

*Посвящается профессору М. А. Юровской
в связи с 70-летием со дня рождения*

**Е. Л. Муханов, Ю. С. Алексеенко^а, И. В. Дороган, В. В. Ткачев^б,
Б. С. Лукьянов*, С. М. Алдошин^б, С. О. Безуглый^а, В. И. Минкин,
А. Н. Утенышев^б, О. Н. Ряцин**

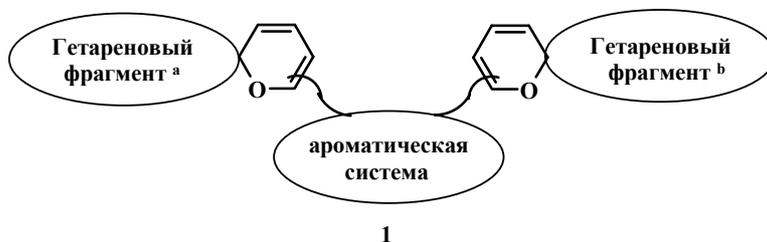
ФОТО- И ТЕРМОХРОМНЫЕ СПИРАНЫ

33*. СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ФОТОХРОМНЫХ СВОЙСТВ НОВОГО ИНДОЛИН-НАФТОКСАЗИНО-БИСПИРОПИРАНА

Получен новый несимметричный бисспиропиран на основе 2,4-дигидрокси-изофталевого альдегида с нафтоксазиновым и индолиновым фрагментами в структуре. Строение полученного соединения доказано с использованием данных спектроскопии ЯМР ¹H, ИК и РСА. Исследованы фотохромные свойства полученного соединения. С использованием данных квантово-химических расчетов ВЗЛУР/6-31G** было установлено, что облучение нефилтрованным светом раствора полученного бифотохрома приводит к раскрытию обоих пирановых фрагментов, что является первым примером подтверждённого двухкратного разрыва связей C_{спиро}-O для соединений этого класса.

Ключевые слова: бисспиропиран, мероцианин, TD DFT, фотохромизм.

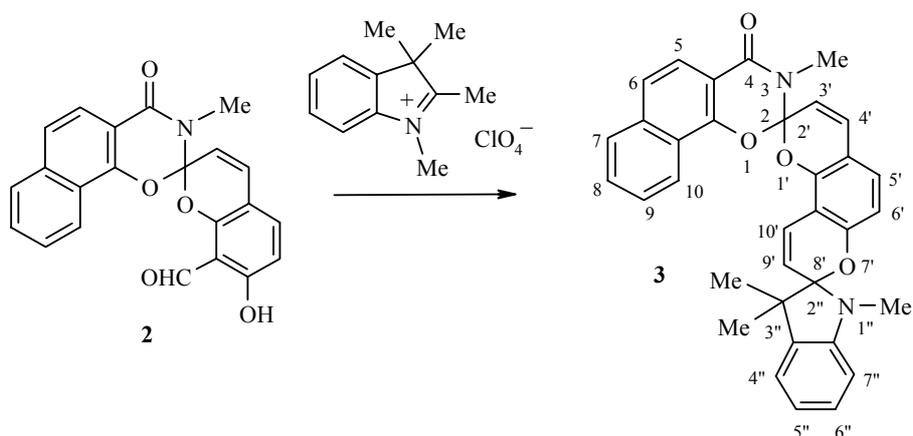
Спиропираны и родственные им соединения являются широко известными классами органических фотохромов [2]. Возможность направленного изменения фотодинамических свойств соединений в широком интервале при варьировании структуры является важным фактором, стимулирующим интерес исследователей к этим объектам [3, 4]. Особое внимание привлекают бисспиропираны **1** – структуры с двумя бисспиропирановыми фрагментами, объединёнными в одной молекуле.



* Сообщение [32] см. [1].

Наличие двух фотохромных центров с потенциально неэквивалентными параметрами фотоизомеризации и спектральными характеристиками фотоиндуцированных мероцианиновых форм делает такие соединения перспективными компонентами молекулярных переключателей. Возможный сильный батохромный сдвиг максимума двукратно раскрытого бисспиропирана позволит использовать их для создания носителей информации, перезаписываемых при помощи удобного излучения среднего ИК-диапазона [5].

На основе 7'-гидрокси-3-метил-4-оксо-8'-формилспиро(2,3-дигидронафто-[2,1-e][1,3]оксазин-2,2'-[2H]-хромена) (**2**) нами был получен новый несимметричный бисспиропиран **3** [6].



Для окончательного установления структуры полученного бисспиропирана были использованы данные РСА (рис. 1, табл. 1 и 2). Общий вид молекулы соединения **3** представлен на рис. 1.

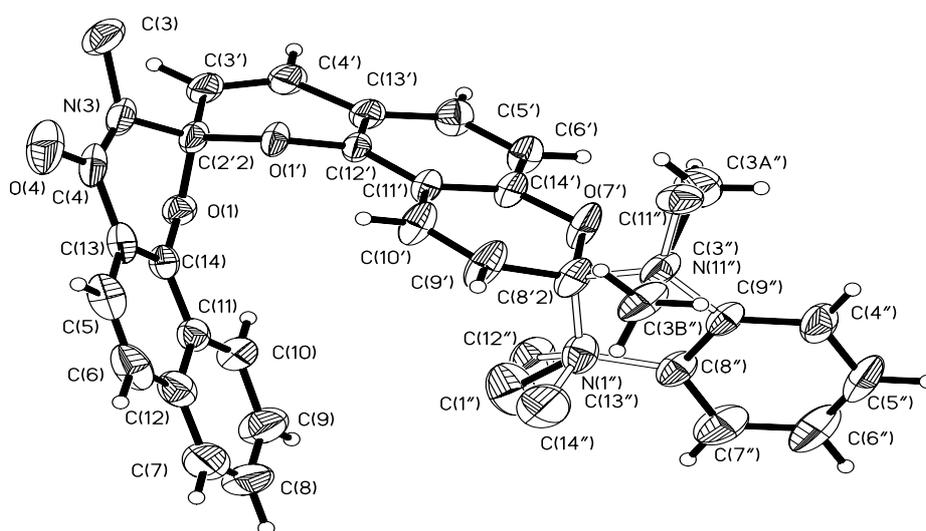
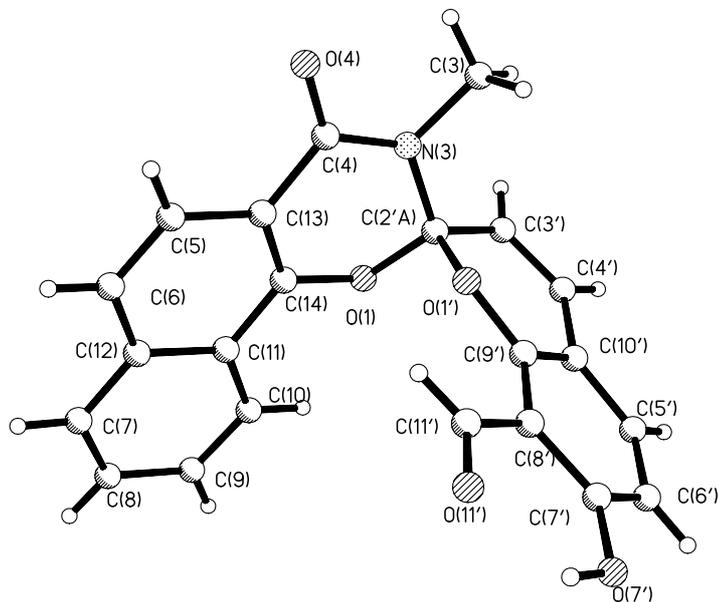


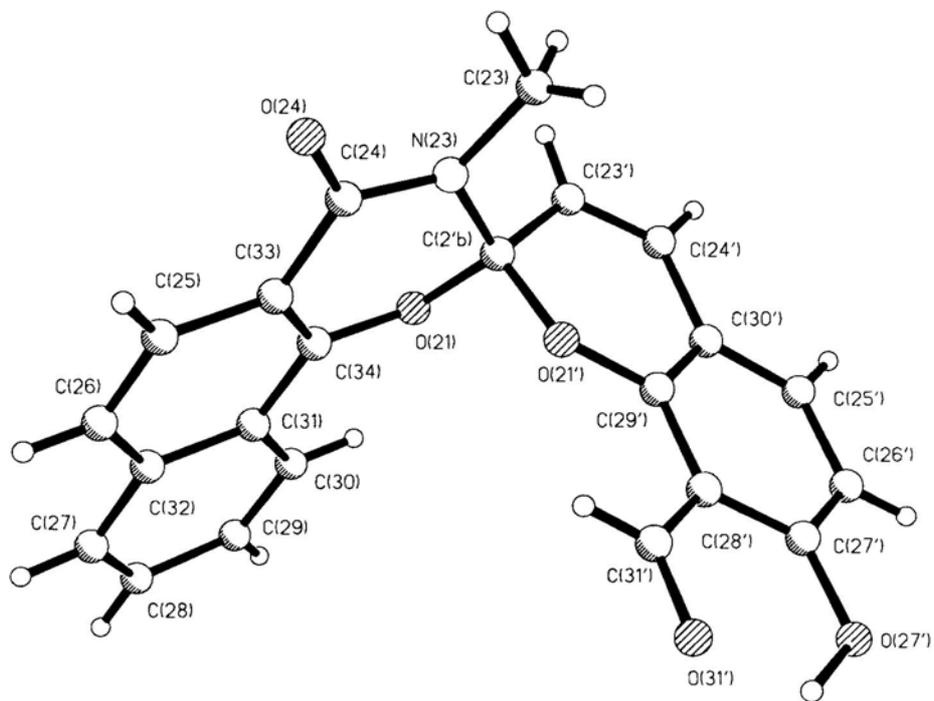
Рис. 1. Строение молекулы **3**

Молекула **3** не планарная. Углы между плоскостью центрального

фрагмента молекулы (C(2'2), O(1'), O(7'), C(3')–C(13'), C(8'2)) и плоскостями периферийных фрагментов (C(2'2), O(1), N(3), C(4), O(4), C(5)–C(13)) и (C(8'2), N(1''), C(3'')–C(9'')) равны, соответственно, 55.2 и 83.4°, а величина угла между самими периферийными фрагментами составляет 100.8°.



2-A



2-B

Рис. 2. Общий вид независимых молекул 2-A и 2-B
Каждый из указанных фрагментов не является плоским. Непланарность

центрального фрагмента молекулы обусловлена перегибами по линиям O(1')–C(3') и O(1')–C(4') на углы 24.7 и 13.0° соответственно. Периферийные фрагменты непланарны вследствие перегибов по линиям O(1)–N(3), O(1)–C(4), N(1'')–C(3'') на углы 39.4, 8.0 и 31.1° соответственно.

Распределение длин связей в спироузлах C(2'2) и C(8'2) различаются и, соответственно, равны C(2'2)–N(3) = 1.421(3), C(2'2)–O(1) = 1.427(3), C(2'2)–C(3') = 1.492(4), C(2'2)–O(1') = 1.374(3), C(8'2)–N(1'') = 1.471(4), C(8'2)–C(3'') = 1.513(4), C(8'2)–O(7') = 1.472(3), C(8'2)–C(9') = 1.490(4) Å.

Ранее [1] было исследовано соединение **2**, представленное на рис. 2, которое кристаллизуется в виде двух независимых молекул **2-А** и **2-В** (рис. 2).

Две независимые молекулы отличаются друг от друга только характером распределения длин связей и величин валентных углов. В обеих независимых молекулах соединения **2**, так же как и в молекуле исследованного соединения **3** бензопирановый и бензоксазиновый фрагменты индивидуально не планарны. Непланарность дополнительно аннелированного бензоксазинового фрагмента в независимой молекуле **2-А** обусловлена перегибами по линиям N(3)...O(1), O(1)...C(4) на углы 37.3 и 4.7°, соответственно, а непланарность бензопиранового фрагмента вызвана перегибами по линиям C(3')–O(1') и C(4')–O(1') на углы 20.3 и 8.1° соответственно. Непланарность аналогичных фрагментов в независимой молекуле **2-В** обусловлена перегибами по линиям N(23)...O(21), O(21)...C(14) на углы 30.3 и 2.0° и по линиям C(23')–O(21') и C(24')–O(21') на углы 15.9 и 5.4° соответственно. Величины аналогичных перегибов в соединении **3** больше, что, вероятно и является причиной значительного несовпадения бензопирановых фрагментов молекул **2** и **3** при их совмещении на плоскость бензоксазиноновых фрагментов (рис. 3).

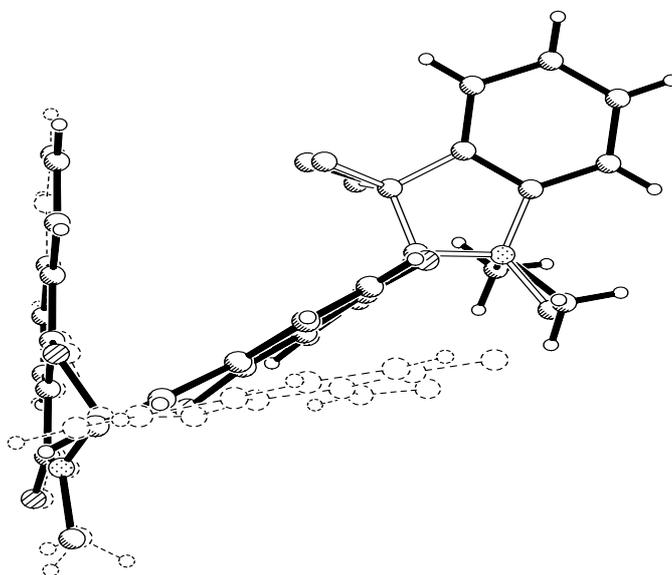


Рис. 3. Изображение молекулы соединения **3** и исследованного ранее соединения **2**, совмещенное по общему бензоксазиноновому фрагменту

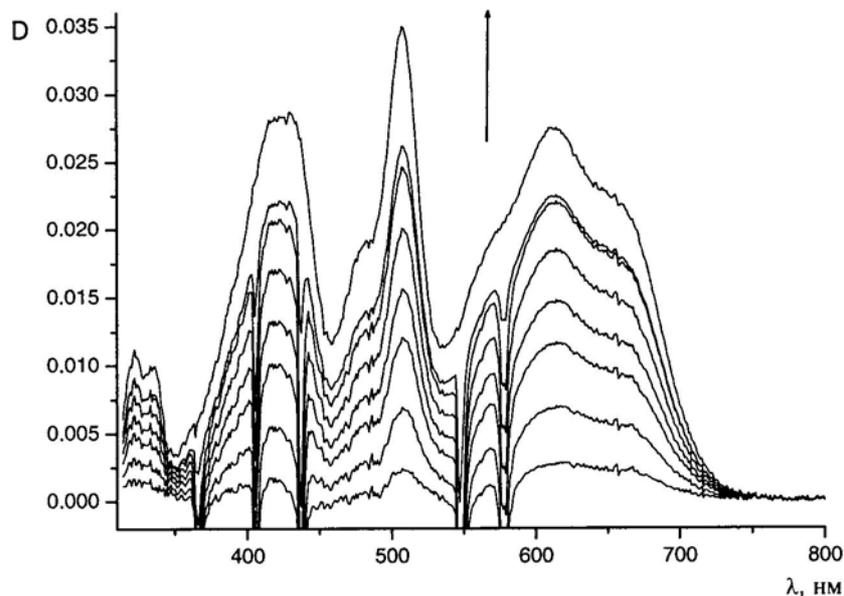


Рис. 4. УФ спектр поглощения раствора бисспиropирана **3** в толуоле до и после облучения нефилтрованным светом в стационарном режиме при 20 °С (стрелкой показано направление изменения интенсивности поглощения во времени)

Атомы O(1), C(4), N(3), O(4) в соединении **3**, также как и аналогичные атомы в обеих независимых молекулах соединения **2** – атомы O(1), C(4), N(3), O(4) в **2-A** и O(21), C(24), N(23), O(24) в **2-B** расположены в плоскостях соответствующих нафталиновых фрагментов. Таким образом, геометрическое строение $C_{\text{спиро-узла}}$ и бензопиранового фрагмента в рассмотренных соединениях аналогично строению ранее исследованных индолиновых и бензоксазиновых спиropиранов. В соединении **3** также как и в соединении **2** включение в бензоксазиновый фрагмент карбонильной группы C(4)=O(2) приводит к существенному изменению электронной и геометрической картины строения N-узла. Выход атома N(3) из соответствующей плоскости координирующих атомов C(2'2), C(4), C(3) составляет 0.171 Å, сумма валентных углов при N(3) равна 355.7° (соответствующие значения величин в соединении **3** – 0.171 Å, 355.6° в **2-A** и 0.162 Å, 356.1° в **2-B** соответственно). Длина амидной связи N(3)–C(4) = 1.353(4) Å в бисспиropиране **3** несколько больше, чем в независимых молекулах **2-A** и **2-B** (1.375(4) и 1.375(4) Å в **2-A** и **2-B** соответственно).

Были исследованы фотохромные свойства бисспиropирана **3**. При облучении нефилтрованным светом раствора бисспиropирана **3** в толуоле наблюдалось возникновение трёх максимумов в длинноволновой области спектра поглощения при 507, 422 и 613 нм (рис. 4). Темновая реакция термического обесцвечивания фотоиндуцированной формы приводит к исчезновению в спектре двух полос поглощения при 422 и 613 нм и сохранению максимума при 507 нм. Однако при облучении светом с длиной волны λ_{max} 436 нм наблюдалось исчезновение в УФ спектре и максимума поглощения при 507 нм (рис. 5).

Наличие в длинноволновой области спектра поглощения фотоиндуцированной формы нескольких неэквивалентных по поведению полос является нетипичным, как для бисспиропиранов, так и для соединений с одним фотохромным спирофрагментом. Для интерпретации наблюдаемых изменений спектральной картины при помощи квантово-химических расчётов была исследована природа электронных переходов, отвечающих максимумам в спектрах поглощения спиропирана **3**. Применение метода теории функционала плотности в рамках TD DFT (Time-dependent density functional theory) с использованием гибридного трёхпараметрического обменно-корреляционного функционала Бекке–Ли–Янга–Парра (B3LYP) в базисе 6-31G**, позволило проанализировать энергии возбуждения соответствующих синглет-синглетных переходов.

Оптимизированная геометрия бисспиропирана **3** представлена на рис. 6. Данные PCA этой структуры (табл. 1 и 2) достаточно хорошо согласуются с рассчитанными значениями.

Длинноволновая полоса поглощения бисспиропирана, согласно теоретическим оценкам, должна наблюдаться в области 353 нм (энергия перехода 3.626 эВ), что соответствует с достаточной степенью точности экспериментально наблюдаемому поглощению в районе 342 нм (3.515 эВ).

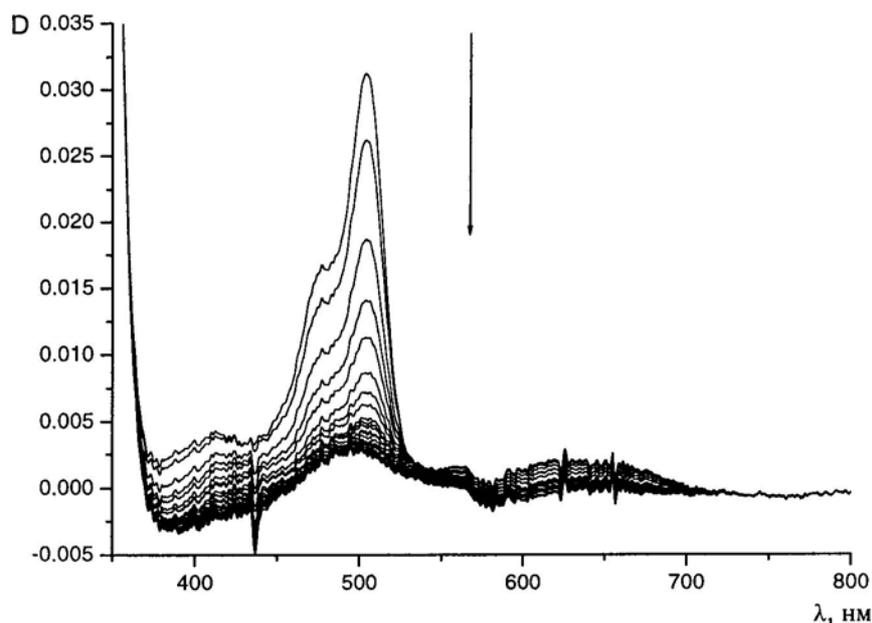


Рис. 5. Изменение УФ спектра поглощения бисспиропирана **3** в толуоле при облучении светом с λ_{max} 436 нм при 20 °С (стрелкой показано направление изменения интенсивности поглощения во времени)

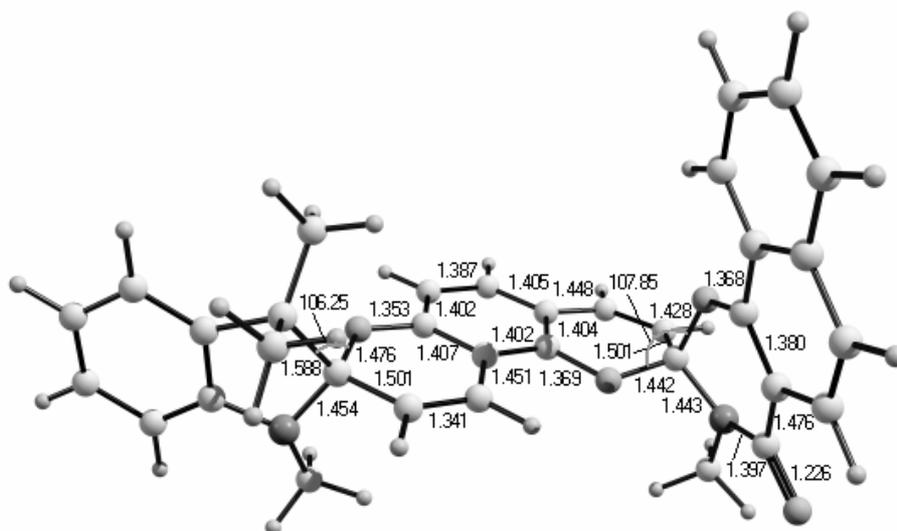


Рис. 6. Геометрические параметры биспиropyрана **3**, по данным результатов V3LYP/6-31G**. Длины связей даны в ангстремах, углы – в градусах

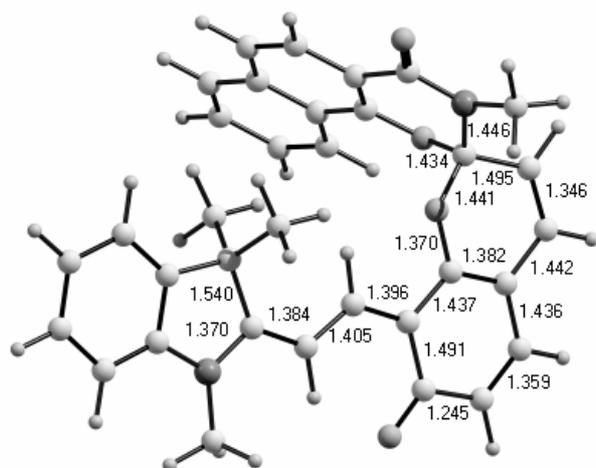
Т а б л и ц а 1

Основные длины связей (*l*) в молекуле биспиropyрана **3**

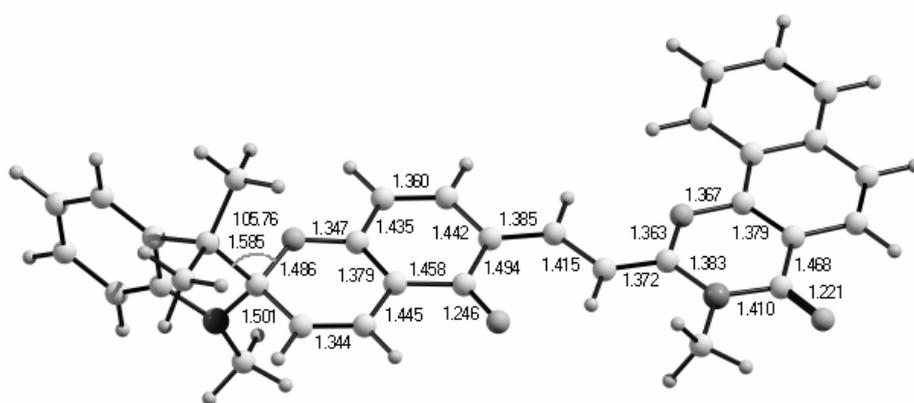
Связь	<i>l</i> , Å	Связь	<i>l</i> , Å
N(3)–C(4)	1.353(4)	N(3)–C(2')	1.421(3)
N(3)–C(3)	1.483(4)	C(4)–O(4)	1.232(3)
C(4)–C(13)	1.476(4)	C(5)–C(6)	1.335(5)
C(5)–C(13)	1.392(5)	C(6)–C(12)	1.425(5)
C(12)–C(7)	1.397(5)	C(12)–C(11)	1.421(4)
C(11)–C(10)	1.400(4)	C(11)–C(14)	1.415(4)
C(14)–C(13)	1.364(4)	C(14)–O(1)	1.366(3)
C(7)–C(8)	1.353(6)	C(8)–C(9)	1.411(5)
C(9)–C(10)	1.371(4)	O(1')–C(12')	1.374(3)
O(1')–C(2')	1.425(3)	O(1)–C(2')	1.427(3)
C(2')–C(3')	1.492(4)	C(3')–C(4')	1.314(4)
C(4')–C(13')	1.448(3)	C(5')–C(6')	1.370(4)
C(5')–C(13')	1.395(4)	C(6')–C(14')	1.376(4)
O(7')–C(14')	1.359(3)	O(7'')–C(8'2)	1.472(3)
C(9')–C(10')	1.317(4)	C(9'')–C(8'2)	1.490(4)
C(10')–C(11')	1.450(4)	C(11'')–C(12'')	1.386(3)
C(11'')–C(14'')	1.392(3)	C(12'')–C(13'')	1.389(3)
C(8'2)–N(1'')	1.471(4)	C(8'2)–C(3'')	1.513(4)
N(1'')–C(8'')	1.429(3)	N(1'')–C(1'')	1.461(8)
C(3'')–C(9'')	1.475(3)	C(3'')–C(3A'')	1.582(8)
C(3'')–C(3B'')	1.590(5)	C(4'')–C(9'')	1.367(4)
C(4'')–C(5'')	1.383(5)	C(5'')–C(6'')	1.346(6)
C(6'')–C(7'')	1.366(5)	C(7'')–C(8'')	1.384(4)
C(8'')–C(9'')	1.365(4)		

Валентные углы (ω) в молекуле бисспиропирана 3

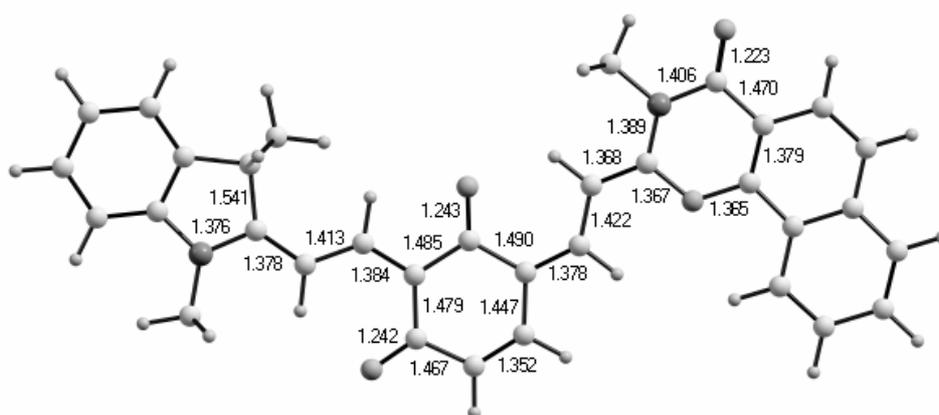
Угол	ω , град.	Угол	ω , град.
C(4)–N(3)–C(2'2)	119.0(2)	C(4)–N(3)–C(3)	118.4(3)
C(2'2)–N(3)–C(3)	118.3(3)	O(4)–C(4)–N(3)	122.7(3)
O(4)–C(4)–C(13)	121.1(3)	N(3)–C(4)–C(13)	116.2(2)
C(6)–C(5)–C(13)	120.6(3)	C(5)–C(6)–C(12)	121.9(3)
C(7)–C(12)–C(11)	117.4(3)	C(7)–C(12)–C(6)	123.7(3)
C(11)–C(12)–C(6)	118.8(3)	C(10)–C(11)–C(14)	122.6(2)
C(10)–C(11)–C(12)	121.0(3)	C(14)–C(11)–C(12)	116.4(3)
C(13)–C(14)–O(1)	120.2(2)	C(13)–C(14)–C(11)	123.0(2)
O(1)–C(14)–C(11)	116.8(2)	C(14)–C(13)–C(5)	119.3(3)
C(14)–C(13)–C(4)	118.7(3)	C(5)–C(13)–C(4)	122.0(3)
C(8)–C(7)–C(12)	121.6(4)	C(7)–C(8)–C(9)	120.7(4)
C(10)–C(9)–C(8)	119.9(4)	C(9)–C(10)–C(11)	119.4(3)
C(12')–O(1')–C(2'2)	115.9(2)	C(14)–O(1)–C(2'2)	114.2(2)
N(3)–C(2'2)–O(1')	106.1(2)	N(3)–C(2'2)–O(1)	110.4(2)
O(1')–C(2'2)–O(1)	107.0(2)	N(3)–C(2'2)–C(3')	114.8(2)
O(1')–C(2'2)–C(3')	112.0(2)	O(1)–C(2'2)–C(3')	106.1(2)
C(4')–C(3')–C(2'2)	119.4(2)	C(3')–C(4')–C(13')	120.9(2)
C(6')–C(5')–C(13')	121.1(2)	C(5')–C(6')–C(14')	119.6(2)
C(14')–O(7')–C(8'2)	122.1(2)	C(10')–C(9')–C(8'2)	124.0(3)
C(9')–C(10')–C(11')	120.1(2)	C(12')–C(11')–C(14')	117.1(2)
C(12')–C(11')–C(10')	124.4(2)	C(14')–C(11')–C(10')	118.5(2)
O(1')–C(12')–C(11')	117.5(2)	O(1')–C(12')–C(13')	119.7(2)
C(11')–C(12')–C(13')	122.7(2)	C(12')–C(13')–C(5')	117.6(2)
C(12')–C(13')–C(4')	117.5(2)	C(5')–C(13')–C(4')	124.9(2)
O(7')–C(14')–C(6')	117.1(2)	O(7')–C(14')–C(11')	121.1(2)
C(6')–C(14')–C(11')	121.8(2)	N(1'')–C(8'2)–O(7')	109.3(2)
N(1'')–C(8'2)–C(9')	112.1(3)	O(7')–C(8'2)–C(9')	111.2(2)
N(1'')–C(8'2)–C(3'')	102.6(2)	O(7')–C(8'2)–C(3'')	105.3(2)
C(9')–C(8'2)–C(3'')	115.7(2)	C(8'')–N(1'')–C(1'')	123.1(4)
C(8'')–N(1'')–C(8'2)	105.9(2)	C(1'')–N(1'')–C(8'2)	124.1(4)
C(9'')–C(3'')–C(8'2)	102.6(2)	C(9'')–C(3'')–C(3A'')	111.3(4)
C(8'2)–C(3'')–C(3A'')	113.7(3)	C(9'')–C(3'')–C(3B'')	108.1(2)
C(8'2)–C(3'')–C(3B'')	109.3(3)	C(3A'')–C(3'')–C(3B'')	111.4(4)
C(9'')–C(4'')–C(5'')	119.2(3)	C(6'')–C(5'')–C(4'')	120.3(3)
C(5'')–C(6'')–C(7'')	121.5(3)	C(6'')–C(7'')–C(8'')	118.2(4)
C(9'')–C(8'')–C(7'')	120.9(3)	C(9'')–C(8'')–N(1'')	109.6(2)
C(7'')–C(8'')–N(1'')	129.4(3)	C(8'')–C(9'')–C(4'')	120.0(3)
C(8'')–C(9'')–C(3'')	109.1(2)	C(4'')–C(9'')–C(3'')	130.8(3)



TTC-SP



SP-TTC



TTC-TTC

*Рис. 7. Геометрические параметры мероцианинов TTC-TTC, SP-TTC и TTC-SP, по данным результатов расчетов B3LYP/6-31G***

Как было установлено в ряде теоретических и экспериментальных работ [7, 8], наиболее термодинамически стабильной мероцианиновой формой для широкого круга спиропиранов является **ТТС** (*транс-транс-цис*-изомер). Были исследованы следующие открытые формы бисспиропирана: **ТТС-ТТС** (с двумя открытыми пирановыми циклами), **SP-ТТС** (с закрытым пирановым фрагментом возле индолиновой части и открытым пирановым фрагментом возле нафтоксазиновой части) и **ТТС-SP** (с открытым пирановым фрагментом возле индолиновой части и закрытым пирановым фрагментом возле нафтоксазиновой части) (рис. 7).

Формы орбиталей, электронные переходы между которыми вносят вклады в энергию рассматриваемых возбуждённых состояний, представлены на рис. 8 (для изомера **SP-ТТС**), рис. 9 (для изомера **ТТС-SP**) и на рис. 10 (для изомера **ТТС-ТТС**). Возле изображения каждой орбитали указан её порядковый номер и охарактеризован её тип.

Результаты расчётов спектров поглощения мероцианиновых изомеров даны в табл. 3.

Как следует из результатов расчётов, синглетные возбуждённые состояния мероцианинов **SP-ТТС** и **ТТС-SP** определяются в основном одним орбитальным переходом. Для первых синглетных возбуждённых состояний этих соединений это π - π^* -переход ВЗМО→НСМО, связанный с перераспределением электронной плотности в раскрытых частях каждой из молекул. Переход S_0 - S_2 в структуре **SP-ТТС** определяется переносом заряда с индолиновой на хроменовую часть молекулы и соответствует малоинтенсивной полосе в спектре поглощения. Для структуры **ТТС-SP** этот же переход имеет характер n - π^* и соответствует переносу заряда с карбонильного кислорода на π^* -орбиталь раскрытой индолиновой части молекулы. Третий возбуждённый синглет для мероцианинов **SP-ТТС** и **ТТС-SP** имеет природу переноса заряда с пиранового на нафтоксазиновый фрагмент и также низкую интенсивность перехода.

Более сложный характер имеют полосы поглощения полностью раскрытого бисспиропирана. Это связано с тем, что сравнимые вклады в энергию возбуждённых синглетных состояний этой молекулы вносят сразу несколько электронных переходов.

Так для первого синглета – это два перехода переноса заряда с индолинового и части пиранового фрагмента на другой открытый фрагмент и обратно и два π - π^* -перехода в индолиновой и раскрытой пирановой части молекулы. Переходу S_0 - S_2 соответствует полоса переноса заряда с пиранового на нафтоксазиновый фрагмент. В энергию третьего синглета вносят вклады три π - π^* -электронных перехода (ВЗМО → НСМО+2, ВЗМО-1 → НСМО, ВЗМО-1 → НСМО+1) и два перехода переноса заряда (ВЗМО → НСМО и ВЗМО-1 → НСМО+2). Этот переход имеет значительно более высокую интенсивность, чем первые два и именно он должен соответствовать наблюдаемому длинно- волновому максимуму в спектре поглощения.

Известно, что теория TD DFT даёт систематически завышенные значения энергий возбуждения для мероцианиновых изомеров спироциклических соединений [9]. Поэтому для корреляции рассчитанных

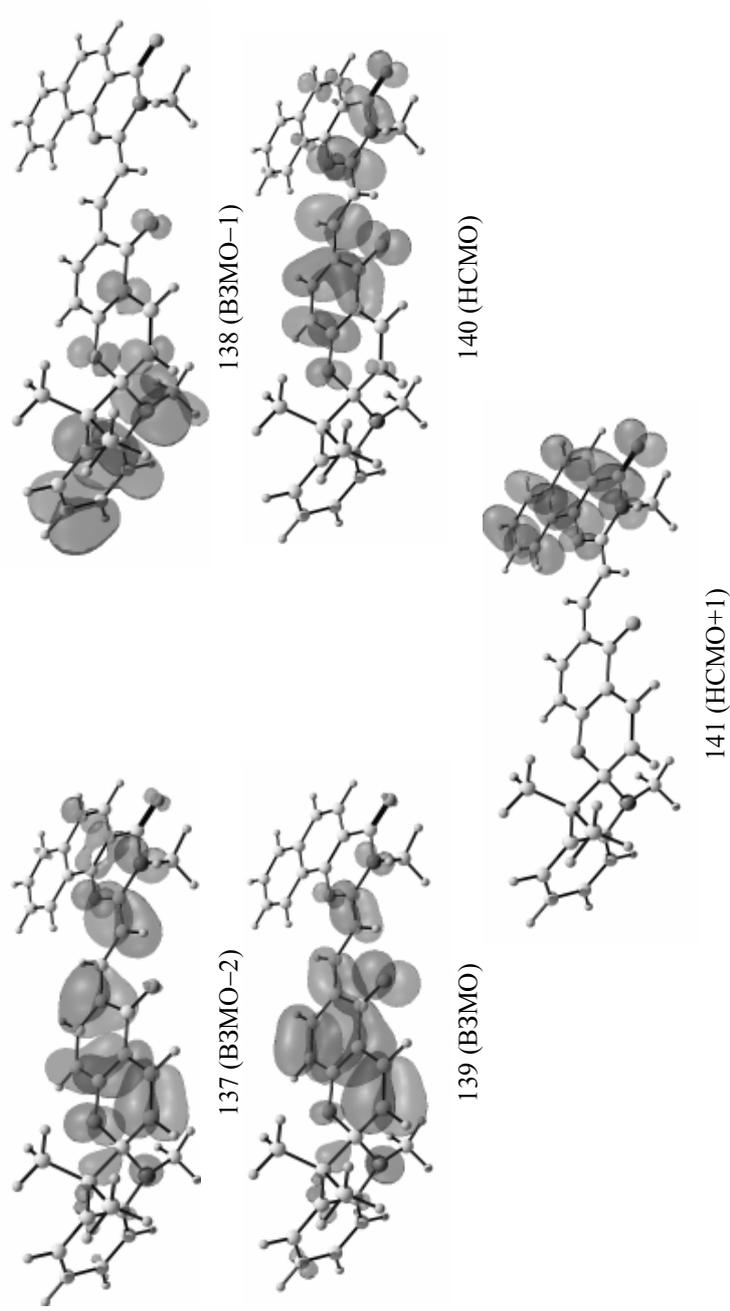


Рис. 8. Вид молекулярных орбиталей мероцианина SP-TTC, активных в электронных переходах при синглет-синглетном возбуждении

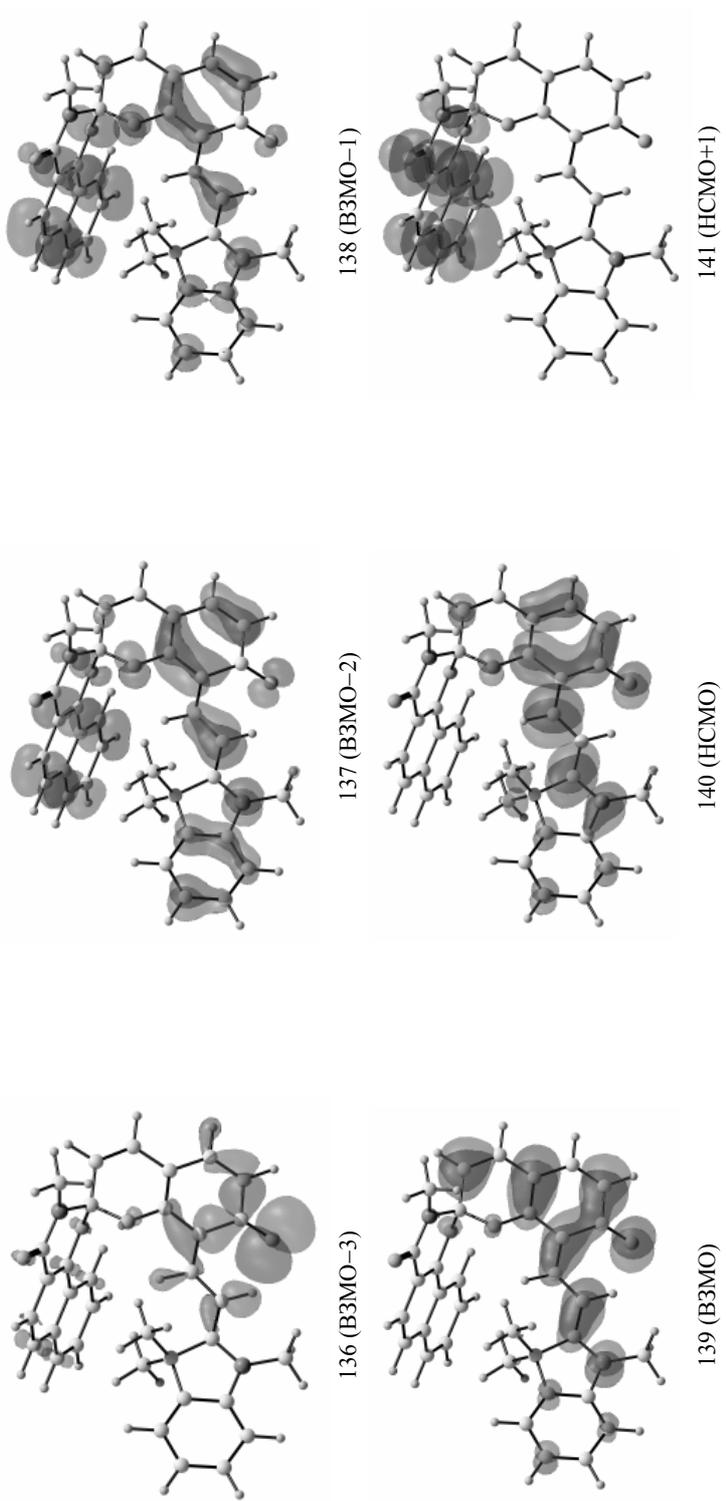


Рис. 9. Вид молекулярных орбиталей мероцианина **TTC-SP**, активных в электронных переходах при синглет-синглетном возбуждении

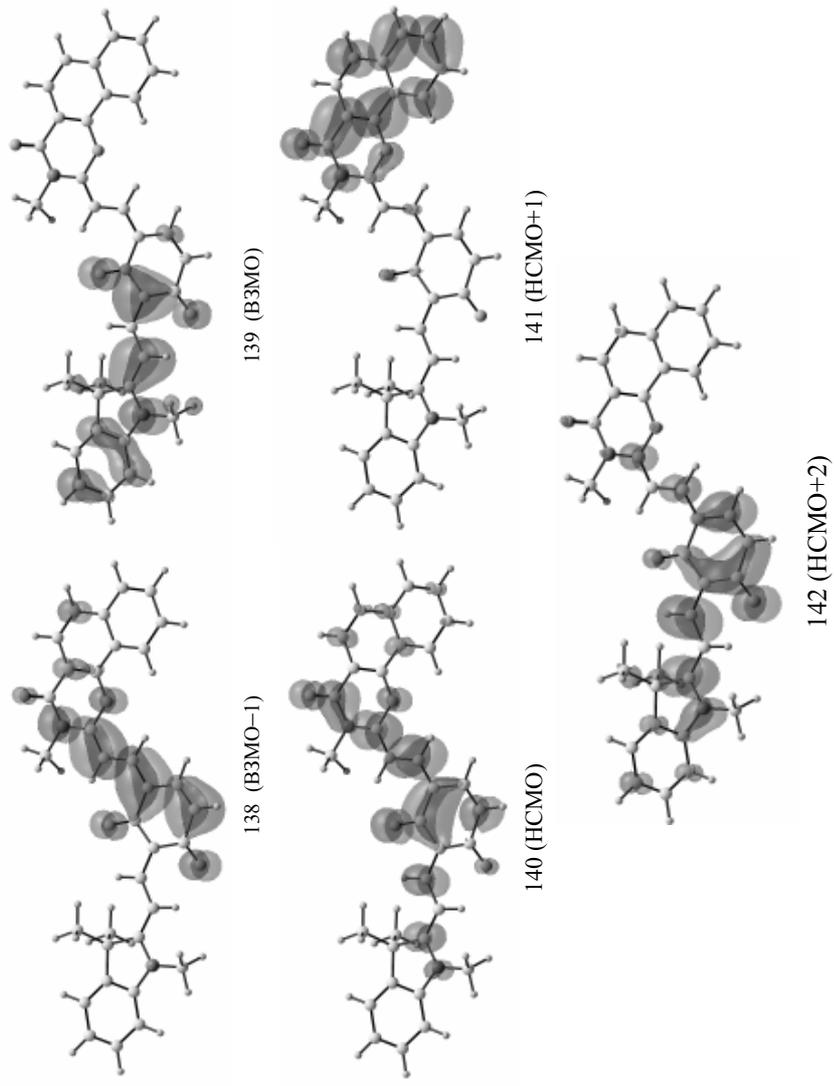


Рис. 10. Вид молекулярных орбиталей мероцианина ТТС-ГТС, активных в электронных переходах при синглет-синглетном возбуждении

Т а б л и ц а 3

Рассчитанные методом TD B3LYP/6-31G** ($\Delta E_{\text{расч}}$), скорректированные ($\Delta E_{\text{теор}}$) энергии возбуждения и силы осцилляторов (f) синглет-синглетных переходов в мероцианиновых изомерах бисспиропирана 3

Структура	Переход	Природа перехода		$\Delta E_{\text{расч}}$, эВ	f	$\Delta E_{\text{теор}}$, эВ	$\Delta E_{\text{ex}}^{\text{exp}}$, эВ		
		Орбитали перехода	Вклад						
TTC-TTC	S_0-S_1 CT	138 → 140	-0.1575	2.6797	0.0098	2.225434			
		138 → 142	-0.33992						
		139 → 140	0.5072						
		139 → 142	-0.28183						
	S_0-S_2 CT	138 → 140	-0.21647	2.7598	0.0109	2.301849			
		138 → 141	0.65708						
		138 → 140	0.40632	2.8463				0.2681	2.38437
	S_0-S_3 $\pi-\pi^*$	138 → 141	0.18831	2.8463	0.2681	2.38437			
		138 → 142	0.36119						
		139 → 140	0.22031						
		139 → 142	-0.28754						
		139 → 142	-0.28754						
SP-TTC	S_0-S_1 $\pi-\pi^*$	137 → 140	-0.17102	2.3254	0.1228	1.887432	1.89313		
		138 → 140	0.12657						
		139 → 140	0.61981						
	S_0-S_2 CT	138 → 140	0.68768	2.4597	0.0564	2.015554			
		139 → 140	-0.13174						
	S_0-S_1 CT	137 → 141	0.12647	2.6144	0.0006	2.163138			
139 → 141		0.68899							
TTC-SP	S_0-S_1 $\pi-\pi^*$	137 → 140	0.10387	2.3612	0.3093	1.921585			
		138 → 140	-0.10147						
		139 → 140	0.60493						
	S_0-S_2 $n-\pi^*$	136 → 140	0.64795	2.6128	0.0005	2.161611			
		137 → 140	-0.196						
		138 → 140	-0.11399						
	S_0-S_3 CT	137 → 140	0.11741	3.037	0.0119	2.566298			
		138 → 140	0.31913						
		139 → 141	0.60801						
		139 → 141	0.60801						

энергий переходов был использован метод, предложенный в работе [10]. По найденной линейной зависимости между экспериментально наблюдаемыми и теоретически предсказанными энергиями возбуждения вида: $\Delta E_{\text{теор}} = -0.331 + 0.954 * \Delta E_{\text{расч}}$ были рассчитаны новые значения энергий переходов.

Следует отметить, что, по данным расчётов, полоса длинноволнового поглощения полностью открытого бисспиропирана **TTC-TTC** должна лежать в области более коротких волн по сравнению с полосами поглощения мероцианинов **SP-TTC** и **TTC-SP**. Это можно объяснить тем, что основной вклад в энергию возбуждения молекулы **TTC-TTC**, соответствующую наиболее интенсивной полосе поглощения, вносят

электронные переходы между несоседними молекулярными орбиталями, в то время как для изомеров **SP-TTC** и **TTC-SP** длинноволновое поглощение обусловлено переходами ВЗМО → НСМО.

Как следует из данных, приведённых в табл. 3, наблюдаемая полоса поглощения в области 507 нм (2.455 эВ) должна соответствовать поглощению полностью раскрытого бисспиропирана, в то время как поглощение в районе 655 нм (1.893 эВ) вероятнее всего обусловлено синглет-синглетными переходами в мероцианинах **SP-TTC** или **TTC-SP**.

Таким образом, данные квантово-химических расчётов показывают, что облучение бисспиропирана **3** нефилтрованным светом приводит к раскрытию обоих пирановых циклов. Этот результат имеет принципиальное значение, так как является первым примером одновременного раскрытия обоих 2Н-пирановых циклов в ряду спиропиранов и свидетельствует о том, что это возможно только в случае несимметричных бисспиропиранов, тогда как во всех ранее изученных симметричных соединениях этого типа наблюдалось раскрытие лишь одного 2Н-хроменового цикла.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Электронные спектры поглощения зарегистрированы на спектрофотометре Agilent 8453. В качестве источника облучения использована ртутная лампа ДРШ-250 с использованием стандартного набора фильтров.

Параметры элементарной ячейки кристалла соединения **3** и трёхмерный набор интенсивностей рефлексов получены на дифрактометре KM-4 KUMA DIFFRACTION (MoK α -излучение, графитовый монохроматор) с бесцветного монокристалла размером 0.40 × 0.40 × 0.40 мм. Основные кристаллографические данные соединения **3**: C₃₄H₂₀N₂O₄, кристаллизуется в моноклинной сингонии с параметрами $a = 14.783(2)$, $b = 11.269(2)$, $c = 16.759(3)$ Å, $\beta = 100.58^\circ(2)$, $V = 2744.4(8)$ Å³, $M_r = 520.52$, пространственная группа $P2(1)/c$, $Z = 4$, $d_{\text{выч}} = 1.260$ г/см³. Интенсивности 4960 рефлексов измерены в независимой части обратного пространства ($\theta \leq 24.97^\circ$) методом $\omega/2\theta$ сканирования. После исключения систематически погашенных и эквивалентных рефлексов рабочий массив измеренных отражений составил 4763, из которых 3290 с $I > 2\sigma(I)$. Структура расшифрована прямым методом и уточнена полноматричным МНК относительно F^2 по программе SHELXL-97 [12] в приближении анизотропных тепловых колебаний для неводородных атомов. В структуре все атомы водорода найдены из разностных синтезов и уточнялись по модели "всадника" [11]. В последнем цикле полноматричного уточнения абсолютные сдвиги всех 384 варьируемых параметров структуры **3** были меньше 0.001 σ . Конечные параметры уточнения: $R_1 = 0.061$, $wR_2 = 0.16$ по 3290 наблюдаемым рефлексам с $I \geq 2\sigma(I)$; $R_1 = 0.085$, $wR_2 = 0.18$ по всем 4763 измеренным рефлексам, GooF равен 1.046. После завершения уточнения максимальное и минимальное значения разностной электронной плотности составляли 0.283 и -0.207 е Å⁻³. Окончательные расстояния и углы в молекуле приведены в табл. 1.

Работа выполнена при финансовой поддержке Государственным контрактом № П-1473, Грантом Президента РФ НШ-363.2008.3 и грантом РНП 2.2.1.1/2348.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Е. Л. Муханов, Ю. С. Алексеенко, Б. С. Лукьянов, В. И. Минкин, С. О. Безуглый, А. Н. Утенышев, В. В. Ткачев, С. М. Алдошин, *XTC*, 273 (2009). [*Chem. Heterocycl. Comp.*, **45**, 219 (2009)].
2. Б. С. Лукьянов, М. Б. Лукьянова, *XTC*, 323 (2005). [*Chem. Heterocycl. Comp.*, **41**, 281 (2005)].
3. V. I. Minkin, *Chem. Rev.*, **104**, 2751 (2004).
4. D. H. Duerr, H. Bouas-Laurent, *Photochromism. Molecules and System*, Elsevier, Amsterdam, 1990, p. 1068.
5. V. Weiss, A. A. Friesem, V. A. Krongauz, *J. Appl. Phys.*, **74**, 4248 (1993).
6. Е. Л. Муханов, Ю. С. Алексеенко, Б. С. Лукьянов, Ю. И. Рябухин, О. Н. Рящин, М. Б. Лукьянова, *XTC*, 129 (2007). [*Chem. Heterocycl. Comp.*, **43**, 111 (2007)].
7. Y. Futami, M. Chin, S. Kudoh, M. Takayanagi, M. Nakata, *Chem. Phys. Lett.*, **370**, 460 (2003).
8. G. Cottone, R. Noto, G. La Manna, S. L. Fornili, *Chem. Phys. Lett.*, **319**, 51 (2000).
9. A. Dreuw, J. L. Weisman, M. Head-Gordon, *J. Chem. Phys.*, **119**, 2943 (2003).
10. M. Guillaume, B. Champagne, F. Zutterman, *J. Phys. Chem. A*, **110**, 13007 (2006).
11. G. M. Sheldrick, *SHELXL-93, Program for Refinement of Crystal Structures*, Univ. Göttingen (Germany), 1993.

Научно-исследовательский институт
физической и органической химии
Южного федерального университета,
Ростов-на-Дону 344090, Россия
e-mail: bluk@ipoc.rsu.ru

Поступило 02.02.2010

^aЮжный научный центр РАН,
Ростов-на-Дону 344090, Россия

^bИнститут проблем химической физики РАН,
Черноголовка 142432, Московская обл., Россия