

Б. С. Лукьянов, Н. Б. Иванов, Л. Е. Ниворожкин,
В. И. Минкин, Г. С. Бородкин

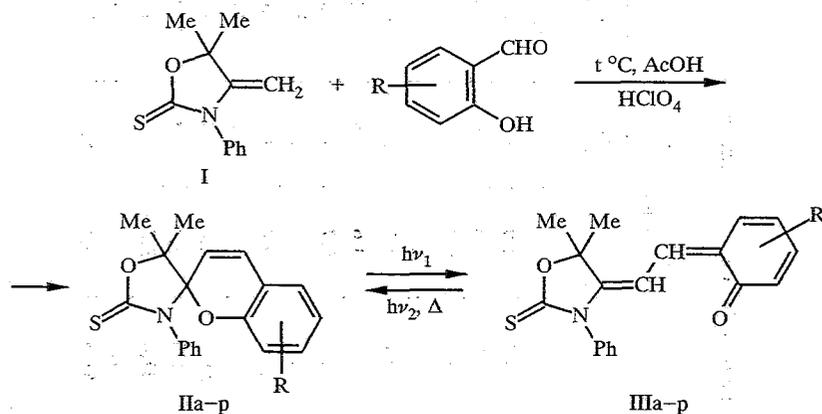
ФОТО- И ТЕРМОХРОМНЫЕ СПИРАНЫ

19*. 2-ТИОКСО-3-ФЕНИЛ-5,5-ДИМЕТИЛСПИРО-
(1,3-ОКСАЗОЛИДИН-4,2'-[2H]ХРОМЕНЬ)

Синтезированы и охарактеризованы с помощью методов ИК, УФ, ^1H и ^{13}C ЯМР спектроскопии новые спиропираны на основе 2-тиоксо-3-фенил-5,5-диметил-оксазолидина-1,3. Изучены их фотохромные свойства в пропанол-2 при -80°C . В электронных спектрах фотоиндуцированных форм зафиксированы две длинноволновые полосы поглощения в области 370...438 и 480...677 нм.

Продолжая исследования влияния природы гетероциклической компоненты на фото- и термохромные характеристики спиропиранов, мы осуществили синтез ранее не описанных 2-тиоксо-3-фенил-5,5-диметил-спиро(1,3-оксазолидин-4,2'-[2H]хроменов) типа II.

Спиропираны Па—р (табл. 1) получены с выходом 50...70% конденсацией метиленового основания I с *ortho*-гидроксиароматическими альдегидами в уксусной кислоте в присутствии каталитических количеств хлорной кислоты.



В ИК спектрах соединений Па—р (табл. 2) наблюдается характеристическая полоса $\nu_{\text{C}=\text{C}}$ поглощения пиранового кольца [2] при 1630...1670 cm^{-1} средней интенсивности. Типичный для данной серии спиранов спектр ^1H ЯМР соединения Па приведен на рис. 1. Сигналы протонов 3' и 4' представлены АВ-квартетом с $\delta(3') = 5,42$ и $\delta(4') = 6,55$ м. д. ($J_{3',4'} = 10$ Гц). Несмотря на ахиральность структуры II протоны диастереотопных метильных групп при С(5) тиоксооксазолидинового кольца изохронны и проявляются независимо от типа заместителя R и используемых растворителей (CDCl_3 , $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$) в спектрах ^1H ЯМР в виде синглетных шестипротонных сигналов при 1,48...1,53 м. д. (табл. 3).

Наблюдаемая в спектрах ^1H ЯМР изохронность метильных групп у прохирального sp^3 -атома в II может быть обусловлена чрезвычайно малыми

* Сообщение 18 см. [1].

2-Тиоксо-3-фенил-5,5-диметилспиро(1,3-оксазолидин-4,2'-[2H]хромены) Па—р

Соединение	R	Т _{пл.} , °С	Найдено, %				Брутто-формула	Вычислено, %				Выход, %
			С	Н	N	S		С	Н	N	S	
Па	H	153...154	70,3	5,4	4,5	10,2	C ₁₉ H ₁₇ NO ₂ S	70,6	5,3	4,3	9,9	71
Пб	5',6'-Бензо	193...194	74,2	4,9	3,6	8,7	C ₂₃ H ₁₉ NO ₂ S	74,0	5,1	3,8	8,6	85
Пв	6',7'-Бензо	198...199	73,8	5,0	3,9	8,7	C ₂₃ H ₁₉ NO ₂ S	74,0	5,1	3,8	8,6	67
Пг	7',8'-Бензо	175...176	74,1	5,2	3,5	8,4	C ₂₃ H ₁₉ NO ₂ S	74,0	5,1	3,8	8,6	66
Пд	6'-CH ₃	113...114	71,0	5,8	4,0	9,7	C ₂₀ H ₁₉ NO ₂ S	71,2	5,8	4,2	9,5	77
Пе	6'-NO ₂	176...177	62,1	4,5	7,4	8,9	C ₁₉ H ₁₆ N ₂ O ₄ S	62,0	4,4	7,6	8,7	81
Пж	8'-NO ₂	181...182	61,8	4,6	7,5	8,5	C ₁₉ H ₁₆ N ₂ O ₄ S	62,0	4,4	7,6	8,7	67
Пз	6'-OCH ₃	170...171	70,5	5,7	4,3	9,6	C ₂₀ H ₁₉ NO ₃ S	70,4	5,6	4,1	9,4	91
Пи	8'-OCH ₃	148...149	70,5	5,7	4,3	9,5	C ₂₀ H ₁₉ NO ₃ S	70,4	5,6	4,1	9,4	84
Пк	7'-OH	252...253	67,0	3,8	4,0	9,6	C ₁₉ H ₁₇ NO ₃ S	67,2	5,1	4,1	9,5	62
Пл	6'-Cl*	103...104	63,6	5,4	4,1	8,8	C ₁₉ H ₁₆ ClNO ₂ S	63,8	5,4	3,9	9,0	95
Пм	6',8'-Cl ₂ *	197...198	58,3	4,0	3,4	8,4	C ₁₉ H ₁₆ Cl ₂ NO ₂ S	58,2	4,1	3,6	8,2	79
Пн	6'-Br*	96...97	57,0	4,0	3,3	8,1	C ₁₉ H ₁₆ BrNO ₂ S	56,7	4,1	3,5	8,0	65
По	6',8'-Br ₂ *	192...193	47,4	3,3	3,1	6,4	C ₁₉ H ₁₅ Br ₂ NO ₂ S	47,4	3,1	3,0	6,7	72
Пп	6'-Br,8'-NO ₂ *	247...248	51,0	3,5	6,4	7,0	C ₁₉ H ₁₅ BrN ₂ O ₄ S	51,0	3,4	6,3	7,2	72
Пр	6'-NO ₂ ,8'-Br*	239...240	51,3	3,5	6,1	7,3	C ₁₉ H ₁₅ BrN ₂ O ₄ S	51,0	3,4	6,3	7,2	83

* Данные элементного анализа на галоген соответствуют вычисленным величинам.

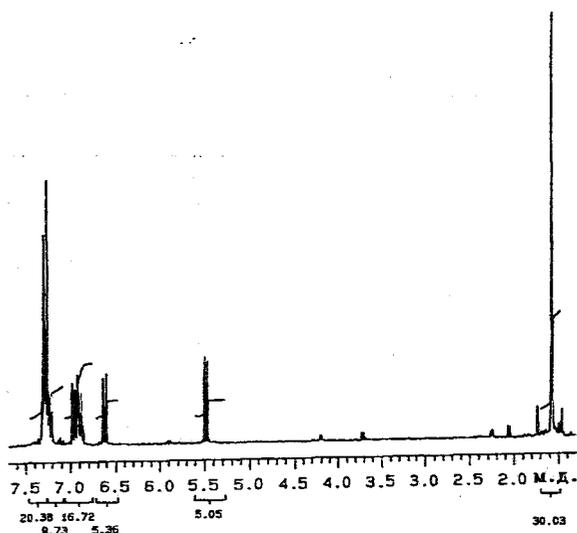


Рис. 1. Спектр ЯМР ^1H спироирана Ia в дейтерохлороформе

значениями разности химических сдвигов индикаторных сигналов $\Delta\delta < 0,3$ Гц ($f_0 = 100$ МГц и/или реализацией в растворах низкобарьерных ($\Delta G^\ddagger < 5$ ккал/моль) процессов термоиндуцируемой валентной изомеризации II \rightleftharpoons III, приводящей к динамическому усреднению индикаторных сигналов вследствие включения в равновесие ахиральной мероцианиновой структуры III. Действительно, для весьма близких по

Т а б л и ц а 2

Спектральные характеристики спироиранов Ia—p

Соединение	ИК спектр, ν , cm^{-1}	λ_{max} , нм (lg ϵ)	λ_{max} фотоиндуцированных форм, нм в пропаноле-2
Ia	1646, 1600	255 (4,25), 297 пл (3,29), 304 (3,51), 313 пл (3,38)	376 пл, 397, 511 пл, 540, 575 пл
Iб	1633, 1660	237 пл (4,33), 241 (4,36), 252 пл (4,15), 302 (3,51), 315 (3,60), 340 (3,34)	478
Iв	1646, 1600	250 пл (5,05), 257 (5,11), 276 пл (4,66), 289 (4,63), 302 (4,63)	380 пл, 480
Iг	1646, 1614	259 (4,55), 268 (4,62), 313 (3,55), 328 (3,51), 341 (3,42), 357 (3,39)	383, 469, 581 пл
Ид	1633, 1600	255 (4,18), 314 (3,38)	377 пл, 396, 500 пл, 537
Ие	1646, 1612	262 (4,42), 303 (3,89)	533 пл, 571
Иж	1636, 1622	254 (4,25), 327 (3,44)	396 пл, 548, 597, 634
Из	1633, 1598	252 (3,55), 331 (2,76)	374, 396, 520 пл, 540, 586 пл, 625 пл
Ии	1646, 1606	258 (3,63), 265 пл (3,57)	396 пл, 414, 545
Ик	1620, 1593	258 (3,62), 265 пл (3,57)	410, 438, 457, 494
Ил	1689, 1646, 1620	253 (4,25), 316 (3,45), 325 пл (3,38), 353 (3,08)	376, 396, 521 пл, 552, 596, 645 пл
Им	1674, 1634	255 (4,34), 320 (3,41), 334 пл (3,33)	387 пл, 404, 533, 565, 609, 677
Ин	1669, 1640	255 (4,37), 314 (3,68)	376, 396, 516, 548, 591, 638 пл
Ио	1666, 1633	230 (4,85), 254 (4,30), 322 (3,42)	405, 533, 609, 660 пл
Ип	1640, 1593	254 (4,31), 344 (3,38)	573, 608, 646
Ир	1646, 1606	252 (4,66), 262 пл (4,62), 308 пл (4,14), 316 (4,14)	410, 580

Характеристики спектров ^1H ЯМР спиропиранов Па,б,е,з
в CDCl_3 при 20°C , δ , м. д.

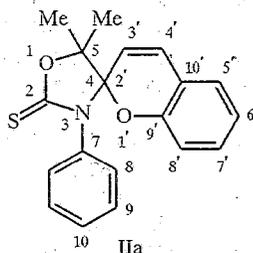
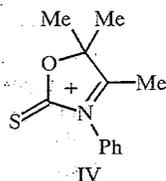
Соединение	R	$=\text{C}(\text{CH}_3)_2$ (6H, c)	3'-H, 1H, д ($^3J_{\text{CH}=\text{CH}'}$ Гц)	4'-H, 1H, д ($^3J_{\text{CH}=\text{CH}'}$ Гц)	Ароматические протоны (м) (интегральная интенсивность)
Па	H	1,48	5,42 (10,0)	6,55 (10,0)	6,70...7,40 (9H)
Пб	5',6'-Бензо	1,55	5,97 (10,5)		Аром. протоны + 4'-H 7,00...7,90 (12H)
Пе	6'-NO ₂	1,53	5,66 (10,5)	6,65 (10,5)	6,90...8,20 (8H)
Пз*	6'-OCH ₃	1,49	5,44 (9,0)		Аром. протоны + 4'-H 6,30...7,30 (9H)

* Пз: 3,66 (с, 3H), 6'-OCH₃.

структуре к II спироанов индолинового ряда, содержащих геминальные метильные группы, которые практически одинаково по сравнению с II удалены от стереогенного центра, величины $\Delta\delta$ составляют 0,07...0,1 м. д., а энергетический барьер (ΔG^\ddagger) термохромных превращений «спиропиран \rightleftharpoons мероцианин» достигает 17...25 ккал/моль [3, 4].

Ранее было показано [5], что относительная устойчивость спиропирановых или мероциановых структур может быть скоррелирована с величиной энергии анионной локализации ($L^{\alpha-}$) соответствующего углеродного атома гетероциклического катиона, на основе которого образована спиропирановая система. Равновесие открытой и циклической форм спиропиранов тем более смещено в сторону последней, чем ниже энергия анионной локализации в α -положении гетероциклического катиона ($L^{\alpha-}$). Преобладание спиропирановых структур можно ожидать при $L^{\alpha-} < 6,2$ эВ, а мероцианиновых при $L^{\alpha-} > 6,3$ эВ (метод ПП в σ, π параметризации Дьюара).

Рассчитанная с использованием этой параметризации величина $L^{\alpha-} = 3,14$ эВ, определенная для катиона 2-тиоксо-3-фенил-4,5,5-триметилсозолидиния IV, значительно меньше как критического значения (6,2 эВ), ниже которого ожидается предпочтительное нахождение в растворе и в твердой фазе спироциклической формы в сравнении с мероцианиновой, так и значения $L^{\alpha-} = 4,46$ эВ для катиона 1,2,3,3-тетраметилиндоления.



В то же время в спектрах ^{13}C ЯМР спиропиранов II отмечается анизохронность углеродов метильных групп в положении 5 тиоксооксазолидинового цикла, сигналы которых наблюдаются отдельно при 20,38...21,06 и 23,07...23,43 м. д. Отнесение сигналов в спектрах ^{13}C ЯМР (табл. 4)

Характеристики спектров ЯМР ^{13}C спиропиранов Ша, д—и
и исходного метиленового основания I

N атома C	I*	Соединение /R					
		Па	Пд ^{#2}	Пе	Пж	Пз ^{#3}	Пи ^{#4}
2	186,41	188,21	188,33	188,31	188,31	188,30	188,39
4	153,12	98,86	99,05	99,66	99,66	98,95	98,99
5	88,02	92,87	95,02	92,74	92,72	92,77	92,80
6	28,00	20,83	20,38	21,01	21,02	21,06	20,86
		23,07	23,23	23,31	23,43	23,24	23,24
7	135,50	137,44	137,85	137,71	137,18	137,85	137,84
8	129,75	129,46	129,50	129,70	129,69	130,02	129,47
9	129,30	129,84	129,26	130,35	130,38	129,49	130,01
10	128,11	129,30	128,37	129,95	129,94	129,26	129,32
3'		115,65	115,48	122,35	118,29	116,57	119,92
4'		130,73	130,91	130,77	130,79	130,89	130,91
5'		128,01	124,26	126,40	130,60	119,06	116,77
6'		122,54	128,37	132,67	122,24	146,43	122,37
7'		131,34	129,77	130,17	126,39	130,89	114,64
8'		116,23	116,48	130,60	132,65	112,57	148,21
9'		152,27	150,46	145,45	145,46	155,36	141,58
10'		119,39	118,34	118,28	121,17	119,06	119,38

* $\delta_{\text{C}=\text{CH}_2} = 84,14$ м. д.#2 Пд $\delta_{\text{C}'\text{C}=\text{CH}_2} = 21,02$ м. д.#3 Пз $\delta_{\text{C}'\text{OC}=\text{CH}_2} = 55,92$ м. д.#4 Пи $\delta_{\text{C}'\text{OC}=\text{CH}_2} = 56,56$ м. д.

осуществлено путем их сопоставления со структурой исходного метиленового основания и использованием данных работ [6, 7].

При облучении УФ светом с $\lambda_{\text{max}} = 313$ нм в стационарном режиме (ртутная лампа ДРШ-250) спиропираны II претерпевают валентную изомеризацию с образованием соответствующих [2-(6-оксациклогекса-2,4-диенилиден)этилиден]-5,5-диметил-3-фенил-2-тиоксооксазолидинов III и обнаруживают обратимость фотохромных свойств.

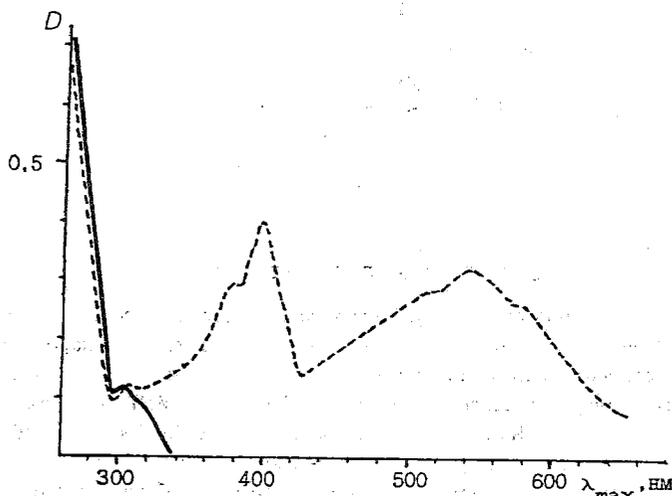


Рис. 2. Электронные спектры поглощения спиропирана Па в пропанол-2 при -80°C ($C \sim 5 \cdot 10^{-5}$ моль/л, $l = 1$ см) до (—) и после (- - -) облучения

Типичная картина фотохромных превращений изображена на рис. 2 (на примере соединения IIa), а спектральные характеристики фотоокрашивания для других спиропиранов этого ряда приведены в табл. 2. Отсутствующие до облучения IIa—р длинноволновые полосы поглощения открытых форм III зафиксированы в области 370...438 и 480...677 нм. Расчеты по методу ССП МО ППП электронных спектров открытых форм III (на примере IIIб) предсказывают наличие двух длинноволновых полос поглощения в видимой области спектра 376 и 514 нм. Однако при обычной параметризации [5] в экспериментальном спектре наблюдается гипсохромное смещение по сравнению с расчетным спектром.

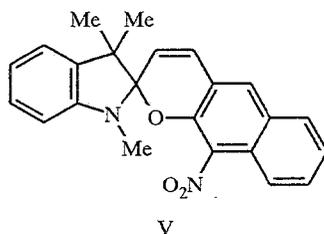
Сравнительное изучение спектров поглощения открытых окрашенных форм IIIa—р синтезированных спиропиранов (табл. 2) показало, что введение *π*-акцепторных (NO₂) заместителей в положение 6' (соединение IIe,р) и *π*-донорных (OCH₃) в положение 8' (соединение IIи) вызывает bathохромное смещение длинноволновых полос поглощения в спектрах фотоиндуцированных форм.

Бензоаннелирование по положениям 5', 6' хроменовой части молекулы вызывает гипсохромный, а по положениям 7', 8' — bathохромный сдвиг длинноволновой полосы поглощения фотоиндуцированных форм.

Для ряда практических целей особенно важно, чтобы длинноволновый максимум полосы поглощения окрашенной формы спиропиранов был максимально сдвинут в длинноволновую область спектра. Расчеты показывают, что такой сдвиг возможен в спиропиранах с линейно аннелированными ядрами (6,7-бензоаннелирование в хроменовой части) [5], причем для спиропирана IIв положение самого длинноволнового максимума составляет ~750 нм.

Как правило, спиропираны с линейно аннелированными циклами малодоступны, но в ряду тиоксооксазолидина продукт такого типа синтезировать удалось (соединение IIв). Однако для этого спиропирана наиболее длинноволновая полоса поглощения в спектре фотоиндуцированной формы лежит при 480 нм, т. е. экспериментальная энергия перехода отличается от расчетной на ~1 эВ.

Полученные нами данные согласуются с результатами работы [8]. Было показано, что длинноволновая полоса поглощения соединения V проявляется в виде малоинтенсивной размытой полосы поглощения в области 500...700 нм. В то же время положение полосы поглощения в районе 470 нм хорошо совпадает с экспериментом (460...465 нм для соединения V и 480 нм — для соединения IIв).



ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ИК спектры регистрировали на двухлучевых спектрометрах Specord IR-71 и Specord-75. Привязку первого луча проводили снятием стандартного спектра полистирола. Образцы готовили в виде пасты в вазелиновом масле или тонких пленок, полученных при испарении хлороформа из соответствующих растворов на солевых пластинках. Спектры ¹H ЯМР записывали на приборе Tesla BS-487C. Спектры ¹³C ЯМР сняты на приборе Varian Unity 300 (75 МГц) при полной спиновой развязке от протонов в импульсном Фурье-режиме в дейтероацетоне.

Электронные спектры исследуемых соединений до и после облучения регистрировали на спектрофотометре Specord UV-vis, снабженном специальным криостатом. Рабочую температуру в интервале 293...150 ± 1 К достигали путем регулируемого обдува азотом кюветы, помещенной в

кварцевый сосуд Дьюара. Температуру измеряли с помощью термопары медь-константан и цифрового вольтметра. В качестве возбуждающего источника использовали ртутную лампу ДРШ-250 со светофильтрами, выделяющими свет с λ_{\max} 313 нм.

Спектральные характеристики полученных спиропиранов Па—р приведены в табл. 2—4.

2-Тиоксо-3-фенил-5,5-диметил(1,3-оксазолидин-4,2'-[2H]хромены) П. Смесь 2,17 г (10 ммоль) метиленового основания I [9] и 11 ммоль соответствующего орто-гидроксиароматического альдегида кипятят в течение 1 ч с обратным холодильником в смеси 20 мл AcOH и 3 капель 70% HClO₄. После охлаждения реакционную смесь выливают в 80 мл воды и экстрагируют (4 × 5 мл) бензолом. Объединенные вытяжки промывают 5% NaHCO₃ и водой, высушивают безводным Na₂SO₄ и упаривают на водяной бане в вакууме водоструйного насоса досуха. Остаток, полученный после отгонки растворителя, перекристаллизовывают из спирта с добавлением активированного угля и получают Па—р.

Выходы, температуры плавления и данные элементного анализа соединений Па—р приведены в табл. 1.

Работа финансировалась Российским фондом фундаментальных исследований (грант 93-03.186992).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Лукьянов Б. С., Ниворожкин Л. Е., Минкин В. И. // ХГС. — 1993. — № 2. — С. 176.
2. Джапаридзе К. Г. Спирохромены. — Тбилиси: Мицниереба, 1979. — 112 с.
3. Маревцев В. С., Зайченко Н. Л., Ермакова В. Д., Бешенко С. И., Линский В. А., Градюшко А. Е., Черкашин М. И. // Изв. АН СССР. Сер. хим. — 1980. — № 10. — С. 2772.
4. Зайченко Н. Л., Маревцев В. С., Арсенов В. Д., Черкашин М. И. // Изв. АН СССР. Сер. хим. — 1987. — № 7. — С. 1640.
5. Симкин Е. Я., Ниворожкин Л. Е., Минкин В. И. // ХГС. — 1978. — № 9. — С. 1180.
6. Samat A. M., Guglielmetti R. J., Martin C. Y. // Org. Magn. Res. — 1976. — Vol. 8. — P. 62.
7. Леви Г., Нельсон М. Руководство по ядерному магнитному резонансу углерода-13 для химиков-органиков. — М.: Мир, 1975. — 107 с.
8. Сидоров А. П. Автореф. дис.... канд. хим. наук. — М., 1982. — 16 с.
9. Kutschy P., Dzurilla M., Kniezo L., Bernat J., Imrich Y., Kristian P., Nadaskay R. // Coll. — 1986. — Vol. 51. — P. 1119.

Научно-исследовательский институт
физической и органической химии РГУ,
Ростов-на-Дону 344104

Поступило в редакцию 29.11.94
После переработки 22.06.95