

01

# Спектрально-кинетическое исследование новых гибридных фотохромных кумаринопиранов с обратимой модуляцией флуоресценции

© О.В. Венидиктова<sup>1</sup>, А.М. Горелик<sup>1</sup>, А.В. Кошкин<sup>1</sup>, В.А. Барачевский<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup> Центр фотохимии ФНИЦ „Кристаллография и фотоника“ РАН, 119421 Москва, Россия

<sup>2</sup> Межведомственный центр аналитических исследований в области физики, химии и биологии при Президиуме РАН, 117997 Москва, Россия

e-mail: wolga.photonics@inbox.ru

Поступила в редакцию 09.11.2021 г.

В окончательной редакции 26.01.2022 г.

Принята к публикации 07.02.2022 г.

Впервые синтезированы фотохромные гибридные соединения на основе кумаринов, обладающие обратимой модуляцией флуоресценции. Показано, что УФ облучение приводит к спектральным и флуоресцентным изменениям, обусловленным структурой соединений.

**Ключевые слова:** фотохромизм, нафтопиран, кумарин, спектроскопия, флуоресценция, гибриды.

DOI: 10.21883/OS.2022.05.52414.5-22

## Введение

Фотохромные органические соединения привлекают значительный интерес, поскольку на их основе возможно создание различных устройств и материалов, меняющих свои свойства под действием света. Так, на основе органических фотохромов производят линзы для солнцезащитных очков, оптические метки и другое [1–3]. Развитие данного направления имеет значение и для разработки оптических устройств записи, считывания и хранения информации [4], лекарственных препаратов с фотоуправляемой фармакологической активностью [5].

Наиболее перспективными фотохромными соединениями являются бензо- и нафтопираны (хромены) [2], поскольку они в первую очередь обладают большей фотохимической стабильностью по сравнению с другими органическими фотохромными соединениями, в частности, спиропиранами и спирооксазинами. В циклической (закрытой) форме **A** они бесцветны, но под действием УФ излучения или солнечного света происходит разрыв С-О-связи пиранового кольца с последующей *цис-транс*-изомеризацией, в результате чего образуется открытая окрашенная форма **B**, способная к обратимому фотоиндуцированному или термическому изменению спектральных характеристик (схема 1).

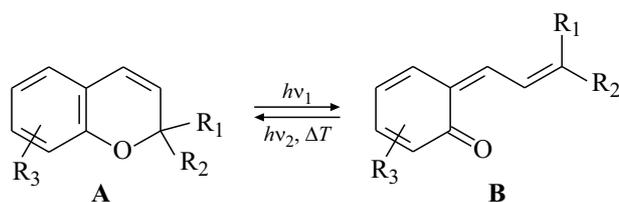


Схема 1. Фотохромные превращения хроменов.

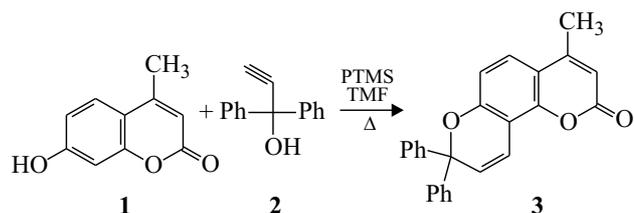
Получение гибридных соединений, содержащих в молекуле нафто(бензо)пирановый фрагмент, способный к фотохромным превращениям, и фрагмент кумарина, обладающий люминесцентными свойствами, позволяет влиять на флуоресценцию посредством фотохромных превращений в молекуле. Спектральные и кинетические свойства таких соединений в большой степени зависят от природы заместителей и их взаимной конфигурации. Нами ранее были синтезированы ряд гибридных соединений, исходя из 3-метил-6-гидроксиперинафтенона [6] и 3-метил-6,9-дигидроксибеналенона [7], обладающих люминесцентными свойствами, в качестве субстратов 1,1-диарил-2-пропин-1-олов различного строения.

Целью данной работы является синтез и исследование фотохромных и люминесцентных свойств трех новых гибридных нафтопиранов, содержащих кумарин в качестве флуоресцирующего фрагмента.

## Экспериментальная часть

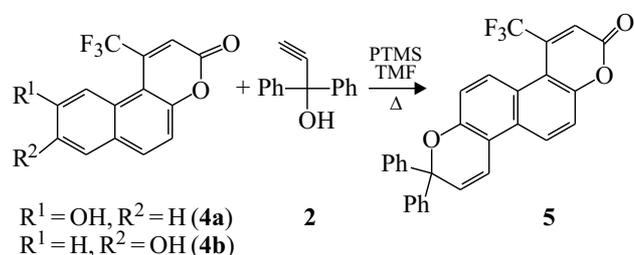
Для синтеза новых соединений в качестве исходного вещества использовали гидроксикумарины. Так, при взаимодействии коммерческого 7-гидрокси-4-метил-2H-хромен-2-он **1** с коммерческим 1,1-дифенил-2-пропин-1-олом **2** с использованием в качестве катализаторов пиридиний *пара*-толуолсульфоната либо пиридиний трифторметилсульфоната был получен 1-метил-8,8-дифенилпирано[3,2-f]хромен-3(8H)-он **3** (схема 2) с вы-

ходом 37%.



**Схема 2.** Получение хромена **3** с использованием катализатора пиридиний трифторметилсульфоната (PTMS) в присутствии триметилортоформиата (TMF).

Соединение 8,8-дифенил-4-(трифторметил)хромено[6,5-*f*]хромен-2(8H)-он **5** было получено в результате взаимодействия 8-гидрокси-1-(трифторметил)-3H-бензо[*f*]хромен-3-он **4b** с пропаргильовым спиртом **2** (схема 3) с выходом 23%.



**Схема 3.** Получение хромена **5** с использованием катализатора пиридиний трифторметилсульфоната (PTMS) в присутствии триметилортоформиата (TMF).

При использовании в качестве реагента 9-гидрокси-1-(трифторметил)-3H-бензо[*f*]хромен-3-она **4a** синтез хромена не реализуется.

Структура полученных соединений была подтверждена данными спектров ПМР и масс-спектрокопии.

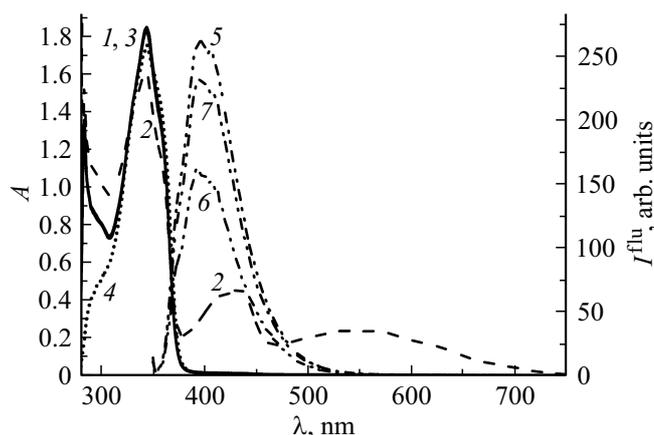
Синтез соединений **4a** и **4b** осуществлялся по методике конденсации Пехмана взаимодействием 2-гидрокси-6- и 2-гидрокси-7-метоксинафталина с трифторацетоуксусным эфиром в полифосфорной кислоте с последующим деметилированием.

Спектрофотометрические измерения растворов соединений **3** и **5** в толуоле проводили на спектрофотометре „CARY 60 UV-Vis“ и спектрофлуориметре „CARY Eclipse“ при облучении светом ксеноновой лампы LC-4 фирмы „Hamamatsu“. Для фотоокрашивания использовали стеклянный светофильтр УФС-1, пропускающий УФ излучение, а для фотообесцвечивания — стеклянный светофильтр ЖС-12, пропускающий видимый свет.

Оптимизация геометрии молекул и плотности зарядов на атомах выполнены методом DFT в пакете Orca 4 с использованием функционала в базисах def2-SVP и 6-311G\*\*.

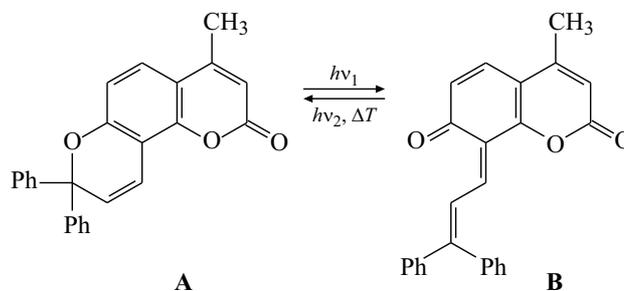
## Результаты и обсуждение

Спектр поглощения закрытой формы **A** соединения **3** обладает узкой полосой с максимумом в 344 nm. Под



**Рис. 1.** Спектры поглощения (1–3), возбуждения флуоресценции при измерении на длине волны 393 nm (4) и флуоресценции при возбуждении светом с длиной волны 344 nm (5–7) соединения **3** в толуоле до (1, 4, 5), во время облучения через светофильтры УФС-1 (2, 6) и в процессе темновой спонтанной релаксации (3, 7).

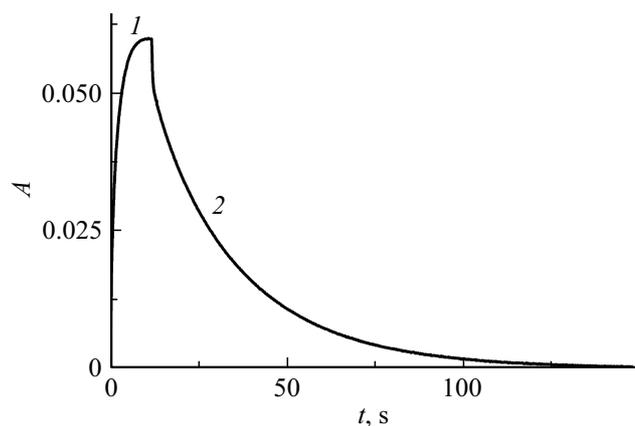
действием УФ света соединение **3** переходит в открытую форму **B** (схема 4), которая имеет широкую полосу в видимом диапазоне от 400 до 750 nm (рис. 1, кривые 1, 2), что придает раствору серый оттенок. Одновременно происходит уменьшение интенсивности полосы флуоресценции с максимумом при 393 nm (рис. 1, кривая 6). Спектр поглощения хромена совпадает со спектром возбуждения флуоресценции.



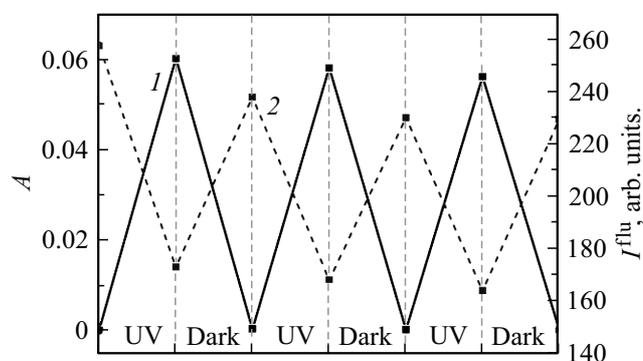
**Схема 4.** Фотохромные превращения хромена **3**.

В процессе темновой релаксации фотоиндуцированное поглощение формы **B** исчезает и восстанавливается интенсивность как полосы поглощения (рис. 1, кривая 3), так и флуоресценции формы **A** (рис. 1, кривая 7). Кинетическая кривая процессов фотоокрашивания и темнового обесцвечивания приведена на рис. 2. Эти процессы могут осуществляться многократно, о чем свидетельствуют наблюдаемые модуляции интенсивности поглощения и флуоресценции при попеременном облучении УФ светом и темновой релаксации (рис. 3).

Для соединения **5** характерны те же фотоиндуцированные спектральные изменения, что и для хромена **3**. Однако эффективность этих превращений оказалась намного ниже (рис. 4, кривые 1, 2). Кинетические исследования показали, что скорость реакции фотоокрашивания в



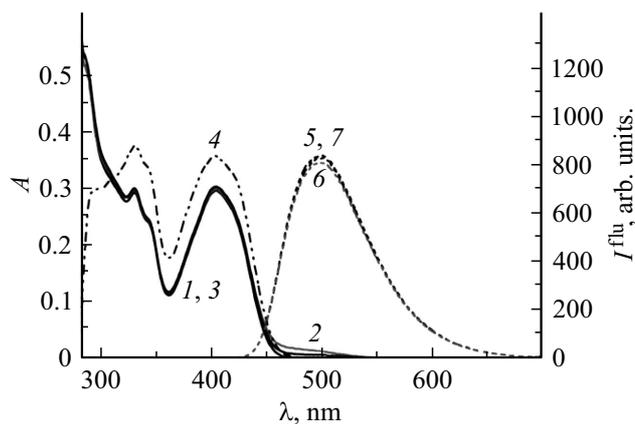
**Рис. 2.** Кинетическая кривая циклического фотоокрашивания (1) и темнового обесцвечивания (2) соединения **3** в толуоле, измеренная на длине волны 535 nm.



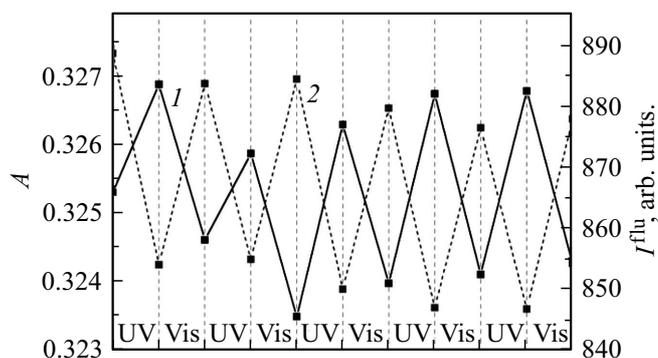
**Рис. 3.** Модуляция поглощения при измерении на длине волны 535 nm (1) и интенсивности флуоресценции на длине волны 394 nm (2) соединения **3** в толуоле при циклическом облучении УФ светом и темновой релаксации.

4 раза медленнее, чем у соединения **3**. Темновая реакция медленнее на два порядка и имеет двухэкспоненциальный характер. Значения интенсивности флуоресценции соединения **5** в три раза выше (рис. 4, кривая 5), а эффективность фотоиндуцированного изменения ее интенсивности также незначительна (рис. 4, кривая 6). Циклическая модуляция интенсивности поглощения и флуоресценции при попеременном облучении УФ и видимым светом представлена на рис. 5. Подобные фотоиндуцированные спектральные изменения наблюдались нами ранее для гибридных соединений на основе гидроксиперинафтенона [6] и дигидроксибензона [7].

Для определения факторов, влияющих на протекание реакции получения хроменов, с помощью расчетных методов была проведена оптимизация геометрии исходных соединений **4a** и **4b**. Результаты моделирования представлены на рис. 6. Причина невозможности получения хромена с использованием 9-гидрокси-1-(трифторметил)-3Н-бензо[*f*]хромен-3-она **4a**, по-видимому, заключается в том, что реакции циклизации мешают стерические затруднения в *орто*-



**Рис. 4.** Спектры поглощения (1–3), флуоресценции при возбуждении светом с длиной волны 405 nm (5–7) и возбуждения флуоресценции при измерении на длине волны 501 nm (4) соединения **5** в толуоле, до (1, 4, 5), во время облучения через светофильтр УФС-1 (2, 6) и в процессе темновой релаксации (3, 7).



**Рис. 5.** Модуляция интенсивности поглощения при 404 nm (1) и флуоресценции при 501 nm (2) соединения **5** в толуоле при циклическом облучении УФ и видимым светом.

Расчет плотности зарядов на гидроксильных фрагментах **4a** и **4b**

Атом	<b>4a</b>		<b>4b</b>	
	def2-SVP	6-311G**	def2-SVP	6-311G**
O	-0.191481	-0.651682	-0.202093	-0.657833
H	0.186223	0.173207	0.187243	0.168812

положении гидроксильной группы соединения **4a** (положение 10-й молекулы), создаваемые расположенной рядом трифторметильной группой (схема 3).

Для подтверждения этого предположения был проведен анализ электронной плотности на гидроксильном фрагменте. Поскольку расчеты электронной плотности сильно зависят от использованных функционала и базиса, расчет электронной плотности проводился в двух различных базисах. Полученные с использованием различных базисов абсолютные значения (таблица) не

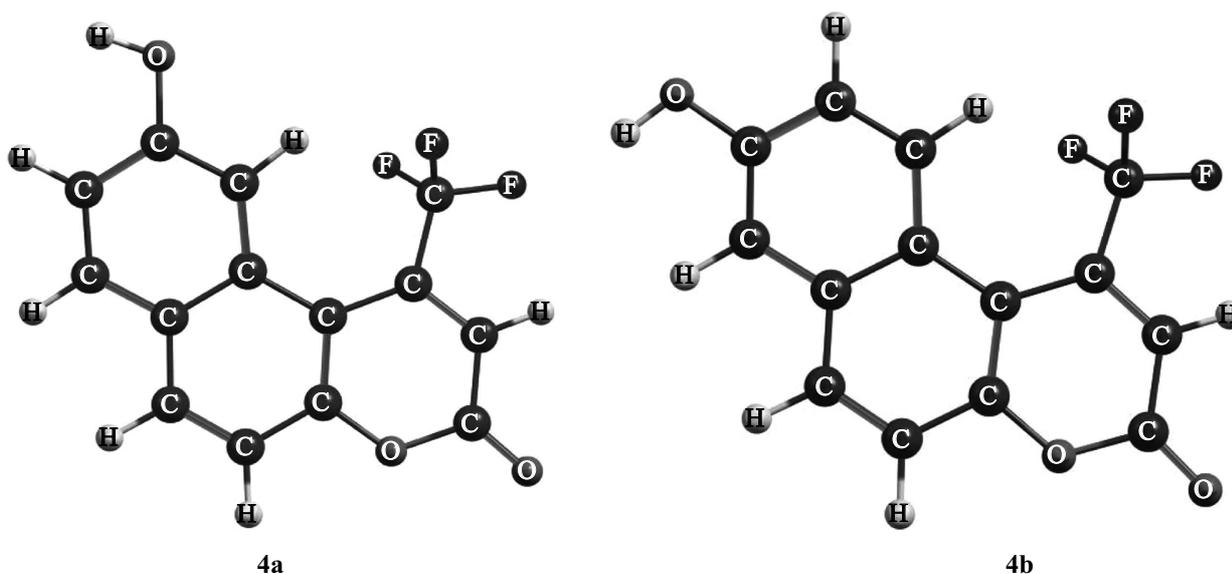


Рис. 6. Оптимизированные структуры производных 4а и 4б.

совпадают. Сравнительно небольшой базис SVP позволяет провести лишь качественную оценку распределения электронной плотности, в то время как базис 6-311G\*\*, валентно-расширенный базисный набор с поляризационной функцией атомов водорода, дает заметно более точные результаты при вычислении заселенности орбиталей. Однако для обеих молекул вычисленные заряды на атомах гидроксильного фрагмента близки между собой, что также свидетельствует в пользу стерических затруднений для соединения 4а, препятствующих протеканию реакции электрофильного замещения в положении 10.

## Выводы

Таким образом, в результате выполненного исследования синтезированы новые гибридные соединения 3 и 5, проявляющие фотохромные превращения, а также обладающие флуоресцентными свойствами исходной хромоновой формы. Фотохромные превращения этих соединений обуславливают модуляцию флуоресценции.

Введение объемного заместителя, содержащего фтор, в гидроксикумарин 4 препятствует синтезу хромена с гидроксигруппой в 9-м положении и снижает эффективность фотохромных превращений соединения 5. Проведенные квантово-химические расчеты подтверждают полученные результаты.

Полученные результаты свидетельствуют о возможности создания на основе подобных гибридных соединений флуоресцентных фотопереклюателей.

## Финансирование работы

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования в рамках выполнения работ по

Государственному заданию ФНИЦ „Кристаллография и фотоника“ РАН.

## Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

## Список литературы

- [1] J. Zhang, H. Tian. *Photochromic Materials*. Eds.: H. Tian, J. Zhang (Wiley-VCH, 2016), ch. 10. P. 393–408. DOI: 10.1002/9783527683734.ch10
- [2] V.B. Gemert. *Naphthopyrans (Chromenes)* (Plenum Press, New York, 1999), vol. 1, p. 111–141.
- [3] J.C. Crano, T. Flood, D. Knowles, A. Kumar, B. V. Gemert. *Pure Appl. Chem.*, **68** (7), 1395–1398 (1996).
- [4] V.A. Barachevsky, M.M. Krayushkin, V.V. Kiyko. *Photon-Working Switches*. Eds. Y. Yokoyama, K. Nakatani (Springer Japan KK, 2017), p. 181–208. DOI: 10.1007/978-4-431-56544-4\_9
- [5] S. Jia, W.-K. Fong, B. Graham, B.J. Boyd. *Chem. Mater.*, **30** (9), 2873–2887 (2018). DOI: 10.1021/acs.chemmater.8b00357
- [6] А.М. Горелик, О.В. Венидиктова, А.О. Айт, В.А. Барачевский. Материалы 13 Всероссийской научной конференции „Технологии и материалы для экстремальных условий (прогнозные исследования и инновационные разработки)“. Под ред. Ю.Г. Паршикова, В.Г. Бутенко, Н.В. Прудникова (МЦАИ РАН, 2018), с. 28–34. DOI: 10.26103/MZ.2019.27.83.003
- [7] А.М. Горелик, О.В. Венидиктова, А.О. Айт, В.А. Барачевский. *Росс. хим. журн. (Журн. Росс. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева)*, **LXIV** (3), 50–54 (2020). DOI: 10.6060/rcj.2020643.5