

УДК 547.816.8

## СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ НОВЫХ МОНО- И БИС-СПИРОПИРАНОВ РЯДА 1,3-БЕНЗОКСАЗИН-4-ОНА, СОДЕРЖАЩИХ ДОНОРНЫЕ ЗАМЕСТИТЕЛИ В ГЕТАРЕНОВОЙ ЧАСТИ

<sup>1</sup>Ожогин И.В., <sup>1</sup>Муханов Е.Л., <sup>1</sup>Чернышев А.В., <sup>1</sup>Комиссарова О.А.,  
<sup>1</sup>Лукьянов Б.С., <sup>2</sup>Василюк Г.Т.

<sup>1</sup>Научно-исследовательский институт физической и органической химии Южного федерального университета, Ростов-на-Дону, e-mail: lab811@ipoc.sfedu.ru;

<sup>2</sup>Гродненский государственный университет им. Я. Купалы, Гродно

Данные о влиянии структуры гетареной части спиропиранов на проявление ими фотохромных свойств на сегодняшний день недостаточно детально и слабо систематизированы. Ранее нами были получены систематические серии спиросоединений ряда бензоксазинона. В продолжение исследований в данной работе были синтезированы новые спиропираны бензоксазиновой серии на основе перхлоратов 1,3-бензоксазин-4-ония и 2,4-дигидрокси-изо-фталевого альдегида. Использование метиламидов замещенных по бензольному кольцу салициловых кислот в качестве прекурсоров гетероциклических перхлоратов позволило внедрить электронодонорные заместители в оксазиновую часть спиросоединений. Наличие в исходном альдегиде двух орто-расположенных гидрокси- и альдегидной групп позволило произвести дальнейшую трансформацию полученных спиропиранов в асимметричные бис-спиросоединения, содержащие два неэквивалентных гетареновых фрагмента, соединенных через общую бензобипирановую часть спиро-атомами углерода. Предварительные фотохимические исследования бис-спиропиранов позволяют судить о положительном влиянии введения донорных заместителей в оксазиновую часть молекулы на фотохромные свойства соединений.

**Ключевые слова:** спиропиран, фотохромные свойства, 1,3-бензоксазин, гетареновая часть

## SYNTHESIS AND INVESTIGATION OF NEW MONO- AND BIS-SPIROPYRANS OF THE 1,3-BENZOXAZIN-4-ONE SERIES, CONTAINING ELECTRON-DONOR SUBSTITUENTS IN THE HETARENE PART

<sup>1</sup>Ozhogin I.V., <sup>1</sup>Mukhanov E.L., <sup>1</sup>Chernyshev A.V., <sup>1</sup>Komissarova O.A.,  
<sup>1</sup>Lukyanov B.S., <sup>2</sup>Vasilyuk G.T.

<sup>1</sup>Institute of Physical and Organic Chemistry at Southern Federal University,  
Rostov-on-Don, e-mail: lab811@ipoc.sfedu.ru;

<sup>2</sup>Yanka Kupala State University, Grodno

Data on the effect of the structure of the spiropyran's hetarene part on the their photochromic properties is not detailed enough and sufficiently systematized. Previously, we have obtained systematic series of spiro compounds of benzoxazinone type. In continued research new spiropyrans of the benzoxazine series were synthesized in this work on the base of 1,3-benzoxazin-4-onium perchlorates and 2,4-dihydroxy-iso-phthalic aldehyde. Using methylamides of salicylic acid substituted on the benzene ring as precursors of heterocyclic perchlorates allowed to introduce electron-donor substituents in the oxazine part of the spirocompounds. Presence of two *ortho*-positioned hydroxyl and aldehyde groups in the original aldehyde made possible the further transformation of obtained spiropyrans in asymmetric bis-spirocompounds containing two nonequivalent hetarene moieties connected through a common benzobipyran part by spiro-carbon atoms. Preliminary photochemical studies of bis-spiropyrans give an indication of the positive impact of the introduction of donor substituents in the oxazine moiety on the photochromic properties of the compounds.

**Keywords:** spiropyran, photochromic properties, 1,3-bezoxazine, hetarene part

Органические фотохромные соединения на протяжении нескольких десятилетий привлекают к себе неослабевающий интерес благодаря возможности обратимой трансформации под действием электромагнитного излучения между двумя формами, обладающими различными картинками спектрального поглощения. Данное явление известно как фотохромизм, и именно на его базе возможно потенциальное использование органических фотохромов в целом ряде наукоемких областей – от хемосенсорики до молекулярной электроники [6].

Одним из наиболее важных и интересных классов органических фотохромных соеди-

нений являются спиропираны (1) – гетероциклические соединения, в которых две части молекулы (гетареновая и 2Н-хроменовая) соединены с помощью спиро-атома углерода. Под действием активирующего излучения стерически-напряженная связь  $C_{\text{спиро}}-O$  может подвергаться разрыву, а молекула спиропирана переходить из закрытой спироциклической формы в изомерную ей открытую мероцианиновую форму (рис. 1).

Бис-спиропираны имеют 2 фотоактивных центра в молекуле, а следовательно, сразу 4 изомерные формы, что делает их потенциальными прототипами мультипозиционных молекулярных переключателей.

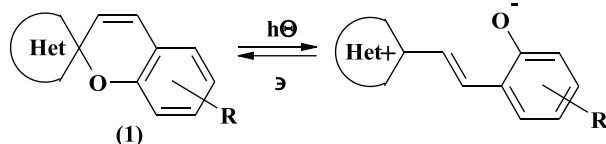
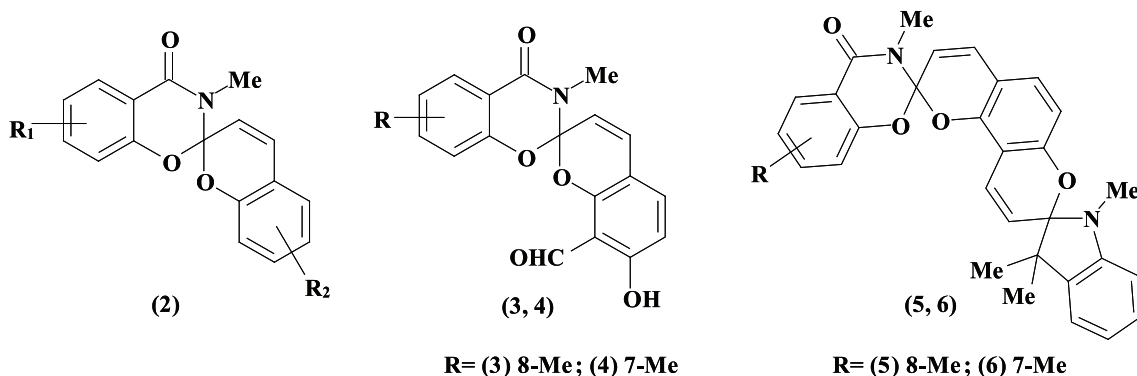


Рис. 1. Общая схема изомеризации спироиранов

**Цель исследования.** Ранее в нашей лаборатории были получены систематические серии моно- и бис-спироиранов ряда 1,3-бензоксазин-4-она (2) с различно модифицированными гетареновой и бензопирановой компонентами. Предыдущие исследования позволили определить, что введение акцепторных заместителей в 2Н-хроменовую часть (положения 6' и 8') приводит к увеличению фотоактивности [5], в то время как модификация ими оксазиновой части ухудшает фотохромные свойства соединения. Логично было предположить, что наличие донорных заместителей в гетареновом фрагменте должно привести к стабилизации открытой формы спироирана за счет улучшения делокали-

зации избыточного положительного заряда, образующегося в данной части молекулы при фотоиндуцированном образовании мероцианиновой изомерной формы. Стабилизация мероцианинового изомера, в свою очередь, означает увеличение таких важных фотодинамических параметров соединения, как время жизни открытой формы и квантовый выход фотоизомеризации.

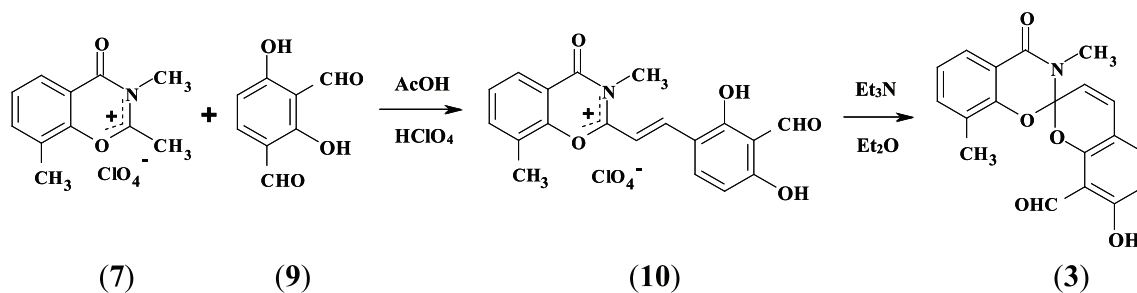
Таким образом, целью нашего исследования стало получение новых спироиранов (3, 4) и бис-спироструктур на их основе (5, 6), содержащих донорные заместители в разных положениях оксазинового фрагмента, а также изучение влияния данной модификации на фотохромные свойства синтезированных соединений.

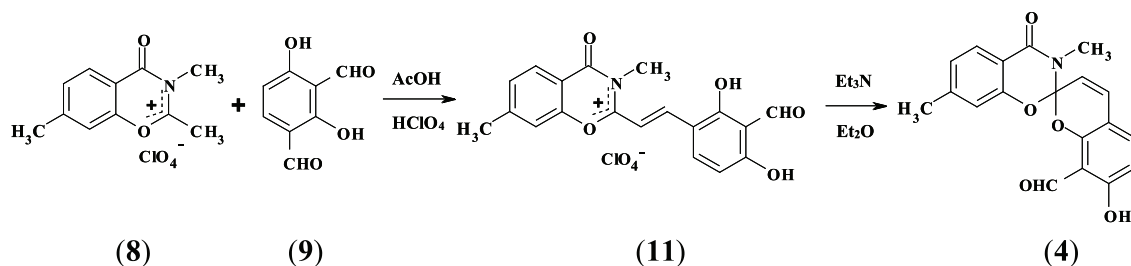


**Результаты исследования и их обсуждение**

Для конструирования гетероциклических архитектур, необходимых для создания гетареновой части целевых спиро соединений, использовались перхлораты бензоксазинония (7, 8), синтезированные на основе 3-метил- и 4-метилсалициловых кислот известным способом [2].

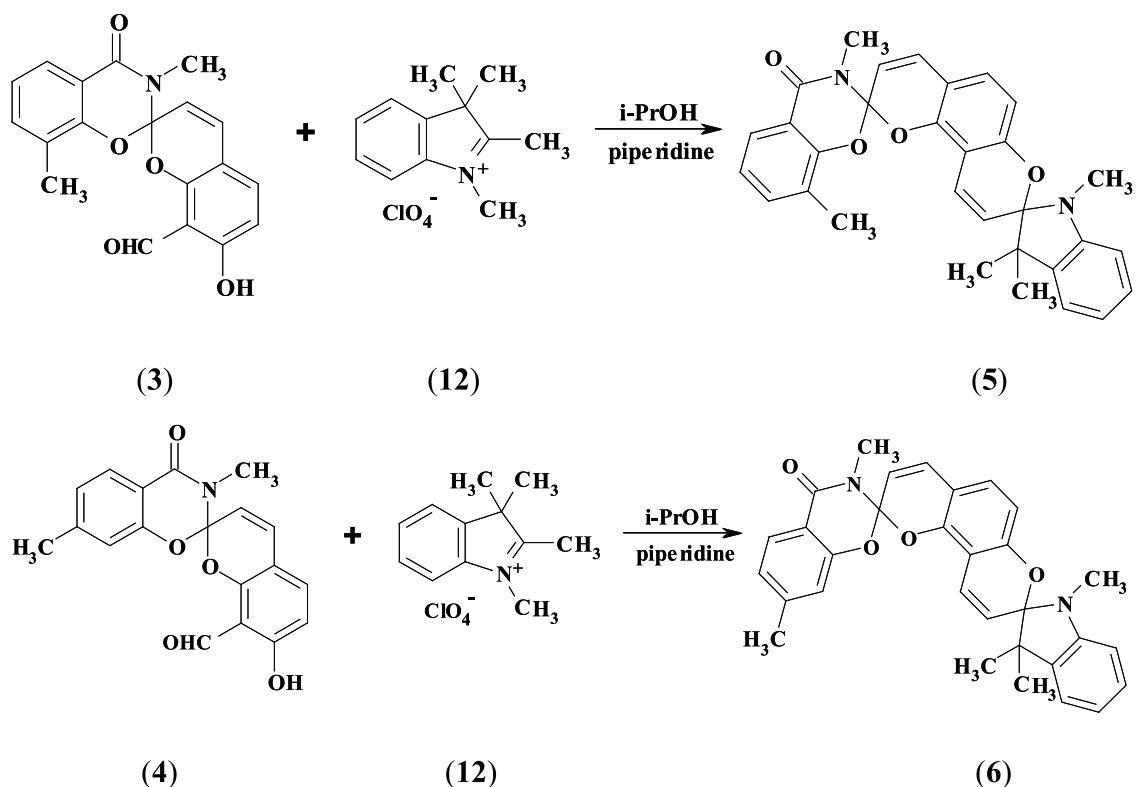
Целевые спироираны (3, 4) были получены при взаимодействии 2,4-дигидрокси-изо-фталового альдегида (9) и соответствующих гетероциклических перхлоратов по 2-стадийной методике, предусматривающей выделение промежуточных стирильных солей (10, 11) и их циклизацию под действием триэтиламина в диэтиловом эфире.





Наличие в полученных спиропиранах орто-расположенных гидроксидной группы позволило использовать их в качестве аналогов салицилового альдегида для синтеза целевых бисспиро-

соединений. Бисспиропираны (5, 6) были синтезированы при кипячении соединений (3, 4) с перхлоратом индолиния (12) в изопропиловом спирте в присутствии пиперидина.



Структура полученных соединений подтверждена с помощью методов ЯМР <sup>1</sup>H и ИК-спектроскопии.

Были проведены предварительные фотохимические исследования синтезированных спиро соединений. Оказалось, что спиропираны (3, 4) не проявляют фотохромных свойств при облучении их толуольных и ацетонитрильных растворов белым нефльтрованным светом. Это наблюдение можно объяснить, предположив, что наличие электронодонорной гидроксильной группы в положении 7' уменьшает поляризационное действие альдегидной группы на связь C<sub>спиро</sub>-O, что делает ее более прочной и уменьшает вероятность ее фотоиницированного разрыва.

Бис-спиро соединения в аналогичных условиях проявляют фотохромную актив-

ность. При облучении ацетонитрильного раствора бис-спиропирана (6) УФ-светом с длиной волны 313 нм в спектре электронного поглощения наблюдалось образование максимумов длинноволнового поглощения, свидетельствующих об образовании открытых мероцианиновых форм данного соединения (рис. 2).

Исходя из наших предыдущих исследований [1, 3, 4], можно предположить, что максимум поглощения 600 нм соответствует однократно открытому бис-спиропирану, равно как и поглощение в районе 410 нм, характерное для индолиновых спиропиранов. Рассчитанное время жизни открытой формы соединения составило 97 с. Этот показатель более чем в 3 раза превосходит значение данной характеристики у подобных соединений, полученных ранее

и не содержащих донорных заместителей в гетареновой части. Данный факт позволяет говорить о стабилизации открытой изомерной формы бис-спиросоединения при введении электронодонорного заме-

стителя в гетареновый фрагмент, однако для однозначности выводов необходимы дальнейшие фотохимические исследования с использованием различных растворителей.

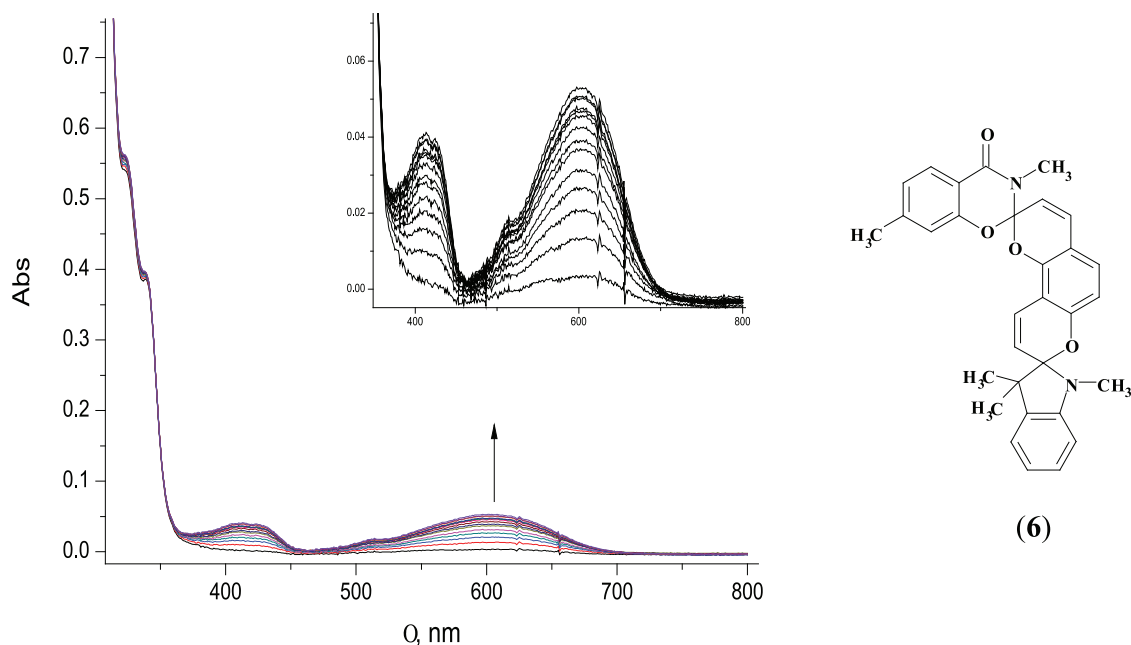


Рис. 2. УФ-спектр поглощения бис-спиропирана (6) в ацетонитриле до и после облучения в стационарном режиме светом с  $\lambda_{max} = 313$  нм при  $t = 20^\circ\text{C}$

### Заключение

В рамках модификации гетареновой части спиропиранов донорными заместителями были получены моно- и бис-спиросоединения, содержащие метильные заместители в оксазиновой части. Бис-спиросоединения показывают фотохромную активность при облучении УФ-светом в стационарном режиме. Предварительные фотохимические исследования одного из бис-спиропиранов позволяют судить о положительном влиянии введения донорных заместителей в оксазиновую часть молекулы на фотохромные свойства соединения, что заключается в увеличении времени жизни открытой формы молекулы по сравнению с полученными ранее результатами.

### Экспериментальная часть

ИК-спектры поглощения регистрировались на инфракрасном Фурье-спектрометре (Excalibur NE 3100, PC). Съемка электронных спектров поглощения проводилась в ацетонитрильных и толуольных растворах на спектрофотометре Cary 100 Scan Varian. В качестве источника облучения применялась ртутная лампа ДРШ-250 с использованием стандартного набора фильтров. Съемка спектров ЯМР  $^1\text{H}$  прово-

дилась на радиоспектрометре Bruker 250 (250 МГц) в импульсном Фурье-режиме в дейтерохлороформе.

**7'-гидрокси-8'-формил-3,8-диметил-4-оксо-спиро(1,3-бензоксазин-2-2'-[2H]-хромен) (3).** К горячему раствору 1,66 г (0,01 М) 2,4-дигидрокси-изофталевого альдегида (9) в 10 мл уксусной кислоты прибавили 2,9 г (0,01 М) перхлората 2,3,8-триметил-1,3-бензоксазин-4-ония (7). Реакционную смесь кипятили около 7 минут, затем герметично закрыли и оставили на ночь. Выпавший ярко-оранжевый осадок стиральной соли отфильтровали и промыли этиловым эфиром (3·15 мл). Поместили соль в абсолютный этиловый эфир (50 мл) и по каплям добавили эквимолярное количество триэтиламина. Через 12 часов эфир декантировали, растворитель отогнали, остаток перекристаллизовали из этилового спирта. Выход – 29%.  $T_{пл} = 169^\circ\text{C}$ . ИК-спектр,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 1677 (C=O); 1647, 1600 (C=C); 949, 921 ( $\text{C}_{спиро}-\text{O}$ ). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 2,01 (3 H, с, 8- $\text{CH}_3$ ), 3,17 (3 H, с, N- $\text{CH}_3$ ), 5,98 (1 H, д,  $J = 9,8$ , 3'-H), 6,60 (1 H, д,  $J = 8,6$ , 6'-H), 6,92 (1H, д,  $J = 9,8$ , 4'-H), 7,07 (1 H, т, 6-H), 7,30 (1 H, д, 7-H), 7,37 (1 H, д,  $J = 8,6$ , 5'-H), 7,88 (1 H, д, 5-H), 9,78 (1 H, с, 8'-CHO), 11,68 (1 H, сш, 7'-OH).

**7'-гидрокси-8'-формил-3,7-диметил-4-оксо-спиро(1,3-бензоксазин-2-2'-[2H]-хромен) (4).** Получили по методике, аналогичной синтезу соединения (3), на основе 2,4-дигидрокси-изофталевого альдегида (9) и перхлората 2,3,7-триметил-1,3-бензоксазин-4-ония (8). Выход – 30%.  $T_{пл} = 177^\circ\text{C}$ . ИК-спектр,

$\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 1683 (C=O); 1636, 1608 (C=C); 949, 929 ( $\text{C}_{\text{спиро}}-\text{O}$ ). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 2,32 (3 H, с, 7- $\text{CH}_3$ ), 3,15 (3H, с, N- $\text{CH}_3$ ), 5,95 (1 H, д,  $J=9,8$ , 3'-H), 6,60 (1 H, д,  $J=8,6$ , 6'-H), 6,67 (1 H, с, 8-H), 6,9 (1H, д,  $J=9,8$ , 4'-H), 6,98 (1 H, д,  $J=7,9$ , 6-H), 7,36 (1 H, д,  $J=8,6$ , 5'-H), 7,91 (1 H, д,  $J=7,9$ , 5-H), 9,84 (1 H, с, 8'-CHO), 11,69 (1 H, с, 7'-OH).

**3,8-диметил-4-оксо-2H-1,3-бензоксазин-2-спиро-2'H,8'H-пирано-[2,3-f]хромен-8'-спиро-2''-1'',3'',3'''-триметилиндолин (5)**. 0,355 г (1 ммоль) спиропирана (**3**) и 0,274 г (1 ммоль) перхлората индоленилия (**12**) растворили в 10 мл изопропанола. К полученной смеси прилили по каплям при нагревании 0,1 мл (0,0011 M) пиперидина. Кипятили около 10 минут, оставили в темном месте на ночь. Отфильтровали выпавший осадок, промыли минимальным количеством гексана. Выход – 74%.  $T_{\text{пл}} = 157^\circ\text{C}$ . ИК-спектр,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 1675 (C=O); 1604 (C=C); 950, 925 ( $\text{C}_{\text{спиро}}-\text{O}$ ). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 1,07 (3 H, д, 3''- $\text{CH}_3$ ), 1,23 (3 H, д, 3'''- $\text{CH}_3$ ), 2,0 (3 H, д, 8- $\text{CH}_3$ ), 2,63 (3 H, д, 1''- $\text{CH}_3$ ), 3,17 (3 H, с, 3- $\text{CH}_3$ ), 5,5 (1 H, дд,  $J=10,4$ , 9'-H), 5,9 (1 H,  $J=9,7$ , 3'-H), 6,39 (1 H, д,  $J=8,4$ , 6'-H), 6,48 (1 H, д,  $J=7,7$ , 7''-H), 6,6–6,7 (1 H, дд,  $J=10,4$ , 10'-H), 6,8 (1 H, т,  $J=7,3$ ,  $J=7,6$ , 6-H), 6,9 (1 H,  $J=9,7$ , 4'-H), 6,95 (1 H,  $J=8,4$ , 5'-H), 7,02–7,17 (3 H, м, 4''-H, 5''-H, 6''-H), 7,31 (1 H, д,  $J=7,3$ , 7-H), 7,91 (1 H, д,  $J=7,6$ , 5-H).

**3,7-диметил-4-оксо-2H-1,3-бензоксазин-2-спиро-2'H,8'H-пирано-[2,3-f]хромен-8'-спиро-2''-1'',3'',3'''-триметилиндолин (6)**. Получили по методике, аналогичной синтезу соединения (**5**), на основе спиро соединения (**4**). Выход – 80%.  $T_{\text{пл}} = 230^\circ\text{C}$ . ИК-спектр,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 1681 (C=O); 1644, 1606 (C=C); 933 ( $\text{C}_{\text{спиро}}-\text{O}$ ). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 1,08 (3 H, д, 3''- $\text{CH}_3$ ), 1,24 (3 H, с, 3'''- $\text{CH}_3$ ), 2,34 (3 H, с, 7- $\text{CH}_3$ ), 2,65 (3 H, д, 1''- $\text{CH}_3$ ), 3,14 (3 H, д, 3- $\text{CH}_3$ ), 5,5 (1 H, дд,  $J=10,4$ , 9'-H), 5,84 (1 H,  $J=9,8$ , 3'-H), 6,39 (1 H, д,  $J=8,3$ , 6'-H), 6,46 (1 H, д,  $J=7,8$ , 6-H), 6,67–7,03 (7 H, м, 8-H, 4'-H, 5'-H, 10'-H, 4''-H, 5''-H, 7''-H), 7,12 (1 H, т, 6''-H), 7,95 (1 H, д,  $J=7,9$ , 5-H).

Исследование выполнено при поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации, соглашение 14.132.21.1460, а также гранта РФФИ 12-03-90017\_Бел\_а.

#### Список литературы

1. Синтез и исследование новых индолин-натфоксазино-бисспиропиранов с объемными заместителями в гетареновых фрагментах / Ю.С. Алексеенко, И.В. Ожогин, Е.Л. Муханов, С.О. Безуглый, О.Н. Ряшин, О.И. Дмитриева, Б.С. Лукьянов // Вестник Южного научного центра РАН. – 2011. – Т. 7. – № 1. – С. 42–46.

2. Фото- и термохромные спираны. IV. Spiro(4-оксо-3,4-дигидро-2H-1,3-бензоксазин-2, 2'-[2H]бензопираны / Лукьянов Б.С., Рябухин Ю.И., Дорофеев Г.Н., Ниворожкин Л.Е., Минкин В.И. // Химия гетероциклических соединений. – 1978. – № 2. – С. 161–166.

3. Синтез новых несимметричных бисспиропиранов с 2-карбокситиловым заместителем в индолиновом фрагменте / Е.Л. Муханов, Ю.С. Алексеенко, В.В. Вибе, И.В. Ожогин, А.В. Чернышов, Б.С. Лукьянов // Вестник Южного научного центра РАН. – 2012. – Т. 8. – № 3. – С. 38–41.

4. Новый фотохромный несимметричный бисспиропиран ряда 2,3-дигидро-4-оксонафто[2,1-е][1,3]оксазина / Е.Л. Муханов, Ю.С. Алексеенко, Б.С. Лукьянов, И.В. Дороган, С.О. Безуглый // Химия высоких энергий. – 2010. – Т. 44. – № 2. – С. 248–251.

5. Lukyanov B.S., Alekseenko Yu.S., Mukhanov E.L., Lukyanova M.B., Metelitsa A.V., Khalanskij K.N., Tkachev V.V., Ryashin O.N. Spiropyrans containing the reactive substituents in the 2H-chromene moiety // International Journal of Photoenergy. – 2007. – ID 10583. – P. 1–11.

6. Minkin V.I. Bistable organic, organometallic, and coordination compounds for molecular electronics and spintronics // Russian Chemical Bulletin. – 2008. – Vol 57. – № 4. – P. 687–717.

#### References

1. Alexeenko Yu.S., Ozhogin I.V., Mukhanov E.L., Besuglyi S.O., Ryashin O.N., Dmitrieva O.I., Lukyanov B.S. *Vestnik SSC RAS*, 2011, vol. 7, no. 1, pp. 42–46.

2. Lukyanov B.S., Ryabukhin Yu.I., Dorofeenko G.N., Nivorozhkin L.E., Minkin V.I. *Chemistry of Heterocyclic Compounds*, 1978, no. 2, pp. 161–166.

3. Mukhanov E.L., Alexeenko Yu.S., Veibe V.V., Ozhogin I.V., Chernyshov A.V., Luk'yanov B.S. *Vestnik SSC RAS*, 2012, vol. 8, no. 3, pp. 38–41.

4. Mukhanov E.L., Alekseenko Yu.S., Lukyanov B.S., Dorogan I.V., Besuglyi S.O. *High Energy Chemistry*, 2010, vol. 44, no. 3, pp. 220–223.

5. Lukyanov B.S., Alekseenko Yu.S., Mukhanov E.L., Lukyanova M.B., Metelitsa A.V., Khalanskij K.N., Tkachev V.V., Ryashin O.N. *International Journal of Photoenergy*, 2007, ID 10583, pp. 1–11. doi:10.1155/2007/10583.

6. Minkin V.I. *Russian Chemical Bulletin*, 2008, Vol 57, no. 4, pp. 687–717.

#### Рецензенты:

Дубонос А.Д., д.х.н., главный научный сотрудник, ЮНЦ РАН, г. Ростов-на-Дону;

Стариков А.Г., д.х.н., ведущий научный сотрудник, НИИ ФОХ ЮФУ, г. Ростов-на-Дону.

Работа поступила в редакцию 15.08.2013.