

5

На правах рукописи



Муханов Евгений Леонидович

СИНТЕЗ И ФОТОХРОМИЗМ 3-МЕТИЛ-4-ОКСО-СПИРО (НАФТО-1, 3-  
ОКСАЗИН-2, 2'-[2H]-ХРОМЕНОВ)

02.00.03 – Органическая химия

АВТОРЕФЕРАТ  
диссертации на соискание ученой степени  
кандидата химических наук

Ростов-на-Дону - 2007

Работа выполнена в НИИ физической и органической химии Южного  
Федерального университета

Научный руководитель:

кандидат химических наук,  
старший научный сотрудник,  
Лукиянов Борис Сергеевич

Официальные оппоненты:

доктор химических наук,  
ведущий научный сотрудник  
Южного научного центра РАН,  
Дубоносов А.Д.

доктор химических наук,  
доцент,  
Ельчанинов М.М.  
(ЮРГТУ (НПИ))

Ведущая организация: Московский государственный университет  
им. М.В. Ломоносова, химический факультет

Защита состоится «16» февраля 2007 г. в 14 часов на заседании  
диссертационного совета Д 212.208.14 при Южном Федеральном университете  
по адресу: 344090, г. Ростов-на-Дону, пр. Стачки, 194/2, НИИ физической и  
органической химии Южного Федерального университета.

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке Южного  
Федерального университета (ул. Пушкинская, 148)

Автореферат разослан «13» января 2007г.

Ученый секретарь  
диссертационного совета  
д.х.н., профессор



Садеков И.Д.

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность темы.** Интерес к фотохромным соединениям связан с широкими возможностями их практического применения в качестве обратимых светууправляемых молекулярных переключателей, бифункциональных fotocувствительных оптоэлектронных переключателей, элементов трехмерной оптической памяти, хемосенсоров на ионы тяжёлых металлов, светофильтров переменной плотности.

Преимущество спиропиранов (СПП) по сравнению с другими классами органических фотохромных материалов – их высокая светочувствительность, максимальные величины коэффициентов двухфотонного поглощения, а также относительная легкость их структурной модификации, обеспечивающая возможность эффективного управления фотохарактеристиками. Одним из наиболее распространенных способов регулирования фотохимических свойств СПП является варьирование заместителей в фотоизомеризуемом [2Н]-хроменовом фрагменте. Другое направление состоит в исследовании роли гетареновой компоненты и влияния её структуры на фотодинамические характеристики СПП.

**Цель работы.** Целью работы был синтез новых спиропиранов - аналогов СПП ряда бензоксазинона, в которых дополнительное бензольное кольцо аннелировано по различным положениям гетаренового фрагмента, изучение их строения с помощью методов ЯМР  $^1\text{H}$ , ИК-спектроскопии и данных рентгеноструктурного анализа. Целью исследования было также изучение фотохромных свойств полученных соединений и использование квантово-химических расчетов для объяснения особенностей фотохромного поведения полученных спиропиранов.

### Научная новизна.

В работе разработаны методы синтеза спиропиранов ряда бензоксазинона, содержащих аннелированные бензольные циклы во всех трех

возможных положениях гетаренового фрагмента и осуществлено исследование их строения и фотохромных характеристик.

Разработан метод синтеза солей нафтоксазинония с использованием СВЧ-излучения, позволяющий существенно повысить выход целевых соединений.

Показано, что при облучении полученного в настоящей работе несимметричного биспиропирана нефильтрованным светом в стационарном режиме возможно раскрытие обоих 2Н-пирановых фрагментов.

**Практическая ценность работы.** Полученные новые фотохромные спиropyраны ряда нафтоксазинона могут быть применены в качестве светочувствительных молекулярных переключателей, встроенных в системы оптической памяти и хемосенсорные структуры.

**Апробация работы.** Результаты работы докладывались и обсуждались на International conference chemistry of nitrogen containing heterocycles [CNCH-2006] (Украина, Харьков, 2006), VIII Международном Семинаре по Магнитному Резонансу (Спектроскопия, Томография и Экология) (Ростов-на-Дону, 2006), IV Национальной кристаллохимической конференции (Черноголовка, 2006), 9<sup>th</sup> International Conference on Solar Energy and Applied Photochemistry [SOLAR'06] (Cairo, Egypt, 2006), The Second International Conference Modern Trends in Physics Research [MTPR-06] (Cairo, Luxor, Egypt, 2006), Второй ежегодной научной конференции студентов и аспирантов базовых кафедр Южного Научного Центра Российской Академии Наук (Ростов-на-Дону, 2006), 8<sup>th</sup> International Conference on Solar Energy and Applied Photochemistry [SOLAR'05] (Luxor, Egypt, 2005), The 4<sup>th</sup> Symposium On Photochromism [ISOP'04], (France, Arcachon, 2004).

**Публикации.** По теме диссертации опубликовано 16 печатных работ, из них 6 статей и 10 тезисов докладов.

**Структура и объем работы.** Диссертация изложена на 115 стр. и состоит из введения, литературного обзора, обсуждения результатов,

экспериментальной части, выводов и списка литературы. Работа включает в себя 30 рисунков и 12 таблиц. Список литературы состоит из 148 наименований. Во введении обосновывается актуальность исследований проводимых по данной теме. В литературном обзоре содержится информация по методам синтеза спиропиранов различных классов, обсуждаются литературные данные по изучению их фотохромных свойств и существующие варианты практического применения этих соединений.

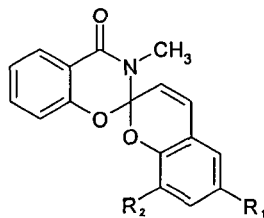
В обсуждении результатов рассматривается синтез исходных солей нафтоксазинония, описываются синтез спиропиранов и результаты исследования их строения и свойств, а также данные фотохимических и квантово-химических исследований полученных соединений.

В экспериментальной части приводятся методики синтеза исходных, промежуточных и целевых продуктов, данные их физико-химических свойств и сведения об использованном оборудовании.

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ.

### Постановка задачи.

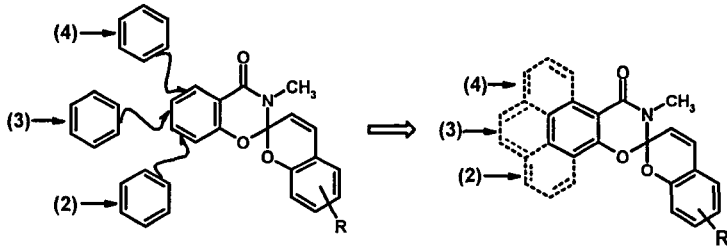
При изучении фотохромных свойств СПП в тонких пленках нами показано, что спиропиран ряда бензоксазинона (**1b**) способен проявлять фотохромные свойства, как в растворе, так и в твердой фазе. Несмотря на то, что реакция фотоизомеризации спиропиранов связана с процессами, локализован-



- a)  $R_1 = \text{CH}_3, R_2 = \text{H}$   
 b)  $R_1 = \text{CH}_3, R_2 = \text{CHO}$   
 (**1a, b**)

ными в [2H]-хроменом фрагменте, важное влияние на фотохромную активность оказывает не только набор заместителей в бензопирановой части, но и строение гетаренового фрагмента молекулы. В связи с этим задачей

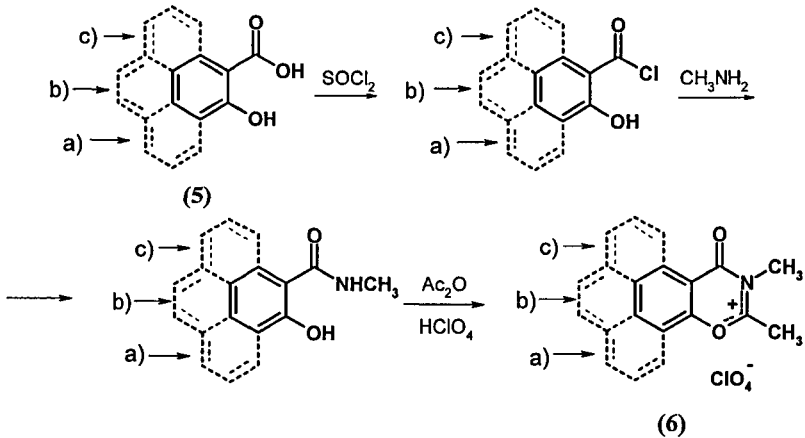
настоящего исследования было получение бензоаналогов спиропиранов этой серии (2), (3) и (4) с бензольными ядрами, аннелированными по всем возможным положениям гетаренового фрагмента.



## 1. Синтез промежуточных и целевых продуктов.

### 1.1. Синтез перхлоратов нафтоксазиния.

Перхлораты нафтоксазиния (6 а,б,с), используемые в качестве предшественников для синтеза СПП (2-4) были получены из *орто*-гидроксинафтойных кислот (5 а,б,с) с невысокими выходами.



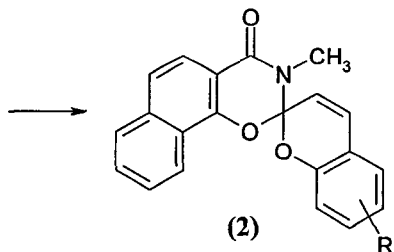
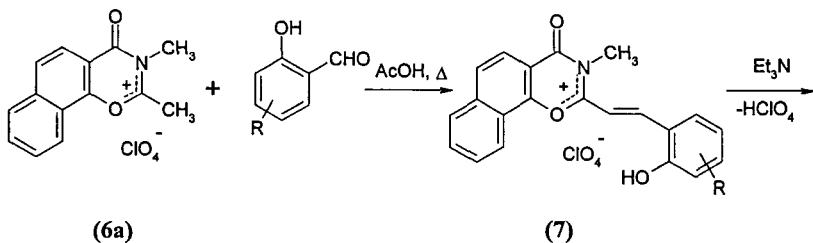
Для повышения выхода процесса нами была использована методика проведения реакции в модифицированной микроволновой печи. Выход реакции при использовании СВЧ-излучения значительно увеличился (таблица 1).

**Таблица 1.** Выходы реакции получения перхлоратов нафтоксазинония (6)

Соединение	Реакция без использования СВЧ-излучения		Реакции при использовании СВЧ-излучения	
	Выход (%)	Время реакции (ч)	Выход (%)	Время реакции (мин)
(6a)	24	6	54	5
(6b)	32	8	51	5
(6c)	19,7	12	46	5

### 1.2. Синтез 3-метил-4-оксо-спиро (2,3-дигидронафто[2,1-*e*]-1,3-оксазин-2, 2'-[2H]-хроменов) (2).

Путем реакции перхлората 2,3-диметил-4-оксо-дигидронафто[2,1-*e*]-1,3-оксазиния (6a) с соответствующими *орто*-гидроксиароматическими альдегидами в уксусной кислоте были получены перхлораты 2-[β-(2-гидроксиарил)винил]-3-метил-4-оксо-дигидронафто [2,1-*e*]-1,3 оксазиния (7) с выходами 25-45%. Эти соединения представляют собой интенсивно окрашенные оранжево-красные кристаллические вещества, которые в дальнейшем использовались без промежуточной очистки. Перхлораты (7), суспензированные в абсолютном эфире, подвергались обработке триэтиламином, что приводило к отщеплению элементов хлорной кислоты и циклизации с образованием спиропиранов (2).

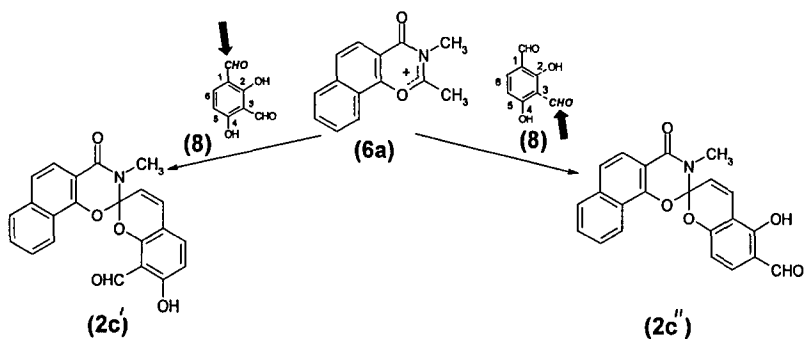


- a) R = 6'-CH<sub>3</sub>
- b) R = 6'-CH<sub>3</sub>, 8'-CHO
- c) R = 7'-OH, 8'-CHO
- d) R = 6'-NO<sub>2</sub>
- e) R = 8'-NO<sub>2</sub>
- f) R = 6'-OCH<sub>3</sub>
- g) R = 6'-Cl

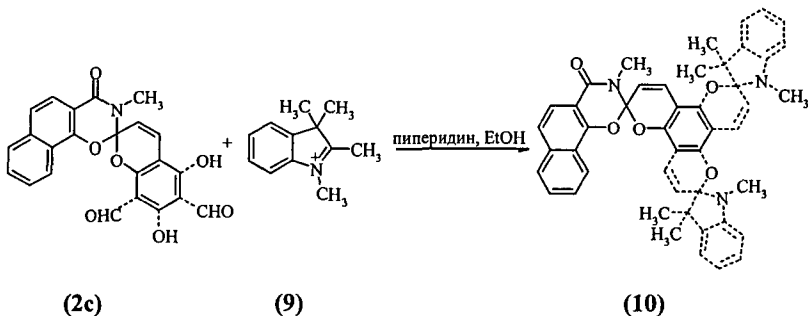
Строение полученных соединений было доказано методами элементного анализа, ИК и ЯМР <sup>1</sup>H спектроскопии. В ИК спектрах СПП (2) присутствуют характеристические полосы поглощения в области 1660-1680 см<sup>-1</sup> (ν<sub>C=O</sub> оксазинонового фрагмента), в области 1620-1640 см<sup>-1</sup> (ν<sub>C=C</sub> пиранового фрагмента), а также полосы ν<sub>C-спиро-О</sub> в районе 925-990 см<sup>-1</sup>. В спектрах ЯМР <sup>1</sup>H имеются дублетные сигналы протонов, находящихся в положении 3' бензопиранового фрагмента в районе 6,12 – 6,35 м.д. (J = 9,6 – 10,0 Гц), что характерно для всех спиропирановых структур.

Реакция получения спиропирана (2с) теоретически может проходить по каждой из двух формильных групп исходного 2,4-дигидроксиизофталевого альдегида (8). При помощи данных ЯМР <sup>1</sup>H спектроскопии была доказана спиропирановая структура полученного соединения (2с), однако пространственное расположение OH- и CHO- групп в [2H]-хромоновой части молекулы установить на основании этих данных оказалось невозможным.





Для выбора между **(2c')** и **(2c'')** была осуществлена реакция перевода **(2c)** в биспиропиран **(10)** взаимодействием спиропирана **(2c)** с эквимолярным количеством перхлората индоленилия **(9)** в присутствии пиперидина.



Строение биспиропирана **(10)** было доказано методом ЯМР  $^1\text{H}$  спектроскопии, а его пространственная структура установлена с помощью данных рентгеноструктурного анализа (рис. 1).

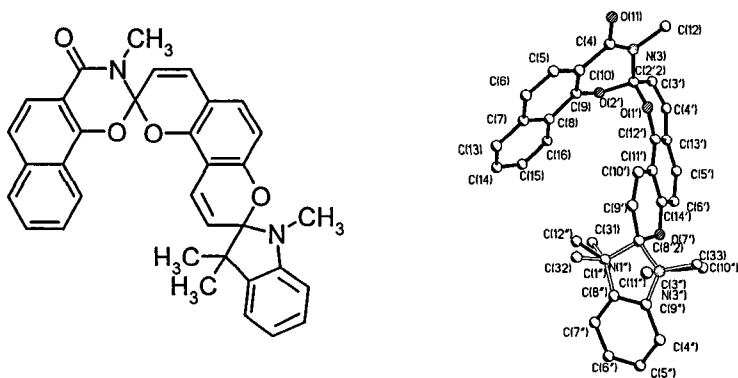
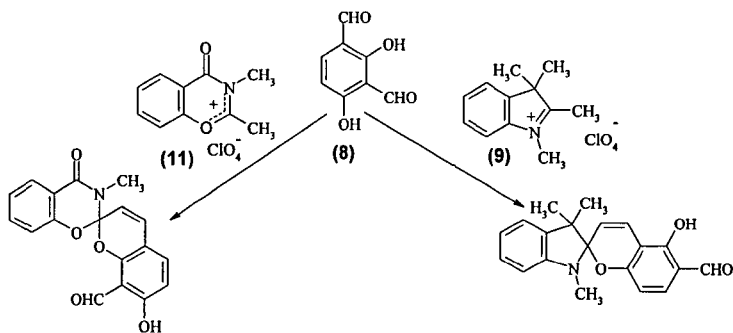


Рис. 1. Структура биспиропирана (10) по данным PCA

Установление пространственной структуры биспиропирана (10) позволило окончательно определить расположение заместителей в бензопирановом фрагменте соединения (2с) и позволило показать, что при его образовании реакционноспособной является формильная группа в первом положении 2,4-дигидроксиизофталевого альдегида (8). Наличие в бензопирановом фрагменте спиропирана (2с) *орто*-расположенных гидроксид- и формильной групп может позволить в будущем использовать его или его хелатоформные производные в качестве хемосенсоров на ионы переходных металлов.

С помощью метода PCA было также показано, что при взаимодействии 2,4-дигидроксиизофталевого альдегида (8) с метиленовыми основаниями или их предшественниками в зависимости от строения гетероциклической компоненты, в реакцию образования спироциклического соединения могут вступать различные неэквивалентные формильные группы 2,4-дигидроксиизофталевого альдегида (8).



Для выяснения причины такой селективности конденсации 2,4-дигидроксиизофталевого альдегида (8) с различными гетероциклическими метиленовыми основаниями или их предшественниками было проведено рентгеноструктурное исследование монокристаллов этого альдегида. Установлено, что строение молекулы (рис. 2) имеет определенные различия при образовании внутримолекулярных водородных связей.

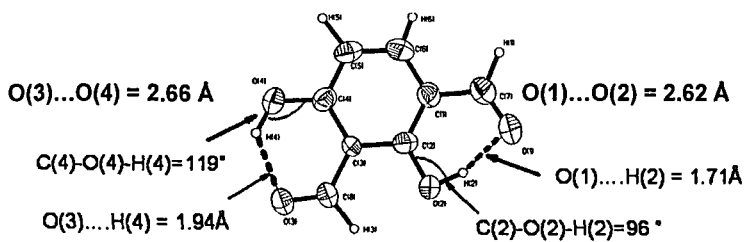
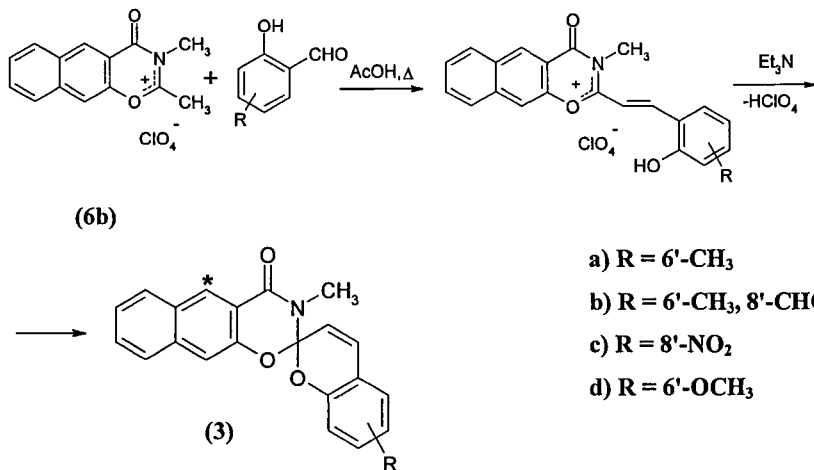


Рис. 2. Строение 2,4-дигидроксиизофталевого альдегида (8) по данным PCA

Проведенные квантово-химические расчёты методом MNDO/PM3, показали, что при взаимодействии с перхлоратом индоленилия (9) и перхлоратом бензоксазиния (11), выбор пути конденсации связан с влиянием кинетических факторов на пути реакции.

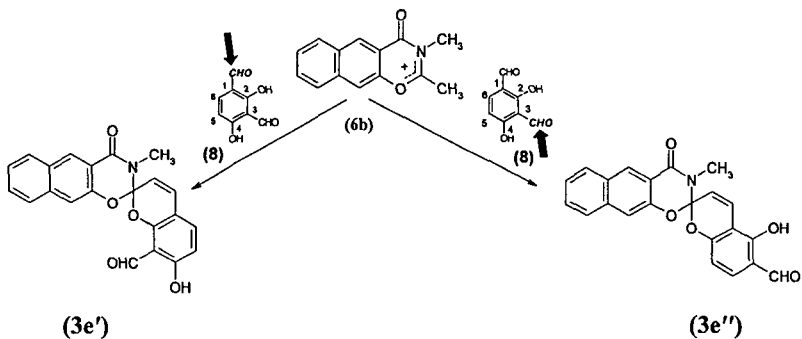
### 1.3. Синтез 3-метил-4-оксо-спиро (2,3-дигидронафто[3, 2-*e*]-1, 3-оксазин-2, 2'-[2H]-хроменов) (3).

3-Метил-4-оксо-спиро (2,3-дигидронафто[3, 2-*e*]-1, 3-оксазин-2, 2'-[2H]-хромены) (3) были получены по приведенной ниже схеме по методике аналогичной получению СПП (2).



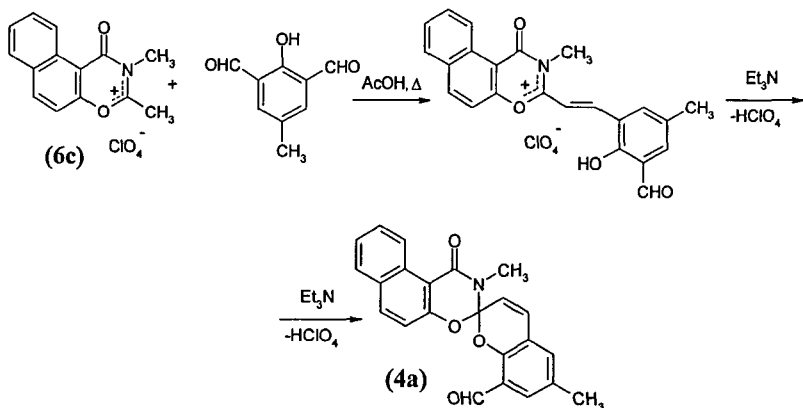
Как и в случае СПП (2), в ИК спектрах 3-метил-4-оксо-спиро (2,3-дигидронафто[3, 2-*e*]-1, 3-оксазин-2, 2'-[2H]-хроменов) (3a-d) имеются характеристические полосы поглощения в области 1665-1680 см<sup>-1</sup> ( $\nu_{C=O}$  оксазинонового фрагмента), 1620-1630 см<sup>-1</sup> ( $\nu_{C=C}$  пиранового фрагмента) и в районе 970-980 см<sup>-1</sup> ( $\nu_{C_{spiro-O}}$ ). Характерной особенностью спектров ЯМР <sup>1</sup>H этих соединений является синглетный сигнал протона в положении 5 гетаренового фрагмента, находящийся в районе 8,6 – 8,7 м.д..

По данным ЯМР <sup>1</sup>H спектроскопии, попытка получить спиропиран этого ряда на основе 2,4-дигидроксиизофталового альдегида (8) привела к образованию смеси изомеров (3e') и (3e'') в соотношении примерно 2:1.



#### 1.4. Синтез 3-метил-4-оксо-спиро (2,3-дигидронафто[1, 2-е]-1, 3-оксазин-2, 2'-[2H]-хроменов) (4).

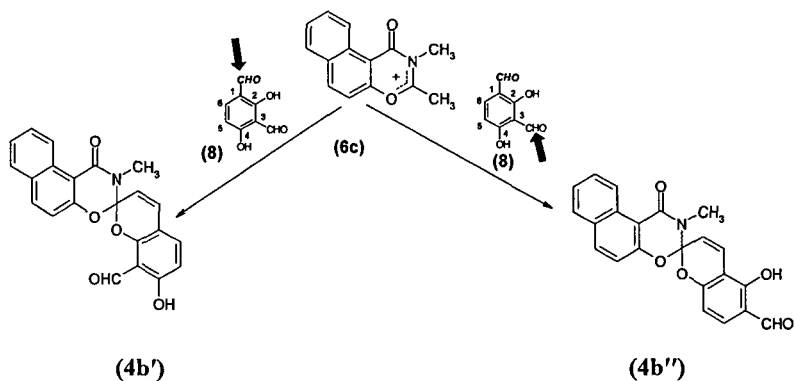
3-Метил-4-оксо-спиро (2,3-дигидронафто[1, 2-е]-1, 3-оксазин-2, 2'-[2H]-хромен) (4a) был получен на основе перхлората (6с) и 2,6-диформил-4-метилфенола.



Строение спиропирана (4a) было доказано методами элементного анализа, ИК и ЯМР  $^1\text{H}$  спектроскопии. В ИК спектре присутствуют сильные

полосы поглощения при  $1667\text{ см}^{-1}$  ( $\nu_{\text{C=O}}$  оксазинонового фрагмента),  $1624$  и  $1577\text{ см}^{-1}$  ( $\nu_{\text{C=C}}$  пиранового фрагмента), а также при  $971\text{ см}^{-1}$  ( $\nu_{\text{Cspiro-O}}$ ).

По данным ЯМР  $^1\text{H}$  спектроскопии, попытки получить на основе 2,4-дигидроксиизофталевого альдегида (8) спиропиран (4b), как и в случае соединения (3e), приводят к смеси изомеров (4b') и (4b'') в соотношении примерно 2:1.



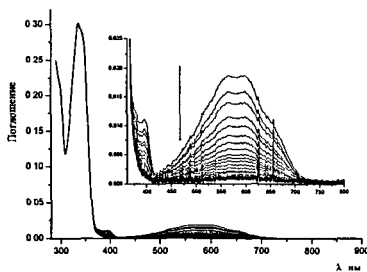
## 2. Фотохромные свойства.

### 2.1. Фотохромные свойства спиропиранов (1), (2), (3) и (4).

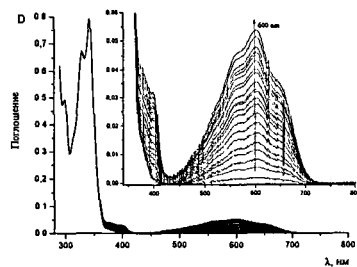
Спиропираны (2 a, b) и 3 (a, b) не проявляют фотохромных свойств при облучении их спиртовых растворов в стационарном режиме при низких ( $-70\text{ }^\circ\text{C}$ ) температурах вне зависимости от длин волн активирующего излучения ( $\lambda_{\text{max}} = 313\text{ нм}$ ,  $\lambda_{\text{max}} = 365\text{ нм}$  или нефильтрованным светом). В то же время облучение СПИ ряда бензоксазинона (1), содержащих те же заместители в [2H]-хроменовом фрагменте, в аналогичных экспериментальных условиях, приводит к их обратимому окрашиванию.

Однако, при проведении эксперимента в толуоле при  $t = 20\text{ }^\circ\text{C}$  в стационарном режиме растворы спиропиранов (1b) (рис. 3), (2b) (рис. 4), (3b) (рис. 5) и (4a) (рис. 6), содержащие формильную группу в положении 8'

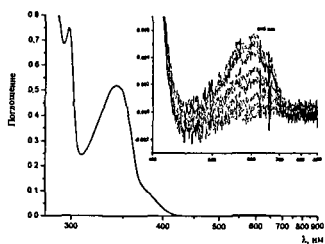
бензопиранового фрагмента, проявляют фотохромные свойства. Время жизни фотоиндуцированной формы полученного спиропирана (**4a**) в два раза больше, чем в случае (**2b**) и в 4 раза больше по сравнению со спиропираном (**3b**) (таблица 2).



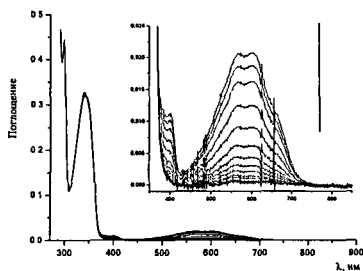
**Рис. 3.** УФ спектр поглощения спиропирана (**1b**) в толуоле до и после облучения в стационарном режиме светом с  $\lambda_{\max} = 365\text{nm}$  при  $t = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$



**Рис. 4.** УФ спектр поглощения спиропирана (**2b**) в толуоле до и после облучения в стационарном режиме светом с  $\lambda_{\max} = 365\text{nm}$  при  $t = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$



**Рис. 5.** УФ спектр поглощения спиропирана (**3b**) в толуоле до и после облучения в стационарном режиме светом с  $\lambda_{\max} = 365\text{nm}$  при  $t = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$



**Рис. 6.** УФ спектр поглощения спиропирана (**4a**) в толуоле до и после облучения в стационарном режиме светом с  $\lambda_{\max} = 365\text{nm}$  при  $t = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$

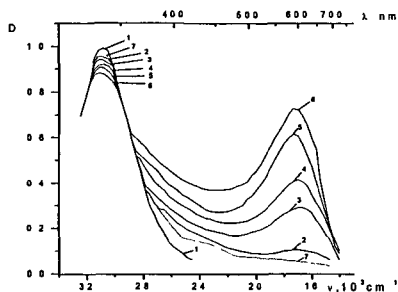
Фотохромные свойства проявляют также спиропираны (2e) и (3c), содержащие нитрогруппу в положении 8' бензопиранового фрагмента. Можно отметить, что время жизни фотоиндуцированной формы для этих соединений более чем в три раза превосходит этот параметр у спиропиранов (2b) и (3b). Также по сравнению с соединениями (2b) и (3b) наблюдается гипсохромное смещение максимумов длинноволнового поглощения на 24 нм (для (2e)) и 22 нм (для (3c)). Данные спектров поглощения спиропиранов (1), (2), (3) и (4a) до и после облучения в стационарном режиме светом с  $\lambda_{\max} = 365$  нм приведены в таблице 2.

**Таблица 2.** Характеристики спектров поглощения спиропиранов (1), (2), (3), (4a), (10) и их фотоиндуцированных форм в толуоле при  $t = 20$  °C

Соединение		$\lambda_{\max}^A$ , нм	$\epsilon(\lambda_{\max}^A)$ , $M^{-1}cm^{-1}$	Фотоиндуцированная форма	
№	Заместители			$\lambda_{\max}^B$ , нм	$\tau$ , сек
(1a)	R = 6'-CH <sub>3</sub>	300 317	4350 2030	не наблюдается в условиях эксперимента	
(1b)	R = 6'-CH <sub>3</sub> R = 8'-CHO	336 346	4360 4020	564 594	3.0
(2a)	R = 6'-CH <sub>3</sub>	300	6190	не наблюдается в условиях эксперимента	
(2b)	R = 6'-CH <sub>3</sub> R = 8'-CHO	329 342	6710 7940	600	0,89
(2c)	R = 7'-OH R = 8'-CHO	343	6690	не наблюдается в условиях эксперимента	
(2e)	R = 8'-NO <sub>2</sub>	298 327	8000 7740	576 пл 615	3,1
(2f)	R = 6'-OCH <sub>3</sub>	327	6780	не наблюдается в условиях эксперимента	
(2g)	R = 6'-Cl	300	6540	не наблюдается в условиях эксперимента	
(3a)	R = 6'-CH <sub>3</sub>	298	9390	не наблюдается в условиях эксперимента	
(3b)	R = 6'-CH <sub>3</sub> R = 8'-CHO	297 343	7430 5340	605	0,50
(3c)	R = 8'-NO <sub>2</sub>	298 337	10300 4450	583 пл 625	2,2
(3d)	R = 6'-OCH <sub>3</sub>	299	13830	не наблюдается в условиях эксперимента	
(4a)	R = 6'-CH <sub>3</sub> R = 8'-CHO	298 340	7760 5560	566 604	2.0
(10)		327 342	7640 7360	613 пл 655 507	4,6 (~ 28°C)



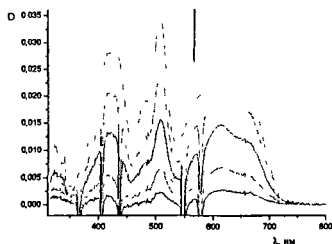
Спиропиран (**1b**) проявляет фотохромные свойства не только в растворе, но и в твердой фазе – в тонких полидисперсных пленках, полученных в результате вакуумного термического напыления на стеклянные или кварцевые подложки (рис. 7). Однако, спиропираны (**2b**), (**3b**) и (**4a**), содержащие, как и спиропиран (**1b**), свободную формильную группу в положении 8' не обнаруживают фотохромных свойств в твердой фазе в аналогичных условиях облучения.



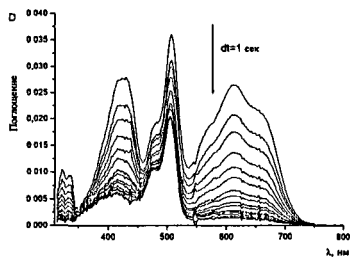
**Рис. 7.** Электронные спектры поглощения пленки спиропирана (**1b**) в зависимости от времени облучения УФ светом ( $\lambda_{\text{max}} = 365$  нм) в стационарном режиме: 1,2,3,4,5,6 - 0, 30, 120, 240, 270, 360 секунд облучения соответственно, 7) нагрев до 70 °С приводит к обесцвечиванию

## 2.2. Фотохромные свойства биспиропирана (**10**).

При облучении биспиропирана (**10**) в условиях стационарного облучения нефильтрованным светом наблюдалось возникновение максимума поглощения при 507 нм, а также двух полос меньшей интенсивности  $\lambda = 422$  нм и  $\lambda = 613$  нм (пл 655 нм) (рис. 8, таблица 2). Темновая реакция термического обесцвечивания фотоиндуцированной формы приводит к исчезновению в спектре двух полос поглощения при  $\lambda = 422$  нм и  $\lambda = 613$  нм и сохранению главного максимума при 507 нм (рис. 9).

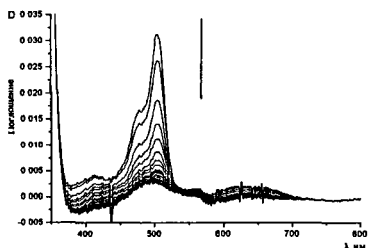


**Рис. 8.** УФ спектр поглощения раствора биспиропирана (10) в толуоле при  $t = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$



**Рис. 9.** Обратная темновая реакция биспиропирана (10) (толуол,  $t = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$ )

Однако при облучении светом с длиной волны  $\lambda_{\text{max}} = 436\text{ нм}$  наблюдалось исчезновение в УФ спектре максимума поглощения при  $507\text{ нм}$  (рис. 10). Природа наблюдаемых электронных переходов, отвечающих максимумам в спектрах поглощения соединения (10) была установлена при помощи квантово-механических расчетов энергий возбуждения синглет-

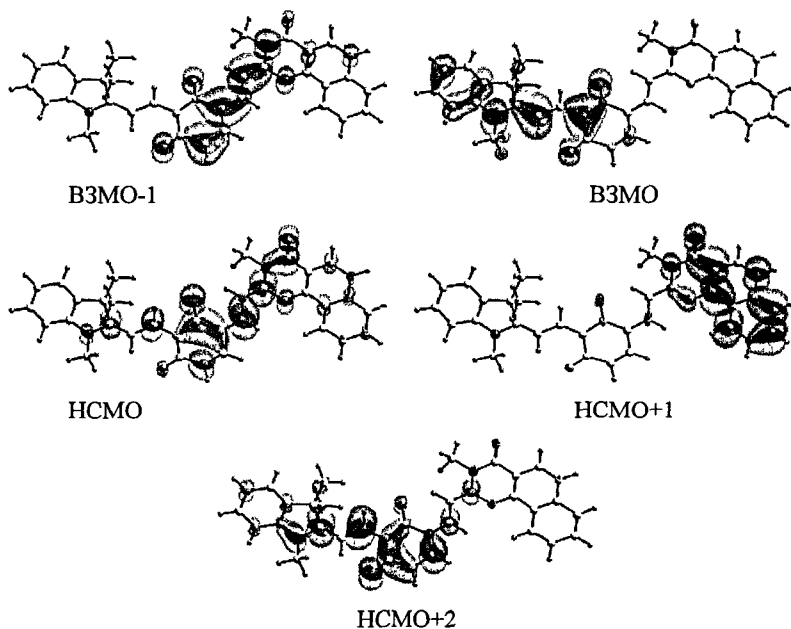


**Рис. 10.** Изменение УФ спектра поглощения биспиропирана (10) при облучении светом с  $\lambda_{\text{max}} = 436\text{ нм}$  (толуол,  $t = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$ )

синглетных переходов, выполненных методом теории функционала плотности в рамках TD DFT с использованием гибридного трехпараметрического обменно-корреляционного функционала Бекке-Ли-Парра (B3LYP) в базисе 6-31G\*\*.

Сравнимые вклады в энергию возбужденных синглетных состояний изомера с двумя раскрытыми пирановыми циклами вносят сразу несколько электронных переходов. Формы орбиталей, электронные переходы между

которыми вносят вклады в энергию рассматриваемых возбужденных состояний, представлены на рис. 11.



**Рис. 11.** Вид молекулярных орбиталей мероцианина (10), активных в электронных переходах при синглет-синглетном возбуждении.

Переход  $S_0-S_3$  имеет значительно более высокую интенсивность, чем  $S_0-S_1$  и  $S_0-S_2$ , и именно он должен соответствовать наблюдаемому длинноволновому максимуму в спектре поглощения. В его энергию вносят вклады три  $\pi-\pi^*$  электронных перехода ( $ВЗМО \rightarrow НСМО+2$ ,  $ВЗМО-1 \rightarrow НСМО$ ,  $ВЗМО-1 \rightarrow НСМО+1$ ) и два перехода переноса заряда ( $ВЗМО \rightarrow НСМО$  и  $ВЗМО-1 \rightarrow НСМО+2$ ).

В связи с тем, что TD DFT теория дает систематически завышенные величины энергий возбуждения для мероцианиновых изомеров, чтобы

скоррелировать рассчитанные энергии переходов, была использована линейная зависимость между экспериментально наблюдаемыми и теоретически предсказанными энергиями возбуждения вида:  $E_{\text{теор}} = -0.331 + 0.954 * E_{\text{расч}}$  ( $E_{\text{расч}}$  - рассчитанная энергия перехода) (таблица 3).

**Таблица 3.** Теоретически и экспериментально найденные энергии возбуждения (и соответствующие длины волн)

Количество раскрытых пирановых циклов	$\lambda_{\text{max}}$ , нм	$E_{\text{эксп}}$ эВ	$E_{\text{теор}}$ эВ
1	655	1,89	1,89
2	507	2,46	2,38

Как следует из данных, приведенных в таблице 3, наблюдаемая полоса поглощения в области 507 нм (2,46 эВ) должна соответствовать поглощению полностью раскрытого биспиропирана, в то время как поглощение в районе 655 нм (1.89 эВ) вероятнее всего обусловлено синглет-синглетными переходами в мероцианинах с одним открытым 2Н-хроменовым циклом.

Таким образом, данные квантово-химических расчетов показывают, что облучение биспиропирана (10) нефильтрованным светом приводит к раскрытию обоих пирановых циклов. Этот результат имеет принципиальное значение, так как является первым примером одновременного раскрытия обоих 2Н-пирановых циклов в ряду СПП и свидетельствует о том, что это возможно только в случае несимметричных биспиропиранов, тогда как во всех ранее изученных симметричных соединениях этого типа наблюдалось раскрытие лишь одного 2Н-хроменового цикла.

Следует отметить, что полоса длинноволнового поглощения полностью открытого биспиропирана лежит в области более коротких волн по сравнению с полосой поглощения мероцианинов с одним раскрытым пирановым фрагментом. Это можно объяснить тем, что основной вклад в энергию возбуждения, соответствующую наиболее интенсивной полосе поглощения, для

полностью открытого биспиропирана вносят электронные переходы между несоседними молекулярными орбиталями, в то время как для монооткрытых изомеров длинноволновое поглощение обусловлено переходами ВЗМО  $\rightarrow$  НСМО

### ВЫВОДЫ.

1. Разработаны методики получения и синтезированы спиропираны трех новых типов - бензоаналоги СПП ряда бензоксазиона, содержащие аннелированные бензольные циклы во всех трех возможных положениях гетаренового фрагмента.
2. Изучено фотохромное поведение полученных спиропиранов и показано, что фотохромные свойства проявляют только соединения, содержащие электронно-акцепторный заместитель в положении 8' бензопиранового фрагмента.
3. Получен новый спиропиран на основе 2,4-дигидроксиизофталевого альдегида. Показано, что при его образовании наиболее реакционноспособной является формильная группа в положении 1 2,4-дигидроксиизофталевого альдегида. На его основе синтезирован новый несимметричный биспиропиран.
4. С помощью данных квантово-химических расчетов и фотохимических исследований показано, что облучение полученного в настоящей работе биспиропирана нефилтрованным светом приводит к раскрытию обоих пирановых циклов. Этот результат является первым примером одновременного раскрытия обоих 2Н-пирановых циклов в ряду СПП.

**ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ ИЗЛОЖЕНО В  
СЛЕДУЮЩИХ ПУБЛИКАЦИЯХ:**

1. Е.Л. Муханов, Ю.С. Алексеенко, Б.С. Лукьянов, Ю.И. Рябухин, О.Н. Рящин, М.Б. Лукьянова. Новый несимметричный фотохромный биспиропиран ряда 2,3-дигидро-4-оксо-нафто[2,1-е][1,3]оксазина. // Химия гетероциклических соединений (Латвия), 2007, №1, стр. 129-130.
2. B.S. Lukyanov, Yu.S. Alekseenko, E.L. Mukhanov, M.B. Lukyanova, A.V. Metelitsa, K.N. Khalanskij, V.V. Tkachev, O.N.Ryashin. Spiropyrans containing the reactive substituents in the 2*H*-chromene moiety. // International Journal of Photoenergy, 2007, №1, ID 10583, pp. 1 – 11.
3. Ю.С. Алексеенко, Б.С. Лукьянов, А.Н. Утеньшева, Е.Л. Муханов, М.Е. Клецкий, В.В. Ткачева, Н.Н. Кравченко, В.И. Минкин, С.М. Алдошин. Фото и термохромные спиропираны. 24\*. Новые фотохромные спиропираны на основе 2,4-дигидроксизофталевого альдегида. // Химия гетероциклических соединений (Латвия), 2006, № 6, стр. 919-929.
4. Е.Л. Муханов, Ю.С. Алексеенко, Б.С. Лукьянов, Ю.И. Рябухин, О.Н. Рящин, М.Б. Лукьянова. Новые спиропираны ряда бензоксазинона, содержащие конденсированное бензоядро в гетареновом фрагменте. // Химия гетероциклических соединений (Латвия), 2006, № 3, стр. 458-459.
5. B.S. Lukyanov, A.V. Metelitsa, N.A. Voloshin, Yu.S. Alexeenko, M.B. Lukyanova, G.T. Vasilyuk, S.A. Maskevich, E.L. Mukhanov. Solid State Photochromism of Spiropyrans. // International Journal of Photoenergy, 2005, vol. 7, № 1, pp. 17-22.
6. B.S. Lukyanov, A.V. Metelitsa, Y.S. Alekseenko, M.B. Lukyanova, E.L. Mukhanov, N.I. Borisenko, S.O. Bezugliy. Photochromism of the Spiropyran Thin Solid Films. // Molecular Crystals and Liquid Crystals, 2005. vol. 431. pp. 351-356.
7. Mukhanov E.L., Lukyanov B.S., Alexeenko Yu.S., Ryaukhin Yu.I., Ryashchin O.N. New spiropyrans of naphthoxazinone series. // Book of Abstracts of the INTERNATIONAL CONFERENCE ON CHEMISTRY OF NITROGEN CONTAINING HETEROCYCLES, Kharkiv, Ukraine, 2006, p. 217.
8. О.Н. Рящин, Е.Л. Муханов, Ю.С.Алексеенко, Ю.И.Рябухин, Б.С.Лукьянов. Изучение строения спиропиранов, полученных на основе 2,3-диметил-2,3-дигидро-нафто[2,3-е]оксазин-4-ония, методом ЯМР <sup>1</sup>H. // Book of Abstracts of the VIII INTERNATIONAL WORKSHOP ON MAGNETIC RESONANCE (SPECTROSCOPY, TOMOGRAPHY AND ECOLOGY), Rostov-on-Don, 2006, p.187.
9. Е.Л. Муханов, Ю.С. Алексеенко, О.Н. Рящин, , В.В. Ткачев, А.Н. Утеньшев, Б.С. Лукьянов. Исследование строения спиропиранов на основе 2,3-диметил-2,3-дигидронафто[2,1-е][1,3]оксазин-4-ония методом ЯМР <sup>1</sup>H спектроскопии. // Book of Abstracts of the VIII INTERNATIONAL

- WORKSHOP ON MAGNETIC RESONANCE (SPECTROSCOPY, TOMOGRAPHY AND ECOLOGY), Rostov-on-Don, 2006, p.188.
10. **Е.Л. Муханов**, О.Н. Ряшин, Ю.С. Алексеенко, В.В. Ткачев, Б.С. Лукьянов, А.Н. Утеньшев, К.Н. Халанский. Новый несимметричный бисспиропиран. // Сборник тезисов IV Национальной кристаллохимической конференции, Черногоровка, 2006, с.125.
  11. B.S. Lukyanov, Yu.S. Alekseenko, **E.L. Mukhanov**, M.B. Lukyanova, A.V. Metelitsa, K.N. Khalanskij, V.V. Tkachev. Spiropyran containing chelatophormic fragments as photochromic chemosensors. // Book of Abstracts of the Second International Conference Modern Trends in Physics Research [MTPR-06], Cairo/Luxor, Egypt, 2006, p. 80.
  12. **Е.Л. Муханов**. Новые спиропираны серии нафтоксазина. // Вторая ежегодная научная конференция студентов и аспирантов базовых кафедр Южного Научного Центра Российской Академии Наук, Ростов-на-Дону, 2006, стр. 94.
  13. B.S. Lukyanov, Yu.S. Alekseenko, **E.L. Mukhanov**, M.B. Lukyanova, A.V. Metelitsa, K.N. Khalanskij, V.V. Tkachev. Spiropyran containing the reactivity substitutes in 2H-chromene moiety. // Book of Abstracts of the 9th International Conference on Solar Energy and Applied Photochemistry [SOLAR'06], The 6th International Workshop on Environmental Photochemistry [ENPHO'06], Cairo, Egypt, 2006, p. 42.
  14. Yu.S. Alekseenko, B.S. Lukyanov, **E.L. Mukhanov**, S.O. Besyglyi, K.N. Holanskyi, E.D. Rubanova. New photochromic bispiropyran based on nitrogen containing heterocycles. // Book of Abstracts of the 8<sup>th</sup> International Conference on Solar Energy and Applied Photochemistry [SOLAR'05], The 5<sup>th</sup> INTERNATIONAL Workshop on Environmental Photochemistry [ENPHO'05], Luxor, Egypt, 2005, p. 56.
  15. **E.L. Mukhanov**, Yu.S. Alekseenko, B.S. Lukyanov, M. E. Kletzkyi, V.V. Tkachev, O.N. Ryashin. Quantum chemical investigation of photochromic spiropyran obtaining reaction. // Book of Abstracts of the 8<sup>th</sup> International Conference in Solar Energy and Applied Photochemistry [SOLAR'05], The 5<sup>th</sup> International Workshop on Environmental Photochemistry [ENPHO'05], Luxor, Egypt, 2005, p. 92.
  16. B.S. Lukyanov, Yu.S. Alexeenko, A.V. Metelitsa, M.B. Lukyanova, **E.L. Mukhanov**, N.I. Borisenko, S.O. Besugliy. Photochromism of the spiropyran thin solid films. // Book of Abstracts of the 4<sup>th</sup> Symposium On Photochromism ISOP'04, Arcachon, France, 2004, p. 102.

2

---

Печать цифровая. Бумага офсетная. Гарнитура «Таймс».

Формат 60x84/16. Объем 1,0 уч.-изд -л.

Заказ № 2. Тираж 120 экз.

Отпечатано в КМЦ «КОПИЦЕНТР»

344006, г. Ростов-на-Дону, ул. Суворова, 19, тел. 247-34-88

---