

УДК 547.816.8

## ИССЛЕДОВАНИЕ ФОТОХРОМИЗМА И КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ НОВЫХ ПРОИЗВОДНЫХ СПИРОПИРАНОВ, КАК ПОТЕНЦИАЛЬНОЙ ОСНОВЫ СВЕТОУПРАВЛЯЕМЫХ МОЛЕКУЛЯРНЫХ ПЕРЕКЛЮЧАТЕЛЕЙ

Лукьянова М.Б., Ожогин И.В., Лесникова Е.А., Комиссарова О.А.,  
Дмитриева О.И., Безуглый С.О., Чернышев А.В., Киракосян А.А.  
*НИИ физической и органической химии Южного федерального университета,  
Ростов-на-Дону, e-mail: lab811@ipoc.sfedu.ru*

Статья посвящена исследованию соединений, относящихся к одному из наиболее перспективных и интересных в плане возможностей практического применения классов органических фотохромов – спиропиранам. Исследование влияния заместителей в спиromолекуле на проявляемые ей фотохромные свойства позволит осуществлять направленный синтез фотохромных соединений с заданными свойствами. В продолжение исследований систематических серий спиропиранов бензоксазинового ряда были получены новые спиропираны, содержащие хелатофорный гидразоновый фрагмент в [2H]-хроменовой части молекулы. Исследован фотохромизм и способность к комплексообразованию. Выяснено, что введение метоксильной группы в пара-положение бензоядра гидразонового фрагмента приводит к появлению у соединения фотохромных свойств. При этом перемещение гидразонового заместителя из положения 8' в положение 6' приводит к потере системой фотохромных свойств.

**Ключевые слова:** спиропиран, фотохромизм, комплексообразование

## INVESTIGATION OF PHOTOCROMISM AND COMPLEXATION OF NEW BENZOXAZINE-SPIROPYRAN DERIVATIVES AS POTENTIAL BASE OF LIGHT-CONTROLLED MOLECULAR SWITCHES

Lukyanova M.B., Ozhogin I.V., Lesnikova E.A., Komissarova O.A., Dmitrieva O.I.,  
Bezugly S.O., Chernyshev A.V., Kirakosyan A.A.  
*Institute of Physical and Organic Chemistry at Southern Federal University,  
Rostov-on-Don, e-mail: lab811@ipoc.sfedu.ru*

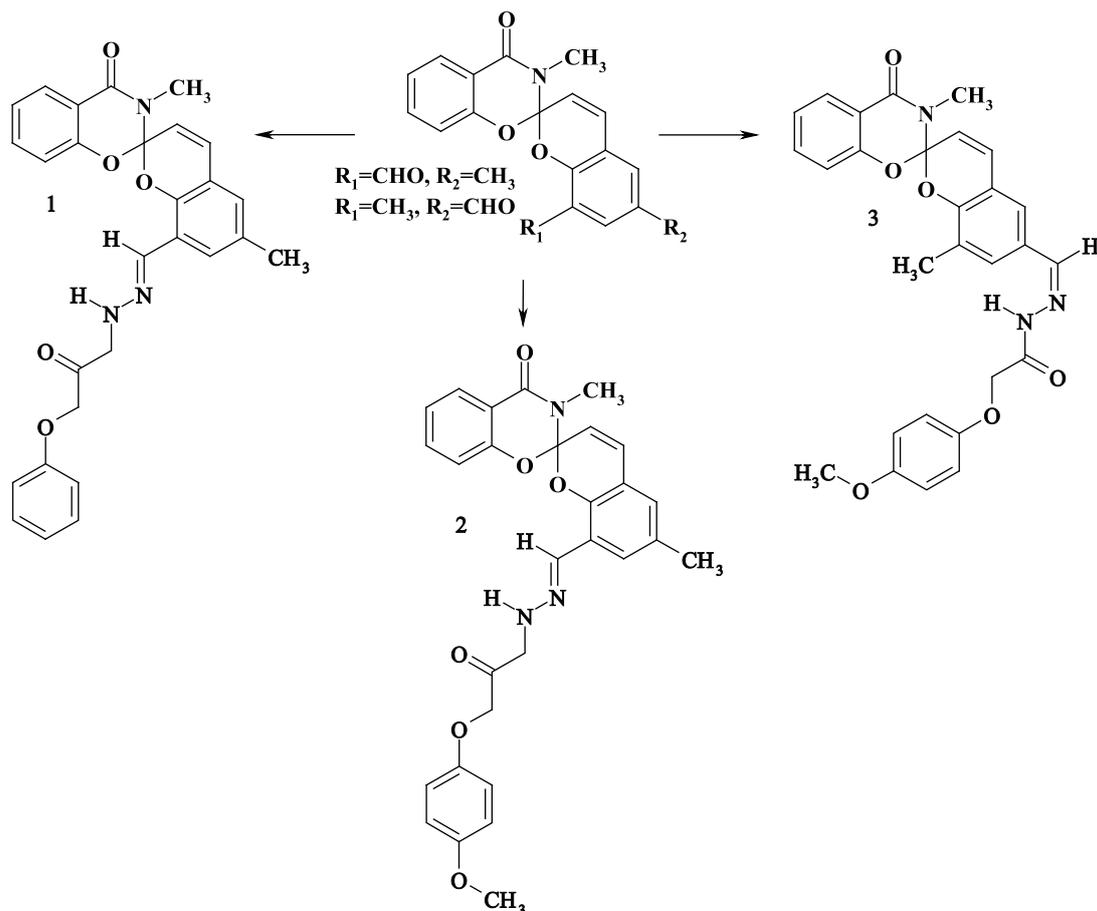
Investigation of new compounds, belonging to one of the most perspective and interesting in terms of practical application classes of organic photochroms – spiroyrans, is discussed in this paper. The research of substituents influence in spiromolecule on photochromic properties is make it possible to implement focused synthesis of photochromic compound with adjusted properties. In continued research of systematic range spiroyrans of the benzoxazine series, the new spiroyrans, containing chelating hydrazone fragment in [2H]-chromene part of molecule, were synthesized. Photochromism and ability to complexation were investigated for this compounds. It was founded, that introduction of methoxy group in the para-position of the benzene ring at the hydrazone-fragment leads to appearance the photochromic properties. In this case, the hydrazone substituent replacement from the position 8' to the 6' results in the loss of photochromic properties of the system.

**Keywords:** spiropyran, photochromism, complexation

Синтез и исследование новых фотохромных материалов, способных обратно менять спектр поглощения и другие физико-химические характеристики под действием активирующего электромагнитного излучения различного спектрального состава [4], представляет интерес для областей молекулярной электроники, поскольку подобные соединения могут быть использованы для создания элементов оптической памяти и молекулярных переключателей [3], трехмерных оптических устройств для хранения информации [4], фотоуправляемых магнетиков [2], а также могут найти применение в активных элементах молекулярных компьютеров [1,6].

Спироциклические соединения – один из наиболее перспективных и широко изучаемых классов фотохромов, способны при действии на них активирующего излучения образовывать окрашенную открытую форму, от стабильности которой зависит фоточувствительность и другие рабочие характеристики системы.

**Цель исследования.** На процессы фотоиндуцированной изомеризации существенное влияние оказывает строение бензопирановой части молекулы, в связи с чем объектами исследования были выбраны спиропираны бензоксазинового ряда **1,2 и 3**, содержащие в [2H]-хроменовой части молекулы гидразоновый фрагмент, способный к комплексообразованию с катионами металлов.



Гидразоны **1-3** получены при кипячении в этаноле исходных спиропиранов и гидразидов соответствующих феноксиуксусных кислот. Выпавшие при охлаждении кристаллы были перекристаллизованы из соответствующих растворителей. Структура полученных соединений подтверждена с помощью методов ЯМР  $^1H$  и ИК-спектроскопии.

#### Обсуждение результатов исследования

Комплексообразование катионов металлов как непосредственно с открытой мероцианиновой формой спиропирана, так и с введенными в молекулу спиропирана хелатофорными заместителями, является одним из способов стабилизации открытой мероцианиновой формы. В свою очередь, с помощью облучения можно как генерировать координационно-активную форму соединения, так и вызывать декомплексобразование, что позволяет использовать комплексные соединения спиропиранов в качестве светуправляемых молекулярных устройств и создавать на их базе эффективные оптические молекулярные переключатели.

При облучении УФ светом 365 нм в стационарном режиме ацетонитрильного раство-

ра спиропирана **1** при комнатной температуре фотоиндуцированного окрашивания не наблюдалось. При облучении УФ светом наблюдается эффективная реакция деградации.

Добавление соли цинка даже в большом избытке не приводит к резкому изменению формы спектра циклической формы. Но в течение времени достигается состояние равновесия с комплексными соединениями на основе мероцианиновых изомеров. Облучение раствора УФ светом приводит к образованию избыточного количества комплекса по отношению к состоянию равновесия (рис. 1). В ходе фотоиндуцированного образования комплексных соединений наблюдается изменение формы их полосы поглощения, что может свидетельствовать об образовании комплексов разного типа. Молекулярная система на основе комплексного соединения является фотохромной с термической обратимостью (рис. 2).

Введение метоксильного заместителя в *para*-положение бензоидра гидразонового фрагмента приводит к появлению у соединения **2** фотохромных свойств, хотя наблюдается эффективная реакция деградации, как и в соединении **1**.

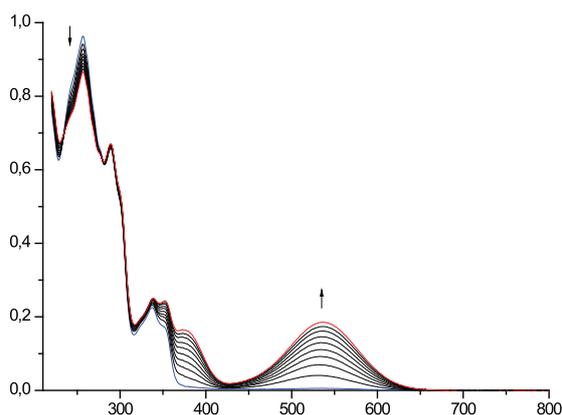


Рис. 1. Спектры поглощения спиропирана  $[1] = 2,98 \cdot 10^{-3} \text{ M}$  в присутствии  $[Zn^{+2}] = 1,12 \cdot 10^{-5} \text{ M}$  при облучении УФ светом 365 нм ( $dt = 10 \text{ c}$ )

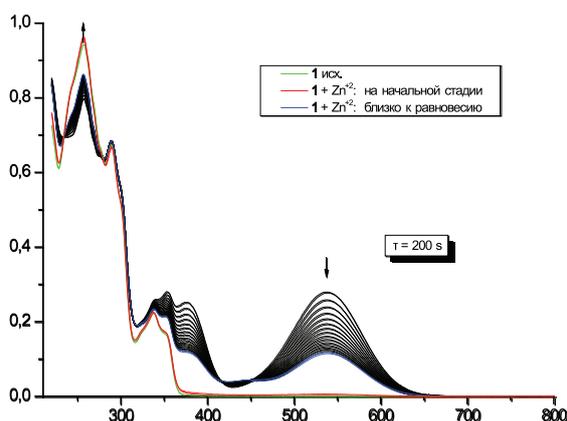


Рис. 2. Изменение спектра поглощения облученной смеси (обратная темновая реакция) спиропирана  $[1] = 2,98 \cdot 10^{-3} \text{ M}$  в присутствии  $[Zn^{+2}] = 1,12 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ ; ( $dt = 20 \text{ c}$ )

Добавление соли цинка не приводит к резкому изменению формы спектра циклической формы, но в течение времени достигается состояние равновесия с комплексными соединениями на основе мерцианиновых изомеров. Облучение раствора УФ светом приводит к образованию избыточного количества комплекса по отношению к состоянию равновесия. В ходе фотоиндуцированного образования комплексных соединений наблюдается изменение формы полосы поглощения, что может свидетельствовать об образовании

комплексов разного типа (рис. 3). Молекулярная система на основе комплексного соединения является фотохромной с термической обратимостью (рис. 4).

При изучении фотохромных свойств спиропирана **3** установлено, что соединение не является фотоактивным, однако при добавлении в его ацетонитрильный раствор перхлората цинка наблюдается окрашивание раствора, связанное, по видимому, с образованием комплекса с циклической формой (рис. 5). При облучении комплексного соединения изменение окраски не наблюдается.

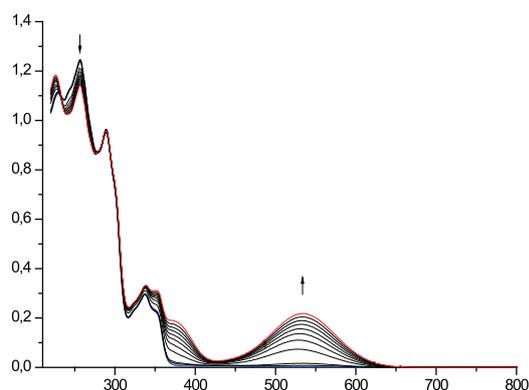


Рис. 3. Спектры поглощения спиропирана  $[2] = 3,60 \cdot 10^{-5} \text{ M}$  в присутствии  $[Zn^{+2}] = 1,12 \cdot 10^{-3} \text{ M}$  при облучении УФ светом 365 нм ( $dt = 10 \text{ c}$ )

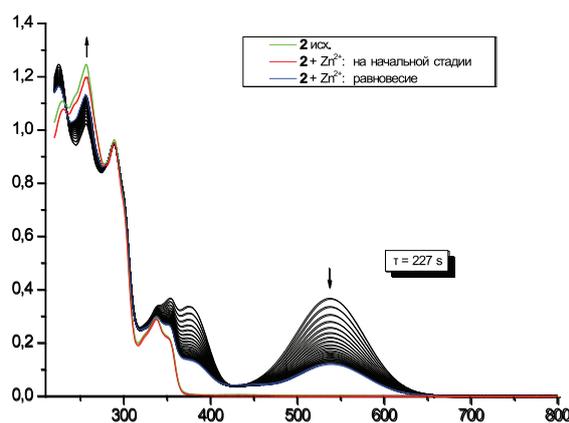


Рис. 4. Спектр поглощения облученной смеси (обратная темновая реакция) спиропирана  $[2] = 3,60 \cdot 10^{-5} \text{ M}$  в присутствии  $[Zn^{+2}] = 1,12 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ ; ( $dt = 30 \text{ c}$ )

Количественные характеристики обсуждаемого спектрального процесса, а также данные времени жизни фотоиндуцированной формы приведены в таблице.

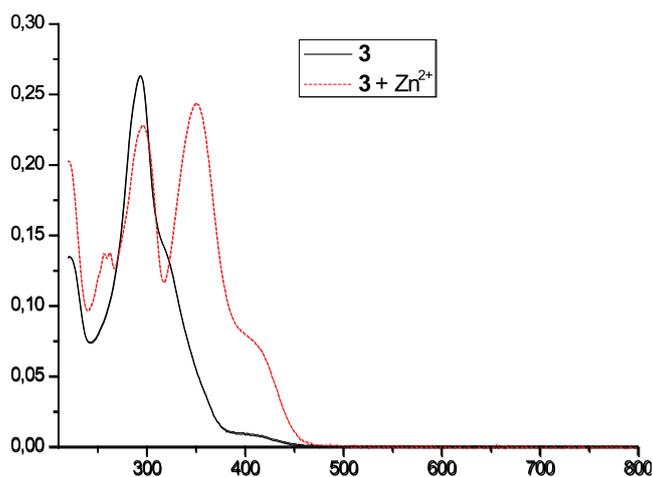


Рис. 5. Спектры поглощения спиропирана **3** до и после добавления  $[Zn^{2+}] = 1.12 \cdot 10^{-3} M$

Количественные характеристики спектральных процессов соединений **1**, **2** и **3**

Соединение	Структурная формула	$\lambda_{\max}^A$	$\epsilon(\lambda_{\max}^A)$	$\lambda_{\max}^B$	$\tau_{25}^B$	$\lambda_{\max}^{AM}$	$\lambda_{\max}^{BM}$
1		257 289 337 Sh 352	31650 22640 7560 5590	нет окраш.	-	-	375 537
2		257 289 337 Sh 352	33180 26110 8050 6000	~ 600	~ 0,3	-	375 534
3		293 Sh 320 Sh 410	1 mg + 50 ml нераств-м	нет окраш.	-	351 Sh 408	нет окраш.

Примечание.  $\lambda_{\max}^{AM}$ ,  $\lambda_{\max}^{BM}$  – максимумы полос поглощения комплексных соединений с спиropicлической и мероцианиновой формами, соответственно.

Для исследования процессов комплексообразования использовался перхлорат цинкагексагидрат. Для индуцирования реакции фотоокрашивания использовался фильтр, пропускающий УФ свет ртутной лампы до 400 нм. Растворимость соединения **2**

оказалась чрезвычайно низка (1 мг вещества не удается растворить в 50 мл ацетонитрила), вследствие чего определить величину экстинкции не представляется возможным.

### Заклучение

В ходе исследования были получены новые спиропираны бензоксазинового ряда, содержащие в [2Н]-хромоновой части хелатофорный гидразоновый фрагмент. Исследованы фотохромные свойства полученных соединений и их способность к комплексообразованию. Выяснено, что введение метоксильного заместителя в *пара*-положение бензоядра гидразонового фрагмента приводит к появлению у соединения фотохромных свойств. При этом перемещение гидразонового заместителя из положения 8' в положение 6' приводит к потере системой фотохромных свойств.

*Исследование выполнено при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации, Федеральная целевая программа «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009-2013 годы соглашение № 14.А18.21.1188 и соглашение № 14.А18.21.0796.*

### Список литературы

1. Минкин В. И. Молекулярные компьютеры // Научная мысль Кавказа. – 2004. – Вып. 1. – С. 32–40.
2. Aldoshin S.M. Heading to photoswitchable magnets // J. Photochem. Photobiol. A: Chem. – 2008. – Vol. 200. – P. 19–33.
3. Berkovic G., Krongauz V. Spiropyran and Spirooxazines for Memories and Switches // Chem. Rev. – 2000. – Vol. 100. – P. 1741–1753.

4. Bouas-Laurent H., Dürr H. Organic photochromism IUPAC Technical Report // Pure Appl. Chem. – 2001. – Vol. 73. – № 4. – P. 639–665.

5. Kawata S. and Kawata Y. Three-Dimensional Optical Data Storage Using Photochromic Materials // Chem. Rev. – 2000. – Vol. 100. – P. 1777–1788.

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

2. Aldoshin S.M. Heading to photoswitchable magnets. J. Photochem. Photobiol. A: Chem. 2008. Vol. 200, pp. 19–33.

3. Berkovic G., Krongauz V. Spiropyran and Spirooxazines for Memories and Switches. Chem. Rev. 2000. Vol. 100, pp. 1741–1753.

4. Bouas-Laurent H., Dürr H. Organic photochromism IUPAC Technical Report. Pure Appl. Chem. 2001. Vol. 73, no. 4, pp. 639–665.

5. Kawata S. and Kawata Y. Three-Dimensional Optical Data Storage Using Photochromic Materials. Chem. Rev. 2000. Vol. 100, pp. 1777–1788.

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

### Рецензенты:

Черныш Ю.Е., д.х.н., старший научный сотрудник, НИИ физической и органической химии Южного федерального университета, г. Ростов-на-Дону;

Стариков А.Г., д.х.н., ведущий научный сотрудник, НИИ физической и органической химии Южного федерального университета, г. Ростов-на-Дону.

Работа поступила в редакцию 17.10.2013.