

УДК 547.816.8

СИНТЕТИЧЕСКИЕ ПОДХОДЫ К ПОЛУЧЕНИЮ НЕСИММЕТРИЧНЫХ БИС-СПИРОПИРАНОВ С НАФТОКСАЗИНОНЫМ ФРАГМЕНТОМ

Ожогин И.В., Муханов Е.Л., Комиссарова О.А., Лукьянова М.Б.,
Дороган И.В., Лукьянов Б.С.

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

Полифотохромные соединения являются перспективной основой для материалов с фотоуправляемыми характеристиками из-за потенциальной возможности селективного переключения между тремя и более изомерами. Продемонстрированы одностадийный и двухстадийный подходы к получению прекурсоров оксазиноновых солей – замещенных амидов 1,2-, 2,3- и 2,1-окси-нафтойных кислот. Используя два набора орто-расположенных гидроксильных и альдегидных групп в 2,4-дигидрокси-изо-фталевом альдегиде в качестве центров формирования спиропирановых компонент получены бис-спиропираны, содержащие фрагмент оксазинона и индолина. Выявлен предпочтительный порядок формирования гетареновых компонент в молекулах бисспиропиранов. Показана возможность получения несимметричных бис-спиропиранов с неэквивалентными гетареновыми фрагментами и различным расположением фотохромных спиоцентров. Эти соединения будут разделены и исследованы в продолжении исследования. Строение полученных соединений доказано с привлечением элементного анализа, ИК и ЯМР ¹H спектроскопии.

Ключевые слова: спиропиран, бис-спиропиран, гетареновый фрагмент, фотохромизм, оксазинон

SYNTHETIC APPROACHES TO THE OBTAINING OF ASYMMETRICAL BIS-SPIROPYRANS WITH NAPHTOXAZINONE SITE

Ozhogin I.V., Muhanov E.L., Komissarova O.A., Lukyanova M.B.,
Dorogan I.V., Lukyanov B.S.

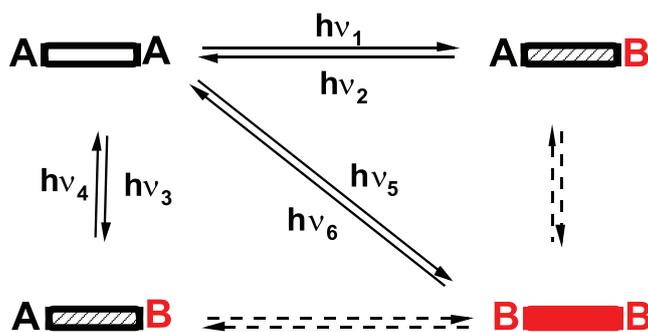
Institute of Physical and Organic Chemistry, Southern Federal University,
Rostov-on-Don, e-mail: lab811@ipoc.rsu.ru, lab811@ipoc.sfedu.ru

Polyphotochromic compounds are promising frame for materials with photo-controlled parameters due to possible selective switching between three or more isomers. One-step and two-step approaches to the substituted amides of 1,2-, 2,3- and 2,1-hydroxyl-naphthoic acid – precursors of oxazinone salts were shown. Bis-spiropyrans with oxazinone and indoline fragments were synthesized by using two ortho-located sets of hydroxyl and aldehyde groups in 2,4-dihydroxyl-iso-phthalic aldehyde as forming centers for spiropyran sites. Preferable order of hetarene site synthesis in the bis-spiropyran molecules were determined. Possibility for the synthesis of asymmetrical bis-spiropyran with non-equivalent hetarene fragments and different configuration of photochromic spirocenters were shown. These compounds will be separated and investigated in the further research. Structure of the obtained compounds have been proved by IR- and NMR spectroscopy.

Keywords: spiropyran, bis-spiropyran, hetarene fragment, photochromism, oxazinone

Фотохромные соединения способны претерпевать существенные изменения спектров поглощения под действием активирующего облучения. Сопутствующие изменения структуры, дипольного момента, электронного распределения и прочих характеристик позволяют создавать на основе принципа фотохромной реакции функциональные материалы для оптических элементов, управления молекулярной электро-

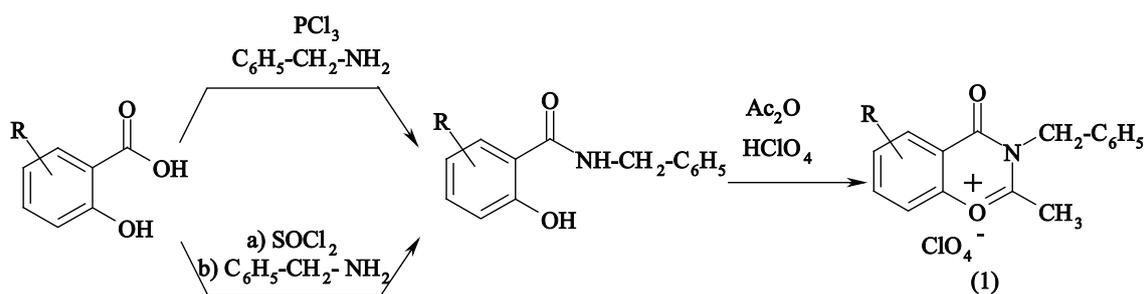
ной, хранения оптической информации, компьютерно-генерируемой голографии и т.д. [4, 6]. Наличие в структуре молекулы двух фотохромных центров увеличивает количество потенциально достижимых фотоинициируемых изомеров до четырех (схема) и расширяет перспективы применения таких бис-фотохромных соединений в качестве молекулярных переключаемых свойств.



Общая схема изомеризации бис-спиропиранов

В настоящей работе исследован подход к получению систематических серий несимметричных бис-спиропиранов соединений с различными гетареновыми узлами, объединенными общим пиранохроменным фрагментом.

Цель работы – разработка стратегии получения на основе орто-дигидрокси-формил-ароматических соединений серий несимметричных бис-спиропиранов, отличающихся как расположением, так и природой гетареновых фрагментов.



Исходный 2,4-дигидрокси-изо-фталевый альдегид (2) получен последователь-

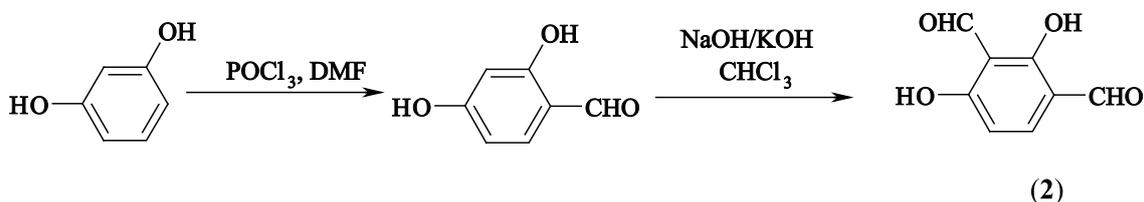
Результаты исследования и их обсуждение

Исходные соли оксазиния (1) получены на основе амидов соответствующих оксинафтойных кислот, которые в свою очередь синтезированы по двум методикам:

– посредством взаимодействия с SOCl_2 и последующей обработкой хлорангидрида кислоты соответствующими аминами;

– посредством взаимодействия с реакционно-активным комплексом на основе PCl_3 и соответствующих аминов.

ным формилированием резорцина по методу Вильсмайера и Реймера – Тимана.

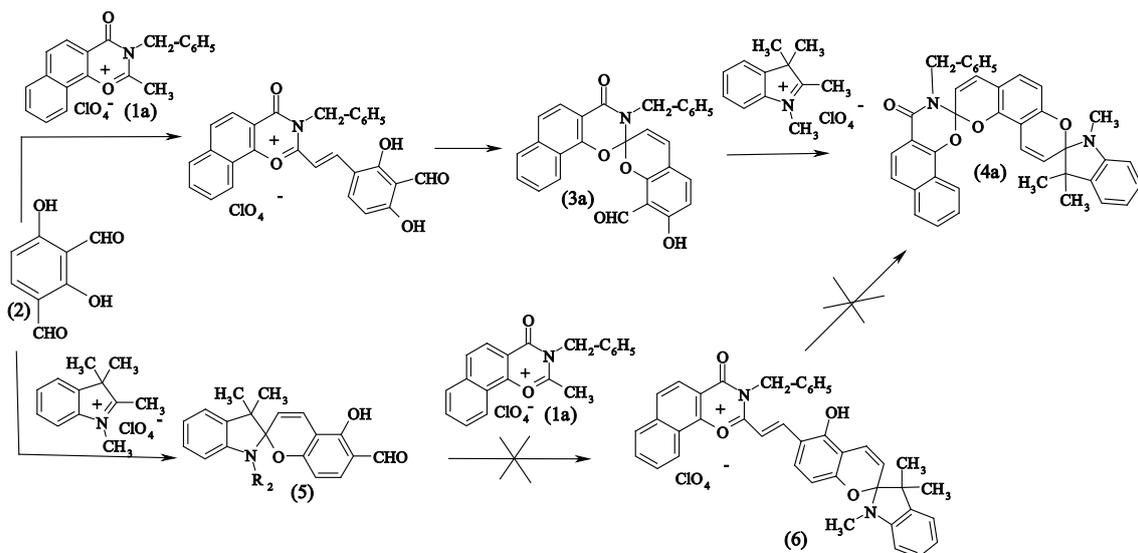


Нафтоксазиновый спиропиранс бензильным заместителем у атома азота (3a) был получен путем реакции соответствующей соли нафтоксазин-1,3-ония (1a) с 2,4-дигидрокси-изо-фталевым альдегидом (2) и последующей обработкой полученного стирильного производного органическим основанием. Используя (3a) в качестве аналога салицилового альдегида в реакции с перхлоратом 1,2,3,3-триметилиндоленилия в присутствии пиперидина, получен несимметричный индолино-нафтоксазино-бис-спиропиран (4a).

Вторая опробованная стратегия синтеза бис-спиропирана (4a) состояла в конструировании индолинового гетаренового фрагмента при реакции альдегида (2) с перхлоратом 1,2,3,3-тетраметилиндоленилия в присутствии пиперидина и по-

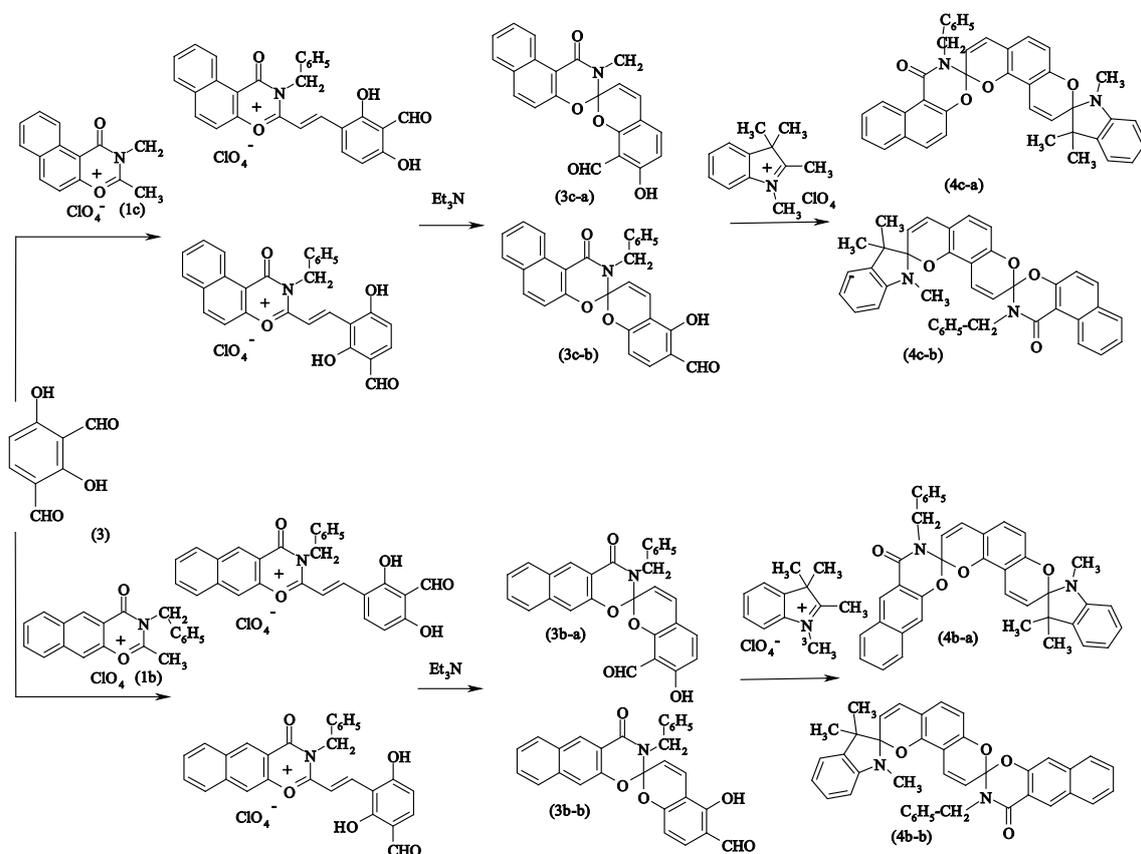
следующей реакции полученного индолино-спиропирана (5) с солью оксазиния (1a) в уксусной кислоте. Однако последняя стадия не приводила к получению достаточных количества стирильной соли (6), а попытка проведения реакции в спирте в присутствии пиперидина привела к получению большого количества побочных продуктов, что в итоге не позволило произвести синтез бис-спироструктуры (4a) по альтернативной стратегии.

При апробации указанных стратегий проявлялась ранее исследованная селективность в реакциях альдегида (2) с различными органическими солями, что объясняется совокупностью стерических факторов и приводит к различному расположению гидроксильной и альдегидной групп в спиропиранах (3a) и (5) [1, 2, 3, 5].



Спироириды (**3b,c**) и бис-спироириды (**4b,c**) были получены и выделены в виде смеси изомеров (**3b-a, 3b-b**), (**3c-a, 3c-b**) и (**4b-a, 4b-b**), (**4c-a, 4c-b**) из-за отсутствия упомянутой селективности конденсации по неэквивалентным и конкурирующим альдегидным группам в молекуле исходного альдегида (3).

Структура полученных соединений и состав смесей изомеров (**3b-a, 3b-b**), (**3c-a, 3c-b**) и (**4b-a, 4b-b**), (**4c-a, 4c-b**) была подтверждена с использованием элементного анализа, ИК-и ЯМР ^1H спектроскопии.



Разделение изомеров методом колоночной хроматографии позволит получить несимметричные бис-спиропираны (**4b-a**), (**4b-b**), (**4c-a**) и (**4c-b**), характеризующиеся не только неэквивалентной структурой гетареновых структурных узлов, но и различным относительным расположением фотоактивных центров в молекуле.

Заключение

Были разработаны подходы к получению несимметричных бис-спиропиранов, отличающихся не только строением, но и взаимным расположением спиропирановых фрагментов в одной молекуле. Дальнейшее исследование фотохромных свойств полученных соединений позволит проанализировать взаимное электронное влияние взаимной ориентации фотоактивируемых узлов в молекулах бис-спиропиранов.

Экспериментальная часть

ИК-спектры поглощения регистрировались на инфракрасном Фурье-спектрометре (Excalibur NE 3100, PC). Съемка ИК-спектров осуществлялась с помощью метода *нарушенного внутреннего* полного отражения. Съемка спектров ЯМР ^1H проводилась на радиоспектрометре Bruker 250 (250 МГц) в импульсном Фурье-режиме в дейтерохлороформе. Положение сигналов исследуемого вещества определялось по δ -шкале, отнесение сигналов проведено относительно остаточных сигналов протона дейтерорастворителя – дейтерохлороформа, константа спин-спиновой взаимодействия J дана в герцах.

Общая методика получения 3-бензил-2,3-дигидронафто[1,3]-оксазин-4-оксо-2-спиро-2'-Н,8'-пирано-[2,3-f]хромен-8'-спиро-2''-1'',3'',3'''-триметилиндолинов (**4**) N-Бензиламид 1-гидрокси-2-нафтойной кислоты

а) В трехгорлую круглодонную колбу, снабженную механической мешалкой и обратным холодильником, поместили 10 г бензиламина и 40 мл пиридина, при охлаждении и перемешивании по каплям добавили раствор 1,3 мл треххлористого фосфора в 7 мл пиридина. Перемешивали в течение 30 мин без охлаждения, после чего добавили 5,3 г 1-гидрокси-2-нафтойной кислоты и нагревали на водяной бане в течение 4 часов. Отфильтровывали выпавший осадок полифосфорной кислоты. Раствор упарили. Остаток обработали смесью EtOAc и HCl (2:1), так чтобы рН водного слоя составлял 3–4. Собирали органическую фазу, промыли 10%-м р-ром NaHCO_3 , а затем водой; отгоняли этилацетат. Выпавший осадок

N-бензиламида 1-гидрокси-2-нафтойной кислоты перекристаллизовали из этилацетата/гексана (1/1). Выход 4 г (51 %).

б) В круглодонную колбу на 0,5 л, снабженную капельной воронкой и обратным холодильником, поместили 56,4 г 1-гидрокси-2-нафтойной кислоты, 150 мг карбамида и 200 мл толуола. Прибавили по каплям эквимолярное количество тионилхлорида и кипятили до полного прекращения выделения HCl. Затем к полученному раствору добавили 0,6 М бензиламина. Отфильтровали от осадка бензиламина солянокислого. Толуол отгоняли, выпавшие темно-желтые кристаллы N-бензиламида 1-гидрокси-2-нафтойной кислоты отфильтровывали и перекристаллизовывали из этилацетата/гексана (1/1). Выход 15,2 г (~25 %).

Перхлорат 2-метил-3-бензил-2,3-дигидронафто[2,1-e][1,3]оксазин-4-ония (**1a**)

К раствору 2,77 г (0,01 М) N-бензиламида 1-гидрокси-2-нафтойной кислоты в 6 мл уксусного ангидрида по каплям при охлаждении добавили 1 мл хлорной кислоты (72 %). Реакционную смесь осторожно, не доводя до кипения, нагревали в течение 5 минут. Выпавший перхлорат 3-бензил-2-метил-2,3-дигидронафто[2,1-e][1,3]оксазин-4-ония (**1a**) фильтруют, промывают эфиром. Выход 2,4 г (60 %).

3-бензил-7'-гидрокси-8'-формил-2,3-дигидронафто[2,1-e][1,3]-оксазин-4-оксо-2-спиро-2'-бензопиран (**3a**)

Кипятили смесь 1,66 г (0,01 М) 2,4-дигидрокси-изо-фталевого альдегида (**2**) и 4,01 г (0,01 М) перхлората 3-бензил-2-метил-2,3-дигидронафто[2,1-e][1,3]оксазин-4-ония (**1a**) в 10 мл уксусной кислоты. Охладили реакционную смесь, выпавший осадок отфильтровали и промыли абсолютным эфиром. Поместили в колбу с 30 мл абсолютно сухого эфира и прилили 1,5 мл триэтиламина. Через двое суток эфир декантировали, упарили, и выпавший осадок спиропирана (**3a**) перекристаллизовали из этилового спирта. Выход 1,44 г (32 %).

3-Бензил-2,3-дигидронафто[2,1-e][1,3]-оксазин-4-оксо-2-спиро-2'-Н,8'-пирано-[2,3-f]хромен-8'-спиро-2''-1'',3'',3'''-триметилиндолин (**4a**)

В колбу поместили 0,449 г (0,001 М) 3-бензил-7'-гидрокси-8'-формил-2,3-дигидронафто[2,1-e][1,3]-оксазин-4-оксо-2-спиро-2'-бензопиран (**3a**) и 0,274 г (0,001 М) перхлората 1,2,3,3-тетраметилиндолиния в 10 мл изопропилового спирта. Прилили по каплям при нагревании 0,1 мл (0,0011 М) пиперидина. Далее кипятили реакционную

смесь в течении десяти минут. Осадок биспиропирана (**4a**) отфильтровали и перекристаллизовали из гексана. Выход 0,12 г (20 %).

3-Бензил-2,3-дигидронафто[1,3]-оксазин-4-оксо-2-спиро-2'Н,8'Н-пирано[2,3-f]хромен-8'-спиро-2''-1'',3'',3'''-триметилиндолины (4b,c), выделенные в виде смесей изомеров получены по аналогичной методике на основе 2,3- и 2,1-гидроксиафтойной кислоты.

Работа получила финансовую поддержку Федеральной целевой программы «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009–2013 годы (соглашение 14.А18.21.1188 и № 14.А18.21.0796).

Работа выполнена при финансовой поддержке грантов РФФИ (грант № 12-03-31455 мол_a).

Список литературы

1. Фото и термохромные спиропираны. 24*. Новые фотохромные спиропираны на основе 2,4-дигидроксиизофталового альдегида / Ю.С. Алексеенко, Б.С. Лукьянов, А.Н. Утенышев, Е.Л. Муханов, М.Е. Клецкий, В.В. Ткачев, Н.Н. Кравченко, В.И. Минкин, С.М. Алдошин // *Химия гетероциклических соединений (Латвия)*. – 2006. – № 6. – С. 919–929.

2. Синтез и исследование строения 3-метил-7'-гидрокси-8'-формил-спиро(2,3-дигидро-нафто[2,1-e][1,3]оксазин-4-оксо-2,2'-[2H]-хромена / Е.Л. Муханов, Ю.С. Алексеенко, В.В. Ткачев, Б.С. Лукьянов, С.О. Безуглый // *Вестник ЮНЦ РАН*. – 2010. – 6. – № 1. – С. 19–23.

3. Attia M.S., Khalil M.M.H., Abdel-Mottaleb M.S.A., Lukyanova M.B., Alekseenko Yu.S., Lukyanov B.S. Effect of Complexation with Lanthanide Metal Ions on the Photochromism of (1,3,3-Trimethyl-5-Hydroxy-6-Formyl-Indoline-Spiro2,2-[2H]chromene) in Different Media // *International Journal of Photoenergy*. – 2006. – Vol. 2006. – Article ID 42846. – P. 1–9. – doi: 10.1155/IJP/2006/42846.

4. Crano J.C., Guglielmetti R.J. *Organic Photochromic and Thermochromic Compounds* // Plenum Press. – New York, 1999.

5. Lukyanov B.S., Alekseenko Yu.S., Mukhanov E.L., Lukyanova M.B., Metelitsa A.V., Khalanskiy 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. – doi:10.1155/2007/10583.

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. Alekseenko Ju.S., Lukyanov B.S., Utenyshev A.N., Mukhanov E.L., Kleckiy M.E., Tkachev V.V., Kravchenko N. N., Minkin V. I., Aldoshin S. M. *Himija geterociklicheskih soedinenij* (Latvija). [Chemistry of heterocyclic compounds]. 2006, no 6, pp. 919-929.

2. Mukhanov E.L., Alekseenko Ju.S., Tkachev V.V., Lukyanov B.S., Bezuglyy S.O. *Vestnik JuNC RAN*. 2010, 6, no 1, pp. 19–23.

3. Attia M.S., Khalil M.M.H., Abdel-Mottaleb M.S.A., Lukyanova M.B., Alekseenko Yu.S., Lukyanov B.S. *International Journal of Photoenergy*. 2006. Vol. 2006, Article ID 42846, pp. 1–9, doi: 10.1155/IJP/2006/42846.

4. Crano J.C., Guglielmetti R.J. *Organic Photochromic and Thermochromic Compounds*. Plenum Press, New York, 1999.

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

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

Рецензенты:

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

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

Работа поступила в редакцию 17.10.2013.