

На правах рукописи

КОШКИН Александр Викторович



**СИНТЕЗ, КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ И ФОТОХРОМНЫЕ СВОЙСТВА
КРАУНСОДЕРЖАЩИХ СПИРОНАФТОКСАЗИНОВ**

02.00.03 - Органическая химия

02.00.04 - Физическая химия

Автореферат

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Москва - 2005

Работа выполнена в лаборатории синтеза и супрамолекулярной химии фотоактивных соединений Центра фотохимии РАН (г. Москва)

Научный руководитель	доктор химических наук Федорова Ольга Анатольевна
Научный консультант	доктор химических наук, профессор Громов Сергей Пантелеймонович
Официальные оппоненты	доктор химических наук Ходонов Андрей Александрович кандидат химических наук Метелица Анатолий Викторович
Ведущая организация	Институт элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова РАН

ЗАЩИТА СОСТОИТСЯ 4 АПРЕЛЯ 2005 ГОДА В 15 ЧАС. НА ЗАСЕДАНИИ ДИССЕРТАЦИОННОГО СОВЕТА Д 212.120.01 ПРИ МОСКОВСКОЙ ГОСУДАРСТВЕННОЙ АКАДЕМИИ ТОНКОЙ ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ ИМ. М. В. ЛОМОНОСОВА ПО АДРЕСУ: 119571, Г. МОСКВА, ПРОСПЕКТ ВЕРНАДСКОГО, Д. 86.

С ДИССЕРТАЦИЕЙ МОЖНО ОЗНАКОМИТЬСЯ В БИБЛИОТЕКЕ МОСКОВСКОЙ ГОСУДАРСТВЕННОЙ АКАДЕМИИ ТОНКОЙ ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ ИМ. М. В. ЛОМОНОСОВА (119831, Г. МОСКВА, УЛ. МАЛАЯ ПИРОГОВСКАЯ, Д. 1).

АВТОРЕФЕРАТ РАЗОСЛАН 4 МАРТА 2005 ГОДА

УЧЕНЫЙ СЕКРЕТАРЬ
диссертационного Совета

А.И. Лютик



Общая характеристика работы

Актуальность темы. Одним из фундаментальных направлений в органической химии является молекулярный дизайн, синтез и исследования свойств органических молекул, способных изменяться под действием внешних факторов, таких как свет, температура, рН среды, присутствие катионов металлов и прочее. Подобные молекулы являются очень важным классом функциональных соединений, на основе которых возможно создание органических материалов со способностью к фотопереключению, материалов, которые могут изменять свою окраску, размер в присутствии определенных соединений. Для практических задач важным достоинством органических молекул является легкость их получения и возможность тонкой подстройки физико-химических свойств посредством небольших изменений молекулярной структуры.

В диссертационной работе предложены методы синтеза аминоксодержащих спироафтоксазинов и исследованы свойства краунсодержащих спироафтоксазинов. Полученные в работе соединения обладают двумя важными свойствами. Наличие краун-эфирного фрагмента и мероцианинового атома кислорода определяют способность соединений образовывать комплексы с катионами металлов. Образование комплексов сопровождается изменением спектральных свойств лигандов. Поиск новых селективных оптических молекулярных сенсоров на катионы металлов является актуальной и широко разрабатываемой темой исследований. Оптические сенсоры важны для проведения мониторинга загрязнения окружающей среды, биохимических и промышленных анализов.

Вторым важным свойством краунсодержащих спироафтоксазинов является чувствительность к свету. Образование комплексов по краун-эфирному фрагменту оказывает существенное влияние на направление и характеристики фототрансформации спироафтоксазинов. Разработка фоточувствительных материалов является также актуальным научным исследованием, поскольку связано с получением материалов для молекулярной электроники, созданием элементов оптической памяти.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (96-03-32662, 99-03-33064, 01-03-32757, 01-03-063670, 01-03-064022, 02-03-33058), фонда INTAS (96-1142, YSF-01/180), и PICS 705 (Франция).

Цели и задачи исследования. Разработка методов синтеза спиронафтоксазинов, содержащих краун-эфирные фрагменты. Исследование структуры и устойчивости образующихся комплексов с катионами металлов. Анализ направления фототрансформации соединений в присутствии и отсутствии катионов металлов. Определение типов комплексов, в которых катион металла наиболее существенным образом влияет на спектрально-кинетические характеристики лиганда и которые могут быть использованы для переключения с помощью света их способности к связыванию с катионами металлов.

Научная новизна. Предложены методы синтеза неизвестных ранее краунсодержащих спиронафтоксазинов, а также разработана схема их комплексного исследования, позволяющего объяснить их катионзависимые спектральные и фотохромные свойства, установить закономерности молекулярного дизайна перспективных для практического применения фотохромных соединений.

В ходе настоящего исследования разработан ряд подходов к синтезу аминоксодержащих спиронафтоксазинов на основе индолинового ряда включая содержащие фрагмент краун-эфира в ароматической части молекулы, спиронафтоксазинов на основе бензотиазола и дигидроизохинолина, содержащих краун-эфирные фрагменты в гетероциклической части молекулы.

Впервые выделено устойчивое промежуточное соединение в реакции синтеза спиронафтоксазинов из аминафтаола, позволяющее предложить механизм протекания реакции.

Изучена реакция трансформации спиронафтоксазинов в производные оксазола, протекающая в присутствии катионов свинца или редкоземельных металлов.

Исследовано комплексообразование краунсодержащих спиронафтоксазинов с катионами щелочноземельных и тяжелых металлов с использованием ЯМР-спектроскопии, в том числе спектров COSY и NOESY, оптической спектроскопии и флэш-фотолиза. Показано, что краунсодержащие спиронафтоксазины являются дитопными рецепторами, центры координации которых обладают различной координирующей способностью.

Практическая значимость. Предложены простые и удобные методы синтеза аминокпроизводных спиронафтоксазинов.

Разработана количественная методика исследования фотохромных краун-соединений на основе спиронафтоксазина, позволяющая установить корреляцию между структурой соединения и проявляемыми свойствами, оценить возможность практического применения соединений данного класса.

Автор приносит благодарность сотрудникам Центра фотохимии РАН к.ф.- м.н. Ю. П. Строкачу, н.с. Т. М. Валовой, к.х.н. В. Г. Авакяну, а также к.ф.- м.н. В. Б. Назарову, к.ф.- м.н. В. В. Бричкину (Институт проблем химической физики, г. Черноголовка), к.ф.- м.н. А. В. Феофанову, к.ф.- м.н. Ю. А. Алавердяну (Институт биоорганической химии РАН), Prof. A. Samat, Prof. R. Guglielmetti, Dr. V. Lokshin (Universite de la Mediterranee, France), Prof. J. Hamelin (Universite de Rennes, France), принимавших участие в обсуждении и организации экспериментальной работы на разных ее этапах.

Основные положения, выносимые на защиту.

1. Анализ литературных данных по синтезу и исследованию фотохромных краунсодержащих спиросоединений, разработка и обоснование метода изучения подобных систем, включающего совокупность синтетических, физико-химических и расчетных методов исследования.
2. Метод синтеза спиронафтоксазинов и б'-морфолинозамещенных спиронафтоксазинов в условиях микроволнового облучения.
3. Одностадийный метод синтеза б'-аминопроизводных спиронафтоксазинов исходя из 1-амино-2-нафтола.
4. Синтез и исследование комплексобразующих и спектрально-кинетических характеристик б'-азакраунсодержащих спиронафтоксазинов.
5. Синтез, изучение закономерностей комплексобразования и катионзависимой фотохимической трансформации спиронафтоксазинов на основе бензотиазола, содержащих краун-эфирный фрагмент в гетероциклической части молекулы.
6. Синтез и исследование комплексобразования с катионами щелочноземельных металлов спиронафтоксазинов, полученных на основе дигидроизохинолина.

Апробация работы. По теме диссертационной работы опубликованы 5 статей, 1 статья принята в печать. Материалы исследований доложены на XXXV Всероссийской научной конференции по проблемам физики, химии, математики, информатики и методики преподавания естественнонаучных дисциплин Российского университета дружбы народов (Москва, 1999 г.), Trans Mediterranean Colloquium on Heterocyclic Chemistry TRAMECH (Marseille, France, 2000), XXV International symposium on macrocyclic chemistry MACROCYCLES 2000 (Scotland, UK, 2000), XXV European Congress on Molecular Spectroscopy. EUCMOS XXV (Coimbra, Portugal, 2000), XX International conference on photochemistry ICP XX (Moscow, Russia, 2001), XIXth IUPAC Symposium on Photochemistry (Budapest, Hungary, 2002), XXVIII International Symposium on Macrocyclic Chemistry (Gdansk, Poland, 2003), XVII Менделеевский съезд по общей и прикладной химии (Казань, 2003 г.), 4th International symposium on photochromism ISOP'04 (Arcachon, France, 2004)

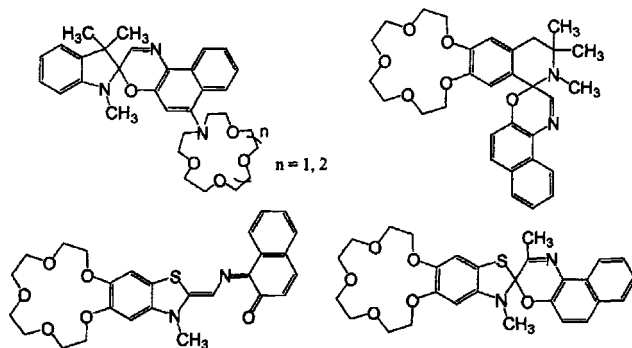
Структура работы. Диссертационная работа общим объемом _____ страниц состоит из введения, обзора литературы, посвященного исследованиям систем на основе фотохромных спиропиранов и спиронафтоксазинов, обсуждения полученных результатов, экспериментальной части, выводов. Список литературы включает 129 публикаций, диссертация содержит 35 схем, 22 таблицы и 13 рисунков.

Основные результаты работы

В настоящей работе был разработан синтез и проведены исследования фотохромных краунсодержащих спиронафтоксазинов (КСН). КСН состоят из двух частей: хромофорной и ионофорной. Благодаря своей структуре КСН способны участвовать в двух типах реакций: комплексообразование с катионами металлов и трансформация под действием света, основанная на протекании электроциклической реакции. В качестве ионофорной части КСН были использованы фрагменты краун-эфиров, содержащие комбинацию O, N - гетероатомов. Вариация состава и размера ионофорной части позволяет существенным образом влиять на селективность процесса комплексообразования



Для того, чтобы определить при каком расположении краун-эфирного фрагмента в молекуле спирофторазона наблюдается наибольшее влияние друг на друга реакций фотоизомеризации и комплексообразования, были синтезированы спиро соединения, в которых краун-эфирный фрагмент располагается в нафталиновой или гетероциклической частях, а также устойчивых в открытой или закрытой формах.



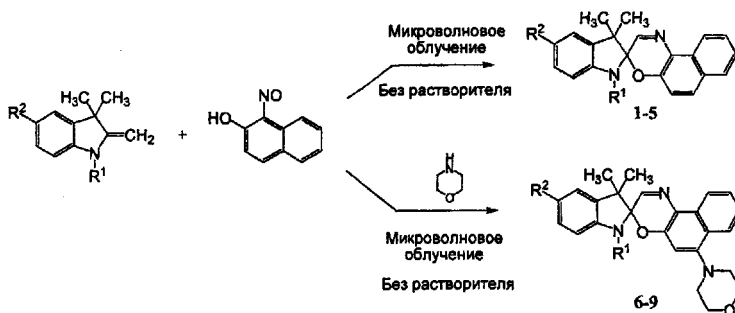
1. Синтез б'-аминозамещенных спирофторазонов

С целью введения азакраун-эфирного фрагмента в б'-положение нафталинового ядра спирофторазона нами была предпринята попытка разработать подходящий метод получения б'-аминопроизводных спирофторазонов.

1.1. Синтез спирофторазонов в условиях микроволнового облучения отсутствии или присутствии морфолина

Известно, что реакции под действием микроволнового облучения протекают с высокой эффективностью и в более мягких условиях. Поскольку конденсация производных 1,3,3-триметил-2-метиленидолина с 1-нитрозо-2-нафтолом приводит к образованию спирофторазонов с относительно невысокими выходами, нами впервые использован метод микроволнового облучения для синтеза

спиронафтоксазинов с различными заместителями в гетероциклической части молекулы, а также морфолинового заместителя в положении 6' нафталинового ядра.



При проведении реакции по типичной методике смесь 1-нитрозо-2-нафтола с производным метилиндолина облучалась в микроволновой печи при 60% мощности в течении 12 мин. В случае получения метиленовых оснований из соответствующих солей индолениния добавлением в реакционную смесь триэтиламина, условия и время реакции не изменялись.

Выходы соединений 1-9 существенно возросли по сравнению с литературными данными для классического метода, когда смесь исходных реагентов нагревают в растворе (таблица 1). Кроме того, реакция протекает с малым образованием побочных продуктов, что существенно облегчает выделение и очистку полученных соединений. Впервые было показано, что образование морфолиновых производных возможно из солей индолениния в отсутствие растворителя.

Таблица 1. Синтез спиронафтоксазинов под действием микроволнового облучения, 65°C, 15 минут.

	R ¹	R ²	Выход, %	Выход, лит. данные, %
1	CH ₃	H	67	53
1*	CH ₃	H	58	51
2	CH ₃	Cl	50	31
4	CH ₃	NO ₂	27	10
4*	CH ₃	CH ₃ O	64	40
5*	C ₁₆ H ₃₃	H	37	32
6	CH ₃	H	27	15
6*	CH ₃	H	19	-
7	CH ₃	Cl	34	14
8*	CH ₃	CH ₃ O	25	12
9*	C ₁₆ H ₃₃	H	32	15

Соответствующие метиленовые основания были получены из солей индолениния добавлением эквивалентного количества триэтиламина.

1.2 Одностадийный метод синтеза 6'-аминосодержащих спиронафтоксазинов из 1-амино-2-нафтола

Для получения 6'-аминосодержащих спиронафтоксазинов был разработан одностадийный метод конденсацией 1-амино-2-нафтола с основанием Фишера в присутствии циклического амина и ДМСО в качестве окислителя.

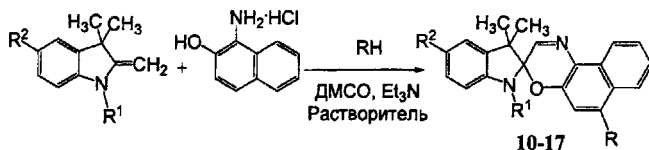


Таблица 2. Выходы 6'-аминосодержащих спиронафтоксазинов 10-17.

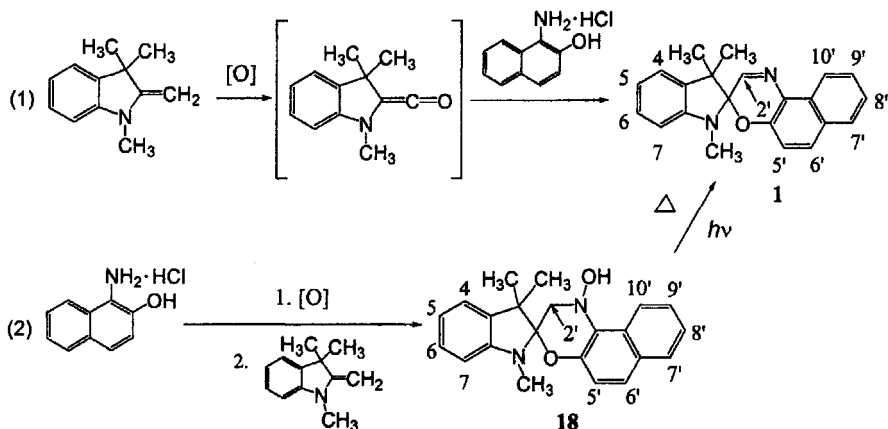
	R	R ¹	R ²	Выход в метаноле, %	Выход в толуоле, %	Выход, лит. данные, %
10		CH ₃	H	81 (60*)	15	15
11		C ₁₆ H ₃₃	H	46*	15	-
12		CH ₃	Cl	15	0	-
13		CH ₃	CH ₃ O	45	0	14
14		CH ₃	H	13	10	9
15		CH ₃	Cl	13	0	-
16		CH ₃	H	39	17	17
17		CH ₃	H	19	10	9

*Метиленовые основания были получены из соответствующих солей индоленина *in situ* при добавлении эквимольного количества триэтиламина.

Метод отличается мягкими условиями проведения, доступностью исходных реагентов и более высокими выходами продуктов реакции по сравнению с описанными в литературе. Анализируя полученные данные (таблица 2) можно утверждать, что природа растворителя, структура и нуклеофильность аминной компоненты оказывают существенное влияние на протекание реакции образования 6'-аминосодержащих спиронафтоксазинов.

Можно предположить, что реакция образования спиронафтоксазина из 1-амино-2-нафтола протекает по одному из двух путей. Первый путь включает стадию окисления метиленовой компоненты до кетена и конденсацию его с аминафтолом.

Этот механизм предложен в работах В.И. Минкина и сотр. Согласно второму возможному механизму на первой стадии происходит окисление 1-амино-2-нафтола и продукт этой реакции способен реагировать с основанием Фишера с образованием спироафтоксазина.



В наших экспериментах нам удалось выделить устойчивое промежуточное соединение 18, структура которого была установлена с помощью спектров ЯМР (^1H , ^{13}C), а также при помощи методов COSY и NOESY (^1H , ^{13}C). Соединение 18 оказалось достаточно стабильным, не разлагающимся даже при кипячении в бензоле в течении 6 час. При облучении светом с длиной волны 365 нм бензольного раствора 18 наблюдается дегидратация, приводящая к образованию спироафтоксазина. В метаноле соединение 18 превращается в спироафтоксазин при выдерживании раствора в течении суток (рис. 1). Таким образом, нами было показано, что соединение 18 является непосредственным предшественником незамещенного спироафтоксазина 1.

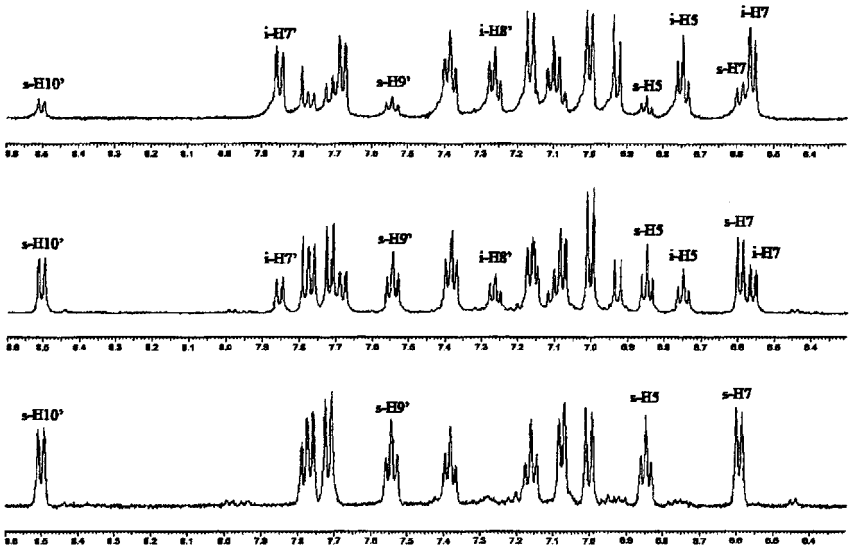
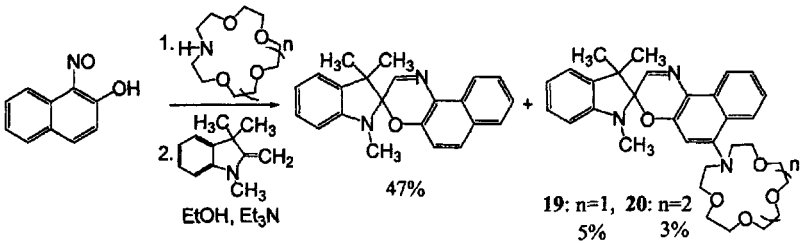


Рис. 1. Изменения в ЯМР ^1H спектрах соединения 18 в метаноле- d_4 при выдерживании раствора в течении 24 час при 25°C (i - сигналы протонов 18, s - сигналы протонов 1).

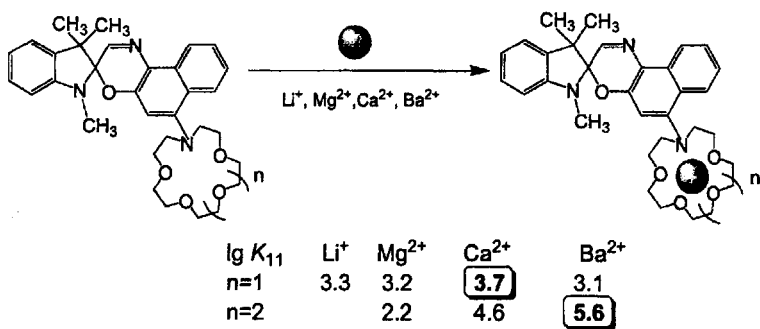
2. Синтез и изучение свойств б'-азакраунсодержащих спиронафтоксазинов

Для получения спиронафтоксазиновых систем, чувствительных к присутствию в растворе катионов металлов, впервые был осуществлен синтез и исследованы свойства азакраунсодержащих спиронафтоксазинов (КСН) 19, 20 с сопряженными азакраун-эфирными фрагментами.



В синтезе КСН 19, 20 использовалась реакция 1-нитрозоафтаола-2 с аза-15(18)-краун-5(6) эфирами и последующее взаимодействие с метилениндолином в этиловом спирте в присутствии триэтиламина. Выходы продуктов реакции невелики, 5% для 19 и 3% для 20. Вариация условий проведения реакции (время реакции, соотношение реагентов, температура, растворитель) не позволила увеличить выход целевого продукта. В качестве основного продукта наблюдалось образование незамещенного спироафтоксазина (СН) (47%).

Добавление перхлоратов щелочных и щелочноземельных металлов к раствору незамещенного СН в ацетонитриле не оказывает влияние на его спектры поглощения. В то же время в присутствии этих катионов наблюдается гипсохромный сдвиг длинноволновой полосы поглощения (ДПП) в спектрах поглощения КСН 19, 20, что свидетельствует об образовании комплекса по краун-эфирному фрагменту. С использованием метода спектрофотометрического титрования были определены константы комплексообразования. Показано, что устойчивость образующихся комплексов определяется соответствием размера катиона металла размеру краун-эфирной полости.



Фотоизомеризация КСН 19, 20 из спироформы в открытую мероцианиновую форму (МФ) характеризуется уменьшением константы скорости термической релаксации $k_{\text{МФ} \rightarrow \text{СФ}}$ спироформы при увеличении концентрации катионов металла (таблица 3). Относительная величина изменений коррелирует с устойчивостью образующихся комплексов, так для 19 это изменение больше в присутствии катионов Mg^{2+} и Ca^{2+} , а для 20 - в присутствии катионов Ca^{2+} и Ba^{2+} .

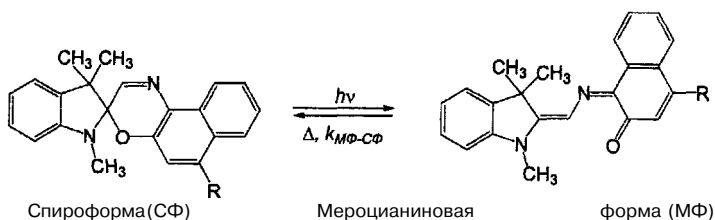
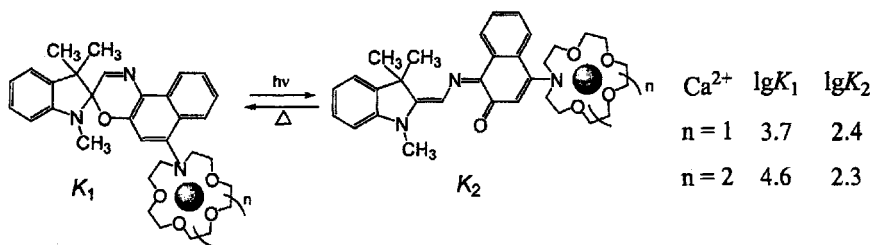


Таблица 3. Константа скорости термической релаксации $k_{MФ.сф}$ ($сек^{-1}$) мероцианиновой формы соединений 19, 20 в присутствии и отсутствии катионов щелочных и щелочноземельных металлов.

KCH	Без металла	Li^+	Mg^{2+}	Ca^{2+}	Sr^{2+}	Ba^{2+}
19	9.7	7.7	1.2	1.2	3.6	5.6
20	9.4	8.7	0.9	2.2	0.8	0.8

Измеренные для мероцианиновой формы KCH 19, 20 константы устойчивости комплексов (K_2) оказались ниже соответствующих констант для спироформы (K_1), таким образом, фототрансформация соединений приводит к уменьшению способности KCH 19, 20 связывать катионы металлов.



В отличие от комплексов соединений 19, 20 с катионами щелочных и щелочноземельных металлов, в присутствии катионов Pb^{2+} и лантаноидов протекает медленный темновой процесс, приводящий к количественному образованию нового продукта с поглощением в более коротковолновой области спектра по отношению к поглощению исходного комплекса. Анализ структуры образующихся соединений, с помощью ЯМР-спектроскопии, показал, что при этом происходит образование производных оксазола (рис. 2).

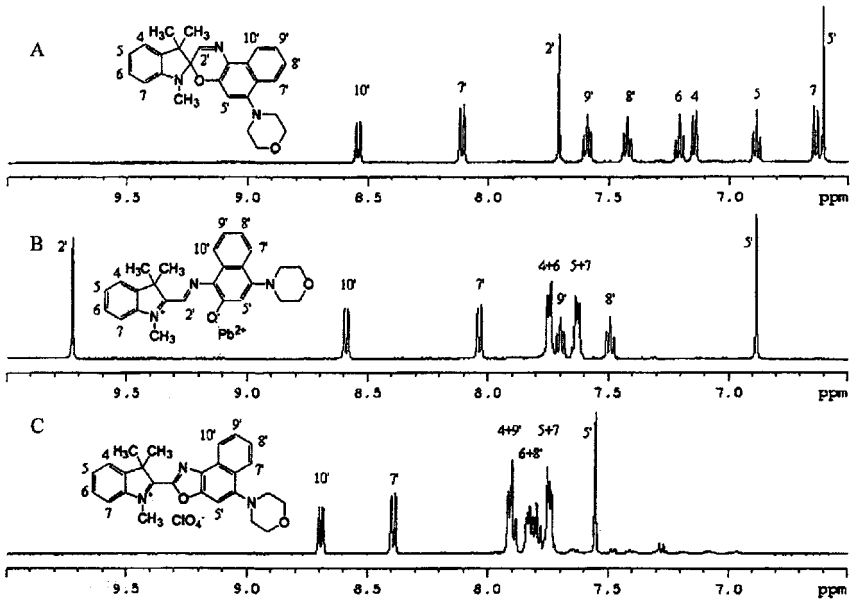
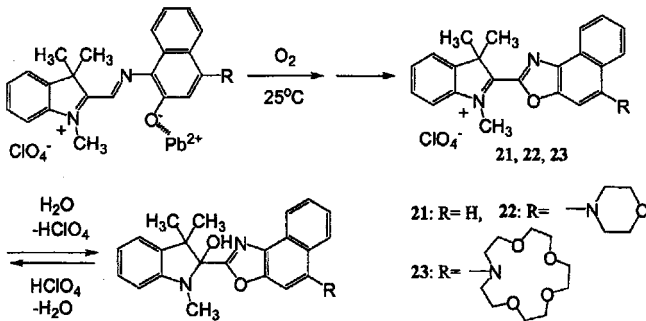
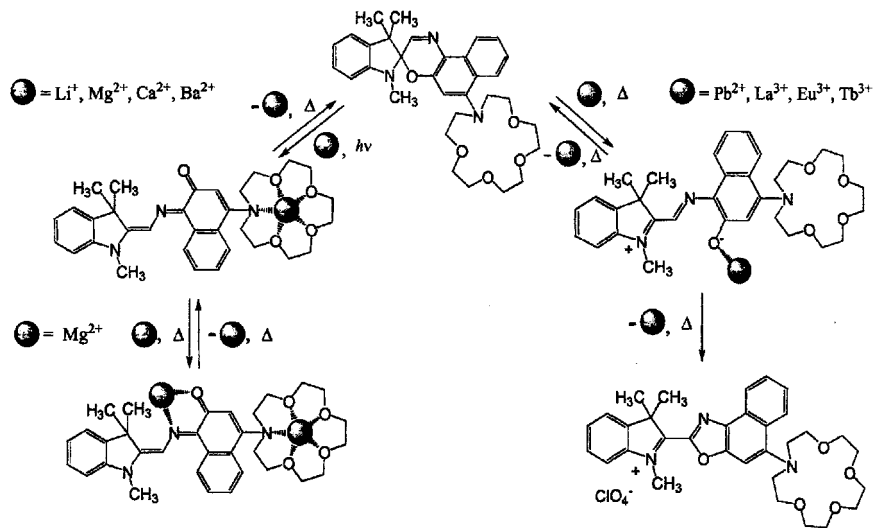


Рис. 2. Спектры ЯМР модельного морфолинсодержащего спиропафтоксазина в ацетонитриле - d_3 , 25°C. А - сразу после приготовления, В - после добавления катионов Pb^{2+} , С - спустя 168 часов.

Сравнение времен реакции получения соединений 21, 22 и 23 показывает, что дополнительное комплексообразование по краун-эфирному фрагменту способствует сокращению времени образования производного оксазола.



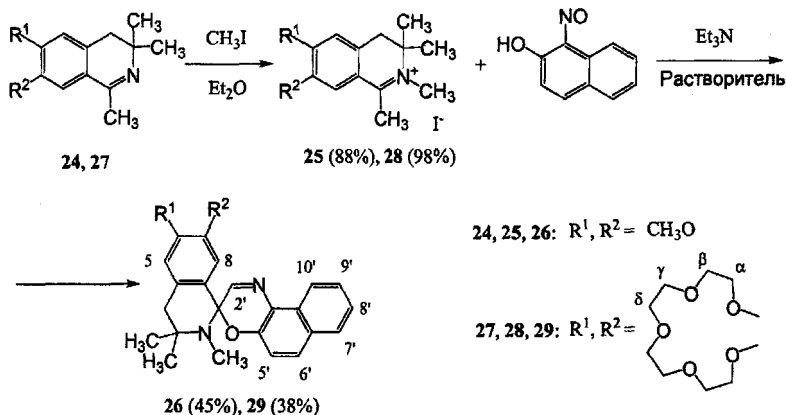
Общая схема процессов, протекающих при комплексообразовании спиронафтоксазинов 19, 20 представлена ниже. Облучение светом спиронафтоксазинов 19, 20 приводит к образованию устойчивого комплекса хиноидной мероцианиновой формы соединения с катионом металла. В присутствии катионов свинца и редкоземельных металлов происходит катион-индуцированное образование открытой бетаиновой формы соединения, которая может быть возвращена в исходное закрытое неокрашенное состояние облучением светом. Выдерживание в темноте бетаиновых комплексов приводит к протеканию региоселективного процесса образования производных оксазола с высоким выходом.



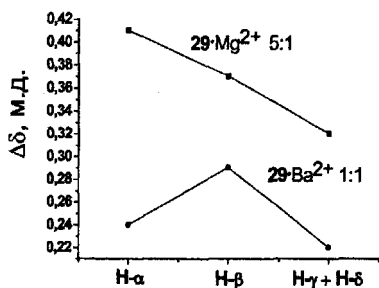
Таким образом, в присутствии катионов свинца и лантаноидов у спиронафтоксазинов наблюдается появление интенсивной окраски и интенсивной люминесценции. Аминосодержащие спиронафтоксазины могут рассматриваться как кандидаты на создание оптических сенсоров для данного типа катионов, а вариация размера и состава краун-эфирного фрагмента может быть использована для достижения селективности связывания катионов металлов.

3. Синтез краунсодержащего спиронафтоксазина на основе дигидроизохинолина.

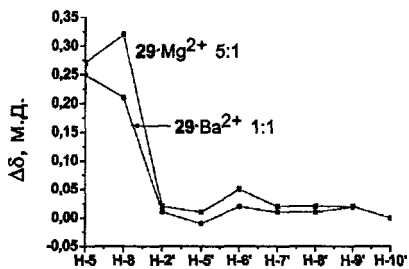
Для исследования свойств спиронафтоксазинов, устойчивых в закрытой форме и обладающих фрагментом сопряженного краун-эфира в гетероциклической части молекулы, нами был осуществлен синтез краунсодержащего спиронафтоксазина и его аналога, не содержащего краун-эфирного фрагмента.



Согласно данным ЯМР-спектроскопии большие сдвиги в слабые поля сигналов протонов краун-эфирного фрагмента спиронафтоксазина 29 указывают на образование комплекса по краун-эфирному фрагменту (рис. 3).



a)



b)

Рис. 3. Изменение химических сдвигов протонов а) краун-эфирного фрагмента б) фотохромного фрагмента соединения 29 при комплексообразовании с катионами щелочноземельных металлов в ацетонитриле - d_3 , 25°C.

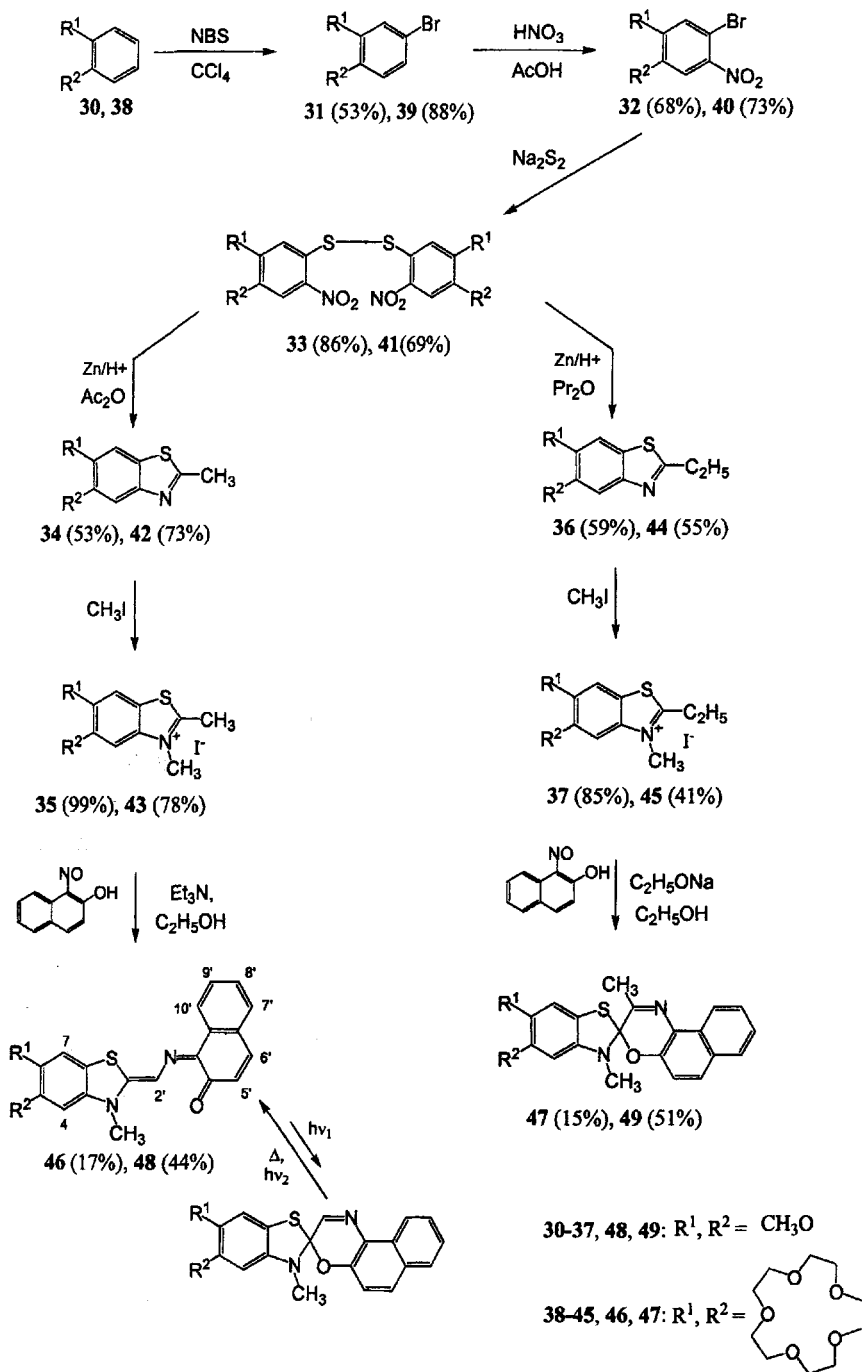
В то же время, положение сигналов протонов ароматического фрагмента молекулы остается неизменным. Это связано с тем, что в закрытой форме спиронафтоксазина отсутствие сопряжения между ароматической и гетероциклической частями препятствует передаче электроноакцепторного влияния катиона металла на большие расстояния.

Наши исследования показали, что комплексообразование по краун-эфирному фрагменту приводит к сдвигу ДПП открытой и закрытой форм в коротковолновую область, а также к стабилизации открытой мероцианиновой формы.

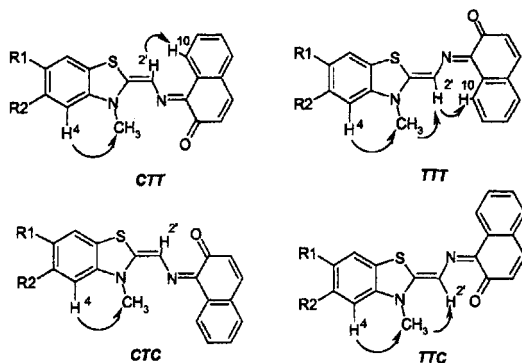
4. Синтез и свойства краунсодержащих спиронафтоксазинов на основе бензотиазола

При осуществлении многостадийного синтеза спиронафтоксазина из краунсодержащего 2-метилбензотиазола наблюдалось образование спиросоединения, устойчивого в открытой мероцианиновой форме. Аналогичный синтез, проведенный с участием краунсодержащего 2-этилбензотиазола, привел к синтезу спиронафтоксазина, имеющего металльную группу во 2-ом положении оксазинового цикла и устойчивого в закрытой форме.

В качестве методики синтеза краунсодержащих устойчивого в открытой форме спиронафтоксазина 46 и 47, а также их аналогов, не содержащих краун-эфирного фрагмента 48 и 49, мы выбрали общий метод получения соединений этого класса, основанный на конденсации четвертичной соли гетероциклического основания с соответствующим нитрозопроизводным в присутствии основания. Исходные краунсодержащие бензотиазолы были получены в результате многостадийного синтеза, отличающегося хорошими выходами практически на каждой стадии.



Анализ структуры полученных соединений 46, 48 с использованием двумерной ЯМР-спектроскопии позволил сделать вывод о том, что эти соединения существуют в виде смеси конформеров ТТС и СТС.



Добавление солей щелочноземельных металлов к растворам 46, 48 приводит к изменениям химических сдвигов ароматических протонов в ЯМР ^1H - спектрах. В случае 46 при комплексообразовании наблюдается также слабый сдвиг сигналов протонов метиленовых групп краун-эфирного фрагмента. Комплексообразование МК 46, 48 в ацетонитриле с катионами Mg^{2+} , Ca^{2+} и Ba^{2+} вызывает значительные изменения в спектрах оптического поглощения (рис. 4).

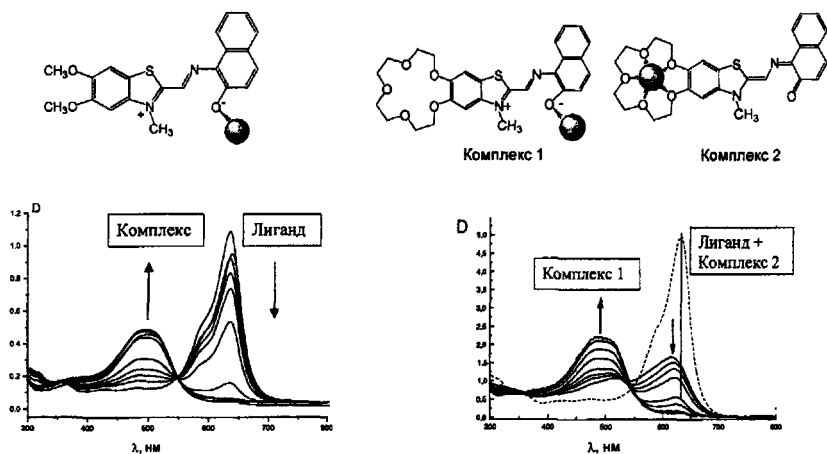


Рис. 4. Спектры поглощения соединений 46, 48 ($\text{CL} = 4 \times 10^{-5} \text{ M}$) И ИХ комплексов с Mg^{2+} , $[\text{Mg}^{2+}]: [\text{L}] = 1 : 24, 1 : 12, 1 : 6, 1 : 3, 1 : 2, 1 : 1$ и $2 : 1$ в ацетонитриле, 25°C .

Данные ЯМР-, УФ-спектроскопии а также результаты квантово-химических расчетов указывают на то, что при добавлении перхлоратов щелочноземельных металлов в раствор МК 46 в ацетонитриле происходит связывание катиона металла по двум центрам комплексообразования молекулы - краун-эфирному фрагменту и мероцианиновому атому кислорода. Комплексообразование по различным центрам молекулы приводит к комплексам, значительно отличающимся по структуре. Это сопровождается изменениями в спектрах поглощения и оказывает влияние на фотохромное превращение соединения, основанное на протекании электроциклической реакции.

Комплексообразование по краун-эфиру вызывает в спектрах поглощения уменьшение интенсивности ДПП и ее небольшое гипсохромное смещение, в процессе фотохромной реакции данный процесс оказывает стабилизирующее действие на закрытую форму. Комплексообразование по мероцианиновому атому кислорода приводит к значительному гипсохромному сдвигу ДПП и способствует дальнейшей стабилизации открытой формы.

С целью изучения влияния комплексообразования на структурные и электронные параметры 46, 48, определения наиболее энергетически выгодного центра координации, а также для объяснения причины изменений в спектрах поглощения проведены расчеты методом РМЗ вращательных изомеров 46, 48 и их комплексов с Mg^{2+} , в которых атомы металла координировались либо по атомам кислорода метоксигрупп или краун-эфирному фрагменту (А), либо по мероцианиновому атому кислорода (В) (таблица 4).

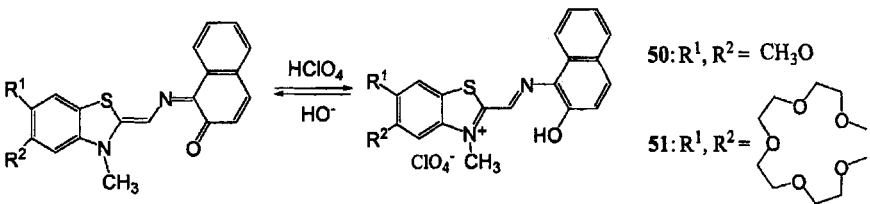
Показано, что координация катиона металла по мероцианиновому атому кислорода приводит к большему альтернированию длин связей и, следовательно, уменьшению степени сопряжения. Такие изменения структурных и электронных параметров позволяют ожидать, что в результате координации металла по мероцианиновому атому кислорода полоса в спектре поглощения комплекса будет претерпевать гипсохромный сдвиг по сравнению со спектром исходного МК. В то же время при связывании катиона Mg^{2+} по атомам кислорода краун-эфирного фрагмента (комплекс А) существенных изменений в распределении электронной плотности в

молекуле и длинах связей не наблюдается, что, по-видимому, не должно приводить к существенным изменениям в спектре поглощения.

Таблица 4. Теплоты образования, ΔH_f , относительные энергии, ΔE (ккал/моль), длины связей r (Å) и заряды на атомах Q (заряды электрона) вращательных изомеров спироафтоксазинов 46, 48 и их комплексов с Mg^{2+} .

Соединение	СТС	СТС:Mg ²⁺ (B)	СТС:Mg ²⁺ (A)	ТСТ	ТСТ:Mg ⁺ (B)	ТСТ:Mg ²⁺ (A)
46						
ΔH_f (ΔE)	103.2 (0)	258.8 (0)	314.9 (28)	103.1(0.52)	257.4 (0.7)	258.9 (27.7)
Связь:	r	r	r	r	r	r
C=O	1.22	1.36	1.22	1.22	1.36	1.23
C ₂ -C _{2'}	1.36	1.47	1.35	1.36	1.47	1.35
C ₂ -N	1.4	1.29	1.4	1.4	1.29	1.4
N-C _{3'}	1.3	1.43	1.3	1.3	1.42	1.3
Атом:	Q	Q	Q	Q	Q	Q
N	0.14	0.51	0.23	0.17	0.565	0.288
O _{C=O}	-0.32	-0.33	-0.335	-0.31	-0.313	-0.295
O ₇	-0.17			-0.22		
O ₈	-0.2			-0.20		
48						
ΔH_f (ΔE)	9.93 (0)	368.3 (0)	396.3 (28)	10.45(0.52)	369 (0.7)	396 (27.7)
Связь:	r	r	r	r	r	r
C=O	1.22	1.36	1.22	1.22	1.36	1.23
C ₂ -C _{2'}	1.36	1.47	1.35	1.36	1.47	1.35
C ₂ -N	1.4	1.29	1.4	1.4	1.29	1.4
N-C _{3'}	1.3	1.42	1.3	1.3	1.43	1.3
Атом:	Q	Q	Q	Q	Q	Q
N	0.14	0.52	0.3	0.17	0.565	0.334
O _{C=O}	-0.32	-0.33	-0.335	-0.313	-0.355	-0.29
O ₇	-0.17			-0.22		
O ₈	-0.2			-0.20		

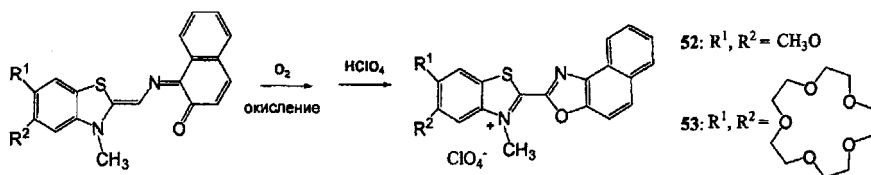
В присутствии хлорной кислоты в растворах МК 46, 48 наблюдается эффективный переход мероцианиновой формы красителя в протонированную бетаиновую форму 50, 51.



Подтверждением протекающего при подкислении раствора МК 46, 48 протонирования является выделенное нами и охарактеризованное соединение 50.

При хранении растворов МК 46, 48 в течение нескольких суток при комнатной температуре появляется полоса поглощения в области 430-470 нм, которая принадлежит новому соединению, обладающему интенсивной флуоресценцией. Образование люминофора происходит необратимо, замедлить процесс можно понижением температуры и удалением из раствора кислорода.

Продукт окисления 52 был выделен с выходом 8% после хранения раствора МК 48 в ацетонитриле в течении 300 час, структура его была доказана совокупностью физико-химических методов.



Облучение в течение 60 с ксеноновой лампой ДКСШ-200 за фильтрами ОС 14 или КС 11 (пропускание света с $\lambda > 610$ нм) или в течение 30 с ртутной лампой ДРШ-1000 за фильтром ОС 12-5 (пропускание света с $\lambda > 550$ нм) дает возможность получить закрытую форму МК 46, 48 и изучить закономерности протекания фотохромной реакции. Комплексообразование по мероцианиновому атому кислорода модельного спироафтоксазина 48 уменьшало время жизни закрытой формы, в то время как комплексообразование по краун-эфирному фрагменту 46 увеличивало время жизни закрытой формы. Как видно из приведенного графика (рис. 5), уменьшение времени жизни закрытой формы с ростом концентрации катионов металла происходит как у модельного, так и у краунированного спироафтоксазина, однако вследствие одновременного комплексообразования у краунсодержащей молекулы изменение времени жизни происходит медленнее.

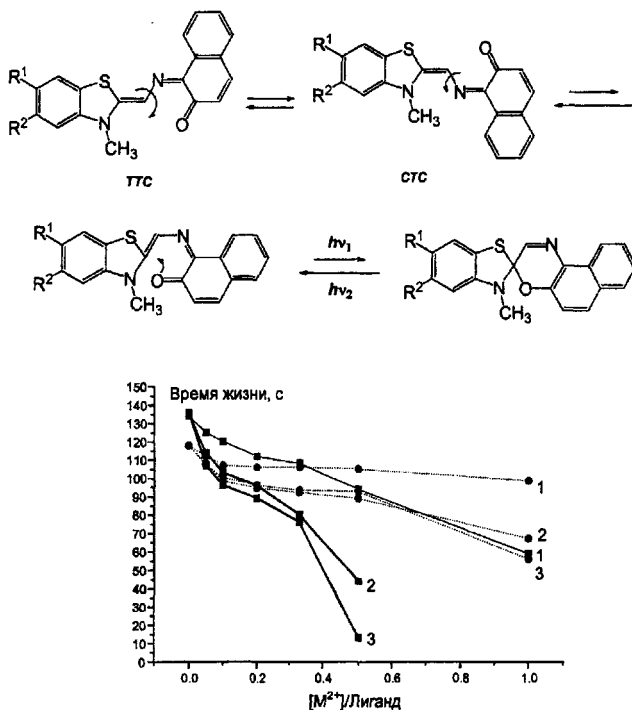


Рис. 5. Изменение времени жизни закрытой формы 46 (.....), 48 (-) в присутствии катионов Ba²⁺ (1), Ca²⁺ (2) и Mg²⁺ (3) в ацетонитриле.

Выводы.

1. Разработаны методы синтеза б'-аминосодержащих спиронафтоксазинов включая б'-азакраунсодержащих спиронафтоксазинов. Впервые выделено промежуточное соединение в синтезе спиронафтоксазинов из 1-амино-2-нафтола и основания Фишера, позволяющее предложить схему механизма реакции конденсации.
2. Разработаны методы синтеза спиронафтоксазинов на основе бензотиазола и дигидроизохинолина, содержащих краун-эфирный фрагмент в гетероциклической части молекулы и устойчивых преимущественно в закрытой или открытой формах.
3. С использованием электронной, ЯМР-спектроскопии и флэш-фотолиза изучено комплексообразование краунсодержащих спиронафтоксазинов. Установлено, что

они являются дитопными рецепторами, причем два места связывания отличаются по селективности и влиянию процесса комплексообразования с катионами металлов на оптический отклик.

4. Установлено, что комплексообразование эффективно влияет на спектральные и фотохромные характеристики краунсодержащих спиронафтоксазинов. На примере 6'-азакраунсодержащих спиронафтоксазинов показана возможность фотоуправления их комплексообразующей способностью.
5. Обнаружена и изучена реакция образования производных оксазола из мероцианиновой формы 6'-аминосодержащих спиронафтоксазинов в присутствии катионов свинца и редкоземельных металлов.

Основное содержание диссертации изложено в следующих публикациях:

1. Строкач Ю. П., Федорова О. А., Громов С. П., Кошкин А. В., Валова Т. М., Барачевский В. А., Алфимов М. В., Локшин В. А., Самат А., Гуглиелметти Р., "Краунсодержащие спиронафтоксазины и спиропираны. Сообщение 2. Влияние катионов металлов на фотохромные свойства спиронафтоксазинов, сопряженных с аза-15(18)-краун-5(6) эфирами." *Иzv. AN, Ser. хим.* - 2002. - № 51. - С. 56-64.
2. Федорова О. А., Кошкин А. В., Громов С. П., Авакян В. Г., Назаров В. Б., Бричкин С. Б., Вершинникова Т. Г., Николаева Т. М., Черных Л. А., Алфимов М. В. "Краунсодержащие спиронафтоксазины и спиропираны. Сообщение 3. Синтез и исследование мероцианиной формы краунсодержащего спирибензотиазолилнафтоксазина." // *Иzv. AN, Ser. хим.* - 2002. - № 8. - С. 1330-1338.
3. Fedorova O. A., Strokach Y. P., Gromov S. P., Koshkin A. V., Valova T. M., Alfimov M. V., Feofanov A. V., Alaverdian I. S., Lokshin V. A., Samat A., Guglielmetti R., Girling R. B., Moore J. N., Hester R. E. "Effect of metal cations on the photochromic properties of spironaphthoxazines conjugated with aza-15(18)-crown-5(6) ethers." // *NewJ. Chem.* - 2002. - V. 26. - No. 9. - P. 1137-1145.
4. Koshkin A. V., Fedorova O. A., Lokshin V., Guglielmetti R., Hamelin J., Texier-Boulet F., Gromov S. P. "Microwave-assisted solvent-free synthesis of the substituted spiroindolinonaphth[1,2-b][1,4]oxazines." *II Synthetic Commun.* - 2003. - V. 34. - No. 2. - P. 319-322.

5. Fedorova O. A., Koshkin A. V., Gromov S. P., Strokach Y. P., Valova T. M., Alfimov M. V., Feofanov A. V., Alaverdian I. S., Lokshin V. A., Samat A. "Transformation of 6'-aminosubstituted spironaphthoxazines induced by Pb(II) and Eu(III) cations" // *J. Phys. Org. Chem.*, 2005. - 117. - No. 1. - P. 1-9.
6. Кошкин А. В., Сергеев С. А., Федорова О. А., Громов С. П. "Синтез и катионзависимые свойства новых краунсодержащих спиروبензотиазолонафтоксазинов." // *XXXV Всероссийская научн. конф. по проблемам физики, химии, математики, информатики и методики преподавания: Тез. докл.* - Москва. - 24-28 мая 1999. - С. 52-53.
7. Fedorova, O. A., Gromov, S. P., Koshkin, A. V., Strokach, Y. P., Barachevsky, V. A., Alfimov, M. V., Pepe, G., Samat, A., Guglielmetti, R. "Cation-dependent photochromic properties of the novel spironaphthoxazines incorporated azacrown ethers." // *Trans Mediterranean Colloquium on Heterocyclic Chemistry. - TRAMECH.* - France. - Marseille. - February 1-5th, 2000. - PIV.28.
8. Fedorova O. A., Gromov S. P., Koshkine A. V., Strokach Y. P., Barachevsky V. A., Alfimov M. V., Pepe G., Samat A., Guglielmetti R. "Artificial sensors for the metal cations based on crown ether containing spironaphthoxazines." // *XXV International symposium on macrocyclic chemistry. MACROCYCLES 2000.* - Scotland. - UK. - 2 - 7 July 2000. - P 67.
9. Feofanov A. V., Alaverdian Yu. S., Grichine A. I., Gromov S. P., Fedorova O. A., Koshkin A. V., Alfimov M. V. "SERS spectroscopy analysis of aza-15-crown-5-ether containing spironaphthoxazine and its complexes with metal cations." // *XXV European Congress on Molecular Spectroscopy. EUCMOS XXV.* - Coimbra. - Portugal. - 27 August -1 September, 2000. - P. 61.
10. Fedorova O. A., Gromov S. P., Koshkin A. V., Strokach Yu. P., Valova T. M., Barachevsky V. A., Alfimov M. V., Lokshin V., Samat A., Guglielmetti R. "Influence of metal cations on photochromism and degradation of azacrown ether spironaphthoxazines." // *XX International conference on photochemistry. ICP XX.* - Moscow. - Russia. - July 30 - August 4, 2001. - P. 317-318.
11. Koshkin A. V., Fedorova O. A., Gromov S. P., Avakyan V. G., Alfimov M. V., Nazarov V. B., Brichkin S. B., Vershinnikova T. G., Nikolaeva T. M., Chernych L. A. "Investigation of the novel crown ether spirobenzothiazolinonaphthoxazines." // *XX*

- International conference on photochemistry. ICP XX.* - Moscow. - Russia. - July 30 - August 4, 2001. - P. 398-399.
12. Samat A., Lokshin V., Guglielmetti R., Koshkin A. V., Fedorova O. A., Gromov S. P., Alfimov M. V. "Improved method of 6'-aminosubstituted spironaphthoxazines synthesis." // *XX International conference on photochemistry. ICP XX.* - Moscow. - Russia. - July 30 - August 4, 2001. - P. 459.
13. Chebun'kova A. V., Fedorova O. A., Strokach S. P., Ushakov E. N., Nazarov V. B., Koshkin A. V., Gromov S. P., Alfimov M. V. "Influence of metal cations on the photochromic behavior of the azacrown ether containing spironaphthoxazines and chromenes." // *XIXth IUPAC Symposium on Photochemistry.* - Budapest. - Hungary. - July 14 -19, 2002. - P34. - P. 161-162.
14. Koshkin A. V., Fedorova O. A., Gromov S. P., Strokach Yu. P., Valova T. M., Alfimov M. V., Lokshin V. A., Samat A. "Cation-induced transformation of 6'-azacrown substituted spironaphthoxazines." // *XXVIII International Symposium on Macrocyclic Chemistry.* - Gdansk. - Poland. -13-18 July, 2003. - P 67. - P. 157.
15. Fedorova O. A., Gromov S. P., Strokach Yu. P., Ushakov E. N., Nazarov V. B., Koshkin A. V., Chebun'kova A. V., Alfimov M. V. "Cation-dependent photochromic behavior of the azacrown ether containing spironaphthoxazines and chromenes." // *XVII Менделеевский съезд по общей и прикладной химии.* - Казань. - 21-26 сентября 2003. - С. 82.
16. Fedorova O. A., Chebun'kova A. V., Koshkin A. V., Strokach Y. P., Ushakov E. N., Nazarov V. B., Gromov S. P., Alfimov M. V., Lokshin V., Samat A. "Photochromic azacrown ethers based on spironaphthoxazines and chromenes: synthesis, ditopic complex formation and cation-dependent photochromism." // *4th International symposium on photochromism ISOP'04.* - Arcachon. - France. - September 12-15, 2004. - OP-20. - P. 63.
17. Koshkin A. V., Fedorova O. A., Gromov S. P., Lokshin V., Samat A. "New facile methods of 6'-aminosubstituted spironaphthoxazines synthesis." // *4th International symposium on photochromism ISOP'04.* • Arcachon. - France. - September 12-15, 2004. -P-107.-P. 181.

Принято к исполнению 02/03/2005
Исполнено 03/03/2005

Заказ № 637
Тираж: 100 экз..

ООО «11-й ФОРМАТ» ИНН 7726330900
Москва, Балаклавский пр-т, 20-2-93
(095) 747-64-70
(095)318-40-68
[www. autoreferat.ru](http://www.autoreferat.ru)

02.00