

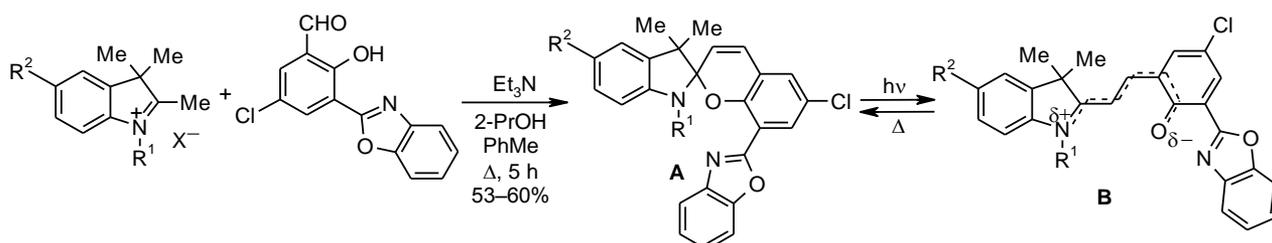
Фото- и термохромные спиропираны

43*. Спектрально-кинетическое исследование новых бензоксазолилзамещенных спиробензопиранов

Ирина А. Ростовцева¹, Екатерина В. Соловьева¹, Анатолий В. Чернышев^{1*},
Николай А. Волошин¹, Надежда С. Трофимова¹, Анатолий В. Метелица¹

¹ НИИ физической и органической химии Южного федерального университета,
пр. Стачки, 194/2, Ростов-на-Дону 344090, Россия; e-mail: anatoly@ipoc.sfedu.ru

Поступило 16.12.2014
Принято 12.02.2015



Получен ряд спироиндолинбензопиранов, содержащих хелатирующую 1,3-бензоксазольную группу в положении 8 бензопиранового фрагмента. Новые бензоксазолилзамещенные спиробензопираны проявляют фотохромные свойства в растворах, демонстрируя близкие значения квантовых выходов прямых и обратных фотореакций.

Ключевые слова: бензоксазол, мероцианины, спиропираны, квантовый выход, фотохромизм.

В настоящее время известно большое число соединений, обладающих фотохромными свойствами, среди которых выделяются спиропираны благодаря возможности изменения в широких пределах спектрально-кинетических характеристик относительно несложной модификацией их структуры.² Повышенный интерес к спиропиранам в последнее десятилетие связан с возможностью создания на их основе полифункциональных молекулярных систем.³ В частности, введение хелатирующих заместителей в *орто*-положение по отношению к атому кислорода спиропиранов приводит к появлению выраженных комплексобразующих свойств,^{4–10} что, наряду с фотохромизмом, расширяет возможности их потенциального применения в качестве сенсоров ионов и молекул.^{11–15}

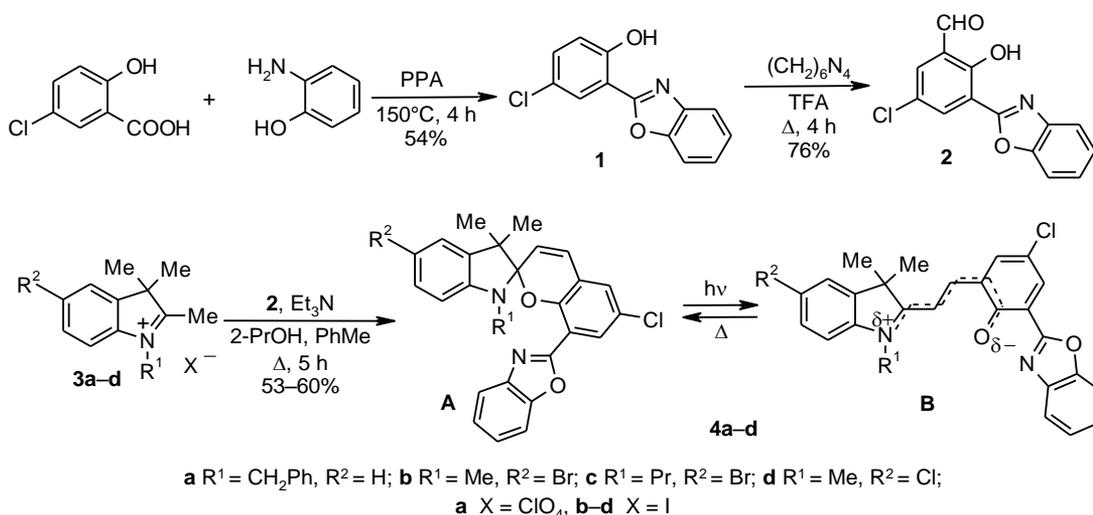
Ранее нами были получены 6-формилзамещенные спиропираны индолинового ряда, содержащие 1,3-бензоксазольный заместитель в *орто*-положении по отношению к пирановому атому кислорода, и изучены их спектрально-кинетические свойства.¹⁰ В настоящей работе синтезированы их 6-хлорпроизводные аналоги и количественно исследованы фотохромные свойства полученных соединений.

Взаимодействием 2-аминофенола и 5-хлор-2-гидроксибензойной кислоты в полифосфорной кислоте получен фенол **1**, последующее формилирование которого по Даффу в трифторуксусной кислоте привело к образованию 3-(1,3-бензоксазол-2-ил)-2-гидрокси-5-хлорбензальдегида (**2**) (схема 1). Спиробензопираны **4a–d** синтезированы со средними выходами конденсацией солей 3*H*-индолина **3a–d** с альдегидом **2** в смеси толуол – 2-пропанол в присутствии триэтиламина в качестве основания.

Строение полученных соединений **1**, **2**, **4a–d** установлено методом спектроскопии ЯМР ¹H и подтверждено данными элементного анализа. Данные спектроскопии ЯМР ¹H свидетельствуют о том, что спиропираны **4a–d**, как и полученные ранее дифенилоксазолил-, дифенилимидазолил- и бензотиазолилзамещенные спиропираны,^{16–19} находятся в растворе (CDCl₃) в спироциклической форме. В спектрах ЯМР ¹H спиропиранов **4a–d** обнаружены два сигнала протонов магнитно-неэквивалентных геминальных метильных групп, сигналы протонов *N*-алкильных заместителей (Me, Pr, CH₂Ph) индолинового фрагмента, лежащие в сильном поле, и несколько групп взаимосвязанных сигналов в слабopольной области спектра, относящихся к индо-

* Сообщение 42 см. лит.¹

Схема 1



линовому, пирановому и бензоксазольному фрагментам. Сигналы протонов фенильных циклов бензоксазольного фрагмента образуют сложную картину мультиплетов. Прохиральность протонов метиленовой группы *N*-бензильного заместителя индолинового фрагмента спиропирана **4a** приводит к диастереотопному расщеплению сигналов протонов, проявляющихся в виде двух дублетов при 4.13 и 4.49 м. д. соответственно.

Электронные спектры поглощения (ЭСП) циклических форм **A** спиропиранов **4a-d** характеризуются полосами длинноволнового поглощения ($\lambda_{\text{max}}^{\text{abs}}$) с максимумами в области 351–354 нм и молярными коэффициентами экстинкции (ϵ) 8410–14860 л·моль⁻¹·см⁻¹ (табл. 1).

Заместители R^1 и R^2 в индолиновом фрагменте молекул спиропиранов практически не оказывают влияния на положение длинноволновых полос поглощения. Это находится в соответствии с предположением об аддитивности ЭСП ациклических фрагментов спиропиранов и локализации электронного пере-

Таблица 1. Спектральные характеристики циклической (**A**) и мероцианиновой (**B**) форм спиропиранов **4a-d** в толуоле и ацетоне (T 293 К)

Спиро-пиран	Изомер	$\lambda_{\text{max}}^{\text{abs}}$, нм ($\epsilon \cdot 10^{-3}$, л·моль ⁻¹ ·см ⁻¹)	
		Толуол	Ацетон
4a	A	291 (22.85), 298 (24.31), 312 (18.60), 354 (12.49), 370 пл (10.15)	353 (9.80), 366 пл (7.98)
	B	644	644 (62.90)
4b	A	298 (26.07), 312 (21.21), 353 (12.94), 370 пл (10.25)	352 (8.85), 367 пл (6.92)
	B	644	640 (63.50)
4c	A	291 (24.87), 298 (28.57), 312 (21.56), 338 пл (10.82), 353 (12.53), 370 пл (9.45)	351 (8.41), 367 пл (6.37)
	B	643	644 (61.00)
4d	A	298 (30.68), 312 (24.62), 353 (14.86), 370 пл (11.63)	351 (8.47), 367 пл (6.41)
	B	642	640 (64.30)

хода, ответственного за наиболее длинноволновую полосу поглощения, на бензопирановом фрагменте.²⁰ Полярные свойства растворителей оказывают незначительное влияние на положение максимума длинноволновой полосы поглощения. Так, при переходе от слабополярного толуола к полярному ацетону наблюдается небольшой гипсохромный сдвиг, значение которого составляет 1–2 нм.

В отличие от циклических форм **A**, мероцианиновые изомеры **B** спиропиранов **4a-d** поглощают в существенно более длинноволновой области спектра с максимумами полос при 640–644 нм (табл. 1). Особенно следует отметить полученные значения молярных коэффициентов экстинкции мероцианиновых изомеров **B**, которые в максимумах полос составляют 61000–64300 л·моль⁻¹·см⁻¹, на порядок превышая соответствующие значения молярных коэффициентов экстинкции циклических форм **A**.

При нормальных условиях ЭСП спиропиранов **4a-d** как в толуоле, так и в ацетоне не включают полосы поглощения в видимой области спектра, что свидетельствует об отсутствии равновесия их циклических и мероцианиновых изомеров в основном состоянии. В то же время при облучении растворов спиропиранов в полосах поглощения циклических изомеров **A** наблюдается окрашивание, связанное с появлением мероцианиновых изомеров **B** (рис. 1).

После прекращения облучения происходит обесцвечивание растворов, обусловленное термической реакцией рециклизации **B**→**A**. Кинетика темнового релаксационного процесса **B**→**A** в растворах соединений **4a-d** хорошо описывается моноэкспоненциальной функцией и зависит от полярных свойств растворителей, а также от природы заместителей в индолиновом фрагменте (рис. 2, табл. 2). При переходе от толуола к ацетону константа скорости термической реакции рециклизации уменьшается более чем на порядок (табл. 2). В значительно меньшей степени проявляется влияние заместителей, среди которых выделяется заместитель при атоме азота R^1 : увеличение объема заместителя R^1 приводит к уменьшению

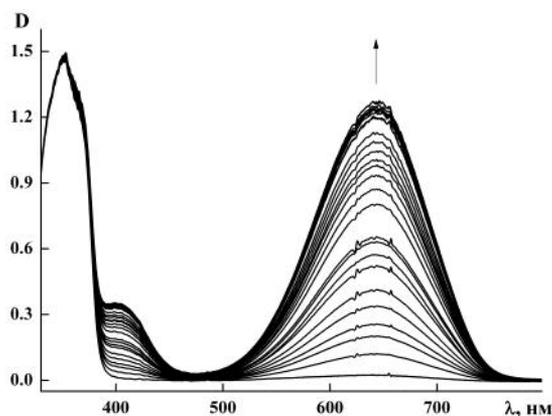


Рисунок 1. Изменение в спектре поглощения раствора спиропирана **4a** в ацетоне при облучении светом 365 нм (T 293 К). Интервал между спектрами составляет 1 с.

константы скорости, что, вероятно, обусловлено стерическими препятствиями в процессе рециклизации (табл. 2, ср. спиропираны **4a** и **4c**).

При понижении температуры происходит замедление термического обесцвечивания. Анализ зависимости констант скоростей (k_{BA}) термических реакций рециклизации от температуры раствора показал, что эта зависимость аррениусовского типа (рис. 2). Последнее обстоятельство позволило определить энергии активации (E_a) реакций термического обесцвечивания, которые составляют 63–91 кДж/моль (табл. 2). Как видно по табл. 2, значения энергий активации в ацетоне существенно выше, чем в толуоле. Это, по-видимому, связано с высокой полярностью мероцианиновых изомеров, вследствие чего их стабилизация в полярных растворителях выше, чем в неполярных.

По сравнению с 6-формилзамещенными аналогами¹⁰, полученные спиропираны **4a–d** демонстрируют более длинноволновые максимумы полос поглощения и меньшее время жизни мероцианиновых изомеров.

Облучение предварительно окрашенных растворов спиропиранов видимым светом ускоряет обесцвечивание, что видно по сравнению кинетических кривых для термической и фотоиндуцированной реакций (рис. 3). Это свидетельствует о наличии обратной фотохимической реакции рециклизации мероцианинового изомера в циклическую форму.

Корректно оценить эффективность фотопревращений можно только с помощью квантовых выходов, определение которых в общем случае является нетри-

Таблица 2. Кинетические параметры реакции рециклизации спиропиранов **4a–d** (T 293 К)

Спиро-пиран	k_{BA} , s^{-1} (E_a , кДж/моль)	
	Толуол	Ацетон
4a	0.358 (65.6)	0.017 (87.9)
4b	0.292 (65.1)	0.020 (86.6)
4c	0.274 (63.6)	0.015 (90.8)
4d	0.266 (65.7)	0.020 (81.2)

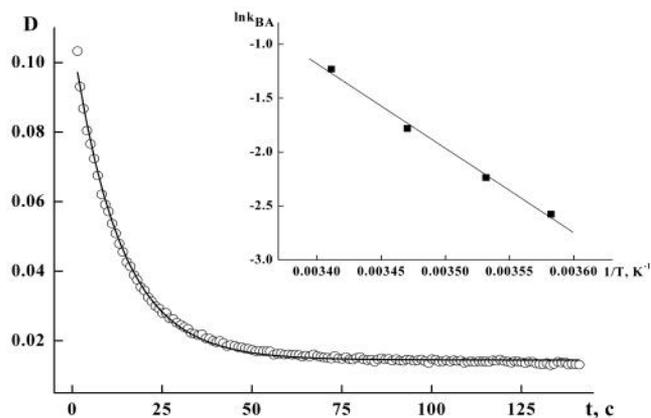


Рисунок 2. Изменение оптической плотности спиропирана **4b** в максимуме длинноволновой полосы поглощения формы **B** после прекращения облучения светом с λ 365 нм в толуоле при 279 К: экспериментальные данные (○); экспоненциальная аппроксимация (n). На вставке зависимость логарифма константы скорости термической реакции рециклизации от обратной температуры.

виальной задачей. Хорошие результаты демонстрирует фотокинетический метод, основанный на анализе кинетических кривых, получаемых при непрерывном облучении.²¹ Этот метод мы успешно использовали ранее при изучении фотохромизма спирооксазинов.^{22,23} Термические и фотохимические процессы, происходящие в системе в рамках предполагаемой модели, описываются системой дифференциальных уравнений, в которые в виде параметров входят молярные коэффициенты экстинкции исходной формы и конечного продукта, квантовые выходы прямой и обратной фотореакций, константа скорости термического процесса. Численное решение системы дифференциальных уравнений позволяет получить модельные характеристики фотохромной системы.

В нашем случае все кинетические данные получены из мультиволнового спектрофотометрического анализа

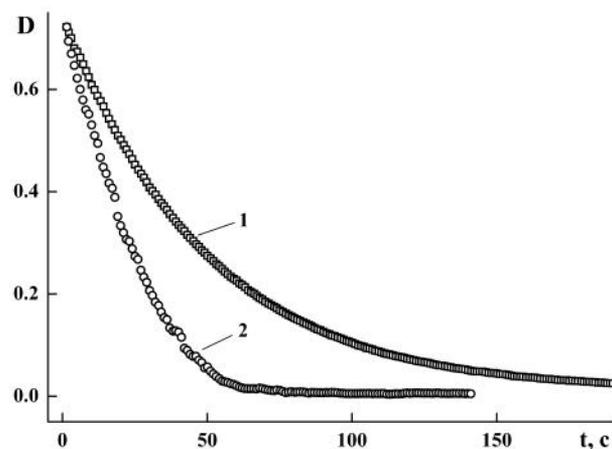
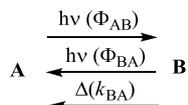


Рисунок 3. Зависимость оптической плотности в максимуме полосы длинноволнового поглощения изомера **B** спиропирана **4d** в ацетоне при 293 К от времени после прекращения УФ облучения (365 нм): без облучения видимым светом (1); при облучении светом 546 нм (2).

фотохромных процессов спиропиранов **4a–d**. Для анализа использовался набор трех кинетических кривых, зарегистрированных в одном эксперименте на трех длинах волн наблюдения (365, 546 нм и в длинноволновом максимуме открытой формы **B**) при последовательном облучении раствора светом с длинами волн 365 и 546 нм.

Анализ проводился в соответствии с моделью, включающей два фотохимических процесса $A \rightarrow B$, $B \rightarrow A$ и один термический (темновой) $B \rightarrow A$:



Указанные процессы могут быть описаны дифференциальным уравнением:

$$-d[A]/dt = I_0 F(\Phi_{AB} \epsilon'_A [A] - \Phi_{BA} \epsilon'_B [B]) - k_{BA} [B], \quad (1)$$

где $F = (1 - 10^{-D})/D$ – фотокинетический фактор; D – суммарная оптическая плотность на длине волны облучения; I_0 – интенсивность монохроматического света; ϵ'_A и ϵ'_B – молярные коэффициенты экстинкции форм **A** и **B**; Φ_{AB} и Φ_{BA} – квантовые выходы фотореакций $A \rightarrow B$ и $B \rightarrow A$; k_{BA} – константа скорости термической реакции $B \rightarrow A$.

Экспериментальные фотокинетические кривые моделировались в соответствии с уравнением (1). Решение уравнения (1) получалось численным интегрированием с помощью полуживного метода Рунге–Кутты. Остаточная ошибка (RE) оценивалась как:

$$RE = \sum_p \sum_j (D_{calc}(j) - D_{exp}(j))^2 / p_j, \quad (2)$$

где D_{calc} – значение рассчитанной оптической плотности; D_{exp} – экспериментальное значение оптической плотности; p – номер фотокинетической кривой; j – номер точки на фотокинетической кривой.

Поиск минимуму остаточной ошибки осуществлялся при помощи оптимизационного алгоритма Пауэлла. При этом искомые переменные Φ_{AB} , Φ_{BA} , ϵ'_B последовательно изменялись на каждом шаге итерационной процедуры до достижения минимума RE, который в нашем случае был ограничен значением не более 10^{-4} , т. е. сходящиеся результаты с ошибкой более чем 10^{-4} в рассмотрение не принимались. Обычно при наличии схождения итерационной процедуры остаточная ошибка составляла $(1-2) \cdot 10^{-5}$. Визуализация эффективности использованного метода приведена на рис. 4, где сплошные линии хорошо ложатся на экспериментальные точки.

Полученные квантовые выходы прямых и обратных фотореакций бензоксазолилзамещенных спиробензопиранов приведены в табл. 3, а значения молярных коэффициентов экстинкции окрашенных форм **B** представлены в табл. 1.

Как видно по табл. 3 квантовые выходы как прямых, так и обратных фотореакций невысоки – менее

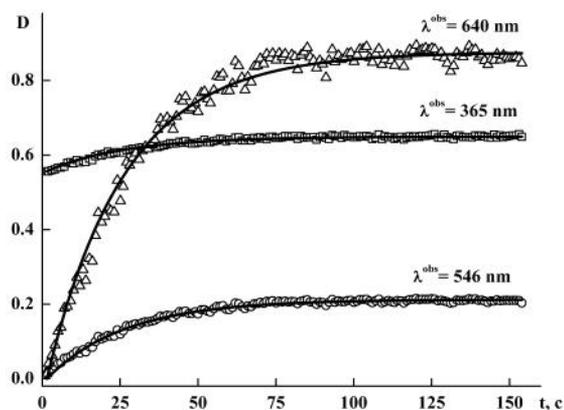


Рисунок 4. Результат кинетического анализа кривых зависимости оптической плотности от времени, записанных при непрерывном монохроматическом облучении (365 нм) раствора спиропирана **4b** в ацетоне при 293 К на трех длинах волн наблюдения (365, 546 и 640 нм). Геометрическими фигурками представлены экспериментальные данные, сплошные линии – результаты расчета.

Таблица 3. Рассчитанные значения квантовых выходов прямой и обратной фотореакций в ацетоне (T 293 К)

Спиропиран	$\Phi_{AB} \cdot 10^2$	$\Phi_{BA} \cdot 10^2$
4a	2.3	1.3
4b	3.5	3.1
4c	5.1	2.8
4d	2.5	3.1

0.06, что на порядок меньше, чем у ранее исследованных бензотиазолилзамещенных спиробензопиранов.⁴ При этом значения квантовых выходов реакций фотообесцвечивания спиропиранов не превышают значения квантовых выходов фотоокрашивания, за исключением спиропирана **4d**.

Таким образом, полученные новые фотохромные бензоксазолилзамещенные спиробензопираны характеризуются, как правило, более высокими значениями квантовых выходов реакций фотоокрашивания, чем фотообесцвечивания, а их термические реакции рециклизации существенно замедляются при переходе к полярным растворителям.

Экспериментальная часть

Спектры ЯМР 1H зарегистрированы на спектрометре Varian Unity-300 (300 МГц), спектры ЯМР ^{13}C – на спектрометре Bruker Avance-600 (150 МГц) в растворе $CDCl_3$ при 20 °С. Отнесение сигналов проведено относительно сигналов дейтерорастворителя 7.24 м. д. (для ядер 1H), 77.0 м. д. (для ядер ^{13}C). Электронные спектры поглощения и кинетические кривые термической рециклизации и фотореакций исследуемых соединений зарегистрированы на спектрофотометре Agilent 8453 с приставкой для термостатирования образцов. Фотолиз растворов (c $2 \cdot 10^{-4}$ М) осуществлен системой Newport на основе ртутной лампы мощностью 200 Вт с набором интерференционных светофильтров. Для приготовления растворов использовали толуол и ацетон (Aldrich)

спектральной степени чистоты. Элементный анализ был выполнен на анализаторе фирмы KOVO модель CHN-1. Температуры плавления определены на нагревательном столике Voetius. Масс-спектры зарегистрированы на приборе Shimadzu GCMS-QP2010SE при прямом введении образца в ионный источник (ионизация ЭУ, 70 эВ).

Соли 3*H*-индолина **3a–d** получены по описанным ранее методам.^{24,25}

2-(1,3-Бензоксазол-2-ил)-4-хлорфенол (1). К 20 мл конц. фосфорной кислоты при перемешивании добавляют порциями 31.1 г (220 ммоль) P₂O₅. Смесь перемешивают в течение 2 ч при 110 °С до полного растворения P₂O₅. К полученной полифосфорной кислоте добавляют 4.1 г (30 ммоль) 2-гидрокси-5-хлорбензойной кислоты и 3.6 г (33 ммоль) 2-аминофенола и перемешивают в течение 4 ч при 150 °С. Реакционную смесь выливают в 500 мл холодной воды, нейтрализуют концентрированным водным раствором аммиака до pH 6–7, осадок отфильтровывают, промывают водой, сушат и перекристаллизовывают из смеси PhMe–2-PrOH, 1:1. Выход 4.0 г (54%), т. пл. 157–158 °С. Спектр ЯМР ¹H, δ, м. д. (J, Гц): 7.05 (1H, д, J = 8.8, H-6); 7.37 (1H, д, д, J = 8.8, J = 2.6, H-5); 7.43–7.48 (2H, м, H-5,6 бензоксазол); 7.62–7.70 (1H, м, H-7 бензоксазол); 7.75–7.81 (1H, м, H-4 бензоксазол); 7.99 (1H, д, J = 2.6, H-3); 11.46 (1H, с, 1-OH). Найдено, %: C 63.69; H 3.36; N 5.62. C₁₃H₈ClNO₂. Вычислено, %: C 63.56; H 3.28; N 5.70.

3-(1,3-Бензоксазол-2-ил)-2-гидрокси-5-хлорбензальдегид (2). Смесь 2.45 г (10 ммоль) фенола **1**, 8.40 г (60 ммоль) гексаметилентетрамина и 30 мл трифторуксусной кислоты кипятят в инертной атмосфере в течение 4 ч, охлаждают и добавляют смесь 14 мл конц. соляной кислоты и 28 мл воды. Реакционную смесь выливают в 130 мл воды, нейтрализуют конц. водным раствором аммиака до pH 6–7, осадок отфильтровывают, промывают водой, сушат, очищают колоночной хроматографией на Al₂O₃ (элюент хлороформ) и перекристаллизовывают из смеси PhMe–2-PrOH, 1:1. Выход 2.02 г (76%), т. пл. 188–190 °С. Спектр ЯМР ¹H, δ, м. д. (J, Гц): 7.45–7.54 (2H, м, H-5,6 бензоксазол); 7.65–7.73 (1H, м, H-7 бензоксазол); 7.78–7.86 (1H, м, H-4 бензоксазол); 7.92 (1H, д, J = 2.7, H-4); 8.21 (1H, д, J = 2.7, H-6); 10.60 (1H, с, 1-CHO); 12.06 (1H, с, 2-OH). Найдено, %: C 61.53; H 2.85; N 5.20. C₁₄H₈ClNO₃. Вычислено, %: C 61.44; H 2.95; N 5.12.

8'-(1,3-Бензоксазол-2-ил)-3,3-диметил-6'-хлорспиро[индолин-2,2'-хромены] 4a–d (общая методика). Смесь 1 ммоль соли 3*H*-индолина **3a–d**, 0.14 мл (1 ммоль) триэтиламина и 0.27 г (1 ммоль) альдегида **2** в 10 мл толуола и 4 мл 2-пропанола кипятят в течение 5 ч, растворитель упаривают, остаток очищают колоночной хроматографией на Al₂O₃ (элюент бензол) и перекристаллизовывают.

1-Бензил-8'-(1,3-бензоксазол-2-ил)-3,3-диметил-6'-хлорспиро[индолин-2,2'-хромен] (4a). Выход 60%, т. пл. 177–179 °С (гептан). Спектр ЯМР ¹H, δ, м. д. (J, Гц): 1.34 (3H, с, 3-CH₃); 1.38 (3H, с, 3-CH₃); 4.13 (1H, д, J = 16.4) и 4.49 (1H, д, J = 16.4, 1-CH₂Ph); 5.97 (1H, д, J = 10.3, H-3'); 6.31 (1H, д, J = 7.7, H-7); 6.82 (1H, д,

J = 10.3, H-4'); 6.84–6.86 (1H, м, H-7" бензоксазолил); 6.91 (1H, т, J = 7.4, H-5); 7.05–7.23 (6H, м, H-4,6,5', H Ph); 7.25–7.31 (4H, м, H-5",6" бензоксазолил, H Ph); 7.62–7.66 (1H, м, H-4" бензоксазолил); 8.05 (1H, д, J = 2.6, H-7'). Спектр ЯМР ¹³C, δ, м. д.: 20.1; 25.5; 47.9; 52.4; 106.4; 108.1; 110.6; 115.2; 119.6; 121.3; 121.5; 124.3; 124.9; 125.0; 126.7; 126.9; 127.3; 128.4; 128.8; 129.2; 130.0; 137.0; 139.0; 141.1; 147.7; 150.9; 151.7; 161.0. Масс-спектр, m/z (I_{отн.}, %): 505 [M]⁺ (100), 489 [M–CH₃]⁺ (36). Найдено, %: C 76.21; H 5.14; N 5.69. C₃₂H₂₅ClN₂O₂. Вычислено, %: C 76.11; H 4.99; N 5.55.

8'-(1,3-Бензоксазол-2-ил)-5-бром-1,3,3-триметил-6'-хлорспиро[индолин-2,2'-хромен] (4b). Выход 53%, т. пл. 172–174 °С (гептан). Спектр ЯМР ¹H, δ, м. д. (J, Гц): 1.22 (3H, с, 3-CH₃); 1.32 (3H, с, 3-CH₃); 2.67 (3H, с, 1-CH₃); 5.88 (1H, д, J = 10.3, H-3'); 6.40 (1H, д, J = 8.2, H-7); 6.88 (1H, д, J = 10.3, H-4'); 6.91–6.94 (1H, м, H-7" бензоксазолил); 7.17 (1H, д, J = 2.6, H-5'); 7.19 (1H, д, J = 2.0, H-4); 7.31 (1H, д, д, J = 8.2, J = 2.0, H-6); 7.24–7.27 (2H, м, H-5",6" бензоксазолил); 7.62–7.65 (1H, м, H-4" бензоксазолил); 8.04 (1H, д, J = 2.6, H-7'). Масс-спектр, m/z (I_{отн.}, %): 508 [M]⁺ (60), 493 [M–CH₃]⁺ (100). Найдено, %: C 61.58; H 3.83; N 5.67. C₂₆H₂₀BrClN₂O₂. Вычислено, %: C 61.50; H 3.97; N 5.52.

8'-(1,3-Бензоксазол-2-ил)-5-бром-3,3-диметил-1-пропил-6'-хлорспиро[индолин-2,2'-хромен] (4c). Выход 56%, т. пл. 158–160 °С (гептан). Спектр ЯМР ¹H, δ, м. д. (J, Гц): 0.85 (3H, т, J = 7.4, 1-CH₂CH₂CH₃); 1.21 (3H, с, 3-CH₃); 1.30 (3H, с, 3-CH₃); 1.46–1.66 (2H, м, 1-CH₂CH₂CH₃); 2.94–3.14 (2H, м, 1-CH₂CH₂CH₃); 5.87 (1H, д, J = 10.3, H-3'); 6.41 (1H, д, J = 8.2, H-7); 6.85 (1H, д, J = 10.3, H-4'); 6.92–6.96 (1H, м, H-7" бензоксазол); 7.16 (1H, д, J = 2.6, H-5'); 7.18 (1H, д, J = 2.0, H-4); 7.25–7.31 (3H, м, H-6,5",6" бензоксазол); 7.62–7.65 (1H, м, H-4" бензоксазол); 8.03 (1H, д, J = 2.6, H-7'). Спектр ЯМР ¹³C, δ, м. д.: 11.7; 19.7; 22.1; 25.0; 45.7; 52.4; 106.4; 108.3; 110.6; 110.7; 115.3; 119.6; 121.0; 121.4; 124.1; 124.3; 124.6; 125.0; 128.8; 129.2; 129.8; 130.0; 139.5; 141.0; 147.1; 150.8; 151.6; 160.9. Масс-спектр, m/z (I_{отн.}, %): 536 [M]⁺ (100), 521 [M–CH₃]⁺ (92). Найдено, %: C 62.53; H 4.42; N 5.10. C₂₈H₂₄BrClN₂O₂. Вычислено, %: C 62.76; H 4.51; N 5.23.

8'-(1,3-Бензоксазол-2-ил)-1,3,3-триметил-5,6'-дихлорспиро[индолин-2,2'-хромен] (4d). Выход 59%, т. пл. 187–189 °С (гептан–PhMe, 1:1). Спектр ЯМР ¹H, δ, м. д. (J, Гц): 1.22 (3H, с, 3-CH₃); 1.32 (3H, с, 3-CH₃); 2.68 (3H, с, 1-CH₃); 5.88 (1H, д, J = 10.3, H-3'); 6.44 (1H, д, J = 8.2, H-7'); 6.88 (1H, д, J = 10.3, H-4'); 6.90–6.93 (1H, м, H-7" бензоксазол); 7.17 (1H, д, J = 2.6, H-5'); 7.06 (1H, д, J = 2.1, H-4); 7.16 (1H, д, д, J = 8.2, J = 2.1, H-6); 7.24–7.27 (2H, м, H-5",6" бензоксазол); 7.62–7.65 (1H, м, H-4" бензоксазол); 8.04 (1H, д, J = 2.6, H-7'). Масс-спектр, m/z (I_{отн.}, %): 463 [M]⁺ (53), 447 [M–CH₃]⁺ (100). Найдено, %: C 67.57; H 4.22; N 6.14. C₂₆H₂₀Cl₂N₂O₂. Вычислено, %: C 67.39; H 4.35; N 6.05.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант 13-03-00901).

Список литературы

1. Tyurin, R. V.; Lukyanov, B. S.; Chernyshev, A. V.; Borodkin, G. S.; Khalansky, K. N.; Chepeleva, L. V.; Lukyanova, M. B. *Chem. Heterocycl. Compd.* **2014**, 50, 734. [Химия гетероцикл. соединений **2014**, 797.]
2. Minkin, V. I. *Chem. Rev.* **2004**, 104, 2751.
3. Minkin, V. I. *Rus. Chem. Rev.* **2013**, 82, 1. [Успехи химии **2013**, 82, 1.]
4. Zakharova, M. I.; Coudret, Ch.; Pimienta, V.; Micheau, J. C.; Delbaere, S.; Vermeersch, G.; Metelitsa, A. V.; Voloshin, N. A.; Minkin, V. I. *Photochem. Photobiol. Sci.* **2010**, 9, 199.
5. Yagi, S.; Nakamura, S.; Watanabe, D.; Nakazumi, H. *Dyes Pigm.* **2009**, 80, 98.
6. Chernyshev, A. V.; Voloshin, N. A.; Raskita, I. M.; Metelitsa, A. V.; Minkin, V. I. *J. Photochem. Photobiol. A* **2006**, 184, 289.
7. Chernyshev, A. V.; Metelitsa, A. V.; Gaeva, E. B.; Voloshin, N. A.; Borodkin, G. S.; Minkin, V. I. *J. Phys. Org. Chem.* **2007**, 20, 908.
8. Mistlberger, G.; Xie, X.; Pawlak, M.; Crespo, G. A.; Bakker, E. *Anal. Chem.* **2013**, 85, 2983.
9. Li, Y.; Duan, Y.; Li, J.; Zheng, J.; Yu, H.; Yang, R. *Anal. Chem.* **2012**, 11, 84.
10. Voloshin, N. A.; Chernyshev, A. V.; Solov'eva, E. V.; Shepelenko, K. E.; Metelitsa, A. V.; Minkin, V. I. *Chem. Heterocycl. Compd.* **2014**, 49, 1815. [Химия гетероцикл. соединений **2013**, 1959.]
11. Evans, L., III; Collins, G. E.; Shaffer, R. E. *Anal. Chem.* **1999**, 71, 5322.
12. Ren, J.; Tian, H. *Sensors* **2007**, 7, 3166.
13. Fries, K. H.; Driskell, J. D.; Samanta, S.; Locklin, J. *Anal. Chem.* **2010**, 82, 3306.
14. Zhu, J. F.; Yuan, H.; Chan, W. H.; Lee, A. W. M. *Org. Biomol. Chem.* **2010**, 8, 3957.
15. Guo, Z. Q.; Chen, W. Q.; Duan, X. M. *Org. Lett.* **2010**, 12, 2202.
16. Voloshin, N. A.; Gaeva, E. B.; Chernyshev, A. V.; Metelitsa, A. V.; Minkin, V. I. *Russ. Chem. Bull., Int. Ed.* **2009**, 58, 156. [Изв. АН, Сер. хим. **2009**, 156.]
17. Zakharova, M. I.; Coudret, C.; Pimienta, V.; Micheau, J. C.; Sliwa, M.; Poizat, O.; Buntinx, G.; Delbaere, S.; Vermeersch, G.; Metelitsa, A. V.; Voloshin, N. A.; Minkin, V. I. *Dyes Pigm.* **2011**, 89, 324.
18. Соловьева, Е. В.; Чернышев, А. В.; Волошин, Н. А.; Метелица, А. В. *Вестн. ЮИЦ РАН* **2011**, 7, 29.
19. Solov'eva, E. V.; Chernyshev, A. V.; Voloshin, N. A.; Metelitsa, A. V.; Minkin, V. I. *Chem. Heterocycl. Compd.* **2013**, 48, 1533. [Химия гетероцикл. соединений **2012**, 1645.]
20. Tyer, N.W., Jr.; Becker, R. S. *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, 92, 1289.
21. Deniel, M. H.; Lavabre, D.; Micheau, J. C. In *Organic Photochromic and Thermochromic Compounds*, Crano, J. C.; Guglielmetti R., Eds.; Kluwer Academic Publishers: New York, 2002, vol. 2, p. 167.
22. Metelitsa, A. V.; Micheau, J.-C.; Voloshin, N. A.; Voloshina, E. N.; Minkin, V. I. *J. Phys. Chem. A* **2001**, 105, 8417.
23. Metelitsa, A. V.; Lokshin, V.; Micheau, J.-C.; Samat, A.; Guglielmetti, R.; Minkin, V. I. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2002**, 4, 4340.
24. Hobley, J.; Malatesta, V.; Millini, R.; Montanari, L.; Parker, W. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **1999**, 1, 3259.
25. Hobley, J.; Malatesta, V.; Giroladini, W.; Stringo, W. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2000**, 2, 53.