

РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК
ИНСТИТУТ ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ имени Н. Д. ЗЕЛИНСКОГО

На правах рукописи



КОЛОТАЕВ АНТОН ВЛАДИМИРОВИЧ

НОВЫЕ ПОДХОДЫ К СИНТЕЗУ ФОТОХРОМНЫХ ДИГЕТАРИЛЭТЕНОВ

02.00.03 - органическая химия

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Москва – 2006

Работа выполнена в лаборатории гетероциклических соединений
Института органической химии имени Н. Д. Зелинского Российской академии наук

НАУЧНЫЙ РУКОВОДИТЕЛЬ: доктор химических наук, профессор
Беленький Леонид Исаакович

ОФИЦИАЛЬНЫЕ ОППОНЕНТЫ: доктор химических наук, профессор
Литвинов Виктор Петрович

доктор химических наук, профессор
Волынский Наум Петрович

ВЕДУЩАЯ ОРГАНИЗАЦИЯ: Химический факультет МГУ
им. М. В. Ломоносова, Москва

Защита диссертации состоится 10 марта 2006 г. в 10⁰⁰ на заседании
Диссертационного совета К 002.222.01 по присуждению учёной степени кандидата
химических наук при Институте органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН по
адресу: Москва, 119991, ГСП-1, Ленинский проспект, д. 47.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ИОХ РАН

Автореферат разослан 2 февраля 2006 года

Учёный секретарь

Диссертационного совета К 002.222.01 при ИОХ РАН,

доктор химических наук



Родиновская Людмила Александровна

2006 А

2323

1

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность проблемы. Широкое развитие получили исследования фотохромных соединений, находящих применение в актинометрах, дозиметрах, светофильтрах, молекулярных переключателях и различных оптоэлектронных устройствах. В последнее время они рассматриваются как чрезвычайно перспективные системы для хранения, записи и обработки информации.

1,2-Дигетарилэтены являются одними из лучших термически необратимых фотохромов, обладающих высокой «циклическостью» (до 10000 циклов). К фотоциклизации нужного типа способны лишь 1,2-дигетарилэтены *cis*-конфигурации, которая обычно закрепляется благодаря включению в циклический фрагмент (чаще всего – остатки перфторциклопентена, малеинового ангидрида или малеинимида). При этом сначала, как правило, строится циклический этеновый фрагмент, к которому затем «пристраивают» гетарилные заместители. В последние годы получил развитие и иной принцип построения фотохромных дигетарилэтенон, основанный на получении ключевого исходного соединения, в котором два гетероцикла соединены функционализированным ациклическим α,ω -диоксоалкановым «мостиком», и последующей циклизации с образованием циклического этенового фрагмента.

Из всего изложенного важной и актуальной задачей является разработка новых подходов к синтезу фотохромов и новых типов структур с фотохромными свойствами.

Цель работы. Целью исследования была разработка новой стратегии, принципиальной особенностью которой является образование системы *cis*-дигетарилэтена (с этеновым мостиком в составе гетероцикла или алицикла) из дигетарилацетиленна на основе реакций циклоприсоединения.

Научная новизна и практическая ценность. Разработаны синтезы новых дигетарилэтандионон и осуществлены превращения некоторых из них в дитиенилацетилены.

Впервые получены 4-гетарил-5,6-ди(2,5-диметилтиен-3-ил)-2-фенил-4*H*-1,3-тиазины реакцией полярного [4+2]-циклоприсоединения с участием дитиенилацетиленна, тиобензамида и гетероароматического альдегида в присутствии эфира трёхфтористого бора. Изучены их спектрально-люминесцентные свойства.

Изучены возможности синтеза производного 3,4-дитиенил-2,2,5,5-тетраметил-2,5-дигидротиофена внутримолекулярной конденсацией Мак-Мурри 2,4-диметил-2,4-бис(2,5-диметил-3-теноил)-3-тиапентана.

РОС. НАЦИОНАЛЬНАЯ
БИБЛИОТЕКА
С.Петербург
09 1996 г.

С использованием межмолекулярной конденсации Мак-Мурри замещенных 2- и 3-тиофенкарбальдегидов разработаны синтезы тетратиснилэтиленов – фотохромных дитиснилэтенов нового типа, в которых *цис-транс*-изомеризация вырождена, вследствие чего отпадает необходимость в закреплении *цис*-формы

Изучены особенности ацилирования 2,5-диметилтиофена оксалилхлоридом в различных условиях, протекающего с образованием двух необычных продуктов

Обнаружено образование ранее не описанных 4-гетарилзамещенных 1-метил-3*H*-пиразоло[3,4-*c*]хинолинов в реакциях с гидразином как симметричных α -дикетенов индольного ряда так и несимметричных, несущих тиофеновый и бензо[*b*]тиофеновый фрагменты, вместо ожидаемых гидразонов.

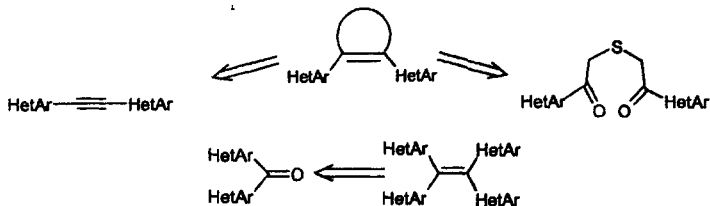
Публикация и апробация работы. По теме диссертации опубликовано 6 статей и тезисы 7 докладов. Результаты диссертационного исследования были представлены на 2-й и 4-й молодежных научных школах по органической химии (Екатеринбург, 2000, 2002), 4-м Международном симпозиуме по химии и применению фосфор-, сера- и кремнийорганических соединений (Санкт-Петербург, 2002), *XXIst International Conference on Photochemistry* (Nara, Japan, 2003), 19th International Congress on Heterocyclic Chemistry (Colorado, USA, 2003), 21st International Symposium on the Organic Chemistry of Sulfur (Madrid, Spain, 2004), XX Українська конференція з органічної хімії (Одеса, 2004).

Структура и объем диссертации. Диссертация содержит введение, шесть глав, выводы и список литературы. Первая глава является литературным обзором, посвященным методам синтеза диарил- и дигетарилацетиленов и их превращениям в 1,2-диарил(гетарил)этену. Полученные результаты обсуждены в трёх последующих главах. Пятая глава – экспериментальная часть, содержащая методики эксперимента и спектральные данные полученных продуктов. Работа изложена на 121 странице, содержит 7 таблиц, 11 рисунков и 30 схем. Библиография включает 290 литературных ссылок.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Нами было предложено три пути образования системы *цис*-дигетарилэтена с этеновым мостиком в составе гетероцикла или алицикла: 1) из дигетарилацетилена на основе реакций циклоприсоединения; 2) по реакции Мак-Мурри из производного 1,4-дигетарил-1,4-диоксо-3-тиабутана и 3) по реакции Мак-Мурри из дигетарилкетонгов.

Схема 1

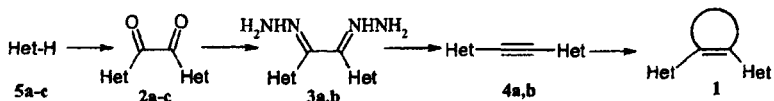


1. Получение 1,2-дигетарилэтандионов

1.1. Синтез α -дикетонгов тиофенового ряда

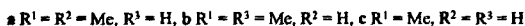
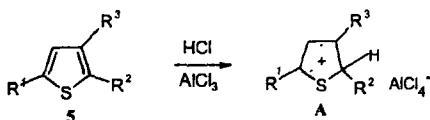
Для синтеза системы *цис*-дигетарилэтена 1 реализовано направление, включающее получение α -дикетонгов 2, превращение их в озоны 3 и окисление последних в ацетилены 4; как исходные соединения использованы гомологи тиофена 5 (схема 2).

Схема 2



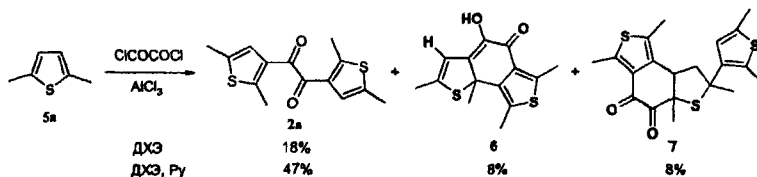
Het = а) 2,5-диметил-3-тиенил; б) 3,4-диметил-2-тиенил; в) 5-метил-2-тиенил

Дикетонны 2а-с синтезированы нами ацилированием по Фриделю-Крафтсу алкилтиофенов 5а-с действием оксалилхлорида с низкими выходами. На наш взгляд, относительно низкие выходы целевых продуктов объясняются образованием инертного в условиях реакции σ -комплекса типа А (схема 3), образующегося в результате протонирования тиофенов 5а-с выделяющимся хлороводородом.



Например, ацилирование тиофена **5a** в 1,2-дихлорэтане (ДХЭ) в присутствии AlCl₃ привело к diketону **2a** с выходом 18% (возврат тиофена **5a** 20-25%) наряду с побочными продуктами (схема 4)

Схема 4



Мы модифицировали условия реакции, используя в качестве акцептора HCl – пиридин, разрушающий упомянутый выше σ-комплекс, что дало возможность повысить до 47% выход α-diketона **2a**. Однако добавки пиридина не предотвращают образования побочных продуктов **6** и **7**. Состав и строение продуктов **2a**, **6** и **7** подтверждены данными элементного анализа и спектрами ЯМР

Соединения **6** и **7** представляют собой 4-гидрокси-2,6,8,8b-тетраметил-5,8b-дигидробензоди[2,1-b:3,4-c]тиофен-5-он и 7-(2',5'-диметил-3'-тиевил)-1,3,5a,7-тетрамстил-4,5,5a,7,8,8a-гексагидробензо[1,2-c:3,4-b]дитиофен-4,5-дион соответственно

Поскольку спектры ЯМР соединений **6** и **7** достаточно сложны, полное отнесение сигналов в спектрах ¹H и ¹³C сделано на основе совместного анализа одномерных и двумерных спектров (HMBC, HSQC, NOESY).

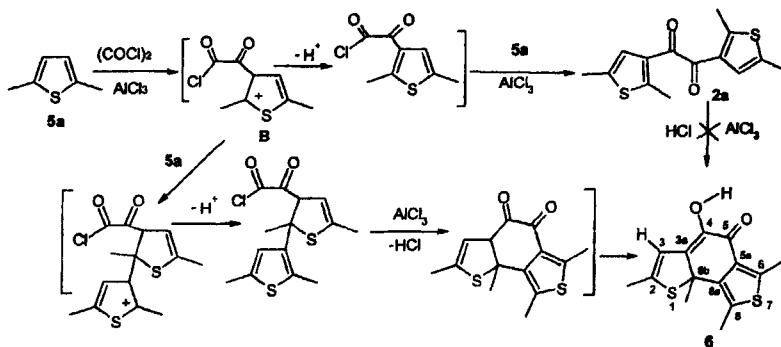
В спектре ЯМР ¹H соединения **6** сигналы метильных групп находятся в интервале 1.8-2.8 м. д., сигнал при δ 3.1 м. д. – отвечает винильному протону H-3, а при δ 6.85 м. д. – уширенному пику гидроксильного протона. В спектре ЯМР ¹³C сигнал Me-8b в отличие от других метилов (Me-2, Me-6, Me-8), образующих группу сигналов при 13.4-18.0 м. д. (протоны в аллильном положении), находится в более слабом поле при δ 36.97 м. д.

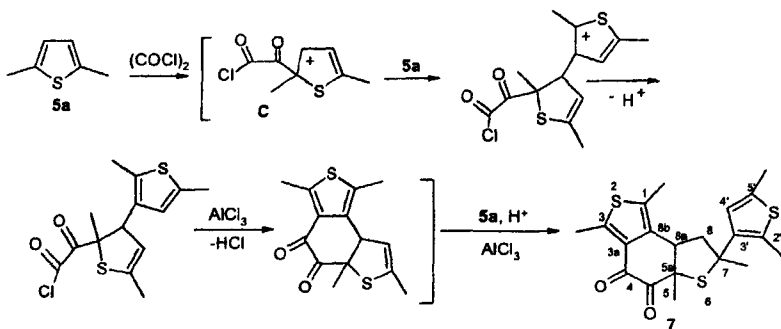
ИК спектр соединения **6** в CHCl₃ содержит полосы 3428 (OH) и 1612 см⁻¹ (C=O), положение которых не изменяется при разбавлении, что свидетельствует о наличии внутримолекулярной водородной связи O-H...O=C.

В спектре ЯМР ^1H соединения **7** имеются две группы сигналов - в области 2.3-2.8 м д (1-Ме, 3-Ме, 2'-Ме, 5'-Ме), где при 2.75 м д находится сигнал 3-Ме, и два практически полностью перекрывающиеся синглета (5а-Ме и 7-Ме) - при 1.55 м д. В спектре ЯМР ^{13}C наблюдаются четыре сигнала в области 12.7-15.9 м. д. (1-Ме, 3-Ме, 2'-Ме, 5'-Ме) и два при 24.45 и 31.17 м д (5а-Ме и 7-Ме). Три протона при 2.01, 3.01, и 3.62 м д, образуют спиновую систему АМХ (протоны $\text{H}_{\text{A-8}}$ и $\text{H}_{\text{M-8}}$ имеют геминальную КССВ, равную 13.4 Гц, и вицинальные КССВ с H-8a , равные 11.1 Гц и 4.9 Гц соответственно), находятся в положениях 8 ($\text{H}_{\text{A-8}}$ и $\text{H}_{\text{M-8}}$) и 8а (H-8a). Из-за перекрывания сигналов протонов групп 5а-Ме и 7-Ме оказалось невозможным определить их пространственное (*цис*- или *транс*-) расположение относительно протона H-8a .

Вероятные пути образования соединений **2a**, **6** и **7** приведены на схемах 5 и 6. Атака комплекса оксалилхлорида с AlCl_3 может направляться в свободное β -положение или в замещенное метильной группой α -положение молекулы тиофена **5a**, что приводит, соответственно, к σ -комплексам **B** (схема 5) и **C** (схема 6). Соединения **2a** и **6** образуются из тиофениевого иона **B**, а соединение **7** - из иона **C**. Отметим, что дикетон **2a** в присутствии AlCl_3 и HCl не превращается в его изомер **6** (схема 5).

Схема 5





Нами также было изучено влияние кислот Льюиса, растворителя и температуры на ацилирование тиофена **5a** оксалилхлоридом. Полученные результаты сведены в таблицу 1, в которой указаны длительность выдержки N_1 при температуре T_1 с последующей выдержкой в течение N_2 при температуре T_2 . Реакции проводились в ДХЭ, кроме указанных случаев, где добавлялся гептан.

В большинстве случаев (таблица 1), кроме особо указанных, использовалось мольное соотношение реагентов тиофен **5a**: $(\text{ClCO})_2$: AlCl_3 : пиридин = 2: 12: 2: 1. Пиридин был взят в таком количестве, чтобы нейтрализовать половину выделяющегося хлороводорода, исходя из сказанного выше о σ -комплексе типа А. Максимальный выход дикетона **2a** (46%) был получен при выдерживании реакционной смеси при -20°C в течение часа с последующей выдержкой при $0-5^\circ\text{C}$ в течение 1.1 часа, что не предотвратило образования соединений **6** и **7**. Было найдено, что понижение температуры, по-видимому, способствует образованию побочных продуктов **6** и **7**, а увеличение количества AlCl_3 уменьшает выход дикетона **2a**.

Для подавления побочных процессов была сделана попытка уменьшить полярность растворителя, что ведёт к понижению энергии сольватации и потому – к росту активационных барьеров изучаемых реакций. Однако использование сероуглерода или смеси ДХЭ и гексана не предотвращает протекания побочных процессов.

Более слабая кислота Льюиса – TiCl_4 , при сравнимых выходах, также не предотвращает образования соединений **6** и **7**.

Таблица 1

Ацилирование 2,5-диметилтиофена (5a) оксалилхлоридом

Номер опыта	Ry	гептан/ ДХЭ	Температура, °C		Время, ч.		Выход, %		
			T ₁	T ₂	N ₁	N ₂	Дикетон 2a	Соед. 6	Соед. 7
1	1	-	-20	0/ до 5	0.7	1.2	47,1	7,5	7,5
2	1	-	-20	-5/до 2	2.2	1.2	34,3	1,1	17,2
3 ^a	-	-	-20-15	0	3.8	2.2	13,5	осмоление	
4 ^b	1	-	-30-20	до 0/ 8	2.9	0.8	15,3	осмоление	
5 ^c	1	-	-20	-4-2	2.2	0.6	24,2	2,4	12,1
6	1	8/16	-20-17	-	3.4	-	23,4	Следы	34,5
7	-	9/5	-22-10	до -5/-1	3.5	4.5	30,0	13,7	15,2
8	TiCl ₄	-	-10-11	-	3.0	-	33,9	3,2	6
9	TiCl ₄	-	-30-21	до -4/-4	4.1	0.5	47	2,5	9
10 ^d	AlCl ₃	CS ₂	3	до 20/20	0.7	1.8	12	44	-
11 ^e	AlCl ₃	CS ₂	0-3	10-15	1.2	3.8	моно- + дикетон		

a 1 моль (COCl)₂, b 4 моля AlCl₃; c 4.5 моля AlCl₃; d 6 молей 5a; e 2 моля AlCl₃

В отличие от тиофена 5a, оксалилхлорид с 2,4-диметилтиофеном (5b) в присутствии AlCl₃ в ДХЭ образует только 1,2-бис(3,5-диметил-2-тиенил)этандион (2b), однако наблюдалось значительное осмоление. Во всех случаях использовалось одинаковое соотношение реагентов - 2,4-диметилтиофен : оксалилхлорид : AlCl₃ = 2 : 1.2 : 4

Для подавления побочных процессов была сделана попытка уменьшить полярность растворителя, используя смесь ДХЭ и гептана в различных соотношениях (Таблица 2). При соотношении ДХЭ и гептана равном 1 : 2.5 выход дикетона 2b достигает 54% (без осмоления), тогда как в одном гептане его выход понижается до 44% (реакция идет очень медленно и сопровождается осмолением).

Таблица 2

Ацилирование 2,4-диметилтиофена (5b) оксалилхлоридом

Опыт	гептан/ ДХЭ	Температура (T ₁ /T ₂), °C		Время (N ₁ /N ₂), ч.		Выход соед. 2b, %
1	33/13	-25	-20	0.5	24.0	54
2	гептан	-20	-	25.3	-	44
3	25/10	-20-18	-	2.3	-	44

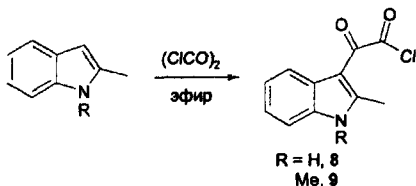
Для получения 1,2-бис(5-метил-2-тиенил)этандиона 2c был использован пиридин (соотношение (ClCO)₂ Ry : 5c : AlCl₃ = 1 : 2 : 1 : 2 : 2), что привело к дикетону 2c с выходом 59%.

Таким образом, нами были разработаны новые модификации реакции Фриделя-Краффта в синтезе симметричных α-дикетонов тиофенового ряда, состоящие в использовании пиридина или смеси ДХЭ-гептан.

1.2. Синтез симметричных и несимметричных дигетарилэтандионов

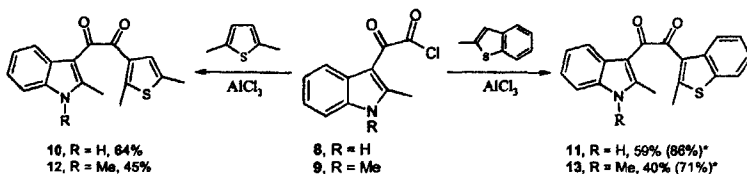
С целью расширения круга исследуемых ацетиленов, синтезируемых по схеме 2, нами были получены симметричные и несимметричные 1,2-дикетоны, несущие индольные, бензотиофеновые и тиофеновые заместители, с использованием стабильных хлорангидридов **8** и **9** – продуктов реакции эквимольных количеств 2-метилиндола или 1,2-диметилиндола с оксалилхлоридом в эфирном растворе (схема 7)

Схема 7



Ацилирование соответствующих субстратов действием хлорангидридов **8** и **9** по Фриделю-Крафтсу при соотношении реагентов: $AlCl_3$: субстрат: хлорангидрид = 4.5: 1.5: 1 в растворе смеси ДХЭ с гексаном приводит с удовлетворительными выходами к несимметричным дикетонам **10-13** (схема 8). При использовании меньших количеств кислоты Льюиса или эквимольного количества субстрата выходы снижаются.

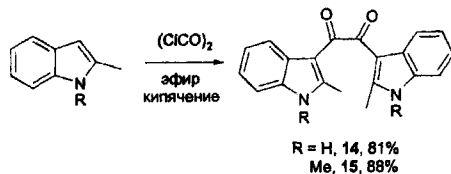
Схема 8



* - в скобках выходы на водородный 2-метилбензо[б]тиофен

По известной методике получения 1,2-бис-(N-метил-3-индолил)этандиона нами были синтезированы с высокими выходами симметричные α -дикетоны **14** и **15** (схема 9)

Схема 9

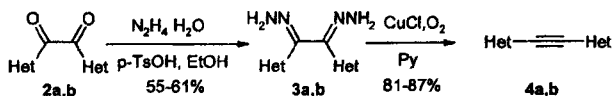


2. Синтез дитиенилацетиленов и их полярное [4+2]-циклоприсоединение с образованием производных 1,3-тиазина

2.1. Реакция α -дикетонатов с гидразином и превращение озонов в ацетилены

Дигетарилацетилены были синтезированы в две стадии: превращением дикетонатов **2a** и **2b** в бисгидразоны (озоны) **3a** и **3b**, которые далее были гладко окислены кислородом воздуха в присутствии CuCl в пиридиновом растворе до ацетиленов **4a** и **4b** (схема 10).

Схема 10

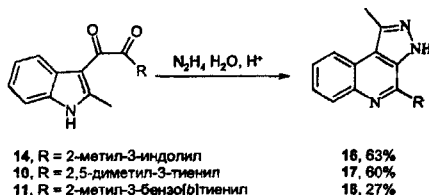


Het = a) 2,5-диметил-3-тиенил; b) 3,5-диметил-2-тиенил

Аналогичным образом мы пытались получить симметричные и несимметричные озоны индольного ряда с целью их превращения в ацетилены.

Однако оказалось, что дикетон **14** при нагревании с гидразингидратом в присутствии гидрохлорида гидразина в этиленгликоле при 170-175°C в течение 2 часов неожиданно превращается в ранее неизвестное производное 3*H*-пиразоло[3,4-*c*]хинолина **16** (схема 11).

Схема 11

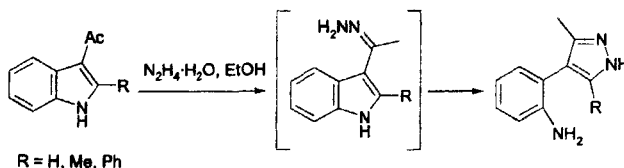


В тех же условиях α -дикетон **10** даёт 3*H*-пиразоло[3,4-*c*]хинолин **17** (выход 60%). Использование в качестве растворителя - уксусной кислоты, этанола приводит к менее удовлетворительным результатам. Наилучший выход 3*H*-пиразоло[3,4-*c*]хинолина **18** равный 27%, был получен при кипячении α -дикетона **11** в *n*-бутаноле.

Реакции *N*-метилиндользамещённых 1,2-дикетонатов **12** и **15** с гидразином привели к образованию сложной смеси, что, по-видимому, можно объяснить невозможностью образования 3*H*-пиразоло[3,4-*c*]хинолиновой системы.

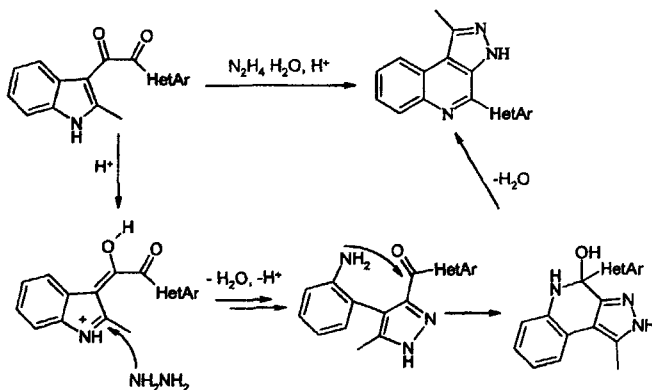
Обнаруженные превращения имеют аналогию с известной реакцией 3-ацетилиндола с гидразином, приводящей к 2-(5-метил-2*H*-пиразол-3-ил)фениламину (схема 12)

Схема 12



Можно предположить, что образующийся в нашем случае 2-(5-гетариол-2*H*-пиразол-3-ил)фениламин претерпевает внутримолекулярную циклизацию, что приводит к образованию 3*H*-[3,4-*c*]хинолиновой системы. На схеме 13 приведён один из возможных механизмов образования 3*H*-пиразоло[3,4-*c*]хинолинов 16-18

Схема 13



Полученные 3*H*-пиразоло[3,4-*c*]хинолины 16-18 охарактеризованы масс-спектрами, спектрами ЯМР 1H и элементарным анализом

Спектры ЯМР 1H полученных 3*H*-пиразоло[3,4-*c*]хинолинов 16-18 содержат характерные сигналы “хинолиновых” протонов 6 и 9 в области 8.2-8.5 м.д, а также “пиразольного” метила в области 2.9 м.д. В масс-спектрах характерными являются сигналы ионов $[M]^+$, а также фрагментные ионы, образовавшиеся в результате отщепления от молекулярного иона метильной группы, а также частицы $H_2C=N-CH_2$, характерной для алкилпиразолов.

Ввиду того, что нам не удалось получить озоны α -дикетонов индольного ряда, мы обратились к известному методу получения диарилацетиленов кипячением α -дикетонов в

растворе триалкилфосфита Первоначально мы пытались получить 11 аддукт α -дикетон α 11 и 12 с триэтилфосфитом, но в результате была получена сложная смесь В случае α -дикетона 2а неожиданно с выходом 67% был получен соответствующий теноин – 2-гидрокси-1,2-бис(2,5-диметил-3-тиенил)этанон.

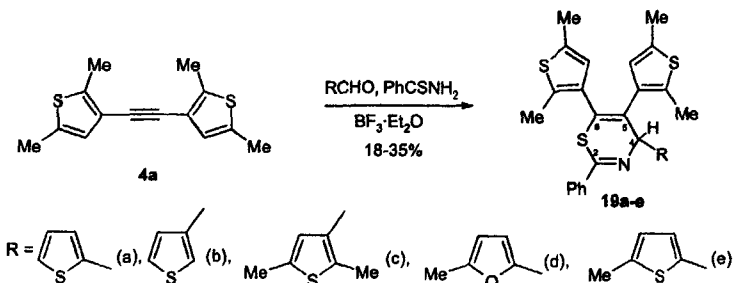
Нагревание 1,2-этиандиона 14 в избытке триметилфосфита неожиданно привело к 2-метилиндолу (выход 49%).

2.2. Реакции циклоприсоединения с участием дитиенилацетиленов

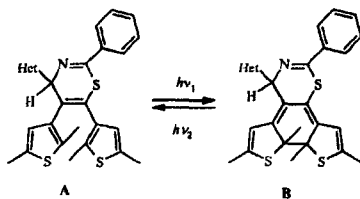
В качестве модельного дигетарилацетилена был выбран 1,2-бис(2,5-диметил-3-тиенил)ацетилен 4а, ароматическим аналогом которого является дифенилацетилен (толан) Для последнего известно значительное число реакций, приводящих к циклическим продуктам – дифенилэтенам Некоторые из этих реакций мы попытались применить для ацетилена 4а.

На примере ацетилена 4а мы изучили катализируемую эфиром трёхфтористого бора реакцию с тиобензамидом и рядом гетероароматических альдегидов, которая привела к 4-гетарил-5,6-ди(2,5-диметил-3-тиенил)-2-фенил-4Н-1,3-тиазинам 19а-е (схема 14) Оптимальное соотношение реагентов - ацетилен 4а, тиобензамид, альдегид и эфират трёхфтористого бора равно 1: 1: 1: 2. Реакция осложняется осмолением и образованием 2,4,6-трифенил-1,3,5-триазина – продукта конденсации тиобензамида

Схема 14

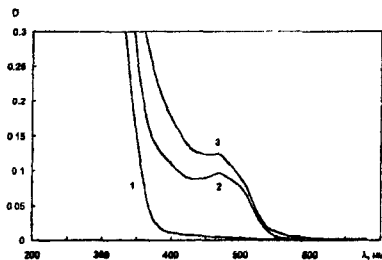


Для потенциально фотохромных дигетарилэтенов 19а-е было проведено спектрально-кинетическое исследование Согласно спектральным характеристикам (рис 1 и табл 3), как открытая, так и замкнутая формы соединений 19а-е характеризуются более коротковолновыми полосами поглощения по сравнению, в частности, с 1,2-дитиенилазамещенными гексафторциклопентенами.



В спектрах диарилтиазенов **19c** и **19d** отсутствуют четко выраженные полосы поглощения циклической формы, причем последние деформируются с увеличением времени облучения.

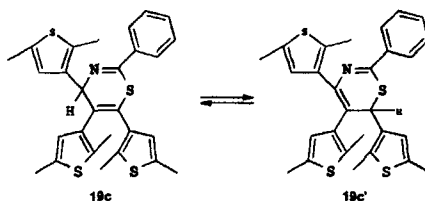
Рис. 1. Спектры поглощения тиазина **19a** в толуоле до (1) и после последовательного (2, 3) УФ облучения



Кинетика процессов фотоокрашивания и фотообесцвечивания соединения **19a** не имеет экспоненциального характера, а содержит две составляющие, характеризующие сложность фотохромного превращения. Судя по величине фотоиндуцированной оптической плотности в максимуме полосы поглощения циклической формы (табл. 3), светочувствительность соединений **19a-d** невелика.

Синтезированные соединения характеризуются высокой термической стабильностью циклической формы, которая не изменяет величины фотоиндуцированной оптической плотности после 30 дней хранения в темноте (табл. 3).

Для соединений **19b-d** наблюдается низкая скорость фотоокрашивания, возрастающая в ряду $19b < 19c < 19d$. Интересной особенностью системы **19c** является то, что кинетика его фотоокрашивания имеет две составляющих. Это может быть следствием существования двух изомерных открытых форм, образующихся в результате прототропной изомеризации *4H*-тиазина **19c** в *6H*-тиазин **19c'** (схема 16), причем последний для перехода в закрытую форму должен предварительно превратиться в *4H*-тиазин **19c**.



Возможно, с тем же связана и низкая эффективность рециклизации диарилэтена 19с.

Таблица 3

Спектрально-кинетические параметры производных тиазина 19а–е в толуоле*

Соединение	λ^A_{max} , нм	λ^B_{max} , нм	$D_{max}^{Фот}$
19а	<350	470	0.30
19b**	<350	–	–
19с	<300	410, 470	0.25
19d	<300	425	0.65
19е	<350	470	0.45

* λ^A_{max} и λ^B_{max} – максимумы полос поглощения открытой А и циклической В форм соответственно; D_{max} – фотоиндуцированная оптическая плотность в максимуме полосы поглощения циклической формы В.

** Для соединения 19d замкнутая форма имеет в видимой области широкую полосу с $D_{max}^{Фот} < 0.01$, что не позволяет точно определить значение λ^B_{max} .

Таким образом, нами были получены первые представители ранее неизвестных 4-гетарилзамещённых 5,6-ди(2,5-диметил-3-тиенил)-2-фенил-4H-1,3-тиазинов, имеющих этеновый мостик в составе 4H-1,3-тиазинового кольца. Анализ представленных спектрально-кинетических характеристик показывает, что синтезированные соединения проявляют фотохромные свойства. Они характеризуются умеренной светочувствительностью и термической необратимостью фотохромных превращений.

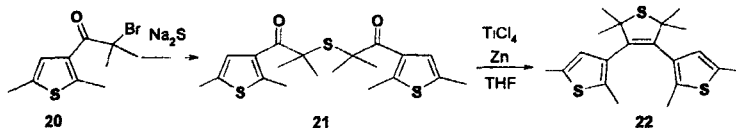
3. Синтез дитиенилэтенов с помощью внутри- и межмолекулярных конденсаций карбонильных соединений ряда тиофена по Мак-Мурри

3.1. Внутримолекулярная конденсация 2,4-диметил-2,4-бис(2,5-диметил-3-теноил)-3-тиапентана по Мак-Мурри

Одной из наших задач было изучение путей синтеза новых дитиенилэтенов, потенциальных фотохромов, не способных к перемещению двойной связи С=C в циклическом этеновом фрагменте или к *цис-транс* изомеризации, происходящей при фотооблучении алкенов.

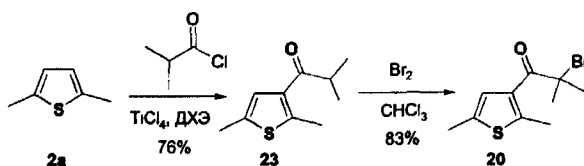
В связи с этим, нами была сделана попытка (схема 17) синтезировать с использованием реакции Мак-Мурри *цис*-этен **22** с двумя четвертичными атомами углерода в 2,5-дигидротиофеновом цикле по схеме, сходной с известной для синтеза его аналога, не содержащего метильных групп в дигидротиофеновом фрагменте.

Схема 17



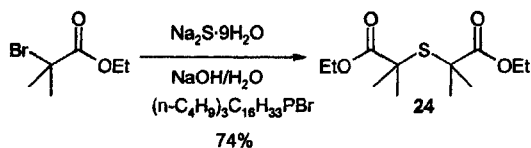
Для синтеза исходного кетона **22** был найден оптимальный путь: ацилирование тиофена **2a** изобутироилхлоридом в присутствии TiCl_4 с последующим бромированием полученного тиофена **23** в боковую цепь (схема 18)

Схема 18



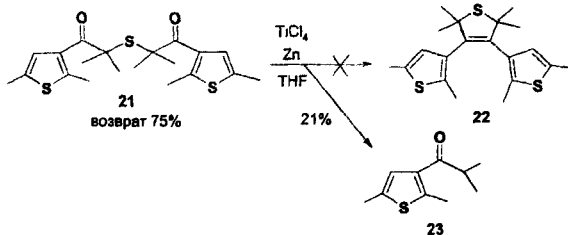
Условия синтеза сульфида **21** были отработаны на примере его аналога – эфира **24**, для чего был применен межфазный катализ с трибутил(гексадецил)фосфонийбромидом в качестве катализатора (схема 19).

Схема 19



В тех же условиях сульфид **21** был получен с выходом 77%.

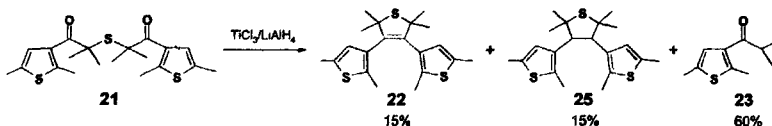
При попытке проведения заключительной стадии действием TiCl_4 и порошка цинка целевой продукт **22** не был обнаружен, но был возвращен исходный сульфид **21** (возврат 75%), и выделен продукт восстановительной десульфурзации – изобутироилтиофен **23** (схема 20).



Таким образом, при проведении реакции Мак-Мурри действием порошка цинка в присутствии TiCl_4 идет необычная для этой реакции восстановительная десульфуризация. Наша попытка провести циклизацию сульфида **21** в присутствии пиридина, как в описанном синтезе 3,4-бис(2,5-диметил-3-тиенил)-2,5-дигидротиофена, успеха не имела.

Полная конверсия сульфида **21** была достигнута при использовании системы $\text{TiCl}_3/\text{LiAlH}_4$ (схема 21). Методом ЯМР ^1H были обнаружены упомянутый выше продукт восстановительной десульфуризации – кетон **23** и смесь (~1:1) целевого дитиенилэтена **22** и продукта его восстановления **25**, наряду с ~10% примесей.

Схема 21



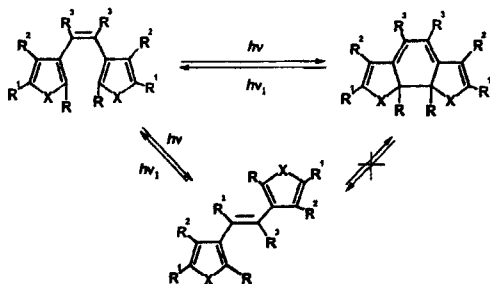
Возможно, низкий выход целевого продукта, как и отсутствие соединения **22** в наших опытах с использованием системы Zn/TiCl_4 , объясняется более низкой скоростью конкурирующей с десульфуризацией конденсации по Мак-Мурри, что можно объяснить экранированием реакционных центров карбонильных групп – объемистыми заместителями. Следует подчеркнуть, что при отсутствии сульфидного фрагмента образование пятичленного цикла по реакции Мак-Мурри идет гладко и соответствующие продукты – 1,2-бис(2,5-диметил-3-тиенил)циклопентен и 1,2-бис(2,5-диметил-3-тиенил)гексафторциклопентен – получаются с высокими выходами.

3.2. Синтез и фотохромные свойства тетракис(3,5-диметил-2-тиенил- и тетракис(2,5-диметил-3-тиенил)этиленов межмолекулярной конденсацией замещенных 3- и 2-тиофенкарбальдегидов по Мак-Мурри

Из схемы 22 видно, что если три или четыре заместителя при связи $\text{C}=\text{C}$ в молекулах три- или тетрагетарилэтиленов одинаковы, то процесс *цис-транс*-

изомеризации является вырожденным и не приводит к потере такими соединениями способности к фотоциклизации

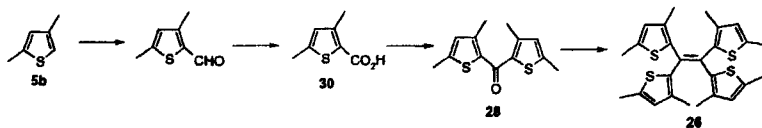
Схема 22



В связи с этим мы разработали метод синтеза этиленов **26** и **27** и получили результаты первичной оценки их фотохромных свойств.

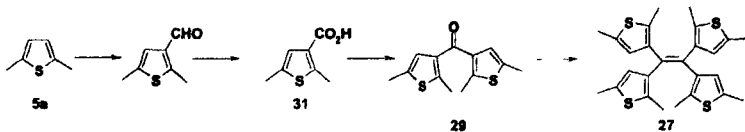
Синтез соединений **26** и **27** был осуществлен из соответствующих кетонов **28** и **29** по реакции Мак-Мурри. Исходные кетоны получены последовательностью реакций формилирования 2,4- и 2,5-диметилтиофенов (**5b** и **5a**), окисления альдегидов до кислот **30** и **31**, которые были превращены в хлорангидриды, а последние далее были использованы для ацилирования названных выше тиофенов **5a** и **5b** (схемы 23 и 24).

Схема 23



При получении соединений **26** и **27** использовались модифицированные нами условия получения тетра(2-тиенил)этилена. При использовании системы $Zn/TiCl_4$ из кетона **29** нами был получен с выходом 65% только продукт дальнейшего восстановления – тетракис(3,5-диметил-2-тиенил)этан (**32**), а из кетона **28** – смесь этилена **27** и тетракис(2,5-диметил-3-тиенил)этана (**33**) в соотношении, близком к 1:1, с суммарным выходом 40%.

Схема 24



Использование системы $\text{LiAlH}_4/\text{TiCl}_3$ для кетонов **28** и **29** привело к получению смесей, содержащих соединения **26** + **32** и **27** + **33** в соотношениях 3:1 и 6:1 соответственно, из которых были выделены целевые этилены **26** и **27**.

Некоторые из результатов, полученных при оценке фотохромных и флуоресцентных свойств соединений **26** и **27**, приведены в табл 4 и на рис 2.

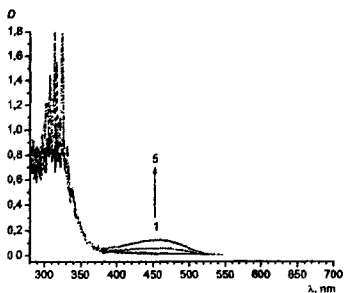
Таблица 4

Фотохромные и флуоресцентные свойства соединений **26** и **27**
(растворы в ацетонитриле с концентрацией 1.10^{-4} моль/л)

Соединение	λ_A , нм	D_A	λ_B , нм	D_B	Длительн. облучения, мин	λ_{Fl} , нм	I_{Fl} , отн. ед.	$\Delta\lambda$, нм
26	290	1.4			5	330	0.75	40
	385	0.97				530	0.2	145
27	320	0.9	450	0.15	3	400	0.95	80

Соединение **26** флуоресцирует (две полосы с максимумами испускания $\lambda_{\text{Fl}}^A = 330$ и 530 нм), и фотохромных свойств не проявляет. Соединение **27** обладает как фотохромными (закрытая форма с $\lambda_B = 450$ нм), так и флуоресцентными свойствами ($\lambda_{\text{Fl}}^A = 400$ нм).

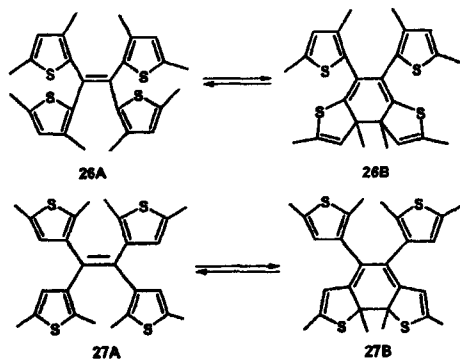
Рис 2 Электронные спектры поглощения раствора соединения **27** в ацетонитриле при 298 К для слоя толщиной 1 см 1 – исходный, 2 – после облучения светом с $\lambda = 321$ нм 0.5 мин, 3 – после облучения 1 мин, 4 – после облучения 2 мин, 5 – после облучения 3 мин.



Отсутствие фотохромизма у соединения **26**, возможно связано с недостаточной эффективностью сопряжения в ди(винилтио)бутадиеновом фрагменте $\text{C}=\text{C}-\text{S}-\text{C}=\text{C}-\text{C}=\text{C}-\text{S}-\text{C}=\text{C}$ закрытой формы **26B**, которая должна была бы получиться из этилена **26A**, по сравнению с октатетраеновым фрагментом формы **27B** $\text{C}=\text{C}-\text{C}=\text{C}-\text{C}=\text{C}-\text{C}=\text{C}$, образующимся в случае этилена **27A** (схема 25)

Возможно также, что для образования новой связи С-С при переходе соединения **26А** в **26В** требуется большее количество энергии $h\nu$, чем передается при облучении с данной (минимально возможной) длиной волны

Схема 25



Таким образом, на примере тетратенилэтилена **27** показана возможность получения тетратенилэтенов - фотохромных систем нового типа

ВЫВОДЫ

1. Разработана новая стратегия синтеза фотохромных дигетарилэтенов, принципиальной особенностью которой является образование системы *цис*-дигетарилэтена из дигетарилацетиленов на основе реакций циклоприсоединения.

2. Разработаны методы синтеза тетратенилэтиленов - фотохромных дитенилэтенов нового типа с вырожденной *цис-транс*-изомеризацией, вследствие чего отпадает необходимость в закреплении *цис*-формы.

3. С использованием модифицированного метода ацилирования тиафена и его гомологов в присутствии хлористого алюминия и пиридина получены 1,2-дитенилэтандионы.

4. Разработаны методы получения новых симметричных и несимметричных α -дикетонов индольного ряда, основанные на использовании хлорангидридов индолилглиоксиловых кислот в качестве ацилирующих агентов в реакциях с производными индола, тиафена и бензотиафена.

5. Реакцией полярного [4+2]-циклоприсоединения 1,2-бис(2,5-диметил-3-тиенил)-ацетиленов с тиобензамидом и альдегидами ряда тиафена и фурана впервые получены 4-

гетарил-5,6-ди(2,5-диметилтиен-3-ил)-2-фенил-4*N*-1,3-тиазины, для которых изучены фотохромные свойства

6 При действии гидразина на симметричные и несимметричные 1-гетарил-2-(2-метил-3-индолил)этандионы, обнаружена новая реакция, приводящая к образованию ранее не описанных производных 3*N*-пиразоло[3,4-*c*]хинолина

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ ИЗЛОЖЕНО В СЛЕДУЮЩИХ ПУБЛИКАЦИЯХ:

- 1 В. З. Ширинян, Н. В. Костерина, А. В. Колотаев, Л. И. Беленький, М. М. Краюшкин, «Ацилирование 2,5-диметилтиофена по Фриделю-Крафтсу в присутствии пиридина», *ХТС*, 2000, № 2, 261; № 3, 431.
- 2 Л. И. Беленький, В. З. Ширинян, Г. П. Громова, А. В. Колотаев, Ю. А. Стрелецко, С. Н. Тандура, А. Н. Шумский, М. М. Краюшкин, «Новый подход к синтезу дитиенилэтандионов и дитиенилацетиленов», *ХТС*, 2003, № 12, 1785
- 3 Л. И. Беленький, Г. П. Громова, А. В. Колотаев, М. М. Краюшкин, «Ограничения внутримолекулярной реакции Мак-Мурри», *Карбонильные соединения в синтезе гетероциклов*, Научная книга, Саратов, 2004, с. 34.
- 4 Л. И. Беленький, А. В. Колотаев, В. З. Ширинян, М. М. Краюшкин, Ю. П. Строкач, Т. М. Валова, З. О. Голотюк, В. А. Барачевский, «Синтез 4-гетарил-5,6-(2,5-диметил-3-тиенил)-2-фенил-4*N*-тиазинов и исследование их фотохромизма», *ХТС*, 2005, № 1, 100.
- 5 Л. И. Беленький, Г. П. Громова, А. В. Колотаев, Б. В. Набатов, М. М. Краюшкин, «Синтез и фотохромные свойства тетракис-(3,5-диметил-2-тиенил)- и тетракис-(2,5-диметил-3-тиенил)этиленов», *Известия Академии наук, Серия химическая*, 2005, № 5, стр 1177.
- 6 L. I. Belen'kii, V. Z. Shirinian, G. P. Gromova, A. V. Kolotaev, M. M. Krayushkin, «Dithienylthiazines from Dithienylacetylenes», *Phosphorus, Sulfur and Silicon*, 2005, **180**, 1503.
- 7 Н. В. Костерина, А. В. Колотаев, В. З. Ширинян, Л. И. Беленький, М. М. Краюшкин, «Ацилирование 2,5-диметилтиофена по Фриделю-Крафтсу в присутствии оснований», *2-я Молодёжная научная школа по органической химии, Екатеринбург Тезисы докладов*, 2000, с. 204.
- 8 А. В. Колотаев, А. Н. Шумский, В. З. Ширинян, Л. И. Беленький, «Некоторые особенности ацилирования 2,4- и 2,5-диметилтиофенов оксалилхлоридом», 4-я

Молодёжная научная школа по органической химии, Екатеринбург Тезисы докладов, 2002, с. 244.

9. Л. И. Беленький, В. З. Ширинян, Г. П. Громова, А. В. Колотаев, «Новый подход к синтезу дитиенилацетиленов», 13-я *Международная конференция по химии соединений фосфора (ICCP-C-XIII), 4-й Международный симпозиум по химии и применению фосфор-, сера- и кремнийорганических соединений «Петербургские встречи» (ISPM-IV) Санкт-Петербург Сборник научных трудов, 2002, О-18.*
- 10 L. I. Belen'kii, V. Z. Shirinian, A. V. Kolotaev, M. M. Krayushkin, «A novel strategy for the synthesis of *cis*-dithienylethenes», *XXIst International Conference on Photochemistry, Nara, Japan, July 26-31, 2003. Book of Abstracts, 2003, 2P132*, p. 434.
- 11 L. I. Belen'kii, V. Z. Shirinian, G. P. Gromova, A. V. Kolotaev, M. M. Krayushkin, «*cis*-Dithienylethenes via dithienylacetylenes», *19th International Congress on Heterocyclic Chemistry, Colorado State University Fort Collins, Colorado, USA, August 10-15, 2003, 11-PO-18*, p. 118.
- 12 L. I. Belen'kii, V. Z. Shirinian, G. P. Gromova, A. V. Kolotaev, M. M. Krayushkin, *21st International Symposium on the Organic Chemistry of Sulfur, Madrid, Spain, 4-9 July, 2004. Book of Abstracts 2004, P27-Tu*, p. 188.
- 13 Л. И. Беленький, В. З. Ширинян, Г. П. Громова, А. В. Колотаев, М. М. Краюшкин, «Синтез 4*H*-1,3-тиазинов на основе дитиенилацетиленов», *XX Українська конференція з органічної хімії присвячена 75-річчю з дня народження академіка О. В. Богатського Тези доповідей, Одеса, 2004, частина I, с. 35.*

Отпечатано на оборудовании

ООО «ЦП» Возрождение»

125124, Москва, Сходненский тупик, 4.

Печать трафаретная. Бумага офсетная №1. Формат 60x84 1/16

Усл. печ. л. 1,25. Тир. 120 экз.

Подписано в печать 31.01.06.

2006A

2323

- 2323