

УДК 547.867:544.527.2

## ВЛИЯНИЕ АННЕЛИРОВАНИЯ В РЯДУ СПИРООКСАЗИНОВ НА СПЕКТРАЛЬНО-КИНЕТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

© 2014 г. Ю.Р. Абубикерова<sup>1</sup>, Н.А. Волошин<sup>2</sup>, И.А. Метелица<sup>3</sup>,  
В.А. Коган<sup>3</sup>, А.В. Метелица<sup>1</sup>

Поступила 29.07.2013

Среди фотохромных соединений спирооксазины занимают особое место благодаря их устойчивости к фотодеградации. Фотохромные органические соединения, являющиеся предметом интенсивных исследований в последнее время, могут быть использованы в таких областях, как оптические системы регистрации и отображения информации, молекулярные переключатели, динамические хемосенсоры и биосенсоры, оптоэлектроника и оптобиоэлектроника, транспортные системы, аккумуляция солнечной энергии, катализ. Большой перечень возможных применений органических фотохромных соединений предъявляет многочисленные требования к их характеристикам. В связи с этим направленный синтез, основанный на результатах исследований общих зависимостей между молекулярной структурой и спектрально-кинетическими свойствами фотохромного соединения, приобретает большое значение. В настоящей работе изучено влияние аннелирования в ряду спирооксазинов на их спектрально-кинетические свойства. Основываясь на экспериментальных данных, мы можем заключить, что аннелирование в оксазиновом фрагменте спирооксазинов приводит к изменению как спектральных, так и кинетических параметров фотохромной системы. Спектральные изменения при аннелировании в случае циклических изомерных форм связаны с уширением характеристичных полос поглощения, имеющих колебательную природу, за счет появления дополнительных максимумов или плеч в их длинноволновой части. В то же время максимумы полос длинноволнового поглощения мероцианиновых изомеров **В** спирооксазинов при аннелировании испытывают гипсохромный сдвиг. Влияние аннелирования на кинетику фото-, термоиндуцированных процессов в спирооксазинах проявляется в том, что квантовые выходы фотоокрашивания возрастают, эффективность фотообесцвечивания уменьшается, а термические реакции рециклизации замедляются.

**Ключевые слова:** фотохромизм, спирооксазины, аннелирование, мероцианины, поглощение, фотоокрашивание, кинетика.

В последнее время уделяется большое внимание созданию полифункциональных молекулярных систем на основе фотохромных структур [1; 2]. Особое место среди них занимают спироциклические соединения – спирооксазины и спиропираны [3; 4]. Интерес исследователей к спироциклическим соединениям обусловлен совокупностью их привлекательных свойств, прежде всего таких, как

высокие квантовые выходы реакций фотоокрашивания, широкая вариабельность спектрально-кинетических характеристик в зависимости от структуры, относительная синтетическая легкость структурной модификации [5–8]. При этом спирооксазины демонстрируют существенно более высокую устойчивость к фотодеградации, что делает их более перспективными для практического использования [9]. Спирооксазины представляют собой два гетероциклических фрагмента, связанных  $sp^3$ -атомом углерода. Один из фрагментов включает оксазиновое ядро, ответственное за фотохромные свойства.

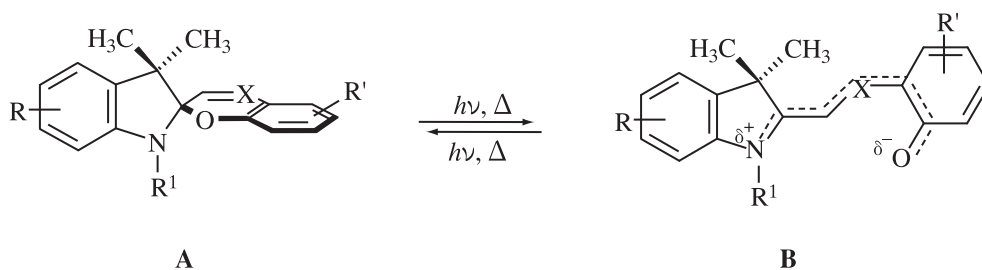
В спирооксазинах вследствие ортогональности обоих фрагментов и отсутствия сопряжения между ними спироциклическая форма **A** поглощает в ультрафиолетовой области спектра. При ее возбуждении светом соответствующей длины волны происходит разрыв связи  $C_{\text{спиро}}-O$  с последующей изомеризацией, приводящей к уплощенной сопря-

<sup>1</sup> НИИ физической и органической химии Южного федерального университета (Research Institute of Physical and Organic Chemistry, Southern Federal University), 344090, г. Ростов-на-Дону, пр. Стачки, 194/2; тел. 8 (863) 243-34-00, e-mail: met@ipoc.sfedu.ru

<sup>2</sup> Южный научный центр Российской академии наук (Southern Scientific Center of the Russian Academy of Sciences), 344006, г. Ростов-на-Дону, пр. Чехова, 41; тел. 8 (863) 297-52-05, e-mail: voloshin@ipoc.sfedu.ru

<sup>3</sup> Южный федеральный университет (Southern Federal University), 344090, г. Ростов-на-Дону, ул. Зорге, 7; тел. 8 (863) 243-46-67, e-mail: photo@ipoc.sfedu.ru

Схема 1

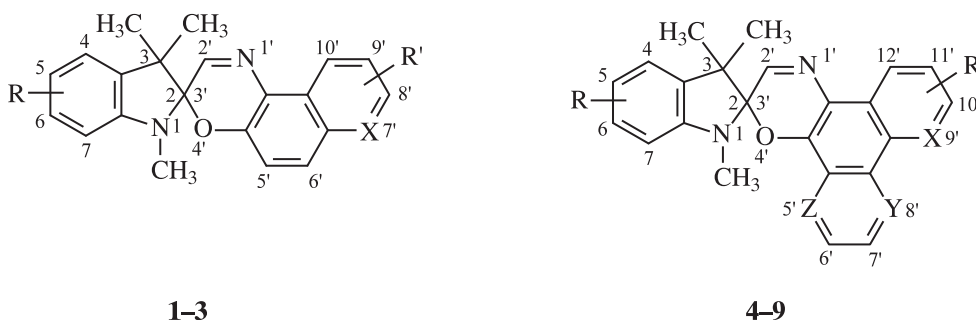


женной форме **B**, поглощающей в видимой области спектра [10].

Для целенаправленного синтеза соединений, обладающих оптимальными свойствами, определяющими конкретное приложение, необходима

детальная информация о зависимости их свойств от структуры. В связи с этим было изучено влияние аннелирования в ряду спирооксазинов (СПО) **1–9** на их спектрально-кинетиические свойства (схема 2).

Схема 2



- 1:** R=R'=H, X=CH; **2:** R=H, R'=8-NO<sub>2</sub>, X=CH; **3:** R=R'=H, X=N;  
**4:** R=R'=H, X=Y=Z=CH; **5:** R=H, R'=11'-NO<sub>2</sub>, X=Y=Z=CH;  
**6:** R=H, R'=10'-NO<sub>2</sub>, X=Y=Z=CH; **7:** R=H, R'=9'-NO<sub>2</sub>, X=Y=Z=CH;  
**8:** R=R'=H, X=Y=N, Z=CH; **9:** R=R'=H, X=Z=N, Y=CH

Электронные спектры поглощения растворов спирооксазинов **1–9** в толуоле характеризуются положением максимумов длинноволновых полос ( $\lambda_{\text{max}}^{\text{abs}}$ ) циклических изомеров **A** в области 348–425 нм с молярными коэффициентами экстинкции ( $\epsilon$ ) 3590–9920 л·моль<sup>-1</sup>·см<sup>-1</sup> (табл. 1). Расширение  $\pi$ -системы оксазиновой части при бензаннелировании приводит к смещению границы поглощения циклических изомеров в длинноволновую область. В электронном спектре поглощения СПО **4** фенантренового ряда дополнительный максимум при 375 нм (толуол) по сравнению со спектром поглощения нафтопроизводного **1** является проявлением колебательной природы длинноволновой полосы, модифицированной фенантреновой системой. Аналогичный эффект наблюдается в случае фенантролиновых производных **8, 9** по сравнению с СПО хинолинового ряда **3** (табл. 1). Введение нитрогруппы в соединениях **2, 5–7** приводит к появлению допол-

нительных полос, проявляющихся в виде плеч, при 389, 407–425 нм соответственно.

Окрашенные формы СПО поглощают в существенно более длинноволновой части спектра, чем их циклические изомеры, с максимумами полос в области 583–617 нм и со значительно большей интенсивностью – 51610–59950 л·моль<sup>-1</sup>·см<sup>-1</sup> (табл. 1). Переход от нафталинового СПО **1** и фенантренового СПО **3** к хинолиновому СПО **2** и фенантролиновому СПО **8** не сопровождается заметными спектральными изменениями поглощения мероцианиновых форм. Бензаннелирование нафтоксазинового фрагмента сдвигает положение максимума полосы поглощения окрашенной формы на меньшую величину в коротковолновую область, так же как и переход от хинолинового производного **2** к фенантролиновому **8**.

Спирооксазины **1–9** при облучении актиничным светом демонстрируют окрашивание, обус-

Таблица 1. Спектрально-кинетические свойства СПО 1–9 в толуоле при 295 К

Соединение	Форма А		Форма В			
	$\lambda_{\max}^{abc}$ , нм	$\epsilon$ , л·моль <sup>-1</sup> ·см <sup>-1</sup>	$\lambda_{\max}^{abc}$ , нм	$\epsilon$ , л·моль <sup>-1</sup> ·см <sup>-1</sup>	$\tau_{\text{В}}$ , с	$E_{\text{ВА}}^a$ , кДж·моль <sup>-1</sup>
1	319	7640	596	–	2,8	62,8
	348	5410				
2	352	9920	617	59950	22,6	93,5
	389пл	4270				
3	347	4890	594	52680	4,8	79,0
	364пл	3590				
4	299	13276	583	–	6	73,3
	344	7118				
	375	5090				
5	375пл	–	585	–	3,5	–
	412пл					
6	378	–	604	–	2,8	–
	407пл					
7	405пл	–	592	–	5,0	–
	425пл					
8	347	5980	584	51610	5,8	68,8
	373пл	4080				
9	347	–	578	–	3,2	–
	375пл					

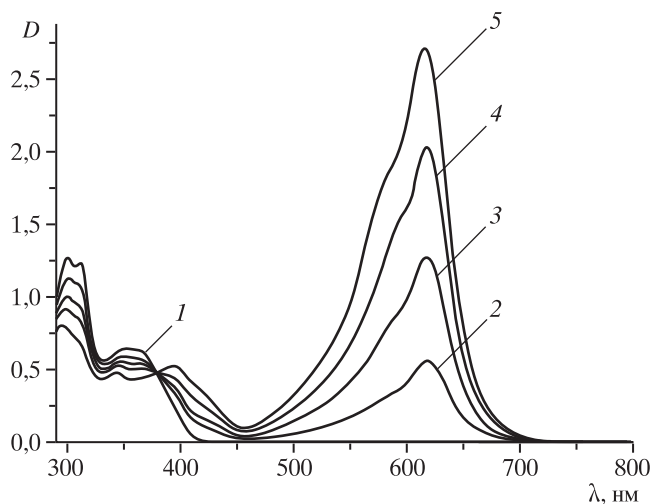


Рис. 1. Фотоиндуцированные изменения электронных спектров поглощения раствора СПО 2 в толуоле ( $[C] = 6,4 \cdot 10^{-5}$  моль · л<sup>-1</sup>): до (1) и при облучении светом 365 нм в течение: 5 (2), 15 (3), 30 (4), 60 с (5)

ловленное появлением мероцианиновых изомеров В вследствие фотоиндуцированного разрыва С–О связи оксазинового цикла и последующих *цис-транс* изомеризаций (схема 1, рис. 1) [9; 10].

Наряду с фотоокрашиванием для соединений 1–9 наблюдается фотоиницируемая реакция рециклизации В→А. Эффективность фотоокрашивания при аннелировании возрастает, а фотообесцвечивания – уменьшается (табл. 2). Так, в случае хинолинового

СПО квантовый выход прямой фотореакции ( $\Phi_{\text{AB}}$ ) в толуоле составляет 0,19, а обратной ( $\Phi_{\text{BA}}$ ) – 0,011. В то же время для фенантролинового производного квантовый выход фотоокрашивания достигает 0,26, а квантовый выход фотообесцвечивания снижается до 0,005. Данные, полученные другими исследователями, подтверждают сделанный вывод. Так, квантовый выход фотоокрашивания спирооксазина нафталинового ряда равняется 0,23, а в случае спирооксазина фенантронового ряда составляет 0,49 [11; 12]. Введение нитро-группы в нафтоксазиновую часть молекулы СПО 2 существенно повышает эффективность фотоокрашивания, что, вероятно, связано с подключением триплетного канала в процесс дезактивации энергии электронного возбуждения (табл. 2).

После прекращения облучения происходит обесцвечивание растворов СПО, связанное с протеканием термических реакций рециклизации. Кинетика темновых релаксационных процессов В→А

Таблица 2. Квантовые выходы фотоокрашивания и фотообесцвечивания спирооксазинов в толуоле при 295 К

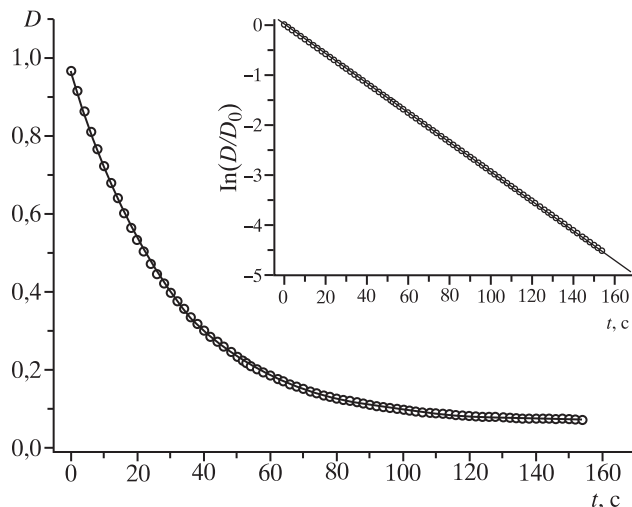
Соед.	$\Phi_{\text{AB}}$	$\Phi_{\text{BA}}$
1	0,23	–
2	0,58	0,014
3	0,19	0,011
4	0,49	–
8	0,26	0,005

в растворах спирооксазинов **1–9** хорошо описывается моноэкспоненциальной функцией, что позволяет определить время жизни ( $\tau_B$ ) их нециклических форм **B** (рис. 2, табл. 1).

Влияние аннелирования на темновые процессы рециклизации проявляется в увеличении времени жизни мероцианиновых изомеров СПО фенантренового и фенантролинового рядов по сравнению с нафталиновыми и хинолиновыми производными соответственно. Интересный эффект обнаруживается при сравнении кинетических характеристик обратных темновых процессов спиронафтоксазинов и фенантреновых производных СПО. В случае нафтоксазинов  $8\text{-NO}_2$  замещение в СПО **2** приводит к более чем 5-кратному увеличению времени жизни окрашенной формы. В то же время для СПО фенантренового ряда **6** аналогичное  $10\text{-NO}_2$  замещение практически не оказывает влияния на время жизни мероцианиновых изомеров. По-видимому, у фенантреновых СПО эффект электроноакцепторного замещения в оксазиновом фрагменте по влиянию на устойчивость нециклических форм имеет 2-й порядок значения в сравнении с потерей энергии стабилизации при разароматизации фенантренового фрагмента, сопровождающей фотоиндуцированное раскрытие оксазинового цикла.

С ростом температуры константы скорости обратных темновых реакций СПО увеличиваются. По аррениусовской зависимости констант скоростей термических реакций рециклизации **B**→**A** спирооксазинов от температуры были определены значения энергий активации ( $E_{BA}^a$ ), которые составили 62–93 кДж/моль (табл. 1). Наибольшее значение энергии активации – 93,5 кДж·моль<sup>-1</sup> обнаружено для соединения **2**, имеющего самое большое в рассматриваемом ряду соединений время жизни мероцианиновой формы **B**.

Таким образом, можно заключить, что аннелирование в оксазиновом фрагменте спирооксазинов приводит к изменению как спектральных, так и кинетических параметров фотохромной системы. Спектральные изменения при аннелировании в случае циклических изомерных форм **A** связаны с уширением характеристичных полос поглощения, имеющих колебательную природу, в результате появления дополнительных максимумов или плеч в их длинноволновой части. В то же время максимумы полос длинноволнового поглощения мероцианиновых изомеров **B** СПО при аннелировании испытывают гипсохромный сдвиг. Влияние аннелирования на кинетику фото-, термоиндуцированных процессов в СПО проявляется в том, что квантовые выходы фотоокрашивания возрастают, эффективность фотообесцвечивания уменьшается, а термические реакции рециклизации замедляются.



**Рис. 2.** Изменение оптической плотности ( $D$ ) во время термического обесцвечивания раствора СПО **2** в толуоле при 293 К. На вставке – линейная зависимость логарифма относительного изменения  $D$  демонстрирует моноэкспоненциальный характер кинетики процесса

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Электронные спектры поглощения и кинетические кривые термических реакций рециклизации исследуемых соединений регистрировали на спектрофотометре “Agilent 8453” с приставкой для термостатирования образцов. Фотолиз растворов (концентрация  $2 \cdot 10^{-4}$  М) осуществлялся системой “Newport” на основе ртутной лампы мощностью 200 Вт с набором интерференционных светофильтров. Квантовые выходы фотореакций были получены по методике, изложенной в [13]. Для приготовления растворов использовали толуол (“Aldrich”) спектральной степени чистоты.

Соединения **1, 4** коммерчески доступны (Alfa Aesar) и были использованы без дополнительной очистки. Соединения **2, 3, 5–9** получены по описанным ранее методам [14–16].

Работа подготовлена при финансовой поддержке Федеральной целевой программы “Научные и научно-педагогические кадры инновационной России” на 2009–2013 годы (соглашение № 14.А18.21.0796) и Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 13-03-00901).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Минкин В.И. 2008. Бистабильные органические, металлоорганические и координационные соединения для молекулярной электроники и спинтроники. *Изв. АН. Сер. хим.* (4): 673–703.

2. Minkin V.I. 2011. Photoswitchable Molecular Systems Based on Spiroprans and Spirooxazines. In: *Molecular Switches*. Eds. B.L. Feringa, W.R. Browne. Wiley, Weinheim, Germany, 1(2): 37–80.
3. Bercovic G., Krongauz V., Weiss V. 2000. Spiroprans and Spirooxazines for Memories and Switches. *Chem. Rev.* 100: 1741–1753.
4. Minkin V.I. 2004. Photo-, Thermo-, Solvato-, and Electrochromic Spiroheterocyclic Compounds. *Chem. Rev.* 104: 2751–2776.
5. Bertelson R.C. 1971. Spiroprans and Related Compounds. In: *Techniques of Chemistry, Vol. III: Photochromism*. Eds. G.H. Brown. N.Y., J. Wiley & Sons: 45–413.
6. Guglielmetti R. 1990. 4n+2 Systems: Spiroprans. In: *Photochromism. Molecules and Systems*. Eds. H. Dürr, H. Bouas-Laurent. Amsterdam, Elsevier: 314–366.
7. Bertelson R.C. 2002. Spiroprans. In: *Organic Photochromic and Thermochromic Compounds*. Eds. J.C. Crano, R. Guglielmetti. N.-Y., Kluwer Academic Publishers. 1: 11–83.
8. Соловьева Е.В., Чернышев А.В., Волошин Н.А., Метелица А.В. 2011. Синтез и фотохромные свойства 8-триарилимидазол-замещенных спиробензопиран-индолинов. *Вестник Южного научного центра*. 7 (3): 29–34.
9. Chu N.Y.C. 1983. Photochromism of spiroindolino-naphthoxazine. I. Photophysical properties. *Can. J. Chem.* 61: 300–305.
10. Локшин В., Сама А., Метелица А.В. 2002. Spiroоксазины: синтез, строение, спектральные и фотохромные свойства. *Ученые химии*. 71 (11): 1015–1039.
11. Wilkinson F., Hobley J., Naftaly M. 1992. Photochromism of spiro-naphthoxazines: Molar absorption coefficients and quantum efficiencies. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 88: 1511–1517.
12. Favaro G., Ortica F., Malatesta V. 1995. Photochromism and thermochromism of spiro[indolinoloxazines] in normal and reversed and reversed micelles. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 91: 4099–4103.
13. Metelitsa A.V., Micheau J.C., Besugliy S.O., Gaeva E.B., Voloshin N.A., Voloshina E.N., Samat A., Minkin V.I. 2004. Photochromic properties of six 5-O-n-alkyl, 6'-CN substituted spironaphthoxazines. *International Journal of Photoenergy*. 6 (4): 199–204.
14. Metelitsa A.V., Lokshin V., Micheau J.C., Samat A., Guglielmetti R., Minkin V. Photochromism and Solvatochromism of push-pull or pull-push spiroindolinonaphthoxazines. 2002. *Phys. Chem. Chem. Physics*. 4: 4340–4345.
15. Метелица А.В., Волошин Н.А., Безуглый С.О., Соловьева Е.В., Шепеленко К.Е., Абубикерова Ю.Р., Минкина В.И. 2013. Spiропираны и спирооксазины. Сообщение 9. Фотохромизм новых катионных спирооксазинов. *Известия Академии наук. Серия химическая*. (2): 527–533.
16. Metelitsa A.V., Knjazhansky M.I., Palchkov V.A., Zubkov O.A., Vdovenko A.V., Shelepin N.E., Minkin V.I. 1994. Novel Fatigue-Resistant Spirooxazines. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 246: 33–36.

## EFFECT OF ANNULATION ON THE SPECTRAL AND KINETIC PROPERTIES OF SPIROOXANES SERIES

**Yu.R. Abubikerova, N.A. Voloshin, I.A. Metelitsa,  
V.A. Kogan, A.V. Metelitsa**

Among organic photochromic compounds, spirooxazines have undergone considerable development owing to their good photochromic properties associated with high fatigue resistance. In recent years, photochromic organic compounds, and spirooxazines in particular, have been extensively studied because of their application in optical systems for recording and retrieval of information, molecular switches, dynamical chemosensors and biosensors, systems for accumulation of solar energy, transport systems, catalysis, optoelectronics and optobioelectronics. Due to the wide diversity of the technical applications of organic photochromic compounds, requirements with respect to their characteristics are rather wide and the synthesis of compounds with desirable properties must be based on the results of investigations on the general relationships between their molecular structure and spectral-kinetic properties. The present study focuses on the effect of annulation among spirooxazines on their spectral and kinetic properties. Based on experimental data, we may conclude that the annulation in the oxazine part of spirooxazines changed both the spectral and kinetic parameters of the photochromic reactions. For the cyclic isomeric forms, annulation leads to spectral changes associated with the broadening of the absorption bands due to the appearance of additional peaks or shoulders in their long-wave parts having oscillatory nature. At the same time, the maxima of absorption bands of spirooxazines merocyanine forms experience hypsochromic shift. The influence of annulation on the kinetics of photo-, thermally induced processes in spirooxazines may be expressed by the increase of the quantum yields' photocoloration. In contrast, the efficiency of photobleaching decreases and thermal reactions of recyclization slow down.

**Key words:** *photochromism, spirooxazines, annulation, merocyanines, absorption, photocoloration, kinetics.*