

*На правах рукописи*

**Богачева Анна Михайловна**

**СИНТЕЗ НОВЫХ ФОТОХРОМНЫХ СОЕДИНЕНИЙ В РЯДУ БЕНЗОТИЕНИЛЬ-  
НЫХ ПРОИЗВОДНЫХ ПЕРФТОРЦИКЛОПЕНТЕНА**

02.00.03 – Органическая химия

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискание ученой степени  
кандидата химических наук

Москва – 2013

Работа выполнена в лаборатории гетероциклических соединений Института органического синтеза имени И.Я. Постовского Уральского отделения Российской академии наук и в лаборатории гетероциклических соединений (ЛГС) Института органической химии им. Н. Д. Зелинского Российской академии наук

НАУЧНЫЙ РУКОВОДИТЕЛИ:

академик,

**Чарушин Валерий Николаевич**

кандидат физико-математических наук,

**Барачевский Валерий Александрович**

ОФИЦИАЛЬНЫЕ ОППОНЕНТЫ:

доктор химических наук, профессор

**Травень Валерий Федорович**

РХТУ, Москва

доктор химических наук, профессор

**Шестопалов Анатолий Михайлович**

ИОХ РАН, Москва

ВЕДУЩАЯ ОРГАНИЗАЦИЯ:

Научный исследовательский институт  
физической и органической химии  
ФГАОУ ВПО «Южный федеральный  
университет»

Защита диссертации состоится «26» ноября 2013 г. в \_\_\_ часов на заседании Диссертационного совета Д 002.222.01 в Учреждении Российской Академии Наук Институте органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН по адресу: 119991

Москва, Ленинский проспект, 47.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ИОХ РАН

Автореферат разослан «\_\_» октября 2013 г.

Ученый секретарь

Диссертационного совета Д 002.222.01

доктор химических наук

Л.А. Родиновская

**Актуальность темы.** В последние годы Лаборатория гетероциклических соединений ИОХ РАН фокусировалась на синтезе фотоактивных веществ для оптической памяти. На основе хромонов была получена обширная гамма хромогенных флуоресцирующих фотопродуктов, что позволило создать в кооперации с Лабораторией фотохромных систем Центра фотохимии РАН образцы многослойных оптических дисков с неdestructивным флуоресцентным считыванием оптической информации для архивной оптической памяти сверхвысокой информационной емкости. Использование фотохромных продуктов в таких оптических дисках обуславливает, в свою очередь, возможность перезаписи информации и, следовательно, реализацию оперативной оптической памяти. Среди известных фотохромных соединений дигетарилперфторциклопентены являются одними из наиболее привлекательных для использования в подобных устройствах, поскольку обладают необходимыми физико-химическими параметрами, к числу которых, в первую очередь, относятся термическая стабильность фотоизомеров и высокая цикличность их фотопревращений. В меньшей мере изучены нефторированные аналоги этих соединений, хотя они представляют несомненный интерес в силу большей доступности и дешевизны полупродуктов. В связи с этим, актуальными задачами исследования являлись направленный синтез и сопоставление свойств фотохромных аналогов с цикло- и перфторциклопентеновыми мостиками.

Разработка фотохромных регистрирующих сред для оперативной памяти предполагает применение таких фотохромных систем, которые должны обеспечивать неdestructивное считывание оптической информации. Одним из перспективных подходов является использование флуоресцентного считывания, основанного на явлении индуктивного переноса энергии возбуждения от флуорофора к фотоиндуцированной форме фотохромного соединения, известного под названием Ферстеровского флуоресцентного резонансного переноса энергии (FRET – эффект). Подобные регистрирующие среды должны состоять из фотохромного соединения и флуорофора, полоса поглощения которого не совпадает с полосами поглощения двух форм фотохромного соединения, тогда как полоса флуоресценции перекрывается с полосой поглощения фотоиндуцированной формы фотохрома.

**Цель работы.** Целью предлагаемого диссертационного исследования явилось выявление возможности использования обоих типов фотохромов для создания элементов оптической оперативной памяти. В рамках этой задачи планировалось разработать региоселективные методы введения в перфторциклопентеновые дигетарилэтены различные функциональные группы; осуществить синтез новых органических флуорофоров и изучить свойства дигетарилэтенев, ковалентно связанных с флуоресцирующими фрагментами, а также их механических смесей.

**Научная новизна.** Показано, что электрофильное замещение (ацилирование, нитрование и галогенирование) является эффективным региоселективным методом функционализации 1,2-бис[2-метилбензо[*b*]тиофен-3-ил]перфторциклопентена, приводящим как к моно-, так и дизамещенным симметричным и несимметричным фотохромным продуктам. С помощью реакций кросс-сочетания по Сузуки, а также трансформацией функциональных групп в положениях 6 и 6' фотохромов на основе перфторциклопентена синтезированы производные с ароматическими и гетероциклическими заместителями, часть которых обладает флуоресценцией исходных и циклизированных форм.

Получены перфторциклопентеновые аналоги известных дигетарилэтенон на основе циклопентенов, изучены спектральные и физико-химические свойства соответствующих пар фотохромов и показано, что в зависимости от природы растворителя стабильность данных соединений может быть сопоставимой или резко отличаться.

Разработаны методы синтеза интенсивно флуоресцирующих конденсированных соединений на основе пиридина и тиено[3,4-*b*]хромонов, что позволило получить продукты на основе перфторциклопентена, в которых люминесцирующие остатки ковалентно связаны с фотохромными фрагментами и продемонстрировать возможность создания композитных материалов на основе флуоресцентных тиено[3,4-*b*]хромонов и ряда синтезированных фотохромов с перекрывающимися полосами флуоресценции флуорофоров и поглощения циклических изомеров диарилэтенон, обеспечивающих индуктивный перенос энергии возбуждения от флуорофора к циклическому изомеру .

**Практическая значимость.** Предложены способы получения широкого ряда симметричных и несимметричных новых фотохромных дигетарилэтенон, содержащих модифицированные бензотиофеновые фрагменты, связанные перфторциклопентеновым мостиком. Полученные фотохромные соединения обладают широким диапазоном спектральных свойств, что позволяет использовать их в различных технологических задачах. Синтезированы и подобраны пары фотохромных и люминофорных соединений с оптимальным сочетанием спектральных и других физико-химических параметров для использования в качестве компонентов композиционных сред, необходимых для создания устройств, обладающих недеструктивной реверсивной оптической памятью с флуоресцентным считыванием информации.

**Апробация работы и публикации.** По теме диссертации опубликованы 4 статьи и 5 тезисов на научных конференциях. Материалы диссертации представлены на IV Молодежной конференция ИОХ РАН (Москва, 2010 г.); International congress on organic chemistry (Kazan, Russia, 2011); Joint symposium on organic photochromes «Phenics in Russia» (Chernogolovka, 2011); 3-м Международном Симпозиуме имени академика А.Н. Теренина

"Molecular photonics" (Санкт-Петербург, 2012 г.); 25<sup>th</sup> International symposium on the organic chemistry of sulfur (Czestochowa, Poland, 2012).

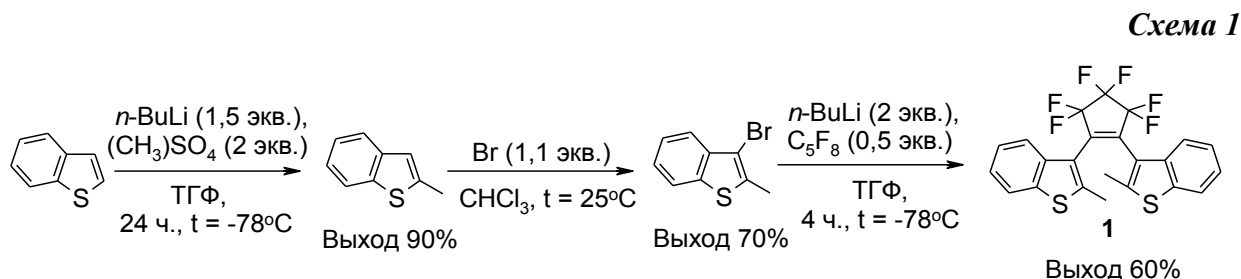
**Структура и объем работы.** Диссертация состоит из введения, литературного обзора, обсуждения результатов, экспериментальной части, выводов и списка литературы из \_\_\_ наименований. Работа изложена на \_\_\_ страницах.

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Обсуждению результатов диссертационного исследования предшествует литературный обзор, посвященный синтезу симметричных и несимметричных перфторциклопентеновых дигетерилэтенон на основе бензо[*b*]тиофена и тиофена. Приведенные литературные данные свидетельствуют о целесообразности создания широкого ряда таких фотохромов и необходимости исследования их фотохимических свойств. В обзоре дается краткий анализ методов получения несимметричных циклопентеновых дигетерилэтенон, а также описаны способы создания флуоресцентных материалов на основе дигетарилэтенон.

### 1. Синтез исходного 1,2-бис(2-метилбензо[*b*]тиофен-3-ил)перфторциклопентена

Ключевым соединением в данной работе являлся перфторциклопентеновый дигетерилэтен **1**, полученный по известной методике (схема 1).



### 2. Функционализация 1,2-бис(2-метилбензо[*b*]тиофен-3-ил)перфторциклопентена

Поскольку система дигетерилэтена **1** является электронодонорной по своей природе, модификация этого фотохрома проводилась с помощью электрофильных реакций, таких как ацилирование, нитрование, йодирования, а также реакцией кросс-сочетания по методу Сузуки. При этом симметричные структуры производных перфторциклопентена **1** были получены действием 2-х (или более) эквивалентов электрофильного агента, а несимметричные - при действии 1-ого эквивалента или селективной модификацией предварительно полученных дизамещенных производных **1**.

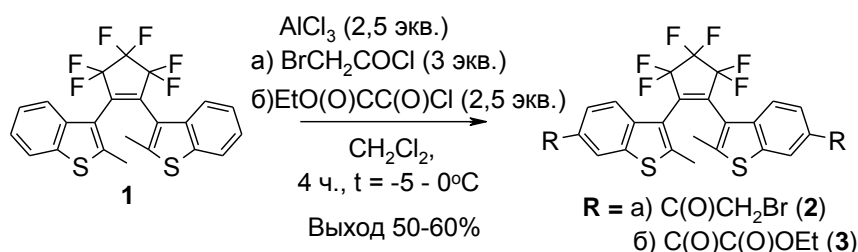
## 2.1. Реакции электрофильного замещения

### 2.1.1. Реакции ацилирования 1,2-бис(2-метилбензо[*b*]тиофен-3-ил)перфторциклопентена

Для создания билдинг-блоков для дальнейшей функционализации в работе использованы реакции ацилирования перфторциклопентена **1** бромацетилхлоридом, а также этилхлороксалатом, что позволило получить перфторированный аналог **3** соединения на основе цикlopентена, ранее полученного в лаборатории гетероциклических соединений ИОХ РАН в качестве перспективного соединения для фотоуправляемых реверсивных сред.

Реакция 1,2-бис(2-метилбензо[*b*]тиофен-3-ил)перфторциклопентена **1** с хлорангидридом бромуксусной кислоты протекает в хлористом метиле в присутствии  $\text{AlCl}_3$  и приводит к образованию соответствующего  $\alpha$ -бромкетона **2** с выходом 60% (схема 2).

Схема 2



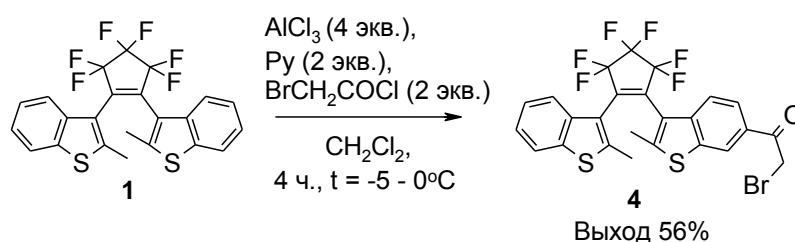
При ацилировании дигетерилэтена **1** существенным оказалось влияние количества  $\text{AlCl}_3$ . Так, использование 2,5 эквивалентов хлорида алюминия позволяет достичь наивысшего выхода целевого продукта, тогда как применение больших количеств катализатора приводит к осмолению реакционной смеси. В случае применения менее 2,5 эквивалентов, реакция не проходит до конца, в смеси присутствует *моно*-замещенный продукт. Оптимальным оказался 3-х кратный избыток хлорангидрида бромуксусной кислоты, меньшее количество последнего снижает выход до 30%. Повышение избытка ацилирующего реагента не привело к увеличению выхода.

Получение несимметричных производных с различными заместителями в бензотиофеновых фрагментах оказалось довольно сложной задачей, слабо отраженной в литературе.

Было установлено, что использование таких кислот Льюиса, как  $\text{TiCl}_4$  не оказывает никакого влияния на региоселективность процесса, а применение  $\text{SnCl}_4$ ,  $\text{ZnCl}_2$  не приводит к ацилпроизводным **2** или **4**. Перелома удалось добиться при использовании более мягкого и региоселективного катализатора, которым является смесь пиридина и  $\text{AlCl}_3$ . При получении *моно*-производного **4** наивысший выход продукта (56%) достигался при использовании 4-х эквивалентов  $\text{AlCl}_3$  и 2-х эквивалентов пиридина (схема 3). Большие количества кислоты Льюиса и основания приводили к частичному осмолению и пониже-

нию выхода продукта до 40%, а уменьшение соотношения катализатора - реагенты соответственно снижало выход фотохрома **4** (30%). Оптимальный результат достигался при использовании трехкратного избытка хлорангирида бромуксусной кислоты, тогда как меньшее количество (2 экв.) приводило к выходу 20 %. Существенную роль в решении проблемы региоселективного введения заместителя играли также температура процесса и порядок прибавления компонентов : пиридин добавлялся к суспензии хлорида алюминия в хлористом метиле при  $-5-0^{\circ}\text{C}$  с дальнейшим введением 1,2-бис(2-метилбензо[*b*]тиофен-3-ил)перфторциклопентена **1** и ацилирующего реагента. Реакционную смесь перемешивали при этой температуре 4 часа.

Схема 3

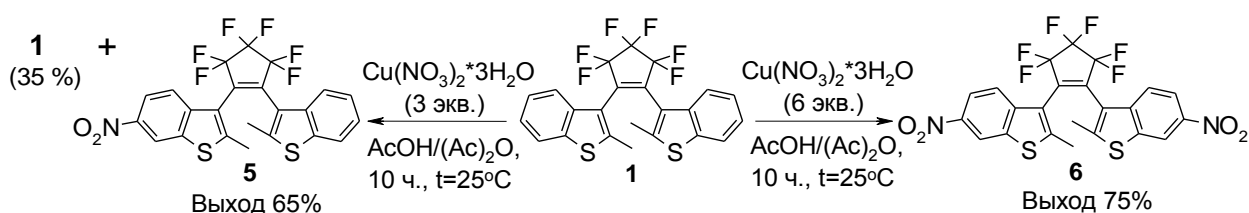


Подчеркнем, что в отсутствии пиридина, выход монозамещенного продукта **4** был не выше 18%.

### 2.1.2. Реакции нитрования 1,2-бис(2-метилбензо[*b*]тиофен-3-ил)перфторциклопентена

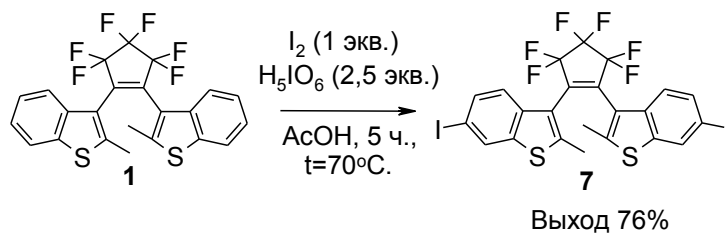
Из литературы было известно, что обработка дигетерилэтена **1** избытком дымящей азотной кислоты в уксусном ангидриде и уксусной кислоте приводила к получению смеси моно- и ди-нитропроизводных **5** и **6**. Нами был применен метод нитрования с использованием более мягкого нитрующего реагента  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ , который позволяет селективно выделять моно-нитродигетерилэтен **5** с 65%-ым выходом (схема 4).

Схема 4

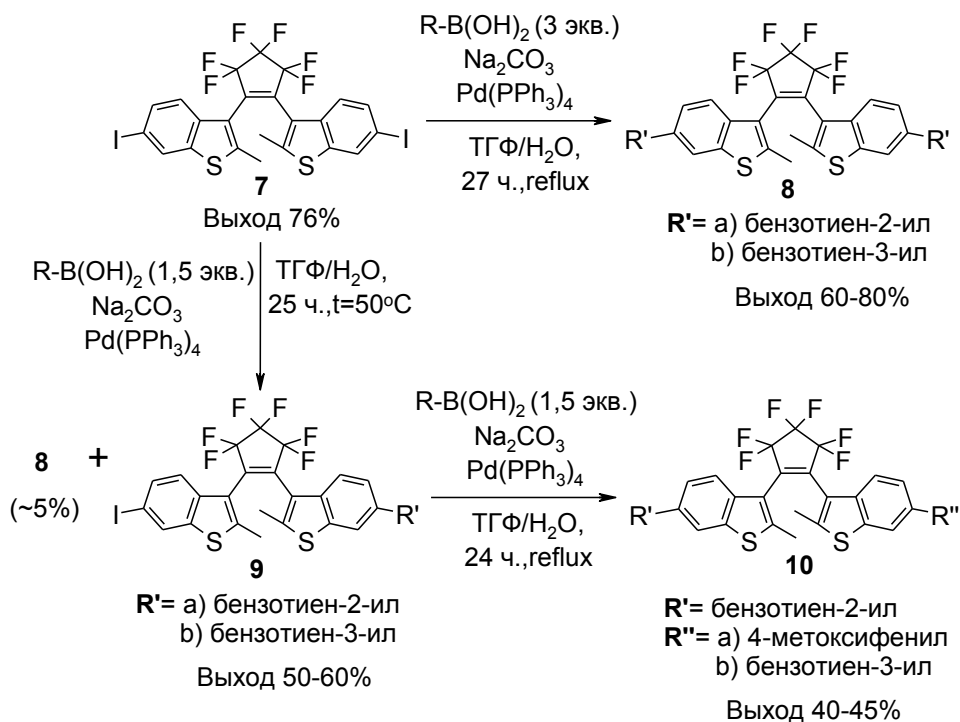


### 2.1. Реакции кросс-сочетания по Сузуки

Увеличение цепи сопряжения. фотохромов с бензотиофеновыми фрагментами достигалось введением ароматических фрагментов с помощью реакций кросс-сочетания. В работе продемонстрировано, что 1,2-Бис(2-метилбензо[*b*]тиофен-3-ил)перфторциклопентен **1** вступает в реакцию с йодом в присутствии  $\text{H}_5\text{IO}_6$  в уксусной кислоте с образованием удобного исходного соединения **7** с 76%-м выходом (схема 5).



Дигетарилэтены **8-10** были синтезированы по реакции Сузуки взаимодействием вещества **7** с (гетеро)арилборными кислотами в присутствии  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$  (схема 6). В зависимости от условий реакции были получены несимметричные **9, 10** или симметричные **8** производные дигетерилэтенов с хорошими выходами. Реакция монозамещения проходила в присутствии небольшого избытка (гетеро)арилборной кислоты (1,5 экв.), а добавление 3-кратного избытка (гетеро)арилборной кислоты приводило к образованию дизамещенных продуктов **8** (схема 6).



Таким образом, на основе 1,2-бис(2-метилбензо[*b*]тиофен-3-ил)перфторциклопентена **1** нами были разработаны региоселективные методы получения моно- и дигетарилзамещенных симметричных и несимметричных перфторциклопентенов с помощью реакций электрофильного замещения (ацилирование, нитрование, йодирование) и кросс-сочетания.

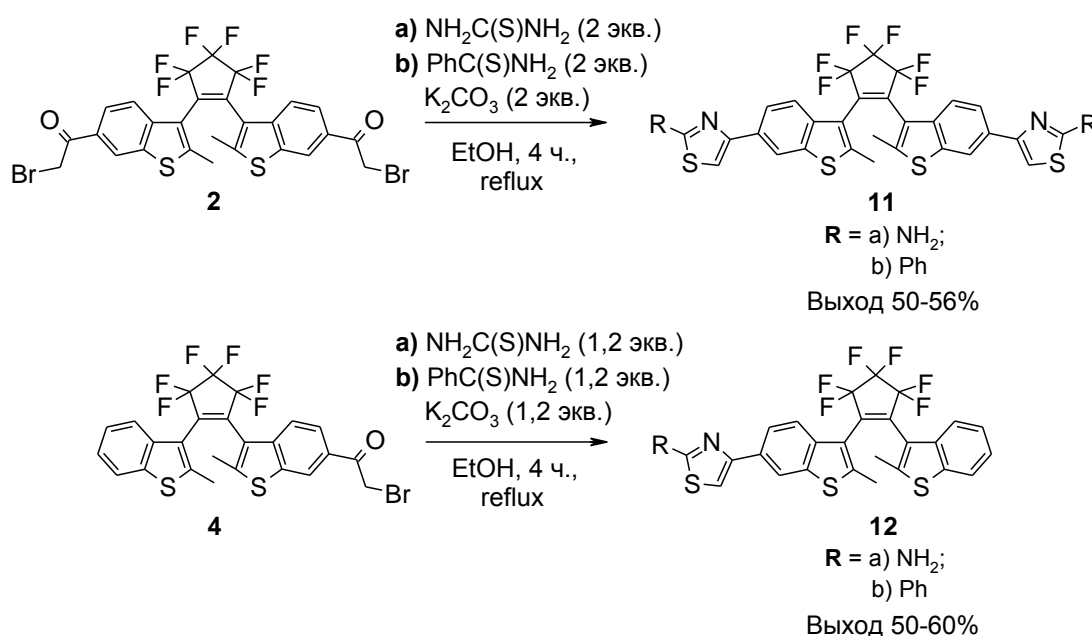


### 3. Модификация производных 1,2-бис(2-метилбензо[*b*]тиофен-3-ил)перфторциклопентена

#### 3.1. Получение производных 1,2-бис(2-метилбензо[*b*]тиофен-3-ил)перфторциклопентена на основе $\alpha$ -бромкетонов 2 и 4

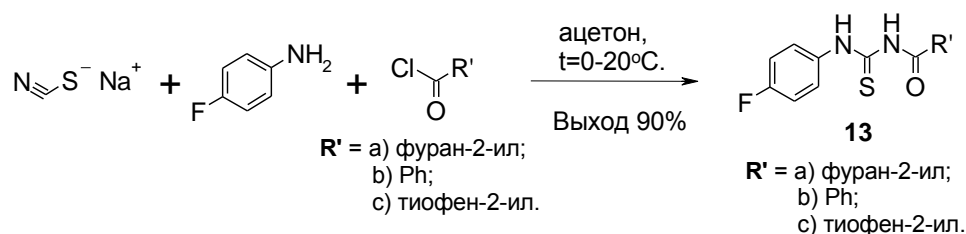
Полученные продукты 2 и 4 удобны для функционализации с получением различных гетероциклических структур. Кипячение 2 или 4 с тиомочевинной в этаноле дает фотохромные дигетерилэтены 11а и 12а с хорошими выходами, а кипячение в присутствии  $K_2CO_3$  соединения 11б и 12б (схема 7).

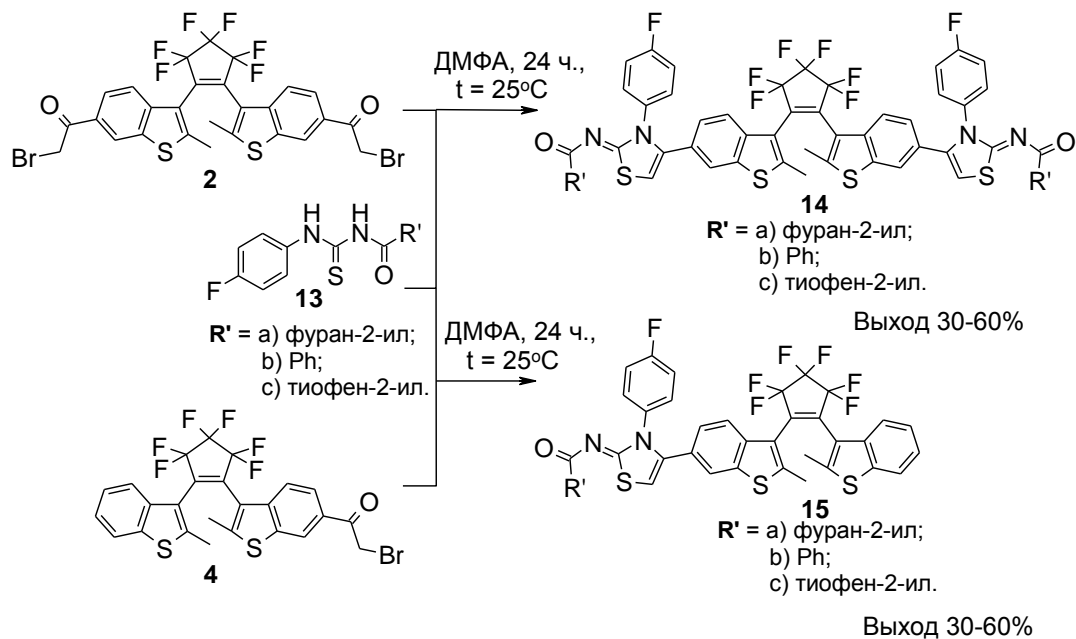
Схема 7



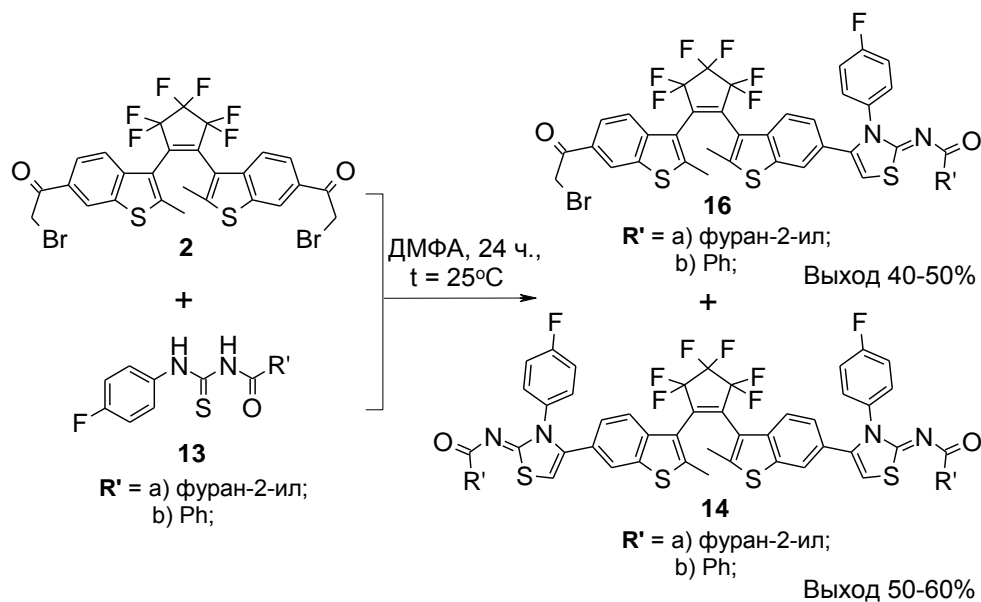
В поиске новых флуоресцирующих дигетарилэтенов были получены различные 1-(4-фторфенил)-3-(*R*-2-карбонил)тиомочевины 13а-с (схема 8), которые при взаимодействии в ДМФА с моно- и ди-бромацетилдигетерилэтенами 2, 4 образуют соединения 14, 15 (схема 9).

Схема 8

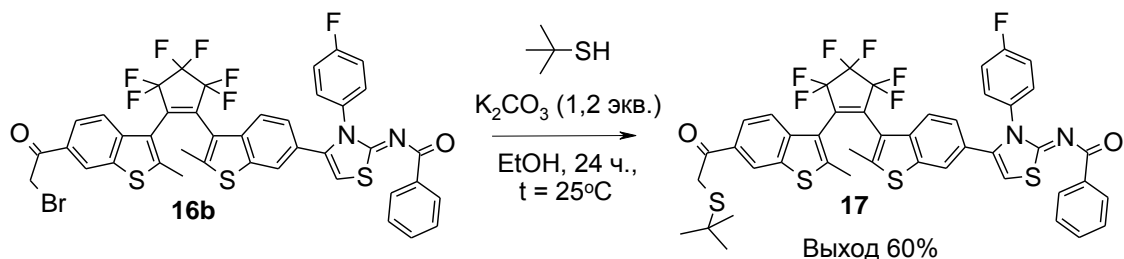




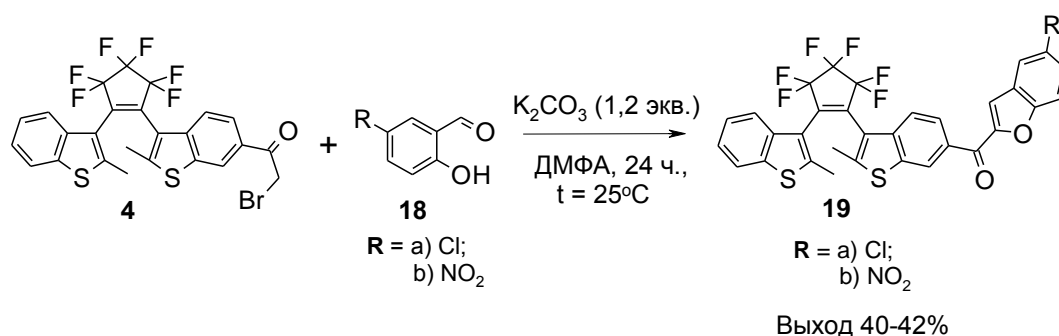
Варьированием соотношения реагентов **2** и **13a-b** удастся помимо дизамещенного **14** выделить продукт **16**, содержащий бромацетильный фрагмент, который может быть использован для дальнейшей модификации с целью получения новых несимметричных структур (схема 10).



Примером такого рода модификации является синтез соединения **17**, полученного взаимодействием вещества **16b** с 2-метилпропан-2-тиолом в этаноле в присутствии  $\text{K}_2\text{CO}_3$  при комнатной температуре, в течение 24 часов (схема 11).



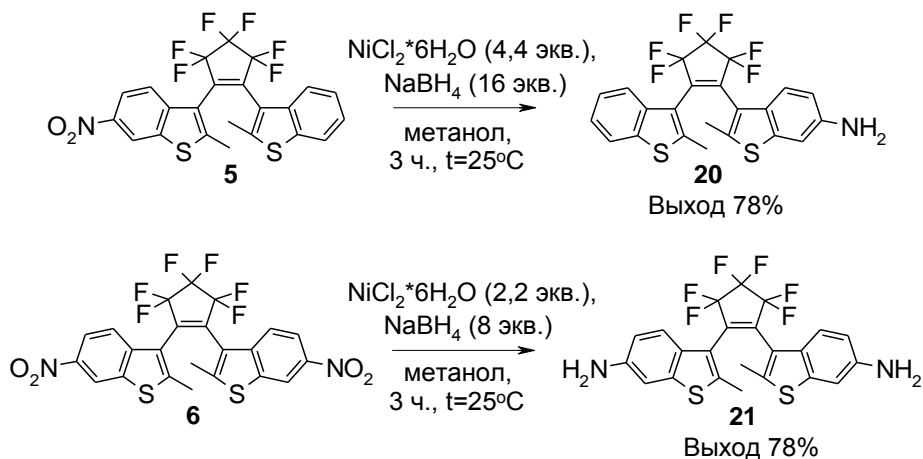
Подобным образом осуществляется нуклеофильное замещение атома брома в реакции с алицикловым альдегидом с последующей циклизацией и образованием соединений **19a,b**. Реакция протекает в ДМФА в присутствии  $K_2CO_3$  при комнатной температуре с выходом 40-42% (схема 12).



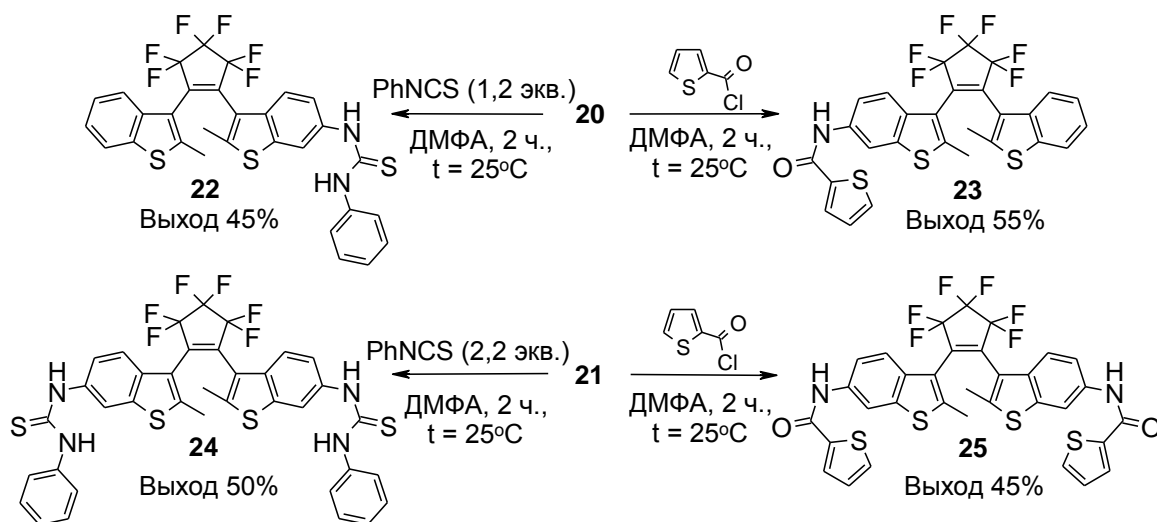
В заключении раздела отметим, что бромацетильный заместитель является одним из наиболее удобных функциональных фрагментов для модификации симметричных и несимметричных дигетарилэтенов в ряду 2-метилбензо[*b*]тиофеновых производных перфторциклопентена.

### 3.2. Получение производных на основе моно- и ди-нитроперфторциклопентенов

Получение нитрозамещенных дигетарилэтенов **5**, **6** открыло возможность для получения самых разнообразных аминопроводных. Восстановление нитрогруппы в присутствии хлорида никеля и боргидрида натрия в метаноле позволило синтезировать моно- и ди- аминопроводные 1,2-бис(2-метилбензо[*b*]тиофен-3-ил)перфторциклопентена **20** и **21** (схема 13), а также новые несимметричные дигетарилэтены (схема 14).



Взаимодействие фенилизотиоцианата в ДМФА с моно- и ди-аминодигетарилэтенем **20** и **21**, приводит к продуктам **22** и **24**, а реакция аминов **20**, **21** с тиофенкарбоновой кислотой в ДМФА при комнатной температуре дает продукты **23**, **25** (схема 14).

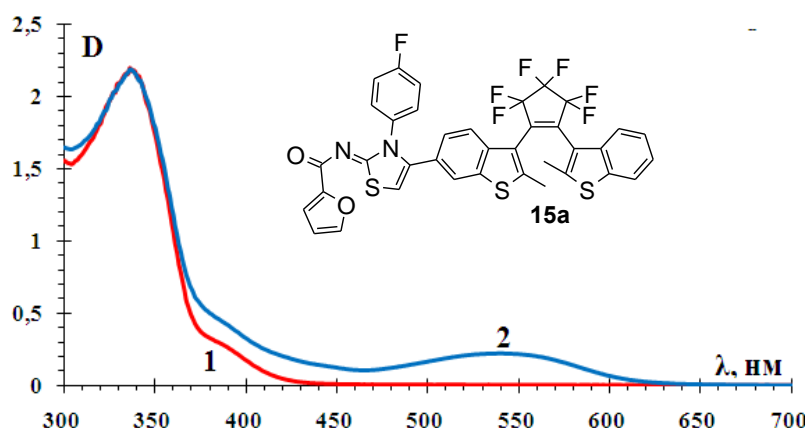


Селективное введения нитро группы в дигетарилэты, так же способствует получению различных симметричных и несимметричных гетероциклических структур на основе 1,2-бис(2-метилбензо[*b*]тиофен-3-ил)перфторциклопентена.

#### 4. Фотохимические свойства полученных производных 1,2-бис(2-метилбензо[*b*]тиофен-3-ил)перфторциклопентена

Все дигетарилэтенны **2**, **4**, **8-12**, **14-15**, **17**, **19**, **22-25** проявляют фотохромные свойства, и испытывают фотохромные превращения из открытой (**A**) в циклическую форму (**B**) и обратно под действием УФ или видимого света, соответственно. Результаты спектрально-кинетических исследований соединений **2**, **4**, **8-12**, **14-15**, **17**, **19**, **22-25** представлены в таблице 1. На рисунке 1 приведен спектр поглощения исходной открытой (**A**) (кривая 1) и

фотоиндуцированной циклической (**B**) (кривая 2) форм для дигетарилэтена **15a**, который типичен для всех других синтезированных соединений.



**Рисунок 1.** Спектры поглощения раствора соединения **15a** в толуоле до (1) и после (2) УФ облучения.

**Таблица 1.** Спектрально-кинетические характеристики фотохромных дигетарилэтенон в толуоле.

Соединение	$\lambda_A^{\text{макс}}$ , нм	$\epsilon_A \cdot 10^{-4}$ , ( $M^{-1} \text{cm}^{-1}$ )	$\lambda_B^{\text{макс}}$ , нм	$\Delta D_B^{\text{фот}}/D_A$	$k_{A-B}/k_{B-A}$
<b>4</b>	322	1.00	550	0.2	8.4
<b>2</b>	325	1.25	562	0.3	8.2
<b>9a</b>	335	5.00	560	0.2	3.9
<b>9b</b>	332	3.50	553	0.1	3.9
<b>8a</b>	335	4.50	575	0.5	4.8
<b>8b</b>	320	5.50	570	0.2	4.2
<b>10a</b>	309	2.00	570	0.3	3.8
<b>10b</b>	330	3.00	575	0.3	3.6
<b>12a</b>	308	1.75	546	0.2	14.0
<b>12b</b>	303	3.75	562	0.2	11.0
<b>11a</b>	309	2.25	566	0.2	19.0
<b>11b</b>	305	3.77	564	0.2	16.0
<b>15a</b>	343	3.32	547	0.1	2.4
<b>15b</b>	340	5.38	550	0.1	2.2
<b>15c</b>	348	3.35	548	0.2	2.9
<b>14a</b>	343	4.95	560	0.2	3.2
<b>14b</b>	341	4.08	566	0.2	3.3
<b>14c</b>	346	3.50	566	0.2	6.6
<b>17</b>	320	3.00	560	0.2	15.4
<b>19a</b>	317	3.08	555	0.1	6.0
<b>19b</b>	295	2.48	562	0.2	6.2
<b>22</b>	286	2.00	537	0.2	4.0
<b>24</b>	286	1.25	556	0.2	3.6
<b>23</b>	286	2.25	542	0.2	5.1
<b>25</b>	300	1.00	534	0.2	6.3

**Примечание:**  $\lambda_A^{\text{макс}}$  и  $\lambda_B^{\text{макс}}$  – длины волн максимумов полос поглощения открытой А и циклической В форм, соответственно;  $\epsilon_A$  – коэффициент молярной экстинкции открытой формы А;  $\Delta D_B^{\text{фот}}/D_A$  – величина фотоиндуцированного изменения оптической плотности в максимуме полосы поглощения циклической формы В, нормированная на величину оптической плотности в максимуме полосы поглощения открытой формы А;  $k_{A-B}/k_{B-A}$  – соотношение констант скоростей фотоокрашивания (переход из формы А в форму В под действием УФ излучения) и фотообесцвечивания (переход из формы В в форму А под действием видимого излучения).

Из таблицы 1 видно, что все представленные на ней дигетарилэтены проявляют фотохромные свойства. Полосы поглощения открытой формы этих соединений располагаются в УФ области спектра, поэтому растворы являются бесцветными. Положение максимумов полос их поглощения зависят от структуры соединений и располагаются в спектральном интервале 286-348 нм. Наиболее коротковолновыми полосами поглощения открытой формы характеризуются тиазолы **11**, **12**, а также аминопроизводные **22-25**, тогда как наиболее длинноволновые полосы поглощения открытой формы наблюдаются для соединений **14** и **15**. Как правило, несимметричные и симметричные производные характеризуются практически одинаково расположенными максимумами полос поглощения открытой формы. Однако коэффициенты молярной экстинкции для симметричных дигетарилэтенов выше, чем для несимметричных производных.

Наиболее практически важными являются спектральные характеристики циклической формы дигетарилэтенов. Из таблицы 1 следует, что положение максимумов длинноволновых полос поглощения, расположенных в видимой области спектра, в зависимости от структуры соединений меняется от 534 до 575 нм. Как и в случае открытого изомера, наибольший гипсохромный сдвиг наблюдается для соединений **22** и **25**. Как и предполагалось, диарилэтены **8** и **10** проявляют наиболее длинноволновые полосы поглощения циклической формы за счет удлинения цепи сопряжения. Для несимметричных производных характерно гипсохромное смещение полос поглощения циклической формы относительно соответствующих полос поглощения симметричных аналогов, что объясняется различием в длине сопряженных связей в молекулах.

Таблица 1 показывает, что большинство новых дигетарилэтенов характеризуются практически одинаковой чувствительностью к УФ излучению. Наиболее высокой светочувствительностью обладают бромкетон **2**, бензотинильные производные **8a** и **10**. Несимметричные диарилэтены **9b**, **15** и **19a** уступают по светочувствительности остальным синтезированным соединениям.

Одним из важнейших свойств фотохромных дигетарилэтенов является их чувствительность не только к УФ, но и к видимому излучению. При этом крайне желательно, чтобы эти величины были близкими. Для сравнительной оценки этих свойств синтезированных дигетарилэтенов использовалось соотношение констант скоростей фотоокрашивания ( $k_{A-B}$ ) и фотообесцвечивания ( $k_{B-A}$ ). Из таблицы 1 видно, что наиболее практически приемлемые свойства проявляют соединения **8-10**, **14a**, **14b**, **15**, **22**, **24**, которые характеризуются наименьшим соотношением  $k_{A-B}/k_{B-A}$ . Значительная разница в светочувствительности к УФ и видимому излучению обнаружена для соединений **11**, **12** и **17**. Сравнительный анализ синтезированных фотохромных дигетарилэтенов по совокупности измеренных пара-

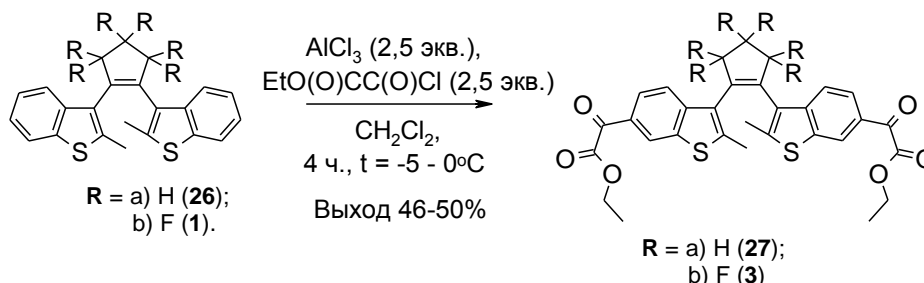
метров позволил выявить наиболее практически значимые соединения, к числу которых относятся фотохромы с бензотиенильными заместителями **8**, **9a** и **10**, тиазолы **14** и **15c**, а также тиомочевины **22** и **24**.

## 5. Сопоставление параметров фторированных и нефторированных дигетерилэтенов

Ранее в ЛГС ИОХ РАН был получен ряд перспективных фотохромных соединений на основе 1,2-бис-(2-метилбензо[*b*]тиен-3-ил)циклопентена, в частности 1,2-бис-(2-метил-6-этилоксалил-бензо[*b*]тиен-3-ил)циклопентен (соединение **27**), 1-[6-(2-аминотиазол-4-ил)-2-метилбензо[*b*]тиофен-3-ил]-2-(2-метилбензо[*b*]тиофен-3-ил)циклопентен, 1-[6-(бензофуран-2-ил)2-метилбензо[*b*]тиофен-3-ил]-2-(2-метилбензо[*b*]тиофен-3-ил)циклопентен, которые показали хорошую стабильность, фоточувствительность и наибольшее фотоиндуцированное изменение показателя преломления в растворах и полимерных пленках. Это дало возможность использовать перечисленные вещества в качестве реверсивных фотопереклюателей в различных технологических устройствах. В данной работе нами были синтезированы их фторированные аналоги и проведено сравнение таких параметров, как положение полос поглощения, фоточувствительность и стабильность.

В частности, реакцией ацилирования этилхлорксалатом 1,2-бис-(2-метилбензотиен-2-ил)перфторциклопентена **1** нами получен продукт **3** - аналог соединения **27** (схема 15).

Схема 15



Сравнительная оценка соединений **3** и **27** показала наличие существенных различий их спектральных свойств (рисунок 2).

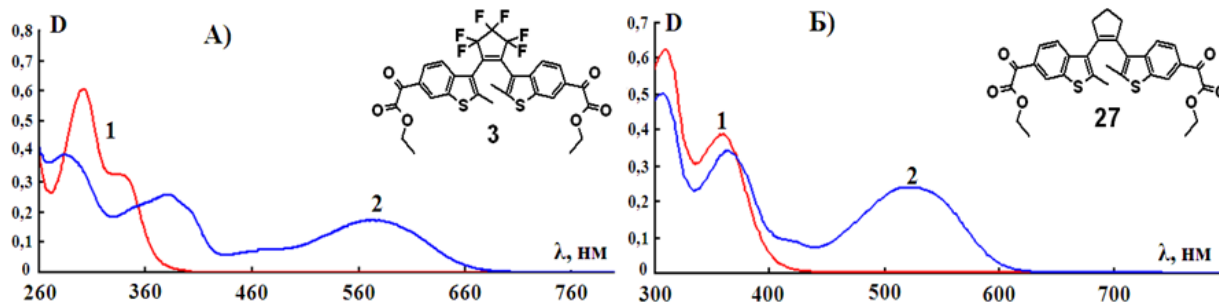


Рисунок 2. А) спектры поглощения раствора соединения **3** в ДМСО до (1) и после (2) облучения; Б) спектры поглощения раствора соединения **27** в ДМСО до (1) и после (2) облучения.

Для фторированного производного **3** характерно существенное bathochromное смещение (50 нм) полосы поглощения циклической формы по сравнению с циклопентеновым производным **27**, тогда как спектр поглощения открытой формы претерпевает небольшое гипсохромное смещение (25 нм). Оценка стабильности этой пары продуктов показала, что на нее сильно влияет природа растворителя. Так, при облучении нефитрированным светом растворов соединений в ДМСО или ПММА пленках кинетика фотодеградации приблизительно одинаковая. Однако в толуольных и ацетонитрильных растворах, а также в твердофазных пленках перфторированное соединение **3** показало существенное преимущество (рисунок 3).

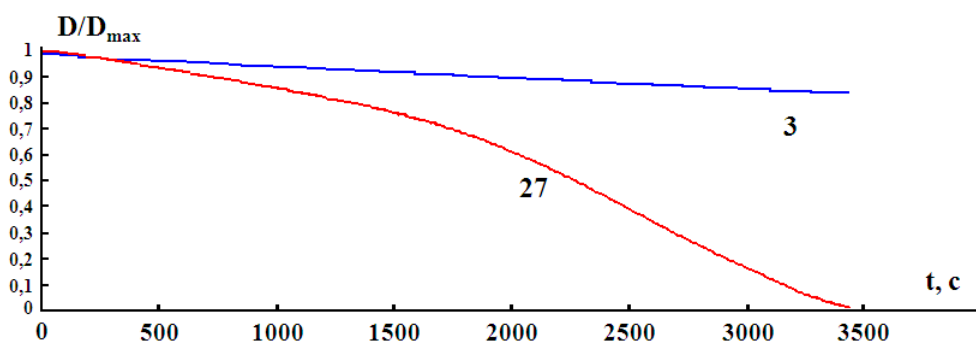


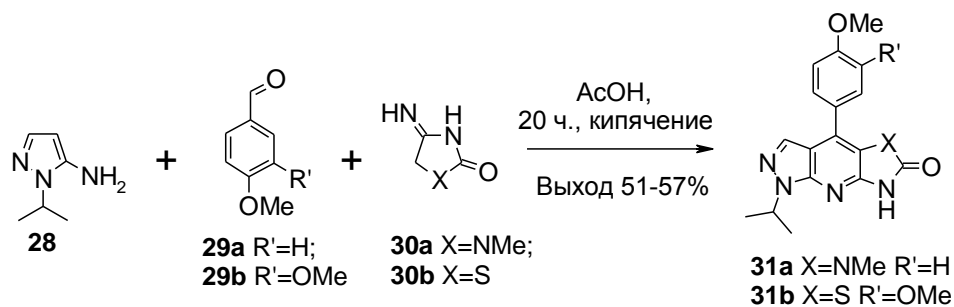
Рисунок 3. Кинетические кривые фотодеградации соединений **3** и **27** в ацетонитриле под действием нефитрированного излучения.

## 6. Синтез гетероциклических соединений, обладающих флуоресценцией

Для создания оптически управляемых люминесцентных материалов нами были получены флуоресцирующие конденсированные соединения на основе пиридина и тиено[3,4-*b*]хромона.

Была, в частности, осуществлена трехкомпонентная конденсация 4-иминоазолидинонов **30** с альдегидами **29** и 5-аминопиразолом **28** в уксусной кислоте при кипячении с образованием конденсированных гетероциклических систем **31** с выходами 51-57%, содержащих азолиновый фрагмент (схема 16).

Схема 16





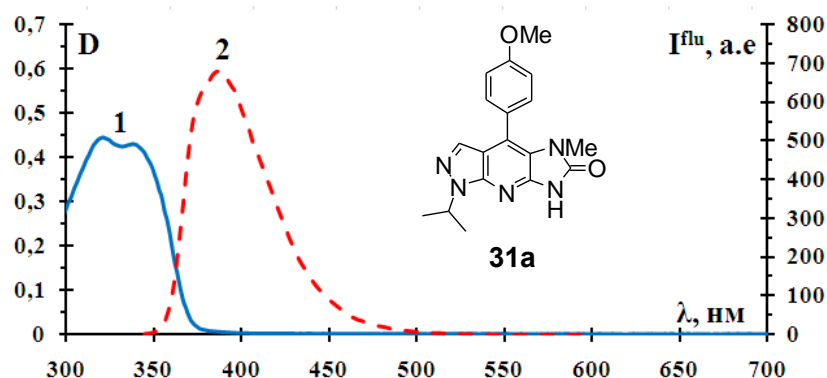
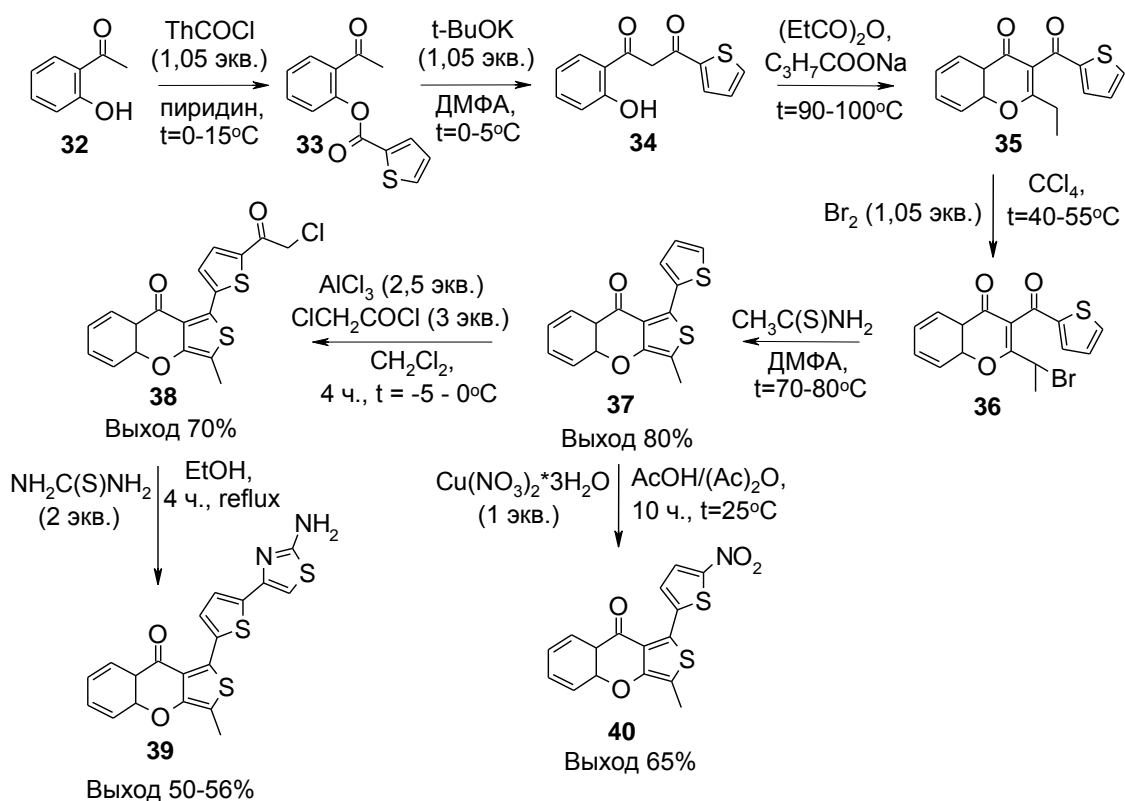


Рисунок 4. Спектры поглощения (1) и флуоресценции (2) для соединения **31a** в толуоле.

Полученные продукты **31** обладают интенсивной флуоресценцией, спектры поглощения и флуоресценции органического флуорофора **31a** в толуоле представлены на рисунке 4, из которого видно, что максимум полосы флуоресценции располагается при 387 нм, а Стоксов сдвиг составляет около 50 нм. Интенсивность полосы флуоресценции не изменяется при облучении раствора УФ светом.

Флуоресцентные тиено[3,4-*b*]хромоны **37** и **38** были синтезированы по разработанной ранее методике и подвергнуты дальнейшей функционализации. Для более полного перекрытия полосы флуоресценции флуорофора с полосой поглощения фотоиндуцированной формы фотохрома были введены аминотиазольный фрагмент и нитрогруппа, приведшие к батохромному сдвигу полос флуоресценции на 35 и 17 нм относительно незамещенного соединения **37** (схема 17, рисунок 5).

Схема 17



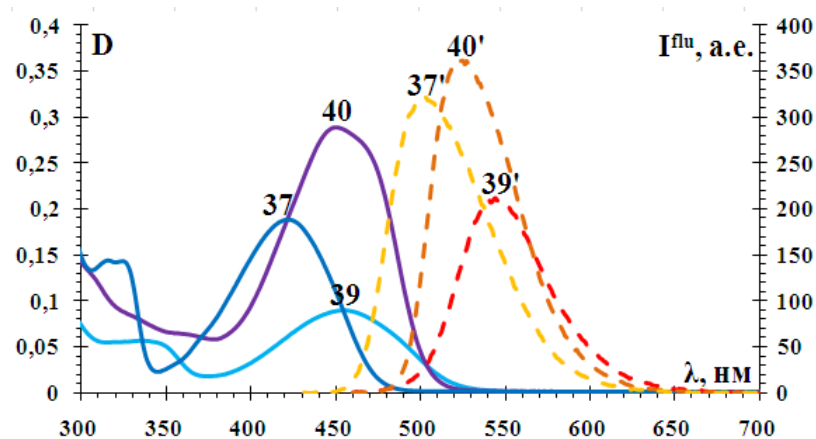
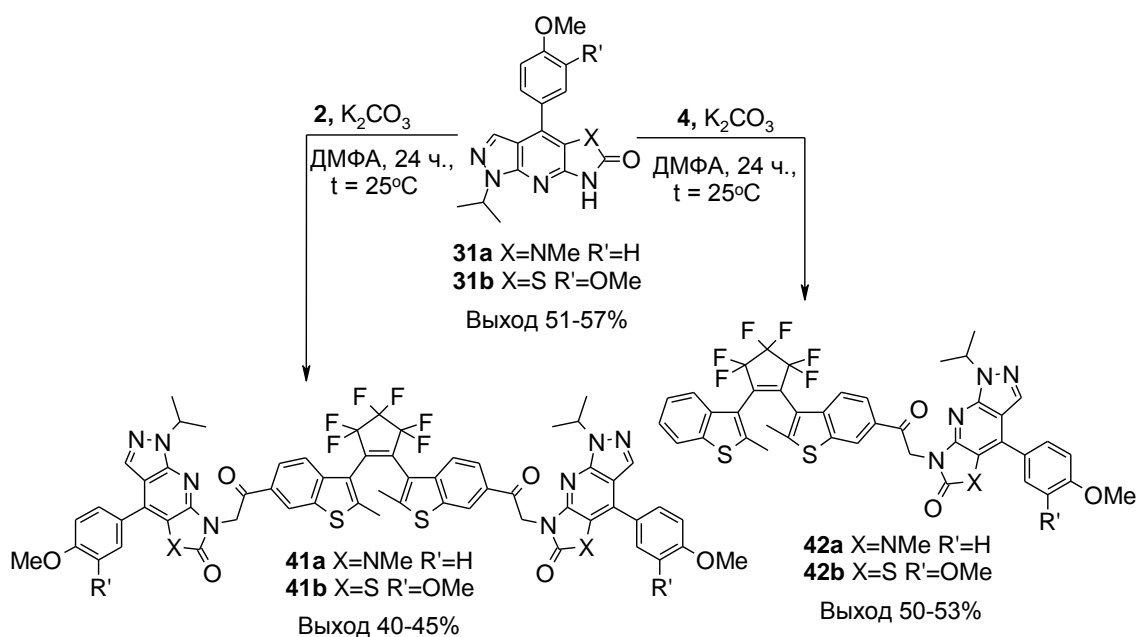


Рисунок 5. Спектры поглощения и флуоресценции соединений 37, 39, 40.

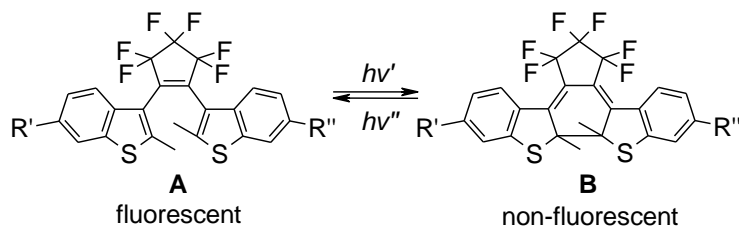
### 7. Синтез и оптические свойства новых гибридных фотоуправляемых флуоресцентных соединений на основе 1,2-бис(2-метилбензо[б]тиен-3-ил)перфторциклопентена

Гибридные фотохромные соединения были получены реакцией нуклеофильного замещения активных атомов брома в моно- или ди-бромацетил бис(бензотиенил)перфторциклопентенах **2**, **4** на атомы азота синтезированных флуоресцентных продуктов **31a,b**. Последние при этом обладают флуоресценцией в области второго коротковолнового максимума поглощения фотоиндуцированной формы фотохрома. Реакция нуклеофильного замещения с получением продуктов **41**, **42** протекала при перемешивании при комнатной температуре в течение 24 часов в присутствии  $K_2CO_3$  в ДМФА (схема 18).

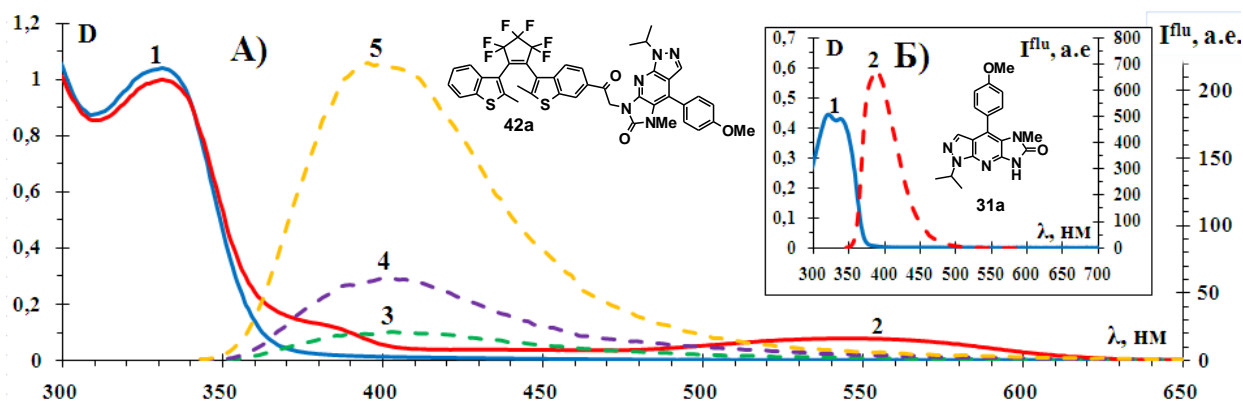
#### Схема 18



Оба продукта **41**, **42** проявляют фотохромные свойства, и испытывают обратимые превращения из открытой (**A**) в циклическую форму (**B**) под действием УФ и наоборот – в условиях облучения видимым светом (схема 19).



Для примера на рисунке 6 представлены фотоиндуцированные спектральные изменения для соединения **42a** в толуоле. Из рисунка 6 следует, что исходное бесцветное соединение (рисунок 4, кривая 1) окрашивается под действием УФ излучения (рисунок 4, кривая 2). Открытая форма дигетарилэтена (**A**) обладает флуоресценцией (рисунок 4, кривая 5), интенсивность которой изменяется симбатно фотохромным превращениям, что предполагает обратимый переход между флуоресцирующим открытым (**A**) и нефлуоресцирующим циклическим (**B**) изомерами. Положение полос флуоресценции фотохромных диарилэтенов **42a**, а также флуорофора **31a** совпадает. Это свидетельствует о том, что природа полос флуоресценции обусловлена введением флуоресцирующих фрагментов.

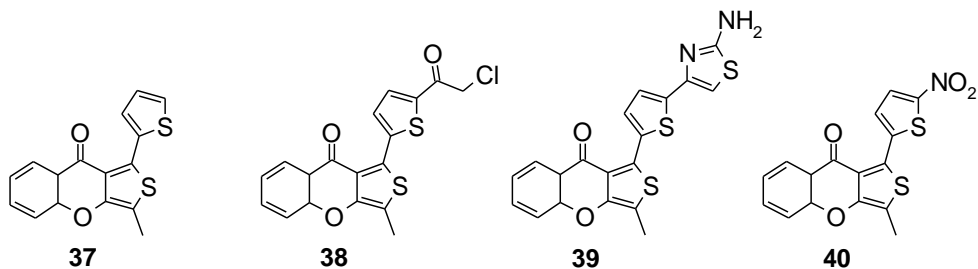


**Рисунок 6.** А) Спектры поглощения (1-2) и флуоресценции (3-5) соединения **42a** в толуоле до (1, 5), после облучения УФ облучения (2, 4, 3). Флуоресценция регистрировалась при возбуждении светом с длиной волны 335 нм. Б) Спектры поглощения (1) и флуоресценции (2) соединения **31a** в толуоле. Флуоресценция регистрировалась при возбуждении светом с длиной волны 335 нм.

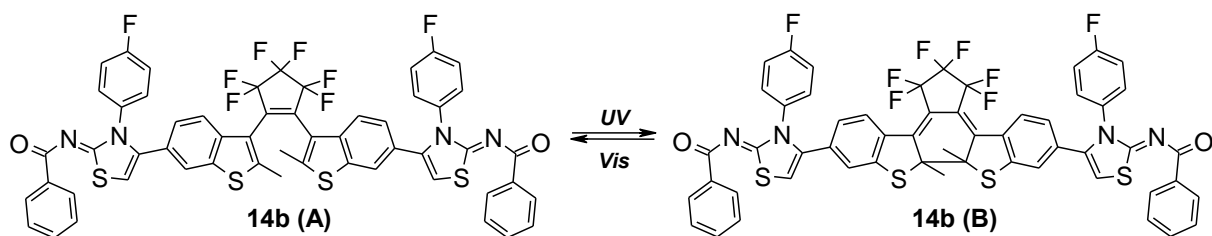
#### 8. Оптические свойства новых композитных смесей на основе 1,2-бис(2-метилбензо[*b*]тиен-3-ил)перфторциклопентена и тиено[3,4-*b*]хромонов

Производные **37-40** класса тиено[3,4-*b*]хромонов были использованы для получения смесевых систем с неструктивным возбуждением флуоресценции. Данные соединения обладают полосой флуоресценции в диапазоне длин волн 450-570 нм, т.е. близком к области поглощения длинноволнового максимума (470-640 нм) фотоиндуцированной формы синтезированных нами фотохромных соединений, а полоса поглощения практически не перекрывается с полосами поглощения синтезированных фотохромных дигетарилэтенов.

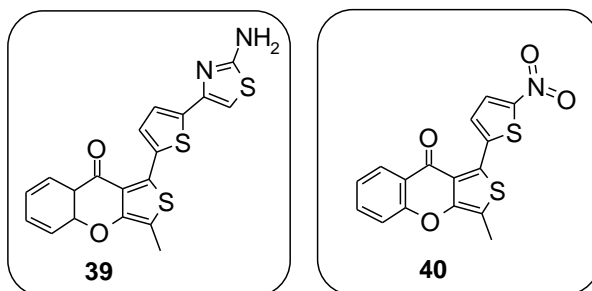
Использование композитных смесей позволяет не только варьировать концентрациями компонентов для достижения оптимальных спектральных характеристик фотоуправляемой флуоресцентной системы, но и упрощает синтетическую схему: не требуется введение в фотохром и люминофор активных сшиваемых между собой групп. Более того, появляется возможность модифицировать соединения с целью настройки их спектральных свойств. При этом, гибридные фотохромные соединения характеризуются пониженными по сравнению с мономерными соединениями квантовыми выходами фотопревращений.



Эксперименты показали, что соединения **37** и **38** менее привлекательны с точки зрения перекрывания полос поглощения, поскольку их максимумы флуоресценции находятся в более коротковолновой области в сравнении тиазольным и нитропроизводным **39** и **40**. Полосы флуоресценции двух последних продуктов наиболее полно перекрывают полосу поглощения фотоиндуцированной формы фотохрома **14b**, что обусловило подробное исследование композитных материалов на их основе.



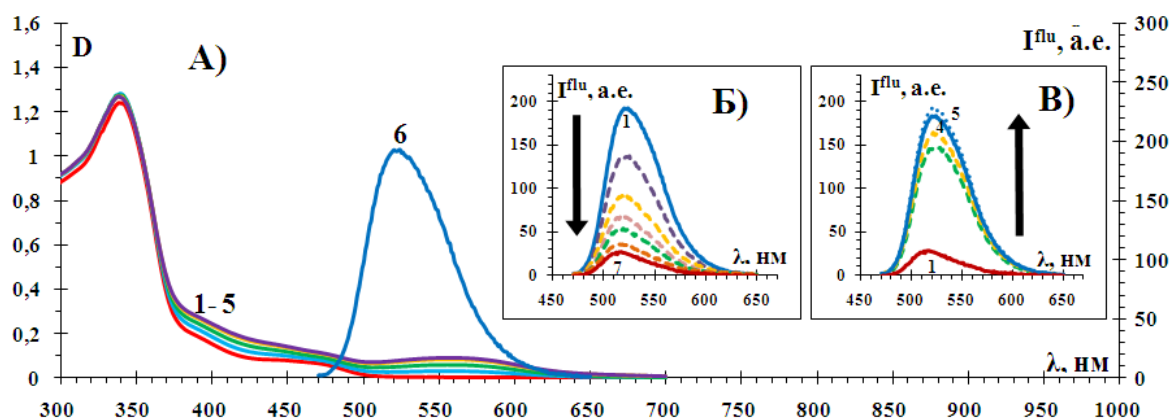
### Флуорофоры:



При облучении композитной смеси тиазольного производного **39** и фотохрома **14b**, в соотношении 1:9 в растворе хлорбензола УФ излучением в течение 11 минут наблюдалось существенное падение флуоресценции (~10 раз). Однако после 20 и 40 минут экспозиции в условиях облучения видимым светом не наблюдалось существенного возврата интенсивности флуоресценции. Интенсивность флуоресценции составляла примерно 30%

от первоначального значения, при этом наблюдался полный возврат фотохромной компоненты в исходное состояние, что свидетельствует о деградации флуорофора. Таким образом, несмотря на удачное сочетание спектральных характеристик тиазольного производного **39** и фотохрома **14b** в композитной смеси, данный композит не представляет интереса для разработки фотохромных регистрирующих сред для устройств неструктивной записи и люминесцентного считывания информации.

Более удачным сочетанием оказалось использование *нитро*-производного **40**, который показал полный цикл фотопревращений без изменения флуоресцентных свойств системы и практически полное гашение флуоресценции при фотопревращении фотохромной компоненты. При облучении смеси *нитро*-производного **40** и фотохрома **14b** (рисунок 7), в растворе хлорбензола УФ излучением в течение 13 минут наблюдалось также существенное падение флуоресценции (~ в 8 раз). Однако поскольку интенсивность флуоресценции *нитро*-производного **40** в несколько раз превышает интенсивность флуоресценции тиазольного аналога **39** для эффективного фотоуправляемого снижения флуоресценции потребовалась большая концентрация фотохромной компоненты **14b**. По этой причине концентрации соединений были взяты в соотношении 1:36.



**Рисунок 7.** Спектральные характеристики *нитро*-производного **40** и фотохрома **14b** в композитной смеси. А) Спектры поглощения после облучения УФ светом в хлорбензоле (1, 3, 5 и 13 мин., кривые 2, 3, 4, 5) и последующего воздействия видимым светом (150 мин., кривая 1) фотохрома **14b**. Спектр флуоресценции в исходном состоянии (кривая 6) флуорофора **40**; Б) Спектры флуоресценции флуорофора **40** в исходном состоянии (кривая 1), при облучении УФ светом (1, 3, 5, 7, 10, 13 мин, кривые 2, 3, 4, 5, 6, 7); В) Спектры флуоресценции флуорофора **40** при воздействии видимым светом (15, 60, 150 мин, кривые 2, 3, 4), при облучении УФ светом (13 мин, кривая 1) и исходное состояние флуоресценции **40** (кривая 5).

При этом после 150 минут экспозиции в условиях облучения видимым светом наблюдался практически полный возврат интенсивности флуоресценции, что свидетельствует о высокой стабильности данного люминофора **40** по сравнению с его аналогом **39**.

Таким образом, композитный материал на основе люминофора **40** и фотохрома **14b** представляется весьма перспективным для создания фотохромных регистрирующих сред, обладающих неструктивным флуоресцентным считыванием оптической информации.

## ВЫВОДЫ

1. Показано, что электрофильное замещение (ацилирование, нитрование и галогенирование) является эффективным региоселективным методом функционализации 1,2-бис[2-метилбензо[*b*]тиен-3-ил]перфторциклопентена, приводящим как к *моно*-, так и *ди*-замещенным симметричным и несимметричным продуктам, обладающих фотохромными свойствами.

2. С помощью реакций кросс-сочетания, а также трансформацией функциональных групп в положениях 6 и 6' дигетарилэтенон на основе перфторциклопентена синтезированы производные с ароматическими и гетероциклическими заместителями, часть которых обладает флуоресценцией исходных и циклизированных форм.

3. Проведен анализ спектральных и физико-химических свойств соответствующих пар фотохромов в ряду перфторциклопентенов и их нефторированных аналогов. Показана зависимость этих характеристик от природы растворителя.

4. Разработаны методы синтеза интенсивно флуоресцирующих конденсированных соединений на основе пиридина и тиено[3,4-*b*]хромонов.

5. Получены продукты на основе перфторциклопентена, в которых фотохромные фрагменты ковалентно связаны с флуоресцирующими остатками. Установлено, что открытые формы дигетарилэтенон обладает фотоуправляемой флуоресценцией.

6. Проведен анализ фотохромных и флуоресцентных свойств композитных систем на основе флуоресцентных тиено[3,4-*b*]хромонов и ряда синтезированных дигетарилэтенон и показано, что их использование является перспективным для создания фотохромных регистрирующих сред с неdestructивным флуоресцентным считыванием оптической информации.

---

Приношу глубокую благодарность сотрудникам ФГБУН Центр фотохимии Российской академии наук О.И. Кобелевой и Т.М. Валовой за исследование фотохромных и флуоресцентных свойств синтезированных производных диарилэтенон и хромонов

**Основное содержание диссертации изложено в следующих публикациях:**

1. А.М. Богачева, Н.Н. Мочульская, М.М. Краюшкин, В.Н. Чарушин. Синтез новых 5-имидазолил-3-бромтиофенов и фотохромных дитиенилэтенов на их основе. IV Молодежная конференция ИОХ РАН. Москва, Россия, 11-12 ноября, 2010 г., с. 84.

2. A.M. Bogacheva, N.N. Mochulskaya, V.N. Charushin. Synthesis of novel photochromic dihetarylethenes based on 5-imidazolyl-3-bromthiophenes. International congress on organic chemistry. Kazan, Russia, September 18-23, 2011, p. 422.

3. A.M. Bogacheva, V.N. Charushin, L.V. Khristoforova, V.N. Yarovenko, M.M. Krayushkin, I.A. Platonova, V.A. Barachevsky. Creation of recording media based on dihetarylethenes with the photo-induced fluorescent reading for operative optical memory. Joint symposium on organic photochromes «Phenics in Russia». Chernogolovka, Russia, October 6-8, 2011, p.70.

4. V.N. Yarovenko, A.M. Bogacheva, M.M. Krayushkin, V.N. Charushin, I.A. Platonova, V.A. Barachevsky. Synthesis of new mono- and disubstituted perfluorocyclopentene photochromes. 3-й Международный Симпозиум имени академика А.Н. Теренина "Molecular photonics" Санкт-Петербург, 2012 г. с.204.

5. M.M. Krayushkin, A.M. Bogacheva, V.N. Charushin, L.V. Khristoforova, V.N. Yarovenko, I.A. Platonova, V.A. Barachevsky. Recording media based on dihetarylethenes with the photo-induced fluorescent readout for operative optical memory. 25<sup>th</sup> International symposium on the organic chemistry of sulfur. Czestochowa, Poland, June 24-29, 2012, с. 131.

6. A. M. Bogacheva, V. N. Yarovenko, K. S. Levchenko, O. I. Kobeleva, T. M. Valova, V. A. Barachevsky, M. I. Struchkova, P. S. Shmelin, M. M. Krayushkin, V. N. Charushin. A convenient method for the preparation of mono- and bis-substituted photochromic bis(benzothieryl)perfluorocyclopentenes via regioselective Friedel–Crafts acylation. *Tetrahedron Lett.* **2012**, 53, 5948–5951.

7. M.M. Krayushkin, A.M. Bogacheva, K.S. Levchenko, O.I. Kobeleva, T.M. Valova, V.A. Barachevsky, J.-L. Pozzo, M.I. Struchkova, P. S. Shmelin, M.A. Kalic, T.K. Baryshnikova, V.N. Charushin. Synthesis of photochromic 6-aryl substituted bis-(benzothiophenyl)perfluorocyclopentenes by the Suzuki-Miyaura cross-coupling. *Mendeleev. Commun.*, **2013**, 23, 78-80.

8. A. N. Komogortsev, B. V. Lichitsky, A. A. Dudinov, K. S. Krylov, A. M. Bogacheva, O. I. Kobeleva, V. A. Barachevsky, M. M. Krayushkin. Three-component condensation of imino-azolidines with aldehydes and 5-aminopyrazole. *Mendeleev Commun.*, **2013**, 23, 222-223.

9. M. M. Krayushkin, A. M. Bogacheva, A. N. Komogortsev, B. V. Lichitsky, A. A. Dudinov, K. S. Levchenko, O. I. Kobeleva, T. M. Valova, V. A. Barachevsky, V. N. Charushin.

Synthesis and optical properties of new photochromic systems based on 1,2-bis(2-methylbenzo[b]thien-3-yl) hexafluorocyclopentenes and 5,7-dihydro-1*H*-1,2,5,7,8-pentaaza-s-indacen-6-one or 1,7-dihydro-5-thia-1,2,7,8-tetraaza-s-indacen-6-one derivatives. *J. Sulfur Chem.* <http://dx.doi.org/10.1080/17415993.2013.822500>