

О. Г. Харченко*, В. О. Смокал, О. М. Крупка

СИНТЕЗ МОНОМЕРІВ НА ОСНОВІ 6-ГІДРОКСИАУРОНУ ТА ДОСЛІДЖЕННЯ ФОТОХІМІЧНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ ПРОДУКТІВ ЇХ КОПОЛІМЕРИЗАЦІЇ

Київський національний університет імені Тараса Шевченка, вул. Володимирська 64/13, Київ, 01601, Україна

*e-mail: oksana_kharchenko@ukr.net

Нові мономери на основі (2Z)-2-бензиліден)-6-гідрокси-1-бензофуран-3(2H)-ону із замісниками різної електроноакцепторності у бензиліденовому фрагменті було синтезовано ацилюванням гідроксигрупи хлорангідридом метакрилової кислоти. Полімеризацію проведено у 10% розчинах мономерів в диметилформаміді, як ініціатор було використано 2,2'-азобіс(ізобутиронітрил). Будову синтезованих сполук доведено методом ПМР-спектроскопії. Дослідження фотохімічних властивостей синтезованих полімерів проведено методом УФ-спектроскопії. Показано, що нові полімери з аурановим фрагментом здатні до фотоіндукованої Z-E-ізомеризації. Константи швидкості Z-E-фотоізомеризації визначали за тангенсом кута нахилу залежності $\ln(D/D_0)$ від часу опромінення. Розраховано значення часу напівперетворення Z-ізомерів аурановмісних полімерів.

К л ю ч о в і с л о в а: метакрилові мономери, 6-гідроксиаурони, (2Z)-2-бензиліден)-6-гідрокси-1-бензофуран-3(2H)-он, кополімери на основі 6-гідроксиаурану.

ВСТУП. Полімерні нелінійно-оптичні матеріали мають значні перспективи для застосування, завдяки певним перевагам перед неорганічними, серед яких, великий нелінійно-оптичний коефіцієнт, швидкий відгук, широкий діапазон чутливості, а також легка комбінація та модифікація [1-3]. Саме тому розробка та синтез ефективних хромофорів є досить важливими для отримання матеріалів з прогнозованими нелінійно-оптичними властивостями.

При цьому використовується багато методів отримання хромофорів: введення спеціального кон'югованого містка, різних комбінацій поєднання містків, введення замісників – акцепторів і донорів. З точки зору молекулярної інженерії, такі структурні особливості, як π -кон'югація, молекулярна планарність і довжина кон'югованого містка, грають важливу роль у наявності та регулюванні нелінійно-оптичних властивостей матеріалів. Окрім того, було доведено, що нелінійно-

© О. Г. Харченко, В. О. Смокал, О. М. Крупка, 2020

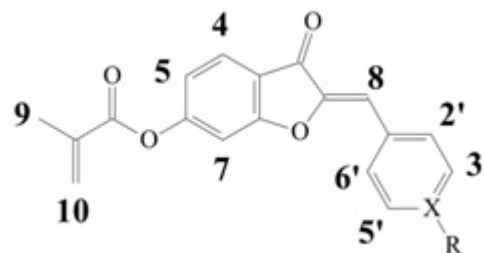
оптичний ефект зростає зі збільшенням супряженого містка і молекулярної планарності [4-6].

Молекулярна планарність та наявність π -кон'югованого містку, який здатний до ізомеризації характеризує похідні ауронів, як перспективні об'єкти для подальших досліджень, з метою створення на їх основі матеріалів з заданими нелінійно-оптичними та фотохімічними властивостями. Як важливий клас органічних гетероциклічних барвників, аурони виявляють унікальні фотохімічні та фотофізичні властивості, що робить їх корисними у різних сферах застосування, таких як флуоресцентні мітки та зонди в біології та медицині [7-10]. Незважаючи на широкий спектр застосувань, фотохімічні властивості класу ауронів залишаються менш дослідженими. Приведена робота присвячена синтезу нових похідних на основі 6-гідроксиаурону та дослідженню їх фотохімічних властивостей.

ЕКСПЕРИМЕНТ І ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ. Загальна методика синтезу мономерів на основі 6-гідроксиаурону була детально описана у роботах [11-13]. Синтез проводили при розчиненні 1 еквівалент 6-гідроксиаурону в тетрагідрофурані із додаванням диметилформаміду. Після чого додавали 2,1 еквівалент триетиламіну та прикапували 1,05 еквівалента хлорангідриду метакрилової кислоти при постійному перемішуванні та охолодженні (0-5°C). Реакція проходила протягом 2-4 годин. Контроль за перебігом реакції проводили методом тонкошарової хроматографії (ТШХ) на пластинках силуфолу (UV-254) (Елюєнт – толуол:етилацетат (1:1)). Після завершення

реакційну суміш виливали на лід. Отриманий осад фільтрували, висушували та перекристалізували із суміші гексан:толуол (2:1).

Будову синтезованих мономерів М1-М4 (Схема 1) доведено методом ПМР-спектроскопії.



	X	R
M1	C	OCH ₃
M2	C	H
M3	C	NO ₂
M4	N	-

Схема 1. Загальна формула мономерів на основі 6-гідроксиаурону

(2Z)-2-(4-метоксибензліден)-3-оксо-2,3-дигідро-1-бензоуран-6-іл 2-метилпроп-2-еноату (M1). Світло-жовті кристали, $T_{пл} = 165-166$ °C. Вихід 72 %. ПМР (400 МГц, δ , м.ч.): 2,03 (с, 3H, CH₃); 3,84 (с, 3H, OCH₃); 5,97 (с, 1H, =CH₂); 6,34 (с, 1H, =CH₂); 6,95 (с, 1H, H⁷); 7,14 (д, 1H, H⁵); 7,50 (с, 1H, =CH-); 7,84 (д, 1H, H⁴); 7,08-7,10 (д, 2H, Ar^{2',6'}); 7,96-7,98 (д, 2H, Ar^{3',5'}).

(2Z)-2-бензліден-3-оксо-2,3-дигідро-1-бензоуран-6-іл 2-метилпроп-2-еноату (M2). Світло-жовті кристали, $T_{пл} = 129$ °C. Вихід 60%. ПМР (400 МГц, δ , м.ч.): 2,03 (с, 3H, CH₃); 5,98 (с, 1H, =CH₂); 6,34 (с, 1H, =CH₂); 6,97 (с, 1H, H⁷); 7,15 (д, 1H, H⁵); 7,50 (м, 1H, =CH-); 7,86 (д, 1H, H⁴); 7,52-7,54 (м, 2H, Ar^{2',6'}); 7,47 (м, 1H, Ar^{4'});

7,99-8,01 (д, 2H, Ar^{3',5'}).

(2Z)-2-(4-нітробензліден)-3-оксо-2,3-дигідро-1-бензоуран-6-іл 2-метилпроп-2-еноату (**M3**). Світло-жовті кристали, T_{пл} = 220 °C. Вихід 80 %. ПМР (400 МГц, δ, м.ч.): 2,03 (с, 3H, CH₃); 5,98 (с, 1H, =CH₂); 6,34 (с, 1H, =CH₂); 7,08 (с, 1H, H⁷); 7,18 (д, 1H, H⁵); 7,54 (с, 1H, =CH-); 7,88 (д, 1H, H⁴); 8,2-8,22 (д, 2H, Ar^{2',6'}); 8,31-8,33 (д, 2H, Ar^{3',5'}).

(2Z)-3-оксо-2-(піридин-4-ілметиліден)-2,3-дигідро-1-бензофуран-6-іл 2-метилпроп-2-еноату (**M4**). Світло-жовті кристали, T_{пл} = 170 °C. Вихід 60 %. ПМР (400 МГц, δ, м.ч.): 2,03 (с, 3H, CH₃); 5,97 (с, 1H, =CH₂); 6,34 (с, 1H, =CH₂); 6,92 (с, 1H, H⁷); 7,17 (д, 1H, H⁵); 7,54 (с, 1H, =CH-); 7,90 (м, 1H, H⁴); 7,86-7,88 (м, 2H, Ar^{2',6'}); 8,31-8,33 (д, 2H, Ar^{3',5'}).

ПМР-спектри всіх речовин записано на спектрометрі «Mercury-400», у ДМСО-d₆ відносно тетраметилсилану.

Кополімеризація. Кополімеризацію

мономерів M1-M4 з комономером метилметакрилатом (ММА) проводили у 10% розчинах комономерів в диметилформаміді (ДМФА) при 80 °C в атмосфері аргону з 1% 2,2'-азобісізобутиронітрилу (АІБН) (Схема 2). Готовий розчин, який містить комомери та ініціатор, завантажували у колбу Шленка. Після проведення дегазації, колбу заповнювали аргонном. Процедуру повторювали тричі. Полімеризацію проводили 24 години. Вміст колби переносили в стакан із етанолом. Осад відстоювали, фільтрували на попередньо зваженому скляний фільтр (16 пор) та сушили у вакуум-сушильній шафі при 40 °C до постійної ваги.

Методика вивчення фотохімічних процесів. Фотохімічні дослідження аурунвмісних полімерів проводили за допомогою УФ-спектроскопії. Розчини полімерів у тетрагідрофурані (ТГФ) опромінювали в стандартних паронепроникних кюветах товщиною 1 см за

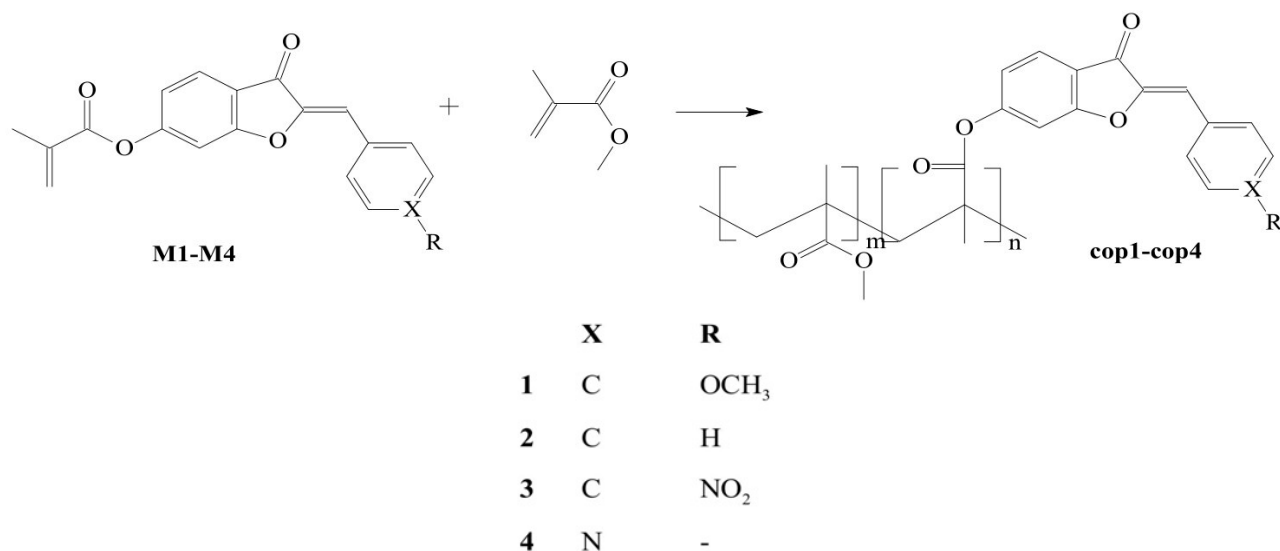


Схема 2. Кополімеризація мономерів **M1-M4** з ММА (n:m=1:3)

допомогою лампи RR-818 (36W, $\lambda = 365$ нм). Спектри поглинання для полімерів sor1-sor4 було знято на спектрофотометрі VARIAN UV/VIS/NIR при 293 K в діапазоні довжин хвиль 200 - 600 нм.

За змінами максимумів інтенсивностей поглинання на певних довжинах хвиль в часі опромінення УФ світлом будували залежність $\ln D/D_0$ від часу опромінення, за tg кута нахилу кривої знаходили значення константи швидкості реакції K_{Z-E} та час напівперетворення $\tau_{0,5}$ (Рис. 3).

Оскільки поліметилметилметакрилат є пасивним нелінійно-оптичним матеріалом, з оптимальною температурою склування $T_{\text{скл}}$, яка значним чином впливає на релаксаційні процеси в полімері, саме метилметакрилат було обрано, як комономер для кополімеризації із ауронвмісними мономерами.

Серед синтезованих полімерних зразків відповідних ауронвмісних мономерів та метилметакрилату, оптимальними зразками для дослідження НЛО властивостей було обрано кополімери з вихідними співвідношеннями мономерів 1:3, де 1 еквівалент комономеру на основі аурону та 3 еквіваленти ММА відповідно.

Фотохімічні дослідження. Як відомо з літературних даних, аурони можуть існувати у двох ізомерах з *E* та *Z* конфігурацією. Більшість синтезованих ауронів мають *Z* конфігурацію, яка є більш стабільною [14-15]. Оскільки аурони мають фотоактивний бензиліденовий зв'язок, під дією опромінення певної довжини хвилі може проходити реакція фотоізомеризації останніх.

Для виявлення закономірностей впливу замісників у пара-положенні в бензольному ядрі бензиліденового фрагменту на спектральні характеристики ауронвмісних полімерів в цілому було досліджено фотохімічні властивості для розчинів полімерів sor1-sor4 у ТГФ.

Спектри поглинання розчинів полімерів sor1-sor4 мають довгохвильову смугу поглинання (ДХСП) з коливальною структурою в області 300–400 нм. Введення в пара-положення бензиліденового фрагменту електронно-акцепторної нітро-групи (sor3, рис. 1, крива 2) та електронно-донорної метокси-групи (sor1, рис. 1, крива 3) призводить до bathochromного зсуву ДХСП на 10 нм і 26 нм відповідно, у порівнянні із sor2. У випадку заміщення бензольного ядра на піридиновий цикл спостерігається гіпсохромний зсув ДХСП полімеру sor4 (рис. 1, крива 1) на 8 нм, в порівнянні із незаміщеним sor2 (рис. 1, крива 4). Для sor1 спостерігається кілька максимумів

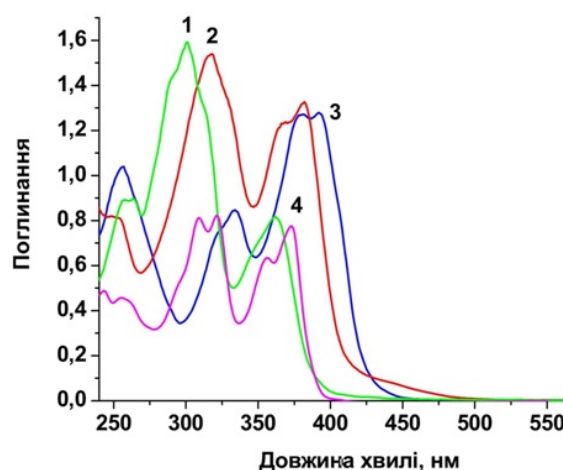


Рис. 1 Нормовані спектри поглинання розчинів полімерів в ТГФ: 1 – сор4, 2 – сор3, 3 – сор1, 4 – сор2

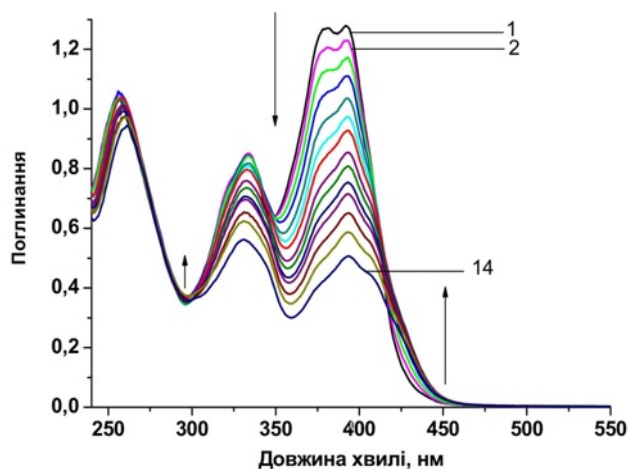


Рис. 2 Спектри поглинання розчину полімеру сор1 в ТГФ під час опромінення на довжині хвилі 365 нм: 1 – 0 с, 2-14 – 1 с -121 с

поглинання $\lambda_{\text{погл}}$ близько 334 нм та 392 нм, для сор2 – 308 нм та 372 нм, сор3 – 318 нм та 381 нм, сор4 – 300 нм та 361 нм.

Як відомо з літературних даних [14], синтетично отримані аурони мають Z-конфігурацію екзоциклічного подвійного зв'язку. При опроміненні розчинів полімерів сор1-сор4 світлом на довжині хвилі 365 нм спостерігалася реакція Z-E-фотоізомеризації, що проявлялася в характерних спектральних змінах, показаних на рисунку 2 на прикладі розчину полімеру сор1 в ТГФ.

Вихідний спектр на рис. 2 відноситься до термодинамічно стійкого Z-ізомеру. По мірі проходження фотоізомеризації відбувалося зменшення інтенсивності ДХСП Z-ізомеру в області 300-400 нм і симбатне зростання смуги поглинання E-ізомеру в області 300-250 нм до досягнення фотостаціонарного стану (ФСС), який характеризується рівністю швидкостей E-Z і Z-E фотоізомеризації.

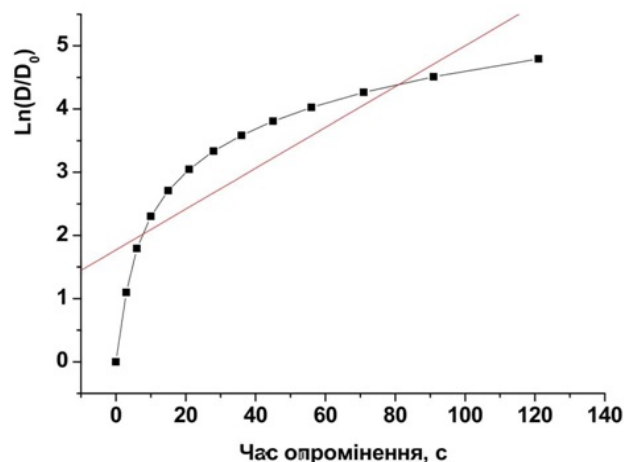


Рис. 3 Графічна залежність $\ln(D/D_0)$ на довжині хвилі 390 нм від часу опромінення для розчину полімеру сор1

Для визначення часу напівперетворення ($\tau_{0,5}$) знаходили константи швидкості Z-E фотоізомеризації (k_{Z-E}) за тангенсом кута нахилу логарифмічної залежності $\ln(D/D_0)$ від часу опромінення (рис. 3). Графічно встановлено, що $k_{Z-E} = 3,2 \times 10^2 \text{ c}^{-1}$ для сор1, $k_{Z-E} = 12,5 \times 10^2 \text{ c}^{-1}$ для сор2, $k_{Z-E} = 3,1 \times 10^2 \text{ c}^{-1}$ для сор3, $k_{Z-E} = 3,5 \times 10^2 \text{ c}^{-1}$ для сор4, відповідно. Часи напівперетворення було обраховано за формулою: $\tau_{0,5} = \ln 2 / k_{Z-E}$, та складають 21 с для сор1, 5,5 с для сор2, 22 с для сор3 та 20 с для сор4.

Слід зазначити, що отримані таким чином константи швидкості (та часи напівперетворення) не є константами швидкості елементарного фотопроцесу, а є безпосередньо характеристиками швидкості зникнення Z-ізомеру за даних експериментальних умов опромінення (інтенсивності, температури та довжини хвилі опромінення).

З отриманих даних видно, що природа замісника в бензиліденовому не вносить значний вплив на значення констант

швидкостей *Z-E*-фотоізомеризації та часів напівперетворення *Z*-ізомерів ауронвмісних полімерів.

ВИСНОВКИ Підібрано оптимальні шляхи синтезу нових мономерів на основі 6-гідроксиаурону із замісниками різної електронно-акцепторності у бензиліденовому фрагменті. Створено нові кополімери на основі нових метакрилатів з ММА. Дослідження фотохімічних властивостей показали, що синтезовані нові полімери з ауруновим фрагментом здатні до фотоіндукованої *Z-E*-ізомеризації.

СИНТЕЗ МОНОМЕРОВ НА ОСНОВЕ 6-ГИДРОКСИАУРОНА И ИССЛЕДОВАНИЕ ИХ ФОТОФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ

О. Г. Харченко*, В. О. Смокал, О. М. Крупка

Киевский национальный университет имени Тараса Шевченко, Киев, ул. Владимирская 64/13, 01601, Украина

*e-mail: oksana_kharchenko@ukr.net

Новые мономеры на основе (2*Z*)-2-бензилиден)-6-гидрокси-1-бензофуран-3(2*H*)-ону с заместителями различной электроноакцепторности в бензилиденовом фрагменте было синтезировано ацилированием гидроксигруппы хлорангидридом метакриловой кислоты. Полимеризацию было проведено в 10% растворах мономеров в диметилформамиде, как инициатор было использовано 2,2'-азобисизобутиронитрил. Строение синтезированных соединений доказано методом ПМР-спектроскопии. Исследование фотохимических свойств синтезированных полимеров проведено методом УФ-спектроскопии. Показано, что новые полимеры с ауруновим фрагментом способны к фотоиндуцированной *Z-E*-изомеризации. Константы скорости *Z-E*-фотоизомеризации определяли по танге-

нсу угла наклона зависимости $\ln(D/D_0)$ от времени облучения. Рассчитано значение времени полупревращения *Z*-изомеров ауросодержащих полимеров.

К л ю ч е в ы е с л о в а: метакриловые мономеры, 6-гидроксиауроны, кополимеры на основе 6-гидроксиаурона

SYNTHESIS OF MONOMERS BASED ON 6-HYDROXYAURONE AND INVESTIGATION OF ITS PHOTOCHEMICAL PROPERTIES

О.Н. Kharchenko*, V.O. Smokal, O.M. Krupka

Taras Shevchenko National University of Kyiv, 64/13 Volodymyrska Str., Kyiv, 01601

*e-mail: oksana_kharchenko@ukr.net

In particular, as an important class of organic heterocyclic dyes, aurones exhibit unique photochemical and photophysical properties, which render them useful in a variety of applications, such as fluorescent labels and probes in biology and medicine. Despite of the wide range of applications, the photochemical properties of the aurone class remain less well known.

The backbone of aurone molecule has excellent planarity and from the viewpoint of molecular engineering, molecular planarity plays an important role in tuning nonlinear optical properties of materials. Therefore, this work is aimed to the synthesis of new derivatives based on 6-hydroxyaurone and study their photochemical properties.

Novel monomers based on (2*Z*)-2-benzylidene)-6-hydroxy-1-benzofuran-3 (2*H*)-one with different withdrawing substituents in the benzylidene moiety were synthesized by acylation of the hydroxy group by methacryloyl chloride. The polymerization was carried out in 10% solutions of the monomers in dimethylformamide, 2,2'-azobisisobutyronitrile was used as the initiator. The structure of the

synthesized compounds was proved by ^1H NMR spectroscopy. The study of the photochemical properties of synthesized polymers was performed by UV VIS spectroscopy. New polymers with auron moiety have been shown ability to photoinduced Z-E-isomerization. The rate constants of Z-E-photoisomerization were determined by slope angle tangent of dependence $\ln(D/D_0)$ on the irradiation time. The half-reaction periods for E-isomers of auron-containing polymers were calculated.

Key words: methacrylic monomers, 6-hydroxyaurone, copolymers based on 6-hydroxyaurone.

ЛІТЕРАТУРА

1. You X.-Z. Molecular-based Materials Opto-electronic Functional Compounds. Shanghai Science Press: Shanghai. – 2001. – **6**. – P. 165. [in Chinese]
2. Marder S.R. et al. Design and synthesis of chromophores and polymers for electro-optic and photorefractive applications // *Nature*. – 1997. – **388**. – P. 845.
3. Kajzar F., Lee K.S., Jen A.K.-Y. Polymeric materials and their orientation techniques for second-order nonlinear optics // *Adv. Polym. Sci.* – 2003. – **161**. – P. 1-85.
4. Zhang C.-Z., Wang C.-Yu, Im C. Significant Effect of Bromo Substituents on Nonlinear Optical Properties of Polymer and Chromophores // *Phys. Chem. B.* – 2010. – **114**. – P. 42-48.
5. Cao D.-X. et al. Synthesis, structure and photophysical properties of three new hemicyanine dyes // *Dyes and Pigments*. – 2008. – **76** (1). – P. 118-124.
6. Maa Lin et al. Synthesis, crystal structure and two-photon excited fluorescence properties of three auron derivatives // *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. – 2013. – **103**. – P. 120-124.

7. Maya Y., Ono M. et al. Novel radioiodinated auron as probes for SPECT imaging of β -amyloid plaques in the brain // *Bioconjugate Chemistry*. – 2009. – **20** (1). – P. 95-101.
8. Ono M. et al. Auron serve as probes of beta-amyloid plaques in Alzheimer's disease // *Biochem. Biophys. Res. Commun.* – 2007. – **361**. – P. 116-121.
9. Xue Y. et al. Electronic structure and spectral properties of auron as visible range fluorescent probes: a DFT/TDDFT study // *RSC Adv.* – 2016. – **6**. – P. 7002-7010.
10. Shanker N. et al. Auron: small molecule visible range fluorescent probes suitable for biomacromolecules // *J. Fluoresc.* – 2011. – **21** (6). – P. 2173-2184.
11. Харченко О. та ін. Синтез нових метакрилатів 6-гідроксауронів // *Вісник Київського національного університету імені Тараса Шевченка* – 2016. – **52** (1). – P. 78-80.
12. Smokal V. et al. Photochemical activities of polymers with auron fragment // *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* – 2018. – **672** (1). – P. 11-17.
13. Iukhymenko N., Martynes-Harsiia A. et al. Synthesis and study of methacrylic monomers and polymers on the basis of auron. *Springer Proceedings in Physics*. – 2019. – **222**. – P. 457-467.
14. Shradha V.J., Khan A.A. Synthesis and biological activities of auron: A Review // *Int. J. Pure App. Biosci.* – 2016. – **4** (2). – P. 137-155.
15. Hastings J.S., Heller H.G. The stereochemistry of auron [2-substitutedbenzylidenebenzo-furan-3(2H)-ones] // *J. Chem. Soc., Perkin Trans.* – 1972. **1**. – P. 2128-2132.

REFERENCES

1. You X.-Z. Molecular-based materials opto-electronic functional compounds. *Shanghai*

- Science Press*: Shanghai. 2001. Chapter 6: 165. [in Chinese]
- Marder S.R. et al. Design and synthesis of chromophores and polymers for electro-optic and photorefractive applications. *Nature*. 1997, **388**: 845.
 - Kajzar F., Lee K.S., Jen A.K.-Y. Polymeric materials and their orientation techniques for second-order nonlinear optics. *Adv. Polym. Sci.* 2003. **161**: 1.
 - Zhang C.-Z., Wang C.-Yu, Im C. Significant effect of bromo substituents on nonlinear optical properties of polymer and chromophores. *Phys. Chem. B*. 2010. **114**: 42.
 - Cao D.-X. et al. Synthesis, structure and photophysical properties of three new hemicyanine dyes. *Dyes and Pigments*. 2008. **76** (1): 118.
 - Maa Lin et al. Synthesis, crystal structure and two-photon excited fluorescence properties of three aurone derivatives. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. 2013. **103**: 120.
 - Maya Y., Ono M. et al. Novel radioiodinated aurones as probes for SPECT imaging of β -amyloid plaques in the brain. *Bioconjugate Chemistry*. 2009. **20** (1): 95.
 - Ono M. et al. Aurones serve as probes of beta-amyloid plaques in Alzheimer's disease. *Biochem. Biophys. Res. Commun.* 2007. **361**: 116.
 - Xue Y. et al. Electronic structure and spectral properties of aurones as visible range fluorescent probes: a DFT/TDDFT study. *RSC Adv.* 2016. **6**: 7002
 - Shanker N. et al. Aurones: small molecule visible range fluorescent probes suitable for biomacromolecules. *J. Fluoresc.* 2011. **21** (6): 2173.
 - Kharchenko O. et al. Synthesis of new methacrylates of 6-hydroxyaurones. *Visnyk Kyivsk'oho natsional'noho universytetu imeni Tarasa Shevchenka*. 2016. **52** (1): 78. [in Ukrainian]
 - Smokal V. et al. Photochemical activities of polymers with aurone fragment. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 2018. **672** (1): 11.
 - Iukhymenko N., Martynes-Harsia A. et al. Synthesis and study of methacrylic monomers and polymers on the basis of aurones. *Springer Proceedings in Physics*. 2019. **222**: 457.
 - Shradha V.J., Khan A.A. Synthesis and biological activities of aurones: A Review. *Int. J. Pure App. Biosci.* 2016. **4** (2): 137.
 - Hastings J.S., Heller H.G. The stereochemistry of aurones [2-substituted benzylidenebenzofuran-3(2H)-ones]. *J. Chem. Soc., Perkin Trans.* 1972. **1**: 2128.

Надійшла 05.04.2020