

УДК 547.814:547.732

DOI: 10.23885/2500-0640-2017-13-3-34-38

СИНТЕЗ НОВЫХ НЕСИММЕТРИЧНЫХ ДИГЕТАРИЛЭТЕНОВ С 1,3-ТИАЗОЛЬНЫМ МОСТИКОМ

© 2017 г. К.С. Тихомирова¹, В.А. Подшибякин¹, Е.Н. Шепеленко²,
О.Н. Левченко¹, А.Д. Дубоносов²

Аннотация. Разработан пятистадийный метод синтеза новых дигетарилэтеннов с 1,3-тиазольным мостиком, содержащих 2,5-диметилтиофеновый и замещенные 2*H*-хромен-2-оновые заместители. Взаимодействием 5(3)-метоксизамещенных салициловых альдегидов с янтарным ангидридом в присутствии триэтиламина получают 6-метоксикумарин- и 8-метоксикумаринуксусные кислоты. Их обработка тионилхлоридом приводит к соответствующим хлорангидридам, которые использовали для дальнейших превращений без дополнительной очистки. Ацилирование 2,5-диметилтиофена хлорангидридами кумаринуксусных кислот по реакции Фриделя – Крафта в присутствии хлорида алюминия приводит к 3-(2-(2,5-диметилтиофен-3-ил)-2-оксоэтил)-6-метокси- и -8-метокси-2*H*-хромен-2-онам, которые при действии сульфурилхлорида образуют соответствующие хлоркетоны. Строение всех промежуточных продуктов подтверждено методами ИК-Фурье, ЯМР ¹H спектроскопии, масс-спектрометрии и элементного анализа. Полученные хлоркетоны легко циклизуются при помощи арилтиомочевин или тиоамидов различных кислот, что открывает перспективы синтеза широких серий новых фотохромных диарилэтеннов с замещенным кумариновым фрагментом.

Ключевые слова: синтез, дигетарилэтенны, 2*H*-хромен-2-он, 2,5-диметилтиофен, молекулярные переключатели.

SYNTHESIS OF NOVEL NONSYMMETRIC DIHETARYLETHENES WITH 1,3-THIAZOLE BRIDGE

K.S. Tikhomirova¹, V.A. Podshibyakin¹, E.N. Shepelenko²,
O.N. Levchenko¹, A.D. Dubonosov²

Abstract. Five-step method for the synthesis of novel dihetarylethenes with a 1,3-thiazole bridge containing 2,5-dimethylthiophene and substituted 2*H*-chromene-2-one substituents was developed. 6-Methoxycoumarin and 8-methoxycoumarin acetic acids were prepared by interaction of 5(3)-methoxysubstituted salicylic aldehydes with succinic anhydride in the presence of triethylamine. Their treatment with thionyl chloride leads to the corresponding chloroanhydrides, which were used for further conversions without additional purification. Acylation of 2,5-dimethylthiophene with coumarinacetic acid chloroanhydrides via the Friedel-Crafts reaction in the presence of aluminum chloride leads to 3-(2-(2,5-dimethylthiophen-3-yl)-2-oxoethyl)-6-methoxy- and -8-methoxy-2*H*-chromene-2-ones, which form the corresponding chloro ketones upon the action of sulfuryl chloride. The structure of all intermediate products was confirmed by FT-IR, ¹H NMR spectroscopy, mass spectrometry and elemental analysis. The obtained chloro ketones are easily cyclized by arylthioureas or thioamides of various acids, which gives the possibility for the synthesis of wide series of novel photochromic diarylethenes with substituted coumarin fragment.

Keywords: synthesis, dihetarylethenes, 2*H*-chromene-2-one, 2,5-dimethylthiophene, molecular switches.

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, 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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ (REFERENCES)

1. Andreasson J., Pischel U. 2015. Molecules with a sense of logic: a progress report. *Chem. Soc. Rev.* 44(5): 1053–1069. doi: 10.1039/c4cs00342j
2. Zhang J., Zou Q., Tian H. 2013. Photochromic materials: more than meets the eye. *Adv. Mater.* 25(3): 378–399. doi: 10.1002/adma.201201521
3. Velema W.A., Szymanski W., Feringa B.L. 2014. Photopharmacology: Beyond Proof of Principle. *J. Am. Chem. Soc.* 136(6): 2178–2191. doi: 10.1021/ja413063e
4. Natali M., Giordani S. 2012. Molecular switches as photocontrollable “smart” receptors. *Chem. Soc. Rev.* 41(10): 4010–4029. doi: 10.1039/C2CS35015G
5. Wang G., Zhang J. 2012. Photoresponsive molecular switches for biotechnology. *J. Photochem. Photobiol. C.* 13(4): 299–309. doi: 10.1016/j.jphotochemrev.2012.06.002
6. Klajn R. 2014. Spiropyran-based dynamic materials. *Chem. Soc. Rev.* 43(1): 148–184. doi: 10.1039/C3CS60181A
7. Nikolaeva O.G., Lukyanov B.S., Metelitsa A.V., Kostyrina O.Y., Bren V.A., Minkin V.I., Tsukanov A.V., Shepelenko E.N., Dubonosov A.D. 2009. Synthesis of novel iono- and photochromic spiropyrans derived from 6,7-dihydroxy-8-formyl-4-methyl-2*H*-chromene-2-one. *Int. J. Photoenergy.* 2009: 238615–238620. doi: 10.1155/2009/238615
8. Nikolaeva O.G., Gaeva E.B., Shepelenko E.N., Tsukanov A.V., Metelitsa A.V., Lukyanov B.S., Dubonosov A.D., Bren V.A., Minkin V.I. 2009. Synthesis and photochromic properties of spiropyrans containing a fused benzopyranone fragment. *Russ. J. Org. Chem.* 45(7): 1091–1097. doi: 10.1134/S1070428009070173
9. Rueck-Braun K., Mayer K., Hebert A., Michalik F. 2012. Fulgimides. In: *Organic Photochemistry and Photobiology*. A. Griesbeck, M. Oelgemöller, F. Ghetti (eds). London, New York, Boca Raton, CRC Press: 607–626.

10. Yokoyama Y. 2000. Fulgides for memories and switches. *Chem. Rev.* 100(5): 1717–1739. doi: 10.1021/cr980070c
11. Zmeeva S.Yu., Rybalkin V.P., Popova L.L., Tkachev V.V., Revinskii Yu.V., Tikhomirova K.S., Starikov A.G., Dubonosov A.D., Bren V.A., Aldoshin S.M., Minkin V.I. 2016. Photochromism of novel 2-benzo[*b*]thienyl fulgides. *Tetrahedron*. 72(38): 5776–5782. doi: 10.1016/j.tet.2016.08.002
12. Rybalkin V.P., Popova L.L., Dubonosov A.D., Shepelenko E.N., Revinskii Yu.V., Bren V.A., Minkin V.I. 2001. Photoacylotropic enamino ketones with a fluorophoric migrant. *Russ. J. Org. Chem.* 37(9): 1318–1322. doi: 10.1023/A:1013143924110
13. Минкин В.И., Грибанова Т.Н., Дубоносов А.Д., Брень В.А., Миняев Р.М., Шепеленко Е.Н., Цуканов А.В. 2004. Таутомерные бензо-15-краун-5-содержащие хемосенсоры для катионов металлов. *Рос. хим. ж.* 48(1): 30–37.
Minkin V.I., Gribanova T.N., Dubonosov A.D., Bren V.A., Minyaev R.M., Shepelenko E.N., Tsukanov A.V. 2004. [Tautomeric benzo-15-crown-5-containing chemosensors for metal cations]. *Rossiyskiy Khimicheskiy Zhurnal*. 48(1): 30–37. (In Russian).
14. Irie M. 2000. Diarylethenes for memories and switches. *Chem. Rev.* 100(5): 1685–1716. doi: 10.1021/cr980069d
15. 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. doi: 10.1016/j.ccr.2014.06.008
16. Yun C., You J., Kim J., Huh J., Kim E. 2009. Photochromic fluorescence switching from diarylethenes and its applications. *J. Photochem. Photobiol. C*. 10(3): 111–129. doi: 10.1016/j.jphotochemrev.2009.05.002
17. 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. doi: 10.1021/ol800223g
18. Тихомирова К.С., Подшибякин В.А., Шепеленко Е.Н., Дубоносов А.Д. 2016. Молекулярные переключатели оптических свойств на основе тиенил(кумаринил)тиазолов. *Наука Юга России*. 12(2): 23–27.
Tikhomirova K.S., Podshibyakin V.A., Shepelenko E.N., Dubonosov A.D. 2016. [Molecular switches of the optical properties on the basis of thienyl(coumarinyl)thiazoles]. *Nauka Yuga Rossii*. 12(2): 23–27. (In Russian).
19. Traven V.F., Manaev A.V., Bochkov A.Yu., Chibisova T.A., Ivanov I.V. 2012. New reactions, functional compounds, and materials in the series of coumarin and its analogs. *Russ. Chem. Bull.* 61(7): 1342–1362. doi: 10.1007/s11172-012-0179-2
20. Traven V.F., Bochkov A.Y. 2013. Synthesis and photochromism of aryl(heteroaryl)- and diheteroarylethenes – coumarin derivatives. *Heterocycl. Commun.* 19(4): 219–238. doi: 10.1515/hc-2013-0056
21. Liu X., Cole J.M., Waddell P.G., Lin T.-C., Radia J., Zeidler A. 2012. Molecular origins of optoelectronic properties in coumarin dyes: Toward designer solar cell and laser applications. *J. Phys. Chem. A*. 116(1): 727–737. doi: 10.1021/jp209925y
22. Tasior M., Kim D., Singha S., Krzeszewski M., Ahn K.H., Gryko D. 2015. π -Expanded coumarins: synthesis, optical properties and applications. *J. Mater. Chem. C*. 3(7): 1421–1446. doi: 10.1039/C4TC02665A
23. Гельман Н.Э. 1987. Методы количественного органического элементного микроанализа. М., Химия: 296 с.
Gel'man N.E. 1987. *Metody kolichestvennogo organicheskogo elementnogo mikroanaliza*. [Methods of quantitative organic element analysis]. Moscow, Khimiya: 296 p. (In Russian).

Поступила 24.05.2017