

УДК 548.312.5

© 1990 г.

## СПИРОПИРАНЫ. ОСОБЕННОСТИ СТРОЕНИЯ И ФОТОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

*Алдошин С. М.*

Рассмотрено строение фотохромных систем на основе различных классов спиропиранов, перспективных материалов для оптической записи информации и регулирования световых потоков. Установлены структурные факторы, влияющие на фотохимическую активность спиропиранов и устойчивость образующихся из них окрашенных форм. Показано, что фотохимические свойства спиропиранов во многом обусловлены тем, что уже в основном состоянии разрываемая при фотовозбуждении связь Спиро—О ослаблена и удлинена за счет специфических  $n-\sigma^*$ -орбитальных взаимодействий. Анализируется влияние природы, электронного состояния и взаимной ориентации гетероатомов в спиро-узле на эффективность  $n-\sigma^*$ -взаимодействий. В кристаллической структуре окрашенных форм спиропиранов обнаружено образование различных прочных межмолекулярных ассоциатов и сольватов, что в существенной степени определяет стабилизацию сложной резонансной структуры этих соединений.

Библиография — 92 ссылки.

### ОГЛАВЛЕНИЕ

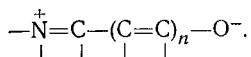
I. Введение . . . . .	1144
II. Строение спиропиранов индолинового ряда . . . . .	1145
III. Строение открытых мероцианиновых форм индолиновых спиропиранов . . . . .	1158
IV. Влияние природы и взаимной ориентации гетероатомов в спиро-узле на строение и фотохимические свойства спиропиранов . . . . .	1166
V. Строение, фото- и термохромные свойства спиропиранов 2-оксаниданового ряда с поликонденсированными хроменовыми фрагментами . . . . .	1171
VII. Заключение . . . . .	1176

### I. ВВЕДЕНИЕ

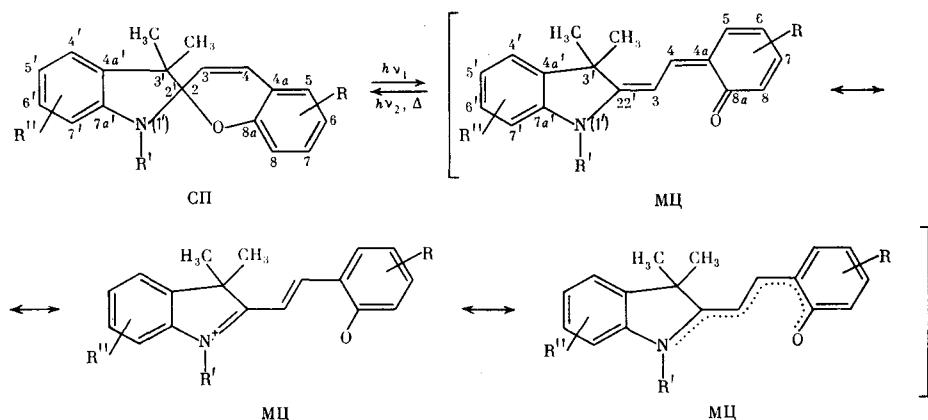
Фотохромные материалы на основе различных классов спиропиранов (СП) в настоящее время широко применяются для создания светофильтров, регулирующих световые потоки, фотохромных органических сред регистрации и обработки оптической информации и в других областях науки и техники [1]. Среди различных классов фотохромных веществ высокой чувствительностью и разрешающей способностью отличаются индолиновые спиропираны, которые проявляют фотохромные свойства в растворах, полимерных матрицах и даже в твердом состоянии, что является чрезвычайно удобным для их практического применения.

При фотолизе практически бесцветных спиропиранов образуются красители, электронные спектры поглощения которых расположены в области от  $\sim 400$  до 700 нм и имеют сложную структуру, которая зависит от строения СП, природы и положения заместителей, растворителей, температуры и других факторов. Многие СП обладают также и термохромными свойствами. Несмотря на интенсивные исследования в этой области, механизм фотохромных превращений СП и связь между их строением и фотохимическими свойствами остаются не вполне выясненными.

На основании спектральных и квантовохимических данных установлено [2, 3], что реакция фото- и термоокрашивания индолиновых СП обусловлена валентной изомеризацией, связанной с разрывом связи Спиро—О и образованием окрашенной структуры мероцианинового типа



Фотохимическая активность СП может существенно зависеть от энергии связи  $C_{\text{спиро}}-\text{O}$  и ее полярности [4], распределения зарядов на атомах пиранового кольца [5], степени электронного взаимодействия между индолиновой и пирановой частями молекулы [6–8]. Устойчивость образующегося МЦ и его спектральные характеристики связаны со степенью планарности хромофорной цепи [9], наличием внутримолекулярных Н-связей, стабилизирующих структуру [10], степенью выровненности порядков π-связей хромофора [11]. Указанные факторы, влияющие на фотохимические свойства СП, в первую очередь, зависят от строения исходных СП и образующихся МП-форм.



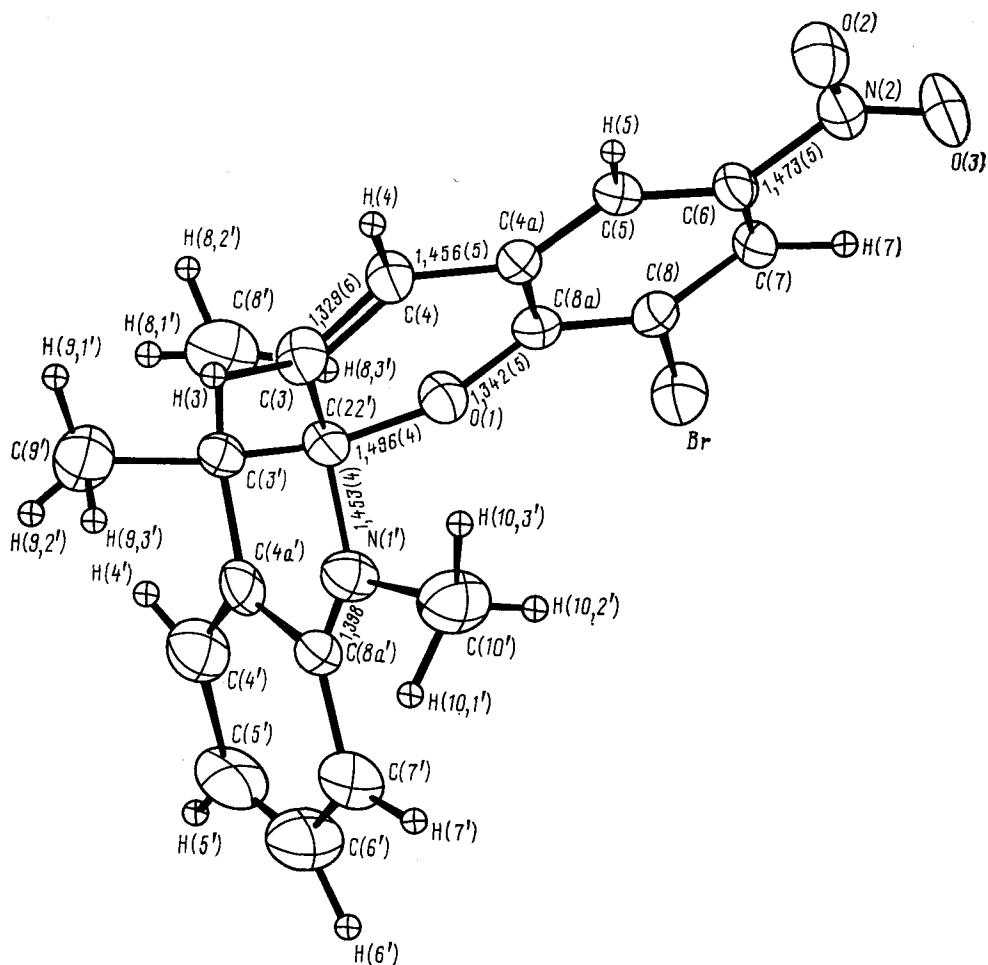


Рис. 1. Общий вид молекулы СП(1)

1,496(4) Å) существенно удлинена по сравнению с обычными связями C—O в шестичленных кислородсодержащих гетероциклах (1,41(1)–1,43(1) Å [15–17]).

Общий вид молекулы МЦ(I) показан на рис. 2. В кристаллах МЦ(I), выделенных из раствора неабсолютного этанола, молекулы МЦ(I) сольватированы молекулами воды. Переход к открытой форме сопровождается полным перераспределением длин связей, характерным для мероцианинового хромофора [11]. При этом длина одинарной связи  $N(1')—C(22')$ , равная 1,453 Å в СП(I), в МЦ(I) сокращается до 1,336(6) Å и по своему значению приближается к длине двойной связи  $C=N$  в пятичленных гетероциклах (1,29—1,33 Å [15]). Электроциклический разрыв связи  $C_{\text{спиро}}—O(1)$  в СП(I) приводит к резкому сокращению длины связи атома O(1) с бензольным фрагментом в МЦ(I): связь  $O(1)—C(8a)$  сокращена до 1,258(7) Å. Длина этой связи совпадает с длиной цвингер-ионной связи, например, в молекуле *DL*-серина (1,26(1) Å [15]). Значение валентного угла  $C(4a)C(8a)C(8)$  (115,4(5)°) в МЦ(I) заметно уменьшено по сравнению с обычным значением 120°, что свидетельствует об увеличении σ-электронного отталкивания от атома O(1) вследствие локализации существенного отрицательного заряда на этом атоме. Такое распределение длин связей свидетельствует о биполярном строении молекулы МЦ(I) (рис. 3, форма (A)). При переходе от закрытой формы к фотопродукту происходит сокращение длины связи  $C(6)—N(2)$  от 1,473(5) (в СП(I)) до 1,443(8) Å (в МЦ(I)), при этом связи  $N(2)—O(2)$  и  $N(2)—O(3)$  удлиняются, а угол  $O(2)N(2)O(3)$

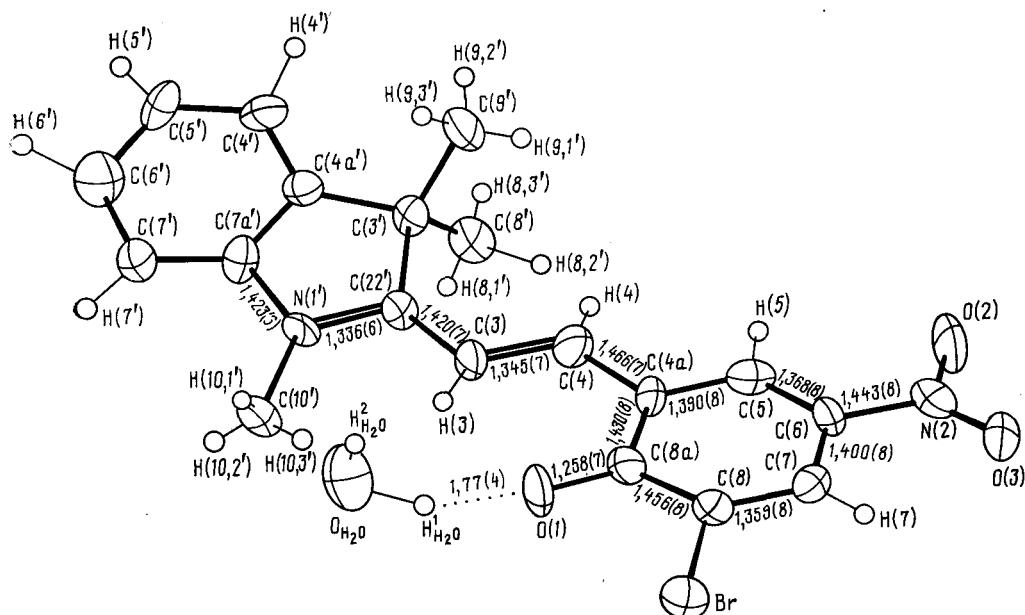


Рис. 2. Общий вид молекулы МЦ (I)

(122,3(6) $^{\circ}$ ) уменьшается по сравнению с «равновесным» значением 126,4 $^{\circ}$  в ароматических нитросоединениях [18] (см. рис. 1 и 2). Это указывает на увеличение *s*-характера атомных орбиталей атома N(2), участвующих в образовании связи C(6)—N(2) [19], и свидетельствует о сильном резонансном взаимодействии  $\text{NO}_2$ -группы с бензольным кольцом. Одновременное удлинение связей C(4a)—C(8a) и C(8a)—C(8) и сокращение связи C(7)—C(8) в бензольном кольце (см. рис. 2) указывают на существенный вклад в структуру *n*-нитрофенолятного фрагмента резонансной хиноидной формы (Б) (рис. 3).

Обращает на себя внимание также сокращение длины связи  $C(5)-C(6)$  до  $1,368(8)$  Å, которое при одновременном укорочении связи  $C(22')-C(3)$  ( $1,420(7)$  Å) по сравнению с длиной этой связи в СП(I) ( $1,483(5)$  Å) и даже с длиной одинарной связи  $C_{sp^2}-C_{sp^2}$  ( $1,46$  Å [20])

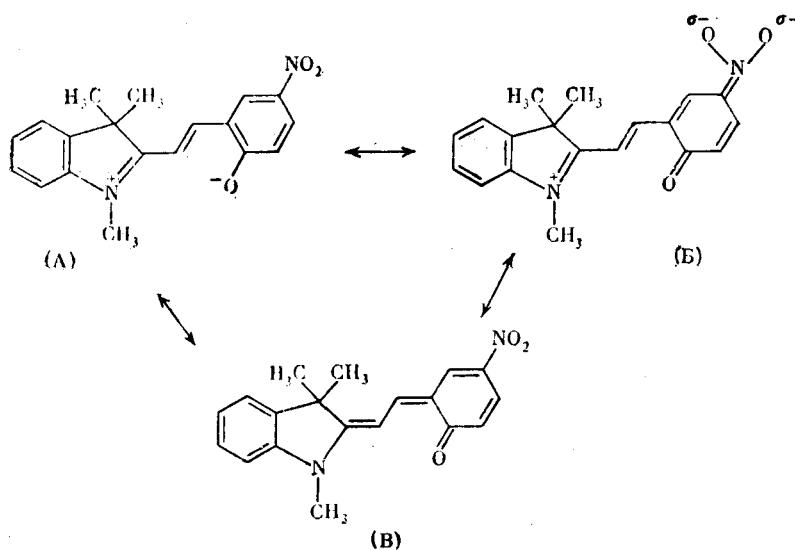


Рис. 3. Резонансные структуры, дающие основной вклад в строение молекул МЦ

и некотором удлинении связи  $C(3)—C(4)$  (1,345(7) Å) по сравнению с длиной этой связи в СП(I) (1,329(6) Å), свидетельствует о заметном вкладе в структуру МЦ(I) резонансной хиноидной формы (В) (рис. 3). Смешение структур (Б) и (В) приводит к делокализации электронной плотности между связями  $C(4a)—C(5)$  и  $C(5)—C(6)$  и одновременному их укорочению, поэтому эти связи сокращены в меньшей степени, чем связь  $C(7)—C(8)$ .

Проблематичным остается вопрос о наличии водородной связи между атомами  $O(1)$  и  $H(3)$ . Несмотря на то, что расстояние  $O(1)…H(3)$  (2,28(5) Å) является коротким и атом водорода  $H(3)$ , как следует из квантовохимических расчетов зарядов на атомах МЦ(I), должен быть достаточно кислым, небольшой поворот вокруг связи  $C(4)—C(4a)$  и увеличение валентных углов  $C(3)C(4)C(4a)$  до 127,4(5)° и  $C(4a)C(8a)O(1)$  до 125,0(6)° может указывать на отталкивание между атомами  $O(1)$  и  $H(3)$ . Аналогичное отталкивание имеет место, видимо, и между атомами  $H(4)$  и  $C(3')$ , что приводит к увеличению валентных углов  $C(3)C(22')C(3')$  до 129,5° и  $C(22')C(3)C(4)$  до 123,9(5)° и повороту вокруг связи  $C(22')—C(3)$  на 11,7°.

Таким образом, открытая форма МЦ(I) имеет цвиттер-ионное стерически наиболее выгодное транс-цисоидное строение (А) с некоторым вкладом резонансных форм (Б) и (В) (рис. 3).

Проведенное рентгеноструктурное исследование подтвердило, что при поглощении кванта света молекулой СП в ней происходит разрыв связи  $C_{\text{спиро}}—O$  в пирановой части молекулы. Образующийся при этом стерически наиболее выгодный транс-цисоидный изомер МЦ дополнительно стабилизируется в кристалле за счет образования водородных связей с молекулой кристаллизационной воды. Сольватация атома кислорода  $O(1)$  фенолятного фрагмента в растворе, видимо, также играет существенную роль, что подтверждается, например, увеличением содержания фотоформы при переходе к более полярным растворителям [21]. Поэтому можно предположить, что в растворе, как и в кристалле, наиболее устойчивым среди возможных изомеров является изомер со структурой МЦ(I). Это подтверждается и выводами спектральной работы [22] о наибольшей стабильности в растворе транс-цисоидной формы.

В молекуле СП связь  $C_{\text{спиро}}—O$  удлинена и, видимо, наиболее ослаблена. Поэтому разрыв связи  $C_{\text{спиро}}—O$  в молекуле СП может во многом определяться этим структурным фактором. В дальнейшем большое внимание будет уделено следующим вопросам: 1) структурным факторам, вызывающим удлинение связи  $C_{\text{спиро}}—O$ ; 2) корреляции между длиной этой связи, ее прочностью и фотохимической активностью СП; 3) детальному исследованию структурных факторов, стабилизирующих фотоформу.

## 2. Специфические орбитальные $n—\sigma^*$ -взаимодействия в молекулах индолиновых спиропиранов

В данном разделе подробно обсуждаются особенности строения индолиновых СП. С учетом орбитальной природы возбужденных фотохимически активных состояний (ФХАС) анализируется возможный характер структурных изменений в строении СП при фотовозбуждении и влияние строения на квантовый выход фотоокрашивания этих СП.

### а) Особенности строения молекул СП в основном электронном состоянии

Основные структурные параметры исследованных СП приведены в табл. 1. В спиропиранах (I)–(IV) [12–14, 23–30] индолиновый и бензопирановый фрагменты молекул приблизительно ортогональны друг к другу, но не планарны (рис. 4). Индолиновый фрагмент имеет конформацию уплощенного конверта с перегибом (угол  $\alpha$ ) по линии  $N(1')…C(3')$  (угол  $\alpha$  лежит в интервале 23–30°, табл. 1). Такое строение индолинового гетероцикла обусловлено существенно пирамидальной

Таблица 1

## Основные структурные параметры индолиновых спиропиранов (I)–(XI)

Спиропиран	Заместители			Длины связей *, Å				Углы, град					Выход атома N(1') из плоскости C(22')—C(7a')— —C(R')	Ссылки
	R'	R''	R	C(22')—O	C(22')— N(1')	O—C(8a)	N(1')—C(7a')	α	β **	γ **	τ	Δ		
(I)	CH <sub>3</sub>	—	6-NO <sub>2</sub> , 8-Br	1,496	1,453	1,342	1,398	27,0	16,1	6,6	169,5	160,2	0,26	[14]
(II)	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	—	8-NO <sub>2</sub>	1,492	1,432	1,356	1,413	30,7	—11,7	—3,3	169,6	126,4	0,13	[12]
(III)	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	—	6-Cl, 8-NO <sub>2</sub>	1,497	1,445	1,356	1,393	28,7	—17,1	—10,2	171,2	116,8	0,21	[13]
(IVa)* <sup>3</sup>	CH <sub>3</sub>	—	6-NO <sub>2</sub>	1,485	1,451	1,359	1,407	25,2	3,8	0	166,1	141,7	0,27	[23]
(IVb)* <sup>3</sup>	CH <sub>3</sub>	—	6-NO <sub>2</sub>	1,487	1,437	1,354	1,407	23,8	—15,5	—5,3	164,6	123,1	0,24	
(V)	CH <sub>3</sub>	5'-NO <sub>2</sub>	—	1,452	1,453	1,361	1,380	27,2	1,4	1,9	168,8	145,2	0,26	[24]
(VI)	CH <sub>3</sub>	—	7-OCH <sub>3</sub>	1,471	1,442	1,370	1,394	33,2	—14,6	—4,4	174,2	125,4	0,28	[29]
(VII)	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	—	5,6-C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> NO <sub>2</sub>	1,460	1,450	1,372	1,416	28,5	—14,1	—0,8	168,2	129,7	0,12	
(VIII)	CH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	—	6-NO <sub>2</sub>	1,478	1,445	1,351	1,412						0,34	[25]
(IX)* <sup>3</sup>	CH <sub>3</sub>	—	6-NO <sub>2</sub> , 8-Br	1,486	1,434	1,333	1,386	29,9	—3,1	—1,6	169,5	139,6	0,29	[27]
(X)	CH <sub>3</sub>	4',5'-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	6-NO <sub>2</sub>	1,478	1,438	1,336	1,383	33,1	—3,2	0	171,5	141,8	0,30	[26]
(XI)	CH <sub>3</sub>	—	4-Cl, 6-NO <sub>2</sub>	1,479	1,438	1,343	1,402	29,7	0	1,5	170,0	141,3	0,30	[30]

Причесание. Нумерацию атомов см. на рис. 4, обозначения углов — в тексте.

\*<sup>1</sup> Погрешности в определении длин связей составляют 0,003–0,006 Å.

\*<sup>2</sup> Положительные значения угла соответствуют отгибу в сторону заместителя R' при атоме N(1'), отрицательные — в сторону гем-метильных групп при атоме C(3').

\*<sup>3</sup> В ячейке две независимые молекулы с различным строением.

конфигурацией атома азота  $N(1')$ , которая уменьшает сопряжение неподеленной электронной пары (НЭП) атома  $N(1')$  с  $\pi$ -системой бензольного кольца. Действительно, длина связи  $N(1')-C(7a')$  в спиропиранах (I)–(XI), составляющая 1,380(5)–1,416(5) Å, больше, чем в аналогичных системах с плоско-тригональным строением атома  $N$  (1,36–1,37 Å), но совпадает с длиной связи  $N-Ph$  (1,39–1,42 Å) в молекулах с пирамидальным строением атома  $N$  [31–36]. Выход атома  $N(1')$  из плоскости, проведенной через атомы  $C(7a')$ ,  $C(22')$  и атом углерода заместителя  $R'$ , связанный с атомом  $N(1')$ , составляет 0,12–0,34 Å. Это свидетельствует о заметном  $sp^3$ -характере НЭП атома  $N$ , ориентированной приблизительно перпендикулярно плоскости трех указанных атомов. Неподеленные электронные пары атома  $O$  не эквивалентны [37]; они

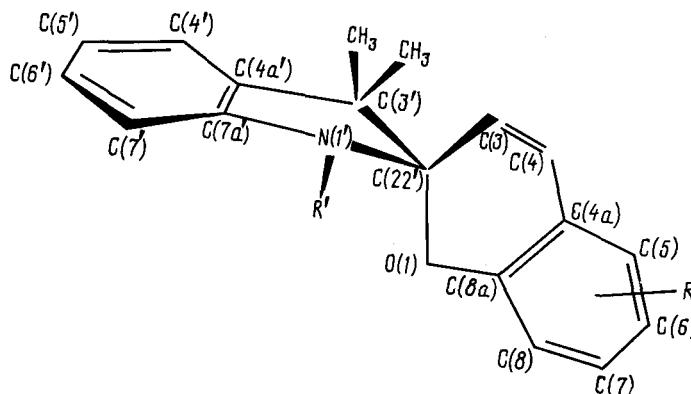
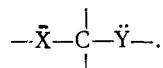


Рис. 4. Схематическое строение молекул СП и нумерация их атомов

имеют  $\pi$ - и  $\sigma$ -характер и по-разному расположены: так  $\sigma$ -электронная плотность НЭП расположена в плоскости атомов  $C(22')OC(8a)$ , а  $\pi$ -электронная плотность НЭП — перпендикулярно этой плоскости. При таком строении СП связь  $C_{\text{спиро}}-O$  пиранового гетероцикла занимает *транс*-позицию к НЭП атома  $N(1')$ , а связь  $C_{\text{спиро}}-N(1')$  индолинового гетероцикла — *транс*-позицию к  $\pi$ -НЭП атома  $O$ . Такое строение может приводить к специфическим орбитальным взаимодействиям между электроотрицательными гетероатомами с НЭП атомов  $N$  и  $O$ , связанными с тетраэдрическим атомом углерода (аномерный эффект) [38, 39]. Это взаимодействие можно описать в терминах  $n-\sigma^*$ -взаимодействия НЭП ( $n$ ) гетероатома с  $\sigma^*$ -разрыхляющей орбиталью смежной полярной связи, локализованной, в основном, на положительном атоме углерода спироузла [40] (рис. 5). Так как электроотрицательность атома кислорода больше электроотрицательности атома азота, а энергия НЭП атома  $O$  ниже энергии НЭП атома  $N$ , то разрыхляющая  $\sigma^*$ -орбиталь связи  $C_{\text{спиро}}-O$  будет лежать ниже по энергии разрыхляющей орбитали связи  $C_{\text{спиро}}-N(1')$ , а несвязывающая орбиталь атома  $N(1')$  по энергии будет лежать выше несвязывающей орбитали атома  $O$ . Поэтому определяющими взаимодействиями в спиро-узле должны быть взаимодействия  $n$ -электронов атома  $N(1')$  с  $\sigma^*$ -орбиталью связи  $C_{\text{спиро}}-O$  [30].

Представления о сверхсопряжении в последнее время широко используются [41] для объяснения структурных последствий аномерного эффекта в различных фрагментах типа



Вследствие заселения разрыхляющей орбитали связи  $C_{\text{спиро}}-O$  такое взаимодействие должно приводить к упрочнению связи  $C_{\text{спиро}}-N(1')$  и ослаблению связи  $C_{\text{спиро}}-O$ , что проявляется соответственно в укороче-

ния и удлинении этих связей. Действительно, длины связей  $C_{\text{спиро}}-\text{N}(1')$  в исследованных СП находятся в интервале 1,432(4)–1,453(4) Å и оказываются существенно короче нормальных длин связей  $C(sp^3)-\text{N}(sp^3)$  (1,47–1,48 Å) в пятичленных гетероциклах [15], а длины связей  $C_{\text{спиро}}-\text{O}$  находятся в интервале 1,452(4)–1,497(5) Å и оказываются существенно длиннее обычных длин связей  $C-\text{O}$  (1,41–1,43 Å [15–17]) в шестичленных гетероциклах.

Эффективность указанного сверхсопряжения в существенной степени должна зависеть от геометрического расположения НЭП атомов  $\text{N}(1')$  и  $\text{O}$  и связей  $C_{\text{спиро}}-\text{O}$  и  $C_{\text{спиро}}-\text{N}(1')$ , с одной стороны, и электронного состояния атомов  $\text{N}$  и  $\text{O}$ , с другой. Во всех исследованных СП

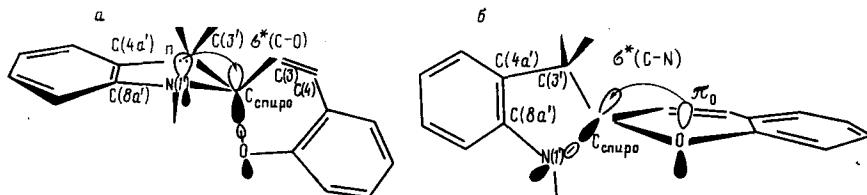


Рис. 5. Орбитальные  $n(\text{N}(1'))-\sigma^*(\text{C}_{\text{спиро}}-\text{O})$  (а) и  $n(\text{O})-\sigma^*(\text{C}_{\text{спиро}}-\text{N}(1'))$  (б) взаимодействия в молекулах СП

спиро-узел имеет стерически напряженное строение. В силу жесткости тетраэдрического строения спиро-узла и одинаковой конформации индолинового цикла, связь  $\text{C}_{\text{спиро}}-\text{O}$  составляет с НЭП атома  $\text{N}(1')$  угол ( $\tau$ ) 165–171° (см. табл. 1).

Конформация бензопиранового фрагмента в этих молекулах более подвижная. Пирановый цикл в СП неплоский и имеет заметные перегибы по линии  $\text{O} \dots \text{C}(3)$  (угол  $\beta$ ) от 0 до 17° и менее значительные — по линии  $\text{O} \dots \text{C}(4)$  (угол  $\gamma$ ) от 0 до 10°. Конформация шестичленного гетероцикла в СП определяется, видимо, стерическими факторами в молекуле и эффектами упаковки молекул в кристалле, а не электронным влиянием заместителей. Подтверждением этому является строение СП(IV), в котором в одной из двух независимых молекул (IVa) бензопирановый цикл практически плоский, а в другой (IVb) имеет перегибы по линиям  $\text{O} \dots \text{C}(3)$  и  $\text{O} \dots \text{C}(4)$  на 15,5 и 5,3° соответственно. В спиропиранах (I), (IVa) и (V) бензопирановый фрагмент отгибается в сторону заместителя  $\text{R}'$ , а в спиропиранах (II), (III), (IVb), (VI)–(X) — в сторону геминальных метильных групп при атоме  $\text{C}(3')$ .

Описанные особенности строения приводят к различной ориентации  $\pi$ -электронной плотности НЭП атома  $\text{O}$  и связи  $\text{C}_{\text{спиро}}-\text{N}(1')$  (угол  $\Delta$ , см. табл. 1). Так, в СП(II), (III), (IVb), (VI) и (VII) угол между ними составляет лишь 116–130°, в СП(IVa), (IX)–(XI) ~ 140°, а в СП(V) и (I) — 145,2 и 160,2°. Таким образом,  $\pi(\text{O})-\sigma^*(\text{C}_{\text{спиро}}-\text{N}(1'))$ -взаимодействие, имеющие противоположный эффект по сравнению с  $n(\text{N}(1'))-\sigma^*(\text{C}_{\text{спиро}}-\text{O})$ -взаимодействием, будет усиливаться с увеличением значения угла  $\Delta$ .

Электронное состояние атомов  $\text{N}$  и  $\text{O}$  зависит от природы и положения заместителей в индолиновом и бензопирановом фрагментах. Введение в бензопирановый фрагмент молекулы электроноакцепторных (ЭА) заместителей в пара- и орто-положения к атому  $\text{O}$  должно приводить к увеличению сопряжения  $\pi$ -электронной плотности НЭП атома  $\text{O}$  с фенильным кольцом за счет дополнительного переноса электронной плотности с атома  $\text{O}$  в  $\pi$ -систему фенила и к ЭА-заместителю. Действительно, в исследованных спиропиранах (I)–(IV), (VIII)–(XI) с ЭА-заместителями в указанных положениях длины связей  $\text{O}-\text{C}(\text{Ph})$  1,333(5)–1,357(5) и  $\text{C}(\text{Ph})-\text{N}(\text{NO}_2)$  1,459(5)–1,473(5) Å сокращены и близки к длинам аналогичных связей в нитрофенолах [42, 43]. Уменьшение электронной плотности на атоме  $\text{O}$  вызывает дальнейшую поляризацию связи  $\text{C}_{\text{спиро}}-\text{O}$ , что приводит к понижению энергии  $\sigma^*$ -орбитали связи

$C_{\text{спиро}}$ —O и еще большей ее локализации на спироатоме C [40]. Это способствует усилению  $n(N(1'))-\sigma^*(C_{\text{спиро}}-\text{O})$ -взаимодействия и дальнейшему ослаблению и удлинению связи  $C_{\text{спиро}}-\text{O}$  по сравнению с таковой в незамещенном СП, в котором эта связь должна быть прочнее и короче. Таким образом, в результате специфических орбитальных взаимодействий в фотохромных индолиновых СП связь  $C_{\text{спиро}}-\text{O}$ , которая разрывается при фотовозбуждении, уже в основном состоянии наиболее ослаблена и удлинена.

### б) Характер структурных изменений в молекулах СП при фотовозбуждении

Обнаруженные особенности в строении СП должны оказывать существенное влияние и на фотохромные свойства этих соединений. Поскольку фотофизические и фотохимические свойства органических молекул во многом зависят от их строения в возбужденном состоянии, рассмотрим характер структурных изменений в этих молекулах, происходящих при фотовозбуждении. Характер таких изменений, в свою очередь, зависит от природы электронного перехода молекулы в фотохимически активное состояние (ФХАС). Переход молекул СП(I)–(IV) в ФХАС под действием УФ-света с  $\lambda > 300$  нм обусловлено электронными переходами в бензопирановой части СП типа  $\pi l-\pi^*$  в молекулах без ЭА-заместителя и  $\pi l-\pi^*\pi n^*$  с ЭА-заместителем в бензопирановом фрагменте (см. работу [44] и ссылки в ней). Как надежно установлено, эти переходы являются переходами с внутримолекулярным переносом заряда (ВПЗ), в основном с  $l$ -орбитали атома кислорода и  $\pi$ -орбитали связи  $C(3)=C(4)$  на фенильный фрагмент и ЭА-заместитель<sup>1</sup>.

Такой ВПЗ должен приводить к уменьшению электронной плотности на атоме O(1). Так, для 2Н-хроменов найдено (метод CND(O(S)) [45], что перенос заряда с атома O при  $S_0 \rightarrow S_1$ -переходе составляет 0,060 е. Уменьшение заряда на атоме O будет компенсироваться за счет  $\sigma$ -электронов связи  $C_{\text{спиро}}-\text{O}$ , что должно вызывать ее дальнейшую поляризацию. Как было показано выше, такое перераспределение электронной плотности должно приводить к усилению  $n(N(1'))-\sigma^*(C_{\text{спиро}}-\text{O})$ -взаимодействия в молекулах СП, дальнейшему сокращению связи  $C_{\text{спиро}}-\text{N}(1')$  и ослаблению и удлинению связи  $C_{\text{спиро}}-\text{O}$  в возбужденном состоянии. Эти выводы находятся в соответствии с результатами расчетов (метод MINDO-3) разрыва C—O-связи хроменов в невозбужденном состоянии [46]. Из расчетов следует, что длина связи  $C_{\text{спиро}}-\text{O}$  в переходном состоянии, когда происходит разрыв этой связи, одинакова во всех рассчитанных молекулах и составляет  $\sim 1,95$  Å. По мнению авторов [46], наибольшая часть энергии активации раскрытия циклов хроменов расходуется на растяжение связи  $C_{\text{спиро}}-\text{O}$ , длина которой в начальной стадии превращения весьма точно описывает координату реакции.

В спиропиране (V) низшим электронно-возбужденным ФХАС является  ${}^{1,3}(\pi l, \pi^*\pi n^*)$ -состояние с ВПЗ с атома N(1') на фенильный фрагмент и  $\text{NO}_2$ -группу [47]. Поэтому энергия  $n(N(1'))-\sigma^*(C_{\text{спиро}}-\text{O})$ -взаимодействия в возбужденном ФХАС СП(V) должно быть ниже, чем в СП(IV), а удлинение связи  $C_{\text{спиро}}-\text{O}$  в СП(V) меньше, чем в СП(IV) (табл. 1).

Как показано в [48], существенное изменение длины какой-либо связи в молекуле в возбужденном состоянии способствует неравновесному переходу электронной энергии возбуждения молекулы в колебательную энергию этой связи. Поэтому в СП наиболее сильно могут возбуждаться колебания ослабленной и удлиненной связи  $C_{\text{спиро}}-\text{O}$ , способствующие ее окончательному гетеролитическому разрыву.

<sup>1</sup> В работе [44]  $l$ -орбиталью обозначается  $\pi$ -орбиталь атома кислорода.

### в) Влияние строения СП в основном и возбужденном состояниях на их фотохимические свойства

Сравним обнаруженные особенности в строении СП в основном состоянии и характер структурных изменений в возбужденном состоянии с их фотохимической активностью. К сожалению, в литературе отсутствуют данные по квантовым выходам фоторазрыва связи ( $v$ ), а квантовые выходы фотоокрашивания  $\varphi_{\text{ав}}$  [44] характеризуют эффективность фотопревращения без учета обратного образования закрытой формы СП (из цис-цисоидного изомера) сразу же после разрыва связи. Очевидно, что в общем случае всегда  $\varphi_{\text{ав}} \leq v$ .

В литературе подробно описаны фотохимические свойства СП(I)–(IV) [44]. Для них установлено наибольшее удлинение связи  $C_{\text{спиро}}-\text{O}$  в основном состоянии, длина которой в пределах погрешностей в этих СП совпадает. Характер же дальнейшего изменения длины этой связи в возбужденном состоянии СП(I)–(IV) существенно различается. Перенос заряда с атома О на  $\text{NO}_2$ -группу будет зависеть от положения  $\text{NO}_2$ -группы в фенильном кольце по отношению к атому кислорода О(1). Наибольший перенос заряда будет происходить в СП с пара-расположением этих атомов. Поэтому в СП(I) и (IV) связь  $C_{\text{спиро}}-\text{O}$  в возбужденном состоянии будет более ослаблена и удлинена, чем в СП(II) и (III) с орто-расположением  $\text{NO}_2$ -заместителя. В соответствии с этим квантовый выход фотоокрашивания для СП(IV) и (I) (0,60 и 0,45 соответственно) выше, чем для СП(I) и (III) (0,13 и 0,05) [29]. Введение в бензопирановый фрагмент СП атомов Br и Cl за счет мезомерных эффектов приводит к дополнительным ВПЗ с этих атомов на  $\pi$ -систему фенильного кольца и на  $\text{NO}_2$ -группу, что уменьшает ВПЗ с атома О. Кроме того Cl и Br, являясь тяжелыми атомами, увеличивают эффективность интеркомбинационной конверсии и безызлучательной дезактивации триплетных состояний. Поэтому квантовые выходы фотопреакции СП(I) и (III) оказываются ниже, чем СП(IV) и (II) соответственно.

Как уже отмечалось, в СП(V) связь  $C_{\text{спиро}}-\text{O}$  и в основном, и в возбужденном состояниях удлиняется и ослабляется в меньшей степени, чем в СП(IV), и квантовый выход фотоокрашивания для СП(V) [47] ниже, чем для СП(IV). Тем не менее, это значение для СП(V) остается достаточно высоким (0,3). Авторы [47] считают, что высокий квантовый выход фотоокрашивания СП(IV) связан с обменным взаимодействием неспаренного электрона, образующегося в возбужденном состоянии на атоме N(1'), с электронами  $\sigma$ -орбитали связи  $C_{\text{спиро}}-\text{O}$ . Такое взаимодействие может способствовать разрыву связи  $C_{\text{спиро}}-\text{O}$ .

Образующийся сразу после разрыва связи  $C_{\text{спиро}}-\text{O}$  в СП цис-цисоидный изомер неустойчив и легко может возвращаться в исходную форму. В исследованных СП(I)–(V) существенную роль в стабилизации образующегося интермедиата играет, видимо,  $\text{NO}_2$ -группа. Известно [49], что эта группа обладает амфиэлектронными ( $\pi$ -акцепторными и  $\pi$ -донорными) свойствами в зависимости от электронной природы молекулярного фрагмента, в который она включена. В электрононасыщенных системах  $\text{NO}_2$ -группа проявляет  $\pi$ -акцепторные, а в электронодефицитных —  $\pi$ -донорные свойства. Поэтому  $\text{NO}_2$ -группа будет стабилизировать открытую форму СП(I)–(IV) за счет делокализации отрицательного заряда с атома кислорода и образования хиноидной структуры (как это показано в [14]), а открытая форма СП(V) будет стабилизироваться за счет донирования электронной плотности в катионную индолиновую часть молекулы.

К сожалению, отсутствуют данные о структуре незамещенного СП. На основании приведенных выше рассуждений можно предположить, что длина связи  $C_{\text{спиро}}-\text{O}$  в нем должна быть промежуточной между длиной этой связи в СП(IV) и (V), а значит, и квантовый выход разрыва связи должен быть высоким. Однако образующийся при разрыве этой связи цис-цисоидный интермедиат должен быть чрезвычайно неустойчив и должен с большой вероятностью превращаться в исходную

закрытую форму, что существенно снижает квантовый выход фотопрервращения незамещенного СП. Действительно, квантовохимические расчеты незамещенных хроменов [46] показали, что на поверхности потенциальной энергии возбужденного состояния нет минимума энергии, соответствующего цис-цисоидной структуре.

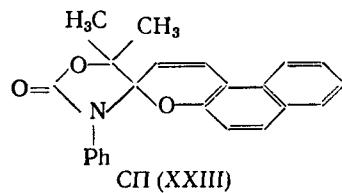
Таким образом, разрыв связи  $C_{\text{спиро}}-\text{O}$  в возбужденном состоянии во многом может быть обусловлен дальнейшим ослаблением и удлинением этой связи при фотовозбуждении в результате влияния тех же структурных факторов, которые вызывали удлинение и ослабление этой связи уже в основном состоянии. Поэтому удлинение связи  $C_{\text{спиро}}-\text{O}$  в основном состоянии СП может служить одним из критериев фотохимической активности этих соединений.

г) Влияние природы и положения заместителей в молекулах СП на длину связи  $C_{\text{спиро}}-\text{O}$

Как показали результаты рентгеноструктурного анализа, перемещение группы  $\text{NO}_2$  из пара- в орто-положение, а также введение в эти положения электроотрицательных атомов галогена, фактически не сказывается на длине связи  $C_{\text{спиро}}-\text{O}$  (см. табл. 1). В то же время введение ЭА-заместителей в индолиновый фрагмент СП должно приводить к увеличению делокализации НЭП атома N(1') по  $\pi$ -системе индолинового фенильного кольца и уменьшению эффективности взаимодействия этой НЭП с  $\sigma^*$ -орбиталью связи  $C_{\text{спиро}}-\text{O}$ .

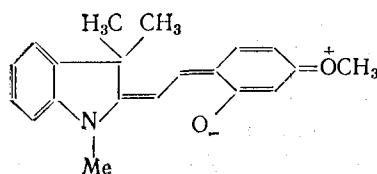
Подтверждением этому являются результаты рентгеноструктурного исследования 1',3',3'-триметил-5'-нитроспиро(индолин-2,2'-[2Н-1]бензопирана) (V) с группой  $\text{NO}_2$  в 5'-положении индолинового фрагмента [24] (табл. 1). В СП(V) индолиновая и бензопирановая части молекулы также ортогональны друг другу. Бензопирановый фрагмент практически плоский, а индолиновый, как и в СП(I)–(IV), имеет конформацию конверта с углом перегиба по линии  $\text{N}(1') \dots \text{C}(3')$ , равным  $27,2^\circ$ . Неподеленная электронная пара атома N(1') и связь  $C_{\text{спиро}}-\text{O}$  расположены под углом  $168,8^\circ$ , а  $\pi$ -НЭП атома O и связь  $C_{\text{спиро}}-\text{N}(1')$  — под углом  $145,2^\circ$ . Введение группы  $\text{NO}_2$  в индолиновый фрагмент в пара-положение к атому N(1') приводит к укорочению связи  $\text{N}(1')-\text{C}(\text{Ph})$  до  $1,380(2)$  Å по сравнению с длиной этой связи ( $1,393(4)$ – $1,413(5)$  Å) в СП(I)–(IV), (VIII) и (XI). Длина связи  $\text{N}(1')-\text{C}(\text{Ph})$  в СП(I)–(IV), (VIII) и (XI) близка к длине аналогичной связи ( $1,413(3)$  Å) с существенным вкладом НЭП атома N в  $\pi$ -систему соседней карбонильной группы [50]. Длины же связей  $\text{N}(1')-\text{C}(\text{Ph})$  и  $(\text{Ph})\text{C}-\text{N}(\text{NO}_2)$  ( $1,380(2)$  и  $1,461(2)$  Å соответственно) в СП(V) близки к аналогичным длинам связей в *n*-нитроанилине ( $1,371(4)$ – $1,380(5)$  Å и  $1,450(5)$ – $1,460(5)$  Å [51, 52]), что свидетельствует об увеличении сопряжения НЭП атома N(1') в СП(V) с  $\pi$ -системой фенильного кольца. В результате этого  $n(\text{N}(1'))-\sigma^*(\text{C}_{\text{спиро}}-\text{O})$ -взаимодействие уменьшается и связь  $\text{C}_{\text{спиро}}-\text{N}(1')$  сокращается лишь до  $1,453(2)$  Å, а связь  $\text{C}_{\text{спиро}}-\text{O}$  удлиняется лишь до  $1,452(2)$  Å.

Подтверждением влияния электронного состояния атома N на длину связи  $\text{C}_{\text{спиро}}-\text{O}$  являются результаты рентгеноструктурных исследований СП(XXIII) [53] (СП этого класса рассмотрены далее, в гл. V). В СП(XXIII) вследствие амидного сопряжения НЭП атома N с  $\pi$ -системой карбонильной группы активность НЭП и эффективность *n*– $\sigma^*$ -взаимодействия должна быть еще ниже, чем в СП(V). Поэтому связь  $\text{C}_{\text{спиро}}-\text{N}$  ( $1,47$  Å) практически не сокращена, а связь  $\text{C}_{\text{спиро}}-\text{O}$  ( $1,44$  Å), удлинена существенно меньше, чем в СП(V).



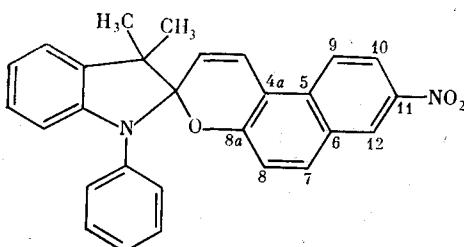
Получить кристаллы незамещенного СП, пригодные для рентгено-структурного анализа не удается. Наиболее близкое к незамещенному СП строение имеет, по-видимому, молекула СП(VI) [29]. Известно, [54], что  $\text{CH}_3\text{O}$ -группа обладает очень слабыми ЭА-свойствами независимо от ее положения в бензольном кольце. Сильные же электронодонорные (ЭД) свойства эта группа проявляет, находясь в орто- и пара- положениях бензольного фрагмента. Таким образом,  $\text{CH}_3\text{O}$ -заместитель в положении 7 бензопиранового фрагмента должен оказывать слабое влияние на электронную структуру этого фрагмента, и строение молекулы такого 1',3',3'- trimетил-7-метоксиспиро(индолин-2,2'-[2H-1]бензопирана) (VI:  $\text{R}'=\text{CH}_3$ ,  $\text{R}^7=\text{OCH}_3$ ) должно быть близко к строению незамещенного СП.

Основные структурные параметры СП(VI) приведены в табл. 1. Строение молекулы СП(VI) аналогично строению СП(II), (III) и (IVб). Метоксигруппа повернута относительно плоскости фенильного фрагмента вокруг связи  $\text{C}(7)-\text{O}(2)$  на  $15,6^\circ$ . Длина связи  $\text{C}_{\text{спиро}}-\text{O}$  (1,471(3) Å) является промежуточной между длинами аналогичных связей в СП(I)–(IV) (1,485(4)–1,496(4) Å) и в СП(V) (1,452(2) Å). Таким образом, даже при условии, что 7- $\text{OCH}_3$ -группа может оказывать слабое ЭД-влияние на бензопирановый фрагмент СП, связь  $\text{C}_{\text{спиро}}-\text{O}$  в незамещенном СП будет ослабленной и удлиненной не менее, чем в СП(VI). Однако в отличие от незамещенного СП в СП(VI) группа 7- $\text{CH}_3\text{O}$  стабилизирует образующуюся МЦ-форму, вступая в сопряжение по схеме



Поэтому СП(VI) в растворах и даже в твердом состоянии при УФ-облучении окрашивается [55].

В [28] проведено рентгеноструктурное исследование 1'-фенил-3',3'-диметил-11-нитроспиро(индолин-2,2'-[2H-1]нафтопирана) (VII), содержащего дополнительное бензольное ядро, аннелированное в положении 5, 6.



СП(VII)

Основные структурные параметры СП(VII) приведены в табл. 1. СП(VII) имеет строение, аналогичное строению СП(II), однако аннелирование дополнительного бензольного ядра и перемещение  $\text{NO}_2$ -заместителя в положение 11 приводят к сокращению связи  $\text{C}_{\text{спиро}}-\text{O}$  до 1,460(2) Å по сравнению с длиной этой связи (1,492(3) Å) в СП(II). Хотя связь  $\text{C}_{\text{спиро}}-\text{O}$  остается длиннее нормальной связи  $\text{C}-\text{O}$  [15–17], тем не менее ее сокращение в СП(VII) по сравнению с СП(II) указывает на ослабление  $n(\text{N}(1'))-\sigma^*(\text{C}_{\text{спиро}}-\text{O})$ -взаимодействия в этой молекуле. Так как геометрическое расположение НЭП атомов  $\text{N}(1')$  и  $\text{O}$  и связей  $\text{C}_{\text{спиро}}-\text{O}$  и  $\text{C}_{\text{спиро}}-\text{N}(1')$  в СП(II) и (VII) одинаково (табл. 1), то уменьшение  $n-\sigma^*$ -взаимодействия в СП(VII) может быть связано с изменением электронного состояния атома  $\text{O}(1)$  в спиро-узле. Действительно, связь  $\text{O}(1)-\text{C}(8a)$  в СП(VII) удлинена (1,372(3) Å), по сравнению с аналогичной связью в СП(II) (1,356(3) Å). Это свиде-

тельствует об уменьшении сопряжения  $\pi$ -системы нафтолинового фрагмента с  $\pi$ -НЭП атома O(1), что приводит к уменьшению полярности связи  $C_{\text{спиро}}-\text{O}(1)$  и ослаблению  $n-\sigma^*$ -взаимодействия. Подтверждением этому является также сокращение связи  $C(22')-\text{N}(1')$  всего до 1,450(3) Å, тогда как в СП(II) эта связь сокращена до 1,432(3) Å.

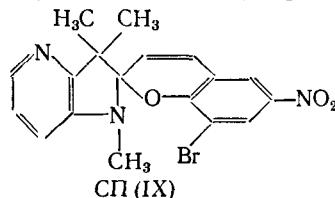
Таким образом, наличие дополнительного бензольного ядра в положении 5, 6 бензопиранового фрагмента и перемещение  $\text{NO}_2$ -заместителя в положение 11 приводят к некоторому укорочению и упрочнению связи  $C_{\text{спиро}}-\text{O}$  в СП(VII), по сравнению с СП(I)–(VI), что, в свою очередь, приводит и к уменьшению фотохимической активности нафтолинопиранов (НСП).

Необходимо особо остановиться на том факте, что квантовый выход фотопревращения НСП, в отличие от СП(I), (III) и (IV), оказался чрезвычайно чувствительным от природы заместителя  $R'$  при атоме  $\text{N}(1')$ . Если замещение  $R'=\text{CH}_3$  на  $R'=\text{Ph}$  в спиропиранах не сказывается на квантовом выходе фотопревращения [44, 56], то в НСП аналогичная замена приводит к резкому падению значения  $\phi$  от 0,6 ( $R'=\text{Me}$ ) до 0,08 ( $R'=\text{Ph}$ ) в СП(VII) [57].

Анализ строения ряда СП(I), (IV)–(VI), (IX) и (XI) с  $R'=\text{CH}_3$  показывает, что атом  $\text{N}(1')$  во всех этих соединениях имеет одинаковую пирамидальную координацию и выходит из плоскости связанных с ним атомов на 0,24–0,28 Å. Замещение  $\text{CH}_3$ -группы при атоме  $\text{N}(1')$  на более объемную бензильную группу, т. е. при переходе от СП(IV) к СП(VIII) приводит к увеличению высоты пирамиды до 0,34 Å, но в остальном не сказывается на строении молекулы СП(VIII) [25] (табл. 1). Замена  $\text{CH}_3$ -группы на  $\text{C}_6\text{H}_5$ -группу создает возможность сопряжения НЭП атома  $\text{N}(1')$  с  $\pi$ -системой фенильного цикла, эффективность которого будет определяться степенью копланарности плоскости  $\text{Ph}$ -кольца с координационной плоскостью атома  $\text{N}(1')$ . В СП(II) и (VII) при значениях двугранного угла между этими плоскостями, равных 43,9 и 34,8° соответственно, выход атома  $\text{N}(1')$  из плоскости трех связанных с ним атомов углерода уменьшается до 0,13 и 0,12 Å соответственно, НЭП атома  $\text{N}(1')$  вступает в сопряжение с  $\pi$ -системой  $\text{Ph}$ -заместителя, и поэтому активность НЭП  $\text{N}(1')$  будет уменьшаться. С ослаблением  $n(\text{N}(1'))-\sigma^*(\text{C}_{\text{спиро}}-\text{O})$ -взаимодействий может быть связано уменьшение квантового выхода фотопревращения СП(VII). Двугранный угол между плоскостью  $\text{Ph}$ -кольца и координационной плоскостью атома  $\text{N}(1')$  в СП(III) составляет 80° и атом  $\text{N}(1')$  выходит из плоскости  $C(22')C(7a)C(\text{Ph})$  на 0,21 Å. К сожалению, отсутствуют данные по квантовому выходу фотопревращения производного СП(II) с  $R'=\text{CH}_3$ , а рентгеноструктурное исследование СП(III), (VII) с  $R'=\text{CH}_3$  и СП(I), (IV) с  $R'=\text{C}_6\text{H}_5$ , провести из-за плохого качества кристаллов не удалось, поэтому очень интересный и важный вопрос о влиянии степени сопряжения НЭП атома  $\text{N}(1')$  с  $\text{C}_6\text{H}_5$ -фрагментом на квантовый выход фотопревращения СП, пока не имеет однозначного ответа.

В [58] было сообщено о синтезе новых фотохромных СП на основе 4-азаиндола. Полученные СП хорошо растворяются в полярных и неполярных растворителях, а некоторые из них и в воде. Незначительный батохромный сдвиг длинноволновой полосы поглощения этих соединений, по мнению авторов [58], связан с увеличением ЭА-свойств пиридиневого ядра по сравнению с бензольным. Светочувствительность азаиндолиновых СП к УФ-излучению оказалась не ниже, а в некоторых случаях даже выше светочувствительности индолиновых аналогов.

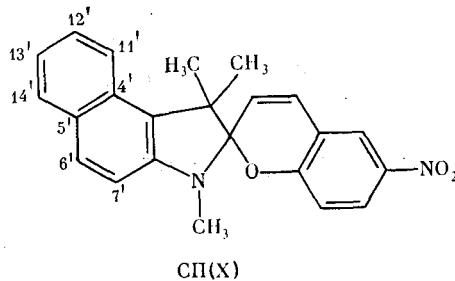
В [27] проведено рентгеноструктурное исследование 1',3',3'-триметил-6-нитро-8-бромспиро-(4-азаиндолин-2,2'-[2H-1]бензопирана) — (IX) —



Основные структурные параметры СП(IX) приведены в табл. 1. Так как пиридиновый цикл обладает более сильными ЭА-свойствами, чем бензольный, длина связи  $N(1')-C(7a')$  (1,386(6) Å) проявляет тенденцию к сокращению и, хотя в пределах погрешностей совпадает с длиной этой связи в СП(I) (1,398(5) Å), и в СП(V) (1,380(2) Å), тем не менее оказывается короче, чем в исследованных СП(I)-(IV) и (VI)-(VIII) (1,394(3)-1,416(4) Å). Эти данные свидетельствуют о некотором увеличении сопряжения НЭП атома  $N(1')$  с  $\pi$ -системой пиридинового цикла. Однако связь  $C_{\text{спиро}}-O(1)$  (1,486(6) Å) в СП(IX), так же как в СП(I) (1,496(4) Å), остается удлиненной, что указывает на сильные  $n(N(1'))-\sigma^*(C_{\text{спиро}}-O(1))$ -взаимодействия в молекуле СП(IX). Кроме того, в СП(IX), в отличие от СП(I), бензопирановый цикл практически плоский, и  $\pi$ -НЭП атома  $O(1)$  составляет со связью  $C_{\text{спиро}}-N(1')$  угол не 160,2°, как в СП(I), а всего 139,6°. Поэтому в СП(IX) взаимодействие  $n(O(1))-\sigma^*(C_{\text{спиро}}-N(1'))$  будет слабее, чем в СП(I). Об этом свидетельствует и большее укорочение связи  $C_{\text{спиро}}-N(1')$  в СП(IX): до 1,434(7) Å, по сравнению с 1,453(4) Å в СП(I).

Таким образом, в СП на основе 4-азаиндола, так же как и в индолиновых аналогах,  $n(N(1'))-\sigma^*(C_{\text{спиро}}-O)$ -орбитальные взаимодействия остаются сильными, а связь  $C_{\text{спиро}}-O$  удлиненной.

Как уже отмечалось выше, в СП квантовый выход реакции фоторазрыва связи  $C_{\text{спиро}}-O$  во многом зависит от длины этой связи в основном состоянии и степени ВПЗ с атома кислорода пиранового цикла на бензольный в возбужденном состоянии, влияющего на дальнейшее ослабление и растяжение связи  $C_{\text{спиро}}-O$ . Для того чтобы разделить действие этих факторов, необходимо исследовать СП, молекулы которых имели бы одинаковое строение в основном состоянии, но различный характер электронных переходов в возбужденном состоянии. В качестве объекта такого исследования был выбран 1',3',3'-триметил-4',5'-бензо-6-нитроспиро(индолин-2,2'-[2H-1]бензопиран) (X) [26]. Предполагалось, что аннелирование дополнительного ядра в положения 4',5' индолинового фрагмента не будет существенно влиять на строение спиро-узла



в СП(X) по сравнению с СП(IV), но как показано в [8, 56], приведет к внутримолекулярному переносу энергии (ВПЭ) с пиранового гетероцикла на индолиновый и к понижению эффективности фотоокрашивания СП(X) по сравнению с СП(IV).

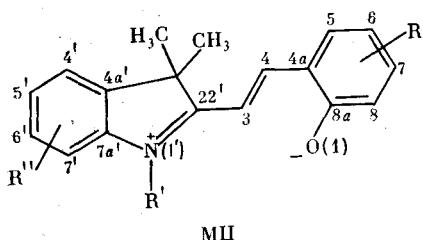
Основные структурные параметры СП(X) приведены в табл. 1. Спиропираны (X) и (IV) имеют одинаковое строение. Бензопирановый фрагмент в СП(X) практически плоский, так же как в молекуле СП(IVa). Связь  $C_{\text{спиро}}-O(1)$  удлинена до 1,478(7) Å и в пределах погрешностей совпадает со средней длиной этой связи в СП(IV) (1,486(4) Å). Так как аннелирование бензольного ядра в 4',5'-положения индолинового фрагмента не влияет на строение спиро-узла в молекуле СП(X), который имеет те же особенности, что и в СП(IV), то понижение квантового выхода фотопревращения СП(X) до 0,026 по сравнению с 0,60 для СП(IV) [56] связано, видимо, лишь с процессами безызлучательной дезактивации возбужденного состояния, в частности, с ВПЗ с пиранового цикла на индолиновый. При таком переносе энер-

тии существенно уменьшается ВПЗ с атома кислорода O(1) на бензольное кольцо и нитрогруппу бензопиранового фрагмента. Поэтому можно полагать, что в СП(X) в возбужденном состоянии взаимодействие НЭП атома N(1') с  $\sigma^*$ -орбиталью связи C<sub>спиро</sub>—O(1) будет слабее, чем в СП(IV), и, хотя связь C(22')—O(1) в СП(X) все же удлинена и ослаблена в основном состоянии, она будет разрываться труднее.

Другим фактором, оказыающим существенное влияние на эффективность фотохимического превращения СП, является конкурирующая с фотопрекцией безызлучательная дезактивация возбужденных состояний в результате внутренней и интеркомбинационной конверсии. Известно [59], что присутствие тяжелых атомов заметно увеличивает скорости всех процессов «синглет  $\leftrightarrow$  триплет», и поэтому тяжелые атомы являются эффективными тушителями возбужденных состояний. В разделе I.3 уже отмечалось, что введение в положения 6 и 8 бензопиранового фрагмента тяжелых атомов Cl и Br не оказывает существенного влияния на строение СП, но уменьшает квантовый выход фотопревращения этих соединений. Такое влияние тяжелых атомов в бензопирановом фрагменте может быть связано либо с эффектом тяжелых атомов, увеличивающим безызлучательную дезактивацию возбужденных состояний, либо с мезомерным донорным эффектом этих атомов, уменьшающим ВПЗ с атома кислорода на фенильный фрагмент. Для исследования роли тяжелых атомов в молекулах СП был проведен рентгеноструктурный анализ 1',3',3'-тритметил-4-хлор-6-нитроспиро(индолин-2,2'-[2H-1]бензопирана) (XI) [30], содержащего атом Cl в положении 4 бензопиранового фрагмента. Атом Cl в 4-положении пиранового цикла не оказывает заметного влияния на геометрию молекулы и распределение длин связей в ней. Молекула СП(XI) имеет строение, одинаковое со строением СП(IV). Так же как в СП(IVa), в СП(XI) бензопирановая часть молекулы практически плоская. Связи C(22')—N(1') 1,438(2) и C(22')—O(1) 1,479(2) Å в пределах погрешностей совпадают с аналогичными значениями длин связей в СП(IV) (см. табл. 1). Тем не менее, фотохимическая активность СП(XI) оказывается существенно ниже фотохимической активности СП(IV). В возбужденном состоянии атом Cl в положении 4 также не должен влиять на ВПЗ с атома O на бензольное ядро. Поэтому понижение фотохимической активности СП(XI) связано, видимо, только с эффектом атома Cl как тяжелого атома.

### III. СТРОЕНИЕ ОТКРЫТЫХ МЕРОЦИАНИНОВЫХ ФОРМ ИНДОЛИНОВЫХ СПИРОПИРАНОВ

В связи с тем, что одной из важных характерных фотохромных систем на основе СП является время жизни открытых мероцианиновых форм СП, необходимо детальное исследование строения МЦ и выявление структурных факторов, стабилизирующих СП в открытом состоянии. Далее будет рассмотрено строение различных МЦ и энергии их межмолекулярных взаимодействий в кристаллах, термодинамическая и кинетическая устойчивость обнаруженных изомеров.



- (I): R' = CH<sub>3</sub>, R<sup>6</sup> = NO<sub>2</sub>, R<sup>8</sup> = Br;  
 (II): R' = C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>, R<sup>6</sup> = NO<sub>2</sub>, R<sup>8</sup> = Br;  
 (III), (IV): R' = n-CH<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, R<sup>6</sup> = NO<sub>2</sub>, R<sup>8</sup> = NO<sub>2</sub>, R'' = CH<sub>3</sub>;  
 (V): R' = H, R<sup>6</sup> = NO<sub>2</sub>, R<sup>8</sup> = NO<sub>2</sub>.

МЦ

#### 1. Молекулярная структура меродианинов

В кристаллах МЦ(I) биполярная структура (A) в значительной степени стабилизирована, видимо, за счет сольватации отрицательно заряженного атома кислорода O(1) молекулой воды (рис. 2), которая мо-

жет существенно влиять на электронное строение и устойчивость молекулы МЦ.

Кристаллическая структура сольватов МЦ(І) дает основание предположить, что замещение метильной группы при атоме N(1') в индолиновом кольце на более объемную группу может препятствовать сольватации фенолятного атома кислорода. Для подтверждения этого предположения было проведено рентгеноструктурное исследование пентилзамещенного МЦ(ІІ), в котором пентильный заместитель при атоме N(1') по своим электронным свойствам близок к метильному заместителю [60, 61]. Молекулы МЦ(ІІ) в кристалле не образуют сольватов. Так же как в кристаллах МЦ(І) молекулы МЦ(ІІ) (рис. 6) имеют почти планарное транс-цисоидное строение. Незначительное отклонение от планарного выражается в поворотах вокруг связей C(22')—C(3), C(3)—C(4) и C(4)—C(4a) на 5,5, 6,7 и 8,6° соответственно.

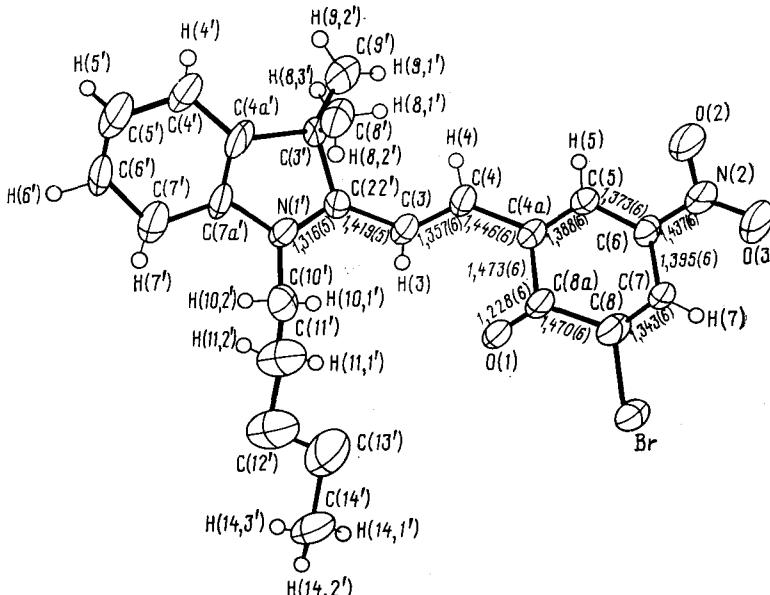
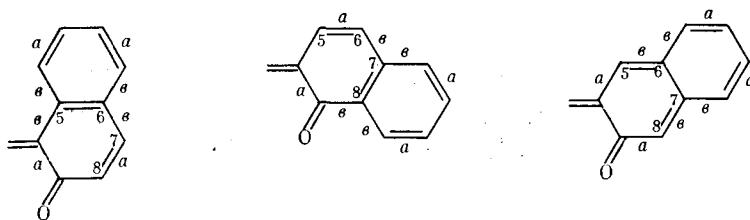


Рис. 6. Общий вид молекулы МЦ(ІІ)

Распределение длин связей в молекуле МЦ(ІІ) в общих чертах аналогично распределению длин связей в молекуле МЦ(І). Однако отсутствие в кристаллах МЦ(ІІ) сольватных молекул воды приводит к некоторому перераспределению электронной плотности в молекуле МЦ(ІІ). Так, длина связи O(1)—C(8a) сокращается до 1,228(6) Å, что соответствует длине двойной связи C=O [15]. Укорочение связи O(1)—C(8a) в МЦ(ІІ) сопровождается дальнейшим уменьшением валентного угла C(4a)C(8a)C(8) до 112,8(1)°, что свидетельствует об увеличении значения σ-электронного отталкивания от атома O(1). Связи C(4a)—C(8a) и C(8a)—C(8) еще больше удлиняются, а связь C(7)—C(8) сокращается по сравнению с длинами аналогичных связей в МЦ(І). Так же как в молекуле МЦ(І), связь N(2)—C(6) (1,437(6) Å) существенно сокращена по сравнению с аналогичной связью в закрытой форме [14], при этом угол O(2)N(2)O(3) (121,5(5)°) еще больше уменьшен по сравнению с «равновесным» значением. Такое строение *n*-нитрофенолятного фрагмента указывает на увеличение вклада резонансной хиноидной формы (Б) (см. рис. 3) в цвиттер-ионное строение (А) несольватированных молекул МЦ(ІІ), по сравнению с сольватированными молекулами МЦ(І). Так же как в МЦ(І), в молекулах МЦ(ІІ) заметным является вклад канонической формы (Б) (см. рис. 3). Связь N(1')—C(22') в МЦ(ІІ) (1,316(5) Å) еще короче, чем в МЦ(І), что говорит о ее полностью двойном характере и локализации положительного заряда в основном на атоме N(1').

Таким образом, проведенное исследование показало, что строение открытых форм СП описывается резонансными формами (А) (наибольший вклад), (Б) и (В), причем в зависимости от природы заместителей в молекуле вклад каждой из форм может изменяться. Стабилизация открытых МЦ-молекул должна быть связана со стабилизацией одной из названных резонансных структур. Строение кристаллов МЦ(І) свидетельствует о том, что сольватация фенолятного атома О(1) стабилизирует в большей степени непосредственно цвиттер-ионную структуру (А). Стабилизация канонической структуры (В) может быть осуществлена, например, за счет аннелирования к фенолятному кольцу дополнительных бензольных ядер. При этом аннелирование дополнительных бензольных ядер в положения 5, 6 и 7, 8 будет дополнительно стабилизировать форму (В) в силу сохранения ароматичности и специфичности строения нафтилинового фрагмента с сокращенными связями «*a*» и удлиненными связями «*b*», а аннелирование в положение 6, 7 — дестабилизировать ее.



В МЦ(І) и (ІІ) *n*-NO<sub>2</sub>-заместители в фенолятном кольце смешают равновесие в сторону хиноидной формы (Б) и тем самым стабилизируют неустойчивую цвиттер-ионную форму. Было предположено [61], что введение в орто-положение к атому О(1) этого фрагмента еще одной NO<sub>2</sub>-группы должно увеличивать устойчивость открытой МЦ формы. Рентгеноструктурное исследование такого мероцианина МЦ(ІІІ) показало, что это соединение кристаллизуется в двух полиморфных модификациях — моноклинной и ромбической.

В моноклинной модификации молекулы МЦ(ІІІ) имеют приблизительно плоское *транс*-строение (рис. 7), с незначительными поворотами вокруг связей С(22')—С(3), С(3)—С(4) и С(4)—С(4а) на 3,1; 4,7 и 2,7° соответственно, аналогичное строению МЦ(І) и (ІІ). Однако в отличие от МЦ(І) и (ІІ) фенолятный атом кислорода в МЦ(ІІІ) примерно равновероятно разупорядочен по *S-цис*- и *S-транс*-позициям к связи С(4)—С(4а). Таким образом, в кристалле в равных отношениях реализуются *транс*-цисоидный и впервые экспериментально обнаруженный *транс*-трансоидный изомеры.

*Транс*-трансоидный изомер, содержание которого в кристалле составляет ~50%, сольватируется молекулой воды (расстояние О(1')...O(H<sub>2</sub>O) равно 2,44 Å), которая также занимает ~50% независимых позиций. Образуемая в сольвате водородная связь принадлежит к наиболее коротким водородным связям [62]. В результате ориентационного разупорядочения фенолятного фрагмента по двум позициям распределение длин связей в нем оказывается усредненным и нельзя сделать выводы о характере перераспределения длин связей при введении второй NO<sub>2</sub>-группы в орто-положение к атому О(1). Однако длины связей С(6)—N(3) и С(8)—N(2) с обеими нитрогруппами сокращены (см. рис. 7), а углы О(2)N(2)O(3) и О(4)N(3)O(5), составляющие 121,3(6) и 120,0(6)°, уменьшены по сравнению с «равновесными» значениями. Это свидетельствует о сильном резонансном взаимодействии этих групп с π-системой бензольного кольца. Связи С(4а)—С(5) и С(4а)—С(8а) удлинены, а связи С(6)—С(7) и С(7)—С(8) укорочены (см. рис. 7) по сравнению с нормальным значением длины связи в бензольном кольце. Остальные длины связей в молекуле МЦ(ІІІ) совпадают в преде-

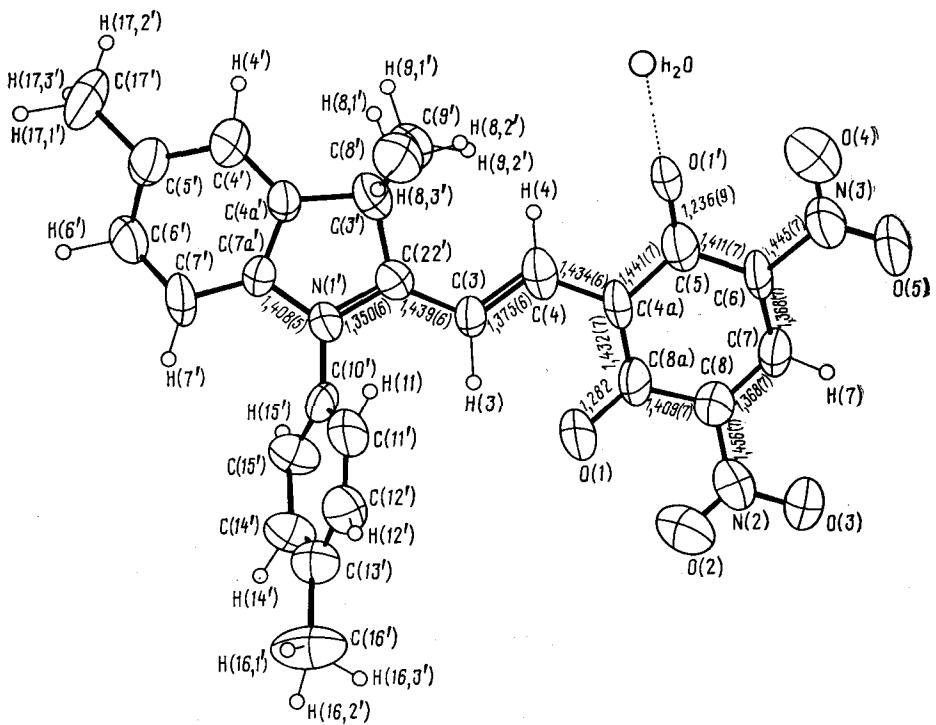


Рис. 7. Общий вид молекулы МЦ(III)

лах погрешностей с длинами связей в молекулах МЦ(I) и (II), хотя связи  $N(1')-C(22')$ ,  $C(22')-C(3)$  и  $C(3)-C(4)$  несколько удлинены.

Рентгеноструктурное исследование ромбической модификации МЦ(IV) показало [61], что в кристаллах этого полиморфа также реализуются примерно в равных соотношениях два изомера — транс-цисоидный и транс-трансоидный. Характер распределения длин связей в МЦ(IV) в пределах погрешностей совпадает с характером распределения длин связей в МЦ(III).

Кристаллы МЦ(IV), так же как кристаллы МЦ(III), содержат сольватные молекулы воды, которые занимают ~50% независимых позиций. Однако в отличие от МЦ(III), в МЦ(IV) сольватируется не атом O(1) транс-трансoidного изомера, а менее стерически доступный атом O(1) транс-цисоидного изомера (расстояние O(1) ... O<sub>H<sub>2</sub>O</sub> составляет 2,97(3) Å), что вызывает выворачивание фенильного заместителя при атоме N(1') из плоскости молекулы на угол 87,9°. В кристаллах МЦ(IV) присутствуют также другие молекулы воды, не сольватирующие молекулы МЦ, занимающие 25% независимых позиций и находящиеся на расстоянии O ... O, равном 2,30 Å, от сольватационных молекул H<sub>2</sub>O.

Таким образом, сольватация фенолятного атома О является, видимо, характерным для молекул МЦ в полярных растворителях, если этому не препятствуют стерические факторы.

Введение дополнительной  $\text{NO}_2$ -группы в фенолятный фрагмент стабилизирует еще один — *транс*-трансoidный изомер, который, видимо, находится в растворе в равновесии с *транс*-цисоидным изомером, что приводит к их совместной кристаллизации. Этот вывод вызвал необходимость более детального исследования строения *транс*-трансoidного изомера. Было проведено рентгеноструктурное исследование *o,p*-ди- $\text{NO}_2$ -замещенного МЦ(V), в котором атом водорода винильной группы замещен на  $\text{CH}_3$ -группу, что должно препятствовать реализации *транс*-цисоидного изомера. Действительно, в кристаллах МЦ(V) молекулы имеют *транс*-трансoidное строение (рис. 8) и связаны друг с другом в цепочки прочной водородной связью  $\text{O}(1) \dots \text{H}_{\text{N}(4)} \text{ (1,70(4) \AA)}$ . Стерические взаимодействия, которые возникают между атомами метильной

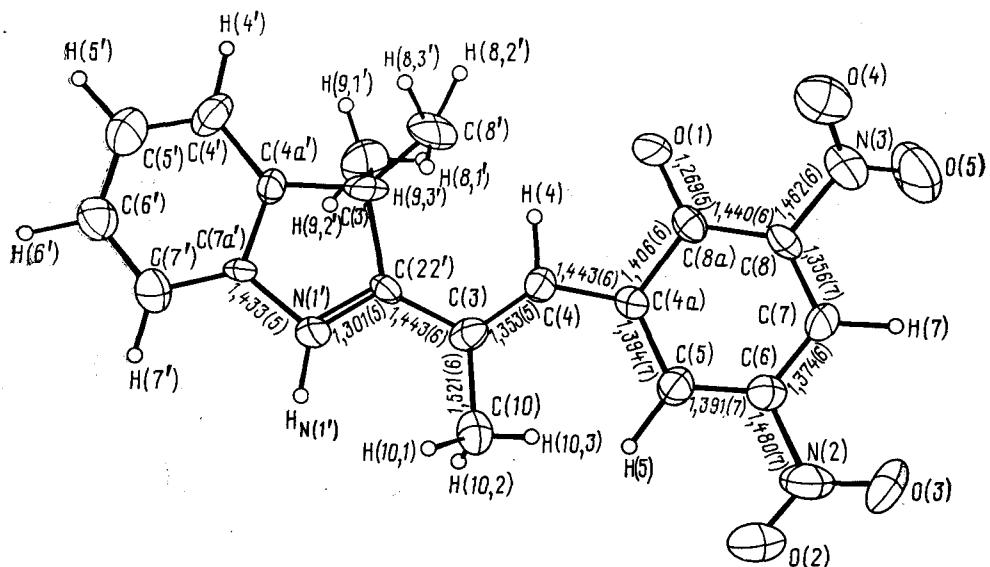
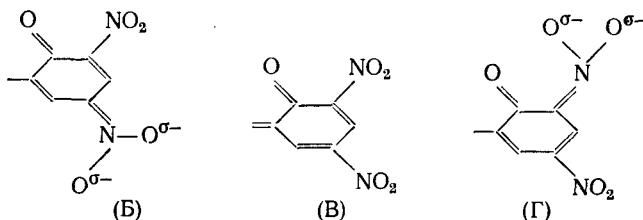


Рис. 8. Общий вид молекулы МЦ(V)

группы С(10) и *син*-атомом Н(5) «выталкивают» фенолятный фрагмент из плоскости молекулы за счет поворота вокруг связи С(4)—С(4a) на 20,3°. Однако такой разворот, видимо, недостаточен для уменьшения стерических напряжений в молекуле, а стремление к сохранению плоской структуры с делокализованной электронной плотностью препятствует дальнейшей потере молекулой плоского строения, что вызывает деформацию валентного угла С(4)С(3)С(10) до 124,6(4)°, а углов С(3)С(4)С(4a) и С(4)С(4a)С(5) даже до 133,3(4) и 127,0(4)°. Повороты групп вокруг связей С(22')—С(3) и С(3)—С(4) составляют всего 6,1 и 8,3°. Длина связи О(1)—С(8a) (1,269(5) Å) близка к длине аналогичной связи в молекуле МЦ(I), где атом О(1), так же как в МЦ(V), участвует в образовании сильной водородной связи. Эти связи длиннее, чем связь О(1)—С(8a) в молекуле МЦ(II), в которой атом О(1) не участвует в межмолекулярных водородных взаимодействиях. Величина внутримолекулярного валентного угла С(4a)С(8a)С(8) (115,4(5)°) в МЦ(V) также близка к величине аналогичного угла в МЦ(I), что свидетельствует об одинаковом  $\sigma$ -электронном отталкивании от атомов О(1) в обеих молекулах.

Удивительным оказалось тот факт, что в МЦ(V) длина связи С(6)—N(2) (1,480(7) Å) в пределах погрешностей совпадает с длинами аналогичных связей в закрытых СП [30], а не сокращена по сравнению с ними, как в МЦ(I) и (II). Значение валентного угла О(2)N(2)O(3) (125,0(6)°) близко к «равновесному» значению этого угла в ароматических нитросоединениях [18]. Все это указывает на значительно более слабое резонансное взаимодействие *n*-NO<sub>2</sub>-группы в МЦ(V) с  $\pi$ -системой фенолятного фрагмента, чем в МЦ(I) и (II). Длина же связи С(8)—N(3) (1,462(6) Å) короче, чем С(6)—N(2), хотя и остается длиннее, чем в МЦ(I) и (II). Валентный угол О(4)N(3)O(5) (121,6(5)°) также уменьшается по сравнению с «равновесным» значением. Так как показано [18], что корреляции между длиной связи C<sub>Ac</sub>—N<sub>NO<sub>2</sub></sub> и углом поворота NO<sub>2</sub>-группы вокруг этой связи нет, то полученные результаты свидетельствуют о более сильном резонансном взаимодействии *o*-NO<sub>2</sub>-группы с  $\pi$ -системой бензольного кольца, чем *n*-NO<sub>2</sub>-группы. В бензольном кольце удлиненными оказываются две связи С(4a)—С(8a) и С(8a)—С(8), а явно сокращенной лишь связь С(7)—С(8) (см. рис. 8). Принимая во внимание описанное строение *o,n*-динитрофенолятного фрагмента, такое распределение длин связей в фенолятном кольце вряд

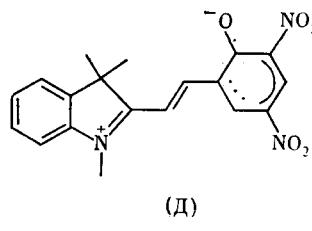
ли обусловлено вкладом резонансных хиноидных форм (Б) и (Г), а имеет более сложные причины.



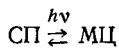
Вклад хиноидной формы (Б) в строение фенолятного фрагмента также проявляется слабо, а удлинение связи  $C(22')-C(3)$  до 1,443(6) Å и дальнейшее сокращение связи  $N(1')-C(22')$  до 1,301(5) Å по сравнению с длинами этих связей в МЦ(I) и (II) указывает на уменьшение вклада этой формы в строение всей молекулы МЦ(V). Суммарное же распределение длин связей в фенолятном фрагменте может быть результатом  $\sigma$ -электронного отталкивания от отрицательно заряженного атома O(1) и электроноакцепторного влияния  $NO_2$ -заместителей. Последний вывод согласуется со статистическими данными работы [18], в соответствии с которыми длины связей в бензольном кольце, примыкающие к нитрогруппе, имеют тенденцию к сокращению.

Следует отметить, что несмотря на статистическое разупорядочение *o,p*-динитрозамещенного фенолятного фрагмента в МЦ(III) и (IV), характер распределения длин связей в них аналогичен наблюдавшемуся в МЦ(V).

Таким образом, молекула МЦ(V) с *o*- и *n*- $NO_2$ -группами в фенолятном фрагменте в основном имеет биполярное строение (Д) с заметным нарушением ароматичности фенолятного цикла.



Как уже отмечалось выше, важной характеристикой СП является число циклов фотопревращения



без заметного разложения системы. Известно [63], что большую цикличность имеют СП, содержащие 8- $OCH_3$ - и 6- $NO_2$ -заместители в бензопирановой части молекулы. В [64] исследовано строение мероцианиновой формы 1'-оксиэтил-3',3'-диметил-6-нитро-8-метоксиспиро(индолин-2,2'-[2H-1]бензопирана) (VI) (рис. 9). В кристалле молекулы МЦ(VI) связаны друг с другом прочными цепочками водородных связей  $O(1) \dots H_{O(4)}$ , (1,78(3) Å) ( $O(1) \dots O(4)$ ) 2,64(1) Å, что приводит к удлинению связи  $O(1)-C(8a)$  до 1,253(4) Å, характерному для цвиттер-ионных молекул, в которых длина этой связи составляет 1,26 Å. Однако в остальном распределение длин связей в МЦ(VI) существенно отличается от такового в МЦ(I)–(V): связи  $N(1')-C(22')$  и  $C(3)-C(4)$  (1,352(4) и 1,366(4) Å) соответственно удлинены, а связи  $C(22')-C(3)$  и  $C(4)-C(4a)$  (1,403(4) и 1,444(4) Å) укорочены. Такое распределение длин этих связей в МЦ(VI) при одновременном сокращении длины связей  $C(5)-C(6)$  и  $C(7)-C(8)$  до 1,376(4) и 1,345(5) Å свидетельствует об увеличении вклада хиноидной структуры (Б) (см. рис. 3) в строение МЦ(VI). Уменьшение цвиттер-ионности молекулы МЦ(VI) и

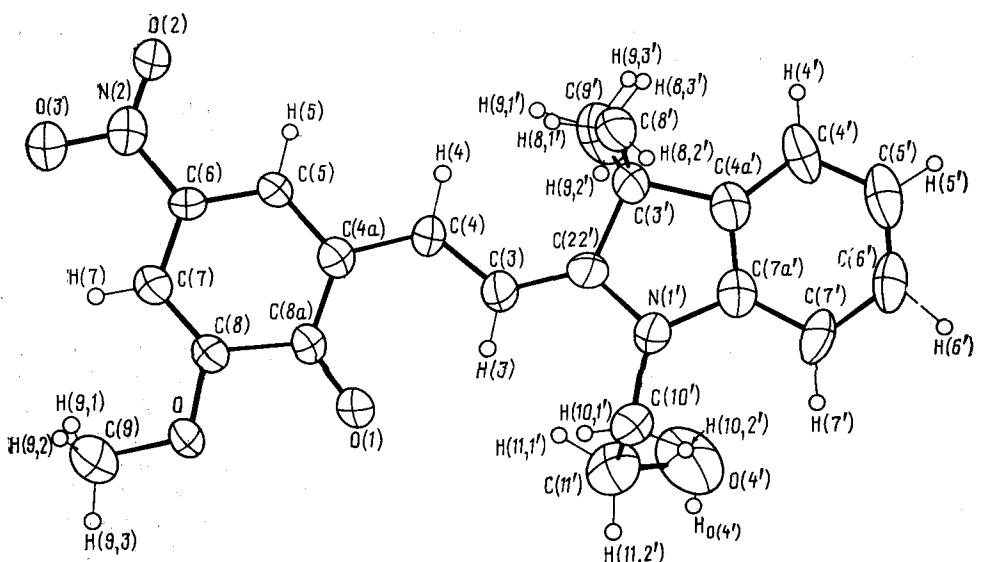


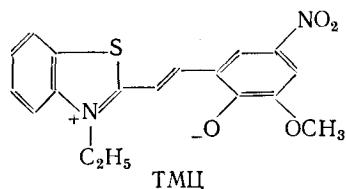
Рис. 9. Общий вид молекулы МЦ(VI)

увеличение вклада в ее строение менее реакционноспособной хиноидной формы и может быть ответственным за увеличение устойчивости этой системы.

## 2. Геометрические изомеры мероцианиновых форм

Исследование геометрической изомерии и относительной устойчивости изомеров открытых мероцианиновых форм является чрезвычайно важным и для понимания механизма фотохромии СП, и для объяснения спектрального поведения МЦ, в особенности положения и возникновения длинноволнового поглощения, которое, наряду с фотоактивностью СП и устойчивостью МЦ, является важным свойством, определяющим практическое применение СП [2, 65]. Исследованию относительной устойчивости изомеров небольших модельных СП и МЦ и влиянию различных заместителей на их спектральные характеристики посвящено много теоретических работ [46, 66–68].

Рентгеноструктурное исследование МЦ(I)–(VI) показало, что в кристаллах существуют лишь плоские *транс*-цисоидные и *транс*-трансоидные изомеры. Первый из них реализуется в кристаллах МЦ(I)–(IV), (VI) и исследованной в [69] открытой форме бензотиазольного СП — (ТМЦ), а второй в кристаллах МЦ(III) и (IV) вместе с *транс*-цисоидным изомером, молекулы которых имеют в фенолятном фрагменте два нитрозаместителя.



На основании результатов квантовохимических расчетов в [61] сделан вывод, что *транс*-цисоидный и *транс*-трансоидный изомеры МЦ близки по энергиям. В МЦ с одной нитрогруппой в фенолятном фрагменте между ними существует заметный барьер перехода, введение же двух нитрозаместителей в орто- и пара-положения фенолятного фрагмента понижает этот барьер настолько, что в растворе эти изомеры могут легко переходить друг в друга. Действительно, сокристаллизация обоих изомеров *o,p*-динитрозамещенных МЦ(III) и (IV) также может

свидетельствовать о том, что энергия упаковки этих изомеров практически одинакова, и в растворе они находятся примерно в равных концентрациях.

Понижение барьера вращения вокруг связи  $C(4)-C(4a)$  при введении двух электроноакцепторных нитрогрупп в фенолятный фрагмент связано, видимо, с увеличением вклада в строение такой молекулы формы (Д), уменьшающей энергию  $\pi-\pi$ -взаимодействия этого фрагмента с остальной частью молекулы.

Полученные данные ставят под сомнение сложившуюся точку зрения о том, что сложный характер спектра поглощения открытых мероцианиновых форм СП связан с наличием четырех различных стереоизомеров в твердой фазе и в растворе [70, 71]. Более того, расчеты спектров поглощения модельных изомеров 2Н-хроменов показывают, что эти изомеры не различимы в области длинноволнового поглощения [66]. В работах [72—76] для объяснения спектральных характеристик МЦ выдвигается предположение об ассоциации окрашенных и бесцветных форм СП. Сходство спектров поглощения МЦ в неполярных растворителях (при низких температурах), в аморфном состоянии и в кристаллических тонких однородных пленках свидетельствует о том, что окрашенная форма СП в жидкой и твердой фазах имеет одинаковое строение. В связи с этим несомненный интерес представляет упаковка молекул МЦ и энергия межмолекулярного взаимодействия в кристаллах.

### 3. Характер упаковки молекул и энергия межмолекулярных взаимодействий в кристаллах мероцианинов

В связи с тем, что данный вопрос детально рассмотрен нами в обзорной статье [61], здесь мы сообщим лишь основные результаты и выводы этой работы.

Кристаллическое строение открытых мероцианиновых форм СП свидетельствует о ярко выраженной тенденции молекул МЦ к образованию различных ассоциатов. Причиной этого является планарное строение и высокая полярность молекул МЦ, и поэтому в образовании ассоциатов существенную роль, кроме ван-дер-ваальсового взаимодействия, играют также электростатическое и диполь-дипольные взаимодействия. Расчеты энергии кристаллических структур МЦ показывают, что электростатическое взаимодействие в ассоциатах может достигать  $\sim 50\%$  от ван-дер-ваальсова взаимодействия. Наиболее прочные ассоциаты образуются в кристаллах МЦ(II), в которых молекулы расположены в столпах друг над другом по принципу «голова над хвостом». Парная энергия ван-дер-ваальсова и электростатического взаимодействия даже без учета диполь-дипольного взаимодействия в этих столпах составляет примерно  $-26$  ккал/моль. Сольватированные молекулы МЦ образуют различные ассоциаты за счет прочных водородных связей по принципу «голова к голове» и «голова к хвосту».

Громоздкие алкильные заместители при атоме  $N(1')$  могут препятствовать сольватации *транс*-*цисоидного* изомера МЦ, однако не препятствуют образованию ассоциатов «голова к хвосту». Метильный заместитель при атоме  $N(1')$  не препятствует сольватации *транс*-*цисоидных* изомеров МЦ. Сольватация фенилзамещенного МЦ приводит к выворачиванию фенильного заместителя из плоскости молекулы примерно на  $90^\circ$  и нарушению сопряжения НЭП атома  $N(1')$  с  $\pi$ -системой Ph-фрагмента, что компенсируется, видимо, выигрышем в энергии сольватации молекулы. Сольватированные молекулы *транс*-*цисоидных* изомеров МЦ образуют ассоциаты за счет водородных связей с молекулами сольвата.

В *транс*-*трансоидных* изомерах заместители при атоме  $N(1')$  не препятствуют сольватации. Сольватированный *транс*-*трансоидный* изомер МЦ может образовывать как ассоциаты «голова к хвосту», так и ассоциаты с молекулами сольвата. В кристаллах МЦ(I) ассоциаты образуют сольватированные молекулы МЦ, связанные водородной связью. В этих ассоциатах молекулы расположены по принципу «голова к го-

лове» под углом  $\sim 110^\circ$  друг к другу, поэтому энергия электростатического притяжения между ними уменьшается, но общая энергия ван-дер-ваальсового и электростатического взаимодействия составляет примерно —22 ккал/моль. В кристаллах МЦ(V) наиболее прочные ассоциаты ( $\sim 17$  ккал/моль) образуются при связывании молекул за счет водородных связей в цепочки, а также за счет межмолекулярных взаимодействий параллельно расположенных молекул по принципу «голова к голове» в слои. В кристаллической структуре МЦ(VI) выделяются трансляционные цепи, в которых парная энергия межмолекулярных взаимодействий составляет —10 ккал/моль.

Образование достаточно прочных ассоциатов в кристаллах МЦ(I)–(VI) с различным характером упаковки дает основание предположить, что эти ассоциаты могут сохраняться и в растворе. Обычно в кристаллах реализуются лишь наиболее энергетически устойчивые и выгодные для упаковки способы ассоциации молекул, и поэтому в растворах МЦ эти ассоциаты могут быть еще более многообразны. При этом в неполярных аprotонных растворителях для молекул МЦ, не связанных специфическим межмолекулярным взаимодействием с молекулами растворителя, наиболее вероятно образование ассоциатов по принципу «голова к хвосту». В протонных полярных растворителях наиболее вероятно образование сольватов, объединяющихся в различные ассоциаты за счет водородных связей. Образование сольватов и ассоциатов является дополнительным фактором, стабилизирующим высокополярные мероцианиновые формы, и более вероятной причиной возникновения сложного спектра поглощения МЦ, чем предположение о существовании различных изомеров.

#### IV. ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ ГЕТЕРОАТОМОВ В СПИРО-УЗЛЕ СПИРОПИРАНОВ НА ИХ СТРОЕНИЕ И ФОТОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Существенное влияние специфических орбитальных  $n-\sigma^*$ -взаимодействий гетероатомов в спиро-узле индолиновых СП на строение и фотохимические свойства этих соединений указывает на то, что изменение природы гетероатомов в спиро-узле и их взаимной ориентации может быть одним из эффективных способов модификации структуры и получения новых классов фотохромных СП. В связи с этим в данной главе рассмотрено строение СП, содержащих в спиро-узле различные гетероатомы.

##### 1. Особенности строения индолиновых спиротиопиранов, содержащих в спиро-узле S,N-гетероатомы

В работе [77] проведено рентгеноструктурное исследование 1'-фенил-3',3'-диметил-6-нитроспиро(индолин-2,2'-[2H-1]бензотиопирана) (XII) (рис. 10).

Замещение атома кислорода в СП(IV) на атом серы (СП(XII)) привело к снижению активности фотопревращения последнего при 293 К ( $\phi \approx 0,1$ ) по сравнению с СП(IV) ( $\phi = 0,76$ ) [44] в растворах диметилформамида и толуола. При 77 К в полистироле и полиметилметакрилате фотохимическая активность СП(XII) увеличивается ( $\phi = 0,7$ ), тогда как фотохимическая активность СП(IV) ( $\phi = 0,1$ ) в аналогичных условиях резко уменьшается.

Особенности такого поведения СП(XII) по сравнению с СП(IV) становятся понятными, если проанализировать его строение. В СП(XII), так же как в других фотохимически активных СП, разрываемая при фотовозбуждении связь C(22')—S (1,866(2) Å) существенно удлинена по сравнению с аналогичными связями в шестичленных гетероциклах (1,80–1,83 Å [16, 17]). Связь C(22')—N(1') (1,484(3) Å) в СП(XII), в отличие от таковой в СП(IV), не сокращена, ее длина совпадает со значениями длин нормальных связей C<sub>sp<sup>2</sup></sub>—N (1,47–1,48 Å) в пятичленных гетероциклах [15]. Поэтому удлинение связи C<sub>спиро</sub>—S в СП(XII) нель-

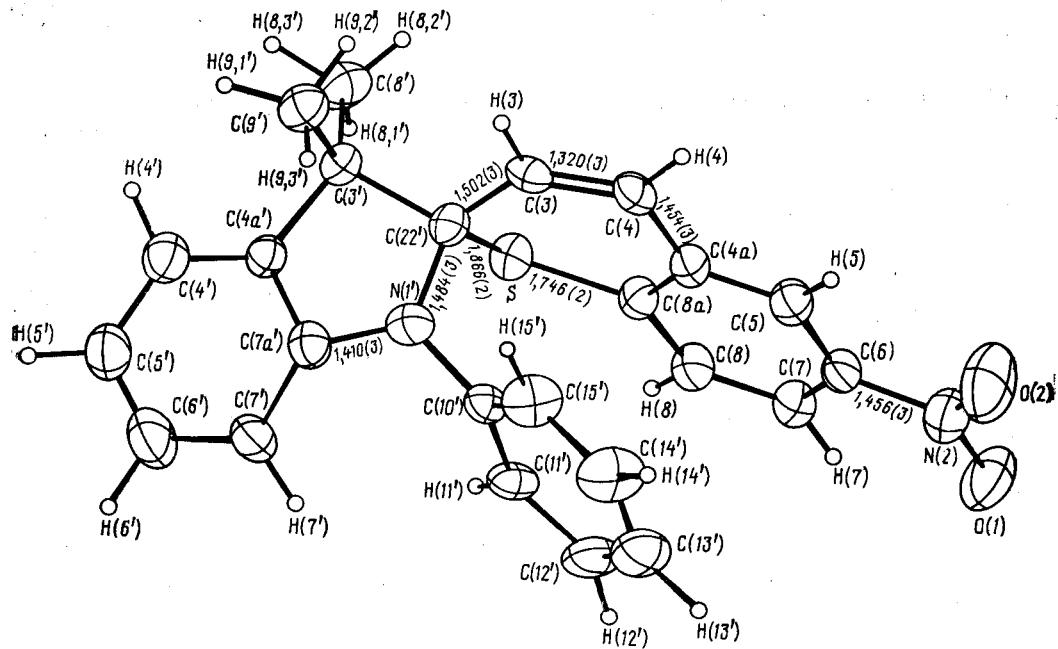


Рис. 10. Общий вид спиротиопирана СП(XII)

ся объяснить в рамках предлагаемой для СП концепции о  $n-\sigma^*$ -взаимодействиях в спиро-узле.

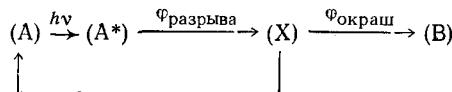
Замещение атома кислорода в спиро-узле на атом серы, имеющий близкое к атому азота значение потенциала ионизации [78], по-видимому, уравнивает донорные способности НЭП атомов S и N. Более того, в СП(XII) валентный угол C(22')SC(8a) оказался равен 101,9°, тогда как в СП(I)–(IX) значения углов C(22')O(1)C(8a) находятся в интервале 120–124°. Эти данные могут указывать на то, что гибридизация атома S в СП(XII) является близкой к  $sp^3$ , а атома O в СП(I)–(XI) к  $sp^2$ . При  $sp^3$ -гибридизации гетероатома существенно уменьшается со-пряжение его НЭП с π-системой бензольного фрагмента, а значит, в СП(XII) полярность связи C(22')–S будет существенно меньше, чем полярность связи C(22')–O в СП(I)–(XI) и взаимодействие  $n(N(1'))-\sigma^*(C(22')-S)$  в СП(XII) слабее  $n(N(1'))-\sigma^*(C(22')-O)$ -взаимодействия в СП(I)–(XI). Удлинение связи C(22')–S по сравнению со связью C(22')–O в СП(I)–(XI) и в результате этого удаление НЭП атома S от  $\sigma^*$ -орбитали связи (C(22')–N(1')) уменьшает также  $n(S)-\sigma^*(C(22')-N(1'))$ -взаимодействие, поэтому в СП(XII) эти  $n-\sigma^*$ -взаимодействия, видимо, незначительны и компенсируют друг друга.

Удлинение связи  $C(22')$ — $S$  в СП(XII) до 1,866(2) Å объяснено в [77] стерическими взаимодействиями *гем*-метильных групп с гетероатомом пиранового кольца. Эти взаимодействия вызывают искажение индолинового фрагмента и перегиб его по линии  $C(3') \dots N(1')$  в закрытых формах СП(I)—(XI), а в СП(XII), содержащем более объемный, чем атом  $O$ , атом  $S$  еще и удлинение связи  $C_{\text{спиро}}—S$ .

В результате  $sp^3$ -гибридизации атома S и слабого перекрывания его НЭП с  $\pi$ -системой бензольного кольца, при фотовозбуждении низших электронных уровней тиопиранового фрагмента в молекуле СП(XII) на атоме S не возникает значительного положительного заряда [18, 56]. Поэтому в СП(XII) (в отличие от СП(I)–(XI)) и в возбужденном состоянии  $n-\sigma^*$ -орбитальные взаимодействия не будут существенно влиять на длину связи  $C_{\text{спиро}}-S$  и ее разрыв. По этой же причине для СП(XII) оказывается неэффективными и механизм  $\alpha$ -разрыва этой связи [47]. Наблюдаемые фотохимические свойства СП(XII) связаны,

по-видимому, с колебательным механизмом разрыва связи  $C_{спиро}-S$ , при котором энергия электронного возбуждения может неравновесно-превращаться в колебательную энергию отдельных, наиболее ослабленных связей [48]. В спиротиопиране такой связью является связь  $C_{спиро}-S$ , колебания которой должны возбуждаться сильнее остальных. В условиях стерических напряжений между атомами S и C(8') это приводит к разрыву связи  $C_{спиро}-S$ . Подтверждением определяющей роли колебательного механизма разрыва связи в спиротиопиранах является отсутствие заметного электронного влияния 6- $NO_2$ -группы на их фотохимические свойства, в отличие от СП, описанных в работе [2].

Колебательный разрыв менее полярной, чем  $C_{\text{спиро}}-\text{O}$ , связи  $C_{\text{спиро}}-\text{S}$  в спиротиопиранах может происходить гомолитически, а не гетеролитически, как в СП(I)–(IX). Окрашенная форма СП(XII) в отличие от СП(I)–(XI), является, видимо, не самой устойчивой цвиттерионной структурой, а лишь промежуточным термодинамически нестабильным ее изомером X.

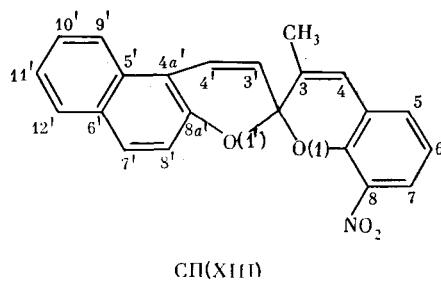


При понижении температуры до 77 К этот изомер (X) стабилизируется, и квантовый выход реакции увеличивается. При 293 К в растворе эффективно протекает обратная темновая реакция (X)  $\rightarrow$  (A), и квантовый выход реакции оказывается низким, хотя по данным флеш-фотолиза в растворе происходит образование (в значительных количествах) короткоживущей окрашенной формы и при 293 К.

## 2. Строение «симметричных» спиропиранов, состоящих из двух бензопирановых фрагментов

В гл. I показано, что эффективность орбитального сверхсопряжения в спиро-узле, в значительной степени влияющего на фотохимические свойства СП, зависит как от геометрического расположения НЭП гетероатомов и смежных связей, так и от электронных свойств гетероатомов. Так как «симметричные» спиропираны содержат в спиро-узле одинаковые гетероатомы, то их электронные свойства и эффективность  $n-\sigma^*$ -взаимодействий будут зависеть, в основном, от электронного состояния гетероатомов, определяемого природой и положением заместителей в бензопирановом фрагменте.

Проведено рентгеноструктурное исследование СП(XIII) (рис. 11) [79]



Ориентация  $\pi$ -НЭП атомов O(1) и O(1') по отношению к смежным связям C(22')—O(1') и C(22')—O(1) в СП(XIII) одинакова и описывается углами 159,2 и 161,4° соответственно. Тем не менее длины связей C(22')—O(1) (1,459(1) Å) и C(22')—O(1') (1,434(2) Å) в спиро-узле СП(XIII) оказались различными. Введение в положение 8 спиропирана (XIII) электроноакцепторной NO<sub>2</sub>-группы приводит к сокращению связи O(1)—C(8a) до 1,358(2) Å, что, так же как в СП(II) и (III), где длины этих связей составляют 1,356(3) Å, свидетельствует об увеличении сопряжения  $\pi$ -НЭП атома O(1) с  $\pi$ -системой бензольного кольца.

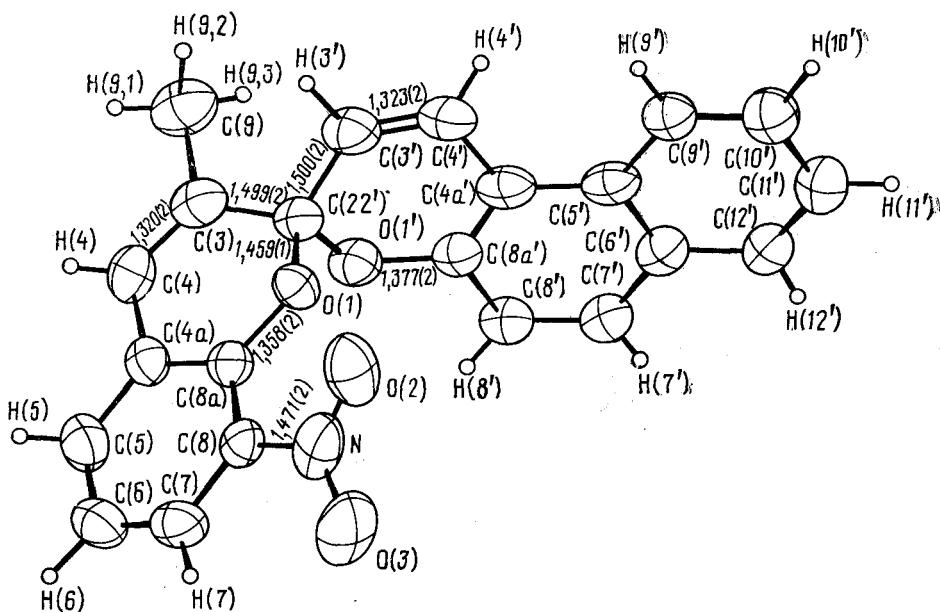


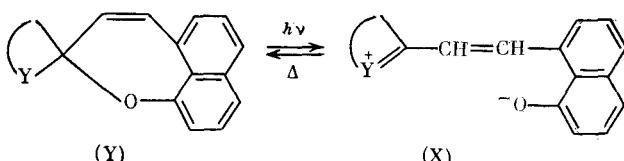
Рис. 11. Общий вид «симметричного» СП(XIII)

Аннелирование же дополнительного бензольного ядра в положение-5',6'-бензопиранового фрагмента приводит к удлинению аналогичной связи  $O(1')-C(8a')$  до 1,377(2) Å, что, так же как в СП(VII), где длина связи равна 1,372(3) Å, свидетельствует об ослаблении сопряжения  $\pi$ -НЭП атома  $O(1')$  с  $\pi$ -системой нафталинового цикла. При таком строении спиро-узла СП(XIII) более полярной будет связь  $C(22')-O(1)$ , а более активной —  $\pi$ -НЭП атома  $O(1')$ , поэтому в спиро-узле преvalирующими будут  $n(O(1'))-\sigma^*(C(22')-O(1))$ -взаимодействия, которые и приводят к удлинению связи  $C(22')-O(1)$ . При этом связь  $C(22')-O(1')$  оказывается лишь незначительно удлиненной по сравнению с нормальным значением 1,41—1,43 Å [15—17].

Связь  $C(22')-O(1)$  удлинена в СП(XIII) меньше, чем в аналогичных индолиновых СП(I)—(IV) и длина ее совпадает с длиной связи  $C_{\text{спиро}}-O$  (1,452(2) Å) в СП(V), в котором активность НЭП атома  $N(1')$  ниже, чем в СП(I)—(IV). Эти данные свидетельствуют о том, что эффективность результирующего  $n-\sigma^*$ -взаимодействия в спиро-узле, содержащем два одинаковых гетероатома  $O$ , несмотря на их различное электронное состояние, оказывается ниже, чем в спиро-узле, содержащем атомы  $O$  и  $N$ . Тем не менее открывается возможность создания новых классов фотохромных СП, содержащих в спиро-узле одинаковые гетероатомы, но в различных электронных состояниях. При этом строение, а значит, и фотохимические свойства таких СП можно регулировать путем изменения электронного окружения гетероатомов.

### 3. Строение первого представителя спиро-(2Н)-нафто(1,8-*bc*)оксепинов:

В соответствии с предположениями, основанными на квантовохимических расчетах [68], ожидалось, что в электронных спектрах цвиттерионов X появится длинноволновая полоса (1500—2000 нм).



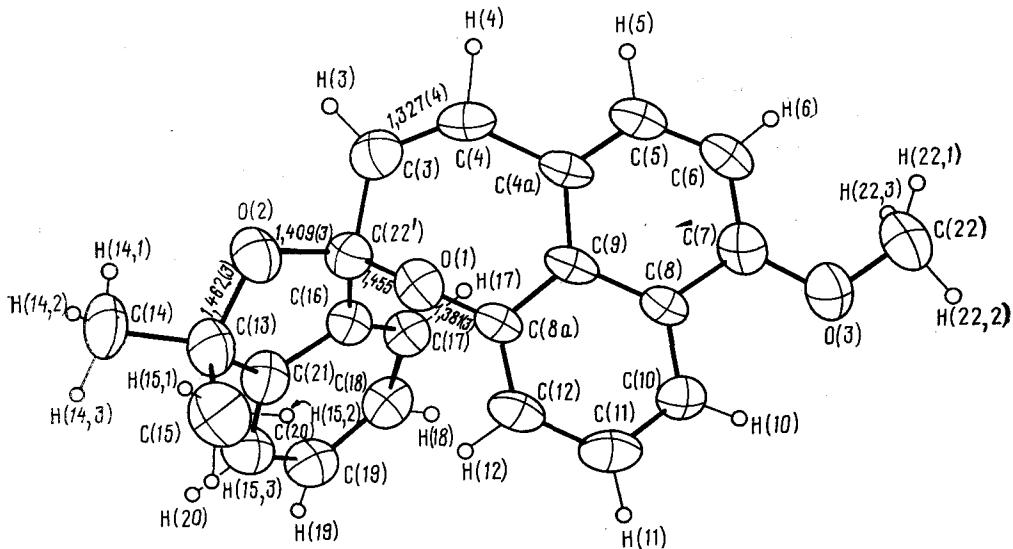
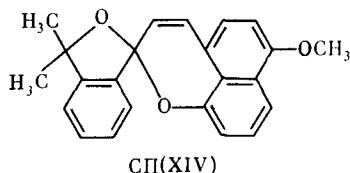


Рис. 12. Общий вид спиро-(2H)-нафто(1,8-bc)оксепина

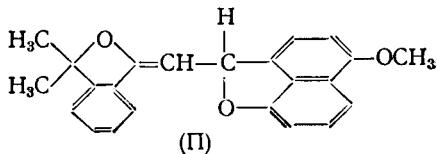
Однако длительное время спиропираны (Y), содержащие семичленные циклы, получить не удавалось [80]. Впервые такой СП (XIV) удалось получить и исследовать его строение в 1986 г. [81].



Общий вид СП(XIV) показан на рис. 12. Двугранный угол между плоскостями  $O(1)C(22')C(3)$  и  $O(2)C(22')C(16)$  равен  $89,9^\circ$ . Оксайндовая часть молекулы имеет конфигурацию конверта с углом перегиба по линии  $C(22') \dots C(13)$  на  $25,0^\circ$ . Из-за жесткой тетраэдрической конфигурации спироатома  $C(22')$  семичленный оксепиновый цикл сильно напряжен и имеет гофрированную конформацию. Такая конформация семичленного цикла приводит к изменению взаимного расположения  $\pi$ -НЭП атома  $O(1)$  и смежной связи  $C(22')-O(2)$  в спиро-узле. Если ориентация  $\pi$ -НЭП атома  $O(2)$  и смежной связи  $C(22')-O(1)$  описывается углом  $165,0^\circ$  и оказывается благоприятной для орбитального взаимодействия  $n^*(O(2))-\sigma^*(C(22')-O(1))$ , то ориентация  $\pi$ -НЭП атома  $O(1)$  и смежной связи  $C(22')-O(2)$  — углом  $110,4^\circ$ , что указывает фактически на отсутствие обратного взаимодействия  $n^*(O(1))-\sigma^*(C(22')-O(2))$ . Поэтому в СП(XIV) эффективность взаимодействия  $\pi$ -НЭП атома  $O(2)$  с  $\sigma^*$ -орбиталью связи  $C(22')-O(1)$  увеличивается, что приводит к укорочению связи  $C(22')-O(2)$  до  $1,409(3)$  Å и удлинению связи  $C(22)-O(1)$  до  $1,455(3)$  Å.

В семичленном гетероцикле с углом поворота вокруг связи  $O(1)-C(8a)$  на  $63,3^\circ$   $\pi$ -НЭП атома  $O(1)$  оказывается направленной внутрь гетероцикла в сторону атома  $C(4)$ , хотя и отклоняется от линии  $O(1) \dots C(4)$  примерно на  $38^\circ$ . Учитывая короткое межатомное расстояние  $O(1) \dots C(4)$  (2,88 Å) и деформацию валентного угла  $C(3)C(4)C(4a)$  до  $130,3^\circ$ , можно предположить наличие аттрактивного вторичного взаимодействия между атомами  $O(1)$  и  $C(4)$ , дестабилизирующим гетероцикл [79]. По-видимому, этими особенностями строения СП(XIV) объясняется его быстрое превращение в растворе при облучении ртутной

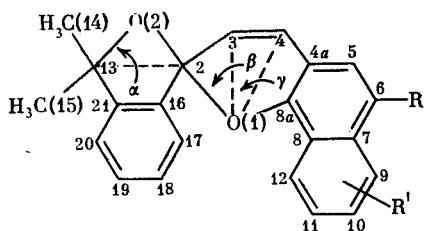
лампой с фильтром 313 нм не в соединении (X), а в соединении (II), [81].



## V. СТРОЕНИЕ, ФОТО- И ТЕРМОХРОМНЫЕ СВОЙСТВА СПИРОПИРАНОВ 2-ОКСАИНДАНОВОГО РЯДА С ПОЛИКОНДЕНСИРОВАННЫМИ ХРОМЕНОВЫМИ ФРАГМЕНТАМИ<sup>1</sup>

### 1. Строение спиропиранов 2-оксацинданового ряда

Уже отмечалось, что значительное улучшение рабочих характеристик СП и, в первую очередь, увеличение стабильности их фотоиндуцированной формы может быть достигнуто введением в бензопирановый фрагмент молекулы сильных электроноакцепторных заместителей. Однако такие заместители значительно понижают фотоустойчивость СП [63], резко ограничивая тем самым сферу практического использования материалов на их основе [83]. В связи с этим было предпринято изучение спиропиранов 2-оксацинданового ряда СП(XV)–(XVIII), стабилизация фотоокрашенной формы которых достигается за счет увеличения размера  $\pi$ -системы хиноидного фрагмента посредством аннелирования дополнительных ареновых ядер по связи 7,8 бензопирановой части молекул [84].



СП(XV)–(XVIII)

(XV): R = H, R' = H;  
(XVI): R = H, R' = 10, 11-бензо;  
(XVII): R = [Br], R' = H;  
(XVIII): R = NO<sub>2</sub>, R' = H.

Рентгеноструктурное исследование СП(XV)–(XVIII) показало, что эти соединения имеют одинаковую конформацию. Нафто(антрацено)пирановый и оксациндановый части молекул расположены приблизительно ортогонально друг к другу. Двугранный угол между плоскостями O(1)C(2)C(3) и O(2)C(2)O(16) составляет 93–95°. Во всех исследованных СП пирановый и оксациндановый фрагменты неплоские. Первый имеет складчатую конформацию с углами перегиба по линиям O(1) ... C(3) от 21,4 до 28,6° и O(1) ... C(4) от 10,2 до 13,3°, а второй — конформацию конверта с углом перегиба по линии C(2) ... C(13), равным 15,5–17,3°. На рис. 13 показано строение одного из исследованных спиропиранов в табл. 2 приведены их основные структурные параметры.

Так же как в исследованных ранее индолиновых СП, в СП(XV)–(XVIII) связь C<sub>спиро</sub>—O(1) удлинена. Однако, если в СП(I)–(XI) значения длин этих связей находятся в интервале 1,460(2)–1,496(4) Å, то в СП(XV)–(XVIII) — в интервале 1,444(1)–1,465(2) Å. При этом в незамещенном СП(XV) эта связь (1,444(1) Å) наименее удлинена по сравнению с длинами нормальных связей C—O (1,41–1,43) Å в шестичлененных гетероциклических фрагментах. Аннелирование дополнительного бензольного ядра в СП(XVI) практически не влияет на длину связи C(22')—O(1) (1,447(1) Å). Введение же в положение 6 нафтоцианового фрагмента электроноакцепторных заместителей — Br в СП(XVII) и особенно NO<sub>2</sub>–

Таблица 2

## Основные структурные параметры исследованных спиропиранов 2-оксациданового ряда

СП	Заместители		Длины связей <sup>*1</sup> , Å				Углы, град				
	R	R'	C(22')—O(1)	C(22')—O(2)	O(1)—C(8a)	O(2)—C(13)	α	β	γ	τ <sup>*2</sup>	Δ <sup>*3</sup>
(XV)	H	—	1,444	1,417	1,372	1,461	17,3	21,4	10,2	159,6	159,8
(XVI)	H	10,11-бензо	1,447	1,417	1,377	1,461	16,3	22,2	10,3	158,4	159,8
(XVII)	Br	—	1,455	1,413	1,366	1,457	16,1	26,8	13,3	158,9	155,7
(XVIII)	NO <sub>2</sub>	—	1,465	1,407	1,354	1,458	15,5	28,6	11,4	160,1	155,5

<sup>\*1</sup> Погрешности в определении длин связей составляют 0,001—0,003 Å.

<sup>\*2</sup> Угол между π-НЭП атома O(2) и связью C(2)—O(1).

<sup>\*3</sup> Угол между π-НЭП атома O(1) и связью C(2)—O(2).

группы в СП(XVIII) — приводит к удлинению этой связи до 1,455(3) и 1,465(2) Å соответственно (табл. 2). В оксаиндановом фрагменте исследованных СП(XV) — (XVIII) связь C(22')—O(2) оказалась сокращенной до 1,417(1) — 1,407(3) Å по сравнению с нормальным значением длины C—O-связи в пятичленных гетероциклах (1,426 Å [85]). По мере удлинения связи C(22')—O(1), связь C(22')—O(2) проявляет тенденцию к сокращению; в то время как связь O(2)—C(13) в этих СП остается удлиненной (см. табл. 2).

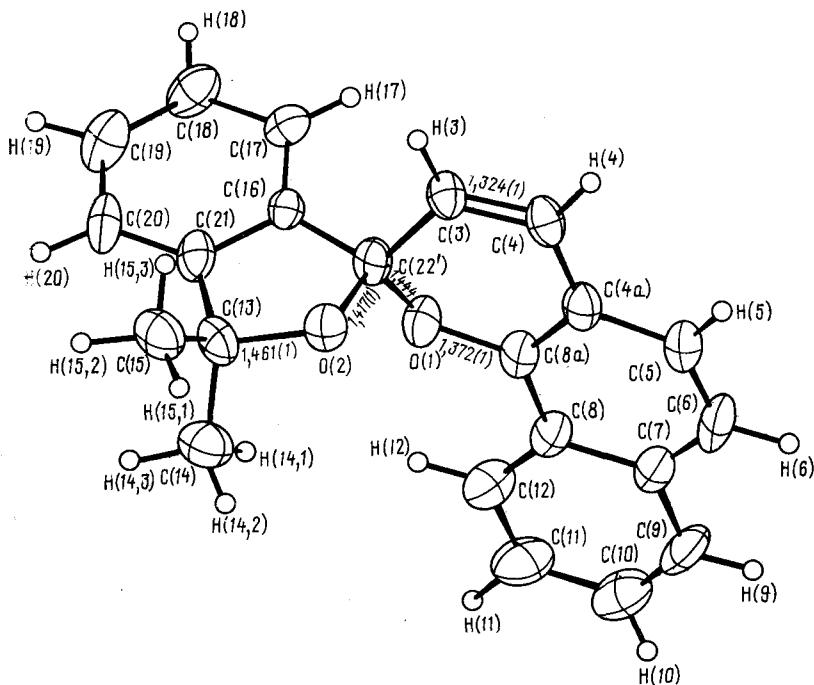
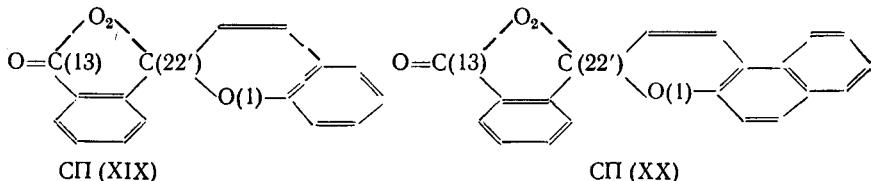


Рис. 13. Общий вид спиропирана 2-оксаинданового ряда

В спиро-узле СП(XV) — (XVIII) находятся два одинаковых гетероатома кислорода. В таких системах, в которых с аномерным атомом углерода связаны два атома кислорода, эффективность  $n$  —  $\sigma^*$ -взаимодействия, в первую очередь, будет зависеть от геометрического расположения НЭП атомов кислорода и электронного состояния этих атомов.

Исследованные СП(XV) — (XVIII) имеют одинаковую конформацию с близкими значениями углов  $\tau$  и  $\Delta$  (см. табл. 2). Однако электронное состояние атомов O(1) и O(2) в них существенно различаются. Атом O(1) связан с ароматической  $\pi$ -системой нафтилинового или антраценового фрагментов, длины связей O(1)—C(8a) (1,354(2) — 1,377(1) Å) близки к значениям аналогичных длин связей в  $\alpha$ -нафтоле (1,37 Å [86]) и свидетельствуют о значительном сопряжении НЭП атома O(1) с соседней  $\pi$ -системой. Такое сопряжение будет увеличивать полярность связи C(22')—O(1) по сравнению с полярностью связи C(22')—O(2) и уменьшать активность НЭП атома O(1) по сравнению с активностью НЭП атома O(2). Поэтому в исследованных спиропиранах взаимодействия  $n(O(2))$  —  $\sigma^*(C(22')—O(1))$  должны быть сильнее взаимодействий  $n(O(1))$  —  $\sigma^*(C(22')—O(2))$  и могут вызывать обнаруженное в СП удлинение связей C(22')—O(1) и укорочение связей C(22')—O(2). Так же как в СП(XIII), эти взаимодействия в СП(XV) — (XVIII) слабее, чем в СП(I) — (XI) с различными гетероатомами (O и N) в спиро-узле, с чем и связано меньшее удлинение связи C<sub>спиро</sub>—O(1) в СП(XV) — (XVIII).

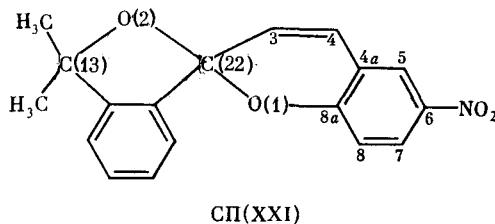
В исследованных ранее СП (XIX) и (XX) [87, 88]



$\pi$ -НЭП атома O(2) сопряжены с  $\pi$ -связью соседней карбонильной группы, о чем свидетельствуют длины связи O(2)–C(13) (1,35–1,37 Å), поэтому  $n$  —  $\sigma^*$ -взаимодействия атомов O(1) и O(2) в этих молекулах незначительны, и длины связей C(22')–O(1) (1,42 и 1,399 Å) остаются нормальными.

Введение электроноакцепторных заместителей Br и  $\text{NO}_2$  в положение 6 нафталинового фрагмента вызывает удлинение связи  $\text{C}(22')-\text{O}(1)$ , которое увеличивается с ростом электроноакцепторных свойств заместителей (1,455(3) Å в СП(XVII) и 1,465(2) Å в СП(XVIII)). Одновременно происходит укорочение связи  $\text{O}(1)-\text{C}(8a)$  до 1,366(3) Å в (XVII) и 1,354(2) Å в (XVIII) по сравнению с длиной этой связи в (XV) и (XVI), где она составляет 1,372(1) и 1,377(1) Å соответственно. Это свидетельствует об увеличении сопряжения НЭП атома  $\text{O}(1)$  с  $\pi$ -системой нафталинового фрагмента при введении электроноакцепторных заместителей, поэтому удлинение связи  $\text{C}(22')-\text{O}(1)$  в СП(XVII) и (XVIII) связано с усилением  $n(\text{O}(2))-\sigma^*(\text{C}(22')-\text{O}(1))$ -взаимодействия в этих соединениях, которое приводит также к сокращению длины связи  $\text{C}(22')-\text{O}(2)$  в СП(XVII) и (XVIII) до 1,413(3) и 1,407(3) Å соответственно, по сравнению с длиной этой связи в СП(XV) и (XVI), где она равна 1,417(1) Å.

Интересно, что в аналогичном бензопирановом СП (XXI) [89]



с  $\text{NO}_2$ -группой, находящейся в пара-положении к атому  $\text{O}(1)$ , связь  $\text{C}(22')-\text{O}(1)$  (1,452 Å) менее удлинена, а связь  $\text{O}(1)-\text{C}(8a)$  (ср. 1,366 Å) менее сокращена, чем в СП(XVIII). Эти данные указывают на то, что электроноакцепторное влияние  $\text{NO}_2$ -группы на атом  $\text{O}$  проявляется сильнее в нафталиновом фрагменте, чем в бензольном.

Для подтверждения электронной, а не стерической природы удлинения связей  $C(22')-O(1)$  и  $O(2)-C(13)$ , и сокращения связи  $C(22')-O(2)$  выполнены конформационные расчеты модельного СП [84]. После минимизации энергии напряжения молекулы длина связи  $C(22')-O(1)$  в ней оказалась обычной (1,422 Å), а длины связей  $C(22')-O(2)$  (1,434 Å) и  $O(2)-C(13)$  (1,439 Å) одинаковыми и близкими к нормальным значениям.

## 2. Термическая валентная изомеризация СП

Спиропираны (XV)–(XVIII) обладают выраженным термохромными свойствами в растворах полярных и неполярных растворителей. Расчитанные на основании данных динамического ЯМР значения свободной энергии активации термо-индуцированной валентной изомеризации

**Таблица 3**  
**«Окрашиваемость» спиропиранов (XV) — (XVIII) и значение**  
**длины связи  $C_{\text{спиро}}-\text{O}(1)$**

СП	«Окрашиваемость» *	Длина связи $C_{\text{спиро}}-\text{O}(1)$ , Å
(XV)	0,22	1,444 (1)
(XVI)	0,32	1,447 (1)
(XVII)	0,36	1,455 (3)
(XVIII)	0,46	1,465 (2)

\* Окрашиваемость оценивается по величине начального поглощения  $A_0$  растворов фотохромных СП в строго идентичных условиях облучения (температура, концентрация СП, длина и объем кюветы, интенсивность облучения). В качестве эталонного соединения чаще всего используют индолиновый СП (IV), принимая для него  $A_0 = 1$ .

СП (XV) — (XVIII) [84], а также некоторых других исследованных СП [90], в сравнении с длинами связей  $C_{\text{спиро}}-\text{O}(1)$  в этих соединениях, позволяют сделать следующие выводы:

1) варьирование строения гетеренового и пиранового фрагментов молекулы СП не оказывает существенного влияния на свободную энергию активации СП;

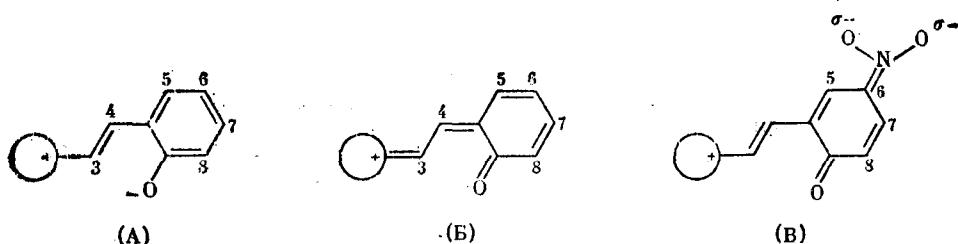
2) отсутствует корреляция между длиной связи  $C_{\text{спиро}}-\text{O}(1)$  в СП (XV) — (XVIII) и свободной энергией активации.

Отсутствие указанной корреляции, предсказанное также на основании квантовохимических расчетов в [91], обусловлено по-видимому, тем, что длина связи  $C_{\text{спиро}}-\text{O}(1)$  в переходном основном состоянии (область термохромного разрыва), как показано в [46], практически постоянна ( $\sim 1,95$  Å) и существенно отличается от длины этой связи в исходном состоянии. Поэтому небольшие изменения длины указанной связи, возникающие под влиянием структурных факторов, не сказываются существенно на величине энергии активации разрыва этой связи.

### 3. Фотохромизм спиропиранов 2-оксандинового ряда

Фотохромные свойства СП (XV) — (XVIII) в жидких и твердых растворах проявляются в широком интервале температур от 77 до 273 К. Использование техники импульсного фотолиза позволяет наблюдать обратимое фотоокрашивание и при 20° С. Для оценки относительной фотохимической активности СП (XV) — (XVIII) в работе [84] изучена легкость фотоокрашивания («окрашиваемость») этих соединений. Результаты исследования «окрашиваемости» СП (XV) — (XVIII) в сравнении с длиной связи  $C_{\text{спиро}}-\text{O}(1)$  приведены в табл. 3. Из таблицы видно, что эти величины изменяются симбатно, причем наибольшую фотохимическую активность проявляет СП (XVIII) с наиболее удлиненной связью. По-видимому, это обусловлено тем, что длина связи  $C_{\text{спиро}}-\text{O}(1)$  в переходном возбужденном состоянии существенно меньше, чем в переходном основном состоянии. Вследствие этого заметно снижаются и барьеры реакции СП в возбужденных состояниях. Поэтому фотохимическая активность окрашивания СП оказывается чувствительной уже к небольшим изменениям длины связи  $C_{\text{спиро}}-\text{O}(1)$  в основном состоянии, возникающим под влиянием различных структурных факторов в молекулах СП.

К сожалению, провести рентгеноструктурное исследование образующейся открытой окрашенной формы СП 2-оксандинового ряда не удалось, и судить о строении окрашенных продуктов можно лишь по косвенным данным. Рентгеноструктурное исследование открытых форм индолиновых СП показало, что они имеют цвиттер-ионное строение (A) с заметным вкладом канонической структуры (B).



Однако СП(XV) — (XVIII) и (XXII), в отличие от индолиновых СП, не зависимо от природы заместителей при увеличении полярности среды обнаруживаются батохромные сдвиги фотоиндуцированных полос поглощения [92]. Эти данные свидетельствуют об определяющем вкладе хиноидной структуры в строение окрашенной формы. Ранее (см. гл. III) было предположено, что аннелирование к фенолятному фрагменту дополнительных бензольных ядер в положения 5, 6 и 7, 8 должно стабилизировать хиноидную структуру (B), а аннелирование в положение 6, 7 — дестабилизировать эту структуру. Увеличение времени жизни СП при переходе от СП(XV) к СП(XVI) подтверждает эту точку зрения и свидетельствует о существенной роли такого способа стабилизации открытой формы СП.

Введение электроноакцепторных заместителей в нафтопирановый фрагмент СП также увеличивает время жизни открытых форм. Наибольшим стабилизирующим действием обладает нитрогруппа с сильным электроноакцепторными свойствами. По-видимому, так же как в индолиновых СП, стабилизация окрашенных продуктов СП(XVIII) с электроноакцепторными заместителями связана с увеличением вклада в их строение резонансной формы (B).

Дополнительным фактором стабилизации окрашенных форм исследованных СП может быть также образование различных межмолекулярных ассоциатов, как это имеет место для открытых мероцианиновых форм индолиновых СП. Причем, чем протяженней является сопряженная  $\pi$ -система СП, тем устойчивее (за счет  $\pi-\pi$ -взаимодействия) могут быть ассоциаты.

## VI. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, в результате анализа строения различных классов спиропиранов установлены структурные факторы, влияющие на их фотокаталитические свойства.

Показано, что фотохимические свойства спиропиранов во многом обусловлены тем, что уже в основном состоянии разрываемая при фотовозбуждении связь  $C_{\text{спиро}}-\text{O}$  ослаблена и удлинена за счет специфических орбитальных  $n-\sigma^*$ -взаимодействий, которые при переходе в возбужденные фотохимически активные состояния еще больше усиливаются, что способствует разрыву этой связи. Установлено, что фотохимическая активность спиропиранов зависит от длины связи  $C_{\text{спиро}}-\text{O}$  в основном состоянии и характера изменения длины этой связи в возбужденном состоянии. При этом фотохимическая активность спиропиранов оказывается более чувствительной к длине разрываемой связи  $C_{\text{спиро}}-\text{O}$ , чем термохромная активность.

Изучено влияние природы различных заместителей в бензопирановом и индолиновом фрагментах, природы, электронного состояния, взаимной ориентации гетероатомов в спиро-узле и размера гетероциклов на эффективность  $n-\sigma^*$ -взаимодействий в молекулах спиропиранов и длину связи  $C_{\text{спиро}}-\text{O}$  в основном состоянии.

Рассмотрена структура продуктов фотопревращения спиропиранов и стереохимические факторы ее стабилизации. Для окрашенных фотопроявленных спиропиранов в кристаллах обнаружено образование различных прочных межмолекулярных ассоциатов и сольватов, которые в существен-

зенной степени определяют стабилизацию сложной резонансной структуры спиропиранов не только в кристаллах, но и в растворах, что является более вероятной причиной сложного спектра поглощения этих соединений, чем предположение о существовании различных изомеров.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Барачевский В. Л., Лашков Г. И., Цехомский В. А. *Фотохромизм и его применение*. М.: Химия, 1977. 280 с.
2. *Betelson R. C.*//*Photochromism. Techn. Chem.*//Ed. G. H. Brown. N. Y.: Wiley Intersci., 1971. Ch. 2, 3.
3. *Органические фотохромы*/Под ред. А. В. Ельцова. Л.: Химия, 1982. 285 с.
4. Маревцев В. С., Зайченко Н. Л., Ермакова В. Д. и др.//*Изв. АН СССР. Сер. хим.* 1980. С. 2272.
5. *Arnold G., Paal G.*//*Tetrahedron*. 1971. V. 27. P. 1699.
6. *Tyer N. W., Becker R. S.*//*J. Amer. Chem. Soc.* 1970. V. 92. P. 1289.
7. *Tyer N. W., Jr., Becker R. S.*//*J. Amer. Chem. Soc.* 1970. V. 92. P. 1295.
8. Белайц И. Л., Платонова Т. Д., Барачевский В. А.//*Оптика и спектроскопия*. 1980. Т. 49. С. 1125.
9. Киприанов Л. И., Дядюша Г. Г., Михайленко Ф. А.//*Успехи химии*. 1966. Т. 35. С. 823.
10. *Kryszevski M., Nadolski B.*//*Advances in Molecular Relaxation processes*. Amsterdam, 1973. V. 5. P. 115.
11. *Döhne S.*//*Science*. 1978. V. 199. P. 1163.
12. Шибаева Р. П., Розенберг Л. П., Холманский А. С., Зубков А. В.//*Докл. АН СССР*. 1976. Т. 226.
13. Шибаева Р. П., Лобковская Р. М.//*Журн. структур. химии*. 1979. Т. 20. № 2. С. 369.
14. Алдошин С. М., Атовмян Л. О., Дьяченко О. А., Гольберштам М. А.//*Изв. АН СССР. Сер. хим.* 1981. С. 2720.
15. *Molecular structures and dimensions*. Utrecht, Netherlands, 1972. V. A1.
16. Бирюков Б. П., Унковский Б. В.//*Кристаллохимия*. Т. 9. М.: ВИНИТИ. 1974. С. 110—194 (Итоги науки и техники).
17. Бирюков Б. П., Унковский Б. В.//*Кристаллохимия*. Т. 11. М.: ВИНИТИ, 1976. С. 132—177 (Итоги науки и техники).
18. *Holden J. R., Dickinson C.*//*J. Phys. Chem.* 1977. V. 81. P. 1505.
19. *Williams D. E.*//*J. Amer. Chem. Soc.* 1967. V. 89. P. 4280.
20. *Bent H. A.*//*Chem. Revs.* 1961. V. 61. P. 275.
21. Захс Э. Р., Мартынова В. П., Эфрос Л. С.//*Химия гетероциклических соединений*. 1979. С. 435.
22. Маревцев В. С., Ермакова В. Д., Бешенко С. И. и др.//*Изв. АН СССР. Сер. хим.* 1980. С. 94.
23. Караев К. Ш., Фурманова Н. Г., Белов Н. В.//*Докл. АН СССР*. 1982. Т. 262. С. 877.
24. Алдошин С. М., Атовмян Л. О.//*Изв. АН СССР. Сер. хим.* 1985. С. 191.
25. Караев К. Ш., Фурманова Н. Г.//*Журн. структур. химии*. 1984. Т. 25. № 1. С. 185.
26. Алдошин С. М., Чехлов А. Н., Атовмян Л. О.//*Изв. АН СССР. Сер. хим.* 1986. С. 571.
27. Алдошин С. М., Атовмян Л. О., Козина О. А.//*Там же*. 1986. С. 2593.
28. Алдошин С. М., Атовмян Л. О., Козина О. А.//*Там же*. 1987. С. 188.
29. Алдошин С. М., Атовмян Л. О., Козина О. А.//*Там же*. 1987. С. 190.
30. Алдошин С. М., Атовмян Л. О.//*Там же*. 1985. С. 2009.
31. Алдошин С. М., Атовмян Л. О., Пономарев В. И.//*Хим. физика*. 1984. Т. 3. С. 787.
32. *Brown G., Marsh R. E.*//*Acta Crystallogr.* 1963. V. 16. P. 191.
33. *Basak A. K., Mazumdar S. K.*//*Cryst. Struct. Commun.* 1982. V. 11. P. 1609.
34. *Fukuyo H., Hirotsu K., Higuchi*//*Acta Crystallogr. B*. 1982. V. 38. P. 640.
35. Гридунова Г. В., Шкловер В. Е., Стручков Ю. Т., Чаянов Б. Л.//*Кристаллография*. 1983. Т. 28. С. 286.
36. Сажников В. А., Алдошин С. М., Ефимов С. П. и др.//*V Всесоюз. совещ. по фотохимии*: Тез. докл. Сузdal'-Иваново. 1985. С. 135.
37. *Eisenstein O., Onh N. T., Jean Y. et al.*//*Tetrahedron*. 1974. V. 30. P. 1717.
38. *Romers C., Altona C., Buys H. R., Hovinga E.*//*Top. Stereochem.* 1969. V. 4. P. 39—45.
39. *Williams J. O., Scarsdale J. N., Schäfer L., Ceise H. J.*//*J. Mol. Struct.* 1981. V. 76. P. 11.
40. *Hoffman R., Radom L., Pople J. A. et al.*//*J. Amer. Chem. Soc.* 1972. V. 94. P. 6221.
41. *Shustov G. N., Zolotoy A. B., Kostyanovskii R. G.*//*Tetrahedron*. 1982. V. 38. P. 2319.
42. *Coppens P., Schmidt G. M. J.*//*Acta Crystallogr.* 1965. V. 18. P. 62.
43. *Coppens P., Schmidt G. M. J.*//*Ibid.* 1965. V. 18. P. 654.
44. Холманский А. С., Зубков А. В., Дюмаев К. М.//*Успехи химии*. 1981. Т. 50. С. 569.
45. *Benze A., Botrel A., Apprion A., Guglielmetti R.*//*Tetrahedron*. 1979. V. 35. P. 31.
46. Симкин Б. Я., Макаров С. П., Минкин В. И.//*Химия гетероциклических соединений*. 1982. С. 1028.
47. Холманский А. С., Дюмаев К. М.//*Докл. АН СССР*. 1981. Т. 261. С. 704.
48. Плотников В. Г., Овчинников А. А.//*Успехи химии*. 1978. Т. 67. С. 444.
49. *Reinolds W. F., Dais P., Macintyre D. W. et al.*//*J. Amer. Chem. Soc.* 1983. V. 105. P. 378.

50. *Plessis H. P., Modro T. A., Nassimbeni L. R.*//*J. Cryst. Res.* 1983. V. 13. P. 179.
51. *Trueblood K. N., Goldish E., Donohue J.*//*Acta Crystallogr.* 1961. V. 14. P. 1009.
52. *Willey G. R., Drew M. G. B.*//*Acta Crystallogr.* C. 1983. V. 39. P. 403.
53. *Караев К. Ш., Фурманова Н. Г., Белов Н. В.*//*Докл. АН СССР.* 1980. Т. 253. С. 338.
54. *Робертс Дж. Касерио М.*//*Основы органической химии.* М.: Мир, 1978. Т. 2.
55. *Джапаридзе К. Г. Спирохромены.* Тбилиси: Мецинереба, 1979. 112 с.
56. *Холманский А. С., Зубков А. В.*//*Докл. АН СССР.* 1978. Т. 239. С. 338.
57. *Холманский А. С., Кунавин И. И.*//*Журн. физ. химии.* 1984. Т. 58. С. 991.
58. *Майсурадзе Д. П., Ахобадзе Ш. А., Махацвili Н. И. и др.*//*IV Всесоюз. конф. «Бессеребряные и необычные фотографические процессы»: Тез. докл. Сузdal'.* 1984. С. 137–138.
59. *Барлтроп Д., Коул Д.* Возбужденные состояния в органической химии/М.: Мир, 1978. 446 с.
60. *Алдошин С. М., Атовмян Л. С.*//*Изв. АН СССР. Сер. хим.* 1985. С. 2016.
61. *Aldoshin S. M., Atovmyan L. O.*//*Mol. Cryst. Liquid Cryst.* 1987. V. 149. P. 251.
62. *Кулемова Л. И.* Дис. ... канд. хим. наук. М.: МГУ им. М. В. Ломоносова, 1982.
63. *Gaudé D., Le Baccon M., Guglielmetti R., Gantron R.*//*Bull. Soc. chim. France.* 1979. V. 9–10. P. 11.
64. *Алдошин С. М., Атовмян Л. О., Козина О. А.*//*Изв. АН СССР. Сер. хим.* 1988. С. 1047.
65. *Барачевский В. А.*//*Журн. Всесоюз. хим. о-ва им. Д. И. Менделеева.* 1974. Т. 19. С. 423.
66. *Минкин Б. Я., Симкин Б. Я., Ниворожкин Л. Е., Лукьянов Б. С.*//*Химия гетероциклических соединений.* 1974. С. 65.
67. *Симкин Б. Я., Минкин Б. И., Ниворожкин Л. Е.*//*Там же.* С. 1180.
68. *Симкин Б. Я., Минкин Б. И.*//*Там же.* 1980. С. 177.
69. *Miler-Srenger E., Anglielmetti R.*//*Acta Crystallogr.* B. 1982. V. 38. P. 1980.
70. *Bercovici T., Heiligman-Rim R., Fischer E.*//*Mol. Photochem.* 1969. V. 1. P. 23.
71. *Balny C., Donzon R., Bercovici T., Fischer E.*//*Ibid.* 1969. V. 1. P. 225.
72. *Parshutkin A. A., Krongauz V. A.*//*Ibid.* 1974. V. 6. P. 437.
73. *Krongauz V., Kiwi J., Aratzel M.*//*J. Photochem.* 1980. V. 13. P. 89.
74. *Арсенов В. Д., Паршуткин А. А., Маревцев В. С., Черкашин М. И.*//*Изв. АН СССР. Сер. хим.* 1984. С. 1976.
75. *Арсенов В. Д., Маревцев В. С., Черкашин М. И.*//*Там же.* 1984. С. 1984.
76. *Арсенов В. Д., Паршуткин А. А., Маревцев В. С., Черкашин М. И.*//*Там же.* 1984. С. 1987.
77. *Алдошин С. М., Холманский А. С., Атовмян Л. О.*//*Там же.* 1986. С. 576.
78. *Веденеев В. И., Гурвич Л. В., Кондратьев В. Н. и др.* Энергия разрыва химических связей. Потенциалы ионизации и средство к электрону//М.: Изд-во АН СССР, 1962. С. 163.
79. *Алдошин С. М.* Дис. ... д-ра хим. наук. Черноголовка, 418 с.
80. *Чунаев Ю. М., Пряжигловская И. М., Курновская Л. Н., Гальберштам М. А.*//*Химия гетероциклических соединений.* 1980. С. 177.
81. *Локшин В. А., Межерицкий В. В., Минкин Б. И., Алдошин С. М. и др.*//*Докл. АН СССР.* 1986. Т. 291. С. 639.
82. *Алдошин С. М., Локшин В. А., Резонов А. Н. и др.*//*Химия гетероциклических соединений.* 1987. С. 744.
83. *Барачевский В. А., Козенков В. М., Квасников Е. Д.*//*Успехи науч. фотографии.* 1978. Т. 19. С. 108.
84. *Алдошин С. М., Локшин В. А., Резонов А. Н. и др.*//*Химия гетероциклических соединений.* 1987. С. 744.
85. *Sutton L. E. Tables of interatomic distances: Supplement 1956–1959.*//L.: Chem. Soc. Publ., 1965.
86. *Röbinson B., Hargreaves A.*//*Acta Crystallogr.* 1964. V. 17. P. 944.
87. *Караев К. Ш., Фурманова Н. Г., Белов Н. В.*//*Кристаллография.* 1981. Т. 26. С. 199.
88. *Караев К. Ш., Фурманова Н. Г., Белов Н. В.*//*Докл. АН СССР.* 1982. Т. 262. С. 609.
89. *Караев К. Ш., Фурманова Н. Г., Белов Н. В.*//*Там же.* 1981. Т. 260. С. 1121.
90. *Локшин В. А., Волошин Н. А., Трофимов Н. С. и др.*//*Изв. Северо-Кавказского науч. центра выс. шк. Естеств. науки.* 1983. С. 68.
91. *Симкин Б. Я., Макаров С. П., Фурманова Н. Г. и др.*//*Химия гетероциклических соединений.* 1984. С. 747.
92. *Мурин В. А., Барачевский В. А., Волошин Н. А. и др.*//*Оптика и спектроскопия.* 1979. Т. 46. С. 1027.

Отделение Института химической  
физики АН СССР, Черноголовка