

УДК 547.814:547.732:544.527.22

МОЛЕКУЛЯРНЫЕ ПЕРЕКЛЮЧАТЕЛИ ОПТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ НА ОСНОВЕ ТИЕНИЛ(КУМАРИНИЛ)ТИАЗОЛОВ

© 2016 г. К.С. Тихомирова¹, В.А. Подшибякин¹, Е.Н. Шепеленко², А.Д. Дубоносов²

Аннотация. Исследованы спектрально-люминесцентные и фотохромные свойства дигетарилэтенов – тиенил(кумаринил)тиазолов, проявляющих свойства молекулярных фотопереключателей с флуоресцентной сигнальной функцией. Их открытые формы характеризуются длинноволновыми полосами поглощения в районе 412–413 нм с молярными коэффициентами экстинкции 39100–3990 л·моль⁻¹·см⁻¹, а также максимумами флуоресценции при 532–537 нм. Облучение диарилэтенов в растворах в ацетонитриле светом 365 нм приводит к образованию циклических нефлуоресцирующих изомеров, обладающих более длинноволновым поглощением с максимумами 493–495 нм. Циклические формы рециклизуются в исходные соединения термически с константами скорости темновых реакций (3,10–3,54)·10⁻⁵ с⁻¹ или фотохимически – при облучении видимым светом $\lambda > 500$ нм. Изученные соединения проявляют селективную хемосенсорную активность по отношению к катионам цинка и ртути (II) в присутствии ионов других *d*-металлов, основанную на сочетании хромогенного и CHEQ-эффектов. Последний проявляется в уменьшении относительной интенсивности флуоресценции в 20–30 раз вследствие замещения протонов ОН-групп катионами металлов, приводящего к дезактивации процесса внутримолекулярного О→N переноса протона в синглетном возбужденном состоянии.

Ключевые слова: дигетарилэтены, тиофен, кумарин, молекулярные переключатели, фотохромизм, хемосенсоры.

MOLECULAR SWITCHES OF THE OPTICAL PROPERTIES ON THE BASIS OF THIENYL(COUMARINYL)THIAZOLES

K.S. Tikhomirova¹, V.A. Podshibyakin¹, E.N. Shepelenko², A.D. Dubonosov²

Abstract. Spectral luminescent and photochromic properties of dihetarylethenes – thienyl(coumarinyl)thiazoles, demonstrating the properties of molecular photo-switches with a fluorescent signaling function, were investigated. Their opened forms are characterized by the long-wave absorption bands in the region at 412–413 nm with molar extinction coefficients of 39100–3990 L·mol⁻¹·cm⁻¹, and fluorescence maxima at 532–537 nm. The irradiation of diarylethenes in solutions in acetonitrile with light of 365 nm leads to the formation of cyclic non-fluorescent isomers with the longer-wavelength absorption with the maxima at 493–495 nm. Cyclic forms reopen into the initial compounds thermally, with a rate constants of the dark reactions (3.10–3.54)·10⁻⁵ s⁻¹, or photochemically – under irradiation with visible light of $\lambda > 500$ nm. The studied compounds exhibit selective chemosensor activity towards zinc and mercury (II) cations in the presence of other *d*-metal ions based on a combination of chromogenic and CHEQ effects. The latter is revealed in the decrease of the relative fluorescence intensity by 20–30 times due to the substitution of protons of OH groups by the metal cations, leading to deactivation of the process of intramolecular O→N proton transfer in the excited singlet state.

Keywords: dihetarylethenes, thiophene, coumarin, molecular switches, photochromism, chemosensors.

¹ Научно-исследовательский институт физической и органической химии Южного федерального университета (Institute of Physical and Organic Chemistry, Southern Federal University, Rostov-on-Don, Russian Federation), Российская Федерация, 344090, г. Ростов-на-Дону, пр. Стачки, 194/2, тел/факс: (863) 243-46-67, e-mail: tikhomirova_ks@mail.ru

² 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

Фотохромные соединения широко применяются в дизайне новых полифункциональных материалов для оптической записи информации, устройств молекулярной электроники, фотоуправляемых хемо- и биосенсоров [1–5]. Важная роль в этом плане принадлежит дигетарилэтенам, которые обладают значительной устойчивостью к фотодеградациии, характеризуются высокой термической стабильностью как исходной, так и фотоиндуцированной форм и могут проявлять флуоресцентные, магнитные, хемосенсорные и комплексообразующие свойства [6–10]. Облучение их УФ-светом приводит к гексатриен-циклогексадиеновой перегруппировке открытой (обычно бесцветной) формы в окрашенный циклический изомер. Эти изомерные формы не перегруппировываются друг в друга в отсутствие света и обладают различными физико-химическими характеристиками. Наличие флуоресценции у одного из изомеров открывает возможности для получения молекулярных переключателей с флуоресцентной сигнальной функ-

цией и сред для 3D-записи информации [11–13], а использование тиазольного цикла в качестве мостикового фрагмента диарилэтеннов позволяет варьировать заместители в этой части молекулы и получать молекулярные переключатели с определенными свойствами [14]. В настоящей статье проведено исследование спектрально-люминесцентных и фотохромных свойства диарилэтеннов с 1,3-тиазольным мостиком **1a,b** и их комплексов с катионами переходных металлов. Ранее мы сообщали о синтезе и хемосенсорных свойствах этих соединений по отношению к анионам [15].

Электронные спектры поглощения открытых форм **O** соединений **1a,b** в ацетонитриле характеризуются длинноволновыми полосами поглощения в районе 412–413 нм с молярными коэффициентами экстинкции в максимумах 39100–3990 л·моль⁻¹·см⁻¹, а спектры флуоресценции содержат максимумы при 532–537 нм (табл. 1). Спектры возбуждения флуоресценции хорошо совпадают с вышеуказанными длинноволновыми максимумами.

Таблица 1. Спектрально-кинетические характеристики изомерных форм дигетарилэтеннов **1** в ацетонитриле при 293 К
Table 1. Spectral kinetic characteristics of isomeric forms of dihetarylethenes **1** in acetonitrile at 293 K

| Соединения | Открытая форма O | | Циклическая форма C | |
|------------|---|--|--|---|
| | Поглощение | Флуоресценция | Поглощение | Термическое обесцвечивание |
| | $\lambda_{\max}^{\text{abs}}$, нм ($\epsilon \cdot 10^{-3}$, л·моль ⁻¹ ·см ⁻¹) | $\lambda_{\max}^{\text{fl}}$, нм (I_{fl} , отн. ед.) | $\lambda_{\max}^{\text{abs}}$, нм (A_{\max}) | $k_{\text{CO}} \cdot 10^{-5}$, с ⁻¹ |
| 1a | 413 (39,10) | 537 (625) | 493 (0,31) | 3,10 |
| 1b | 412 (39,90) | 532 (640) | 495 (0,45) | 3,54 |

Примечание. $\lambda_{\max}^{\text{abs}}$, $\lambda_{\max}^{\text{fl}}$ – максимумы полос поглощения и флуоресценции соответственно; I_{fl} – интенсивность флуоресценции; A_{\max} – величина оптической плотности в максимуме полосы поглощения фотоиндуцированной формы **C** в фотостационарном состоянии; k_{CO} – константа скорости термического обесцвечивания.

Note. $\lambda_{\max}^{\text{abs}}$, $\lambda_{\max}^{\text{fl}}$ – maxima of absorption and fluorescence bands, respectively; I_{fl} – fluorescence intensity; A_{\max} – optical density at the maximum of absorption band of the photoinduced form **C** in the photostationary state; k_{CO} – rate constant of the thermal decoloration.

Заместители R^1 и R^2 в арилгидразонном фрагменте не оказывают заметного влияния на положение и интенсивность полос поглощения и эмиссии. Облучение растворов диарилэтеннов **1a,b** в растворах в ацетонитриле фильтрованным светом ртутной лампы 365 нм приводит к появлению новых длинноволновых полос поглощения в области 493–495 нм. При облучении их интенсивность увеличивается, а интенсивность исходных максимумов уменьшается, при этом проявляются три четкие изобестические точки (рис. 1а). Одновременно наблюдается уменьшение интенсивности полос флуоресценции без изменения положения их максимумов (рис. 1б), однако даже продолжительное облучение не приводит к полному тушению эмиссионных свойств.

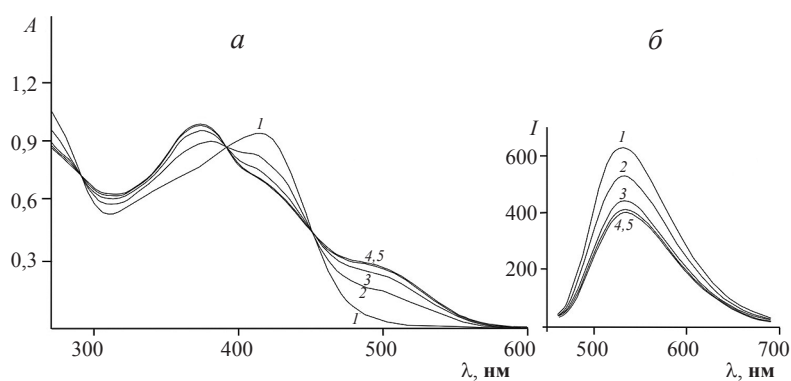
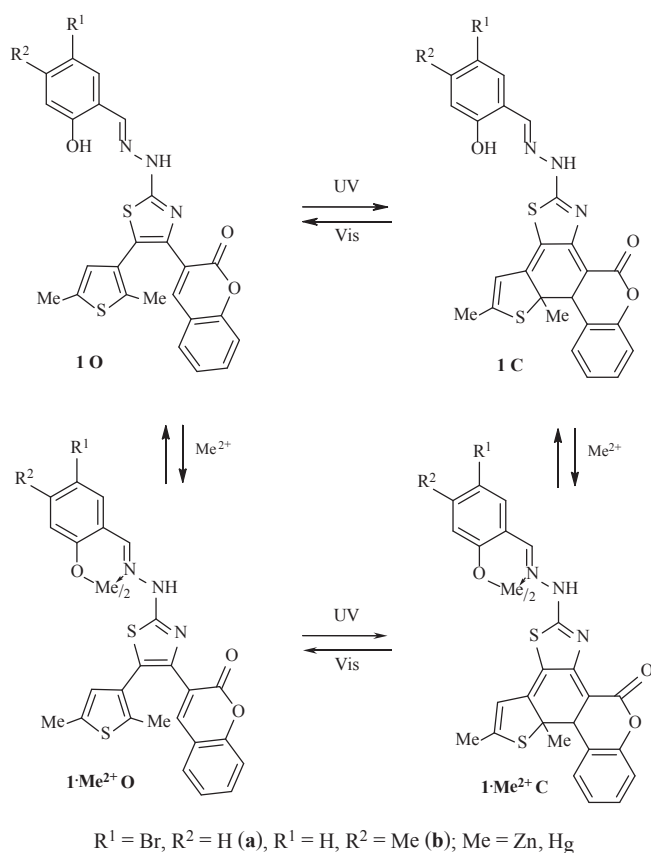


Рис. 1. Электронные спектры диарилэтена **1a** в ацетонитриле: поглощение до (1) и после облучения светом 365 нм в течение 1 (2), 2 (3), 3 (4) и 5 с (5) ($2,5 \cdot 10^{-5}$ М) (а); флуоресценция тех же растворов (1–5) (б)

Fig. 1. Electronic spectra of diarylethene **1a** in acetonitrile: absorption before (1) and after irradiation with 365 nm light for 1 (2), 2 (3), 3 (4) and 5 s (5) (2.5×10^{-5} M); fluorescence of the same solutions (1–5) (b)

Наблюдаемые спектральные изменения соответствуют процессам фотоинициированной перегруппировки гексатриеновых открытых форм **1a,b O** в циклические 1,3-циклогексадиеновые изомеры **C** (схема 1) с образованием фотостационарного состояния. Его установление связано со значительным перекрытием полос поглощения, обусловленных переходом $S_0 \rightarrow S_1$ исходной формы **O** и $S_0 \rightarrow S_2$ переходом фотоиндуцированного изомера **C** [13; 16; 17].

Схема 1



Циклические формы **1a,b C** в отличие от исходных изомеров **O** не проявляют эмиссионных свойств. Формы **C** и **O** термически стабильны, однако весьма медленное обратное превращение $C \rightarrow O$ наблюдается в растворах в ацетонитриле при 293 К в темновых условиях после прекращения облучения. Кинетика термической рециклизации диарилэтенон **1a** и **1b** подчиняется моноэкспоненциальному закону, константы скоростей темновых реакций практически не зависят от природы заместителей R^1 и R^2 в арилгидразонном фрагменте и составляют $3,10 \cdot 10^{-5}$ и $3,54 \cdot 10^{-5} \text{ c}^{-1}$ соответственно (табл. 1). Облучение растворов **1a,b C** видимым светом ($\lambda > 500 \text{ nm}$) приводит к их быстрой обратной изомеризации в открытые изомеры **O**. Этот

процесс сопровождается полным восстановлением первоначальных спектров поглощения и испускания. Соединения **1a,b** проявляют значительную устойчивость к фотодegradации и выдерживают 8–10 циклов фотоокрашивания-фотообесцвечивания без заметного снижения оптической плотности в максимумах поглощения циклических форм **C**.

Гидроксииминный фрагмент в арилгидразонной части молекул **1a,b** способен к координации с катионами *d*-металлов, что может быть использовано для их хромогенного или флуорогенного детектирования [18; 19]. При добавлении перхлоратов Ni^{2+} , Co^{2+} , Cd^{2+} , Cu^{2+} , Pb^{2+} , Zn^{2+} и Hg^{2+} к растворам диарилэтенон **1a,b** в ацетонитриле была обнаружена селективная хромогенная активность по отношению к катионам цинка и ртути. Эти катионы индуцируют bathochromное смещение максимумов полос поглощения в спектральную область 420–425 нм (Zn^{2+}) и 435–440 нм (Hg^{2+}), что приводит к визуально хорошо различимому изменению окраски растворов с желтой на ярко-оранжевую. Кроме того, в этих случаях одновременно наблюдается уменьшение относительной интенсивности флуоресценции I_0/I в 30,3 и 20,2 раза соответственно, тогда как для аналогичных комплексов **1a** и **1b** с другими катионами этот параметр меняется незначительно (рис. 2). Для гидроксииминных структур такой CHEQ-эффект (Chelation-Enhanced Fluorescence Quenching) объясняется полным или частичным замещением протонов OH-групп катионами металлов, приводящим к существенной дезактивации процесса внутримолекулярного $O \rightarrow N$ переноса протона в синглетном возбужденном состоянии [18; 20; 21] (схема 1, нижняя строка).

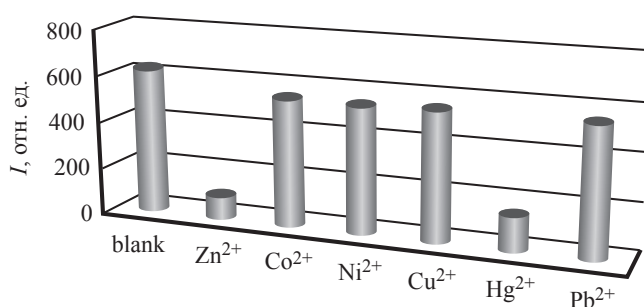


Рис. 2. Изменение относительной интенсивности флуоресценции (I) соединения **1a** в ацетонитриле ($2,5 \cdot 10^{-5} \text{ M}$) при добавлении катионов *d*-металлов ($5,0 \cdot 10^{-5} \text{ M}$)

Fig. 2. Changes in the relative fluorescence intensity (I) of compound **1a** in acetonitrile ($2.5 \times 10^{-5} \text{ M}$) upon addition of *d*-metal cations ($5.0 \times 10^{-5} \text{ M}$)

Облучение растворов комплексов открытой формы **O** диарилэтенон **1a,b** с катионами металлов в растворах в ацетонитриле фильтрованным светом

ртутной лампы 436 нм приводит к появлению новых полос поглощения в 493–495 нм, соответствующих комплексам циклической формы С (рис. 3). Эффективность этого процесса ниже, чем для свободных лигандов, а устанавливающееся фотостационарное состояние содержит меньшее количество изомера $1 \cdot \text{Me}^{2+} \text{C}$ (схема 1, нижняя строка).

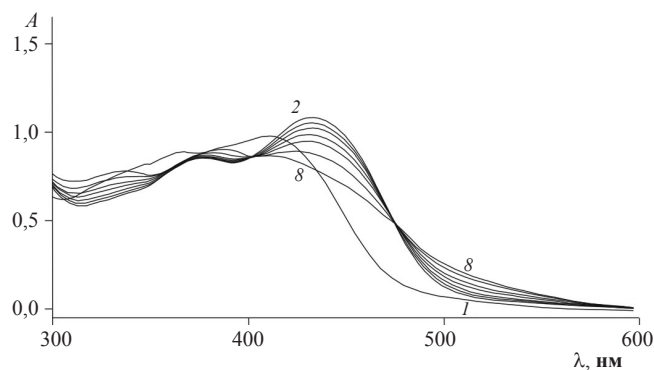


Рис. 3. Электронные спектры поглощения диарилэтена **1a** в ацетонитриле ($2,5 \cdot 10^{-5}$ М) до (1) и после (2) добавления $\text{Hg}(\text{ClO}_4)_2$ ($5 \cdot 10^{-5}$ М), после облучения светом 436 нм в течение 10 (3), 20 (4), 40 (5), 60 (6), 120 (7), 240 с (8)

Fig. 3. Electronic absorption spectra of diarylethene **1a** in acetonitrile (2.5×10^{-5} M) before (1) and after (2) addition of $\text{Hg}(\text{ClO}_4)_2$ (5×10^{-5} M), after irradiation with 436 nm light for 10 (3), 20 (4), 40 (5), 60 (6), 120 (7), 240 s (8)

Таким образом, исследованные тиенил(кумаририл)тиазолы представляют собой молекулярные переключатели оптических свойств. При их облучении светом с различными длинами волн происходит фотомодулируемое светом тушение или разгорание флуоресценции. Кроме того, эти соединения проявляют селективную хемосенсорную активность по отношению к катионам Zn^{2+} и Hg^{2+} в присутствии ионов других d-металлов, основанную на сочетании хромогенного и CHEQ-эффектов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Электронные спектры поглощения измерены на спектрофотометре Varian Cary 100. Спектры флуоресценции сняты на спектрофлуориметре Varian Cary Eclipse. Фотолиз растворов осуществлен системой Newport 66941 на основе ртутной лампы мощностью 200 Вт с набором интерференционных светофильтров. Для приготовления растворов использовали перхлораты d-металлов и ацетонитрил спектроскопической чистоты (Aldrich).

Исследование выполнено в рамках Гранта Президента РФ (№ МК-6738.2016.3). Е.Н. Шепеленко и А.Д. Дубоносов выполняли работу в рамках реализации Государственного задания на 2016 г. № 007-01114-16 ПР 0256-2014-0009.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Minkin V.I. 2008. Bistable organic, organometallic, and coordination compounds for molecular electronics and spintronics. *Russian Chemical Bulletin*. 57(4): 687–717.
- Barachevsky V.A., Krayushkin M.M. 2008. Photochromic organic compounds for optical memory. *Russian Chemical Bulletin*. 57(4): 867–875.
- Zhang J., Zou Q., Tian H. 2013. Photochromic materials: more than meets the eye. *Adv. Mater.* 25(3): 378–399.
- Natali M., Giordani S. 2012. Molecular switches as photocontrollable “smart” receptors. *Chem. Soc. Rev.* 41(10): 4010–4029.
- Wang G., Zhang J. 2012. Photoresponsive molecular switches for biotechnology. *J. Photochem. Photobiol. C: Photochem. Rev.* 13(4): 299–309.
- Irie M. 2000. Diarylethenes for memories and switches. *Chem. Rev.* 100(5): 1685–1716.
- Irie M., Fukaminato T., Matsuda K., Kobatake S. 2014. Photochromism of diarylethene molecules and crystals: Memories, switches, and actuators. *Chem. Rev.* 114(24): 12174–12277.
- Tian H., Feng Y. 2008. Next step of photochromic switches? *J. Mater. Chem.* 18(14): 1617–1622.
- Zheng M.-H., Sun W., Jin J.-Y., Yan C.-H. 2014. Molecular keypad locks based on gated photochromism and enhanced fluorescence by protonation effects. *J. Fluorescence*. 24(4): 1169–1176.
- Harvey E.C., Feringa B.L., Vos J.G., Browne W.R., Pryce M.T. 2015. Transition metal functionalized photo- and redox-switchable diarylethene based molecular switches. *Coord. Chem. Rev.* 282–283: 77–86.
- Matsuda K., Irie M. 2004. Diarylethene as a photoswitching unit. *J. Photochem. Photobiol. C: Photochem. Rev.* 5(2): 169–182.
- Yun C., You J., Kim J., Huh J., Kim E. 2009. Photochromic fluorescence switching from diarylethenes and its applications. *J. Photochem. Photobiol. C: Photochem. Rev.* 10(3): 111–129.
- Shirinian V.Z., Lonshakov D.V., Lvov A.G., Krayushkin M.M. 2013. Fluorescent photochromes of diarylethene series: synthesis and properties. *Russ. Chem. Rev.* 82(6): 511–537.
- Traven V.F., Bochkov A.Yu., Krayushkin M.M., Yarovenko V.N., Nabatov B.V., Dolotov S.M. 2008. Coumarinyl(thienyl) thiazoles: novel photochromes with modulated fluorescence. *Org. Lett.* 10(6): 1319–1322.
- Dubonosov A.D., Bren V.A., Minkin V.I., Shepelenko E.N., Tikhomirova K.S., Starikov A.G., Revinskii Yu.V. 2015. Photoswitchable dihetarylethene chemosensors for the selective “naked-eye” detection of fluoride anions. *Tetrahedron*. 71(46): 8817–8822.
- Metelitsa A.V., Rybalkin V.P., Makarova N.I., Levchenko P.V., Kozyrev V.S., Shepelenko E.N., Popova L.L., Bren V.A., Minkin V.I. 2010. Synthesis and photochromic properties of

- novel nonsymmetric dihetarylethenes based on benzindole and thiophene. *Russ. Chem. Bull., Int. Ed.* 59(8): 1639–1644.
17. Shepelenko E.N., Makarova N.I., Karamov O.G., Dubonosov A.D., Podshibakin V.A., Metelitsa A.V., Bren V.A., Minkin V.I. 2014. Synthesis and Photochromic Properties of Asymmetric Dihetarylethenes Based on 5-Methoxy-1,2-Dimethylindole and 5-(4-Bromophenyl)-2-Methylthiophene. *Chem. Heterocycl. Compd.* 50(7): 932–940.
 18. Dubonosov A.D., Bren V.A., Minkin V.I. 2016. Enolimine-Ketoenamine Tautomerism for Chemosensing. In: *Tautomerism: Concepts and Applications in Science and Technology*. L. Antonov (Ed). Wiley-VCH, Weinheim: 229–250.
 19. Kaur N., Kumar S. 2011. Colorimetric metal ion sensors. *Tetrahedron.* 67(48): 9233–9264.
 20. Kwon J.E., Park S.Y. 2011. Advanced Organic Optoelectronic Materials: Harnessing Excited-State Intramolecular Proton Transfer (ESIPT) Process. *Adv. Mater.* 23(32): 3615–3642.
 21. Zhao J., Ji S., Chen Y., Guo H., Yang P. 2012. Excited state intramolecular proton transfer (ESIPT): from principal photophysics to the development of new chromophores and applications in fluorescent molecular probes and luminescent materials. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 14(25): 8803–8817.
 10. Harvey E.C., Feringa B.L., Vos J.G., Browne W.R., Pryce M.T. 2015. Transition metal functionalized photo- and redox-switchable diarylethene based molecular switches. *Coord. Chem. Rev.* 282–283: 77–86.
 11. Matsuda K., Irie M. 2004. Diarylethene as a photoswitching unit. *J. Photochem. Photobiol. C: Photochem. Rev.* 5(2): 169–182.
 12. Yun C., You J., Kim J., Huh J., Kim E. 2009. Photochromic fluorescence switching from diarylethenes and its applications. *J. Photochem. Photobiol. C: Photochem. Rev.* 10(3): 111–129.
 13. Shirinian V.Z., Lonshakov D.V., Lvov A.G., Krayushkin M.M. 2013. Fluorescent photochromes of diarylethene series: synthesis and properties. *Russ. Chem. Rev.* 82(6): 511–537.
 14. Traven V.F., Bochkov A.Yu., Krayushkin M.M., Yarovenko V.N., Nabatov B.V., Dolotov S.M. 2008. Coumarinyl(thienyl) thiazoles: novel photochromes with modulated fluorescence. *Org. Lett.* 10(6): 1319–1322.
 15. Dubonosov A.D., Bren V.A., Minkin V.I., Shepelenko E.N., Tikhomirova K.S., Starikov A.G., Revinskii Yu.V. 2015. Photoswitchable dihetarylethene chemosensors for the selective “naked-eye” detection of fluoride anions. *Tetrahedron.* 71(46): 8817–8822.
 16. Metelitsa A.V., Rybalkin V.P., Makarova N.I., Levchenko P.V., Kozyrev V.S., Shepelenko E.N., Popova L.L., Bren V.A., Minkin V.I. 2010. Synthesis and photochromic properties of novel nonsymmetric dihetarylethenes based on benzindole and thiophene. *Russ. Chem. Bull., Int. Ed.* 59(8): 1639–1644.
 17. Shepelenko E.N., Makarova N.I., Karamov O.G., Dubonosov A.D., Podshibakin V.A., Metelitsa A.V., Bren V.A., Minkin V.I. 2014. Synthesis and Photochromic Properties of Asymmetric Dihetarylethenes Based on 5-Methoxy-1,2-Dimethylindole and 5-(4-Bromophenyl)-2-Methylthiophene. *Chem. Heterocycl. Compd.* 50(7): 932–940.
 18. Dubonosov A.D., Bren V.A., Minkin V.I. 2016. Enolimine-Ketoenamine Tautomerism for Chemosensing. In: *Tautomerism: Concepts and Applications in Science and Technology*. L. Antonov (Ed). Wiley-VCH, Weinheim: 229–250.
 19. Kaur N., Kumar S. 2011. Colorimetric metal ion sensors. *Tetrahedron.* 67(48): 9233–9264.
 20. Kwon J.E., Park S.Y. 2011. Advanced Organic Optoelectronic Materials: Harnessing Excited-State Intramolecular Proton Transfer (ESIPT) Process. *Adv. Mater.* 23(32): 3615–3642.
 21. Zhao J., Ji S., Chen Y., Guo H., Yang P. 2012. Excited state intramolecular proton transfer (ESIPT): from principal photophysics to the development of new chromophores and applications in fluorescent molecular probes and luminescent materials. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 14: 8803–8817.

REFERENCES

1. Minkin V.I. 2008. Bistable organic, organometallic, and coordination compounds for molecular electronics and spintronics. *Russian Chemical Bulletin.* 57(4): 687–717.
2. Barachevsky V.A., Krayushkin M.M. 2008. Photochromic organic compounds for optical memory. *Russian Chemical Bulletin.* 57(4): 867–875.
3. Zhang J., Zou Q., Tian H. 2013. Photochromic materials: more than meets the eye. *Adv. Mater.* 25(3): 378–399.
4. Natali M., Giordani S. 2012. Molecular switches as photocontrollable “smart” receptors. *Chem. Soc. Rev.* 41(10): 4010–4029.
5. Wang G., Zhang J. 2012. Photoresponsive molecular switches for biotechnology. *J. Photochem. Photobiol. C: Photochem. Rev.* 13(4): 299–309.
6. Irie M. 2000. Diarylethenes for memories and switches. *Chem. Rev.* 100(5): 1685–1716.
7. Irie M., Fukaminato T., Matsuda K., Kobatake S. 2014. Photochromism of diarylethene molecules and crystals: Memories, switches, and actuators. *Chem. Rev.* 114(24): 12174–12277.
8. Tian H., Feng Y. 2008. Next step of photochromic switches? *J. Mater. Chem.* 18(14): 1617–1622.
9. Zheng M.-H., Sun W., Jin J.-Y., Yan C.-H. 2014. Molecular keypad locks based on gated photochromism and enhanced fluorescence by protonation effects. *J. Fluorescence.* 24(4): 1169–1176.

Поступила 04.02.2016