

ФОТОХРОМНЫЕ ГИБРИДНЫЕ ХРОМЕНЫ С ОБРАТИМОЙ МОДУЛЯЦИЕЙ ФЛУОРЕСЦЕНЦИИ НА ОСНОВЕ КИСЛОРОДСОДЕРЖАЩИХ ГЕТЕРОЦИКЛОВ

А.М. Горелик, О.В. Венидиктова, А.О. Айт

Центр фотохимии ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН, ул. Новаторов, д. 7А, стр. 1, Москва, Российская Федерация, 119421

E-mail: 77gorelik@mail.ru, wolga.photonics@inbox.ru, ao_ait@mail.ru

Исследована реакция бензокумарина, содержащего свободную гидроксильную группу, который является бензолом хорошо известного люминофора – бета-4-метилумбелиферона с 1,1-дифенил-2-пропин-1-олом в результате которой синтезировано новое гибридное соединение, обладающее одновременно фотохромными и люминесцентными свойствами. Структура полученного соединения включает два аннелированных фрагмента – фотохромный нафтопирановый и флуоресцирующий кумариновый. Линейный бензокумарин, как исходное соединение для получения фотохрома, образуется в условиях реакции Пехмана при взаимодействии 2,7-дигидроксиафталина с ацетоуксусным эфиром в растворе 80% серной кислоты наряду с еще двумя сопродуктами – ангулярными бензохромоном и бензокумарином. Каждый из продуктов выделен как индивидуальное соединение методом колоночной хроматографии. Выделение продуктов стало возможным лишь после получения их гексильных эфиров при обработке смеси продуктов иодистым гексилом, хроматографической очисткой полученных эфиров с последующим деалкилированием каждого плавом смеси хлористого натрия и хлористого алюминия. Вторая стадия заключалась во взаимодействии гидроксibenзокумарина и пропинола в дихлорэтане в присутствии пиридиний трифторметансульфоната в качестве катализатора и триметилортоформата в качестве дегидратирующего агента. Спектр поглощения мероцианиновой формы синтезированного гибридного соединения имеет широкий пик с максимумом полосы поглощения при 442 нм. При облучении, флуоресценция исходной (закрытой) формы уменьшается с максимумом полосы флуоресценции при 456 нм. При темновой релаксации происходит увеличение интенсивности флуоресценции с одновременным уменьшением оптической плотности в области 400-600 нм. При этом оптическая плотность и флуоресценция выходят на плато, не достигнув исходных значений.

Такие структуры обладают свойствами, позволяющими влиять на флуоресценцию посредством фотохромных превращений в молекуле. Подобная фотоиндуцированная модуляция флуоресценции могла бы привести к созданию оптических переключателей с высокой светочувствительностью. Модуляцию интенсивности флуоресценции можно объяснить, как фотоиндуцированным изменением концентрации флуоресцирующих молекул, так и фотоиндуцированным индуктивно-резонансным переносом энергий возбуждения от флуоресцирующих исходных молекул к фотоиндуцированным молекулам.

Ключевые слова: синтез, спектроскопия, кумарин, фотохром, фотореакция

HYBRID PHOTOCROMIC CHROMENES WITH REVERSIBLE MODULATION OF FLUORESCENCE BASED ON HYDROGENCONTAINING HETEROCYCLIC COMPOUNDS

A.M. Gorelik, O.V. Venidiktova, A.O. Ayt

The Photochemistry center of the Russian academy of sciences, Novatorov st., 7A, bld. 1, Moscow, 119421, Russia

E-mail: 77gorelik@mail.ru, wolga.photonics@inbox.ru, ao_ait@mail.ru

The reaction of benzocoumarin containing a free hydroxyl group, which is the benzo-derivative of a well-known luminophore - beta-4-methylumbeliferon, with 1,1-diphenyl-2-propyn-1-

ol was studied. As a result, a new hybrid compound was synthesized, which simultaneously has photochromic and luminescent properties. The structure of the obtained compound includes two annelated fragments - photochromic naphthopyran and fluorescent coumarin. Linear benzocoumarin, as the starting compound for obtaining photochrom, is formed under the conditions of the Pechman reaction when 2,7-dihydroxynaphthalene reacts with acetoacetic ester in a solution of 80% sulfuric acid, along with two co-products - angular benzochromone and angular benzocoumarin. Each of the products was isolated as an individual compound by column chromatography. Isolation of individual products became possible only after obtaining their hexyl ethers by treating a mixture of products with hexyl iodide, chromatographic purification of the obtained esters, followed by dealkylation of each with a melt of a mixture of sodium chloride and aluminum chloride. The second stage consists in the interaction of hydroxycoumarin and propinol in dichloroethane in the presence of pyridinium trifluoromethanesulfonate as a catalyst and trimethylorthoformate as the agent of dehydration. The absorption spectrum of the merocyanine form of the synthesized compound has a broad peak with an absorption band maximum at 442 nm. Upon irradiation, the fluorescence of the initial (closed) form decreases with a maximum of the fluorescence band at 456 nm. During dark relaxation, the fluorescence intensity increases with a simultaneous decrease in optical density in the region of 400–600 nm. In this case, the optical density and fluorescence reach a plateau without reaching the initial values. This kind of structure have properties that make it possible to influence on fluorescence through photochromic transformations in the molecule. Such photoinduced fluorescence modulation could lead to optical switches with high photosensitivity. Fluorescence intensity modulation can be explained both by a photoinduced change in the concentration of fluorescent molecules and by photoinduced inductive resonance transfer of excitation energies from fluorescent initial molecules to photoinduced molecules.

Key words: synthesis, spectroscopy, coumarin, photochromic compounds, photoreaction

Для цитирования:

Горелик А.М., Венидиктова О.В., Айт А.О. Фотохромные гибридные хромены с обратимой модуляцией флуоресценции на основе кислородсодержащих гетероциклов. *Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва)*. 2024. Т. LXVIII. № 1. С. 13–17. DOI: 10.6060/RCJ.2024681.3.

For citation:

Gorelik A.M., Venidiktova O.V., Ayt A.O. Hybrid photochromic chromenes with reversible modulation of fluorescence based on hydrogencontaining heterocyclic compounds. *Ros. Khim. Zh.* 2024. V. 68. N 1. P. 13–17. DOI: 10.6060/RCJ.2024681.3.

ВВЕДЕНИЕ

Фотохромные органические соединения привлекают значительный интерес, поскольку на их основе возможно создание различных устройств и материалов, меняющих свои свойства под действием света. Так, на их основе производят линзы для солнцезащитных очков, оптические метки, [1–3], оптических устройств записи, считывания и хранения информации [4], лекарственных препаратов с фотоуправляемой фармакологической активностью [5]. Наиболее перспективными фотохромными соединениями являются нафтопираны (хромены) [6–8], поскольку обладают большей фотохимической стабильностью по сравнению с другими органическими фотохромами, в частности, спиропиранами и спирооксазинами. В циклической (закрытой) форме хромены бесцветны, но под дей-

ствием УФ излучения или солнечного света происходит разрыв С–О связи пиранового кольца в результате чего образуется мероцианиновая (открытая) окрашенная форма, способная к обратимому фотоиндуцированному или термическому изменению спектральных характеристик.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Получение гибридных соединений, содержащих в молекуле нафто(бензо)пирановый фрагмент, способный к фотохромным превращениям, и фрагмент люминофора, обладающий люминесцентными свойствами, позволяет исследовать влияние на флуоресценцию посредством фотохромных превращений в молекуле.

Целью данной работы является синтез и исследование фотохромных и люминесцентных свойств нового гибридного соединения, структура

которого включает аннелированные бензопирановый и кумариновый фрагменты, что является новой областью исследований.

Стандартная методика получения нафтопиранов заключается во взаимодействии нафтолов с 1,1-диарил-2-пропин-1-олами **1** при нагревании в таких растворителях, как толуол, дихлорэтан в присутствии кислых катализаторов, что приводит *in situ* к образованию нафтилпропаргилового спирта **2** и его циклизации в нафтопиран (схема 1) [9]. Необходимо отметить возможность образования побочного продукта – пропилиденнафталена **3** в случае взаимодействия промежуточного карбокатиона с нуклеофильным С-атомом нафтольного фрагмента (схема 1) [10, 11]. Этот способ применим и для гидроксизамещенных гетероциклических систем [12–15].

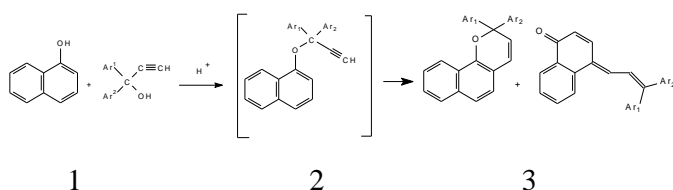


Схема 1. Взаимодействие 1-нафтола с пропаргиловыми спиртам

Ранее нами были синтезированы фотохромные гибридные соединения, в молекулу которых включены фрагменты 3-метил-6,9-дигидрокси- [16], 3-метил-6-гидроксиперинафтенона [17] и кумарина [18] обладающих люминесцентными свойствами.

В настоящей работе описан синтез нового гибридного соединения - 8,8'-дифенил-1-метил-3Н-пирано[*g*]хромен-3-она **7**, проявляющий и фотохромные и люминесцирующие свойства. Исходным для его получения является линейный бензокумарин-8-гидрокси-4-метил-2Н-бензо[*g*]хромен-2-он **4** который представляет собой бензолог хорошо известного люминофора бета-4-метил-умбелферона (схема 2).

Кумарин **4** получен при взаимодействии 2,7-дигидроксиафталина с ацетоуксусным эфиром в 80% серной кислоте в соответствии с методикой реакции конденсации Пехмана. Ацетоуксусный эфир представляет собой амбидентный электрофил, способный атаковать ароматическое кольцо либо атомом углерода кетогруппы, либо атомом углерода этоксикарбонильной группы, с последующей циклизацией. При его взаимодействии с 2,7-дигидроксиафталином теоретически возможно образование четырех гетероциклических продуктов – ангулярного и линейного кумаринов, ангулярного и линейного хромонов. Нами

были получены три из них, причем при взаимодействии с пропинолом к образованию фотохромного продукта приводит только реакция с кумарином **4**.

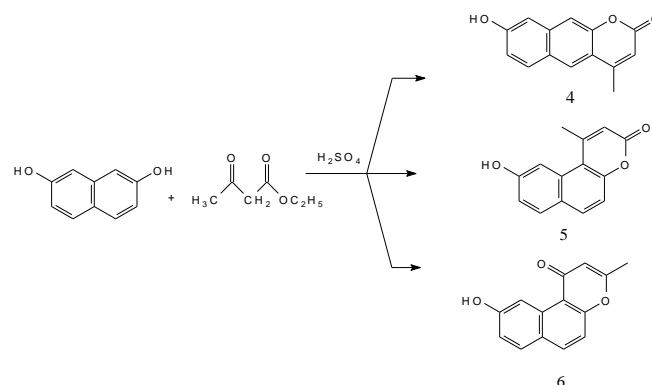


Схема 2. Взаимодействие 2,7-дигидроксиафталина с ацетоуксусным эфиром

9-Гидрокси-3-метил-1Н-бензо[*f*]хромен-1-он **6** был изолирован при перекристаллизации смеси продуктов из диметилформаида. Продукты реакции, оставшиеся в фильтрате после отделения бензохромена **6** обрабатывали иодистым гексилем в присутствии порошка карбоната калия. После хроматографического разделения полученных гексильевых эфиров и их обработки плавом смеси хлористого алюминия и хлористого натрия выделены еще два продукта реакции – бензокумарин **4** и 9-гидрокси-1-метил-3Н-бензо[*f*]хромен-3-он **5**.

При взаимодействии 8-гидрокси-4-метил-2Н-бензо[*g*]хромен-2-она **4** с 1,1-дифенил-2-пропин-1-олом при кипячении реагентов в дихлорэтане в присутствии каталитических количеств пиридиний трифторметилсульфоната и метилортоформиата в качестве дегидратирующего агента получен новый фотохромный гибридный продукт - 8,8'-дифенил-1-метил-3Н-пирано[*g*]хромен-3-он **7** (схема 3). Структура соединения доказана с использованием метода жидкостной хромато-масс-спектрометрии и данными спектра ¹H ЯМР.

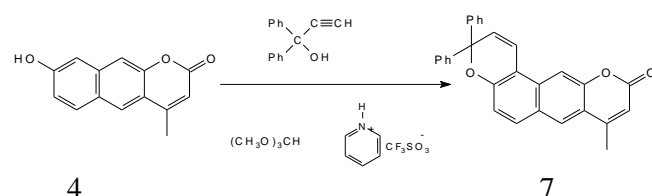


Схема 3. Взаимодействие бензокумарина с пропинолом

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Масс-спектры измерялись на приборе Shimadzu LCMS-2020. Спектрально-кинетические

исследования проводились при использовании спектрофотометра Cary-60 UV-Vis с рабочей концентрацией раствора в толуоле $2 \cdot 10^{-4}$ М в кварцевой кювете толщиной 2 мм. Люминесцентные исследования проводились на спектрофлуориметре Cary Eclipse с рабочей концентрацией $2 \cdot 10^{-5}$ М в толуоле. При проведении фотохимических исследований использовали осветитель LC-4 «Hamamatsu» с ксеноновой лампой L8253.

Синтез 8,8'-дифенил-1-метил-3Н-пирано[g]хромен-3-она 7

Раствор 0.096 г (0,42-ммол) кумарина 4, 0.126 г (0.60 ммол) 1,1-дифенил-2-пропин-1-ола, 24 мл (0,12 ммол) триметилортоформиата в присутствии каталитических количеств пиридиний трифторметансульфоната, кипятили в течении 1,5 ч в безводном дихлорэтано. Растворитель отгоняли на роторном испарителе, остаток хроматографировали на колонке с силикагелем элюируя смесью бензол: этилацетат 10:1. Получили 0.07 г (37%) серого порошка с т. пл. 185-187 °С, m/z 416 [M⁺].

СПЕКТРАЛЬНО-КИНЕТИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ

Были проведены спектрально-кинетические и люминесцентные исследования нового гибридного фотохромного соединения 8,8'-дифенил-1-метил-3Н-пирано[g]хромен-3-она 7. Спектр поглощения фотоиндуцированной формы соединения имеет широкий пик с максимумом полосы поглощения в 442 нм (рис. 1). Под действием УФ света уменьшается флуоресценция исходной формы с максимумом полосы флуоресценции в 456 нм. При фотообесцвечивании под действием видимого света флуоресценция соединения возвращается к исходному уровню.

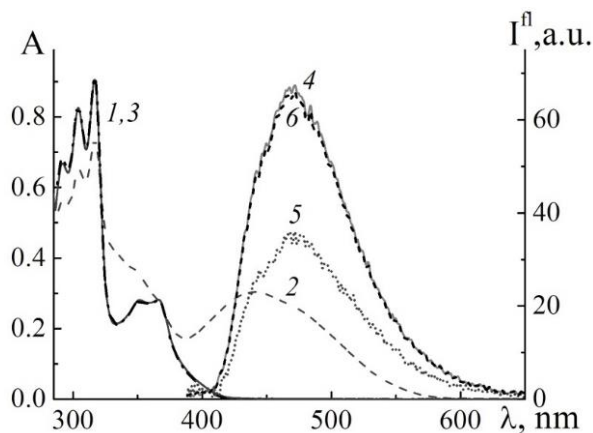


Рис. 1. Спектры поглощения (1-3) и флуоресценции соединения 7 при возбуждении светом с длиной волны 317 нм (4-6) в толуоле до (1,4), после облучения через УФС-1 (2,5) и фотообесцвечивания через ЖС-12 (3,6)

При темновой релаксации происходит уменьшение оптической плотности в области 400-600 нм с одновременным увеличением интенсивности флуоресценции. Однако, в этом случае, оптическая плотность и флуоресценция выходят на плато, не достигнув исходных значений. Полное фотообесцвечивание и возврат в исходное состояние происходит под воздействием видимого света (рис. 1, 2).

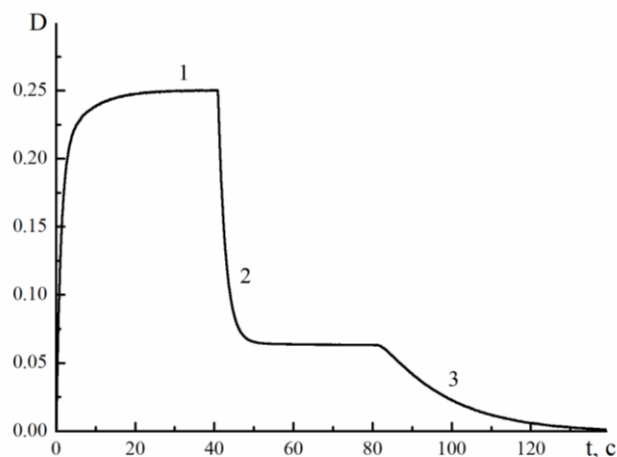


Рис. 2 Кинетическая кривая фотоокрашивания (1), спонтанной релаксации (2) и фотообесцвечивания (3) соединения 7 в толуоле на длине волны 442 нм

Как видно из приведенных спектров при фотохромных перестроениях молекулы под воздействием света изменяется интенсивность ее флуоресценции. Модуляцию интенсивности флуоресценции можно объяснить, как фотоиндуцированным изменением концентрации флуоресцирующих молекул, так и фотоиндуцированным индуктивно-резонансным переносом энергии возбуждения от флуоресцирующих исходных молекул к фотоиндуцированным молекулам.

ВЫВОДЫ

Разработан метод синтеза и получено новое гибридное фотохромное соединение 8,8'-дифенил-1-метил-3Н-пирано[g]хромен-3-он, в котором фотохромная часть (нафтопиран) и люминофор (кумарин) ангулярно соединены и представляют одну молекулу. Исследованы его спектрально-кинетические свойства. Показано, что новое гибридное соединение обладает как фотохромными, так и люминесцентными свойствами. При этом при фототрансформации исходной формы гибрида в фотоиндуцированную меняется интенсивность люминесценции. Таким образом, данное гибридное соединение может быть использовано для разработки

элементной базы молекулярной электроники в устройствах с фотомодуляцией люминесценции.

Работа выполнена в рамках Государственного задания ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

The authors declare the absence a conflict of interest warranting disclosure in this article.

ЛИТЕРАТУРА REFERENCES

1. Van Gemert B. Organic Photochromic and Thermochromic Compounds. Ed. Crano J.C., Gugliemetti R.J. Plenum Press, Ney York. 1999. V. 1. P.111-140.
2. Jia S., Fong W.-K., Grachem B., Boyd B.J. Chem. Mater. 2018. V. 30. N 9. P. 2873–2887. DOI: 10.1021/acs.chemmater.8b00357.
3. Evans R.A., Hanley T.L., Skidmore M.A. Nature Materials. 2005. V. 4. P. 249–253.
4. Barachevsky V.A., Krayushkin M.M., Kiyko V.V. Photon-Working Switches. Eds. Y. Yokoyama, K. Nakatani (Springer Japan KK, 2017). P. 181–208. DOI: 10.1007/978-4-431-56544-4_9.
5. Zhang J., Tian H. Photochromic Materials. Ed. Tian H., Zhang J. Wiley-VCH. 2016. V. 10. P. 399–408. DOI: 10.1002/0783527683734.ch10.
6. Delaire J., Nacatani J. Cemical Revies. 2000. V. 100. N 5. P. 1817–1845.
7. Herpworth J.D., Gabbutt C.D., Heron B.M. Colour Science. Dye and Pigment Chem. Ed. University of Leeds UK. 1999. V. 1. P. 161–167.
8. Tanaka M., Ikeda T., Q. Xu, H., Ando Y. Shibutani M. Nakamura H. Sakamoto. J. Org. Chem. 2002. V. 67. P. 2223–232.
9. Gabbutt CD., Heron B.M., Instone A.C., Thomas D.A., Partington S.M., Hursthouse M.B. Eur. J. Org. Chem. 2003. P. 1220–1228.
10. Gabbutt CD., Herpworth J.D., Heron B.M., Partington S.M. Dyes and Pigments. 2000. V. 47. P. 3–8.
11. Carvalho L.M., Silva A.M., Martins Cl., Coelho P.J. Tetrahedron Lett. 2003. V. 44. P. 1903–1907.
12. Queiroz M.-J.R.P., Plasencia P.M.S., Dubest R., Aubard J., Gugliemetti R. Tetrahedron. 2003. V. 59. P. 2567–2573.
13. Tanaka K., Aoki H., Hosomi H. Ohba S. Org. Lett. 2000. V. 2. P. 2133–2138.
14. Zhao W., Carreira E.M. Org. Lett. 2003. N 5. P. 4153– 4158.
15. Queiroz M.-J.R., Dubest R., Aubard J., Faure R., Gugliemetti R. Dyes and Pigments. 2000. V. 47. P. 2192–2198.
16. Горелик А.М., Вендиктова О.В., Айт О.А., Барачевский В.А. Рос. хим. ж. 2020. Т. 64. № 3. С. 50–54. DOI: 10.6060/rcj.2020643.5. Gorelik A.M., Venidiktova O.V., Ait A.O., Barachevsky V.A. Russian Journal of General Chemistry. 2021. V. 91. N 12. P. 2656–2659. DOI: 10.1134/S1070363221120380.
17. Горелик А.М., Вендиктова О.В., Айт О.А., Барачевский В.А. Фотохромные гибридные соединения с фотоиндуцированной модуляцией флуоресценции. Тез. докл. XIII Научн. конф. "Технологии и материалы для экстремальных условий". Изд-во МЦАИ РАН. 2018. С. 28–34. DOI: 10.26103/MZ.2019.27.83.003. Gorelik A.M., Venidiktova O.V., Ait A.O., Barachevskij V.A. Fotohromnye gibridnye soedineniya s fotoinducirovannoj modulyaciej fluorecencii. Tez. dokl. XIII Nauchn. konf. "Tekhnologii i materialy dlya ekstremal'nyh uslovij". Izd-vo MCAI RAN. 2018. P. 28–34 (in Russian).
18. Вендиктова О.В., Горелик А.М., Кошкин А.В., Барачевский В.А. Оптика и спектроскопия. 2022. Т. 130. С. 623–626. DOI: 10.21883/OS.2022.05.52414.5-22. Venidiktova O.V., Gorelik A.M., Koshkin A.V., Barachevskij V.A. Optics and Spectroscopy. 2022. V. 130. P. 623–626 (in Russian).

*Поступила в редакцию 05.06.2023
Принята к опубликованию 03.12.2023*

*Received 05.06.2023
Accepted 03.12.2023*