химические сдвиги (м. д.) в спектрах ЯМР ^1H спиропирана **2** ($\delta(\text{H})_2$), комплекса спиропирана **2** с катионом Ca^{2+} ($\delta(\text{H})_{2+\text{Ca}^{2+}}$) и их разности ($\Delta\delta(\text{H})$) в CD_3CN

	6'-CH ₃	NCH ₃	4CH ₂	2CH ₂	CH ₂	CH ₂	H-3'	H-5''	H-3''
$\delta(\text{H})_2$	2.357	3.154	3.647	3.803	3.954	4.055	6.312	6.372	6.474
$\delta(\text{H})_{2+\text{Ca}^{2+}}$	2.357	3.154	3.963	4.026	4.282	4.377	6.328	6.502	6.664
$\Delta\delta(\text{H})$	0	0	0.316	0.223	0.328	0.282	0.016	0.130	0.190
	H-6''	H-8	H-4'	H-6	H-5'	H-7	H-7'	H-5	N=CH
$\delta(\text{H})_2$	6.823	6.864	7.135	7.237	7.314	7.526	7.772	7.988	8.217
$\delta(\text{H})_{2+\text{Ca}^{2+}}$	7.089	6.884	7.152	7.256	7.358	7.545	7.750	7.989	8.190
$\Delta\delta(\text{H})$	0.266	0.020	0.017	0.019	0.044	0.019	-0.020	0.001	-0.027

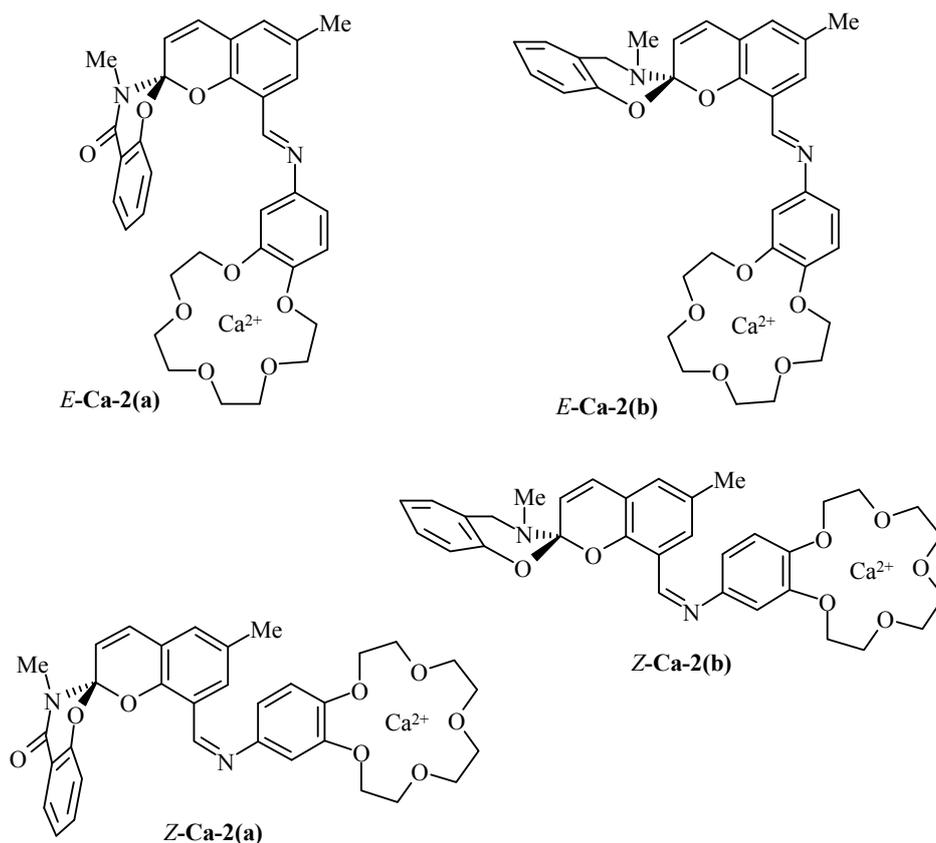


Рис. 3. Основные структурные изменения спиропирана 2 при образовании катионного комплекса с ионами Ca^{2+}

Оптимизированные геометрические параметры катионного комплекса спиропирана *E*-Ca-2(a) были использованы в расчётах спектров поглощения с учётом влияния растворителя по методу TD PBE0/6-311G**. Для сравнения были определены спектральные характеристики самого спиропирана *E*-2(a). Результаты расчетов представлены в таблице 3.

По данным расчётов, длинноволновые максимумы полос поглощения исследуемых соединений соответствуют переходам $S_0 \rightarrow S_1$, основной вклад в которые вносят граничные орбитали (ВЗМО \rightarrow НСМО), локализованные на хромоновом фрагменте (рис. 5).

Т а б л и ц а 2

Полные энергии с коррекцией на энергию нулевых колебаний ($E_{\text{tot}} + \text{ZPE}$) и относительные энергии (ΔE) изомеров комплекса спиропирана 2 с катионом Ca^{2+} , рассчитанные методом PBE0/6-311G** в растворе MeCN

Структура	$E_{\text{tot}} + \text{ZPE}$, а. е.	ΔE , ккал/моль
<i>E</i> -Ca-2(a)	-2664.112527	0
<i>E</i> -Ca-2(b)	-2664.108081	2.8
<i>Z</i> -Ca-2(a)	-2664.101684	6.8
<i>Z</i> -Ca-2(b)	-2664.096794	9.9

Рассчитанные энергии возбуждения E_{ex} и силы осцилляторов f первых трёх синглетных переходов спиропирана $E-2(\mathbf{a})$ и его комплекса $E-\text{Ca}-2(\mathbf{a})$ по данным расчётов TD PBE0/6-311G** для раствора в MeCN

Структура	Переход	E_{ex} , эВ	f	$E_{\text{ex}}^{\text{obs*}}$, эВ
$E-2(\mathbf{a})$	$S_0 \rightarrow S_1$	3.240	0.4298	3.454
	$S_0 \rightarrow S_2$	3.846	0.0004	
	$S_0 \rightarrow S_3$	3.885	0.0236	
$E-\text{Ca}-2(\mathbf{a})$	$S_0 \rightarrow S_1$	3.653	0.4991	3.658
	$S_0 \rightarrow S_2$	3.881	0.0784	
	$S_0 \rightarrow S_3$	4.354	0.0612	

* $E_{\text{ex}}^{\text{obs}}$ соответствует энергии перехода, рассчитанной по положению длинноволнового максимума в наблюдаемых спектрах поглощения этих соединений.

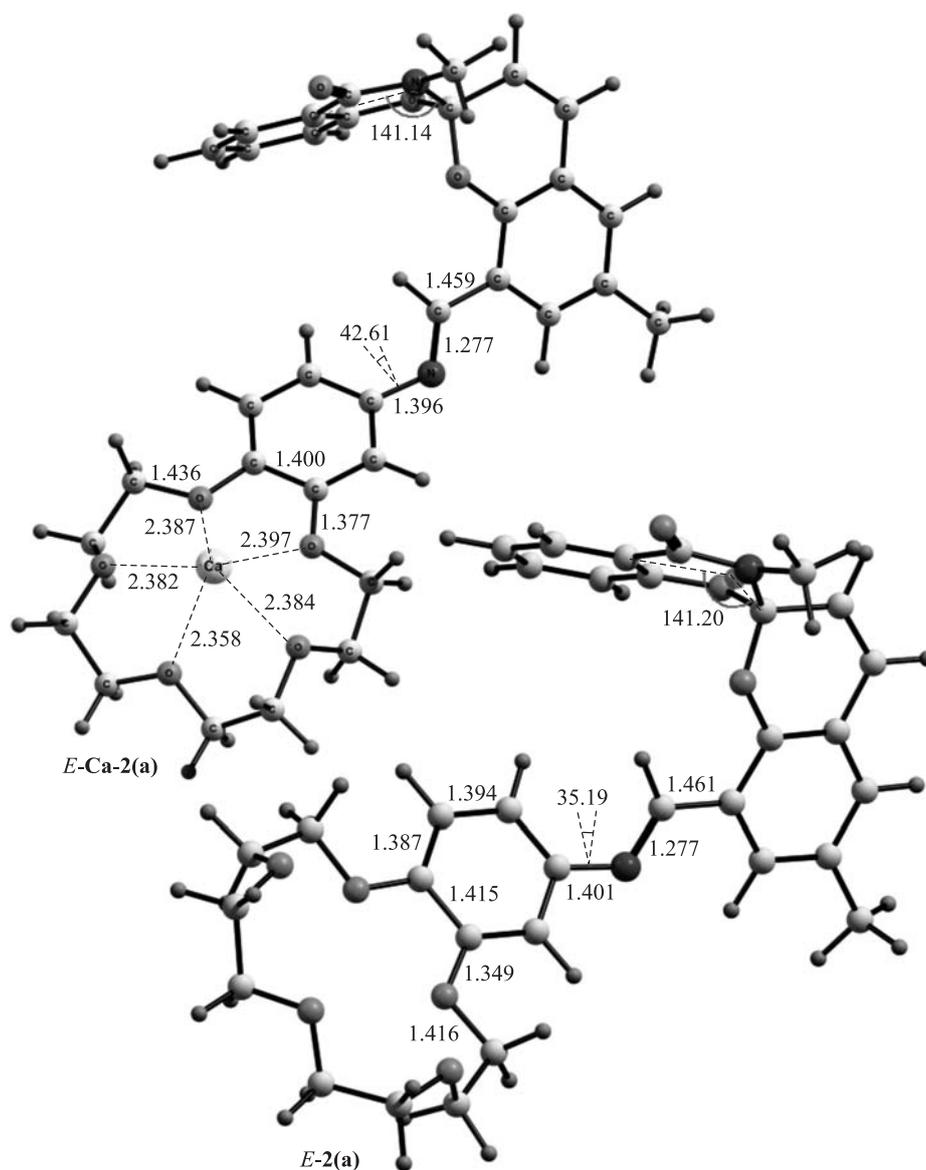


Рис. 4. Геометрические параметры комплекса $E-\text{Ca}-2(\mathbf{a})$ и спиропирана $E-2(\mathbf{a})$ по данным расчётов PBE0/6-311G** в растворе MeCN. Длины связей даны в ангстремах, двугранные углы – в градусах

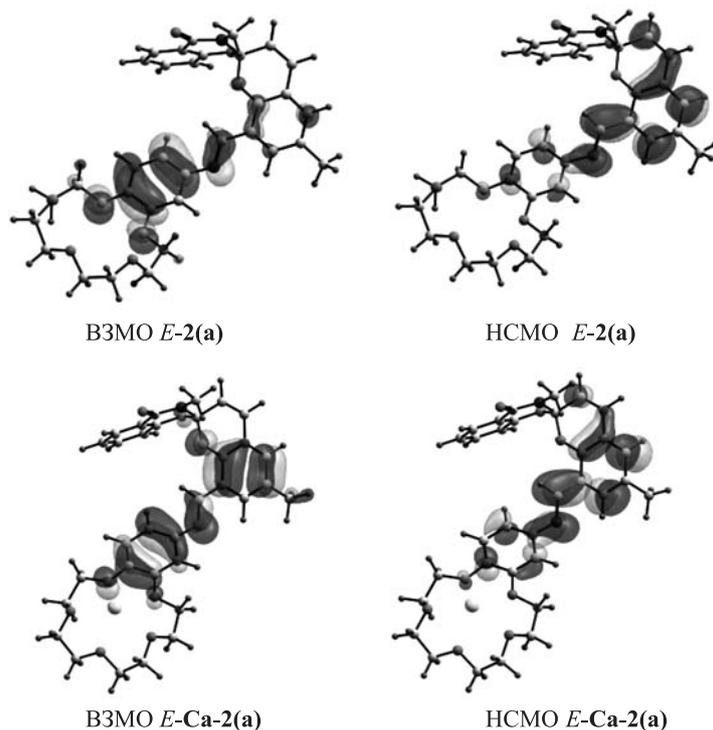


Рис. 5. Молекулярные орбитали, определяющие электронные переходы $S_0 \rightarrow S_1$ спиropирана $E-2(a)$ и его комплекса $E-Ca-2(a)$, по данным расчётов PBE0/6-311G** для растворов в MeCN

Исходя из их формы, можно заключить, что в процессе возбуждения спиropирана **2** происходит частичный перенос заряда с фрагмента бензо-15-крауна-5 на бензопирановую часть хромена. В катионном комплексе данный эффект выражен в меньшей степени, поскольку ион металла, играющий роль электронного акцептора, препятствует переносу заряда.

Электронная структура спиropирана либо его комплекса будет тем более полярной в возбуждённом состоянии, чем более выражен перенос заряда в процессе возбуждения. В свою очередь, полярная структура будет стабилизироваться в растворе в большей степени, чем неполярная. Таким образом, образование комплекса спиropирана **2** с катионом металла, связанное с уменьшением переноса заряда при возбуждении, должно приводить к дестабилизации первого синглетного состояния и, как следствие, к гипсохромному сдвигу длинноволнового максимума поглощения.

Результаты расчётов полностью согласуются с приведёнными выше рассуждениями и подтверждаются экспериментально. Рассчитанная энергия перехода $S_0 \rightarrow S_1$ для комплекса $E-Ca-2(a)$ практически совпадает с наблюдаемой.

Таким образом, синтезирован спиropиран ряда бензоксазинона, содержащий иминный заместитель с краун-эфирным рецептором. Изучен процесс комплексообразования полученного координационно-активного спиropирана с катионами лития и кальция. Методом спектроскопии ЯМР 1H показано влияние катионов кальция на химические сдвиги протонов. Предположительная структура образующегося комплекса установлена квантово-химическим моделированием.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ИК спектры записаны на спектрометре Varian Excalibur 3100 FT-IR методом нарушенного полного внутреннего отражения. Электронные спектры поглощения растворов исследуемых соединений в MeCN до и после облучения зарегистрированы на спектрофотометре Agilent 5483, в качестве возбуждающего источника использована ртутная лампа ДРШ-250 со светофильтрами, выделяющими свет с λ_{\max} 313, 365 и 578 нм. Спектр ЯМР ^1H соединения **1** зарегистрирован на приборе Bruker 250 (250 МГц), спектр ЯМР ^1H спиропирана **2** и его комплекса с ионами Ca^{2+} – на приборе Varian Unity 300 (300 МГц) в CDCl_3 (соединения **1**, **2**) и CD_3CN (спиропиран **2** и его комплекс с ионами Ca^{2+} – для сравнения спектров), внутренний стандарт – сигналы остаточных протонов дейтерорастворителя (δ 7.26 м. д. для CDCl_3 , 1.94 м. д. для CD_3CN). Элементный анализ проведён классическим методом микроанализа [11]. Температуры плавления определены на приборе Фишера–Джонса Fisher Scientific.

3,6'-Диметил-4-оксо-8'-формил-3,4-дигидроспиро[2H-1,3-бензоксазин-2,2'-[2H]-хромен] (1) получают из *N*-метилсалициламида и 2-гидрокси-5-метилизофталевого альдегида по описанной ранее методике [12]. Т. пл. 147–148 °С (EtOH). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1670 (C=O); 1638, 1610, 1582 (C=C); 958, 936 (C–O). УФ спектр, λ_{\max} , нм (lg ϵ): 240 (4.54), 262 пл (4.46), 358 (4.17); λ_{\max} фотоиндуцированной формы 597 нм (активирующее излучение 365 нм). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (*J*, Гц): 2.33 (3H, с, 6'-CH₃); 3.18 (3H, с, NCH₃); 6.13 (1H, д, *J* = 9.8, H-3'); 6.82 (1H, д, д, 3J = 7.7, 4J = 0.9, H-8); 7.08 (1H, д, *J* = 9.8, H-4'); 7.18 (1H, т. д., 3J = 7.7, 4J = 0.9, H-6); 7.29 (1H, д, 4J = 2.0, H-5'); 7.44 (1H, т. д., 3J = 7.7, 4J = 1.7, H-7); 7.55 (1H, д, 4J = 2.0, H-7'); 8.04 (1H, д, д, 3J = 7.7, 4J = 1.7, H-5); 9.75 (1H, с, 8'-CHO).

8'-(3-Иминобензо-15-краун-5)-3,6'-диметил-4-оксо-3,4-дигидроспиро[2H-1,3-бензоксазин-2,2'-[2H]хромен] (2). К кипящему раствору 0.10 г (0.300 ммоль) хромена **1** в 3 мл EtOH добавляют 0.09 г (0.031 ммоль) 4-аминобензо-15-крауна-5, раствор кипятят в колбе с обратным холодильником в течение 30 мин. Растворитель отгоняют в вакууме, полученный остаток перекристаллизовывают из EtOH. Выход 0.15 г (81%), т. пл. 153–154 °С (EtOH). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1680 (C=N); 1642 (C=O); 1617, 1578 (C=C); 1264 (C–N); 1148, 974, 952 (C–O). УФ спектр, λ_{\max} , нм (lg ϵ): 240 (4.54), 262 пл (4.46), 358 (4.17). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (*J*, Гц): 2.35 (3H, с, 6'-CH₃); 3.19 (3H, с, NCH₃); 3.64–4.18 (16H, м, O(CH₂CH₂O)₄); 6.12 (1H, д, *J* = 9.7, H-3'); 6.39 (1H, д, д, *J* = 8.5, *J* = 2.3, H-5"); 6.54 (1H, д, *J* = 2.3, H-3"); 6.74 (1H, д, *J* = 8.5, H-6"); 6.84 (1H, д, *J* = 8.0, H-8); 7.00 (1H, д, *J* = 9.7, H-4'); 7.10–7.20 (2H, м, H-6,5'); 7.38–7.47 (1H, м, H-7); 7.86 (1H, с, H-7'); 8.04 (1H, д, *J* = 7.8, H-5); 8.26 (1H, с, N=CH). Найдено, %: C 67.42; H 5.93; N 4.65. C₃₃H₃₄N₂O₈. Вычислено, %: C 67.56; H 5.84; N 4.78.

Получение комплексов соединения 2 с катионами Li⁺ и Ca²⁺ для спектральных исследований проводилось путем смешения ацетонитрильного раствора спиропирана **2** с растворами безводных LiI или Ca(ClO₄)₂ в MeCN.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации в рамках федеральной целевой программы "Научные и научно-педагогические кадры инновационной России" на 2009–2013 годы (соглашения 16.740.11.0600 и 14.A18.21.1188).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Е. В. Соловьева, А. В. Чернышев, Н. А. Волошин, А. В. Метелица, В. И. Минкин, *XTC*, 1645 (2012). [*Chem. Heterocycl. Compd.*, **48**, 1533 (2013).]
2. Б. С. Лукьянов, М. Б. Лукьянова, *XTC*, 323 (2005). [*Chem. Heterocycl. Compd.*, **41**, 281 (2005).]
3. V. I. Minkin, *Chem. Rev.*, **104**, 2751 (2004).
4. М. Б. Лукьянова, В. А. Коган, Б. С. Лукьянов, *XTC*, 1733 (2007). [*Chem. Heterocycl. Compd.*, **43**, 1477 (2007).]

5. Б. С. Лукьянов, Л. Е. Ниворожкин, В. И. Минкин, *ХГС*, 176 (1993). [*Chem. Heterocycl. Compd.*, **29**, 152 (1993).]
6. *Photochromism. Molecules and systems*, Н. Duerr, Н. Bouas-Laurent (Eds.), Elsevier, Amsterdam, 1990.
7. М. В. Алфимов, А. В. Балакин, С. П. Громов, Ю. В. Заушицын, О. А. Федорова, Н. И. Коротеев, А. В. Пакулев, Ю. В. Реснянский, А. П. Шкуринов, *Журн. физ. химии*, 1884 (1999).
8. J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.*, **77**, 3685 (1996).
9. V. Barone, M. Cossi, *J. Phys. Chem. A*, **102**, 1995 (1998).
10. M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, J. A. Montgomery, Jr., T. Vreven, K. N. Kudin, J. C. Burant, J. M. Millam, S. S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kita, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J. E. Knox, H. P. Hratchian, J. B. Cro, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, P. Y. Ayala, K. Morokuma, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, V. G. Zakrzewski, S. Dapprich, A. D. Daniels, M. C. Strain, O. Farkas, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, Q. Cui, A. G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al. Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, C. Gonzalez, J. A. Pople, *Gaussian 03*, Rev. C.02, Gaussian, Inc., Wallingford, 2004.
11. Н. Э. Гельман, *Методы количественного органического элементного анализа*, Химия, Москва, 1987.
12. Б. С. Лукьянов, Ю. И. Рябухин, Г. Н. Дорофеев, Л. Е. Ниворожкин, В. И. Минкин, *ХГС*, 161 (1978). [*Chem. Heterocycl. Compd.*, **14**, 122 (1978).]

¹ 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

Поступило 26.09.2013

² Химический факультет
Южного федерального университета,
ул. Зорге, 7, Ростов-на-Дону 344090, Россия
e-mail: lab811@ipoc.sfedu.ru

³ Южный научный центр РАН,
пр. Чехова, 41, Ростов-на-Дону 344006, Россия
e-mail: photo@ipoc.sfedu.ru