

УДК 547.462.1:547.735:544.527.22

## СИНТЕЗ И ФОТОХРОМНЫЕ СВОЙСТВА 3-МЕТИЛ-2-БЕНЗОТИЕНИЛСОДЕРЖАЩИХ ФУЛЬГИДОВ

© 2015 г. В.П. Рыбалкин<sup>1</sup>, С.Ю. Плужникова<sup>2</sup>, Л.Л. Попова<sup>2</sup>, Ю.В. Ревинский<sup>1</sup>,  
К.С. Тихомирова<sup>2</sup>, А.Д. Дубонос<sup>1</sup>, В.А. Брень<sup>2</sup>, академик В.И. Минкин<sup>1,2</sup>

Поступила 28.07.2015

Синтезированы новые фульгиды – 3-(1-(3-метилбензо[*b*]тиофен-2-ил)- и 3-(1-(3-метил-1,1-диоксидобензо[*b*]тиофен-2-ил)этилиден)-4-(2-пропан-2-илиден)дигидрофуран-2,5-дионы. Их строение установлено при помощи методов электронной, колебательной и ЯМР <sup>1</sup>H-спектроскопии, а также масс-спектрометрии. В ЯМР-спектрах присутствуют сигналы четырех метильных групп в области 2,07–2,49 м.д., расположение которых, согласно литературным данным, свидетельствует о *Z*-конфигурации полученных фульгидов. ИК-спектры содержат характерные для валентных колебаний атомов фурандионовых карбонильных групп полосы поглощения в области 1755–1831 см<sup>-1</sup>. Исследованные соединения характеризуются длинноволновыми полосами поглощения с максимумами 273–276 и 335–360 нм и молярными коэффициентами экстинкции 6370–14230 и 5880–15030 л · моль<sup>-1</sup> · см<sup>-1</sup> соответственно. Фотохромные превращения 3-метилбензо[*b*]тиофен-2-ильного производного связаны с образованием окрашенного циклического изомера, обладающего более длинноволновым поглощением с максимумами 467–472 нм. Процесс рециклизации осуществляется при облучении видимым светом, что придает данному фульгиду свойства молекулярного переключателя оптических свойств.

**Ключевые слова:** фульгиды, бензо[*b*]тиофен, 2,5-фурандион, фотохромизм.

Одними из наиболее изученных фотохромных соединений являются гетероциклические фульгиды [1; 2]. При облучении УФ-светом открытый гексатриеновый изомер образует термически стабильную, устойчивую к фотодеструкции окрашенную циклогексадиеновую форму. В связи с этим многие фульгиды используются в качестве молекулярных переключателей оптических свойств, а также в многослойных высокоемких системах трехмерной памяти [3–6]. Ранее мы исследовали спектрально-люминесцентные характеристики ряда фульгидов, содержащих оксазольные, нафто[1,2-*b*]фурановые, индольные и бензо[*g*]индольные заместители, и сходных по строению дигетарилэтенон [7–10]. С целью получения новых молекулярных переключателей в данной работе осуществлен синтез 3-метил-2-бензотиенилсодер-

жащего фульгида и его сульфонильного аналога, а также проведено изучение их спектральных и фотохимических свойств.

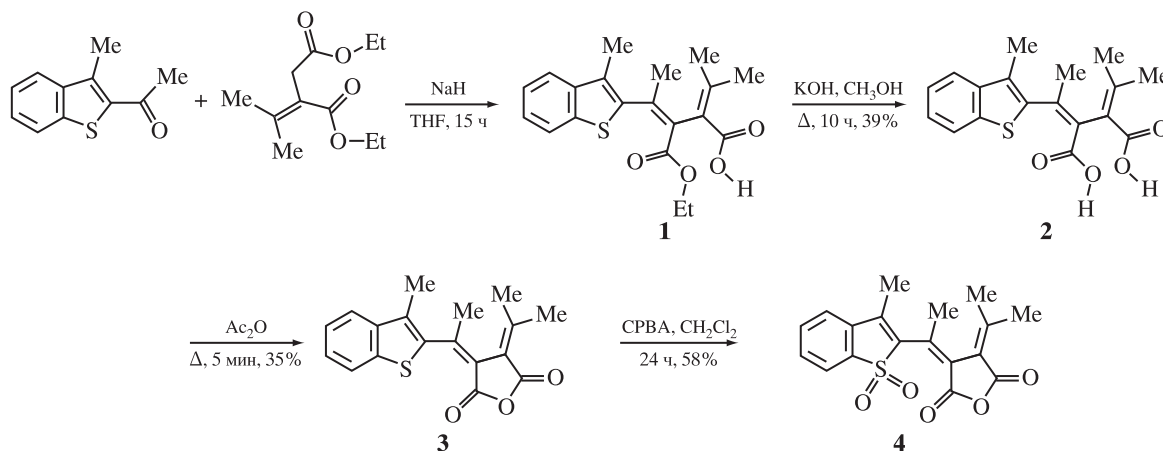
3-(Этоксикарбонил)-4-(3-метилбензо[*b*]тиофен-2-ил)-2-(2-пропилиден)пент-3-еновую кислоту **1** синтезировали по реакции Штоббе из 2-ацетил-3-метилбензо[*b*]тиофена и диэтилизопропилиденсукцината в присутствии гидроксида натрия в тетрагидрофуране. Путем ее гидролиза получали 2-[1-(3-метил-1-бензо[*b*]тиофен-2-ил)этилиден]-3-(2-пропилиден)бутандионовую кислоту **2**, которая при обработке уксусным ангидридом образовывала 3-(1-(3-метилбензо[*b*]тиофен-2-ил)этилиден)-4-(2-пропан-2-илиден)дигидрофуран-2,5-дион **3**. Окисление фульгида **3** 3-хлорнадбензойной кислотой (СРВА) приводило к 3-(1-(3-метил-1,1-диоксидобензо[*b*]тиофен-2-ил)этилиден)-4-(2-пропан-2-илиден)дигидрофуран-2,5-диону **4** (схема 1).

Строение фульгидов **3**, **4** подтверждено данными ИК- и ЯМР <sup>1</sup>H-спектроскопии. В их ИК-спектрах содержатся характерные для валентных колебаний атомов фурандионовых карбонильных групп полосы поглощения в области 1755–1831 см<sup>-1</sup>. В ЯМР-спектрах присутствуют сигналы четырех метильных групп при 2,07–2,48 (**3**) и 2,09–2,49 (**4**) м.д., расположение которых, согласно литературным

<sup>1</sup> Южный научный центр Российской академии наук (Southern Scientific Centre, Russian Academy of Sciences, Rostov-on-Don, Russian Federation), Российская Федерация, 344006, г. Ростов-на-Дону, пр. Чехова, 41; e-mail: aled@ipoc.sfedu.ru.

<sup>2</sup> Научно-исследовательский институт физической и органической химии Южного федерального университета (Research Institute of Physical and Organic Chemistry, Southern Federal University, Rostov-on-Don, Russian Federation), Российская Федерация, 344090, Ростов-на-Дону, пр. Стачки, 194/2; тел./факс: (8632) 43-46-67, e-mail: dubon@ipoc.sfedu.ru.

Схема 1



данным, свидетельствует о *Z*-конфигурации фульгидов **3** и **4** [11].

В электронных спектрах поглощения 3-(1-(3-метилбензо[*b*]тиофен-2-ил)этилиден)-4-(2-пропан-2-илиден)дигидрофуран-2,5-диона **3** присутствуют полосы открытых форм **O** с максимумами при 273 и 350–360 нм и молярными коэффициентами экстинкции (МКЭ) 14230 и 11520–15030 л · моль<sup>-1</sup> · см<sup>-1</sup> соответственно. Сульфоновая форма фульгида **3** – 3-(1-(3-метил-1,1-диоксидбензо[*b*]тиофен-2-ил)этилиден)-4-(2-пропан-2-илиден)дигидрофуран-2,5-дион **4** – обладает поглощением в области 276 и 335–342 нм (МКЭ – 6370 и 5880–6160 л · моль<sup>-1</sup> · см<sup>-1</sup> соответственно).

Фотохимические превращения соединений **3**, **4** проводили путем фотолиза их растворов в толуоле и ацетонитриле. Фульгид **4** при облучении в ацетонитриле подвергается *Z/E*-изомеризации, по-видимому, без последующей циклизации, однако детальное изучение указанных процессов затруднено вследствие его значительной склонности к фотодеструкции. Напротив, облучение фульгида **3** в толуольных или ацетонитрильных растворах светом ртутной лампы 365 нм приводит к их фотоокрашиванию, связанному с появлением новой полосы поглощения при 467–472 нм, интенсивность которой

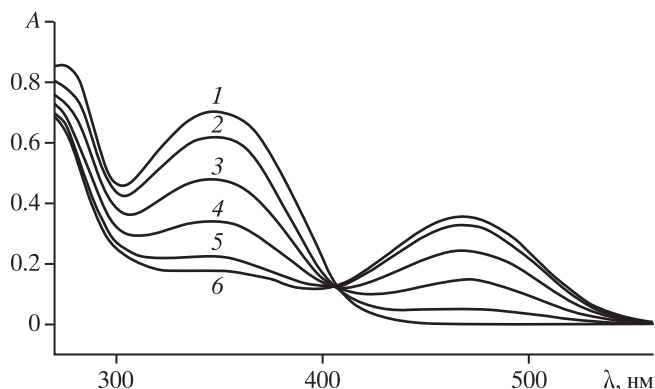
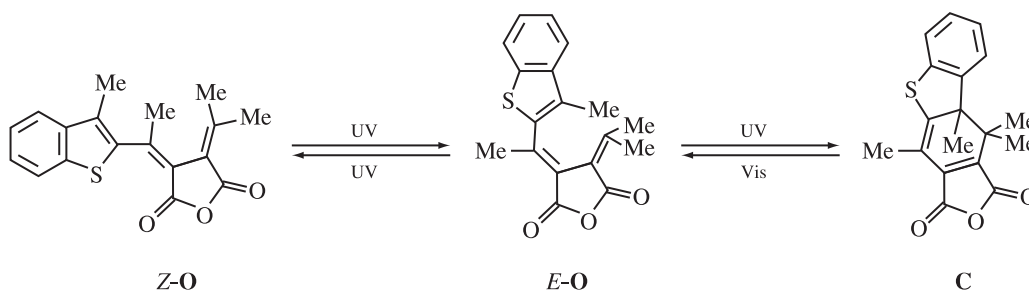


Рис. 1. Электронные спектры поглощения фульгида **3** в ацетонитриле ( $6,0 \times 10^{-5}$  М) до (1) и после 4 (2), 9 (3), 16 (4), 26 (5) и 40 мин (6) облучения светом 365 нм

Fig. 1. Electronic absorption spectra of fulgide **3** in acetonitrile ( $6.0 \times 10^{-5}$  M) before (1) and after 4 (2), 9 (3), 16 (4), 26 (5), and 40 min (6) of irradiation with 365 nm light

возрастает при облучении, в то время как интенсивность исходной полосы поглощения уменьшается (рис. 1). Такие спектральные изменения характерны для реакций фотоциклизации фульгидов **O**→**C** [1; 2] (схема 2).

Схема 2



Циклический изомер **3С** характеризуется высокой термической стабильностью; интенсивность длинноволновой полосы поглощения 467 нм не изменяется в течение 48 ч при 293 К. Облучение раствора окрашенной формы **3С** светом  $\lambda_{\text{ит}} = 436$  нм приводит к его обесцвечиванию и полному восстановлению исходных спектральных характеристик. Фотоуправляемые превращения **3О/3С** могут быть повторены многократно без заметного уменьшения МКЭ в максимумах полос поглощения.

Таким образом, осуществлен синтез новых 3-метил-2-бензотиенилсодержащих фульгидов, один из которых – 3-(1-(3-метил[*b*]тиофен-2-ил)этилиден)-4-(2-пропан-2-илиден)дигидрофуран-2,5-дион – обладает свойствами молекулярного переключателя оптических свойств.

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры ЯМР  $^1\text{H}$  получены на спектрометре Varian Unity 300 (300 МГц) в  $\text{CDCl}_3$ . В качестве внутреннего стандарта использовали остаточный сигнал  $\text{CHCl}_3$  ( $\delta$  7,24 м.д.), значения  $\delta$  измеряли с точностью до 0,01 м.д. Колебательные спектры записаны на приборе Varian Excalibur 3100 FT-IR методом нарушенного полного внутреннего отражения с использованием кристалла ZnSe. Масс-спектры зарегистрированы на газовом хромато-масс-спектрометре Shimadzu GCMS-QP2010SE с системой прямого ввода пробы образца (энергия ионизации 70 эВ). Электронные спектры поглощения измерены на спектрофотометре Varian Cary 100. Фотолиз растворов осуществлен системой Newport 66941 на основе ртутной лампы мощностью 200 Вт с набором интерференционных светофильтров. Для приготовления растворов использовали толуол и ацетонитрил спектроскопической чистоты (Aldrich). Элементный анализ выполнен на CHN-анализаторе KOVO. Температуры плавления измеряли в стеклянных капиллярах на приборе ПТП (М) и не корректировали.

**2-[1-(3-Метил-1-бензо[*b*]тиофен-2-ил)этилиден]-3-(2-пропилиден)бутандионовая кислота (2).** К суспензии гидрида натрия (0,85 г, 0,035 моль) в 10 мл ТГФ прибавляли раствор 2-ацетил-3-метил-бензо[*b*]тиофена (1,9 г, 0,01 моль) и диэтилизопропилиденсукцината (2,14 г, 0,01 моль) в 20 мл ТГФ. Добавляли каплю метанола, инициирующую выделение водорода. Реакционную смесь выдерживали до прекращения выделения водорода и оставляли на 15 ч при комнатной температуре. Раствор разбавляли водой (150 мл), примеси экстрагировали эфиром. Водный слой подкисляли 10%-ным рас-

твором HCl до pH 1. Отделившееся масло экстрагировали диэтиловым эфиром. Растворитель отгоняли под вакуумом. К полученному маслу (кислота **1**) прибавляли 30 мл 10%-ного раствора KOH в метаноле и кипятили 10 ч с обратным холодильником. После упаривания метанола реакционную смесь разбавляли водой до объема 200 мл и подкисляли 10%-ным раствором HCl до pH 1. Выпавший осадок кислоты **2** отфильтровывали и растворяли в 200 мл 2%-ного раствора NaOH. Примеси отфильтровывали, фильтрат подкисляли 10%-ным раствором HCl до pH 1. Осадок кислоты **2** отфильтровывали и высушивали. Выход 1,3 г (39%), т.пл. 129–130°C. ИК-спектр,  $\nu/\text{см}^{-1}$ : 1632, 1679 (C=O), 3396 (OH). Найдено, мас. %: C 65,37; H 5,39.  $\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{O}_4\text{S}$ . Вычислено, мас. %: C 65,43; H 5,49.

**(3Z)-3-[1-(3-Метил-1-бензо[*b*]тиофен-2-ил)этилиден]-4-(2-пропилиден)дигидрофуран-2,5-дион (3).** Раствор кислоты **2** (1 г, 3 ммоль) в 1 мл уксусного ангидрида кипятили 5 мин, затем охлаждали. Выпавшие кристаллы отфильтровывали, промывали метанолом и перекристаллизовывали из бутанола. Выход 0,33 г (35%). Коричневые кристаллы, т.пл. 183–184°C. ИК-спектр,  $\nu/\text{см}^{-1}$ : 1755, 1805 (C=O). ЯМР  $^1\text{H}$  (300 МГц,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 2,07 (с, 3H, Me), 2,29 (с, 3H, Me), 2,37 (с, 3H, Me), 2,48 (с, 3H, Me), 7,37–7,45 (м, 2H, CH, аром), 7,74–7,82 (м, 2H, CH, аром). ЯМР  $^{13}\text{C}$  (600 МГц,  $\text{DMCO-d}_6$ )  $\delta$ : 163,0, 160,3, 155,3, 143,9, 140,2, 139,4, 135,2, 134,8, 129,0, 128,2, 125,6, 124,5, 123,9, 123,1, 122,2, 121,4, 27,7, 27,1, 22,5, 13,6. Масс-спектр,  $m/z$  ( $I_{\text{отн}}$ , %): 312 [M]+ (100), 297 (62), 253 (45), 251(36), 225 (46), 184 (36), 148 (34). Найдено, мас. %: C 69,11; H 5,13.  $\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{O}_3\text{S}$ . Вычислено, мас. %: C 69,21; H 5,16.

**(3Z)-3-[1-(3-Метил-1,1-диоксидо-1-бензо[*b*]тиофен-2-ил)этилиден]-4-(2-пропилиден)дигидрофуран-2,5-дион (4).** Смесь фульгида **3** (0,1 г, 0,32 ммоль) и 3-хлорнадбензойной кислоты (0,25 г, 1,0 ммоль) в 8 мл дихлорметана перемешивали в течение 24 ч. Реакционную смесь промывали насыщенным раствором  $\text{NaHCO}_3$ . Дихлорметан упаривали под вакуумом. Остаток перекристаллизовывали из бутанола. Выход 0,064 г (58%). Кремовые кристаллы, т.пл. 187–188°C. ИК-спектр,  $\nu/\text{см}^{-1}$ : 1764, 1812, 1831 (C=O). ЯМР  $^1\text{H}$  (300 МГц,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 2,09 (с, 3H, Me), 2,19 (с, 3H, Me), 2,30 (с, 3H, Me), 2,49 (с, 3H, Me); 7,26–7,63 (м, 4 H, CH, аром). Масс-спектр,  $m/z$  ( $I_{\text{отн}}$ , %): 344 [M]+ (15), 151 (100). Найдено, мас. %: C 62,61; H 4,83.  $\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{O}_5\text{S}$ . Вычислено, мас. %: C 62,78; H 4,68.

*Исследование выполнено в рамках государственного задания РФ в сфере научной деятельности (проектная часть, № 4.88.2014/К).*

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Yokoyama Y. 2000. Fulgides for Memories and Switches. *Chem. Rev.* 100(5): 1717–1740.
2. Yokoyama Y., Gushiken T., Ubukata T. 2011. Fulgides and Related Compounds. In: *Molecular Switches*. B.L. Feringa and W.R. Browne (Eds). Wiley, Weinheim: 81–95.
3. Yokoyama Y., Kose M. 2004. Reversible control of properties of materials by thermally irreversible photochromism. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 166(1–3): 9–18.
4. Liang Y.C., Dvornikov A.S., Rentzepis P.M. 2002. Synthesis and Properties of Photochromic Fluorescing 2-Indolyl Fulgide and Fulgimide Copolymers. *Macromolecules.* 35(25): 9377–9382.
5. Liang Y.C., Dvornikov A.S., Rentzepis P.M. 1998. Fluorescent photochromic fulgides. *Res. Chem. Intermed.* 24(9): 905–914.
6. Yokoyama Y., Tanaka T., Yamane T., Kurita Y. 1991. Synthesis and photochromic behavior of 5-substituted indolylfulgides. *Chem. Lett.* 20(7): 1125–1128.
7. Rybalkin V.P., Shepelenko E.N., Tkachev V.V., Shilov G.V., Balenko S.K., Tsukanov A.V., Popova L.L., Dubonosov A.D., Aldoshin S.M., Bren V.A., Minkin V.I. 2006. Synthesis and photochromic properties of 4-[2-(anthracen-9-yl)-5-methyloxazolyl]fulgide. *Russ. Chem. Bull., Int. Ed.* 55(1): 101–105.
8. Balenko S.K., Rybalkin V.P., Shepelenko E.N., Popova L.L., Makarova N.I., Metelitsa A.V., Bren V.A., Minkin V.I. 2006. Synthesis and Photochromic Properties of Fulgides Based on Naphtho[1,2-*b*]furan and Benzo[*g*]indole. *Russ. J. Org. Chem.* 42(12): 1861–1863.
9. Balenko S.K., Rybalkin V.P., Makarova N.I., Bezuglyi S.O., Shepelenko E.N., Popova L.L., Tkachev V.V., Aldoshin S.M., Metelitsa A.V., Bren V.A., Minkin V.I. 2008. Synthesis, structures, and photochromic properties of *N*-aryl-3-indolylfulgides. *Russ. Chem. Bull., Int. Ed.* 57(7): 1435–1443.
10. Balenko S.K., Makarova N.I., Rybalkin V.P., Shepelenko E.N., Popova L.L., Tkachev V.V., Aldoshin S.M., Metelitsa A.V., Bren V.A., Minkin V.I. 2010. Structures and photochromic properties of fulgides based on naphtho[1,2-*b*]furan and benzo[*g*]indole. *Russ. Chem. Bull., Int. Ed.* 59(5): 954–959.
11. Glaze A.P., Harris S.A., Heller H.G., Johncock W., Oliver S.N., Strydom P.J., Whittall J. 1985. The thermal and photochemical reactions of (*E*)-isopropylidene- $[\alpha$ -(2- and -(3-thienyl)ethylidene)succinic anhydrides and related compounds. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. I.* 957–961.

## SYNTHESIS AND PHOTOCROMIC PROPERTIES OF FULGIDES CONTAINING 3-METHYL-2-BENZOTHIENYL GROUP

V.P. Rybalkin, S.Yu. Pluzhnikova, L.L. Popova, Yu.V. Revinskiy, K.S. Tikhomirova, A.D. Dubonosov, V.A. Bren, Academician RAS V.I. Minkin

Novel fulgides – 3-(1-(3-methylbenzo[*b*]thiophen-2-yl)- and 3-(1-(3-methyl-1,1-dioxidobenzo[*b*]thiophen-2-yl)ethyliden)-4-(2-propan-2-yliden)dihydrofuran-2,5-diones were synthesized. Their structure was determined with the help of electronic, vibration, <sup>1</sup>H NMR spectroscopy and mass-spectroscopy methods. There are signals of four methyl groups in <sup>1</sup>H NMR spectra at 2.07–2.49 ppm which correspond to the *Z*-configuration of the obtained fulgides according to the literature data. IR spectra contain absorption bands at 1755–1831 cm<sup>-1</sup> which are characteristic for furandione carbonyl groups. The studied compounds are characterized by long-wave absorption maxima at 273–276 and 335–360 nm and molar absorption coefficients of 6370–14230 and 5880–15030 L · mol<sup>-1</sup> · cm<sup>-1</sup> correspondingly. Photochromic transformation of 3-methylbenzo[*b*]thiophen-2-yl derivative is connected with the formation of coloured cyclic isomer which absorbs within longer wave region at 467–472 nm. Recyclization process takes place under irradiation by visible light, thus allowing the considered fulgide represent the molecular switch of optical properties.

**Key words:** fulgides, benzo[*b*]thiophen, 2,5-furandione, photochromism.

## REFERENCES

1. Yokoyama Y. 2000. Fulgides for Memories and Switches. *Chem. Rev.* 100(5): 1717–1740.
2. Yokoyama Y., Gushiken T., Ubukata T. 2011. Fulgides and Related Compounds. In: *Molecular Switches*. B.L. Feringa and W.R. Browne (Eds.). Wiley, Weinheim: 81–95.
3. Yokoyama Y., Kose M. 2004. Reversible control of properties of materials by thermally irreversible photochromism. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 166(1–3): 9–18.
4. Liang Y.C., Dvornikov A.S., Rentzepis P.M. 2002. Synthesis and Properties of Photochromic Fluorescing 2-Indolyl Fulgide and Fulgimide Copolymers. *Macromolecules.* 35(25): 9377–9382.
5. Liang Y.C., Dvornikov A.S., Rentzepis P.M. 1998. Fluorescent photochromic fulgides. *Res. Chem. Intermed.* 24(9): 905–914.
6. Yokoyama Y., Tanaka T., Yamane T., Kurita Y. 1991. Synthesis and photochromic behavior of 5-substituted indolylfulgides. *Chem. Lett.* 20(7): 1125–1128.
7. Rybalkin V.P., Shepelenko E.N., Tkachev V.V., Shilov G.V., Balenko S.K., Tsukanov A.V., Popova L.L., Dubonosov A.D., Aldoshin S.M., Bren V.A., Minkin V.I. 2006. Synthesis and photochromic properties of 4-[2-(anthracen-9-yl)-5-methyloxazolyl] fulgide. *Russ. Chem. Bull., Int. Ed.* 55(1): 101–105.
8. Balenko S.K., Rybalkin V.P., Shepelenko E.N., Popova L.L., Makarova N.I., Metelitsa A.V., Bren V.A., Minkin V.I. 2006. Synthesis and Photochromic Properties of Fulgides Based on Naphtho[1,2-*b*]furan and Benzo[*g*]indole. *Russ. J. Org. Chem.* 42(12): 1861–1863.
9. Balenko S.K., Rybalkin V.P., Makarova N.I., Bezuglyi S.O., Shepelenko E.N., Popova L.L., Tkachev V.V., Aldoshin S.M., Metelitsa A.V., Bren V.A., Minkin V.I. 2008. Synthesis, structures, and photochromic properties of *N*-aryl-3-indolylfulgides. *Russ. Chem. Bull., Int. Ed.* 57(7): 1435–1443.
10. Balenko S.K., Makarova N.I., Rybalkin V.P., Shepelenko E.N., Popova L.L., Tkachev V.V., Aldoshin S.M., Metelitsa A.V., Bren V.A., Minkin V.I. 2010. Structures and photochromic properties of fulgides based on naphtho[1,2-*b*]furan and benzo[*g*]indole. *Russ. Chem. Bull., Int. Ed.* 59(5): 954–959.
11. Glaze A.P., Harris S.A., Heller H.G., Johncock W., Oliver S.N., Strydom P.J., Whittall J. 1985. The thermal and photochemical reactions of (*E*)-isopropylidene- $\alpha$ -(2- and -(3-thienyl)ethylidene)succinic anhydrides and related compounds *J. Chem. Soc., Perkin Trans. I.* 957–961.