

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

ФОТО- и ТЕРМОХРОМНЫЕ СПИРАНЫ
32*. СИНТЕЗ И ФОТОХРОМИЗМ 3-МЕТИЛ-4-ОКСОСПИРО-
(2,3-ДИГИДРОНАФТО[2,1-*e*]-1,3-ОКСАЗИН-2,2'-[2Н]ХРОМЕНОВ)

Получены спиропираны нафтоксазинонового ряда, содержащие различные заместители в [2Н]-хроменовой части молекулы. Пространственное строение спиропирана, содержащего *орто*-расположенные гидроксид- и формильную группы, установлено методом РСА. Изучены фотохромные свойства полученных соединений.

Ключевые слова: нафтоксазинос, спиропиран, фотохромизм.

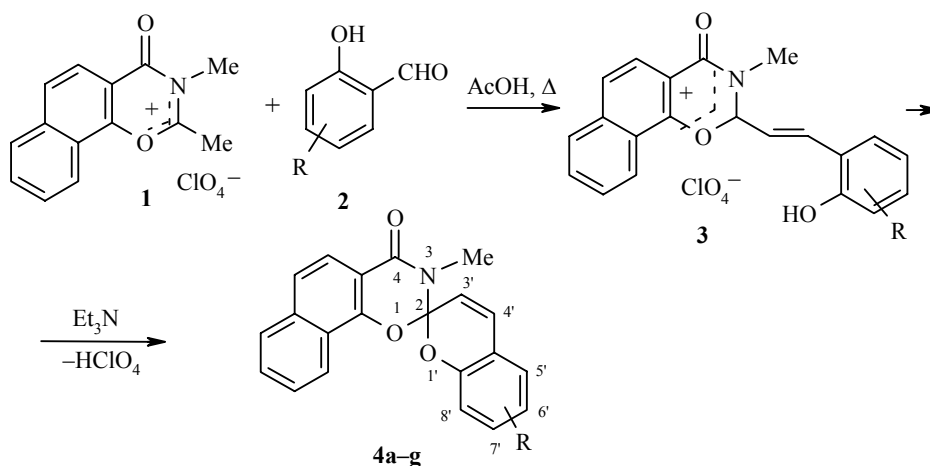
Явление фотохромизма – способность вещества претерпевать обратимое изменение спектра поглощения под действием активирующего излучения различного спектрального состава – широко используется в современной молекулярной электронике для создания оптических переключателей и устройств трехмерной молекулярной памяти. Из органических фотохромных материалов особое внимание привлекают спиропираны, претерпевающие под действием УФ излучения фотоинициированную валентную изомеризацию, сопровождающуюся разрывом связи C_{спиро}–О с образованием окрашенных хиноидно-бетаиновых структур, обратная перегруппировка которых в исходную спироформу происходит под действием видимого света или спонтанно [2–4].

Одним из наиболее распространенных путей регулирования спектральных и фотохимических свойств соединений этого класса является варьирование заместителей в [2Н]-хроменовой части [5]. Другое направление модификации свойств фотохромных спиропиранов, которому и посвящено проведенное исследование, состоит в варьировании гетаренового компонента и изучении влияния его структуры на фотодинамические характеристики спиропиранов. Настоящая работа – продолжение наших исследований [6].

3-Метил-4-оксоспиро(2,3-дигидронафто[2,1-*e*]-1,3-оксазин-2,2'-[2Н]-хроме- ны) **4** были получены двустадийным синтезом. На первом этапе кипячением перхлората 2,3-диметил-4-оксодигидронафто[2,1-*e*][1,3]оксазиния (**1**) и соответствующего *о*-гидроксиароматического альдегида в кислой среде получают перхлораты 2-[β-(2-гидроксиарил)винил]-3-метил-4-оксо-

* Сообщение 31 см. [1].

дигидронафто[2,1-*e*]-1,3-оксазиния **3** с выходами 25–45%. Эти соединения представляют собой интенсивно окрашенные оранжево-красные кристаллические вещества, которые в дальнейшем использовали без промежуточной очистки. Перхлораты **3**, суспендированные в абсолютном эфире, подвергали обработке триэтиламином, что приводило к отщеплению HClO_4 и циклизации с образованием спиропиранов **4**.



a R = 6'-Me, **b** R = 6'-Me, 8'-CHO; **c** R = 7'-OH, 8'-CHO; **d** R = 6'-NO₂; **e** R = 8'-NO₂;
f R = 6'-OMe; **g** R = 6'-Cl

Т а б л и ц а 1

3-Метил-4-оксоспиро(2,3-дигидронафто[2,1-*e*]-1,3-оксазин-2,2'-[2H]-хромены) 4

| Соединение | Брутто-формула | Найдено, % | | | Т. пл., °С | Выход, % |
|------------|---|--------------|-------------|-------------|------------|----------|
| | | Вычислено, % | | | | |
| | | С | Н | Н | | |
| 4a | C ₂₂ H ₁₇ NO ₃ | <u>76.89</u> | <u>5.03</u> | <u>4.01</u> | 162 | 45 |
| | | 76.97 | 4.97 | 4.08 | | |
| 4b | C ₂₃ H ₁₇ NO ₄ | <u>74.51</u> | <u>4.46</u> | <u>3.89</u> | 201 | 42 |
| | | 74.39 | 4.58 | 3.77 | | |
| 4c | C ₂₂ H ₁₅ NO ₅ | <u>70.76</u> | <u>4.01</u> | <u>3.71</u> | 191 | 45 |
| | | 70.78 | 4.02 | 3.75 | | |
| 4d | C ₂₁ H ₁₄ N ₂ O ₅ | <u>67.41</u> | <u>3.72</u> | <u>7.56</u> | 205 | 35 |
| | | 67.38 | 3.74 | 7.49 | | |
| 4e | C ₂₁ H ₁₄ N ₂ O ₅ | <u>67.45</u> | <u>3.73</u> | <u>7.48</u> | 177 | 33 |
| | | 67.38 | 3.74 | 7.49 | | |
| 4f | C ₂₂ H ₁₇ NO ₄ | <u>73.61</u> | <u>4.72</u> | <u>3.89</u> | 201 | 36 |
| | | 73.54 | 4.74 | 3.90 | | |
| 4g* | C ₂₁ H ₁₄ ClNO ₃ | <u>69.34</u> | <u>3.93</u> | <u>3.91</u> | 154 | 49 |
| | | 69.33 | 3.86 | 3.86 | | |

* Найдено, %: Cl 9.10. Вычислено, %: Cl 9.21.

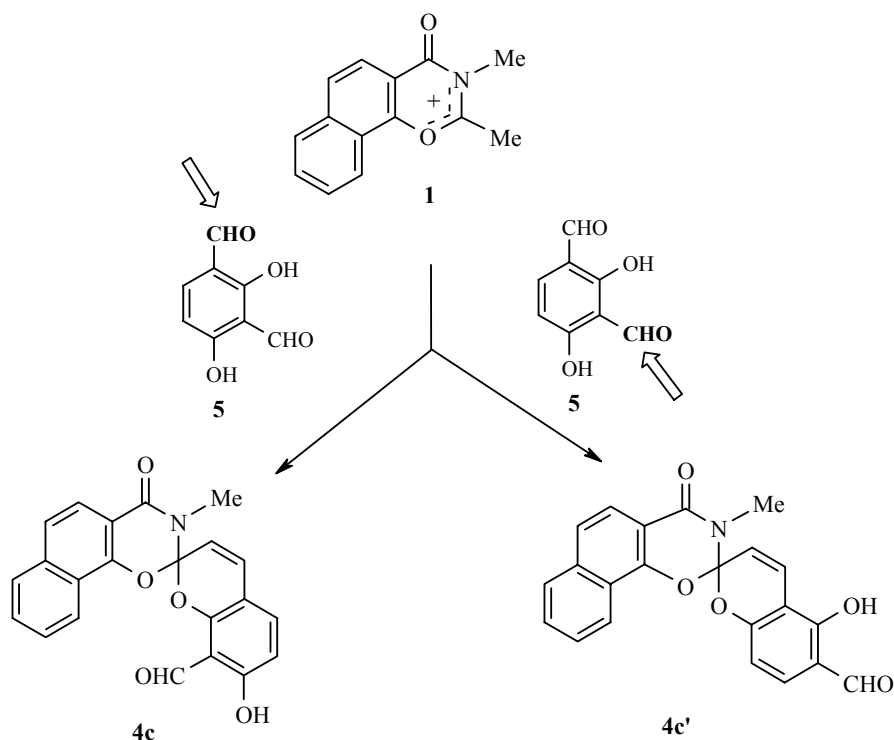
Спектральные характеристики спиропиранов 4

| Со- еди- нение | ИК спектры, ν , см^{-1} | | | Спектры ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц) | | | |
|----------------------|--------------------------------------|---------------|-----------------------|---|------------------------|----------------------------|--|
| | C=O | C=C | C _{спиро} -O | N-CH ₃ (3H, с) | H-3' (1H, д) | H-4' и аром. протоны | другие протоны (с) |
| 4a | 1662 | 1634 | 972 | 3.20 | 6.12 ($J = 9.7$) | 6.64–8.06 | 2.30 (3H, 6'-CH ₃) |
| 4b | 1673 | 1660, 1633 | 986 | 3.22 | 6.23 ($J = 10.0$) | 7.07–8.02 | 2.32 (3H, 6'-CH ₃); 9.88 (1H, 8'-CHO) |
| 4c | 1673 | 1647 | 973 | 3.20 | 6.07 ($J = 10.0$) | 6.60–8.03 | 9.78 (1H, 8'-CHO); 11.64 (1H, 7'-OH) |
| 4d | 1679 | 1629 | 970, 940 | 3.00 | 6.32 ($J = 9.9$) | 7.10–8.40 | |
| 4e | 1673 | 1647, 1620 | 971 | 3.22 | 6.32 ($J = 9.6$) | 7.06–8.03 | |
| 4f | 1680 | 1639 | 927 | 3.20 | 6.15 ($J = 9.7$) | 6.60–8.05 | 3.80 (3H, OCH ₃) |
| 4g | 1660 | 1640 | 972 | 3.18 | 6.19 ($J = 9.7$) | 6.67–8.03 | |

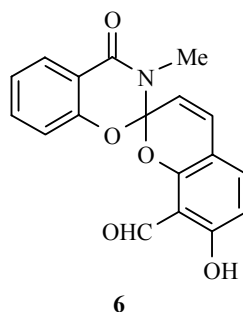
В ИК спектрах полученных спиропиранов (табл. 2) присутствуют характеристические полосы валентных колебаний в области 1660–1680 (C=O оксаинонового фрагмента), 1620–1660 (связи C=C пиранового фрагмента), а также полосы, характерные для связи C_{спиро}-O, в интервале 925–990 см^{-1} .

В спектрах ЯМР ^1H спиропиранов 4 (табл. 2) в области 3.18–3.22 м. д. присутствуют сигналы протонов группы N-CH₃. Также в спектре имеются дублетные сигналы протонов, находящихся в положении 3' бензопиранового фрагмента, в области 6.12–6.32 м. д. ($J = 9.6$ –10.0 Гц), что характерно для всех спиропирановых структур.

Образование спиропирана **4c** теоретически может проходить по каждой из двух формильных групп исходного 2,4-дигидроксиизофталялевого альдегида **5**. При помощи данных спектроскопии ЯМР ^1H была доказана спиропирановая структура соединения **4c**: характеристическим для его спектра ЯМР ^1H является наличие дублетного сигнала протона H-3' ($J = 10.0$ Гц) при 6.07 м. д. [2H]-хроменового фрагмента, а также синглетных сигналов протонов формильной и гидроксильной групп при 9.78 и 11.64 м. д. соответственно. Значительный слабopольный сдвиг сигналов протонов группы OH объясняется наличием внутримолекулярных водородных связей.



Взаимное расположение групп OH и CHO в [2H]-хромоновой части молекулы спиропирана **4c** было установлено по аналогии со спиропираном **6** [6].



Соединение **4c** кристаллизуется в виде двух независимых молекул, общий вид которых представлен на рис. 1 (заметим, что номера атомов второй молекулы увеличены на 20 относительно номеров первой молекулы). Две независимые молекулы незначительно отличаются друг от друга характером распределения длин связей (табл. 3) и величин валентных углов (табл. 4). В обеих независимых молекулах исследованного соединения бензопирановый с дополнительно аннелированным бензольным кольцом и бензоксазиновый фрагменты, как и в исследованных ранее индолиновых и бензоксазиновых производных спиропиранов, расположены почти ортогонально друг другу и индивидуально непланарны.

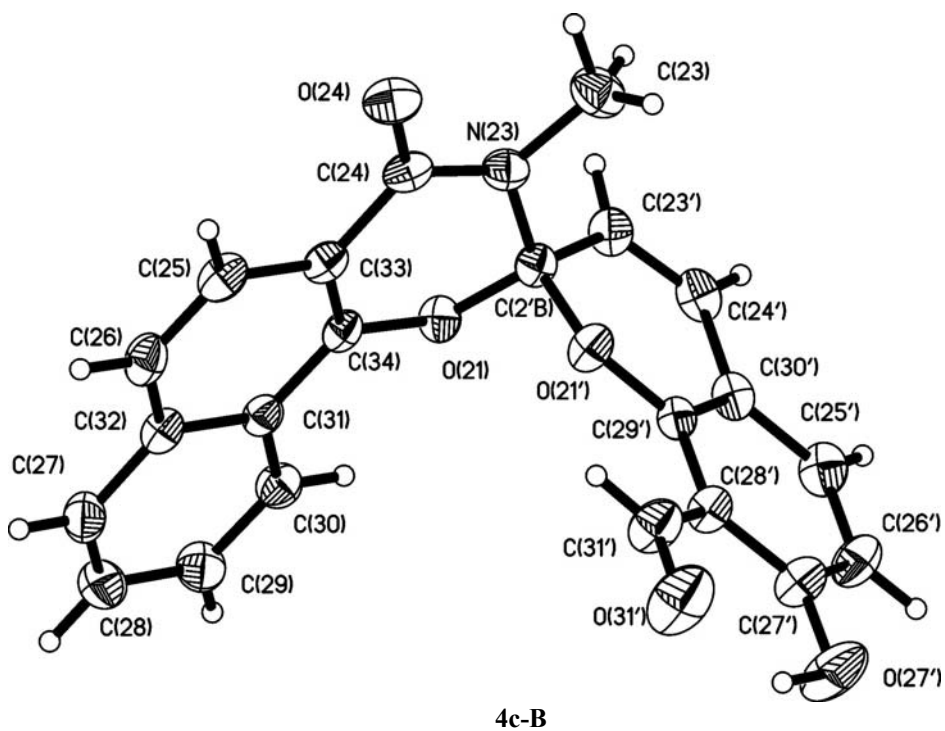
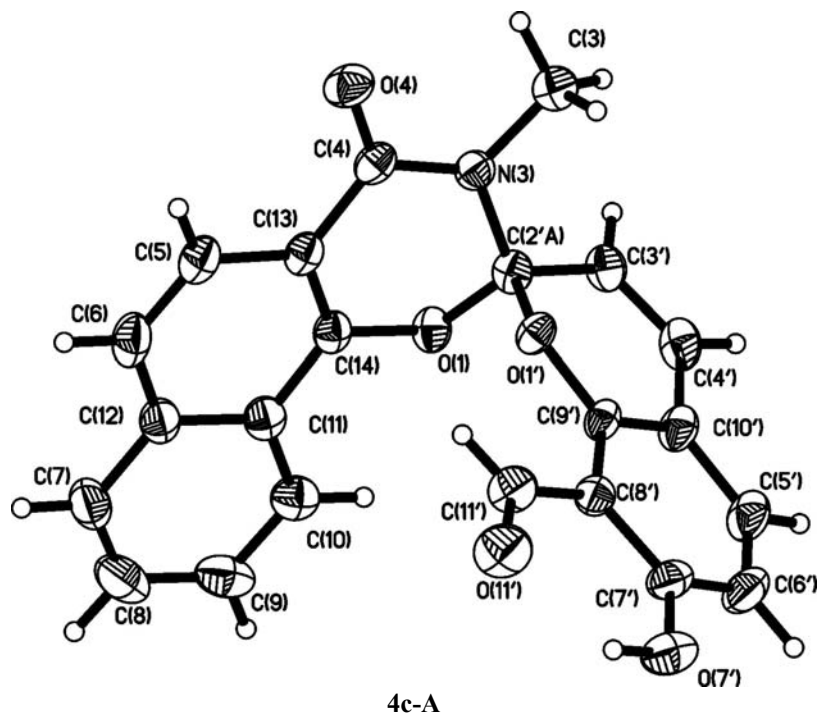


Рис. 1. Общий вид независимых молекул 4c-A и 4c-B

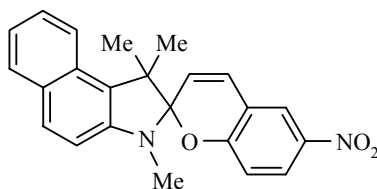
Непланарность дополнительно аннелированного бензоксазинонового фрагмента в независимой молекуле **4c-A** обусловлена перегибом по линии N(3)...O(1) на угол 37.3° , а непланарность бензопиранового фрагмента вызвана перегибами по линиям C(3')-O(1') и C(4')-O(1') на углы 20.30° и 8.10° соответственно. Неplanарность аналогичных фрагментов в независимой молекуле **4c-B** обусловлена перегибами по линиям N(23)...O(21) на угол 30.3° и C(23')-O(21') и C(24')-O(21') на углы 15.9° и 5.4° соответственно. Подобное строение имеет и ранее изученное соединение без дополнительно аннелированного бензольного кольца **6** [6]: неplanарность бензоксазинонового фрагмента в этом соединении обусловлена перегибом по линии N(3)...O(1) на угол 33.9° , а неplanарность бензопиранового фрагмента вызвана перегибами по линиям C(3')-O(1') и C(4')-O(1') на углы 22.6° и 7.5° соответственно. Атомы O(1), C(4), N(3), O(4) и O(21), C(24), N(23), O(24) расположены в плоскостях соответствующих нафталиновых фрагментов. Таким образом, геометрическое строение C_{спиро}-узла и бензопиранового фрагмента в независимых молекулах соединения **4c** аналогично строению ранее исследованных индолиновых и бензоксазиновых спиропиранов. Также как и в соединении **6**, включение в дополнительно аннелированный бензоксазиноновый фрагмент соединения **4c** карбонильной группы C(4)=O(2) приводит к существенному изменению электронной и геометрической картины строения N-узла. Выход атомов N(3) и N(23) из соответствующих плоскостей координирующих атомов C(2'A), C(4), C(3) соединения **4c-A** и C(2'B), C(24), C(23) соединения **4c-B** составляет 0.171 и 0.162 Å, соответственно (0.152 Å в соединении **6**), сумма валентных углов при атоме N(3) равна 355.6° и при атоме N(23) – 356.1° (356.1° в соединении **6**). Длина амидной связи в независимых молекулах **4c-A** и **4c-B** равна, соответственно, N(3)-C(4) = 1.375(4) и N(23)-C(24) = 1.375(4) Å (1.361(3) Å в соединении **6**), что свидетельствует о заметном сопряжении неподеленной электронной пары атома N с π -связью карбонильной группы. Амидное сопряжение существенно ослабляет взаимодействие неподеленной электронной пары атома N с σ^* -орбиталью связи C_{спиро}-O(1'). Кроме того, геометрическое расположение связи C_{спиро}-O(1') относительно координационной плоскости атома азота – C_{спиро}C(4)C(3) становится менее благоприятным для орбитальных $n-\sigma^*$ -взаимодействий. С другой стороны, наличие при атоме C(8') формильной группы увеличивает электроноакцепторное влияние на атом O(1'). Об этом свидетельствует некоторое укорочение связи O(1')-C(9') в сравнении с аналогичными соединениями до 1.357(3) Å в независимой молекуле **4c-A** и 1.366(3) Å в независимой молекуле **4c-B**. Увеличение электроноакцепторного влияния 8'-заместителя увеличивает полярность связи C_{спиро}-O(1') и дополнительно усиливает $n-\sigma^*$ -взаимодействие в сравнении с ранее изученными спиропиранами. В результате этого длины связей C(2'A)-O(1') = 1.446(3) и C(2'A)-O(1) = 1.419(4) Å в независимой молекуле **4c-A** и C(2'B)-O(21') = 1.447(3) и C(2'B)-O(21) = 1.406(3) Å в независимой молекуле **4c-B**, аналогичные значения в соединении **6** C(2'2)-O(1') = 1.454(2) и C(2'2)-O(1) = 1.414(2) Å.

Длины связей (*l*) в двух независимых молекулах соединения **4c**

| Связь | <i>l</i> , Å | Связь | <i>l</i> , Å | Связь | <i>l</i> , Å |
|---------------|--------------|--------------|--------------|---------------|--------------|
| O(1)–C(14) | 1.370(3) | C(2'A)–C(3') | 1.491(4) | C(28)–C(29) | 1.405(5) |
| O(1)–C(2'A) | 1.419(4) | C(3')–C(4') | 1.325(4) | C(29)–C(30) | 1.348(4) |
| O(4)–C(4) | 1.219(3) | C(4')–C(10') | 1.440(5) | C(30)–C(31) | 1.417(4) |
| N(3)–C(4) | 1.375(4) | C(5')–C(6') | 1.355(5) | C(31)–C(34) | 1.412(4) |
| N(3)–C(2'A) | 1.425(4) | C(5')–C(10') | 1.398(5) | C(31)–C(32) | 1.418(4) |
| N(3)–C(3) | 1.463(4) | C(6')–C(7') | 1.391(5) | C(33)–C(34) | 1.362(4) |
| C(4)–C(13) | 1.460(4) | C(7')–C(8') | 1.405(4) | C(2'В)–O(21') | 1.447(3) |
| C(5)–C(6) | 1.349(5) | C(8')–C(9') | 1.390(4) | C(2'В)–C(23') | 1.485(4) |
| C(5)–C(13) | 1.431(4) | C(8')–C(11') | 1.423(4) | O(21')–C(29') | 1.366(3) |
| C(6)–C(12) | 1.424(5) | C(9')–C(10') | 1.382(4) | O(27')–C(27') | 1.337(4) |
| C(7)–C(8) | 1.376(6) | O(21)–C(34) | 1.372(3) | O(31')–C(31') | 1.211(4) |
| C(7)–C(12) | 1.411(5) | O(21)–C(2'В) | 1.406(3) | C(23')–C(24') | 1.311(4) |
| C(8)–C(9) | 1.381(6) | O(24)–C(24) | 1.223(3) | C(24')–C(30') | 1.444(4) |
| C(9)–C(10) | 1.361(5) | N(23)–C(24) | 1.378(4) | C(25')–C(26') | 1.362(5) |
| C(10)–C(11) | 1.410(5) | N(23)–C(2'В) | 1.433(4) | C(25')–C(30') | 1.391(4) |
| C(11)–C(14) | 1.413(4) | N(23)–C(23) | 1.454(4) | C(26')–C(27') | 1.377(5) |
| C(11)–C(12) | 1.426(4) | C(24)–C(33) | 1.459(4) | C(27')–C(28') | 1.409(4) |
| C(13)–C(14) | 1.356(4) | C(25)–C(26) | 1.350(5) | C(28')–C(29') | 1.392(4) |
| O(1')–C(9') | 1.357(3) | C(25)–C(33) | 1.423(4) | C(28')–C(31') | 1.437(4) |
| O(1')–C(2'A) | 1.446(3) | C(26)–C(32) | 1.410(4) | C(29')–C(30') | 1.381(4) |
| O(7')–C(7') | 1.339(4) | C(27)–C(28) | 1.360(5) | | |
| O(11')–C(11') | 1.224(4) | C(27)–C(32) | 1.400(5) | | |

Молекулярное строение обеих независимых молекул **4c-A**, **4c-B**, также как и молекулярное строение ранее изученного соединения **6** характеризуется наличием сильных внутримолекулярных водородных связей между гидроксильным атомом водорода и формильным атомом кислорода. Параметры внутримолекулярных водородных связей: O(11')...H(7') = 1.86(3), O(11')...O(7') = 2.598(4) Å, O(11')H(7')O(7') = 130.8° в молекуле **4c-A** и O(31')...H(27') = 1.62(3), O(31')...O(27') = 2.629(4) Å, O(31')H(27')O(27') = 124.9° в молекуле **4c-B** (O(3')...H(2') = 1.63(3), O(2')...O(3') = 2.586(3) Å, O(2')H(2')O(3') = 145.6° для соединения **6**).

Спиропираны **4a,b** не проявляют фотохромных свойств при облучении их спиртовых растворов в стационарном режиме при низких (–70 °С) температурах вне зависимости от длины волны активирующего излучения (λ_{\max} 313, λ_{\max} 365 нм или нефилтрованным светом).



Значение углов (ω) в двух независимых молекулах соединения 4с по данным РСА

| Угол | ω , град. | Угол | ω , град. |
|---------------------|------------------|----------------------|------------------|
| C(14)–O(1)–C(2'A) | 116.0(2) | C(34)–O(21)–C(2'B) | 118.3(2) |
| C(4)–N(3)–C(2'A) | 119.3(2) | C(24)–N(23)–C(2'B) | 121.5(2) |
| C(4)–N(3)–C(3) | 118.7(3) | C(24)–N(23)–C(23) | 117.9(3) |
| C(2'A)–N(3)–C(3) | 117.6(2) | C(2'B)–N(23)–C(23) | 116.7(3) |
| O(4)–C(4)–N(3) | 121.9(3) | O(24)–C(24)–N(23) | 121.5(3) |
| O(4)–C(4)–C(13) | 123.3(3) | O(24)–C(24)–C(33) | 123.5(3) |
| N(3)–C(4)–C(13) | 114.7(3) | N(23)–C(24)–C(33) | 115.0(3) |
| C(6)–C(5)–C(13) | 120.5(3) | C(26)–C(25)–C(33) | 120.7(3) |
| C(5)–C(6)–C(12) | 121.9(3) | C(25)–C(26)–C(32) | 121.7(3) |
| C(8)–C(7)–C(12) | 121.2(4) | C(28)–C(27)–C(32) | 121.5(3) |
| C(7)–C(8)–C(9) | 120.6(4) | C(27)–C(28)–C(29) | 119.7(3) |
| C(10)–C(9)–C(8) | 120.5(4) | C(30)–C(29)–C(28) | 121.0(3) |
| C(9)–C(10)–C(11) | 120.7(4) | C(29)–C(30)–C(31) | 120.4(3) |
| C(10)–C(11)–C(14) | 123.6(3) | C(34)–C(31)–C(30) | 123.2(3) |
| C(10)–C(11)–C(12) | 119.5(3) | C(34)–C(31)–C(32) | 117.8(3) |
| C(14)–C(11)–C(12) | 116.9(3) | C(30)–C(31)–C(32) | 119.0(3) |
| C(7)–C(12)–C(6) | 123.9(3) | C(27)–C(32)–C(26) | 122.8(3) |
| C(7)–C(12)–C(11) | 117.5(3) | C(27)–C(32)–C(31) | 118.5(3) |
| C(6)–C(12)–C(11) | 118.5(3) | C(26)–C(32)–C(31) | 118.7(3) |
| C(14)–C(13)–C(5) | 117.7(3) | C(34)–C(33)–C(25) | 118.1(3) |
| C(14)–C(13)–C(4) | 121.2(3) | C(34)–C(33)–C(24) | 120.6(3) |
| C(5)–C(13)–C(4) | 121.0(3) | C(25)–C(33)–C(24) | 121.3(3) |
| C(13)–C(14)–O(1) | 119.9(3) | C(33)–C(34)–O(21) | 120.5(3) |
| C(13)–C(14)–C(11) | 124.3(3) | C(33)–C(34)–C(31) | 123.0(3) |
| O(1)–C(14)–C(11) | 115.7(3) | O(21)–C(34)–C(31) | 116.5(2) |
| C(9')–O(1')–C(2'A) | 119.8(2) | O(21)–C(2'B)–N(23) | 112.5(2) |
| O(1)–C(2'A)–N(3) | 112.0(2) | O(21)–C(2'B)–O(21') | 107.8(2) |
| O(1)–C(2'A)–O(1') | 106.3(2) | N(23)–C(2'B)–O(21') | 105.1(2) |
| N(3)–C(2'A)–O(1') | 105.6(2) | O(21)–C(2'B)–C(23') | 105.6(2) |
| O(1)–C(2'A)–C(3') | 105.3(2) | N(23)–C(2'B)–C(23') | 113.2(3) |
| N(3)–C(2'A)–C(3') | 115.4(3) | O(21')–C(2'B)–C(23') | 112.6(2) |
| O(1')–C(2'A)–C(3') | 111.9(3) | C(29')–O(21')–C(2'B) | 121.4(2) |
| C(4')–C(3')–C(2'A) | 119.9(3) | C(24')–C(23')–C(2'B) | 121.2(3) |
| C(3')–C(4')–C(10') | 122.1(3) | C(23')–C(24')–C(30') | 122.1(3) |
| C(6')–C(5')–C(10') | 123.4(3) | C(26')–C(25')–C(30') | 123.2(3) |
| C(5')–C(6')–C(7') | 119.0(3) | C(25')–C(26')–C(27') | 119.2(3) |
| O(7')–C(7')–C(6') | 118.2(3) | O(27')–C(27')–C(26') | 118.7(3) |
| O(7')–C(7')–C(8') | 121.8(3) | O(27')–C(27')–C(28') | 121.5(3) |
| C(6')–C(7')–C(8') | 120.0(3) | C(26')–C(27')–C(28') | 119.9(3) |
| C(9')–C(8')–C(7') | 118.8(3) | C(29')–C(28')–C(27') | 119.0(3) |
| C(9')–C(8')–C(11') | 121.4(3) | C(29')–C(28')–C(31') | 120.5(3) |
| C(7')–C(8')–C(11') | 119.8(3) | C(27')–C(28')–C(31') | 120.4(3) |
| O(11')–C(11')–C(8') | 125.1(3) | O(31')–C(31')–C(28') | 125.3(4) |
| O(1')–C(9')–C(10') | 121.0(3) | O(21')–C(29')–C(30') | 121.0(3) |
| O(1')–C(9')–C(8') | 117.0(2) | O(21')–C(29')–C(28') | 117.6(3) |
| C(10')–C(9')–C(8') | 122.0(3) | C(30')–C(29')–C(28') | 121.4(3) |
| C(9')–C(10')–C(5') | 116.9(3) | C(29')–C(30')–C(25') | 117.3(3) |
| C(9')–C(10')–C(4') | 117.4(3) | C(29')–C(30')–C(24') | 117.7(3) |
| C(5')–C(10')–C(4') | 125.7(3) | C(25')–C(30')–C(24') | 124.9(3) |

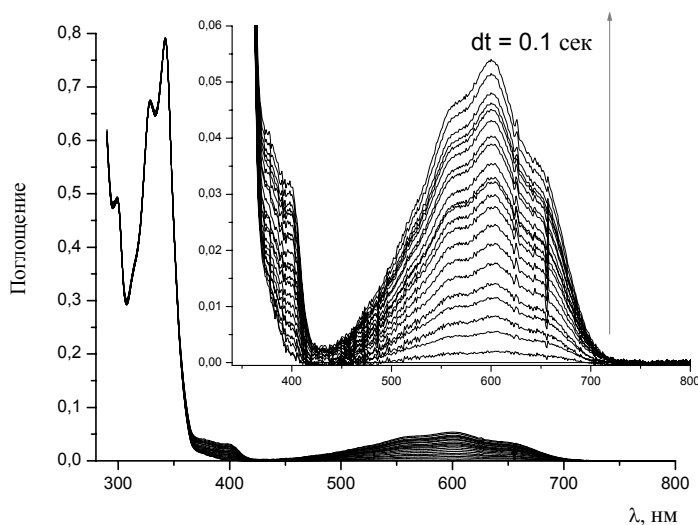


Рис. 2. УФ спектр поглощения спиропирана **4b** в толуоле до и после облучения в стационарном режиме светом с λ_{max} 365 нм при 20 °С

Однако при проведении эксперимента в толуоле при комнатной температуре растворы спиропиранов **4**, содержащих π -акцепторные группы в положении 6', проявляют фотохромные свойства (рис. 2, табл. 5). Однако, в общем, дополнительно аннелированное бензольное кольцо приводит к уменьшению времени жизни фотоиндуцированной формы, что хорошо согласуется с результатами исследования 1,3,3-триметил-4,5-бензо-6-нитроспиро(индолин-2,2'-[2Н-1]бензопирана) (**7**), которые показывают, что сильное уменьшение квантового выхода фотопревращения при аннелировании дополнительного ядра в гетареновом фрагменте индолинового спиропирана возможно объясняется безызлучательной дезактивацией возбужденного состояния (например, внутримолекулярным переносом энергии с пиранового цикла на индолиновый) [5].

Т а б л и ц а 5

Характеристики спектров поглощения спиропиранов **4** в толуоле при 20 °С

| Соединение | R | $\lambda_{\text{max}}^{\text{A}}$, нм | $\varepsilon (\lambda_{\text{max}}^{\text{A}})$, $\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ | Фотоиндуцированная форма | |
|------------|--------------------|--|---|--|------------|
| | | | | $(\lambda_{\text{max}}^{\text{B}})$, нм | τ , с |
| 4a | 6'-Me | 300 | 6190 | Не наблюдается в условиях эксперимента | |
| 4b | 6'-Me | 329 | 6710 | 600 | 0.89 |
| | 8'-CHO | 342 | 7940 | | |
| 4c | 7'-OH | 343 | 6690 | Не наблюдается в условиях эксперимента | |
| | 8'-CHO | | | | |
| 4e | 8'-NO ₂ | 298 | 8000 | 576 | 3.1 |
| | | 327 | 7740 | | |
| 4f | 6'-OMe | 327 | 6780 | Не наблюдается в условиях эксперимента | |
| 4g | 6'-Cl | 300 | 6540 | Не наблюдается в условиях эксперимента | |

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ИК спектры в вазелиновом масле зарегистрированы на призмном двухлучевом спектрометре Specord IR-75 (калибровка прибора по полистиролу). Электронные спектры поглощения получены на спектрофотометре Agilent 8453. Спектры ЯМР ^1H записаны на приборе Bruker 250 (250 МГц) и Varian Unity 300 (300 МГц) в импульсном Фурье-режиме в CDCl_3 . Стандарт – остаточные сигналы протона CDCl_3 .

3-Метилспиро(2,3-дигидронафто[2,1-*e*][1,3]оксазин-4-оксо-2,2'-[2H]-хромены) 4а–г. Кипятят 3 мин в 15 мл уксусной кислоты смесь 3.25 г (0.01 моль) перхлората 2,3-диметил-4-оксодигидронафто[2,1-*e*][1,3]оксазиния (**1**) [7] и 0.01 моль соответствующего альдегида, реакцию смесь охлаждают, выпавший осадок соли **3** отфильтровывают, промывают абсолютным эфиром. К раствору осадка в 50 мл абсолютного эфира приливают 1.5 мл (0.01 моль) триэтиламина, через 6 ч эфир декантируют и упаривают, осадок спиропирана кристаллизуют из спирта (табл. 1 и 2).

Параметры элементарной ячейки кристалла спиропирана **4с** и трехмерный набор интенсивностей получены на четырехкрудном дифрактометре KUMA-4 методом $\omega/2\theta$ сканирования (MoK α -излучение, графитовый монохроматор) при 293(2) К. Поглощение не учитывалось – $\mu_{\text{MoK}\alpha} = 0.102 \text{ мм}^{-1}$. Светло-желтые кристаллы **4с** (из спирта) – триклинные: $\text{C}_{22}\text{H}_{15}\text{NO}_5$, $M = 373.35$; $a = 7.7400(15)$, $b = 13.256(3)$, $c = 17.370(4) \text{ \AA}$, $\alpha = 97.03(3)$, $\beta = 93.84(3)$, $\gamma = 97.15(3)^\circ$. $V = 1748.9(6) \text{ \AA}^3$, $Z = 4$, $\rho_{\text{выч}} = 1.418 \text{ г/см}^3$, пр. гр. P-1. Интенсивности 6830 рефлексов измерены при $2\theta \leq 50.1^\circ$ с монокристалла размерами $0.4 \times 0.4 \times 0.35 \text{ мм}$. После усреднения интенсивностей эквивалентных рефлексов рабочий массив измеренных $F^2(\text{hkl})$ и $\sigma(F^2)$ составил 6051 независимый рефлекс, из которых 2779 с $F^2 > 4\sigma(F^2)$ принимали участие в последующих расчетах. Структура расшифрована прямым методом по программе SHELXS-97 [8] и уточнена полноматричным МНК относительно F^2 по программе SHELXL-97 [8] в анизотропном приближении для неводородных атомов. В кристаллической структуре **4с** все атомы Н были локализованы в синтезе Фурье разностной электронной плотности. Далее координаты и изотропные тепловые параметры всех атомов Н вычислялись в процедуре МНК по модели "всадника" [8]. В последнем цикле полноматричного уточнения абсолютные сдвиги всех 100 варьируемых параметров структуры были меньше 0.001σ . Заключительные межатомные расстояния и валентные углы приведены в табл. 3 и 4. Конечные параметры уточнения: $R_1 = 0.051$, $wR_2 = 0.132$ по наблюдаемым рефлексам с $I \geq 2\sigma(I)$; $R_2 = 0.069$, $wR_2 = 0.155$ по всем измеренным рефлексам: добротность "подгонки" S , соответственно, 0.862 и 0.862, максимальная и минимальная электронная плотность 0.222 и -0.358 эА^{-3} .

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (гранты 07-03-00234, 08-03-90029-Бел), Министерства образования и науки Российской Федерации (проект РНП.2.2.2.3.16011) и Гранта Президента Российской Федерации НШ-363.2008.3.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Н. А. Волошин, С. О. Безуглый, Е. В. Соловьева, А. В. Метелица, В. И. Минкин, *XTC*, 1513 (2008). [*Chem. Heterocycl. Comp.*, **44**, 1229 (2008)].
2. Н. Bouas-Laurent, Н. Durr, *Organic Photochromism (IUPAC Technical Report)*, *Pure Appl. Chem.*, **73**, 639 (2001).

3. S. M. Aldoshin, in: *Organic Photochromic and Thermochromic Compounds*, J. C. Carno, R. J. Gugliemetti (Eds.), Kluwer Acad., Plenum Publishers, New York, 1999, vol. 2, p. 297.
4. С. М. Алдошин, *Успехи химии*, **59**, 1144 (1990).
5. V. I. Minkin, *Chem. Rev.*, **104**, 2751 (2004).
6. 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, *ХГС*, 919 (2006). [*Chem. Heterocycl. Comp.*, **42**, 803 (2006)].
7. Е. Л. Муханов, Ю. С. Алексеенко, Б. С. Лукьянов, Ю. И. Рябухин, О. Н. Рящин, М. Б. Лукьянова, *ХГС*, 458 (2006). [*Chem. Heterocycl. Comp.*, **42**, 408 (2006)].
8. G. M. Sheldrick, *SHELXL-97, Program for Refinement of Crystal Structures*, Univ. of Göttingen, Germany, 1997.

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

Поступило 20.11.2008

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

^вИнститут проблем химической физики РАН,
Черноголовка 142432, Московская область, Россия
