

Н. А. Волошин¹, А. В. Чернышев^{2*}, Е. В. Соловьева²,
К. Е. Шепеленко², А. В. Метелица², В. И. Минкин^{1,2}

ФОТО- И ТЕРМОХРОМНЫЕ СПИРАНЫ

40*. СПИРОПИРАНЫ НА ОСНОВЕ 5-БЕНЗОКСАЗОЛИЛ-4-ГИДРОКСИИЗОФТАЛЕВОГО АЛЬДЕГИДА

Формилированием 2-(2-гидроксифенил)бензоксазола получен 5-бензоксазолил-замещённый 4-гидроксиизофталевоый альдегид, на основе которого синтезированы новые фотохромные спироиндолинбензопираны, содержащие бензоксазольную группу в положении 8 бензопиранового фрагмента. Полученные соединения обладают фотохромными свойствами в растворе.

Ключевые слова: бензоксазол, гидроксиизофталевоый альдегид, мероцианины, спиропираны, фотохромизм.

Синтез и исследование новых фотохромных соединений для создания на их основе полифункциональных материалов для молекулярной электроники, химических сенсоров является одной из наиболее актуальных задач современной химии [2–5].

В ряду хорошо известных классов фотохромных соединений спиропираны занимают особое место благодаря возможности варьирования в достаточно широком диапазоне их спектрально-кинетических характеристик в зависимости от молекулярной структуры [4–8]. При введении в молекулу спиропиранов соответствующих функциональных фрагментов возможно получение широкого ряда полифункциональных фотохромных молекулярных систем, проявляющих переключаемые оптическим излучением магнитные [9], флуоресцентные [10–14] и комплексообразующие [12, 15–18] свойства.

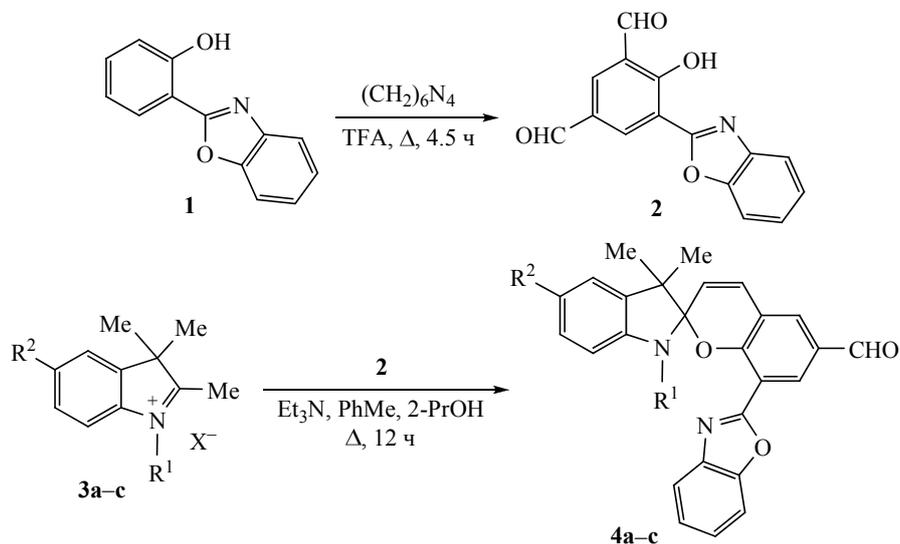
Поиск новых органических фотохромных соединений с функциональными группами, способными к эффективной координации ионов металлов, является актуальной задачей, имеющей большое значение для развития различных областей молекулярной электроники, хемосенсорики, мониторинга окружающей среды [2, 3, 6, 19].

Примером фотохромной системы являются азолилзамещённые спиропираны, проявляющие люминесцентные свойства в спироциклической форме, способные эффективно хелатировать ионы переходных металлов. Синтезу и изучению спектральных, фотохромных свойств и процессов комплексообразования азолилзамещённых спирооксазинов [20–23] и спиропиранов [24–26] с двухвалентными катионами тяжёлых металлов посвящена серия работ.

В продолжение исследований по синтезу фотохромных спиропиранов как потенциальных хемосенсоров катионов тяжёлых металлов нами на основе 5-бензоксазолил-4-гидроксиизофталевоого альдегида синтезированы индолиновые спиропираны, содержащие формильную группу в положении 6 и 1,3-бензоксазольный заместитель в положении 8 бензопиранового фрагмента. Имеющаяся в полученных спиропиранах формильная группа открывает возможности дальнейшей структурной модификации этих соединений.

* Сообщение 39 см. [1].

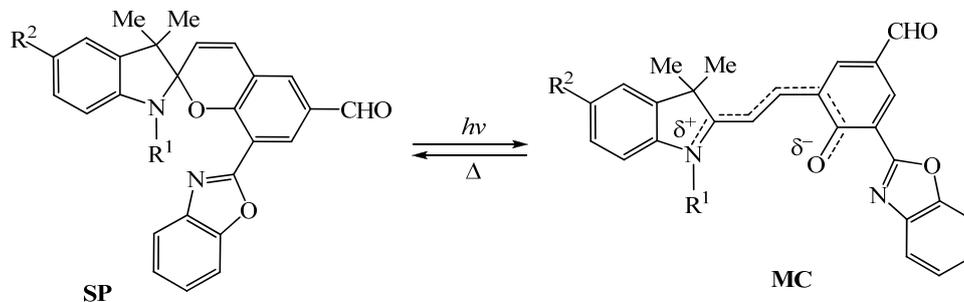
8-Бензоксазолил-6-формилзамещённые спиробензопираны **4a–c** получены взаимодействием солей 3*H*-индолия **3a–c** с 5-бензоксазолилзамещённым 4-гидроксиизофталальдегидом **2** в присутствии триэтиламина в качестве основания. Синтез гидроксиизофталальдегида **2** реакцией Даффа в смеси толуол – уксусная кислота описан ранее в работе [27]. Альдегид **2** был также получен нами формилированием гидроксибензилбензоксазола **1** по Даффу с использованием трифторуксусной кислоты.



a $R^1 = \text{CH}_2\text{Ph}$, $R^2 = \text{H}$; **b** $R^1 = \text{Me}$, $R^2 = \text{Br}$; **c** $R^1 = \text{Me}$, $R^2 = \text{Cl}$; **3 a, b** $X = \text{I}$, **c** $X = \text{ClO}_4$

Строение полученных соединений **4a–c** установлено спектроскопией ЯМР ^1H и подтверждено данными элементного анализа. Спектры ЯМР ^1H спиропиранов **4a–c** содержат два сигнала магнитно неэквивалентных геминальных метильных групп, сигналы протонов *N*-алкильных заместителей индолинового фрагмента, лежащие в сильном поле, а также несколько групп взаимосвязанных сигналов протонов в слабopольной области спектра, относящихся к индолиновому, пирановому и бензоксазольному фрагментам. Прохиральность протонов метиленовой группы *N*-бензильного заместителя спиропирана **4a** приводит к диастереотопному расщеплению сигналов протонов, проявляющихся в виде двух дублетов при 4.17 и 4.52 м. д.

Все перечисленные выше данные спектроскопии ЯМР ^1H однозначно подтверждают строение полученных спиропиранов. Отсутствие сигналов протонов индолинового и бензопиранового фрагментов в областях спектра, характерных для открытой мероцианиновой формы **MC** [28–31], свидетельствует, что полученные соединения в растворе CDCl_3 находятся в спироциклической форме **SP**.



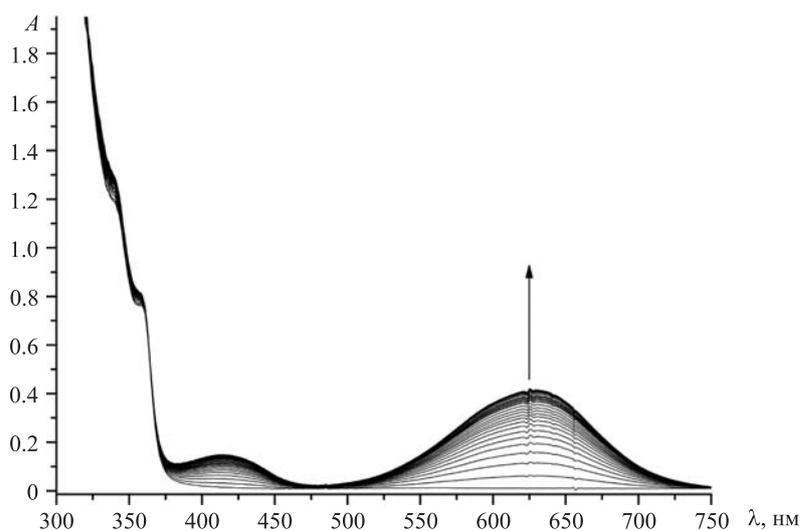
Спектрально-кинетические свойства спиропиранов **4a–c** в толуоле*

Соединение	$\lambda_{\text{max}}^{\text{abs}}(\text{SP})$, нм (ϵ , л·моль ⁻¹ ·см ⁻¹)	$\lambda_{\text{max}}^{\text{abs}}(\text{MC})$, нм	τ_{293} , с	E_a , кДж·моль ⁻¹
4a	329 (8880), 340 (7650), 358 (5300)	627	15.4	63.8
4b	338 (9500), 357 (4740)	630	16.4	62.9
4c	339 (6820), 357 (4360)	629	15.8	63.4

* τ_{293} – время жизни окрашенной формы при 293 К, E_a – энергия активации обратной термической реакции рециклизации.

Спектры поглощения спироциклических форм соединений **4a–c** в толуоле характеризуются двумя диффузными полосами без отчётливых максимумов при 339 и 357 нм с молярными коэффициентами экстинкции 6820–9500 и 4360–5300 л·моль⁻¹·см⁻¹ соответственно (таблица). Заместители в индолиновой части молекулы не влияют на интенсивность полос поглощения, но приводят к незначительному батохромному сдвигу длинноволновой части полосы. В отличие от бензоксазолзамещённых спиронафтопиранов [32] исследуемые спиробензопираны не проявляют люминесцентных свойств в спироциклической форме.

Облучение бесцветных растворов спиропиранов УФ светом с длиной волны 365 нм при 293 К вызывает их окрашивание, связанное с протеканием фотохимической реакции раскрытия пиранового цикла и образованием структур мероцианинового типа (рисунок). В спектрах поглощения растворов это проявляется в виде характерного для мероцианинов [2] поглощения в области 500–700 нм с максимумами полос при 627–630 нм. Введение заместителей в положение 5 индолиновой части молекулы вызывает небольшое длинноволновое смещение максимума полосы абсорбции мероцианина в сравнении с незамещённым аналогом (таблица). После прекращения облучения происходит спонтанное обесцвечивание растворов вследствие протекания обратной термической реакции рециклизации мероцианиновых форм в исходную спироциклическую. Кинетические кривые термического обесцвечивания удовлетворительно описываются моноэкспоненциальной функцией, что свидетельствует о мономолекулярном характере процесса.



Окрашивание раствора спиропирана **4c** при облучении светом с λ 365 нм, растворитель – толуол, T 293 К

Рассчитанные значения времен жизни мероцианиновых изомеров приведены в таблице. Для определения активационных параметров термической реакции рециклизации была изучена температурная зависимость констант скорости. Для исследуемых соединений **4a–c** зависимость константы скорости термического обесцвечивания k_{MC-SP} от температуры подчиняется уравнению Аррениуса, что позволило оценить энергию активации данной реакции, которая составила 62.9–63.8 кДж·моль⁻¹.

Таким образом, получены новые соединения, проявляющие фотохромные свойства в растворах, – спиробензопираниндолины, содержащие формильную группу в положении 6 и 1,3-бензоксазольный заместитель в положении 8 бензопиранового фрагмента.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Электронные спектры поглощения и кинетические кривые термических реакций рециклизации исследуемых соединений зарегистрированы на спектрофотометре Agilent 8453 с приставкой для термостатирования образцов. Фотолиз растворов ($2 \cdot 10^{-4}$ М) проведён на системе Newport на основе ртутной лампы мощностью 200 Вт с набором интерференционных светофильтров. Спектры ЯМР ¹H зарегистрированы на спектрометре Varian Unity 300 (300 МГц) в CDCl₃, внутренний стандарт – остаточные протоны растворителя (7.24 м. д.). Элементный анализ выполнен на СНН-анализаторе KOVO. Температуры плавления определены на нагревательном столике Voetius. Для приготовления растворов использован толуол спектральной степени чистоты (Aldrich). Бензоксазол **1** коммерчески доступен (Aldrich), соединения **3a–c** получены по описанным ранее методам [32, 33].

5-(1,3-Бензоксазол-2-ил)-4-гидроксиизофталальдегид (2). Смесь 2.10 г (10 ммоль) фенола **1**, 8.40 г (60 ммоль) гексаметилентетрамина и 30 мл CF₃COOH кипятят в инертной атмосфере в течение 4.5 ч, охлаждают, добавляют смесь 14 мл конц. HCl и 28 мл H₂O и выливают в 130 мл воды. Выпавший осадок отфильтровывают, промывают водой, высушивают и перекристаллизовывают из смеси 2-PrOH–PhMe, 1:1. Выход 1.15 г (43%). Жёлтые кристаллы. Т. пл. 214–216 °С. Спектр ЯМР ¹H, δ, м. д. (*J*, Гц): 7.42–7.51 (2H, м, H-5,6 оксазол); 7.66–7.70 (1H, м, H-7 оксазол); 7.77–7.81 (1H, м, H-4 оксазол); 8.48 (1H, д, *J* = 2.2, H-6); 8.82 (1H, д, *J* = 2.2, H-2); 10.01 (1H, с, 1-CHO); 10.63 (1H, с, 3-CHO); 13.05 (1H, с, OH). Найдено, %: С 67.53; Н 3.31; N 5.18. C₁₅H₉NO₄. Вычислено, %: С 67.42; Н 3.39; N 5.24.

8-(1,3-Бензоксазол-2-ил)-3',3'-диметилспиро[2H-1-бензопиран-2,2'-индолин]-6-карбальдегида 4a–c (общая методика). Смесь 1 ммоль соли 3H-индолия **3a–c**, 0.27 г (1 ммоль) альдегида **2** и 0.14 мл (1 ммоль) Et₃N в 10 мл PhMe и 4 мл 2-PrOH кипятят в течение 12 ч, растворитель упаривают, остаток очищают колоночной хроматографией на Al₂O₃ (элюент PhH) и перекристаллизовывают из смеси гептан–толуол, 1:1.

8-(1,3-Бензоксазол-2-ил)-1'-бензил-3',3'-диметилспиро[2H-1-бензопиран-2,2'-индолин]-6-карбальдегид (4a). Выход 42%. Бледно-розовые кристаллы. Т. пл. 187–189 °С. Спектр ЯМР ¹H, δ, м. д. (*J*, Гц): 1.36 (3H, с, 3'-CH₃); 1.39 (3H, с, 3'-CH₃); 4.17 (1H, д, *J* = 16.4) и 4.52 (1H, д, *J* = 16.4, 1'-CH₂Ph); 6.02 (1H, д, *J* = 10.5, H-3); 6.35 (1H, д, *J* = 7.7, H-7); 6.85–6.89 (1H, м, H-7 оксазол); 6.94 (1H, д, т, *J* = 7.4, *J* = 1.0, H-5'); 6.97 (1H, д, *J* = 10.5, H-4); 7.08–7.23 (5H, м, H-4',6', H Ph); 7.25–7.30 (4H, м, H-5,6 оксазол, H Ph); 7.64–7.68 (1H, м, H-4 оксазол); 7.76 (1H, д, *J* = 2.1, H-5); 8.59 (1H, д, *J* = 2.1, H-7); 9.92 (1H, с, CHO). Найдено, %: С 79.62; Н 5.31; N 5.56. C₃₃H₂₆N₂O₃. Вычислено, %: С 79.50; Н 5.26; N 5.62.

8-(1,3-Бензоксазол-2-ил)-5'-бром-1',3',3'-триметилспиро[2H-1-бензопиран-2,2'-индолин]-6-карбальдегид (4b). Выход 45%. Бледно-розовые кристаллы. Т. пл. 190–192 °С. Спектр ЯМР ¹H, δ, м. д. (*J*, Гц): 1.24 (3H, с, 3'-CH₃); 1.33 (3H, с, 3'-CH₃);

2.70 (3H, с, 1'-CH₃); 5.94 (1H, д, $J = 10.5$, H-3); 6.43 (1H, д, $J = 8.2$, H-7'); 6.93–6.97 (1H, м, H-7 оксазол); 7.03 (1H, д, $J = 10.5$, H-4); 7.22 (1H, д, $J = 2.0$, H-4'); 7.33 (1H, д, $J = 8.2$, $J = 2.0$, H-6'); 7.26–7.30 (2H, м, H-5,6 оксазол); 7.64–7.67 (1H, м, H-4 оксазол); 7.78 (1H, д, $J = 2.1$, H-5); 8.58 (1H, д, $J = 2.1$, H-7); 9.92 (1H, с, CHO). Найдено, %: С 64.60; Н 4.31; N 5.65. C₂₇H₂₁BrN₂O₃. Вычислено, %: С 64.68; Н 4.22; N 5.59.

8-(1,3-Бензоксазол-2-ил)-1',3',3'-триметил-5'-хлорспиро[2H-1-бензопиран-2,2'-индолин]-6-карбальдегид (4с). Выход 47%. Бледно-розовые кристаллы. Т. пл. 175–177 °С. Спектр ЯМР ¹H, δ, м. д. (J , Гц): 1.24 (3H, с, 3'-CH₃); 1.33 (3H, с, 3'-CH₃); 2.70 (3H, с, 1'-CH₃); 5.94 (1H, д, $J = 10.4$, H-3); 6.47 (1H, д, $J = 8.2$, H-7'); 6.92–6.96 (1H, м, H-7 оксазол); 7.03 (1H, д, $J = 10.4$, H-4); 7.08 (1H, д, $J = 2.1$, H-4'); 7.18 (1H, д, $J = 8.2$, $J = 2.1$, H-6'); 7.25–7.29 (2H, м, H-5,6 оксазол); 7.63–7.67 (1H, м, H-4 оксазол); 7.78 (1H, д, $J = 2.1$, H-5); 8.57 (1H, д, $J = 2.1$, H-7); 9.92 (1H, с, CHO). Найдено, %: С 80.12; Н 4.51; N 6.05. C₂₇H₂₁ClN₂O₃. Вычислено, %: С 70.97; Н 4.63; N 6.13.

Работа выполнена при финансовой поддержке Федеральной целевой программы "Научные и научно-педагогические кадры инновационной России" на 2009–2013 годы (соглашение № 14.А18.21.0816) и Совета по грантам Президента РФ (грант НШ-927.2012.3).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. М. Б. Лукьянова, Б. С. Лукьянов, И. В. Дороган, С. О. Безуглый, М. С. Коробов, *XTC*, 1951 (2013).
2. *Organic Photochromic and Thermochromic Compounds*, J. C. Crano, R. J. Guglielmetti (Eds.), Plenum Press, New York, 2002, vol. I, II.
3. *Molecular Switches*, B. L. Feringa, W. R. Browne (Eds.), Wiley, Weinheim, 2011, 2nd ed., vol. 1, 2.
4. V. I. Minkin, *Chem. Rev.*, **104**, 2751, (2004).
5. В. И. Минкин, *Изв. АН, Сер. хим.*, 673 (2008). [*Russ. Chem. Bull.*, **57**, 687 (2008).]
6. R. C. Bertelson, in *Organic Photochromic and Thermochromic Compounds*, J. C. Crano, R. J. Guglielmetti (Eds.), Plenum Press, New York, 1999, vol. 1, p 11.
7. G. Bercovic, V. Krongauz, V. Weiss, *Chem. Rev.*, **100**, 1741 (2000).
8. V. I. Minkin, in *Molecular Switches*, B. L. Feringa, W. R. Browne (Eds.), Wiley, 2011, vol. 1, ch. 2, p. 37.
9. S. M. Aldoshin, *J. Photochem. Photobiol., A: Chem.*, **200**, 19 (2008).
10. J. R. Chen, J. B. Wong, P. Y. Kuo, D. Y. Yang, *Org. Lett.*, **10**, 4823 (2008).
11. B. Seefeldt, R. Kasper, M. Beining, J. Mattay, J. Arden-Jacob, N. Kemnitzer, K. H. Drexhage, M. Heilemann, M. Sauer, *Photochem. Photobiol. Sci.*, **9**, 213 (2010).
12. S. A. Ahmed, M. Tanaka, H. Ando, K. Tawa, K. Kimura, *Tetrahedron*, **60**, 6029 (2004).
13. А. В. Чернышев, И. В. Дороган, Н. А. Волошин, А. В. Метелица, В. И. Минкин, *Изв. АН, Сер. хим.*, 447 (2011). [*Russ. Chem. Bull.*, **60**, 456 (2011).]
14. M. Tomasulo, E. Deniz, R. J. Alvarado, F. M. Raymo, *J. Phys. Chem. C*, **112**, 8038 (2008).
15. M. Inouye, *Coord. Chem. Rev.*, **148**, 265 (1996).
16. S. V. Paramonov, V. Lokshin, O. A. Fedorova, *J. Photochem. Photobiol., C*, **12**, 209 (2011).
17. S. Kume, H. Nishihara, *Struct. Bond.*, **123**, 79 (2007).
18. M. I. Zakharova, C. Coudret, V. Pimienta, J. C. Micheau, S. Delbaere, G. Vermeersch, A. V. Metelitsa, N. Voloshin, V. I. Minkin, *Photochem. Photobiol. Sci.*, **9**, 199 (2010).
19. В. А. Барачевский, *Обзор журн. по химии*, **3**, 58 (2013).
20. T. Deligeorgiev, S. Minkovska, B. Jeliazkova, S. Rakovsky, *Dyes Pigm.*, **53**, 101 (2002).

21. S. Minkovska, B. Jeliaskova, E. Borisova, L. Avramov, T. Deligeorgiev, *J. Photochem. Photobiol., A*, **163**, 121 (2004).
22. B. G. Jeliaskova, S. Minkovska, T. Deligeorgiev, *J. Photochem. Photobiol., A*, **171**, 153 (2005).
23. N. Alhashimy, R. Byrne, S. Minkovska, D. Diamond, *Tetrahedron Lett.*, **50**, 2573 (2009).
24. A. V. Chernyshev, N. A. Voloshin, I. M. Raskita, A. V. Metelitsa, V. I. Minkin, *J. Photochem. Photobiol., A*, **184**, 289 (2006).
25. Н. А. Волошин, Е. Б. Гаева, А. В. Чернышев, А. В. Метелица, В. И. Минкин, *Изв. АН, Сер. хим.*, 156 (2009). [*Russ. Chem. Bull.*, **58**, 156 (2009).]
26. M. I. Zakharova, C. Coudret, V. Pimienta, J. C. Micheau, M. Sliwa, O. Poizat, G. Buntinx, S. Delbaere, G. Vermeersch, A. V. Metelitsa, N. Voloshin, V. I. Minkin, *Dyes Pigm.*, **89**, 324 (2011).
27. W. H. Chen, Y. Xing, Y. Pang, *Org. Lett.*, **13**, 1362 (2011).
28. J. Hobley, V. Malatesta, R. Millini, L. Montanari, W. O. N. Parker, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **1**, 3259 (1999).
29. J. Hobley, V. Malatesta, W. Giroladini, W. Stringo, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2**, 53 (2000).
30. J. Hobley, V. Malatesta, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2**, 57 (2000).
31. C. D. Gabbut, J. D. Hepworth, B. M. Heron, *Dyes Pigm.*, **42**, 35 (1999).
32. A. V. Chernyshev, N. A. Voloshin, A. V. Metelitsa, V. V. Tkachev, S. M. Aldoshin, E. V. Solov'eva, I. A. Rostovtseva, V. I. Minkin, *J. Photochem. Photobiol., A*, **265**, 1 (2013).
33. E. Pottier, M. Sergent, R. Phan Tan Luu R. Guglielmetti, *Bull. Soc. Chim. Belg.*, **101**, 719 (1992).
34. C. Niu, Y. Song, L. Yang, *Chin. J. Chem.*, **27**, 2001 (2009).

¹ Южный научный центр РАН,
пр. Чехова, 41, Ростов-на-Дону 344006, Россия
e-mail: ssc-ras@ssc-ras.ru

Поступило 28.10.2013

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