

С. И. Луйксаар*, М. М. Краюшкин, Ю. А. Пьянков^а,
В. А. Барачевский^а

**СИНТЕЗ ФОТОХРОМНЫХ БИСФУЛЬГИМИДОВ КОНДЕНСАЦИЕЙ
(3*Z*)-3-[1-(2,5-ДИМЕТИЛ-3-ТИЕНИЛ)ЭТИЛИДЕН]-4-ИЗОПРОПИЛИДЕН)-
2,5-ФУРАНДИОНА С АРОМАТИЧЕСКИМИ ДИАМИНАМИ**

Конденсацией (3*Z*)-3-[1-(2,5-диметил-3-тиенил)этилиден]-4-изопропилиден-2,5-фурандиона с ароматическими диаминами получены первые представители производных тиофена с двумя фульгимидными фрагментами в одной молекуле. Исследованы фотохромные свойства полученных соединений и изучено влияние спейсера, соединяющего два фульгимидных фрагмента, на скорость реакций фотоокрашивания и фотообесцвечивания этих соединений.

Ключевые слова: 3-ацетил-2,5-диметилтиофен, фульгиды, фульгимиды, конденсация Штоббе, фотохромизм.

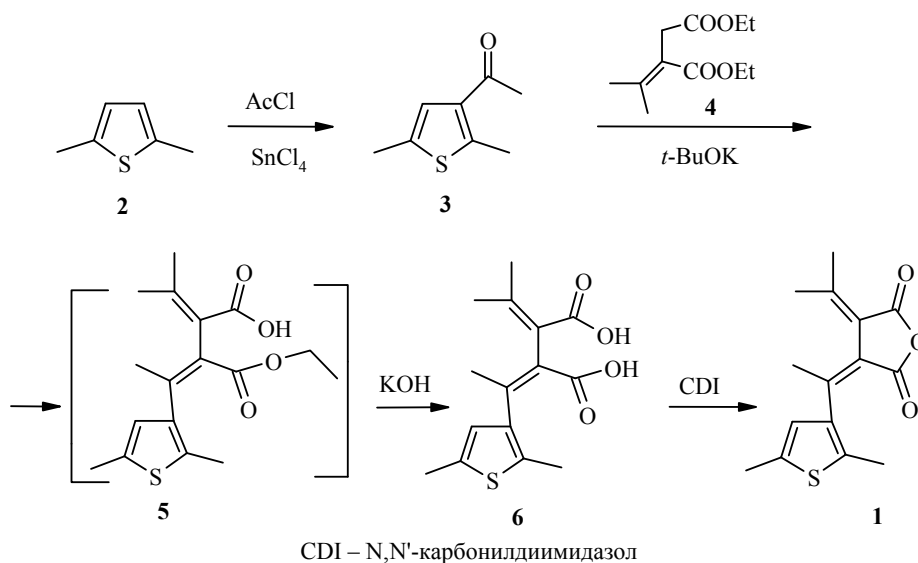
Фульгимиды тиофенового ряда в настоящее время рассматриваются как один из перспективных классов фотохромных соединений. Они обладают практически ценными фотохимическими характеристиками, такими как термическая необратимость и высокая химическая устойчивость, что позволяет рассматривать эти соединения как компоненты для создания молекулярных переключателей, а также систем записи, хранения и обработки информации [1–5].

Целью настоящей работы являются получение не описанных в литературе тиофеновых фульгимидов, содержащих два фульгимидных фрагмента в одной молекуле, связанных различными ароматическими мостиками, и выяснение влияния спейсера на их фотохромные свойства.

Разработанный нами подход к синтезу данного типа соединений включает получение описанного в литературе (3*Z*)-3-[1-(2,5-диметил-3-тиенил)этилиден]-4-изопропилиден-2,5-фурандиона (**1**) (схема 1) [6], который далее превращается в целевые продукты взаимодействием с ароматическими диаминами.

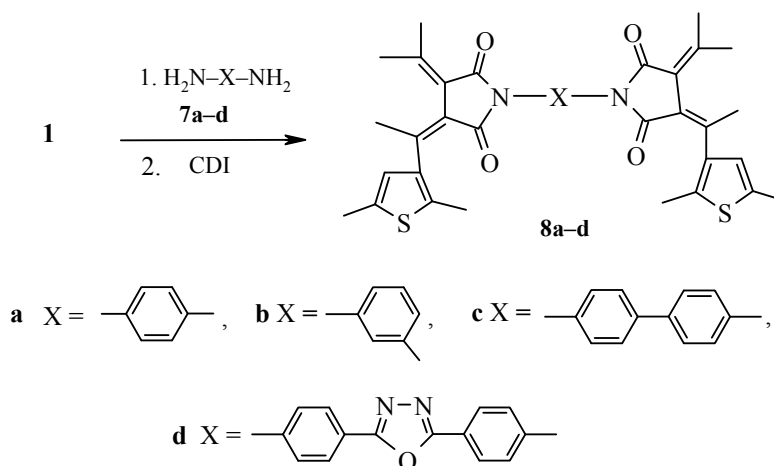
Конденсацией Штоббе 3-ацетил-2,5-диметилтиофена (**3**), полученного ацилированием 2,5-диметилтиофена (**2**) по Фриделю–Крафтсу, с диэтил-изопропилиденсукцинатом (**4**) в присутствии *t*-BuOK в качестве основания получен полуэфир **5**. Следует отметить, что применение в данной реакции в качестве основания *t*-BuOK, вместо описанного в литературе [7] NaOEt, позволяет получить более чистый продукт. Дальнейший щелочной гидролиз полуэфира спиртовым раствором KOH приводит к смеси (*Z*)- и (*E*)-изомеров 3-[1-(2,5-диметил-3-тиенил)этилиден]-4-изопропилиденантарной кислоты (**6**) в соотношении примерно 1:1. Циклизация образующейся дикислоты **6** N,N'-карбонилдиимидазолом при комнатной температуре приводит к соединению **1** с выходом 77% (схема 1).

Схема 1



Взаимодействие фульгида **1** и ароматических диаминов **7a–d** при кипячении в бензоле в течение 25–30 ч приводит к получению смеси промежуточно образующихся региоизомерных бисамидокислот. Циклизация последних без предварительной очистки разработанным нами ранее методом [8] с использованием N,N'-карбонилдиимидазола в мягких условиях при комнатной температуре в отличие от ранее применявшихся методов [2, 4] приводит к соответствующим бисфульгидам **8a–d** с выходами 36–52% (схема 2).

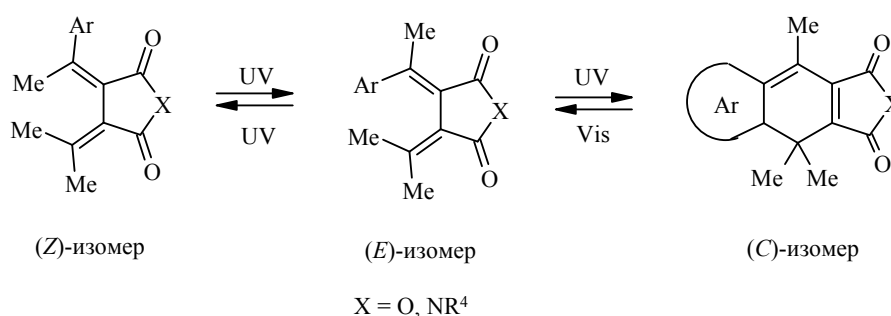
Схема 2



Строение всех синтезированных соединений подтверждено результатами элементного анализа, данными спектроскопии ЯМР ^1H и ИК, а также данными масс-спектрометрии. В ИК спектрах этих соединений присутствуют характеристические полосы амидных карбонильных групп при 1710 и 1755 cm^{-1} , соответствующие алкилиденсукцинимиду [9]. В спектрах ЯМР ^1H наблюдаются сигналы 10 метильных групп в виде синглетов в области δ 2.02–2.50 м. д., а также сигналы протонов тиофенового фрагмента в виде синглета при δ 6.56 м. д. Сигналы ароматических протонов фенильных заместителей присутствуют в виде дублетов в интервале δ 6.59–7.49 м. д.

Известно, что фульгиды и фульгимиды существуют в трех изомерных формах [1] (схема 3).

Схема 3



Все три изомера находятся в фотохимическом равновесии, причем фотохромные превращения происходят только между открытой (*E*)- и циклической (*C*)-формами. (*Z*)-Форма, в силу своей геометрии, не способна претерпевать циклизацию и на ее превращение в (*E*)-изомер дополнительно затрачивается энергия УФ облучения, что является, по-видимому, неизбежной проблемой, приводящей к понижению квантового выхода циклизации при использовании фульгидов и их производных. На основе спектров ЯМР ^1H может быть легко определена (*Z*)- или (*E*)-конфигурация фульгидов и фульгимидов, содержащих экзоциклический изопропилиденовый заместитель – этот вопрос детально проработан в литературе [10, 11]. Конфигурации подобных фульгидов и фульгимидов определяются по химическим сдвигам метильных групп изопропилиденового фрагмента.

(*Z*)-Изомеры фульгидов и фульгимидов характеризуются сигналами групп CH_3 изопропилиденового фрагмента, появляющимися в районе δ 1.9–2.5 м. д., в то время как группа (*E*)- CH_3 изопропилиденового фрагмента (*E*)-изомера дает сигнал при δ 1.3–1.4 м. д., что обусловлено действием экранирующего эффекта тиофенового цикла, проявляющимся только в (*E*)-изомерах фульгидов и фульгимидов. Сигналы метильных групп всех синтезированных нами фульгимидов (соединения **8a–d**) лежат в диапазоне δ 2.02–2.50 м. д., что свидетельствует об их (*Z*)-конфигурации.

Спектральные кинетические характеристики* фульгимидов **8a–d** в толуоле

Соединение	λ_A^{\max} , нм	λ_B^{\max} , нм	ΔD_B^{\max}	k_{AB}/k_{BA}
8a	330	528	1.2	0.7
8b	335	530	0.9	0.6
8c	335	530	1.5	0.4
8d	310	530	1.1	0.4

* λ_A^{\max} и λ_B^{\max} – длины волн максимумов полос поглощения исходной (открытой) **A** и фотоиндуцированной (циклической) **B** форм; D_B^{\max} – фотоиндуцированное изменение оптической плотности на длине волны максимума полосы поглощения фотоиндуцированной формы **B** при УФ облучении через фильтр УФС-2; k_{AB}/k_{BA} – соотношение констант скоростей фотоокрашивания и фотообесцвечивания фотохромных соединений.

В масс-спектре соединений **8a–d** присутствуют интенсивные пики молекулярного иона ($I = 72\text{--}87\%$) и фрагмента $[M-CH_3]^+$ (100%). Высокую интенсивность также имеют пики с m/z 189 (72%) и 217 (64%), идентифицировать которые не удалось из-за сложного распада данного соединения в условиях масс-спектрометрии электронного удара.

Согласно результатам фотохимических исследований синтезированных фульгимидов, представленных в таблице, все соединения имеют одинаковый максимум поглощения для открытого (**A**) и циклического (**B**) изомеров, за исключением соединения **8d** (рис. 1), у которого максимум поглощения открытой формы сдвинут в коротковолновую область на 25 нм.

Это свидетельствует о том, что фенильные кольца и 1,3,4-оксадиазольный цикл фактически не участвуют в сопряжении с двумя фульгимидными фрагментами.

Судя по изменению оптической плотности в фотоиндуцированном состоянии на длине волны максимума поглощения циклического изомера, светочувствительность соединений не зависит от структуры спейсера, соединяющего два фульгимидных фрагмента, за исключением структуры **8c**.

Анализ соотношения констант фотоокрашивания и фотообесцвечивания соединений **8a–d** свидетельствует о том, что увеличение длины спейсера приводит к увеличению интенсивности фотообесцвечивания соединений по сравнению с интенсивностью их фотоокрашивания, достигая максимальных значений для соединения с наибольшей длиной спейсера – фульгимида **8d** (рис. 2).

Таким образом, в ходе проделанной работы получены неописанные ранее фотохромные фульгимиды тиофенового ряда, содержащие два фульгимидных фрагмента в одной молекуле, соединенные мостиками различной длины, и исследованы фотохромные свойства полученных соединений, а также влияние спейсера, соединяющего два фульгимидных фрагмента, на скорость реакций фотоокрашивания и фотообесцвечивания этих соединений.

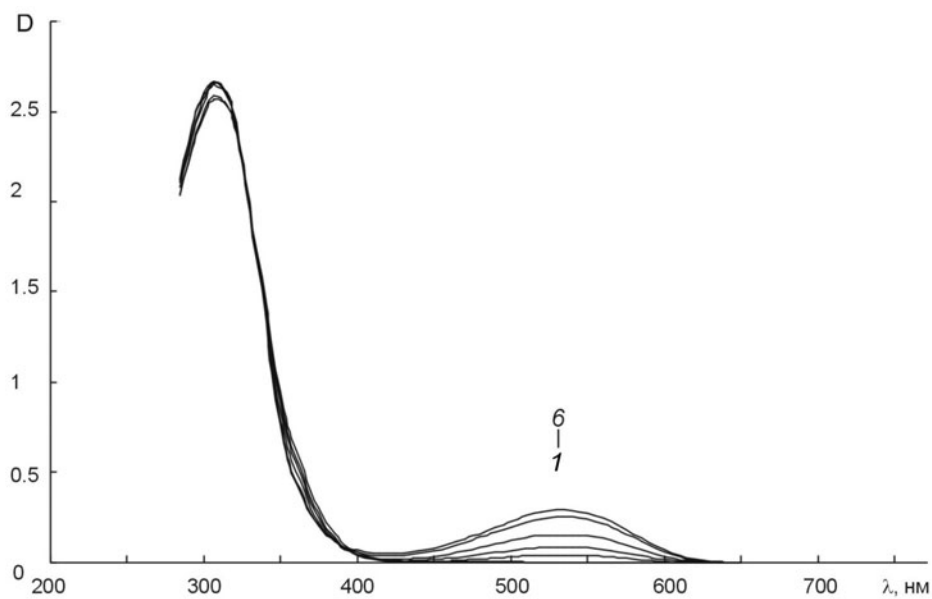


Рис. 1. Спектры поглощения фульгимида **8d** в толуоле до (1) и после облучения излучением 313 нм в течение 1 (2), 2 (3), 4 (4), 8 (5) и 12 мин (6)

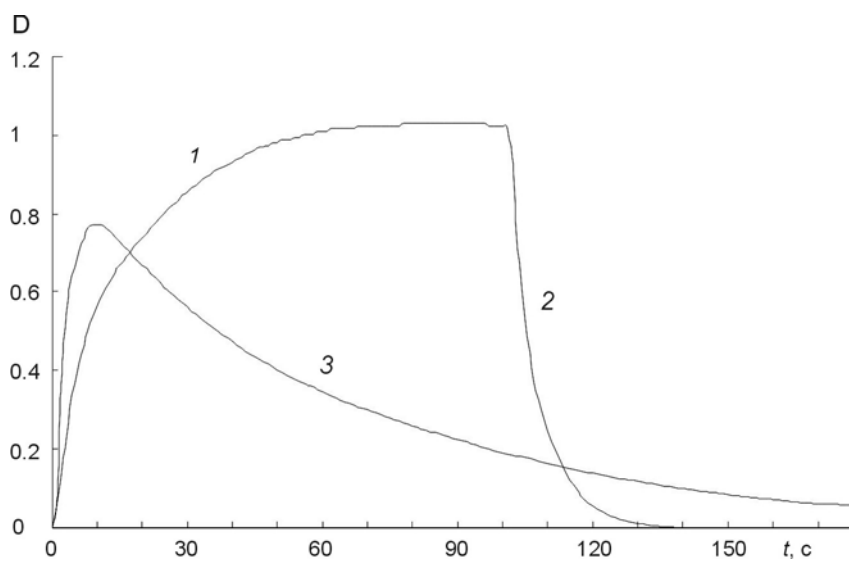


Рис. 2. Кинетика фотоокрашивания под действием излучения 313 нм (1), фотообесцвечивания под действием излучения 546 нм (2) и фоторазложения под действием нефилтрованного излучения ртутной лампы (3) растворов фульгимида **8d** в толуоле

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ИК спектры сняты на приборе Perkin–Elmer-577 (прессовка KBr). Спектры ЯМР ^1H зарегистрированы на радиоспектрометре Bruker WM-250 (250 МГц) в CDCl_3 , масс-спектры (ЭУ) сняты на приборе Kratos MS-30 с прямым вводом образца в ионный источник, ионизирующее напряжение 70 эВ, ток эмиссии 0.1 мА, температура в ионизационной камере 250 °С. Температуры плавления измерены на микроскопном столике Voetius. Анализ реакционных смесей и контроль чистоты выделенных продуктов проведены методом ТСХ на пластинах Silufol UV-254, элюент этилацетат–петролейный эфир (т. пл. 40–70 °С) в соотношении 3:1.

В работе использованы коммерчески доступные 2,5-диметилтиофен, *трет*-бутилат калия и N,N'-карбонилдиимидазол (фирма Acros). 3-Ацетил-2,5-диметилтиофен (**3**) [12] и 2,5-ди(*n*-аминофенил)-1,3,4-оксадиазол (**7d**) [13] получены по известным методикам.

Исследования фотохромных свойств соединений **8a–d** проводились в толуольных растворах. Концентрация соединений в растворе составляла $c = 2 \cdot 10^{-4}$ М. Измерения проводились в кювете толщиной 2 мм. Спектры поглощения открытой и циклической форм измерялись на спектрофотометре Shimadzu UV-vis или Cary (Varian) в спектральном диапазоне 200–800 нм. Циклическая форма получалась после фотовозбуждения раствора излучением ртутной лампы ДРШ-250 через УФ светофильтр, выделяющий излучение λ 313 нм. Фотообесцвечивание раствора достигалось при облучении фильтрованным излучением λ 546 нм. Кинетика фотоокрашивания растворов фульгимидов измерялась на длине волны максимума полосы поглощения при облучении предварительно обесцвеченных растворов этих соединений тем же излучением. Кинетика фотообесцвечивания – при облучении предварительно окрашенных растворов этих соединений излучением ртутных линий лампы ДРШ-250, выделяемых с помощью соответствующих стеклянных фильтров.

Диэтил-3-изопропилиденсукцинат (4). В 300 мл *трет*-бутанола растворяют при нагревании 31 г (275 ммоль) *трет*-бутилата калия и добавляют при кипячении смесь 19 мл (250 ммоль) сухого ацетона и 52 мл (313 ммоль) диэтилсукцината в течение 1 ч. Затем реакционную смесь кипятят в течение 2 ч, после чего растворитель отгоняют, а к остатку добавляют 200 мл воды и экстрагируют эфиром. Водный слой отделяют, подкисляют соляной кислотой до кислой реакции и экстрагируют эфиром. Органический слой отделяют, эфир отгоняют, а к остатку приливают 200 мл этилового спирта и 1 мл серной кислоты и кипятят в течение 12 ч. После этерификации, этиловый спирт упаривают на роторном испарителе, к остатку приливают 200 мл воды и экстрагируют хлористым метилом. Оставшееся после упаривания растворителя подвижное масло подвергают вакуумной перегонке. Выход соединения **4** 29.5 г (56%), т. кип. 118–120 °С (8 мм рт. ст.), n_D^{22} 1.4538 (т. кип. 100–102 °С (2 мм рт. ст.), n_D^{20} 1.4550 [7]).

(3Z)-3-[1-(2,5-Диметил-3-тиенил)этилиден]-4-изопропилиденантарная кислота (6). В круглодонную колбу, снабженную обратным холодильником и капельной воронкой, помещают при перемешивании магнитной мешалкой 11 г (100 ммоль) *t*-BuOK в 250 мл сухого толуола. К образовавшейся суспензии прибавляют по каплям в течение 30 мин раствор 20 г (90 ммоль) соединения **4** и 14.4 г (90 ммоль) 3-ацетил-2,5-диметилтиофена (**3**) в 50 мл сухого толуола. Реакционную смесь перемешивают при комнатной температуре в течение 8 ч. Затем отгоняют растворитель, к остатку добавляют 250 мл воды и экстрагируют эфиром (2 × 100 мл). Водный слой отделяют, подкисляют HCl до слабокислой реакции. Затем экстрагируют хлороформом (3 × 70 мл). Органический слой отделяют, сушат над CaCl_2 и упаривают растворитель на роторном испарителе. Остаток, представляющий собой полуэфир **5**, растворяют в 100 мл 10% этанольного раствора КОН и гидролизуют в течение 7 ч. Затем растворитель отгоняют досуха, к остатку добавляют 100 мл воды и подкисляют до слабокислой

реакции. Дикислоту **6** экстрагируют хлороформом, растворитель отделяют, сушат над CaCl_2 и отгоняют растворитель на роторном испарителе. Остаток представляет собой темно-коричневое тягучее масло. К нему добавляют 200 мл петролейного эфира и 30 мл диэтилового эфира. Отфильтровывают выпавшие кристаллы, промывают их на фильтре Шотта петролейным эфиром и сушат в вакуум-эксикаторе. Получают 11.98 г (44%) белых кристаллов дикислоты **6**, т. пл. 203–205 °С (т. пл. 204–205 °С [6]).

(3Z)-3-[1-(2,5-Диметил-3-тиенил)этилиден]-4-изопропилиден-2,5-фурандион (1). Растворяют при перемешивании 11.98 г (41 ммоль) дикислоты **6** в 50 мл сухого ТГФ и к образовавшемуся раствору прибавляют 120 ммоль N,N'-карбонилдиимидазола. Реакционную смесь перемешивают при комнатной температуре в течение 3 ч. Затем отгоняют на роторном испарителе растворитель, к остатку приливают 100 мл воды и экстрагируют хлористым метиленом. Растворитель упаривают, к остатку добавляют 20 мл петролейного эфира и оставляют в холодильнике (т. пл. 0–5 °С) на 1 ч. Выпавшие кристаллы отфильтровывают на фильтре Шотта и промывают петролейным эфиром. После перекристаллизации из смеси хлороформ–петролейный эфир, 1:2, получают 8.72 г (77%) бледно-желтых кристаллов ангидрида **1** с т. пл. 155–156 °С (т. пл. 155–156 °С [6]).

Взаимодействие (3Z)-3-[1-(2,5-диметил-3-тиенил)этилиден]-4-изопропилиден-2,5-фурандиона (1) с ароматическими диаминами (общая методика). К раствору 1.8 ммоль диамина **7a–d** в 30 мл сухого бензола прибавляют 1 г (3.6 ммоль) фульгида **1** и кипятят реакционную смесь в течение 25–30 ч. По окончании кипячения отфильтровывают выпавшие кристаллы амидокислоты и используют ее далее без дополнительной очистки. Выделенные кристаллы суспензируют в 30 мл сухого тетрагидрофурана и добавляют 8 ммоль N,N'-карбонил-диимидазола. Реакционную смесь перемешивают в течение 5 ч при комнатной температуре. Затем отгоняют на роторном испарителе растворитель, к остатку добавляют 100 мл воды и экстрагируют этилацетатом. После отгонки растворителя полученный аморфный осадок очищают колоночной хроматографией на силикагеле. Элюент смесь петролейный эфир–этилацетат, 2:1.

(Z)-1,4-Фениленбис(3-[1-(2,5-диметил-3-тиенил)этилиден]-4-изопропилиден)пирролидин-2,5-дион (8a). Получают 0.43 г (38%) светло-желтых кристаллов соединения **8a**, т. пл. 258–260 °С (хлороформ–петролейный эфир). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 2.04 (6H, с, 2CH₃); 2.12 (6H, с, 2CH₃); 2.34 (6H, с, 2CH₃); 2.41 (6H, с, 2CH₃); 2.49 (6H, с, 2CH₃); 6.56 (2H, с, 2H-4 тиф.); 7.40 (4H, с, H аром.). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 624 [M]⁺ (87). Найдено, %: С 69.20; Н 5.81; S 10.26. C₃₆H₃₆N₂O₄S₂. Вычислено, %: С 68.91; Н 5.80; S 10.17.

(Z)-1,3-Фениленбис(3-[1-(2,5-диметил-3-тиенил)этилиден]-4-изопропилиден)пирролидин-2,5-дион (8b). Получают 0.4 г (36%) светло-желтых кристаллов соединения **8b**, т. пл. 174–178 °С (хлороформ–петролейный эфир). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 2.02 (6H, с, 2CH₃); 2.11 (6H, с, 2CH₃); 2.33 (6H, с, 2CH₃); 2.41 (6H, с, 2CH₃); 2.48 (6H, с, 2CH₃); 6.56 (2H, с, 2H-4 тиф.); 7.31–7.47 (4H, м, H аром.). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 624 [M]⁺ (72). Найдено, %: С 69.20; Н 5.81; S 10.26. C₃₆H₃₆N₂O₄S₂. Вычислено, %: С 68.97; Н 5.78; S 10.19.

(Z)-4,4'-Бифениленбис(3-[1-(2,5-диметил-3-тиенил)этилиден]-4-изопропилиден)пирролидин-2,5-дион (8c). Получают 0.61 г (49%) белых кристаллов **8c**, т. пл. >260 °С (хлороформ–петролейный эфир). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 2.04 (6H, с, 2CH₃); 2.12 (6H, с, 2CH₃); 2.34 (6H, с, 2CH₃); 2.41 (6H, с, 2CH₃); 2.49 (6H, с, 2CH₃); 6.56 (2H, с, 2H-4 тиф.); 7.38 (4H, д, $J = 8.2$, H аром.); 7.60 (4H, д, $J = 8.2$, H аром.). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 700 [M]⁺ (81). Найдено, %: С 71.97; Н 5.75; S 9.15. C₄₂H₄₀N₂O₄S₂. Вычислено, %: С 71.84; Н 5.71; S 8.98.

(Z)-4,4'-(2,5-Дифенилен-1,3,4-оксадиазолил)бис(3-[1-(2,5-диметил-3-тиенил)этилиден]-4-изопропилиден)пирролидин-2,5-дион (8d). Получают 0.72 г (52%) белых кристаллов соединения **8d**, т. пл. 180–183 °С (хлороформ–петролейный

эфир). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 2.04 (6H, с, 2CH₃); 2.12 (6H, с, 2CH₃); 2.34 (6H, с, 2CH₃); 2.40 (6H, с, 2CH₃); 2.49 (6H, с, 2CH₃); 6.56 (2H, с, 2H-4 тиоф.); 7.58 (4H, д, $J = 8.8$, H аром.); 8.16 (4H, д, $J = 8.8$, H аром.). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 768 [$\text{M}]^+$ (76). Найдено, %: С 68.73; Н 5.24; S 8.34. $\text{C}_{44}\text{H}_{40}\text{N}_4\text{O}_5\text{S}_2$. Вычислено, %: С 68.61; Н 5.30; S 8.17.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Y. Yokoyama, *Chem. Rev.*, **100**, 1717 (2000).
2. M. A. Fox, J. R. Hurst, *J. Am. Chem. Soc.*, **106**, 7626 (1984).
3. I. Willner, S. Rubin, J. Wonner, F. Effenberger, P. Bäuerle, *J. Am. Chem. Soc.*, **114**, 3150 (1992).
4. H. G. Heller; GB Pat. 1464603; *Chem. Abstr.*, **84**, 166263 (1976).
5. A. Kaneko, A. Tomoda, M. Ishizuka, H. Suzuki, R. Matsushima, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **61**, 3569 (1988).
6. A. P. Glaze, S. A. Harris, H. G. Heller, W. Johncock, S. N. Oliver, P. J. Strydom, J. Whittall, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, 957 (1985).
7. C. S. Marvel, R. L. Myers, J. H. Saunders, *J. Am. Chem. Soc.*, **70**, 1694 (1948).
8. M. Krayushkin, F. Stoyanovich, S. Shorunov, *Mendeleev Commun.*, 192 (2003).
9. Л. А. Казицына, Н. Б. Куплетская, *Применение УФ-, ИК- и ЯМР-спектроскопии в органической химии*, Высшая школа, Москва, 1971, с. 42.
10. J. Kiji, T. Okano, H. Kitamura, Y. Yokoyama, S. Kubota, Y. Kurita, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **68**, 616 (1995).
11. V. Deblauwe, G. Smets, *Makromol. Chem.*, **189**, 2503 (1988).
12. Я. Л. Гольдфарб, В. П. Литвинов, В. И. Шведов, *ЖОХ*, **30**, 534 (1960).
13. Я. А. Левин, М. С. Скоробогатова, *ХГС*, 1114 (1967). [*Chem. Heterocycl. Comp.*, **3**, 864 (1967)].

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского РАН,
Москва 119991, Россия
e-mail: luyksaar@gmail.com

Поступило 24.06.2009

^aЦентр фотохимии РАН,
Москва 119421, Россия
e-mail: barva@photonics.ru