

Чудов Константин Андреевич

«Поиск новых светочувствительных соединений с фотоиндуцируемой флуоресценцией»

Шифр специальности 02.00.03

Химические науки

Шифр диссертационного совета Д 002 222 01

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского Российской академии наук

119991, Москва, Ленинский проспект, 47

Тел.:(499) 137-13-79

E-mail: sci-secr@ioc.ac.ru

Дата размещения полного текста диссертации на сайте Института <http://zioc.ru/>

25 августа 2016 года

Дата приема к защите

29 августа 2016 года

Дата размещения автореферата на сайте ВАК vak2.ed.gov.ru

31 августа 2016 года

**ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ
ИНСТИТУТ ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ им. Н. Д. ЗЕЛИНСКОГО
РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК**

На правах рукописи



Чудов Константин Андреевич

**ПОИСК НОВЫХ СВЕТОЧУВСТВИТЕЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ С
ФОТОИНДУЦИРУЕМОЙ ФЛУОРЕСЦЕНЦИЕЙ**

02.00.03 — органическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Москва — 2016

Работа выполнена в лаборатории гетероциклических соединений Института органической химии имени Н. Д. Зелинского Российской Академии Наук (ИОХ РАН)

НАУЧНЫЙ РУКОВОДИТЕЛЬ:

доктор химических наук, профессор
Краюшкин Михаил Михайлович

ОФИЦИАЛЬНЫЕ ОППОНЕНТЫ:

Травень Валерий Фёдорович
доктор химических наук, профессор,
РХТУ им. Д.И. Менделеева, Москва

Белоглазкина Елена Кимовна
доктор химических наук, доцент,
Химфак МГУ им. М.В.Ломоносова

ВЕДУЩАЯ ОРГАНИЗАЦИЯ:

Институт элементоорганических соединений
им.А.Н.Несмеянова Российской Академии Наук (ИНЭОС РАН)

Защита диссертации состоится 1 ноября 2016 года в 11 часов на заседании диссертационного совета Д.002.222.01 по присуждению ученой степени кандидата химических наук в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского Российской академии наук по адресу: Москва, 119991, Ленинский проспект, д. 47(sci-sect@ioc.ac.ru).

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте ИОХ РАН <http://zioc.ru/>

Автореферат разослан 20 сентября 2016 года

Ученый секретарь

диссертационного совета
Д.002.222.01 при ИОХ РАН
доктор химических наук



Родиновская Людмила Александровна

Актуальность темы. Развитие информационных технологий в последние годы диктует необходимость увеличения скорости обработки данных и повышения информационной ёмкости устройств хранения информации. В этой связи перспективным является направление, связанное с разработкой устройств трехмерной оптической памяти, обладающей сверхвысокой информационной емкостью, в частности, многослойных оптических дисков с информационной емкостью больше 1 Тбайта. Информация в таких дисках регистрируется и считывается послойно в виде флуоресцирующих пииков, возникающих в результате воздействия на светочувствительные соединения лазерным излучением. Используемые при этом регистрирующие среды представляют собой слои светочувствительного полимерного материала, в которых в результате необратимых фотохимических реакций образуются флуоресцирующие продукты.

Ранее в Лаборатории гетероциклических соединений (ЛГС) ИОХ РАН был получен ряд новых светочувствительных 3-ацил-2-(2'-гетарил)хромонов, превращающихся при УФ-облучении во флуоресцирующие изомеры. Испытания на установке, созданной в Институте общей физики РАН с участием ИОХ РАН и Центра фотохимии РАН, показали, что отдельные представители этого класса соединений могут использоваться в качестве компонентов многослойных оптических дисков. Совершенно очевидно, что запросы практики требуют наличия широкого ассортимента подобных веществ с самыми разнообразными физико-химическими свойствами, такими как светочувствительность, фотостабильность, интенсивность фотоиндуцированной флуоресценции, совместимость положения полос поглощения и флуоресценции с источниками активирующего излучения и спектральной областью приемников излучения и т. д. Требуют решения также проблемы установления строения продуктов фотоперегруппировки и исходных веществ, корреляции структура–свойства, определения общности процесса фотоизомеризации. В диссертационной работе предпринята попытка решения части этих вопросов.

Анализ литературных данных и собственных работ сотрудников ЛГС ИОХ РАН показал, что фотоактивной основой этих веществ является 3-фуран-2-илпропеноновый фрагмент, содержащий двойную связь с вицинальным ацильным (ароильным) остатком и фурановым циклом, что предопределило круг изучаемых соединений.

Цель работы. Целью диссертационного исследования являлись синтез новых гетероциклических соединений, содержащих 3-фуран-2-илпропеноновую систему, изучение их поведения в условиях УФ облучения, определение физико-химических свойств соединений и продуктов их фототрансформации.

Научная новизна. Разработаны методы получения новых функционально замещенных гетероциклов, содержащих 3-фурилпропеноновый фрагмент:

- синтезированы 5-ароил-4-фурилтиазолы;
- предложен способ получения 2-ароил-3-фурилхиноксалинов;
- получен широкий ряд 2-ароил-3-фурилбензофуранов;
- осуществлён синтез 2-ароил-3-фурилбензотиофенов;
- разработан подход к синтезу 3-ароил-2-фурилтиохромонов;

Исследованы строение, спектрально-кинетические характеристики, а также стабильность полученных соединений в условиях УФ облучения. Показано, что все вещества испытывают необратимые фотопревращения. Установлено, что продукты фотоперегруппировки ароилфурилтиазолов и -хиноксалинов не флуоресцируют, тогда как фотопродукты ароилфурилбензофуранов, -бензотиофенов и -тиохромонов являются флуорофорами.

Разработана методика облучения синтезированных соединений УФ светом. Выделены и охарактеризованы (*E*)-3-[3-оксопроп-1-ен-1-ил]-1-тиофен-2-ил-9*H*-фурано[3,4-*b*]хромен-9-он и -тиохромен-9-он – продукты фотопревращений 3-тенил-2-фурилхромона и -тиохромона соответственно.

Практическая значимость. Разработаны методы получения функционально замещенных фоточувствительных ароилфурилтиазолов, -хиноксалинов, бензофуранов, -бензотиофенов, -тиохромонов. На основе изучения физико-химических свойств нитропроизводные 2-бензоил-3-фурилбензофуранов, а также 3-ароил-2-фурилтиохромоны могут быть рекомендованы для дальнейшего изучения в устройствах оптической памяти.

Апробация работы. Материалы диссертации представлены на 5 конференциях:

- Third Mediterranean International Workshop on Photoacoustic & Photothermal Phenomena, Erice (Italy), 2014;
- 15th European Symposium on Organic Reactivity (ESOR), Kiel (Germany), 2015;
- Международный Конгресс по химии гетероциклических соединений (KOST-2015), Москва;
- IV Всероссийская конференции по органической химии, Москва, 2015.
- Dombay Organic Conference Cluster Docc-2016, Dombay, 2016

Публикации. Основное содержание работы изложено в 3 научных статьях и 5 тезисах на научных конференциях.

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, литературного обзора, обсуждения результатов, выводов, экспериментальной части, и списка литературы, включающего 158 наименований. Работа изложена на 135 страницах.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Обсуждению результатов диссертационного исследования предшествуют литературный обзор, посвящённый синтезу и фотохимическим свойствам 3-ацетил-2-фурилбензохинонов, 3-ацетил-2-фурилнафтохинонов, 3-ацил-2-фурилхромонов и фурилидентетралонов – соединений общей формулы **I** (схема 1), претерпевающих при УФ - облучении перегруппировку в продукты **II**.

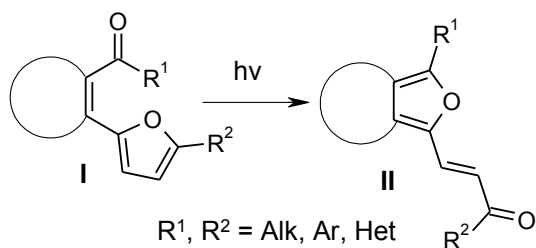


Схема 1.

Анализ литературных данных, позволил нам сделать предположение о том, что в подобных структурах фотоактивной основой, обеспечивающей перегруппировку, является выделенный 3-фуран-2-илпропеноновый фрагмент. В связи с этим, в настоящем исследовании предпринят поиск новых фотоактивных производных гетероциклов, включающих в себя эту систему, и изучено их поведение при облучении УФ светом. С целью выявления общности фотоперегруппировки, выяснения влияния на нее различных факторов были синтезированы различные производные пяти- и шестичленных гетероциклов, в частности, тиазолы, хиноксалины, бензофураны, бензотиофены и тioxромоны.

1. Синтез 5-бензоил-2-морфолин-4-ил-4-фурилтиазолов

5-Бензоил-2-морфолин-4-ил-4-фурилтиазолы (**4**) были получены с выходами от 72 до 81% согласно схеме 2, включающей "one pot" реакцию фуроилхлорида с роданидом аммония, морфолином и дальнейшее взаимодействие полученной тиомочевины **3** с рядом бромацетофенонов.

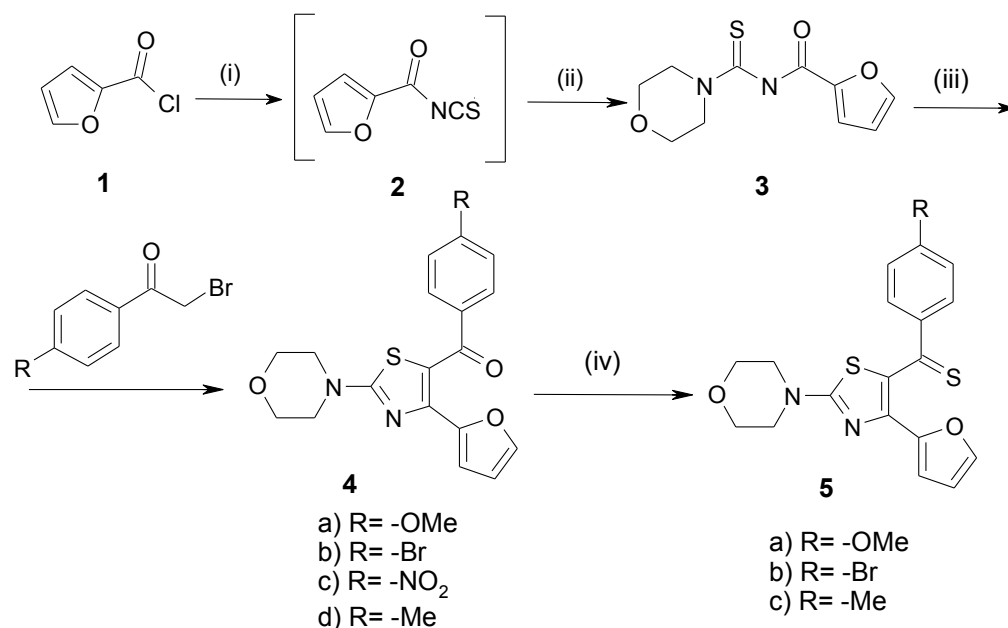


Схема 2. Условия и реагенты: (i) NH₄SCN, ацетон, 0-10 °С; (ii) морфолин, ацетон, 20 °С; (iii) ДМФА, 20 °С; (iv) P₂S₅, CH₂Cl₂ 20 °С

Получение тиокетонов осуществлялось действием на соединения **4**, **6**, **9** пентасульфида фосфора (схемы 2, 3 и 4). Выходы продуктов **5**, **7**, **10** составили 54 – 71%.

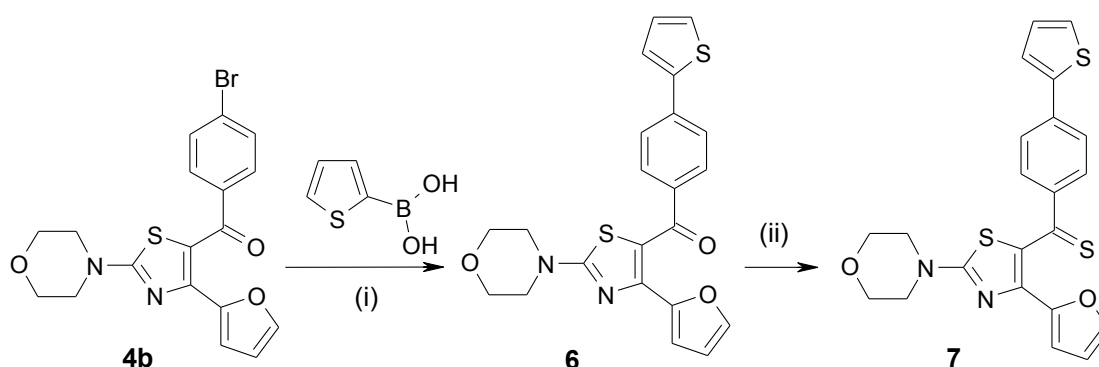


Схема 3. Условия и реагенты: (i) Pd(PPh₃)₄, диоксан, Na₂CO₃, H₂O, Ag, кипячение; (ii) P₂S₅, CH₂Cl₂, 20 °С

Для изучения влияния гетероциклических заместителей в различных положениях молекул, а также с целью увеличения интенсивности флуоресценции фотоиндуцированных форм нами с помощью реакции Судзуки были получены соединения **6** и **9** с выходом 64 и 73% соответственно (схемы 3 и 4). Реакции кросс-сочетания проводились при кипячении в диоксане в присутствии водного карбоната натрия в качестве основания. Полученные соединения были также введены в реакцию с пентасульфидом фосфора, выходы продуктов **9** и **12** составляли около 60%.

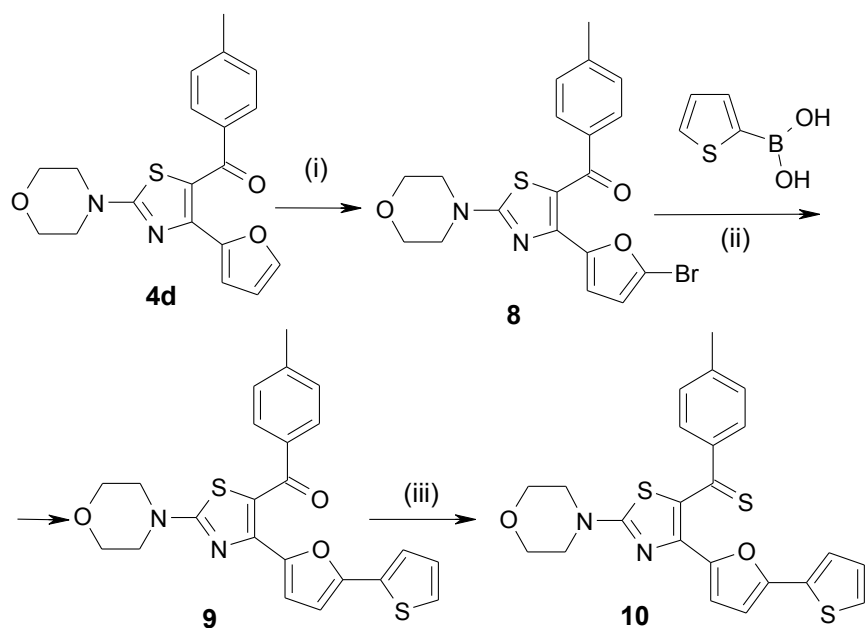


Схема 4. Условия и реагенты: (i) NBS, CHCl_3 , 60 °C; (ii) $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$, диоксан, Na_2CO_3 , H_2O , Ag, кипячение; (iii) P_2S_5 , CH_2Cl_2 20 °C

Строение полученных соединений доказывалось методами масс-спектрометрии высокого разрешения, ^1H и ^{13}C ЯМР спектроскопии. В ^1H ЯМР спектрах производных тиазолов в области от 3.5 до 3.9 м.д. присутствуют 2 мультиплета, относящиеся к протонам морфолинового фрагмента; в диапазоне 6.14-6.34 м. д находится дублет дублетов ($J = 3.3, 1.7$ Гц), относящийся к протону в 4-м положении фуранового кольца; дублет ($J = 8.3$) между 7.35 и 7.75 м. д. приписан двум симметричным протонам бензоильного фрагмента. Для соединения **8** был проведён рентгеноструктурный анализ (РСА) (Рис. 7), подтвердивший предполагаемую структуру.

УФ - облучение растворов синтезированных тиазолов показало, что в ходе реакции образуются фотопродукты, не проявляющие флуоресценцию (рис. 1). При этом полосы поглощения фотопродукта смещаются в коротковолновую спектральную область.

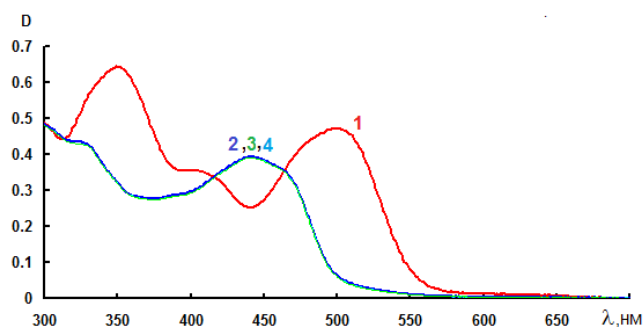


Рис.1. Спектры поглощения соединения **10** в толуоле до (1), после УФ - облучения через светофильтр УФС-1 (2) и последующего облучения видимым светом через составной светофильтр ЖС11+ПС11 (максимум полосы пропускания 436 нм) в течение 180 с (3,4).

Спектрально-кинетические характеристики типичных представителей класса тиазолов представлены в таблице 1.

Таблица 1. Спектрально-кинетические свойства тиазолов **4b** и **10**.

| Соединение | $\lambda_{A}^{\text{макс}}$, нм | ε , $M^{-1} \cdot cm^{-1}$ | $\lambda_{B}^{\text{макс}}$, нм | $\Delta D^{\text{фот}} / D_A$ |
|------------|----------------------------------|--|----------------------------------|-------------------------------|
| 4b | 305 377 | 9250 13750 | 357 | 0.4 |
| 10 | 350 502 | 16500 13250 | 440 | 0.8 |

Примечание: $\lambda_{A}^{\text{макс}}$ и $\lambda_{B}^{\text{макс}}$ – длины волн максимумов полос поглощения соединения до и после УФ - облучения; ε - коэффициент молярной экстинкции; D_A - величина оптической плотности в максимуме полосы поглощения исходного соединения; $\Delta D^{\text{фот}}$ – фотоиндуцированное снижение величины оптической плотности в максимуме полосы поглощения исходного соединения после УФ - облучения.

Из таблицы 1 видно, что соединение **10**, в котором присутствует дополнительный тиофеновый фрагмент, характеризуется более длинноволновыми полосами поглощения исходного соединения и фотопродукта, чем для соединения **4b**. Кроме того, его светочувствительность, оцениваемая по величине отношения фотоиндуцированного снижения оптической плотности в максимуме длинноволновой полосы поглощения исходного соединения к максимальному значению оптической плотности до облучения ($\Delta D^{\text{фот}} / D_A$), выше по сравнению с соединением **4b**.

Таким образом, изучение широкого ряда тиазолов, содержащих 3-фурилпропеноновый фрагмент, продемонстрировало отсутствие флуоресценции конечных продуктов при УФ-облучении, что делает бесперспективным их применение в устройствах оптической памяти.

2. Синтез 2-бензоил-3-фурилбензохиноксалинов

Получение бензохиноксалинов **16** представлено на схеме 5. Халконы **12** были синтезированы с хорошими выходами традиционным способом (схема 5). Получение дибромидов **13** также не представило сложности. Последние реагировали с *o*-фенилендиаминами с получением азиридинов **14**, строение которых доказывалось методами масс-спектрометрии высокого разрешения и ЯМР спектроскопии. В их 1H ЯМР спектрах присутствовали характерные дублеты в области 2.9 и 3.3 м.д. Последующие гидролиз азиридинов и окисление соединений **15** диоксидом селена позволили получить ряд ранее не описанных 2-бензоил-3-фурилхиноксалинов **16** с выходом на последней стадии от 35 до 40%.

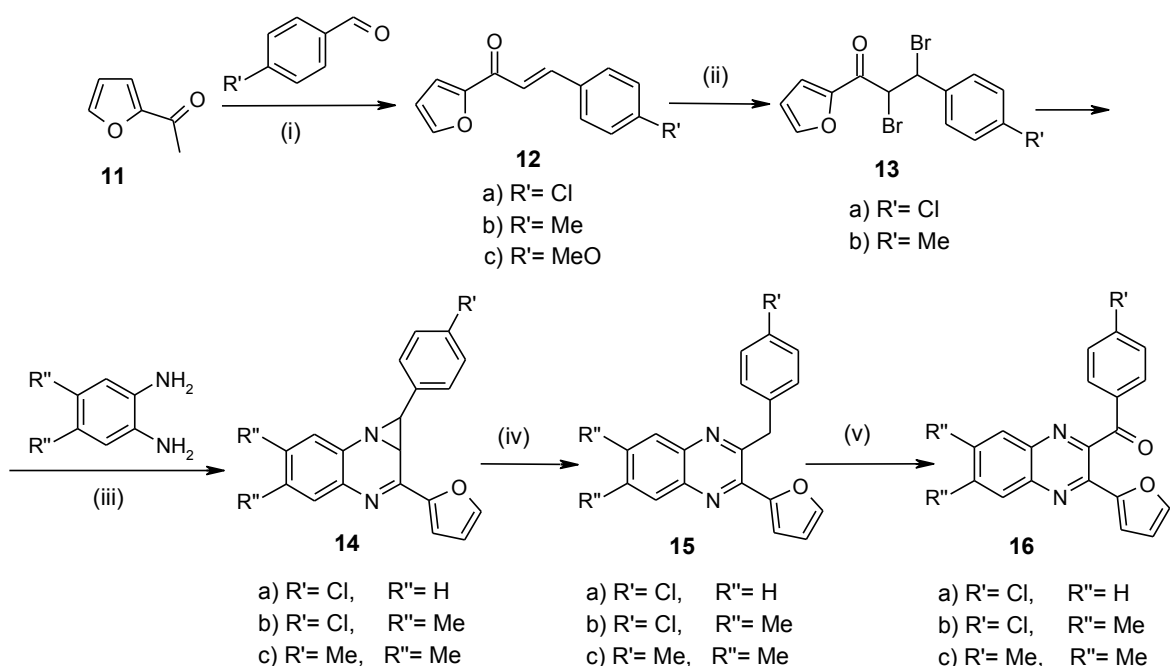


Схема 5. Условия и реагенты: (i) C₂H₅OH, NaOH (водн.), 20 °С; (ii) Br₂, CHCl₃, 0 °С; (iii) C₂H₅OH, N(Et)₃, 78–20 °С, 2 дня; (iv) HCl (конц.), ацетон, 50 °С; (v) SeO₂, диоксан, кипячение;

Строение полученных соединений было доказано методами масс-спектрометрии высокого разрешения, ¹H и ¹³C ЯМР спектроскопии. В ¹H ЯМР спектрах хиноксалинов **16** содержатся характеристичные сигналы в области от 6.44 до 6.54 (дд, *J* = 3.4, 1.6 Гц, 1H - сигнал протона в положении 4 фуранового фрагмента); в регионе 7.08 – 7.23 (д, *J* = 3.4 Гц, 1H – сигнал протона в положении 3 фуранового кольца).

Таблица 2. Спектрально-кинетические свойства хиноксалинов **17a** и **17b**.

| Соединение | $\lambda_{A}^{\text{макс}}$, нм | $\lambda_{B}^{\text{макс}}$, нм | $\lambda_{B}^{\text{фл.макс}}$, нм | $I_{A}^{\text{фл.макс}}$, отн.ед. | $\tau_{1/2}^{\text{флгр}}$, с |
|------------|----------------------------------|----------------------------------|-------------------------------------|------------------------------------|--------------------------------|
| 16a | 366 | - | - | - | 920 |
| 16b | 373 | - | 420 | 47 | 360 |

Примечание: $I_{A}^{\text{фл.макс}}$ – интенсивность флуоресценции в максимуме полосы флуоресценции исходной формы; $\tau_{1/2}^{\text{флгр}}$ – время, за которое величина оптической плотности в максимуме полос поглощения снижается в 2 раза при облучении УФ светом через светофильтр УФС – 1.

Спектральные характеристики типичных представителей класса хиноксалинов представлены в таблице 2. Производные **16** характеризуются полосами поглощения, расположенными в УФ области спектра. Их облучение УФ светом приводит к необратимой фотодеградации, что проявляется в исчезновении полос поглощения соединений (рис. 2). Наиболее устойчивым к фотодеградации оказалось соединение **16a**, продукт перегруппировки которого, однако, не обладал люминесценцией. Соединение **16b** в отличие от него характеризуется флуоресценцией (рис. 2), интенсивность которой также снижается в процессе фотодеградации этого соединения.

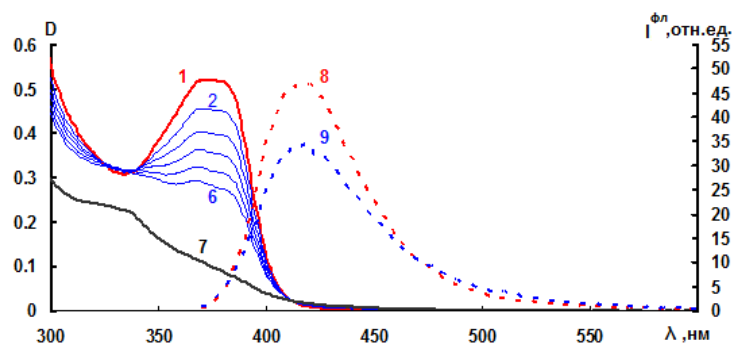


Рис. 2. Спектры поглощения (1-7) и флуоресценции (8,9) при возбуждении светом с длиной волны 360 нм соединения **16b** в толуоле до (1,8), после последовательного облучения через светофильтр УФС - 1 в течение 300 с (2-6,9) и последующего разложения УФ светом через светофильтр УФС - 1 (7).

Выяснилось, однако, что производные хиноксалинов, как и рассмотренные выше тиазолы не образуют флуоресцирующих фотопродуктов, в связи с чем дальнейшее их изучение не проводилось.

3. Синтез 2-бензоил-3-фурилбензофуранов

Производные 2-бензоил-3-(фуран-2'-ил)бензофуранов **20** были синтезированы по схеме 6.

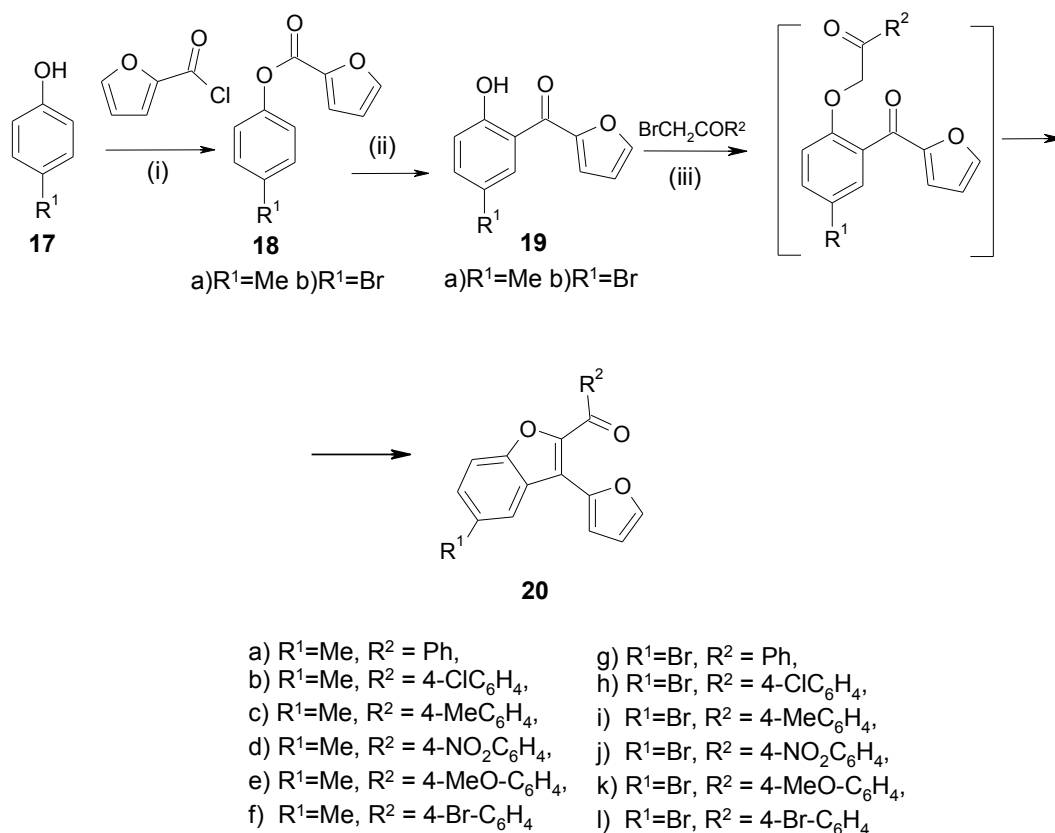


Схема 6. Условия и реагенты: (i) пиридин (безв.), 20 °С; (ii) расплав, AlCl₃, 160–180 °С; (iii) K₂CO₃, ДМФА, 20 °С

Ацилирование *para*-замещенных фенолов **17** хлорангидридом фуран-2-карбоновой кислоты в пиридине приводило к сложным эфирам **18**, нагревание которых в расплаве с хлористым алюминием при 160-180°C дало 2-фуроилфенолы **19** с выходами от 44 до 53%. Бензофураны **20** были получены при взаимодействии последних с соответствующими альфа-бромкетонами в ДМФА в присутствии карбоната калия при комнатной температуре (70-82%).

Увеличение цепи сопряжения в различных положениях молекулы достигалось реакциями кросс-сочетания бромидов **20f**, **20i** и **23** с тиофен-2-бороновыми кислотами (схема 7). Выходы соединений **21**, **22** и **24** колебались от 60 до 68%. Для синтеза вещества **24** было предварительно получено бромпроизводное **23** действием NBS на бензофуран **20c** в хлороформе при 60°C (выход 85%). Бензофуран **26**, содержащий тиофен в ацильном фрагменте был получен при действии α -хлорацетотиенона **25** на 2-фуроил-4-метил фенол (**19a**) (схема 8).

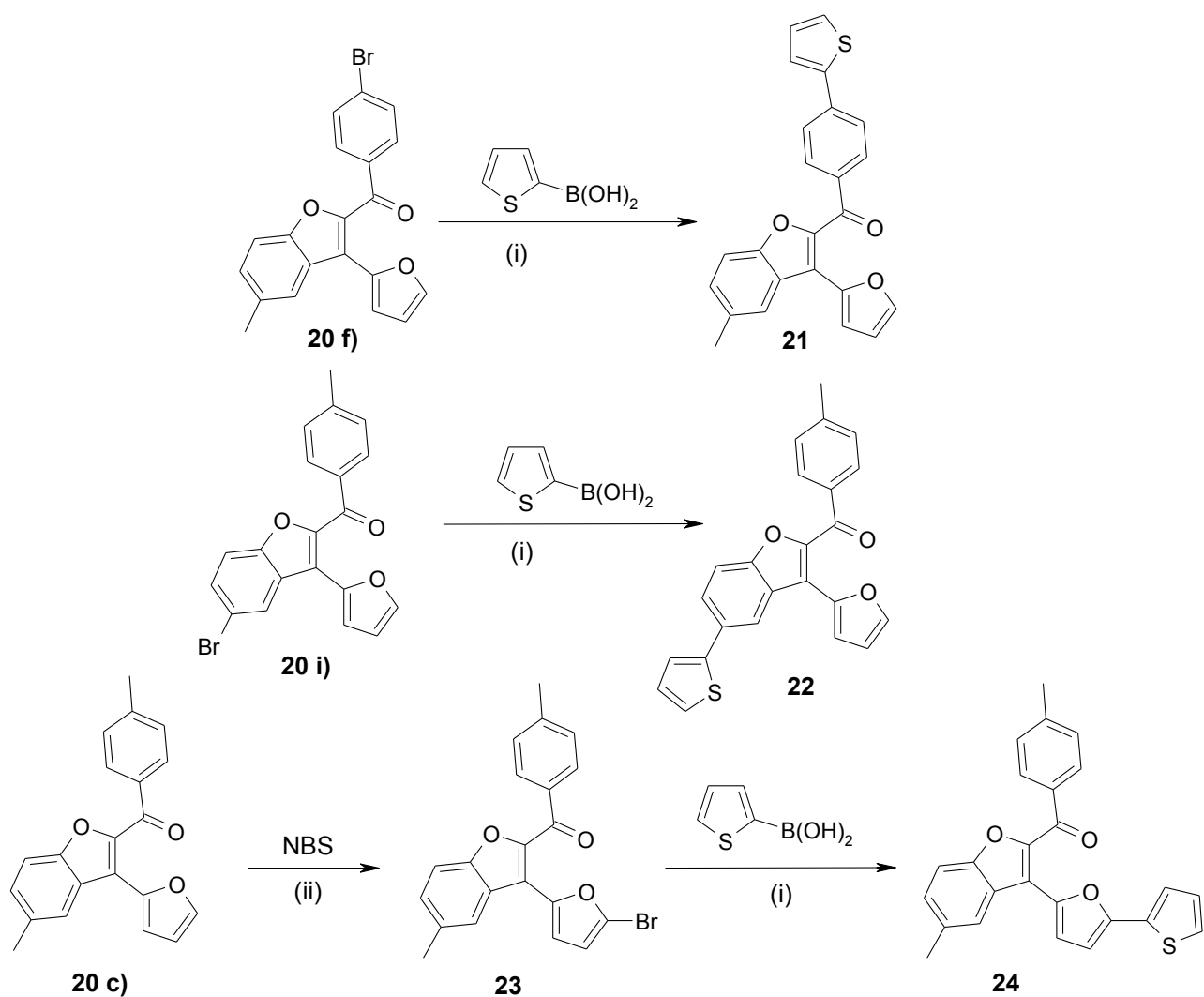


Схема 7. Условия и реагенты: (i) $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$, диоксан, Na_2CO_3 , H_2O , Ar, кипячение; (ii) NBS, CHCl_3 , 60°C

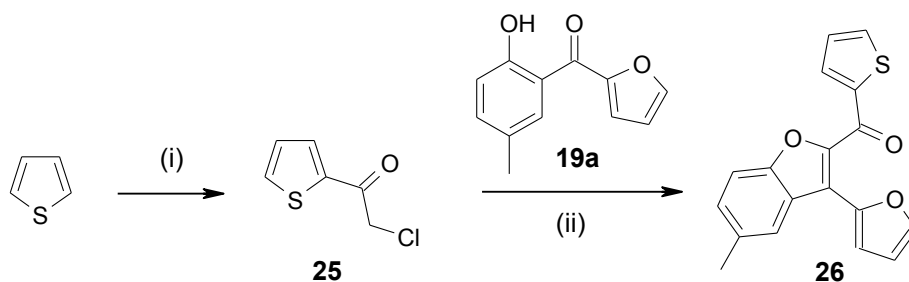


Схема 8. Условия и реагенты: (i) AlCl_3 , хлорацетилхлорид, CS_2 , 0–20 °С; (ii) K_2CO_3 , ДМФА, 20 °С

Строение полученных соединений было доказано методами масс-спектрометрии высокого разрешения, ^1H и ^{13}C ЯМР спектроскопии. В ^1H ЯМР спектре бензофуранов присутствуют характеристичные сигналы: 6.51 (дд, $J = 3.6, 1.4$ Гц, 1H), относящийся к протону в положении 4 бензофуранового кольца; 7.93 (д, $J = 8.2, 2\text{H}$), относящийся к двум симметричным протонам бензоильного фрагмента; в дипазонах 8.50 - 8.60 либо 8.15 - 8.20 (д, $J = 1.4$ Гц, 1H) проявляется сигнал протона в положении 5 фуранового кольца. Структура **20a** была дополнительно подтверждена методом РСА (Рис. 7).

Проведенные спектрально-кинетические и флуоресцентные исследования бензофуранов показали, что они, подобно хромомам, претерпевают необратимые фотохимические превращения, с образованием флуоресцирующих фотопродуктов (таблица 3, рис. 3).

Таблица 3. Спектрально-люминесцентные характеристики типичных представителей класса бензофуранов.

| Соединения | $\lambda_{\text{A макс}}$, нм | $\lambda_{\text{B макс}}$, нм | $\Delta D_{\text{B фот}}/D_{\text{A}}$ | $\lambda_{\text{фл. макс}}$, нм | $\Delta \lambda$, нм | $I_{\text{B фл. макс}}$, отн. ед. | $\tau_{1/2 \text{ фдегр}}$, с |
|------------|-----------------------------------|-----------------------------------|--|----------------------------------|--------------------------|---------------------------------------|-----------------------------------|
| 20f | 335 375 | 425 | 0.2 | 456 | 31 | 15 | 100 |
| 24 | 353 | 435 | 0.1 | 465 | 30 | 20 | 205 |

Примечания: $\Delta \lambda = \lambda_{\text{B фл. макс}} - \lambda_{\text{B макс}}$ – спектральный Стоксов сдвиг; $\tau_{1/2 \text{ фдегр}}$ – снижение в 2 раза максимальной величины фотоиндуцированной оптической плотности под действием нефльтрованного активирующего излучения.

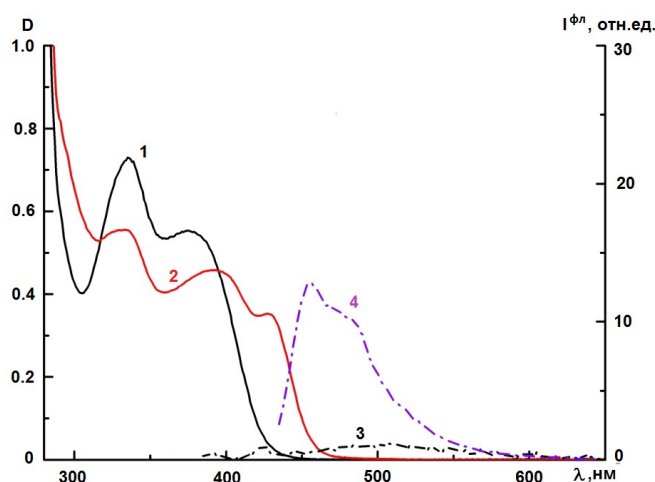


Рис.3. Спектры поглощения (кр.1,2) и флуоресценции (кр. 3 и 4) соединения **20f** в толуоле при возбуждении светом с длиной волны 425 нм (кр.3) и 432 нм (кр.4) до (кр.1,3) и после УФ - облучения (кр.2,4).

В целом можно констатировать, что полученные бензофураны претерпевают фотоперегруппировку при УФ-облучении с образованием флуоресцирующих продуктов, аналогично синтезированным ранее хрономам. Однако, фотоиндуцированная форма данных соединений обладает низкой интенсивностью флуоресценции, что побудило нас продолжить поиск в области близких по структуре фотоактивных соединений.

4. Синтез 2-бензоил-3-(фуран-2-ил)бензотиофенов

2-Бензоил-3-(фуран-2-ил)бензотиофены **30** синтезировали в соответствии со схемой 9. На первой стадии фуроилфенол **19a** ацилировали *N,N*-диметилтиокарбомойл хлоридом. Попытки провести эту реакцию в чистом пиридине не дали положительного результата. Проведение реакции в безводном ДМФА в присутствии гидрида натрия позволило выделить продукт только с низким выходом. Успеха удалось достичь лишь при кипячении фуроилфенола в безводном ТГФ в присутствии гидрида натрия. Выход соединения **27** в данном случае составил 75%. Стадия термической перегруппировки также оказалась непростой задачей: реакция шла лишь при температуре выше 190°C, при которой протекал и конкурирующий процесс разложения продукта **28**. Выделение последнего осложнялось также его близкой хроматографической подвижностью к таковой для исходного соединения **27**. Даже в оптимальных условиях (190 °C, 40 часов) выход продукта перегруппировки **28** не превышал 12%. Дальнейшие операции не представляли сложности. Продукт гидролиза, тиофенол **29**, вводили в реакцию с бромацетофенонами с получением 2-бензоил-3-фурилбензотиофенов **30**, которые очищали методом колоночной хроматографии, выходы при этом составили 70–75%.

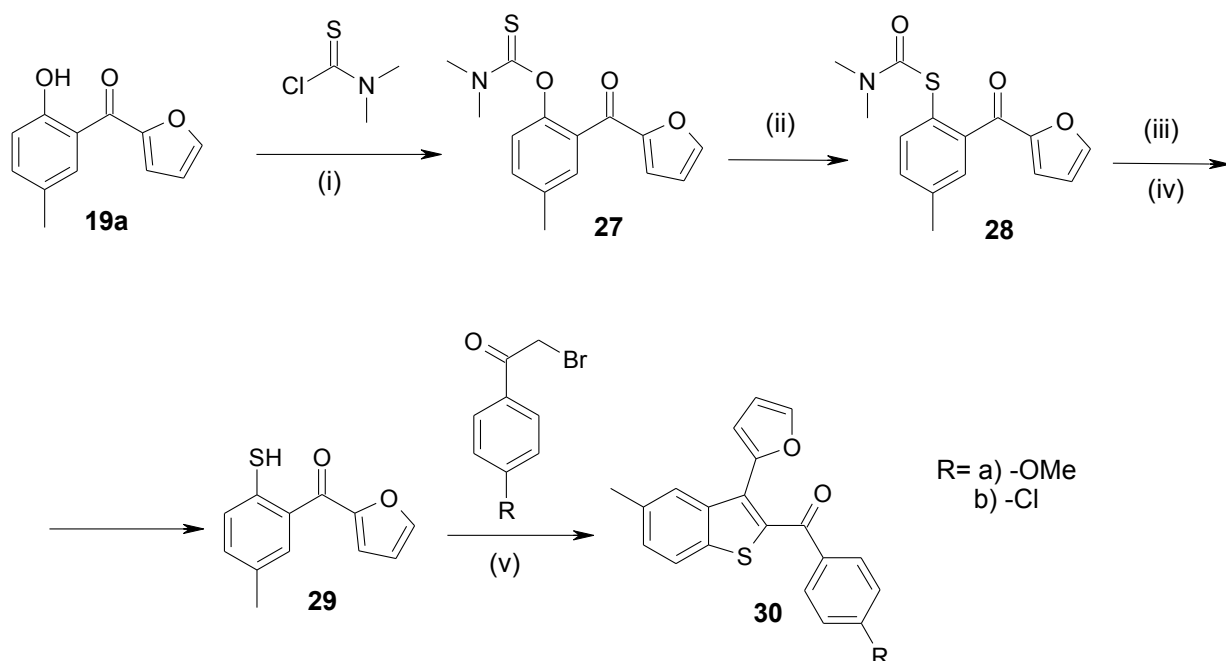


Схема 9. Условия и реагенты: (i) NaH, ТГФ, кипячение; (ii) Без растворителя, Ag, 190 °С; (iii) NaOH, CH₃OH, H₂O; (iv) HCl, H₂O; (v) K₂CO₃, ДМФА, 20 °С

Строение полученных соединений было доказано методами масс-спектрометрии высокого разрешения, ¹H и ¹³C ЯМР спектроскопии. Так, в ¹H ЯМР спектрах соединений **30** присутствуют характерные сигналы: 2.51 (с), относящийся к метильному заместителю бензотиофенового фрагмента; 6.34 (с, 1H), 6.54 (д, *J* = 2.7 Гц, 1H), принадлежащие протонам в положениях 4 и 3 фуранового кольца соответственно.

Фотохимические исследования синтезированных бензотиофенов **30** показали, что они образуют фотоиндуцированные флуоресцирующие фотопродукты (рис. 4).

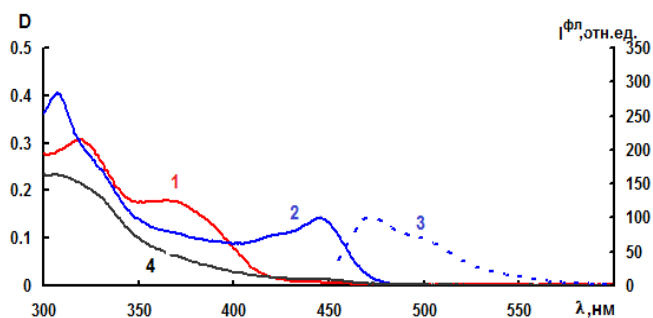


Рис. 4. Спектры поглощения (кр.1,2,4) и флуоресценции (3) при возбуждении светом с длиной волны 445 нм соединения **30b** в толуоле до (1), после УФ - облучения через светофильтр УФС – 1 (2,3) и видимым светом через светофильтр ЖС - 10 (4).

По сравнению с соответствующими бензофуранами у производных бензотиофенов наблюдается усиление интенсивности флуоресценции. Соединение **30b** характеризуется самой высокой светочувствительностью по сравнению с соединениями из классов бензотиофенов и бензофуранов (табл.4).

Таблица 4.Спектрально-кинетические характеристики бензотиофенов в толуоле.

| Соединения | $\lambda_A^{\text{макс}}$, нм | $\lambda_B^{\text{макс}}$, нм | $\Delta D_B^{\text{фот}}/D_A$ | $\lambda_{\text{фл.макс}}$, нм | $\Delta \lambda$, нм | $I_B^{\text{фл.макс}}$, отн.ед. | $\tau_{1/2}^{\text{фдегр}}$, с |
|------------|-----------------------------------|-----------------------------------|-------------------------------|---------------------------------|--------------------------|-------------------------------------|------------------------------------|
| 30a | 296 | 458 | 0.1 | 490 | 32 | 160 | 125 |
| 30b | 320 365 | 445 | 0.5 | 473 | 28 | 103 | 98 |

5. Синтез 3-ароил-2-(фуран-2-ил)тиохромонов

Получение ряда неизвестных 3-ароил-2-фурилтиохромонов осуществляли по схеме 11 по аналогии с разработанным ранее синтезом хромонов.

o-Нитроацетофенон **31** синтезировали по описанным в литературе методикам (схема 10). Замещение нитрогруппы бензилтиолятом лития с последующим удалением бензильной группы с помощью безводного хлорида алюминия в безводном толуоле позволили получить в качестве предшественника тиацетофенон **33a** с хорошим выходом.

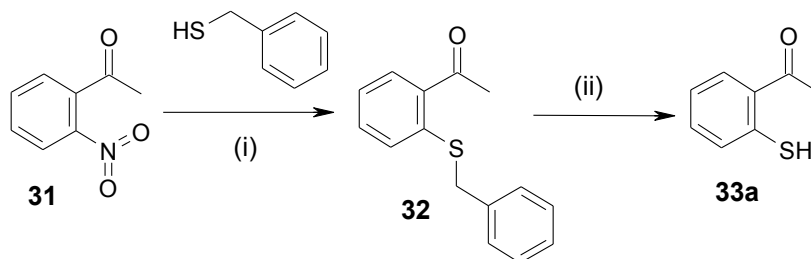


Схема 10. Условия и реагенты: (i) Диэтилэтоксимагниймалонат, диэтиловый эфир, кипячение; (iii) H₂SO₄, H₂O, кипячение; (iv) LiOH, ДМФА; (v) AlCl₃, толуол (безв.)

Общий синтез бензопиранов и бензотиопиранов **37** представлен на схеме 11. На первой стадии ацилированием гидроксиацетофенона **33b** в безводном пиридине было получено соединение **34a**, взаимодействие которого с *tert*-бутилатом калия в ДМФА при охлаждении привело к дикетону **35a** (реакция Бейкера-Венкатарамана). Дикетон вступал в реакцию с фурфуролом с образованием хроманона **36a** в этаноле в присутствии пиперидина при охлаждении во избежания осмоления реакционной смеси. Взаимодействие его с двукратным избытком диоксида селена при кипячении в диоксане в течение 4 часов дало 3-теноил-2-фурилхромон (**37a**).

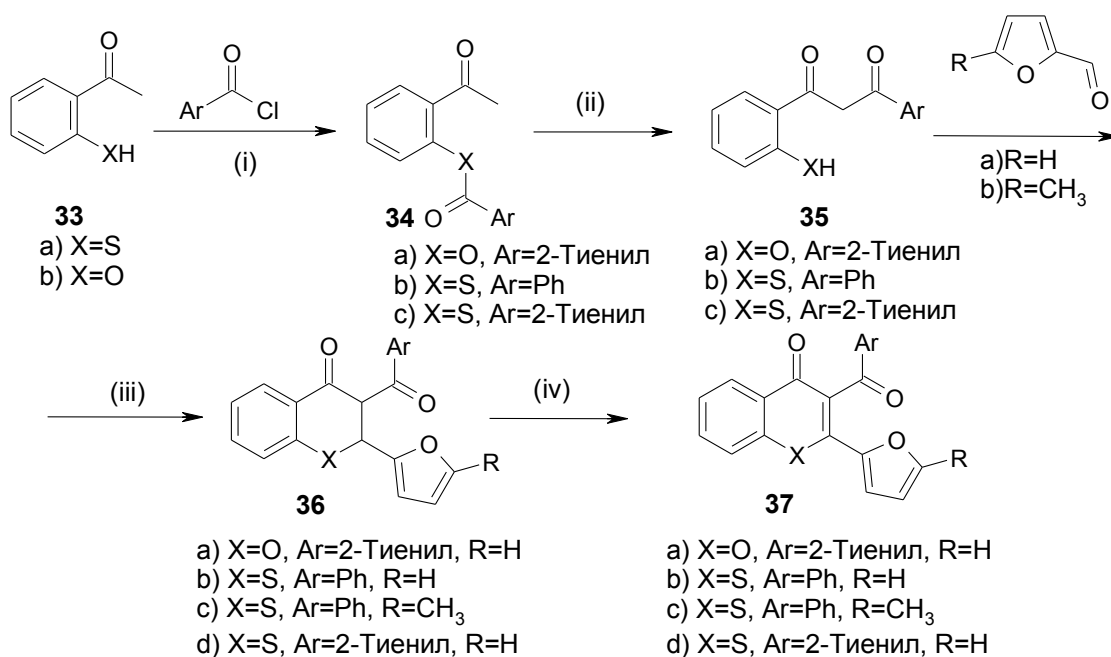


Схема 11. Условия и реагенты: X=O, Ar = 2-тиенил: (i) пиридин (безв.), 20 °С; N(Et)₃, CH₂Cl₂, 20 °С; (ii) *t*-BuOK, ДМФА, 0-10 °С; (iii) C₂H₅OH, пиперидин, -10 – 0 °С; (iv) SeO₂, диоксан, кипячение X=S, Ar=Ph, 2-тиенил: (i) N(Et)₃, CH₂Cl₂, 20 °С; (ii) ЛДА, ТГФ (безв.), -15 °С (Ar=Ph) или -70 °С (Ar=2-тиенил); (iii) C₂H₅OH, пиперидин, 20-40 °С, (iv) SeO₂, диоксан, кипячение

Для получения тиохромонов **37b-d** в качестве исходного соединения использовали 2-меркаптоацетофенон **33a**, реакцией которого с бензоилхлоридом или 2-теноилхлоридом в присутствии триэтиламина были получены эфиры **34**. Дальнейший синтез соединений **35b** и **35c** имеет ряд особенностей, обусловленных различием в свойствах бензоильного и теноильного фрагментов, и проводилась при разных температурах. В первом случае реакция эфира **34b** с диизопропиламидом лития (ЛДА) протекала в среде безводного ТГФ при -15 °С в течение одного часа. Подкисление смеси до pH < 7 после упаривания растворителя приводило к быстрой циклизации дикетона **35b** за счёт высокой нуклеофильности тиольной группы. Единственным выделенным продуктом при этом был тиохромон **38** (схема 12).

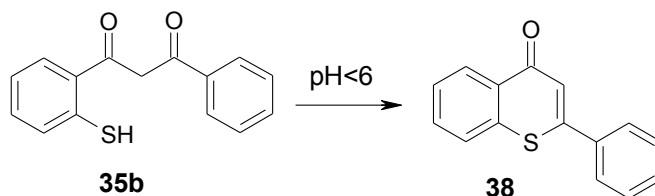


Схема 12. Спонтанная циклизация дикетона **39b** в кислой среде

Оказалось, однако, что в основных и нейтральных условиях циклизации не происходило, что позволяло выделить дикетон **35b** с хорошим выходом (63%). Получение дикетона **35c** протекало в безводном ТГФ в присутствии ЛДА при температуре -70 °С и сопровождалось образованием трудноразделимой смеси продуктов, в силу чего выход целевого продукта после

колоночной хроматографии составил 27%. Тиохроманоны **36b–d** были получены взаимодействием дикетонов **39** с фуральдегидами в этаноле при комнатной температуре либо при нагревании в присутствии пиперидина. Окисление их полуторакратным избытком диоксида селена при кипячении в диоксане в течение 30 – 90 мин позволило получить тиохроманы **37b–d** с выходами от 78 до 92%.

Строение полученных соединений было доказано методами масс-спектрометрии высокого разрешения, ^1H и ^{13}C ЯМР спектроскопии. В ^1H ЯМР спектре соединений **37** присутствуют характеристичные сигналы в следующих областях: от 5.90 до 6.50 – сигнал протона в положении 4 фуранового фрагмента; от 6.70 до 7.00 - дублет ($J = 3.6$ Гц), относящийся к протону в положении 3 фуранового кольца; от 8.43 до 8.57 - дублет ($J = 8.0$ Гц), относящийся к протону в положении 8 тиохроманового цикла. Для соединения **37 d** был проведён РСА, подтвердивший предполагаемую структуру (Рис. 7).

Окисление атома серы в производных **37b** и **37c** осуществляли с помощью *m*-хлорпербензойной кислоты (схема 13). Реакцию проводили в хлористом метиле в течение двух суток. Продукты **39a, b** были выделены с выходами 65 и 57% соответственно.

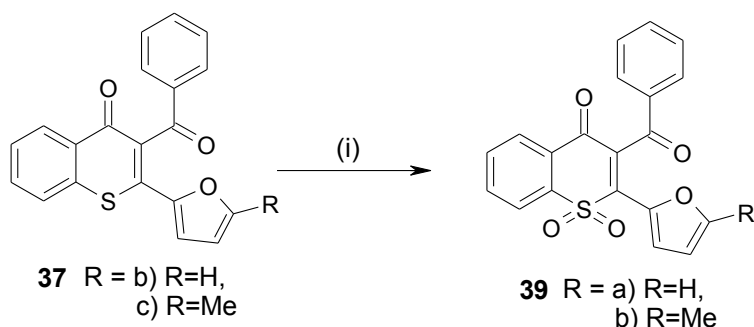


Схема 13. Условия и реагенты: (i) *m*-хлорпербензойная кислота, CH_2Cl_2 , 0–20 °С

Структура соединений **39** была доказана методами масс-спектрометрии высокого разрешения, ЯМР спектроскопии, для соединения **39 a** был проведён РСА (Рис. 7).

Соединения **39a** и **39b** по своим свойствам резко отличаются от рассмотренных выше соединений. Можно предположить, что введение мощного электроноакцепторного заместителя в обоих случаях резко меняет механизм фототрансформации, о чём свидетельствует появление изобестических точек в спектрах поглощения при непрерывном облучении УФ светом. Добавим также, что фотопродукты слабой флуоресценцией, что побудило нас отказаться от дальнейшего изучения этих соединений.

Для тиохроманов **37b–d** установлено (таблица 5), что их фотоиндуцированные изменения спектров поглощения и флуоресценции подобны ранее полученным хромомам **1** (рис.5).

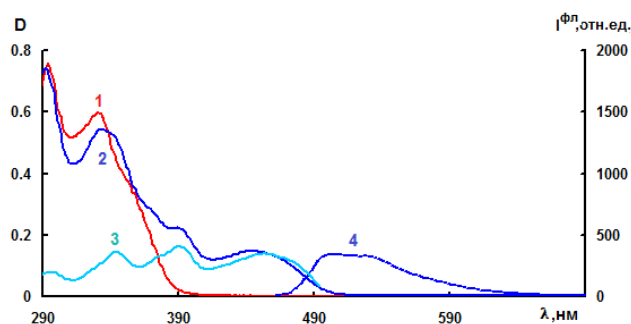


Рис. 5. Спектры поглощения (кр.1,2), возбуждения флуоресценции при измерении на длине волны 503 нм (кр.3) и флуоресценции при возбуждении светом с длиной волны 424 нм (кр.4) соединения **37d** в толуоле до (кр.1) и после облучения УФ - светом через светофильтр УФС – 1 (кр.2,3,4).

В сравнении с бензофурановыми и бензотиофеновыми аналогами для производных **37b-d** значения Стоксова сдвига ($\Delta\lambda = 58-72$ нм) в целом превышает значения таковых для большинства выше описанных фотоактивных веществ, хотя и несколько уступают параметру хромона-стандарта **37a**. Соединения **37b** и **37d** почти вдвое превосходят соединение **37a** по устойчивости к необратимым фотохимическим превращениям ($\tau_{1/2}^{\text{флгр}}$) (таблица 5). К числу преимуществ относится также появление длинноволновой полосы поглощения исходных соединений, что позволяет в системах записи информации использовать менее деструктивное длинноволновое УФ излучение¹.

Таблица 5. Спектрально-кинетические и флуоресцентные характеристики тиохромонов.

| Соединения | $\lambda_{\text{A макс}}$, нм | $\lambda_{\text{B макс}}$, нм | $D_{\text{B макс}}/D_{\text{A}}$ | $\lambda_{\text{фл. макс}}$, нм | $I_{\text{B фл. макс}}$, отн. ед. | $\Delta\lambda$, нм | $\tau_{1/2}^{\text{флгр}}$, с |
|------------|-----------------------------------|-----------------------------------|----------------------------------|-------------------------------------|---------------------------------------|----------------------|-----------------------------------|
| 37a | 305 | 306 367 435 | 0.15 | 520 | 464 | 85 | 897 |
| 37b | 293 330 | 424 | 0.13 | 486 | 248 | 62 | 1580 |
| 37c | 294 343 | 422 | 0.07 | 494 | 372 | 72 | 457 |
| 37d | 294 330 | 330 387 445 | 0.13 | 503 | 345 | 58 | 1545 |

В целом, на наш взгляд, следует констатировать, что среди изученных типов соединений по совокупности свойств наибольшего внимания заслуживают бензопиранов и бензотиопиранов. Можно предположить, что направленный синтез веществ на основе обоих

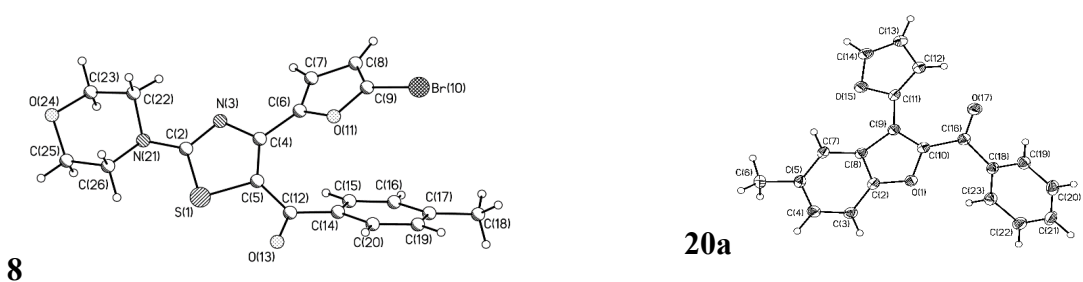
¹ Автор выражает искреннюю признательность заведующему Лаборатории фотохромных систем Центра Фотохимии РАН к.ф.-м.н., В.А. Барачевскому и его сотрудникам за проведение фотохимических исследований и обсуждение результатов

гетероциклов позволит предложить соединения, обладающие необходимым комплексом практически полезных свойств. Представляется целесообразным также продолжение поиска новых перспективных соединений, структуры которых включают 3-фурилпропеноновый фрагмент.

6. Исследование строения полученных соединений с помощью рентгеноструктурного анализа

Для соединений **8**, **20a**, **37d** и **39a** был проведён рентгеноструктурный анализ (рис. 7). С помощью РСА были проанализированы длины связей 3-фуран-2-илпропеноновой системы для одного из представителей классов тиазолов (соединение **8**), бензофуранов (**20a**), тioxромонов (**37d**) и 1,1-диоксотioxромонов (**39a**).

Для 3-фурилпропеноновых структур, содержащих пятичленный гетероцикл (**8**, **20a**) характерно близкое к копланарному положение фуранового фрагмента (отклонение 27,1°; 8,6°; соответственно) и карбонильной группы ацильного фрагмента (20,4°; 23,5° соответственно). Для соединений, содержащих шестичленные циклы (**37d**, **39a**) фурановые циклы практически лежат в одной плоскости с тioxромоновым циклом (отклонение ~4°). При этом, карбонильные группы ацильного фрагмента находятся практически перпендикулярно плоскости тioxромоновой системы (89,7° и 90,23°). Для тioxромоновых производных характерно удлинение связи C1-C2 и уменьшение связи C2-C3 в сравнении с производными тиазолов и бензофуранов. Все остальные длины связей сопоставимы.



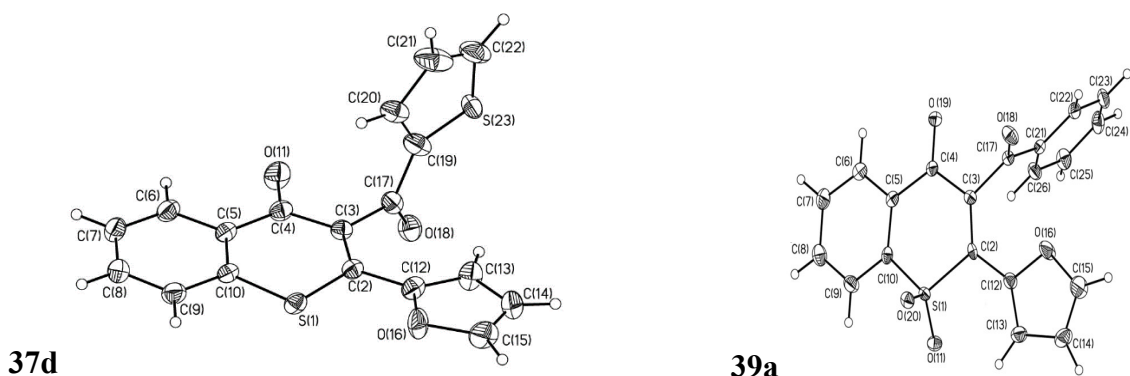


Рис. 7. Структура соединения **8**, **20a**, **37d** и **39a** соответственно.

7. Исследование строения продуктов фотоперегруппировки

Выделение продуктов фотоперегруппировки веществ, содержащих фрагмент 1-арил-3-фуран(тиофен)-2-илпропенона, оказалось чрезвычайно сложной задачей. В настоящее время в литературе описано лишь несколько примеров препаративного выделения аналогичных структур, содержащих фурилпропеноновый фрагмент. Трудности проведения фотохимического превращения, главным образом, связаны с невозможностью достижения полной конверсии при фотопревращении и низкими концентрациями субстратов ($<10^{-5}$ М). Данный раздел посвящён изучению процесса фотоперегруппировки и установлению строения его продуктов на примерах 3-теноил-2-(фуран-2-ил)хромона **37a** (схема 15) в качестве одного из наиболее доступных для отработки методики соединений, а также 3-теноил-2-фурилтиохромона **37d**, как представителя перспективного класса полученных соединений.

Проведение фотохимических процессов осуществлялось в фотохимическом реакторе объемом 1 л и мощностью ртутной лампы 450 Вт. В качестве светофильтра с целью исключения коротковолнового деструктивного ультрафиолетового излучения использовалось стекло марки PYREX. Было установлено, что оптимальная продолжительность реакции, при которой наблюдалась максимальная конверсия исходного хромона **37a**, составляет 1,5 часа.

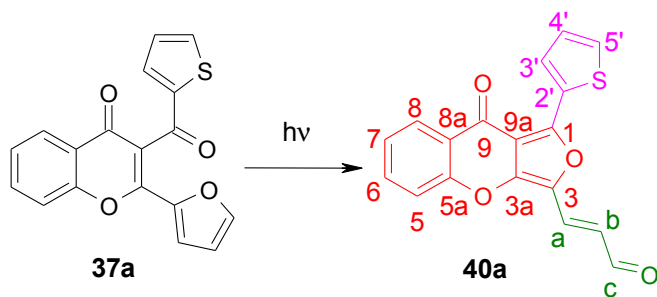


Схема 14.

В исследуемом соединении – продукте фототрансформации **40a** – для удобства анализа каждому из фрагментов: акриальдегидному, тиофеновому и фуру[3,4-*b*]хромоновому, присвоен определенный цвет (схема 14). Значимые корреляционные пики, выделенные разными цветами по принципу их принадлежности атомам того или иного остатка, приведены на рисунках 11 (COSY), 12 (HSQC) и 13 (HMBC)².

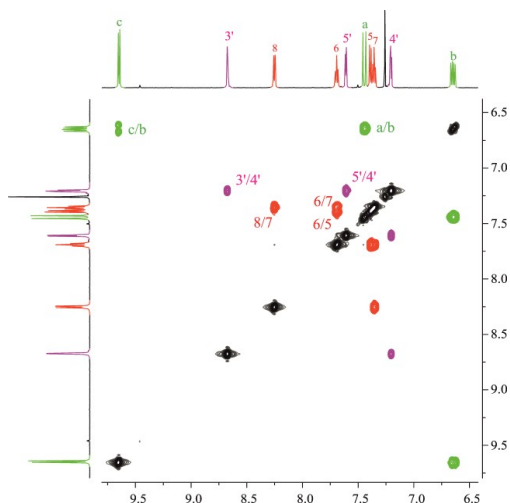


Рис. 11. Фрагмент COSY-спектра соединения **40a**.

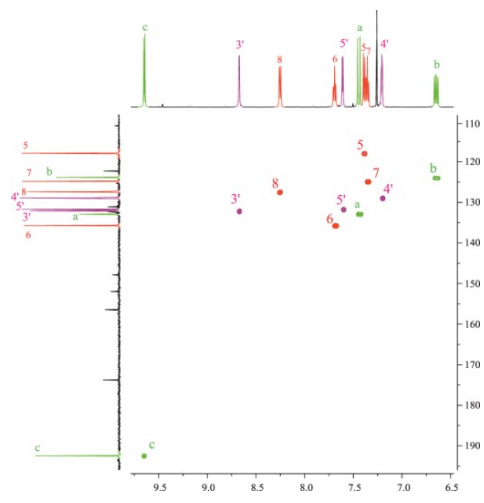


Рис. 12. Фрагмент HSQC-спектра соединения **40a**.

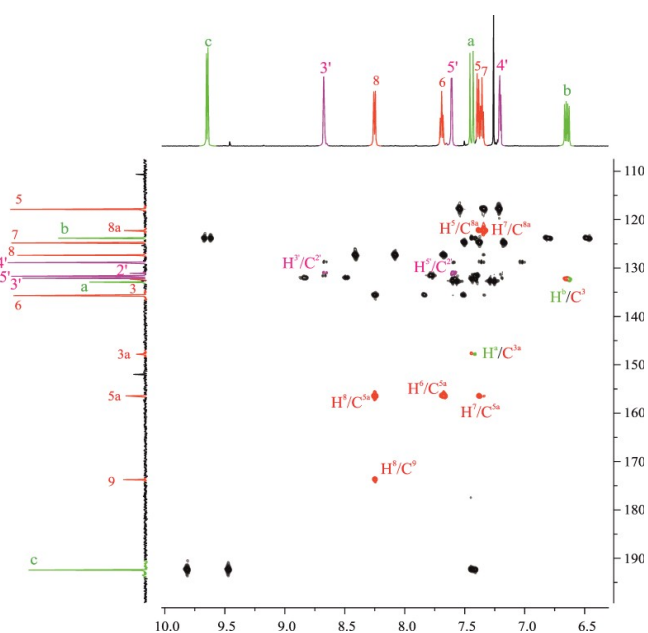


Рис. 13. Фрагмент HMBC-спектра соединения **40a**. Цветом помечены только значимые для отнесения кросс-пики

Аналогичным образом было проведено облучение тиохронона **37d** с получением флуоресцирующего продукта (схема 15), при этом, как и в предыдущем случае полной

² Автор выражает благодарность сотруднику ИОХ РАН д.х.н. А.С. Шашкову за проведение двумерных экспериментов ЯМР и обсуждение результатов

конверсии достичь практически не удастся, поскольку образующийся фотопродукт **40d** имеет интенсивную полосу поглощения в области поглощения исходного хромона **37d**. Накопление фотопродукта в системе способствует экранированию необходимого для фотоперегруппировки излучения, что заставило использовать сильно разбавленные растворы для достижения максимальной эффективности были. Методом препаративной тонкослойной хроматографии было выделено небольшое количество **40d**.

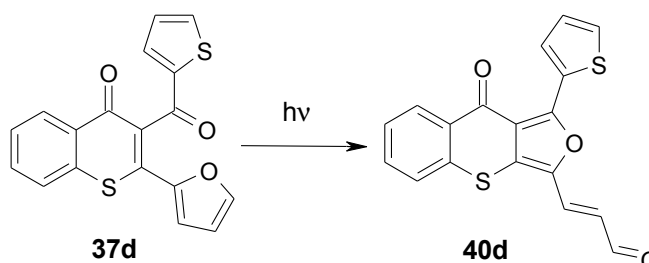


Схема 15.

Подобно характеристичным сигналам, которые наблюдались для фотопродукта **40a**, в ЯМР спектре соединения **40d** присутствуют сигнал протона при альдегидной группе в области 9,72 мд (d, $J = 7.9$ Гц) и сигнал в области 6.65–6.75 (dd, $J = 15.6, 7.9$ Гц). В масс-спектре исследуемого вещества **40d** наблюдается аналогичная соединению **40a** фрагментация: наряду с пиком молекулярного иона фиксируются пики фрагментов, обусловленных отрывом от молекулы групп CO и CH-CH-CO.

Таким образом, на наш взгляд, можно констатировать, что фотоперегруппировка 3-теноил-2-(фуран-2-ил)тиохромона (**37d**) и 3-теноил-2-(фуран-2-ил)хромона (**37a**) идет по схожему механизму и дает аналогичные 1-тиенилфуро[3,4-*b*]тиохромоновую и хромоновую флуоресцентные структуры.

Выводы

1. Разработаны методы синтеза 3-ароил-2-фурилтиохромонов, 5-ароил-4-фурилпроизводных тиазолов, 2-ароил-3-фурилбензохиноксалинов, 2-ароил-3-фурилбензофуранов и 2-ароил-3-фурил-бензотиофенов с 3-фурилпропеноновым фрагментом.

2. Изучено поведение синтезированных соединений при облучении УФ светом. Установлено, что 2-ароил-3-фурилбензофураны, 2-ароил-3-фурилбензотиофены и 3-ароил-2-фурилтиохромоны под действием УФ света перегруппировываются в продукты, обладающие флуоресценцией, тогда как фотопродукты аналогичных производных тиазола и хиноксалина не флуоресцируют или обладают слабой люминисценцией.

3. Предложены препаративные методики получения (*E*)-3-[3-оксопроп-1-ен-1-ил]-1-тиофен-2-ил-9*H*-фурано[3,4-*b*]хромен-9-она и -тиохромен-9-она, как типичных продуктов фотопревращений и установлено их строение.

4. Проведена оценка физико-химических параметров исходных гетероциклических соединений и их фотоиндуцированных форм. Показано, что наилучшей совокупностью свойств (светочувствительности, фотостабильности, интенсивности фотоиндуцированной флуоресценции, величины Стоксова сдвига, совместимости положения полос поглощения и флуоресценции с источниками активирующего излучения и спектральной областью приемников излучения) обладают 3-ароил-2-фурилтиохромоны, что позволяет рекомендовать производные этой структуры для дальнейшего изучения в устройствах оптической памяти.

Основное содержание диссертации изложено в следующих публикациях:

1. К. А. Чудов, К. С. Левченко, В. Н. Яровенко, М. М. Краюшкин, В. А. Барачевский, Т. К. Барышникова, Е. П. Гребенников. Синтез светочувствительных 2-ароил-3-фурилбензофуранов. // Изв. АН, Сер. хим. – 2015. – № 2. – с. 405–409.

2. К. А. Чудов, К. С. Левченко, В. Н. Яровенко, М. М. Краюшкин, В. А. Барачевский, Т. К. Барышникова, Е. П. Гребенников. Синтез светочувствительных 5-ароил-2(морфолин-4-ил)-4-фурилтиазолов. // Изв. АН, Сер. хим. – 2015. – № 5. – с. 1074–1077.

3. К. А. Chudov, K. S. Levchenko, V. A. Barachevsky, T. M. Valova, E. P. Grebennikov, P. S. Shmelin, N. O. Poroshin, G. E. Adamov, V. N. Yarovenko, M. M. Krayushkin. Synthesis of the new type of light-sensitive 3-acyl-2-furylthiochromones with photoinduced fluorescence. // Mendeleev. Comm. – 2016. – № 6.

4. К. А. Chudov, K. S. Levchenko, V. N. Yarovenko, I. V. Zavarzin, V. A. Barachevsky, O. I. Kobeleva, T. M. Valova, E. P. Grebennikov, M. M. Krayushkin; Transformations of Chromones and Their Structural Analogues into Fluorescent Products under UV-Irradiation. // Third Mediterranean International Workshop on Photoacoustic & Photothermal Phenomena, Erice (Italy). – 2014. – Book of abstracts, p. 78.

5. М. М. Krayushkin, K. А. Chudov, O. I. Kobeleva, T. M. Valova, V. A. Barachevsky, K. S. Levchenko, V. N. Yarovenko. Photorearrangement of 1-Furylpropenones-2 into Fluorescent Products under UV-Irradiation. // 15th European Symposium on Organic Reactivity (ESOR), Kiel (Germany). – 2015. – Book of abstracts, p. 103.

6. M.M. Krayushkin, K.A. Chudov, V.A. Migulin, K.S. Levchenko, V.N. Yarovenko, O.I. Kobeleva, T.M. Valova, V. A. Barachevsky. Photorearrangement of 1-Furylpropenones-2 into Fluorescent Products under UV-Irradiation. // Международный Конгресс по химии гетероциклических соединений (KOST-2015), Москва. – 2015. – Тезисы конференции с. 313.
7. К.А. Чудов, К.С. Левченко, В.А. Барачевский, О.И. Кобелева, О.В. Венидиктова, Т.М. Валова, В.Н. Яровенко, М.М. Краюшкин, Е.П. Гребенников, П.С. Шмелин, Н.О. Порошин; Синтез и изучение свойств фотоактивных 3-ароил-2-фурилтиохромонов. // IV Всероссийская конференция по органической химии, Москва. – 2015, Тезисы конференции, стр. 86.
8. M.M. Krayushkin, K.A. Chudov, V.A. Migulin, K.S. Levchenko, V.N. Yarovenko, O.I. Kobeleva, T.M. Valova, V.A. Barachevsky. Transformations of Chromones and Their Structural Analogues into Fluorescent Products under UV-Irradiation // Dombay Organic Conference Cluster DOCC-2016. – 2016. – Book of Abstracts, p.198.