

Учреждение Российской академии наук  
Институт органической химии  
им. Н.Д. Зелинского РАН

На правах рукописи

Кузнецова Ольга Юрьевна

**Синтез и фотохромные свойства дитиенилэтанов с серосодержащими  
фрагментами**

02.00.03 — органическая химия  
А в т о р е ф е р а т  
диссертации на соискание ученой степени  
кандидата химических наук

Москва – 2010

Работа выполнена в лаборатории гетероциклических соединений №3

Учреждения Российской академии наук

Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН

Научный руководитель	доктор химических наук, профессор <b>Краюшкин Михаил Михайлович</b>
Официальные оппоненты	доктор химических наук, профессор <b>Зык Николай Васильевич</b>
	доктор химических наук, профессор <b>Шестопалов Анатолий Михайлович</b>
Ведущая организация	Учреждение Российской академии наук Институт элементоорганических соединений Им. А. Н. Несмеянова РАН

Защита диссертации состоится 7 декабря 2010 года в 10<sup>00</sup> часов на заседании диссертационного совета Д.002.222.01 в Учреждении Российской академии наук, Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН по адресу. Москва, 119991, Ленинский проспект, д. 47.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ИОХ РАН

Автореферат разослан \_\_\_\_\_ 2010 года

Ученый секретарь  
диссертационного совета  
Д.002.222.01 при ИОХ РАН  
Доктор химических наук

Родиновская Людмила Александровна

**Актуальность темы.** Одним из перспективных направлений создания оптоэлектронных устройств является получение комплексных структур фотохромов с наночастицами и нанопленками благородных металлов, свойствами которых можно управлять модуляцией облучающего света. Для продуктов этого типа характерен уникальный набор физико-химических свойств, определяющий возможность их использования в самых различных областях техники. До последнего времени основным методом получения подобных систем было взаимодействие фотохромов, содержащих тиольные функции, с наночастицами металлов. Совершенно очевидны ограничения этого подхода, связанного с нестабильностью меркаптогруппировок. В этой связи актуальной задачей являлось создание фотоактивных соединений с разнообразными функциональными группами, обеспечивающими эффективное связывание фотохромных лигандов с наночастицами и нанопленками благородных металлов. В первую очередь, речь шла о получении фотоактивных продуктов с такими серосодержащими группировками, как сульфидные, тиосемикарбазиды, тиомочевины, серосодержащие гетероциклы и т. д. Влияние этих заместителей на свойства исходных фотохромов было практически неизвестно, а вместе с тем они могли играть существенную самостоятельную роль, а также быть удобными объектами для последующих модификаций.

**Цель работы.** Целью диссертационного исследования являлся синтез фотохромных дитиенилэтенов с различными, главным образом, серосодержащими функциональными заместителями и гетероциклическими фрагментами, изучение их свойств и выяснение возможности образования их комплексов с наночастицами и нанопленками благородных металлов.

**Научная новизна.** Разработан общий метод синтеза ранее неизвестных симметричных и несимметричных дитиенилмалеиновых ангидридов, основанный на конденсации гетарилуксусных кислот и галогенкетонов гетероциклического ряда, позволивший синтезировать широкий ряд дигетарилэтенов с тиазольными заместителями.

Предложен способ получения малеимидов с тиомочевинным фрагментом при кольцевом атоме азота взаимодействием соответствующих ангиридов с различными тиосемикарбазидами.

Синтезирован широкий круг производных дитиенилперфторциклопентена с серосодержащими функциями в тиофеновых кольцах, которые обеспечивают эффективное связывание с наночастицами благородных металлов.

Изучены комплексообразующие свойства тиосемикарбазидных производных. Впервые показано, что продукты, содержащие тиаמידный фрагмент, могут образовывать стабильные комплексы с наночастицами серебра.

Исследованы спектральные свойства полученных фотохромных продуктов в растворах и полимерных пленках. Для роданиновых производных дитиенилперфторциклопентена обнаружен значительный сдвиг полосы поглощения закрытой формы в длинноволновую область.

**Практическая значимость.** Запатентован удобный метод синтеза дитиенилmaleиновых ангидридов, включающий конденсацию гетарилуксусных кислот и галогенкетонов гетероциклического ряда. Показано, что синтезированные в работе фотохромные дитиенилэтены, содержащие различные функциональные заместители и гетероциклические фрагменты, могут быть использованы для создания систем с наночастицами и нанопленками благородных металлов.

**Апробация работы.** Результаты работы были представлены на международной конференции “23rd International Symposium on the Organic Chemistry of Sulfur” (Москва, 2008) и на III Молодежной Конференции ИОХ РАН (Москва, 2009).

**Публикации.** Основное содержание работы изложено в 1 патенте, 2 статьях и тезисах 2 конференций.

**Структура и объем работы.** Диссертация состоит из введения, литературного обзора, обсуждения результатов, экспериментальной части, выводов и списка литературы из \_\_ наименований. Работа изложена на \_\_ страницах.

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Фотохромные дитиенилэтены являются перспективными соединениями для создания на их основе оптических носителей информации большой емкости, за счет уникальной способности претерпевать обратимую циклизацию под действием УФ-света. В последнее десятилетие активно синтезируются и изучаются молекулярные и наноразмерные комплексы дитиенилэтенон с различными металлами. При введении в структуру фотохромного соединения атома металла происходит значительное изменение физико-химических свойств, в частности появляются флуоресценция и электрохромизм. Для обеспечения эффективного связывания дитиенилэтенон с ионами или наночастицами металлов в структуре фотохрома необходимо наличие функционального линкера.

Функциональные фрагменты R в молекуле дитиенилэтена могут находиться в тиофеновых кольцах (Схемы 1, 2) или в этеновом мостике (Схема 3). Необходимые группы могут быть введены в гетероциклические заместители как на начальном (Схема 1), так и на конечном (Схема 2) этапах синтеза. Функционализацию мостикового фрагмента наиболее удобно проводить на заключительной стадии (Схема 3).

Схема 1

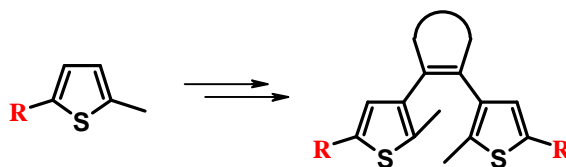


Схема 2

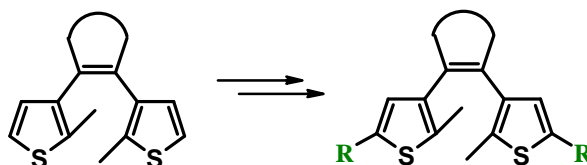
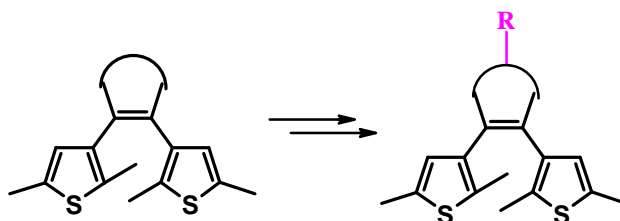


Схема 3



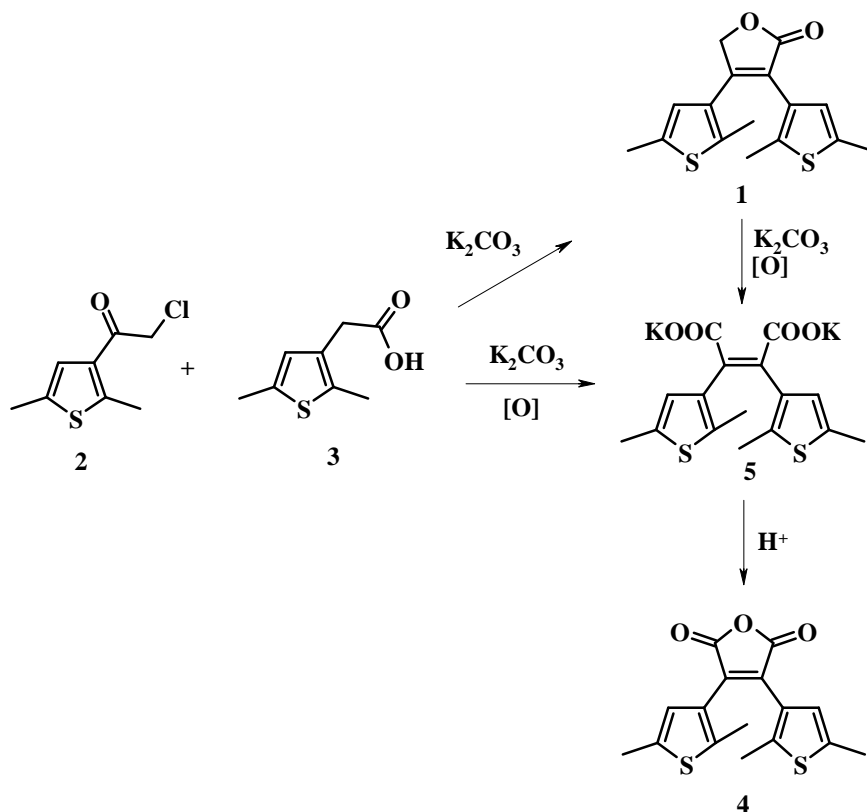
В настоящем диссертационном исследовании использованы все рассмотренные выше подходы и получены разнообразные фотохромные дитиенилэтены, содержащие функциональные фрагменты в мостиковом звене или в гетероциклических заместителях.

### 1. Синтез дитиенилзамещенных малеиновых ангидридов и малеимидов с функциональными заместителями.

Дитиенилэтены, содержащие в качестве этенового мостика цикл малеинового ангидрида, являются одними из наиболее перспективных фотохромных продуктов. Их мостиковый фрагмент обладает высокой реакционной способностью, что затрудняет введение заместителей в тиофеновые кольца на заключительной стадии синтеза и предопределяет целесообразность создания функционализированных тиофеновых фрагментов на начальных этапах работы. В диссертационном исследовании нами разработаны методы получения дитиенилзамещенных малеиновых ангидридов и малеимидов, содержащих функциональные группы как в тиофеновых кольцах, так и мостиковом фрагменте.

Ранее в нашей лаборатории был предложен метод получения дитиенилзамещенных фуранонов **1**, основанный на взаимодействии хлоркетона **2** и тиенилуксусной кислоты **3** в ДМФА в присутствии безводного карбоната калия в инертной атмосфере. Было показано также, что фуранон **1** легко окисляется в малеиновый ангидрид под действием кислорода воздуха в ДМФА в присутствии поташа. (Схема 1)

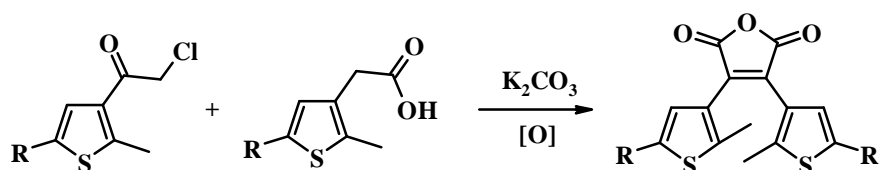
Схема 4



В ходе выполнения диссертационной работы мы предположили, что малеиновый ангидрид **4** может быть получен из хлоркетона **2** и тиенилуксусной кислоты **3** без выделения промежуточно образующегося фуранона **1**. Действительно, было продемонстрировано, что при проведении реакции между хлоркетонам **2** и тиенилуксусной кислотой **3** в присутствии 5-кратного избытка поташа, в атмосфере кислорода воздуха при нагревании в ДМФА образуется дикалиевая соль **5** соответствующей дитиенилзамещенной малеиновой кислоты. Нейтрализация соли **5** с хорошим выходом приводит к дитиенилмалеиновому ангидриду **4** (Схема 4).

Разработанный метод позволил приступить к направленному синтезу фотохромных дитиенилэтенон, содержащих функциональные заместители, которые обеспечивают связывание с наночастицами тяжелых металлов (Схема 5). При этом мы стремились простоту синтеза соединений сочетать с такими требованиями к заместителям **R** в тиофеновом кольце как их химическая инертность к основным и кислотным условиям и хорошие координационные свойства.

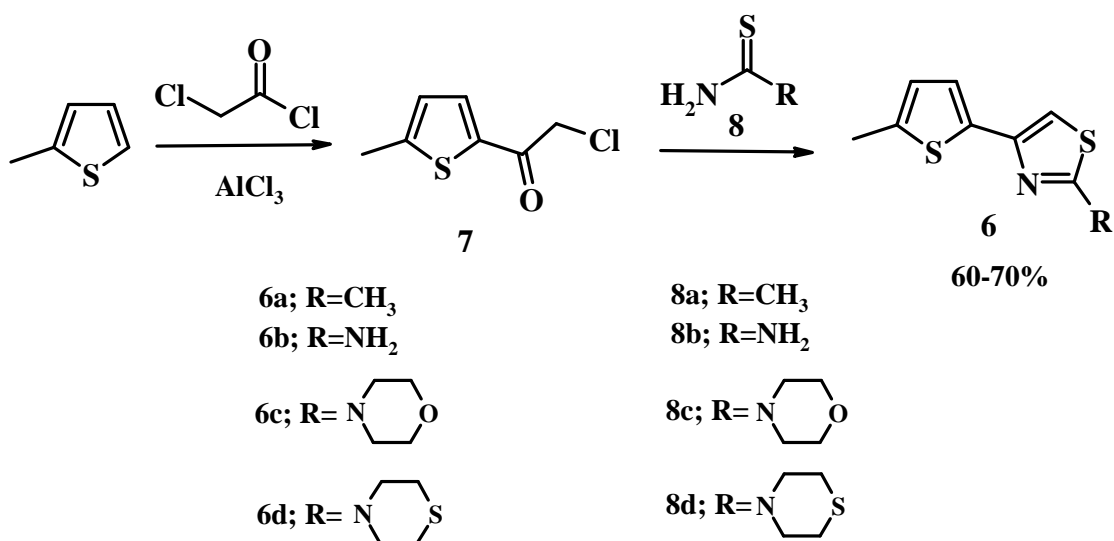
Схема 5.



### 1.1. Синтез исходных тиенилтиазолов.

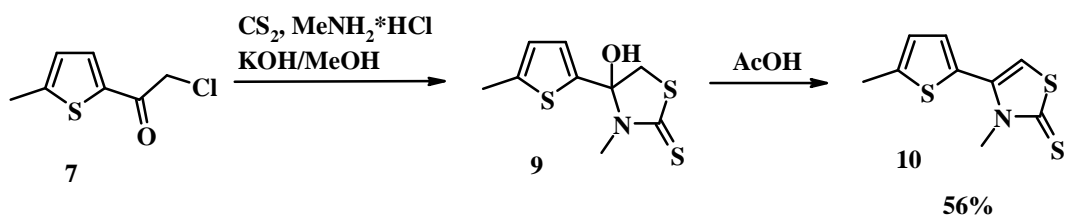
В качестве исходных соединений мы использовали тиофеновые производные **6a-d**, содержащие тиазольные заместители (Схема 6). На первой стадии синтеза было проведено хлорацетилирование 2-метилтиофена хлорацетилхлоридом в присутствии хлористого алюминия. В результате взаимодействия был получен  $\alpha$ -хлоркетон **7**, использовавшийся далее для синтеза разнообразных тиазолилзамещенных тиофеновых производных. Конденсация  $\alpha$ -хлоркетона **7** с тиоацетамидом **8a** и тиомочевинами **8b-d** привела к образованию соответствующих тиенилтиазолов **6a-d** с выходами 60-70%.

Схема 6



Взаимодействие хлоркетона **7** с сероуглеродом и метиламином привело к образованию гидрокситиазолина **9**, дегидратацией которого в трифторуксусной кислоте был получен тиазолион **10**. (Схема 7)

Схема 7

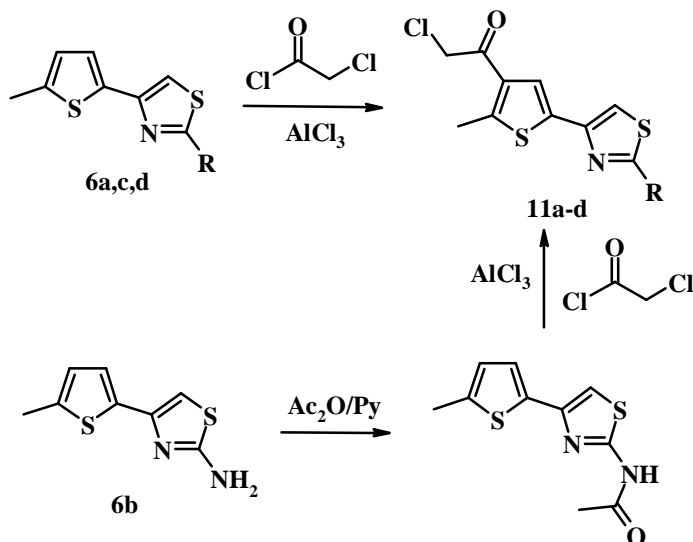


Полученный набор тиенилтиазолов **6a-d**, **10** был использован нами далее для синтеза соответствующих  $\alpha$ -галогенкетонов и гетарилуксусных кислот.

### 1.2. Синтез $\alpha$ -галогенкетонов тиенилтиазольного ряда.

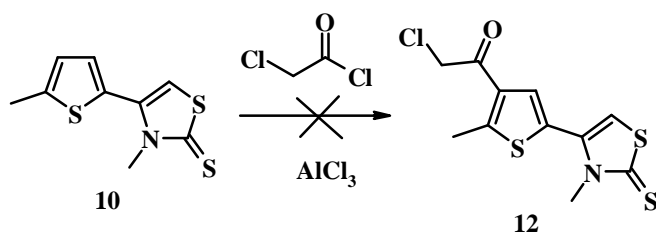
$\alpha$ -Галогенкетоны **11** были получены ацилированием тиенилтиазолов хлорацетилхлоридом. Проведенное нами изучение условий реакции показало, что наибольшие выходы  $\alpha$ -галогенкетонов достигаются при использовании в качестве кислоты Льюиса хлористого алюминия.

Схема 8



При проведении реакции с тионом **10** наблюдалось сильное осмоление реакционной смеси, в результате чего выделить целевой хлорацетильный продукт **12** не удалось (Схема 9). По-видимому, это связано с наличием в молекуле тиона **10** активного нуклеофильного центра - экзоциклического атома серы, легко взаимодействующего с  $\alpha$ -хлоркетонным фрагментом.

Схема 9

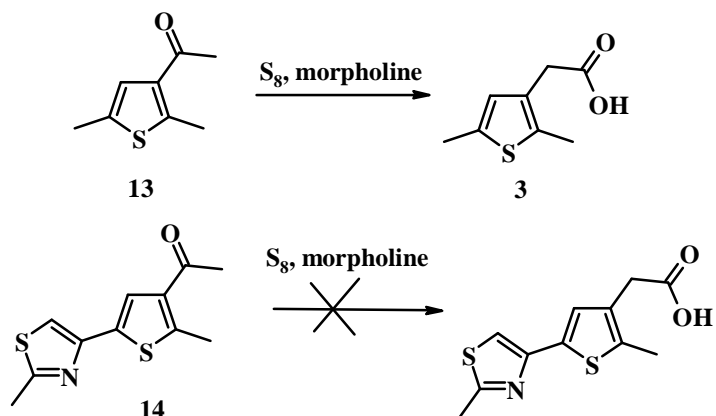


### 1.3. Синтез тиенилуксусных кислот.

Следующий этап работы включал синтез тиенилуксусных кислот, необходимых для построения дитиенилзамещенных малеиновых ангидридов. Исходная 2,5-диметилтиенилуксусная кислота **3** была получена из 3-ацетил-2,5-диметилтиофена по литературному методу с использованием реакции Вильгеродта-Киндлера (Схема 10). Однако нам не удалось применить этот подход в случае с производным тиенилтиазола **6a**, так как взаимодействие кетона **14** с элементарной серой в морфолине привело к осмолению реакционной смеси.

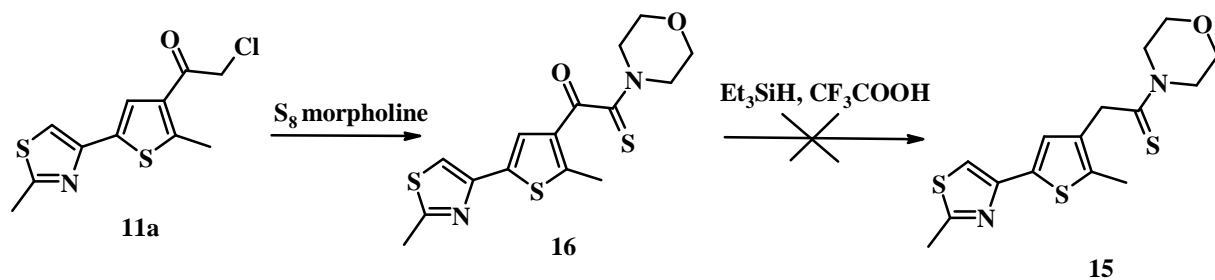


Схема 10



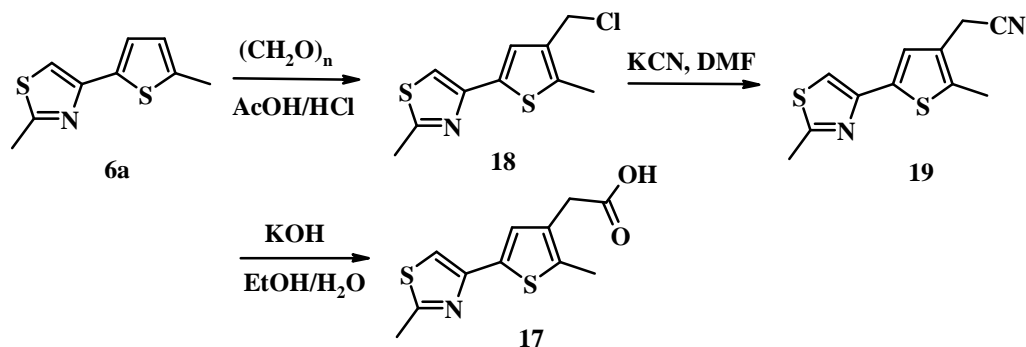
Другим описанным в литературе подходом к синтезу арилуксусных кислот является восстановление производных  $\alpha$ -кетокислот триэтилсиланом в трифторуксусной кислоте. Нам удалось синтезировать с хорошим выходом  $\alpha$ -кетоамид **16** взаимодействием  $\alpha$ -хлоркетона **11a** с серой и морфолином, однако попытки восстановления продукта **16** триэтилсиланом в трифторуксусной кислоте приводили лишь к исходному соединению (Схема 11).

Схема 11



Синтез целевой кислоты **17** удалось осуществить по схеме 12. На первой стадии реакции тиенилтиазола **6a** с параформальдегидом в смеси уксусной и соляной кислот было получено хлорметильное производное **18**. Дальнейшее нуклеофильное замещение атома хлора на цианогруппу и щелочной гидролиз позволили получить кислоту **17** с умеренным выходом (тиазолилтиенилуксусную кислоту по этой схеме удалось получить только для метилтиазолильного производного).

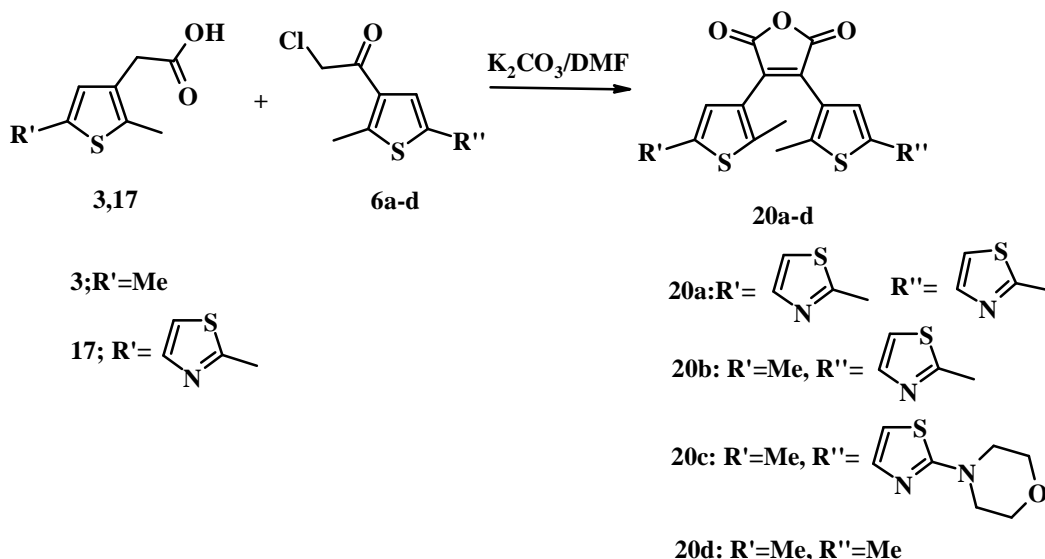
Схема 12



#### 1.4. Синтез дитиенилмалеиновых ангидридов с тиазольными заместителями.

Наличие  $\alpha$ -хлоркетонов тиофенового ряда **6a-b** и тиенилуксусных кислот **3**, **17** позволило разработать новый общий метод получения дитиенилмалеиновых ангидридов, включающий взаимодействие различных замещенных тиенилуксусных кислот и  $\alpha$ -галогенкетонов (Схема 13). В качестве основания для проведения конденсации был применен безводный карбоната калия. В предлагаемом способе впервые для подобного типа реакций основание использовалось одновременно в качестве конденсирующего и циклизирующего агентов, а также катализатора окисления. Реакцию проводили при нагревании в диапазоне температур от 70 до 90°C. Следует отметить, что при температуре ниже 70°C реакция протекает медленно, тогда как при повышении температуры выше 90°C выход целевого продукта снижается в результате осмоления реакционной смеси. По разработанному методу мы получили с умеренными выходами фотохромные малеиновые ангидриды **20a-d**.

Схема 13



Строение соединений было доказано методами ЯМР-спектроскопии, масс-спектрометрии и подтверждено данными элементного анализа. Структура дитиенилзамещенного малеинового ангидрида **20b** была, кроме того, установлена методом рентгеноструктурного анализа\*. В диссертации приводятся подробные данные РСА и отмечается, что тиофеновые кольца в продукте **20b** расположены в антипараллельной конформации, способствующей циклизации под действием УФ-света.

\* Автор выражает благодарность за проведение рентгеноструктурных исследований Лысенко К. С. (ИНЭОС РАН).

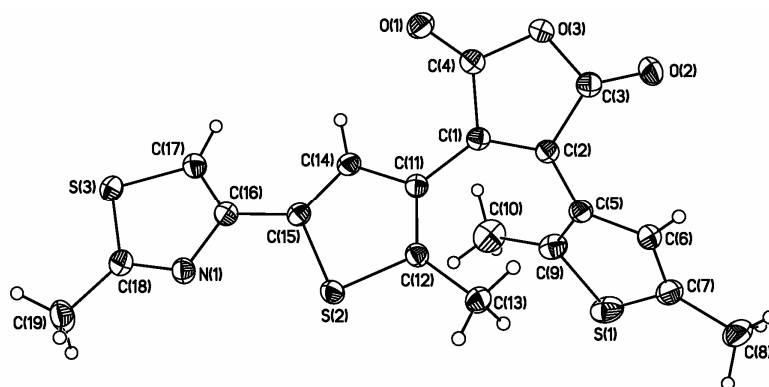
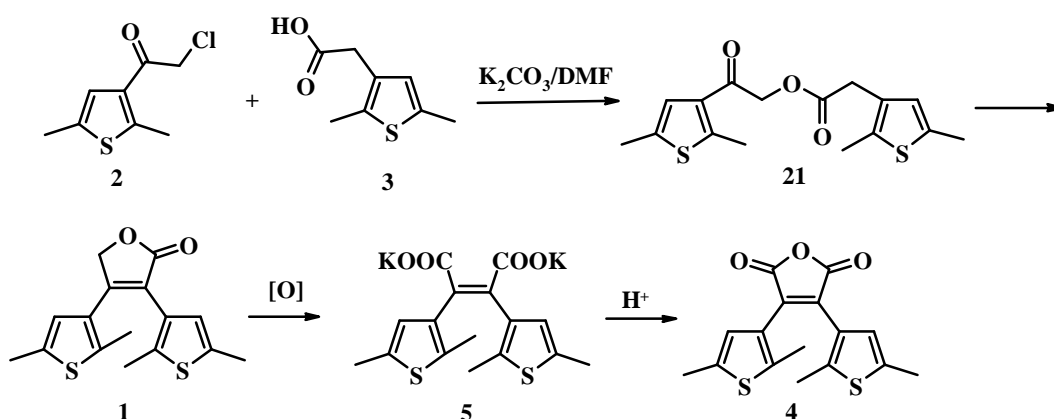


Рисунок 1.

Мы предполагаем следующую схему процесса (Схема 14). На первой стадии протекает алкилирование калиевой соли тиенилуксусной кислоты с образованием эфира **21**, который под действием основания претерпевает циклизацию в фуранон **1**. Затем под действием кислорода воздуха и карбоната калия происходит окисление продукта **1** и раскрытие фуранового цикла, приводящее к образованию дикалиевой соли **5**, подкисление которой соляной кислотой даёт конечный малеиновый ангидрид **4**.

Схема 14



Таким образом, мы разработали новый удобный метод синтеза производных малеинового ангидрида, позволяющий получать продукты, как с симметричными, так и с несимметричными заместителями.

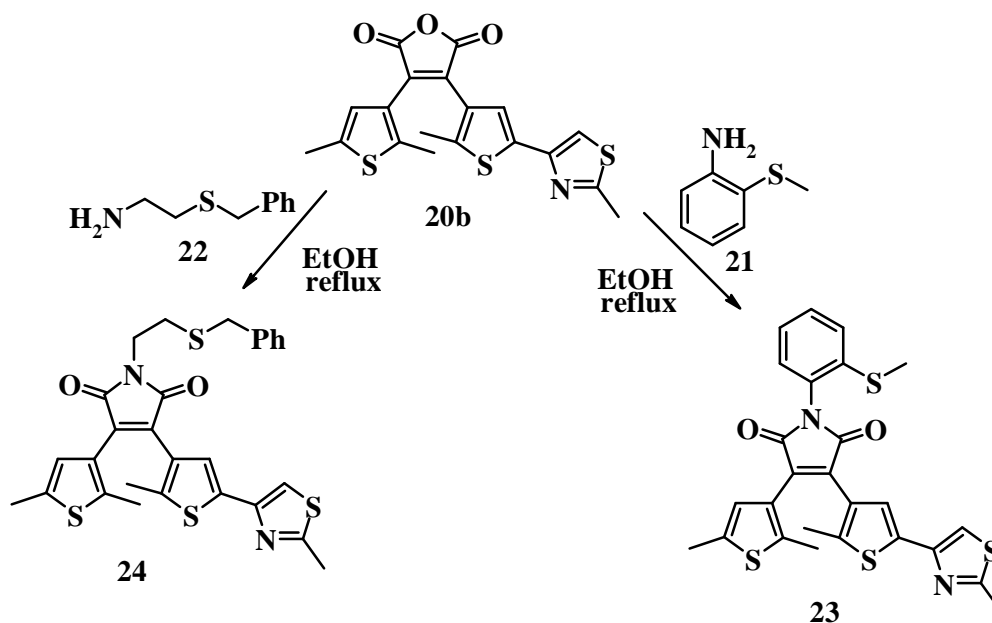
### 1.5. Синтез дитиенилмалеимидов с сульфидными заместителями при кольцевом атоме азота.

Для обеспечения эффективного связывания фотохромного соединения с наночастицами металлов в структуре дитиенилэтена необходимо наличие активного функционального фрагмента. В настоящем разделе описан синтез ряда дитиенилмалеимидов, содержащих сульфидные комплексообразующие группы в мостиковом фрагменте.

Нами было исследовано взаимодействие дитиенилмалеинового ангидрида **20b** с 2-метилтиоанилином **21** и 2-бензилтиоэтиламином **22**. Реакции проводили при кипячении в

этиловым спирте в присутствии каталитических количеств пара-толуолсульфокислоты. Следует отметить, что в случае с алифатическим амином **22** реакция протекала значительно быстрее, чем с ароматическим амином **21**, что, по-видимому, связано с различной нуклеофильностью аминов и стерическими факторами. (Схема 15)

Схема 15



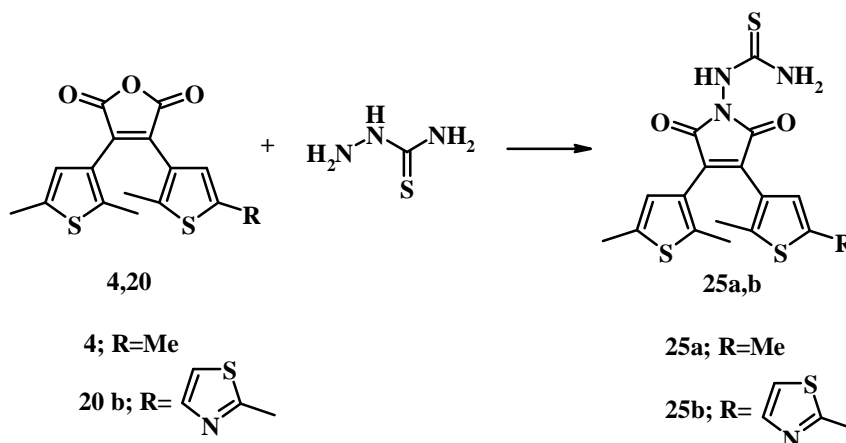
Подчеркнем, что синтезированные продукты **23** и **24** могут выступать в качестве бидентантных лигандов, поскольку наряду с сульфидным атомом серы в координации с металлом может участвовать кислород малеинимидного фрагмента. Атом азота тиазольного кольца также, на наш взгляд, является дополнительным центром комплексообразования.

### 1.6 Синтез тиосемикарбазидных производных дитиенилмалеимида.

Наряду с описанными выше сульфидными производными дитиенилзамещенных малеинимидов значительный интерес представляют продукты, содержащие тиомочевинный фрагмент. Наиболее очевидным подходом к синтезу таких соединений является конденсация 3,4-дизамещенных малеиновых ангидридов с тиосемикарбазидами. Заметим, что в литературе ранее не было описано взаимодействие этого типа.

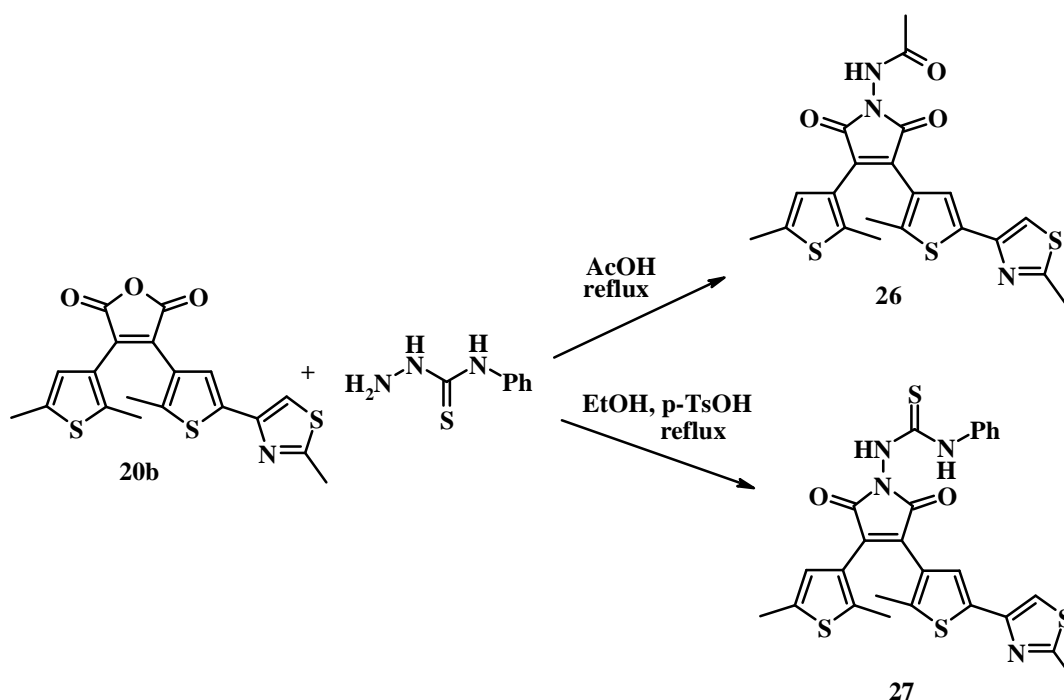
Реакцию дитиенилмалеиновых ангидридов **4**, **20b** с незамещенным тиосемикарбазидом проводили при длительном кипячении в уксусной кислоте (Схема 16). В результате взаимодействия с умеренными выходами (35-40%) были получены малеинимиды **20a-b**, содержащие тиомочевинный фрагмент при кольцевом атоме азота.

Схема 16



Взаимодействие ангидрида **4** с фенилтиосемикарбазидом в аналогичных условиях приводит к образованию продукта кислотного гидролиза **26** (Схема 17). Целевое соединение **27**, содержащее тиомочевинный фрагмент, было получено с умеренным выходом при кипячении в этиловом спирте в присутствии каталитических количеств пара-толуолсульфокислоты.

Схема 17



В целом, можно заключить, что нами предложен общий метод, позволяющий синтезировать дитиенилзамещенные малеимиды, содержащие сульфидные и тиомочевинные фрагменты при атоме азота мостикового цикла.

### 1.7. Спектрально-кинетические исследования дитиенилзамещенных малеиновых ангидридов и малеинимидов.

В настоящем разделе приведены данные по спектральным характеристикам синтезированных дитиенилэтенон<sup>†</sup>. Показано, что все полученные продукты обладают фотохромными свойствами. На рис. 2 в качестве примера изображены спектры поглощения открытой (1) и циклической (2) форм дитиенилзамещенного малеинового ангидрида **20a**.

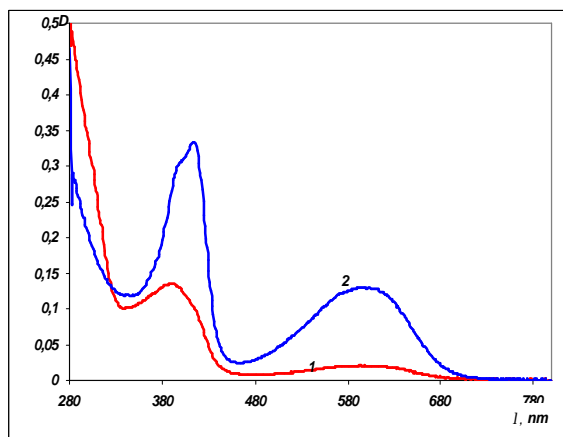
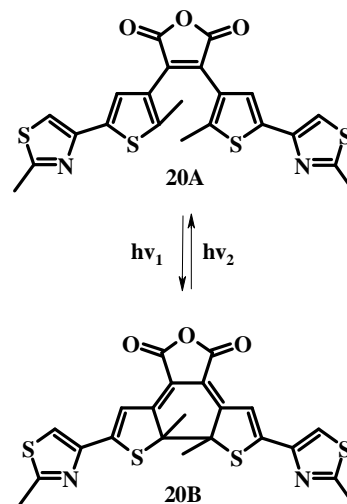


Рис.2

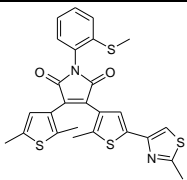
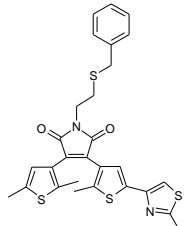


В таблице 1 представлены спектрально-кинетические характеристики полученных дитиенилзамещенных малеинимидов, содержащих сульфидные и тиомочевинные фрагменты при кольцевом атоме азота.

Таблица 1. Спектрально-кинетические характеристики малеинимидов.

Шифр	Соединение	$\lambda^A$ , нм	$D^A$	$\lambda^B$ , нм	$\Delta D$	$k_{A-B}, c^{-1}$	$k_{B-A}, c^{-1}$	$\tau_{1/2}, c$
<b>25a</b>		367 400	0,23 0,25	515	0,08	0,53 $a_1 = -$ 0,11	0,02 $a_1 = 0,18$	2440
<b>25b</b>		382 407	0,31 0,28	556	0,20	0,31 $a_1 = -$ 0,18 ‡	0,01 $a_1 = 0,72$	25% за 1200 сек
<b>27</b>		384 404	0,17 0,16	552	0,07	0,25 $a_1 = -$ 0,14	0,01 $a_1 = 0,07$	3% за 600 сек

<sup>†</sup> Автор выражает искреннюю благодарность В. А. Барачевскому (Центр Фотохимии РАН), за проведенные фотохимические исследования.

23		382 405	0,27 0,24	552	0,24	0,32 $a_1 = -$ 0,30	0,01 $a_1 = 0,57$	26% за 3500 сек
24		380 403	0,24 0,22	544	0,33	0,39 $a_1 = -$ 0,44	0,01 $a_1 = 0,84$	2880

Примечание:  $\lambda_A$  и  $\lambda_B$  - длины волн максимумов полос поглощения открытой и циклической форм, соответственно;  $D^A$  - оптическая плотность в максимумах полос поглощения открытой формы;  $\Delta D$  - максимальное фотоиндуцированное изменение оптической плотности раствора в максимуме полосы поглощения циклической формы в состоянии фоторавновесия;  $k_{A \rightarrow B}$  и  $k_{B \rightarrow A}$  - константы скорости прямой и обратной реакции;  $\tau_{1/2}$  - время, за которое максимальная величина фотоиндуцированной оптической плотности в максимуме полосы поглощения циклической формы в состоянии фоторавновесия снижается в 2 раза под действием нефльтрованного излучения.

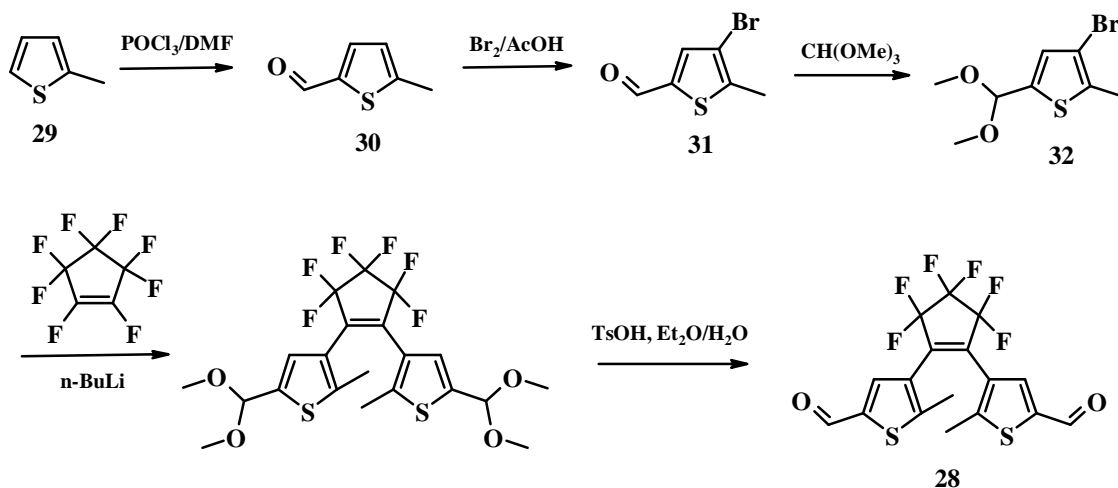
В диссертации подробно обсуждаются результаты, приведенные в таблице 1, и делается заключение о том, что синтезированные производные малеинового ангидрида и малеинимида обладают типичными фотохромными свойствами, предопределяющими возможность использования их для создания систем с наночастицами и нанопленками благородных металлов.

## 2. Синтез дитиенилзамещенных перфторциклопентенов с серосодержащими функциональными фрагментами.

Для расширения круга продуктов с функциональными группами, способных к образованию комплексов с наночастицами и нанопленками благородных металлов, нами разработаны методы получения дитиенилэтененов, позволяющие варьировать заместители в тиофеновых фрагментах на конечных стадиях синтеза.

Для решения поставленной задачи было необходимо выбрать инертный этеновый мостик (обеспечивающий, тем не менее, высокую цикличность фотохрома) и активную функциональную группу в тиофеновом заместителе. Среди известных фотохромных структур указанным требованиям отвечают перфторциклопентеновые производные с формильными группами, типичным представителем которых является диальдегид **28**, синтезированный по схеме 18.

Схема 18



На первой стадии при формилировании 2-метилтиофена **29** по реакции Вильсмайера образуется альдегид **30**, бромированием которого в уксусной кислоте получен бромальдегид **31**. Дальнейшая постановка защитной группы привела к образованию ацетального производного **32**, что позволило провести металлизирование и последующую реакцию с перфторциклопентеном. В результате проведенного пятистадийного синтеза с умеренным суммарным выходом был получен целевой диальдегид **28**.

### 2.1. Синтез и фотохромные свойства дитиенилперфторциклопентенов с тиосемикарбазидными заместителями.

Для осуществления эффективного молекулярного взаимодействия фотохромных соединений с наночастицами благородных металлов, как правило, используются производные фотохромных соединений с тиольными группами, что представляет определенные трудности в силу нестабильности последних. Мы предположили, что тиомочевинный фрагмент, также обладающий активным нуклеофильным атомом серы, будет эффективно участвовать в комплексообразовании с наночастицами металлов.

Наиболее простым методом введения тиомочевинного фрагмента в структуру фотохрома **28**, на наш взгляд, является трансформация альдегидных групп в тиосемикарбазоны. Мы провели серию конденсаций диальдегида **28** с различными тиосемикарбазидами и метилдитиокарбазатом, в результате которых с хорошими выходами был получен ряд серосодержащих производных **33a-g** (Схема 19). Все они проявляли типичные фотохромные свойства (см. Таблицу 2).



Схема 19

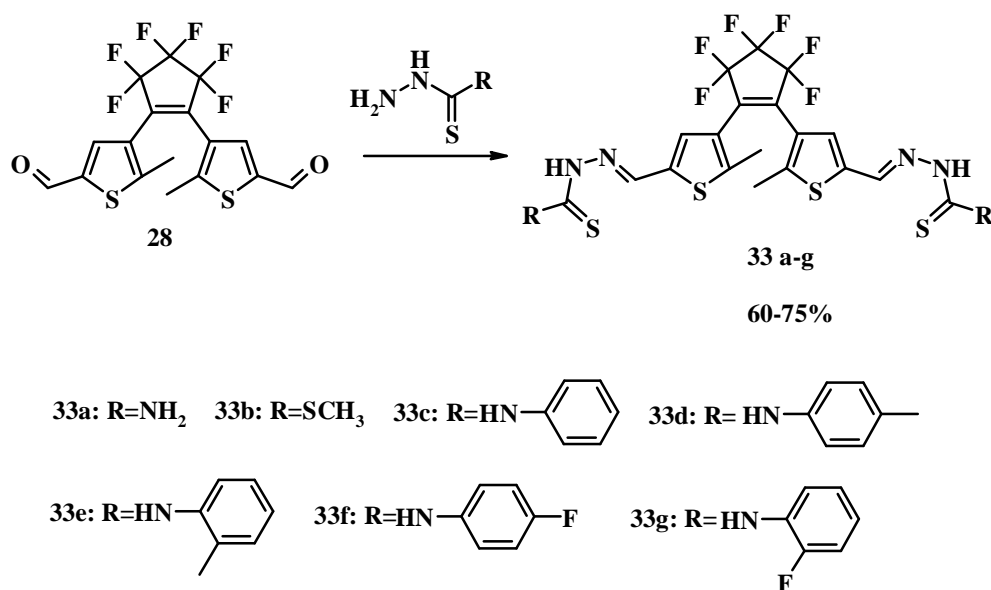


Таблица 2. Спектрально - кинетические характеристики фотохромных превращений дитиенилэтенов в ДМСО (C=2.10<sup>-4</sup> М).

Соединение	$\lambda_A^{\text{макс}}$ , нм	$\lambda_B^{\text{макс}}$ , нм	$\Delta D_B^{\text{фот}}$	$k_{A-B}$ , с <sup>-1</sup>	$\tau_{1/2}^{\text{фотодег}}$ , с
<b>33a</b>	340	648	0,8	0.82	570
<b>33b</b>	350	660	0,6	0.47	760
<b>33c</b>	350	650	1,0	0.39	985
<b>33d</b>	347	650	0,8	0.47	1015
<b>33e</b>	345	655	0,7	0.47	590
<b>33f</b>	345	660	0,9	0.17	890
<b>33g</b>	360	657	0,6	0.29	550

Примечание:  $\lambda_A^{\text{макс}}$ , и  $\lambda_B^{\text{макс}}$  - длины волн максимумов полос поглощения открытой и циклической форм, соответственно;  $\Delta D_B^{\text{фот}}$  - максимальное фотоиндуцированное изменение оптической плотности раствора в максимуме полосы поглощения циклической формы в состоянии фоторавновесия;  $k_{A-B}$  – константа скорости фотоциклизации;  $\tau_{1/2}^{\text{фотодег}}$  – время, за которое максимальная величина фотоиндуцированной оптической плотности в максимуме полосы поглощения циклической формы в состоянии фоторавновесия снижается в 2 раза под действием нефильтрованного излучения.

В таблице 3 приведены спектральные данные для дитиенилэтенов **33a-g** при введении в раствор наночастиц серебра.

Таблица 3. Спектрально-кинетические характеристики фотохромных превращений дитиенилэтенов в ДМСО (C=2.10<sup>-4</sup> М) в присутствии наночастиц серебра.

Соединение	$\lambda_A^{\text{макс}}$ , нм	$\lambda_B^{\text{макс}}$ , нм	$\Delta D^{\text{фот}}$	$k_{A-B}$ , с <sup>-1</sup>	$\tau_{1/2}^{\text{фотодег}}$ , с
<b>33a</b>	335	658	0,8	0.06	925

<b>33b</b>	355	695	0,7	0.04	520
<b>33c</b>	340	690	0,8	0.03	1735
<b>33d</b>	347	690	0,8	0.06	1415
<b>33e</b>	355	690	0,8	0.06	820
<b>33f</b>	345	690	0.8	0.04	2430
<b>33g</b>	370	695	0,22	0.01	1460

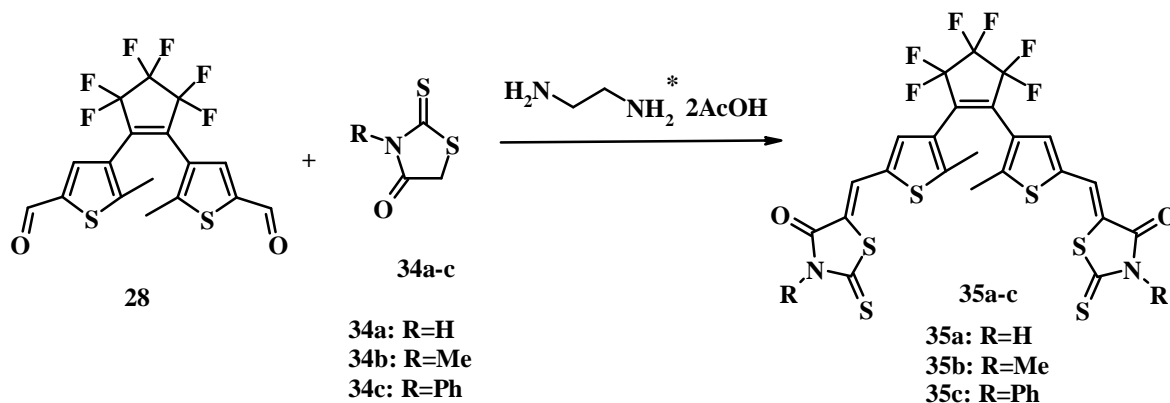
Из сравнения данных, представленных в таблицах 2 и 3, видно, что после введения в раствор фотохромного соединения наночастиц серебра полосы поглощения открытых форм **A** всех соединений за исключением продуктов **33a** и **33c**, для которых наблюдается незначительное гипсохромное смещение, либо не смещаются (**33d** и **33f**), либо испытывают незначительные батохромные сдвиги. В отличие от открытых, полосы поглощения циклических форм сдвигаются на 10-45 нм в длинноволновую область спектра, что свидетельствует о существенном взаимодействии наночастиц серебра с этой формой соединений.

Таким образом, проведенное спектрально-кинетическое исследование показало, что синтезированные нами дитиенилэтены **33a-g** образуют в растворе ДМСО стабильные комплексы с наночастицами металлов.

## **2.2. Синтез и фотохромные свойства дитиенилэтеннов с роданиновыми заместителями.**

Описанное выше образование комплексов тиосемикарбазонов с наночастицами серебра позволило предположить, что и другие фотохромные производные, содержащие тиоамидный атом серы, способны к координации. С целью получения перспективных продуктов такого типа мы провели конденсацию исходного альдегида **28** с различными замещенными роданинами **34a-c** (Схема 20). Целевые продукты **35a-c** были получены с хорошими выходами при кипячении смеси исходных соединений в этаноле с использованием в качестве катализатора диацетата этилендиамина.

Схема 20



Нами было проведено спектрально-кинетическое исследование синтезированных производных **35a-c** (Таблица 4).

Таблица 4. Спектрально-кинетические характеристики фотохромных превращений ди-тиенилэтенон в ацетонитриле.

Соединение	$\lambda_{\text{A макс}}$ , нм	$D_{\text{A}}$	$\lambda_{\text{B макс}}$ , нм	$\Delta D_{\text{B}}^{\text{фот}}$	$\tau_{1/2}^{\text{фотодегр}}$ , с
<b>35a</b>	284	0,73	727	0,50	2000
	390	1,72			
	405	1,72			
<b>35b</b>	284	0,51	734	0,44	37,5 % за 2500
	392	1,32			
	407	1,33			
<b>35c</b>	288	0,80	740	0,62	28,5 % за 2000
	393	2,01			
	407	2,01			

Примечание:  $\lambda_{\text{A макс}}$ , и  $\lambda_{\text{B макс}}$  - длины волн максимумов полос поглощения открытой и циклической форм, соответственно;  $D_{\text{A}}$  - оптическая плотность в максимумах полос поглощения открытой формы;  $\Delta D_{\text{B}}^{\text{фот}}$  - максимальное фотоиндуцированное изменение оптической плотности раствора в максимуме полосы поглощения циклической формы в состоянии фоторавновесия;  $\tau_{1/2}^{\text{фотодегр}}$  - время, за которое максимальная величина фотоиндуцированной оптической плотности в максимуме полосы поглощения циклической формы в состоянии фоторавновесия снижается в 2 раза под действием нефилтрованного излучения.

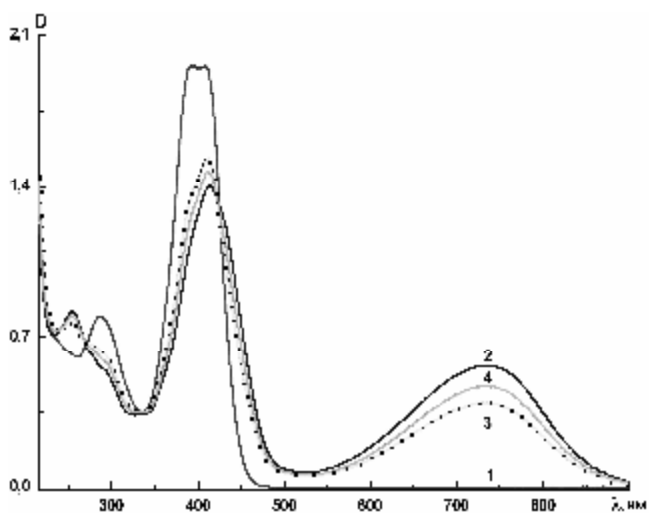


Рис. 3

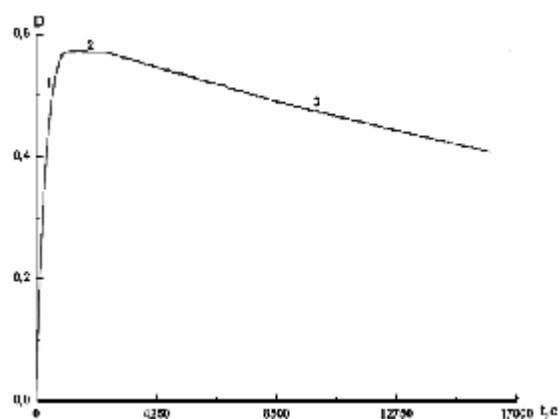


Рис. 4

Из данных таблицы и анализа кривых, представленных на рис. 3 и 4, видно, что эти соединения проявляют обратимые фотопревращения под действием УФ и видимого излучения, соответственно. При этом обращает на себя внимание существенное bathochromное смещение полос поглощения открытой и особенно циклической форм данных дитиенилэтенов по сравнению с другими известными симметричными производными. Столь значительное bathochromное смещение полосы поглощения циклической формы ранее наблюдалось лишь для дигетарилэтенов сложного строения, содержащих конденсированные заместители, либо для несимметричных дитиенилэтенов, содержащих электронодонорный заместитель в одном тиенильном фрагменте и электроноакцепторную функцию в другом тиофеновом кольце. В связи с этим, мы предполагаем, что эти экспериментальные результаты можно объяснить возникновением сопряжения между донорным кольцевым атомом серы роданинового фрагмента в одной части фотохромной молекулы и акцепторной карбонильной группой в другом роданиновом кольце.

Важно подчеркнуть, что аналогичные результаты были получены также для фотохромных полимерных пленок на основе полиметилметакрилата и рассмотренных выше дитиенилэтенов **35a-c**.

Обнаруженный феномен существенного сдвига полос поглощения циклических форм фотохромов **35** нуждается, на наш взгляд, в более подробном изучении. Следует отметить, что у относительно близких по строению фотохромов **37** и **39**, полученных на основе диальдегида **28** (Схемы 21 и 22), bathochromное смещение аналогичных полос значительно слабее.

Схема 21

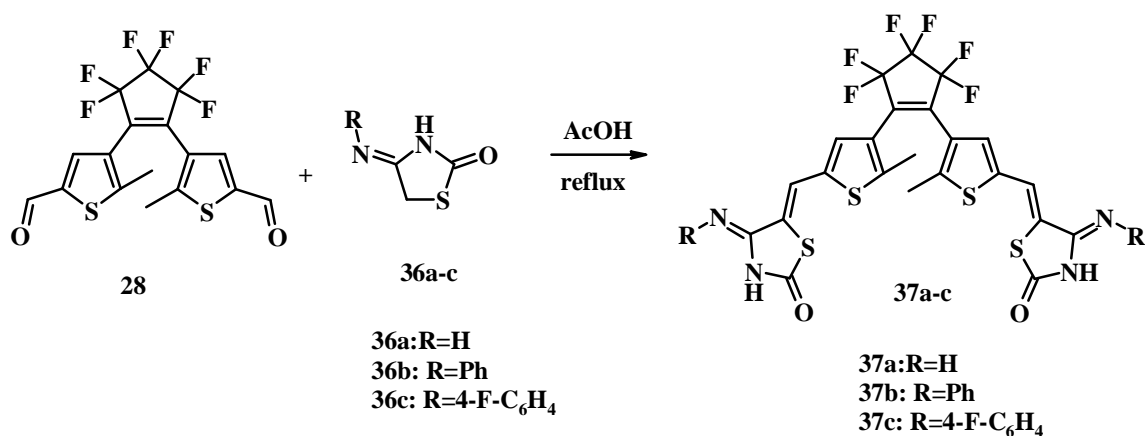
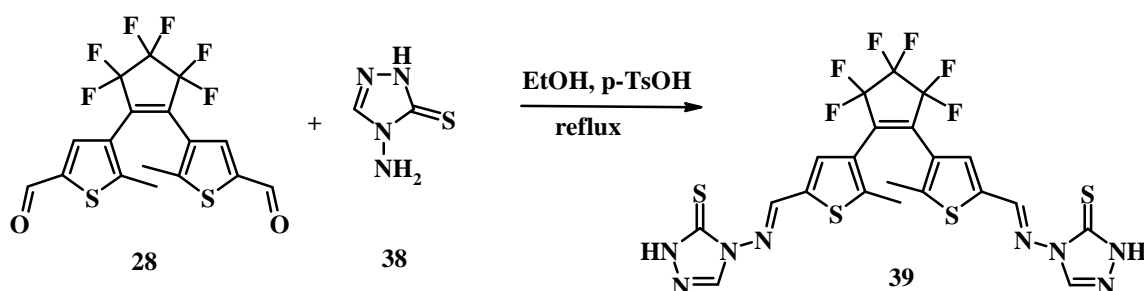


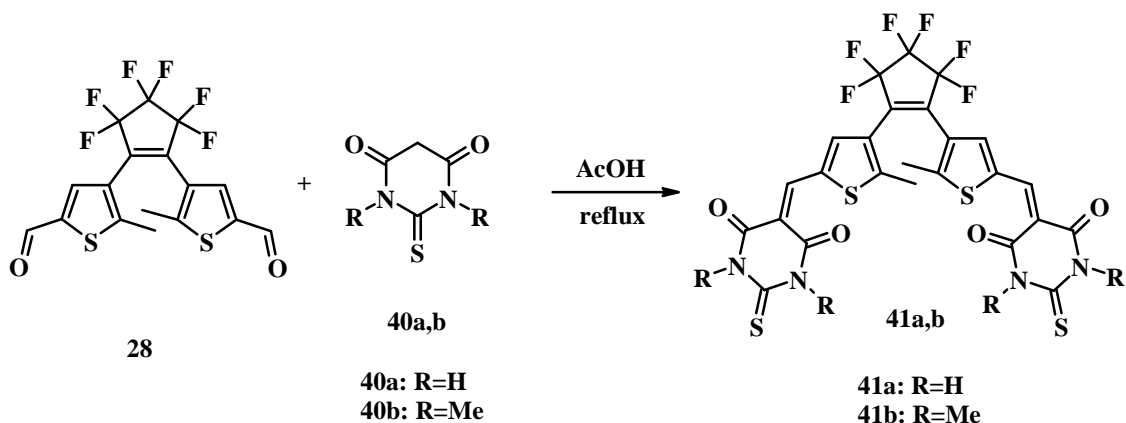
Схема 22



### 2.3. Синтез дитиенилперфторциклопентенов с тиобарбитуровыми и конденсированными заместителями.

В настоящем разделе диссертации описываются продукты конденсации альдегида **28** с различными тиобарбитуровыми кислотами, а также синтезы фотохромов с конденсированными заместителями. Целевые соединения **41** с хорошими выходами были получены при длительном кипячении смеси исходных реагентов в уксусной кислоте (Схема 23).

Схема 23

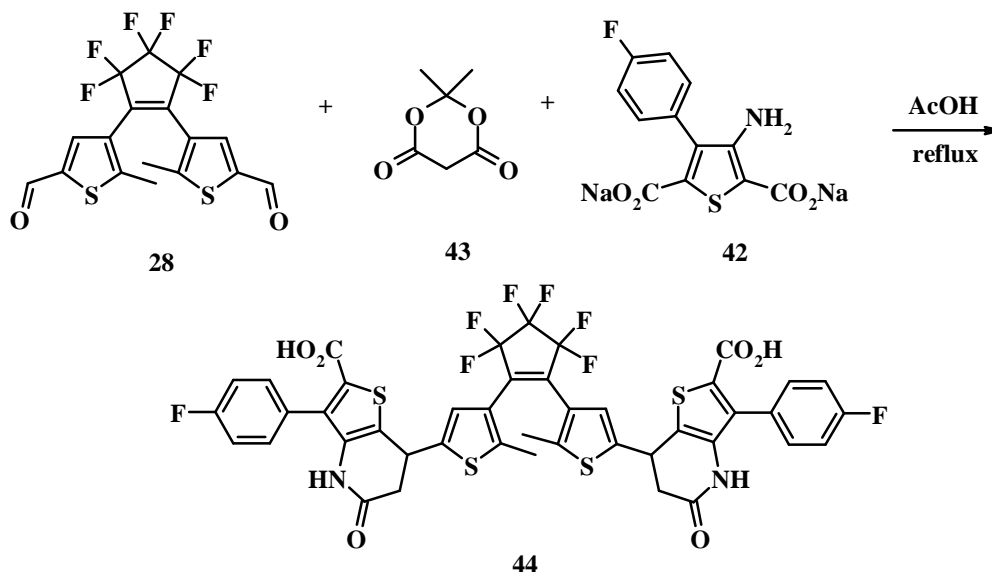


При изучении физико-химических свойств тиобарбитуровых производных **39a-b** было обнаружено, что продукты этого типа не обладают фотохромными свойствами.

Возможно, в рассматриваемом случае закрытая форма фотохрома термически нестабильна и претерпевает обратное превращение, сравнимое по скорости с фотоциклизацией.

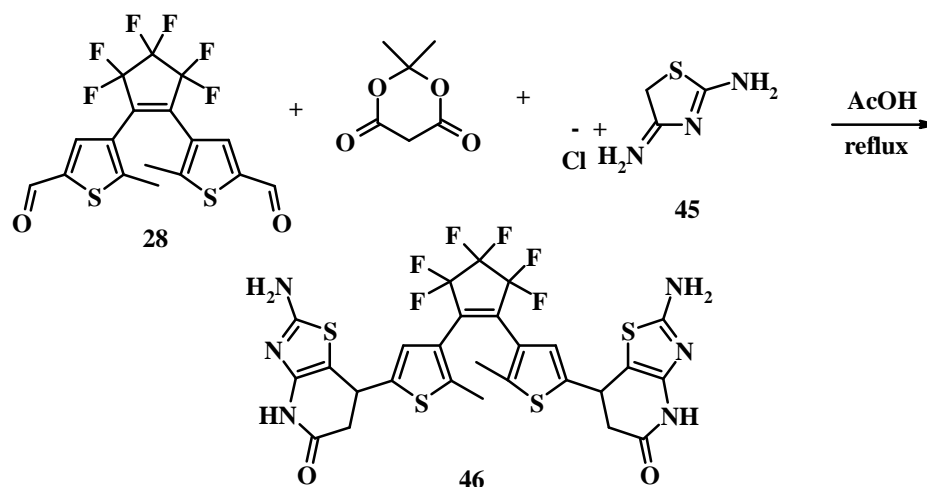
Синтез дитиенилэтенов с конденсированными заместителями был осуществлен с помощью трехкомпонентной конденсации диальдегида **28**, аминотиофена **42** и кислоты Мельдрума **43** (Схема 24). Реакция протекает при кипячении в уксусной кислоте и с хорошим выходом приводит к образованию полициклического производного **44**, содержащего карбоксильные функции.

Схема 24



Для получения дитиенилэтеновых производных содержащих аминогруппу мы провели реакцию между диальдегидом **28**, иминиевой солью аминотиазола **45** и кислотой Мельдрума. Фотохромный диамин **46** был выделен с хорошим выходом (Схема 25).

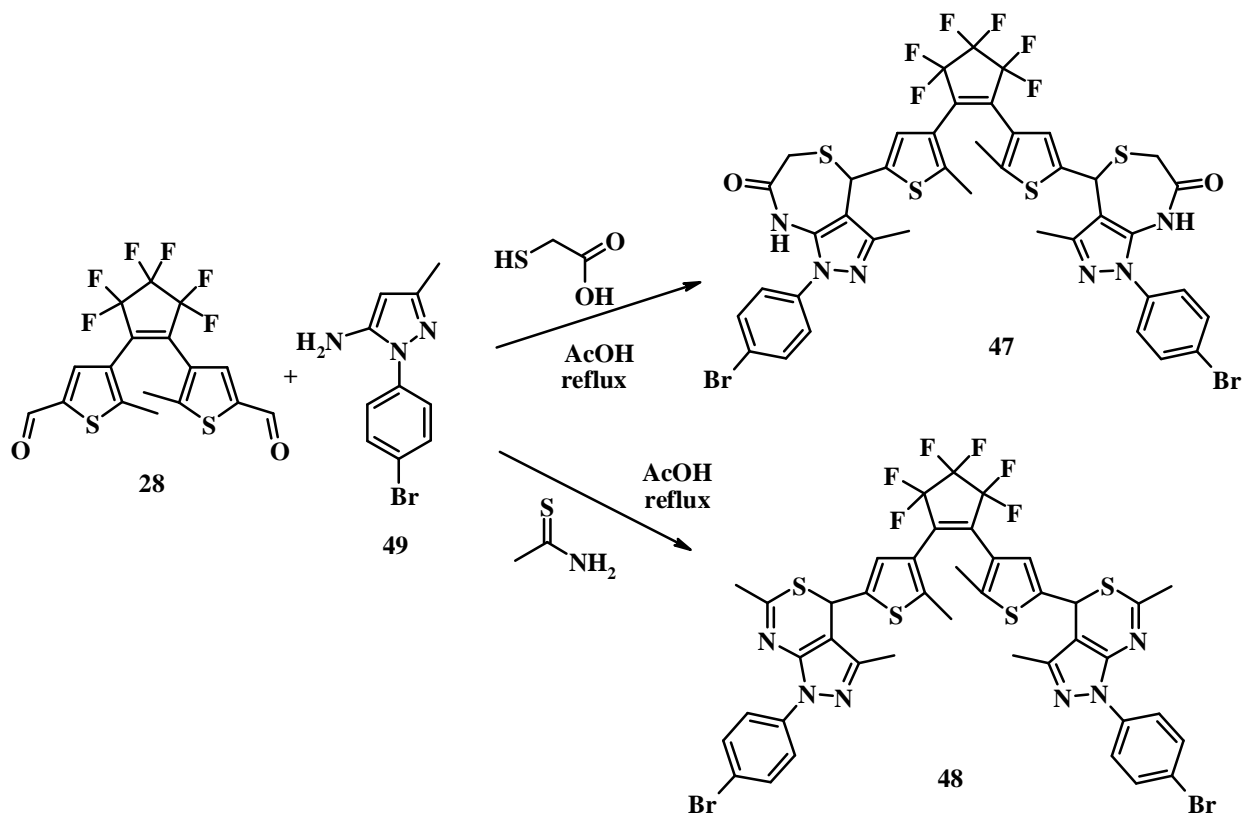
Схема 25



Для сравнения комплексообразующей способности экзоциклического атома серы с циклическим аналогом мы синтезировали производные **47** и **48**. Рассматриваемые трех-

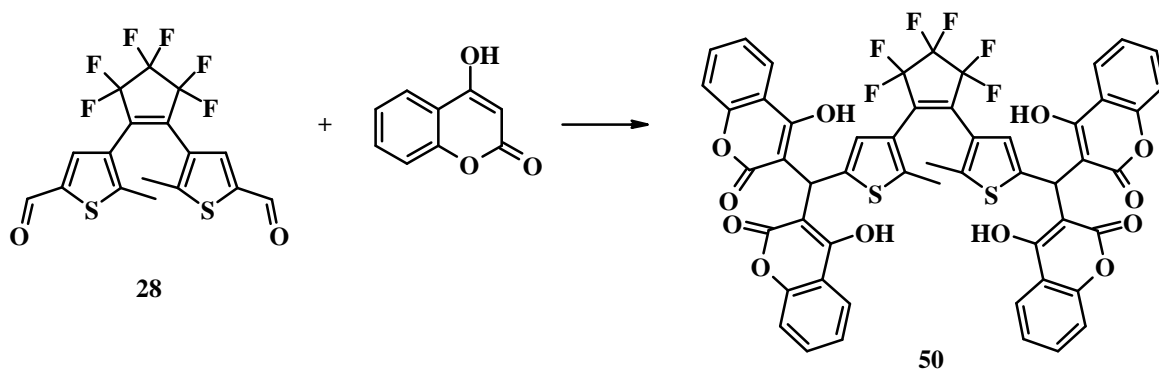
компонентные конденсации протекают с диальдегидом **28**, пиразолом **49** и с меркаптоуксусной кислотой или тиоацетамидом при кипячении в уксусной кислоте. Следует отметить, что реакция альдегидов с аминопиразолами и тиоацетамидом, приводящая к образованию пиразоло[3,4-d][1,3]тиазинов, ранее не была описана в литературе (Схема 26).

Схема 26



С целью получения гибридных фотохромных молекул, содержащих флуоресцентные фрагменты, мы провели конденсацию альдегида **28** с 4-гидроксикумарином. Конденсация протекает при длительном кипячении в уксусной кислоте (Схема 27). Полученный продукт **50** обладает интересными фотохромными и флуоресцентными свойствами.

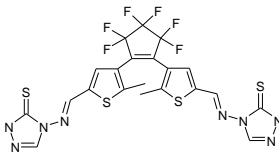
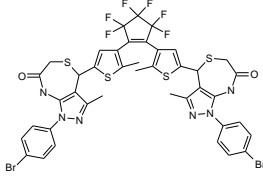
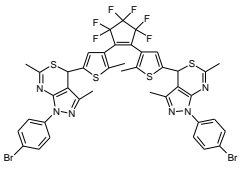
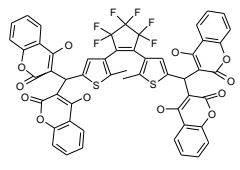
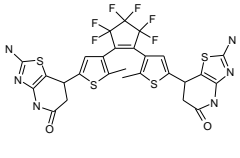
Схема 27



В диссертации анализируются результаты спектрально-кинетического исследования продуктов **39**, **47**, **48**, **50**, **46**, частично представленные в таблице 4. Показано, что все

синтезированные соединения кроме пиразоло[3,4-е][1,4]тиазепина **52** являются фотохромами.

Табл.4. Спектрально-кинетические характеристики соединений lhc929-933.

Шифр	Соединение	$\lambda^A$ , нм	$D^A$	$\lambda^B$ , нм	$\tau_{1/2}$ , с
<b>39</b>		254 270пл. 307 328 396 414	2,68 1,99 1,44 1,23 0,48 0,57	634	6% за 1800 сек
<b>47</b>		296	3,9	-	-
<b>48</b>		300	2,16	540	0% за 2750 сек
<b>50</b>		410	0,10	525	41,5% за 1600 сек
<b>46</b>		285пл.	1,17	595	37,5% За 2000 сек

Примечание:  $\lambda_A$ , и  $\lambda_B$  - длины волн максимумов полос поглощения открытой и циклической форм, соответственно;  $D_A$  –оптическая плотность в максимумах полос поглощения открытой формы;  $\tau_{1/2}$  – время, за которое максимальная величина фотоиндуцированной оптической плотности в максимуме полосы поглощения циклической формы в состоянии фоторавновесия снижается в 2 раза под действием нефилтрованного излучения.

## ВЫВОДЫ

1. Разработан общий метод синтеза симметричных и несимметричных дитиенилмалеиновых ангидридов, основанный на конденсации гетарилуксусных кислот и галогенкетонів гетероциклического ряда. На основе данного метода синтезирован широкий ряд фотохромных дитиенилэтенов с тиазольными заместителями.



2. Предложен способ получения малеимидов, содержащих при кольцевом атоме азота тиомочевинный фрагмент, взаимодействием дитиенилмалеиновых ангидридов с тиосемикарбазидами.
3. Синтезирован широкий круг функциональных производных дитиенилперфторциклопентена с серосодержащими заместителями в тиофеновых кольцах, которые обеспечивают эффективное связывание с наночастицами благородных металлов.
4. Изучены комплексообразующие свойства тиосемикарбазидных производных. Впервые показано, что продукты, содержащие тиоамидный фрагмент, могут образовывать стабильные комплексы с наночастицами серебра.
5. Исследованы спектральные свойства полученных фотохромных продуктов в растворах и полимерных пленках. Для роданиновых производных дитиенилперфторциклопентена обнаружен значительный сдвиг полосы поглощения закрытой формы в длинноволновую область.

**Основное содержание диссертации опубликовано в следующих работах:**

1. М. М. Краюшкин, Б. В. Личицкий, О. Ю. Кузнецова «Способ получения 3,4-дизамещенных малеиновых ангидридов или малеинимидов», Патент на изобретение RU, №2378273, приоритет изобретения от 10.01.2008, опубликовано 10. 01. 2010, Бюллетень №1, Заявка №20081144022.
2. О. И. Кобелева, Т. М. Валова, В. А. Барачевский, М. М. Краюшкин, Б. В. Личицкий, А. А. Дудинов, О. Ю. Кузнецова, Г. Е. Адамов, Е. П. Гребенников «Спектрально-кинетическое проявление взаимодействия фотохромных диарилэтенон с наночастицами серебра», Оптика и спектроскопия, 2010, 109 (1), 106-111.
3. М.М.Краюшкин, Б. В. Личицкий, А. А. Дудинов, О. Ю. Кузнецова, О.И.Кобелева, Т.М.Валова, В.А. Барачевский «Синтез и фотохромные свойства тиосемикарбазидных производных дитиенилперфторциклопентена», Известия Академии Наук серия Химическая, 2010, 5, стр. 1023-1025.
4. N. G. Shimkina, M. M. Krayushkin, O. Yu. Kuznetsova «New photochromic dithienylethenes for nanomaterials», 23rd International Symposium on the Organic Chemistry of Sulfur, June 29- July 4, 2008 Moscow, Russia, book of Abstracts, Moscow 2008, p.p. 136-137.
5. О. Ю. Кузнецова, Б. В. Личицкий, М. М. Краюшкин, «Новый способ получения 3,4-дизамещенных малеиновых ангидридов», III Молодежная конференция ИОХ РАН, 23-24 апреля 2009, Москва, Сборник тезисов, Москва стр. 90-91.

