ХИМИЯ И НОВЫЕ МАТЕРИАЛЫ

УДК 547.735:544.52

ДИГЕТАРИЛЭТЕНЫ С БЕНЗОКРАУНСОДЕРЖАЩИМ ПИРРОЛДИОНОВЫМ МОСТИКОМ

© 2014 г. Е.Н. Шепеленко[1], Н.И. Макарова[2], К.С. Тихомирова[2], А.Д. Дубоносов[1], В.А. Брень[2], академик В.И. Минкин[1, 2]

Поступила 11.02.2014

Краунсодержащие дигетарилэтены – 3-(2-хлор-1-метил-1*H*-индол-3-ил)-1-(2,3,5,6,9,11,12)-октагидро-1,4,7,10,13-бензопентаоксациклопентадецин-15-ил)-4фенил-1*H*-пиррол-2,5-дион и 3-(2-хлор-1-метил-1*H*-индол-3-ил)-1-(2,3,5, 6,9,11,12-октагидро-1,4,10,13-бензопентаоксациклопентадецин-15-ил)-4-[(*E*)-2-фенил-этенил]-1*H*-пиррол-2,5-дион – были получены взаимодействием хлорангидрида (2-хлор-1-метил-1Н-индол-3-ил)глиоксалевой кислоты с соответствующими замещенными уксусными кислотами и последующей конденсацией с 4-аминобензо-15краун-5. В отличие от аналогов с пирролдионовым мостиком продолжительное облучение полученных дигетарилэтенов в смеси толуол-ацетонитрил при 293 К не приводит к их фотоциклизации с отщеплением HCl. Однако в присутствии ионов щелочноземельных металлов наблюдается образование циклических изомеров – производных карбазола – с квантовыми выходами 0,021 (Mg^{2+}), 0,011 (Ca^{2+}), 0,04 (Ba^{2+}). Полученные результаты показывают, что краунсодержащие пирролдионы представляют собой новый вид фотоактивных дигетарилэтенов, фотохимически и термически необратимая циклизация которых происходит исключительно в присутствии катионов щелочноземельных металлов.

Ключевые слова: дигетарилэтены, пиррол-2,5-дион, краун-эфиры, катионы, фотоциклизация.

Фотохромные дигетарилэтены, способные существовать в виде двух термически стабильных форм, представляют значительный интерес для цели оптической записи информации и создания молекулярных переключателей [1–3]. Ранее нами были исследованы соединения с фурандионовым мостиком и 2-хлориндольным заместителем, обладающие способностью к эффективной фотоциклизации в производные карбазола [4]. Известен по крайней мере один случай, когда модификация мостиковой части подобных дигетарилэтенов путем введения лигандных фрагментов придавала им сенсорные свойства [5]. Логично предположить, что переход к пирролдионам, содержащим краунэфирные рецепторы, реагирующие на присутствие катионов металлов, может обеспечить наряду с фотохимическими и хемосенсорные свойства [6; 7].

В настоящей работе проведен синтез и исследование строения, фотохимических и хемосенсорных свойств этенов с 2-хлориндолильным остатком и бензокраунсодержащим пирролдионовым мостиком. Взаимодействием хлорангидрида (2-хлор-1-метил-1*H*-индол-3-ил)глиоксалевой кислоты [8] с соответствующими замещенными уксусными кислотами синтезированы 2-(2-хлориндол-3-ил) малеиновые ангидриды **1a,b**, реакция которых с 4-аминобензо-15-краун-5-эфиром приводит к краунсодержащим 2-(2-хлориндол-3-ил)пирролдионам **2a,b** (схема 1).

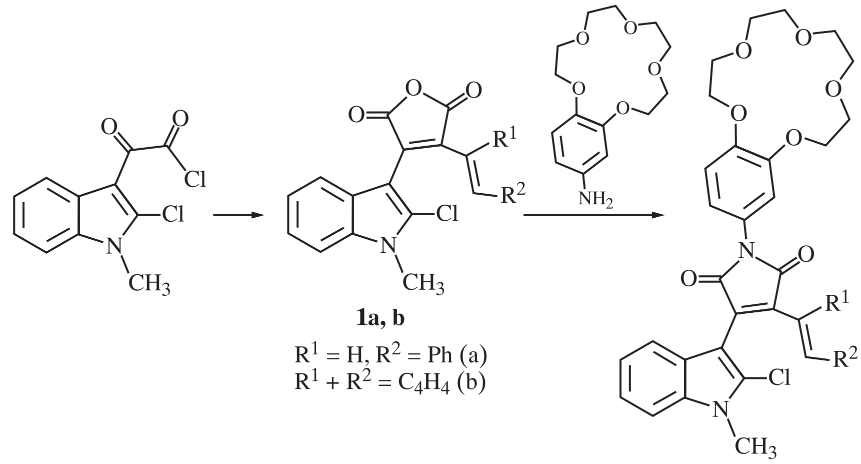
В ИК-спектрах производных пирролдионов **2a,b** наблюдаются характеристические полосы валентных колебаний атомов связей C–Cl при 740–750 $см^{-1}$, а также атомов связей C=O дионового фрагмента при 1706 $см^{-1}$ и 1707 $см^{-1}$. Спектры ЯМР ^1H содержат мультиплетные сигналы протонов метильных групп и метиленовых протонов краунэфирных колец при 3,70–4,20 м.д. В электронных спектрах поглощения пирролдионов **2a,b** содержится длинноволновая полоса поглощения в области 470 нм, однако в отличие от ранее исследованных дигетарилэтенов [4] облучение светом 436 нм не приводит к образованию соответствующих продуктов циклизации.

Для изучения взаимодействия координации щелочноземельных металлов с краунэфирным рецептором были использованы методы электронной

[1] Южный научный центр Российской академии наук (Southern Scientific Center of the Russian Academy of Sciences), 344006, г. Ростов-на-Дону, пр. Чехова, 41; e-mail: aled@ipoc.rsu.ru

[2] НИИ физической и органической химии Южного федерального университета (Institute of Physical and Organic Chemistry, Southern Federal University), 344090, г. Ростов-на-Дону, пр. Стачки, 194/2; e-mail: dubon@ipoc.rsu.ru

Схема 1

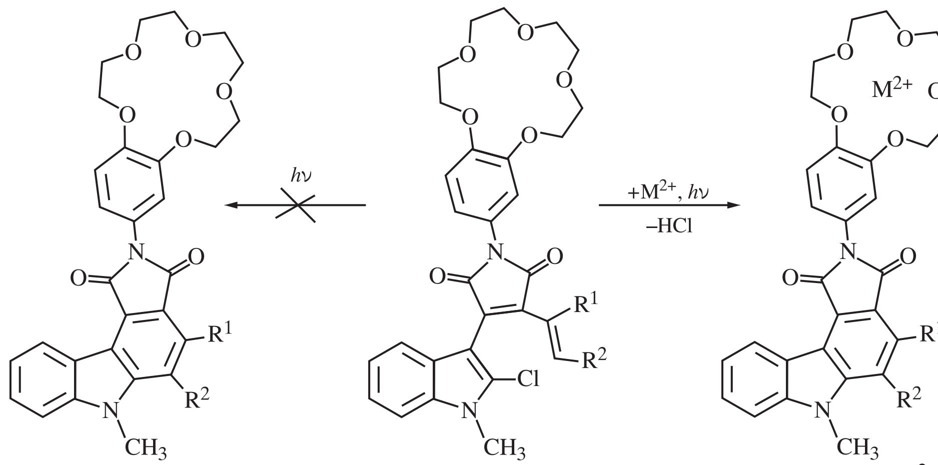


1a, b

R^1 = H, R^2 = Ph (a)
$R^1 + R^2 = C_4H_4$ (b)

2a, b

Схема 2



C 2a, b **O 2a, b** **C 2a, b × M2+**

спектроскопии поглощения и ЯМР ^{1}H-спектроскопии. В электронных спектрах наблюдаются незначительные изменения в интенсивности и положении полос, тогда как добавление к растворам пирролдионов **2a,b** в смеси дейтероацетонитрил-дейтеронитробензол (1 : 1) двукратного мольного избытка перхлоратов магния, кальция и бария вызывает смещение в слабое поле сигналов метиленовых протонов краунэфирной полости (Δδ ~ 0,30–0,35 м.д.) (рис. 1) и ближайшего к ней бензольного кольца (Δδ ~ 0,15–0,45 м.д.), в то время как сигналы протонов других групп практически не претерпевают сдвигов. Данный факт однозначно указывает на взаимодействие иона металла именно с краунэфирным рецептором. Наибольшие сдвиги зафиксированы для катиона магния, который обладает подходящим по геометрическим параметрам диаметром (1,44 Å) для размещения в полости бензо-15-краун-5 (1,7–2,2 Å) [9].

Фотохимические свойства краунэфирных комплексов **2a,b** × $\mathbf{M^{2+}}$ были изучены в смеси толуол-ацетонитрил (9 : 1) при 293 K при облучении светом 436 нм. В этих условиях даже продолжительное облучение дигетарилэтенов **2a,b** не вызывает спектральных изменений и не приводит к реакции фотоциклизации (схема 2, левая часть). Необходимо присутствие катионов щелочноземельных металлов, чтобы образовался полициклический фотопродукт **C 2a,b** × $\mathbf{M^{2+}}$ – производное карбазола (схема 2, правая часть). Спектрально этот эффект проявляется в падении интенсивности длинноволнового максимума поглощения в видимой области 480 нм практически до нуля и появлении резких полос в ультрафиолетовой области в районе 310 нм (рис. 2). Фотореакция является фотохимически и термически необратимой.

Наблюдается зависимость квантового выхода реакции циклизации комплексов **2a,b** × $\mathbf{M^{2+}}$ от диаметра катионов магния, кальция и бария (табл. 1).

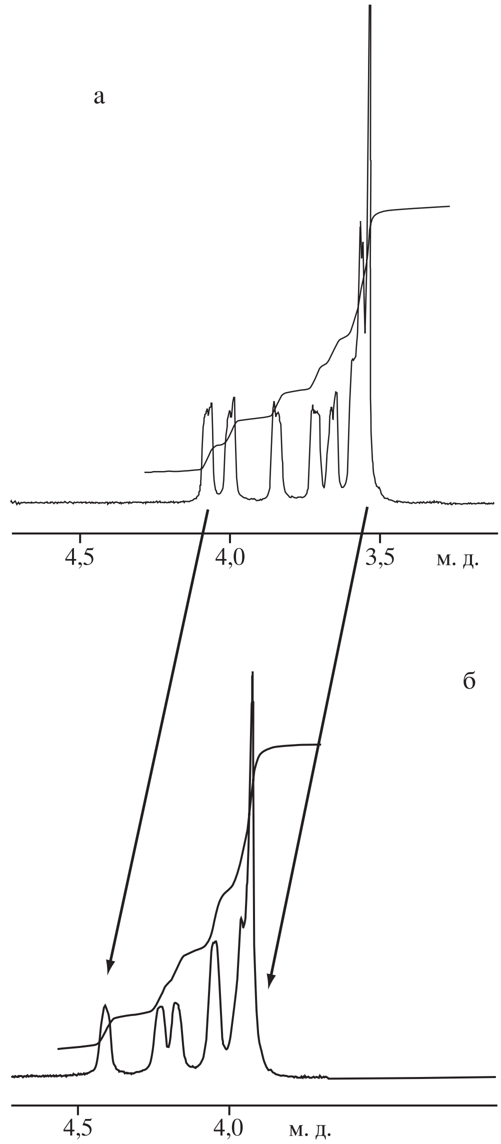


Рис. 1. Спектр ЯМР ^{1}H соединения **2a** в смеси CD_3CN-нитробензол-d_6 (1 : 1) до (а) и после (б) добавления $Mg(ClO_4)_2$

Этот эффект обусловлен тем, что краунэфирный фрагмент, содержащий в своей полости положительно заряженный катион, представляет собой сильный электроноакцепторный заместитель.

Наибольшее влияние оказывает катион магния, который по своим стерическим характеристикам

Таблица 1. Квантовые выходы реакции фотоциклизации комплексов пирролдиона **2a** с щелочноземельными металлами

Катион	Диаметр катиона, Å	Квантовый выход, φ
Без катиона	–	0
Mg^{2+}	1,44	0,021
Ca^{2+}	1,98	0,011
Ba^{2+}	2,68	0,004

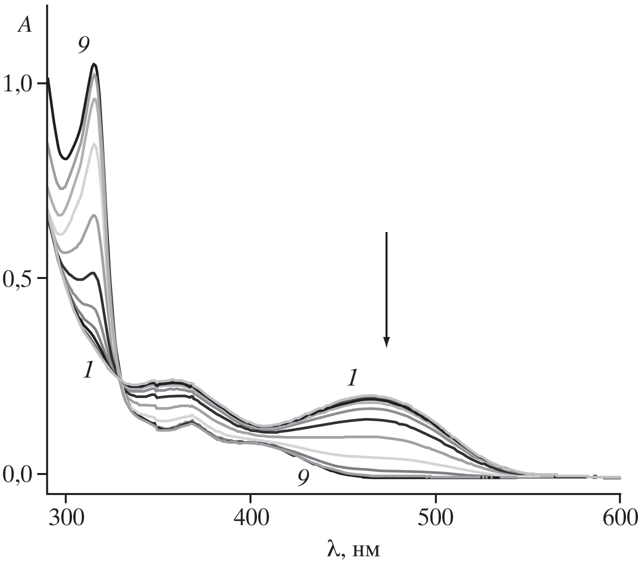


Рис. 2. Электронные спектры поглощения комплекса **2a** × $\mathbf{Ca^{2+}}$ в смеси толуолацетонитрил (9 : 1) до (*1*) и после облучения $\lambda_{обл}$ 436 нм в течение 5 (*2*), 10 (*3*), 20 (*4*), 40 (*5*), 1 ч (*6*), 2 (*7*), 4 (*8*), 7 (*9*), $\lambda_{обл.}$ 436 нм, $C_{\mathbf{2a}}$ $2{,}5 \cdot 10^{-5}$ моль/л, $C_{Ca^{2+}}$ $5{,}0 \cdot 10^{-5}$ моль/л

оптимально соответствует 15-краун-5-эфирной полости. Катион бария, согласно литературным данным, не может разместиться в “короне”, для него характерно образование комплексов лиганд-барий (2 : 1), что существенно снижает его влияние на фотоизомеризацию пирролдионов **2a,b** [9].

Полученные результаты показывают, что краунсодержащие пирролдионы **2a,b** представляют собой ранее неописанный вид фотоактивных дигетарилэтенов, фотохимически и термически необратимая циклизация которых происходит исключительно в присутствии катионов щелочноземельных металлов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры ЯМР ^{1}H получены на спектрометре Varian Unity-300 (300 МГц) при 20 °С в $CDCl_3$. В качестве внутреннего стандарта использовался остаточный сигнал $CHCl_3$ (7,25 м.д.). Колебательные спектры сняты на приборе Varian Excalibur 3100 FT-IR. Электронные спектры поглощения измерены на спектрофотометре Varian Cary 100. Облучение растворов производилось ртутной лампой ДРШ-250, снабженной набором сменных фильтров ($\lambda_{обл.}$ 436 нм). Катионы щелочноземельных металлов добавлялись в виде перхлоратов. Ферриоксалат калия был использован в качестве актинометра для измерения квантовых выходов (φ) фотореакций [9].

3-(2-Хлор-1-метил-1Н-индол-3-ил)-4-фенилфуран-2,5-дион (1a). К раствору 0,73 г (5 ммоль) 1-метилоксиндола в 10 мл абсолютного

1,2-дихлорэтана прикапывали 0,86 мл (10 ммоль) оксалилхлорида и оставляли при комнатной температуре на 2 ч. Затем растворитель отгоняли и к сухому остатку приливали раствор 0,68 г (5 ммоль) фенилуксусной кислоты и 2,1 мл (15 ммоль) триэтиламина в 15 мл абсолютного 1,2-дихлорэтана, кипятили 2 ч, охлаждали. Выпавший осадок отфильтровывали, промывали метанолом и перекристаллизовывали из метанола. Выход 0,35 г (20,7%). Красные кристаллы, т.пл. 213–214 °С. Найдено, мас. %: С 67,45; Н 3,51; N 4,02. $C_{19}H_{12}ClNO_3$. Вычислено, мас. %: С 67,57; Н 3,58; N 4,15.

3-(2-Хлор-1-метил-1Н-индол-3-ил)-4-[(*E*)-2-фенилэтенил]фуран-2,5-дион (1b). Получали аналогично соединению **1a** из 1-метилоксиндола и стирилуксусной кислоты. Выход 0,3 г (16,7%). Продукт перекристаллизовывали из бутанола. Оранжевые кристаллы, т.пл. 187–189 °С. Найдено, мас. %: С 69,25; Н 3,68; N 3,74. $C_{21}H_{14}ClNO_3$. Вычислено, мас. %: С 69,33; Н 3,88; N 3,85.

3-(2-Хлор-1-метил-1Н-индол-3-ил)-1-(2,3,5,6,9,11,12-октагидро-1,4,7,10,13-бензопентаоксациклопентадецин-15-ил)-4-фенил-1Н-пиррол-2,5-дион (2a). К раствору 0,29 г (0,86 ммоль) 3-(2-хлор-1-метил-1Н-индол-3-ил)-4-фенилфуран-2,5-диона (**1a**) в 3 мл ледяной уксусной кислоты прибавляли 0,39 г (1,0 ммоль) 4-аминобензо-15-краун-5. Реакционную смесь кипятили 4 ч, охлаждали, выпавшие кристаллы отфильтровывали. Выход 0,4 г (77%). Полученный продукт перекристаллизовывали из бутанола. Желтые кристаллы, т.пл. 170–171 °С. ИК (ν, см$^{-1}$): 754, 1706. ЯМР ^{1}Н, δ: 3,72–3,98 (м, 15Н, CH_3, $6CH_2$), 4,12–4,20 (м, 4Н, $2CH_2$), 6,92–7,06 (м, 4Н, аром.), 7,18–7,24 (м, 2Н, аром.), 7,25–7,34 (м, 4Н, аром), 7,52–7,62 (м, 2Н, аром.). Найдено, мас. %: С 65,68; Н 5,16; N 4.61. $C_{33}H_{31}ClN_2O_7$. Вычислено, мас. %: С 65,72; Н 5,18; N 4.65.

3-(2-Хлор-1-метил-1Н-индол-3-ил)-1-(2,3,5,6,9,11,12-октагидро-1,4,7,10,13-бензопентаоксациклопентадецин-15-ил)-4-[(*E*)-2-фенилэтенил]-1Н-пиррол-2,5-дион (2b). К раствору 0,10 г (0,26 ммоль) 3-(2-хлор-1-метил-1Н-индол-3-ил)-4-[(*E*)-2-фенилэтенил]фуран-2,5-диона (**1b**) в 3 мл ледяной уксусной кислоты прибавляли 0,14 г (0,48 ммоль) 4-аминобензо-15-краун-5. Реакционную смесь кипятили 4 ч, охлаждали, выпавшие кристаллы отфильтровывали. Выход 0,1 г (62,5%). Полученный продукт перекристаллизовывали из бутанола. Оранжевые кристаллы, т.пл. 175–176 °С. ИК (ν, см$^{-1}$): 739, 1707. ЯМР ^{1}Н, δ: 3,68–3,82 (м, 11Н, CH_3, $4CH_2$), 3,82–3,96 (м, 4Н, $2CH_2$), 4,10–4,18 (м, 4Н, $2CH_2$), 6,94–7,12 (м, 4Н, аром.), 7,16–7,22 (м, 1Н, аром.), 7,26–7,58 (м, 8Н, аром.), 8,04–8,16 (м, 1Н, аром.). Найдено, мас. %: С 66,78; Н 5,22; N 4,41. $C_{35}H_{33}ClN_2O_7$. Вычислено, мас. %: С 66,82; Н 5,29; N 4,45.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 12-03-00120) и Совета по грантам при Президенте РФ (грант НШ-274.2014.3).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Irie M. 2000. Diarylethenes for memories and switches. *Chemical Reviews.* 100 (5): 1685–1716.
2. Минкин В.И. 2013. Фотоконтролируемые молекулярные переключатели на основе бистабильных спироциклических органических и координационных соединений. *Успехи химии.* 82 (1): 1–26.
3. Шепеленко Е.Н., Ревинский Ю.В., Федянина А.Ю., Цуканов А.В., Дубоносов А.Д., Брень В.А., Минкин В.И. 2013. Фото- и ионохромизм 3-{4-(2,5-диметил-3-тиенил)-2-[(2-гидрокси-5-метоксибензилиден) гидразин-1-ил]-1,3-тиазол-5-ил}-2Н-хромен-2-она. *Вестник Южного научного центра.* 9 (2): 20–22.
4. Метелица А.В., Рыбалкин В.П., Макарова Н.И., Левченко П.В., Козырев В.С., Шепеленко Е.Н., Попова Л.Л., Брень В.А., Минкин В.И. Синтез и свойства несимметричных дигетерилэтенов на основе бензиндола и тиофена. 2010. *Известия АН. Серия химическая.* 59 (8): 1596–1601.
5. Nourmohammadian F., Wu T., Branda N.R. 2011. A ‘chemically-gated’ photoresponsive compound as a visible detector for organophosphorus nerve agents. *Chemical Communications*. 47 (39): 10954–10956.
6. Minkin V.I., Dubonosov A.D., Bren V.A., Tsukanov A.V. 2008. Chemosensors with crown ether based receptors. *Archive for Organic Chemistry*. (4): 90–102.
7. Callan J.F., de Silva A.P., Magri D.C. 2005. Luminescent sensors and switches in the early 21st century. *Tetrahedron.* 61 (38): 8551–8588.
8. Макарова Н.И., Левченко П.В., Ткачев В.В., Шепеленко Е.Н., Метелица А.В., Рыбалкин В.П., Попова Л.Л., Брень В.А., Алдошин С.М., Минкин В.И. 2011. Синтез, строение и фотохромные свойства 3-[(E)-алк-1-енил]-4-(1-алкил-5-метокси-2-метил-1Н-индол-3-ил)фуран-2,5-дионов. *Известия АН. Серия химическая.* 60 (6): 1090–1095.
9. Цивадзе А.Ю., Варнек А.А., Хуторский В.Е. 1991. *Координационные соединения металлов с краун-лигандами*. М., “Наука”: 397 с.
10. Паркер С. 1979. *Фотолюминесценция растворов*. М., “Мир”: 510 с.

DIHETARYLETHENES WITH BENZOCROWN-CONTAINING PYRROLDIONE LINKER

E.N. Shepelenko, N.I. Makarova, K.S. Tikhomirova, A.D. Dubonosov, V.A. Bren', Academician RAS V.I. Minkin

Crown containing dihetarylethenes-3-(2-chloro-1-methyl-1*H*-indole-3-yl)-1-(2,3, 5,6,9,11,12-octahydro-1,4,7,10,13-benzopentadec-15-yl)-4-phenyl-1*H*-pyrrol-2,5-dione and 3-(2-chloro-1-methyl-1*H*-indole-3-yl)-1-(2,3,5,6,9,11,12-octahydro-1,4,7,10,13-benzopentadec-15-yl)-[(*E*)-2-phenylethenyl]-1*H*-pyrrol-2,5-dione were synthesized by reaction of (2-chloro-1-methyl-1*H*-indole-3-yl)glyoxaloyl chloride with corresponding substituted acetic acids and subsequent condensation with 4-aminobenzo-15-crown-5. In contrary to analogues with pyrroldione linker the sustainable irradiation of obtained dihetarylethenes in acetonitrile-toluene mixture at 293 K does not result in their photocyclization with HCl removal. However irradiation in the presence of alkali-earth metal ions leads to cyclic isomers – carbazole derivatives – with quantum yields of 0,021 (Mg^{2+}), 0,011 (Ca^{2+}), 0,04 (Ba^{2+}). The results obtained indicate that crown containing pyrroldiones represent a novel type of photoactive dihetarylethenes, which photochemically and thermally irreversible cyclization occurs exclusively in the presence of alkali-earth metal cations.

Key words: dihetarylethenes, pyrrol-2,5-dione, crown ethers, cations, photocyclization.

REFERENCES

1. Irie M. 2000. Diarylethenes for memories and switches. *Chem. Rev*. 100(5): 1685–1716. (In English).

2. Minkin V.I. 2013. [Light-controlled molecular switches based on bistable spirocyclic organic and coordination compounds]. *Russ. Chem. Rev*. 82(1): 1–26. (In Russian).

3. Shepelenko E.N., Revinsky Yu.V., Fedyanina A.Yu., Tsukanov A.V., Dubonosov A.D., Bren V.A., Minkin V.I. 2013. [Tautomeric crown-containing ketoenamines of benzo[*b*]furan series]. *Vestnik Yuzhnogo Nauchnogo Tsentra*. 4(3): 49–53. (In Russian).

4. 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]. *Russian Chemical Bulletin*. 59(8): 1639–1644. (In Russian).

5. Nourmohammadian F., Wu T., Branda N.R. 2011. A 'chemically-gated' photoresponsive compound as a visible detector for organophosphorus nerve agents. *Chemical Communications*. 47(39): 10954–10956. (In English).

6. Minkin V.I., Dubonosov A.D., Bren V.A., Tsukanov A.V. 2008. Chemosensors with crown ether based receptors. *Archive for Organic Chemistry*. (4): 90–102. (In English).

7. Callan J.F., de Silva A.P., Magri D.C. 2005. Luminescent sensors and switches in the early 21st century. *Tetrahedron*. 61(38): 8551–8588. (In English).

8. Makarova N.I., Levchenko P.V., Tkachev V.V., Shepelenko E.N., Metelitsa A.V., Rybalkin V.P., Popova L.L., Bren V.A., Aldoshin S.M., Minkin V.I. 2011. [Synthesis, structures, and photochromic properties of 3-[(E)-alk-1-enyl]-4-(1-alkyl-5-methoxy-2-methyl-1H-indol-3-yl)furan-2,5-diones]. *Russian Chemical Bulletin*. 60(6): 1090–1095. (In Russian).

9. Tsivadze A.Yu., Varnek A.A., Khutorsky V.E. 1991. *Koordinatsionnye soedineniya metallov s kraun-ligandami*. [*Coordination compounds of metals with crown-ligands*]. M., "Nauka": 397 p. (In Russian).

10. Parker C.A. 1968. *Photoluminescence of Solutions*. London, New York, "Elsevier": 544 p. (In English).