



003055058

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

08 FEB 2007

На правах рукописи

ШИМКИН

Алексей Алексеевич

**СИНТЕЗ СПИРОСОЕДИНЕНИЙ И МЕРОЦИАНИНОВ НА ОСНОВЕ
1-БЕНЗОТИЕНО[3,2-*b*]ПИРРОЛА**

02.00.03 – Органическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Москва – 2007

Работа выполнена в Лаборатории гетероциклических соединений
Института органической химии имени Н. Д. Зелинского РАН

НАУЧНЫЙ РУКОВОДИТЕЛЬ: доктор химических наук, профессор
Краюшкин Михаил Михайлович

ОФИЦИАЛЬНЫЕ ОППОНЕНТЫ: доктор химических наук
Фёдорова Ольга Анатольевна
доктор химических наук, профессор
Литвинов Виктор Петрович

ВЕДУЩАЯ ОРГАНИЗАЦИЯ: Южный научный центр РАН,
Ростов-на-Дону

Защита диссертации состоится "16" февраля 2007 г. в 10⁰⁰ часов на заседании Диссертационного совета К 002.222.01 по присуждению ученой степени кандидата химических наук при Институте органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН по адресу: 119991, Москва, Ленинский проспект, 47.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ИОХ РАН.

Автореферат разослан "15" января 2007 г.

Ученый секретарь
Диссертационного совета
К 002.222.01 при ИОХ РАН
доктор химических наук



Родиновская Л. А.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Фотохромные спиропираны и спирооксазины интенсивно изучаются в качестве материалов для светофильтров, молекулярных переключателей, фотоконтролируемых магнетиков, оптических и флуоресцентных сенсоров на ионы металлов и биологические объекты. Несмотря на большой объём исследований, проблема получения новых производных фотохромных спиро-соединений по-прежнему остаётся актуальной.

Под действием ультрафиолетового света спирособоединения в результате электроциклической реакции превращаются в интенсивно окрашенные вещества, аналогичные по строению мероцианиновым красителям, используемым в таких областях, как сенсбилизация фотографических эмульсий, нелинейная оптика, запись и хранение информации, солнечная и водородная энергетика.

Подавляющее большинство известных спиропиранов и спирооксазинов построено на основе индола, одним из ближайших аналогов которого является тиено[3,2-*b*]пиррол и его конденсированные производные. Данная работа продолжает исследования, проводимые в Лаборатории гетероциклических соединений ИОХ РАН, и направлена на разработку методов получения неизвестных ранее спирособоединений и мероцианиновых красителей бензотиенопирролинового ряда. Предполагалось, что замена бензольного цикла в индоле на электроноизбыточную бензотиофеновую систему приведёт к модификации спектральных и физико-химических свойств циклических и мероцианиновых форм спирособоединений, что позволит найти новые сферы применения фотохромных материалов.

Целью работы является разработка удобного метода синтеза конденсированных производных тиено[3,2-*b*]пиррола и получение на их основе фотохромных спирособоединений и мероцианиновых красителей тиенопирролинового ряда, а также изучение физико-химических свойств данных соединений.

Научная новизна. Разработан общий метод получения 1*H*- и 3*H*-[1]бензотиено[3,2-*b*]пирролов, основанный на взаимодействии гидразонов тиофен-3-онов с кетонами в условиях реакции Фишера.

Взаимодействием четвертичных солей 3*H*-бензотиенопирроля с производными салицилового альдегида получены первые представители спиропиранов, а взаимодействием соответствующего метиленового основания с 1-нитрозо-2-нафтолом и

монооксимом 9,10-фенантрохинона – ранее неизвестные спирооксазины на основе 1-бензотиено[3,2-*b*]пиррола.

Реакцией четвертичных солей 3*H*-бензотиенопирроля с гетероциклическими гидроксиальдегидами или диметиламинометиленовыми производными гетероциклов синтезированы первые мероцианиновые красители бензотиенопирролинового ряда.

Обнаружена не имеющая аналогий для индольных производных сигматропная перегруппировка 3*H*-бензотиенопирролов и их четвертичных солей, приводящая к 2*H*-[1]бензотиено[3,2-*b*]пирролам. Показано, что процесс чувствителен к влиянию заместителей как в бензольном кольце, так и в пиррольном цикле.

На основе 2*H*-бензотиенопирролов – продуктов перегруппировки 3*H*-пирролов – получены спиропираны и мероцианиновые красители неизвестного ранее типа с максимумами поглощения, смещёнными более чем на 110 нм в длинноволновую область по сравнению с "классическими" аналогами.

Практическая ценность. Разработан эффективный метод синтеза 1-бензотиено[3,2-*b*]пирролов, применимый для получения как 1*H*-, так и 3*H*-производных.

Получен ряд спиропиранов тиенопирролинового ряда, проявляющих фото- и термохромные свойства. Синтезированы гибридные фотохромные соединения, содержащие в своей структуре спиропирановый и гидроксииминный фрагменты.

Предложен модифицированный метод синтеза спирооксазинов, позволяющий значительно увеличить выходы целевых соединений.

Получены мероцианины на основе 3*H*- и 2*H*-бензотиенопирролов, максимумы полос поглощения которых лежат в широком интервале длин волн (500-650 нм). Показано, что синтезированные продукты могут представлять интерес в качестве красителей и компонентов композитных плёнок.

Апробация работы и публикации. Материалы диссертационной работы были представлены на 4-ом Международном симпозиуме по фотохромизму ISOP'04 (Аркашон, Франция, 2004 г.), VIII Молодёжной научной школе-конференции по органической химии (Казань, 2005 г.), I и II Молодёжных конференциях ИОХ РАН (Москва, 2005, 2006 гг.), 9-ой Международной конференции по солнечной энергии и прикладной фотохимии SOLAR'06 (Каир, Египет, 2006 г.). Основное содержание работы изложено в публикациях в виде 4 статей и 5 тезисов докладов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 05-03-33191) и Международного научно-технического центра (проект № 2117).

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, литературного обзора, посвящённого методам синтеза спиропиранов и мероцианинов, обсуждения результатов, экспериментальной части, выводов и списка цитируемой литературы, включающего 351 наименования. Работа изложена на 132 страницах печатного текста.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Диссертационное исследование включает три основные части: разработку метода синтеза производных 1-бензотиено[3,2-*b*]пиррола, получение спиросоединений и мероцианинов на их основе, а также изучение фото- и термохромных свойств для определения сферы применения полученных веществ. Ключевыми соединениями в синтезе спиропиранов, спирооксазинов и мероцианиновых красителей являются тиенопирролены **A**, которые мы предполагали получить по методу Фишера, исходя из доступных конденсированных производных тиофен-3-она **B** (Схема 1).

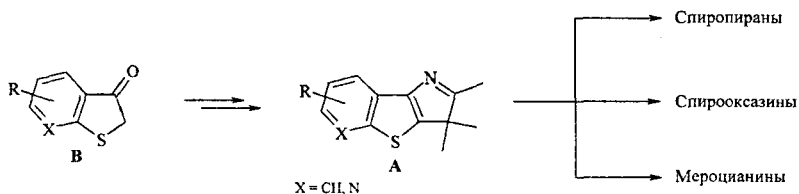


Схема 1.

Нами были изучены два подхода к синтезу соединений **A**: получение тиенопирролов **C** с последующим алкилированием их литиевых солей и прямой синтез 3*H*-пирролов исходя из гидразонов **D**; оба подхода основаны на реакции Фишера (Схема 2).

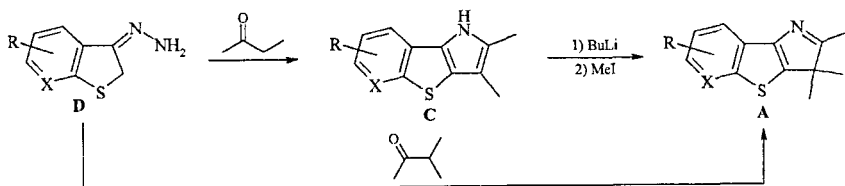


Схема 2.

В первом случае задача облегчалась тем, что аналогичный синтез неконденсированных тиенопирролов был описан в литературе. Второй метод для получения тиенопирролинов ранее не применялся, однако он представлялся более перспективным, так как практически не накладывает ограничений на характер заместителей.

Разработка метода синтеза 1*H*-[1]бензотиено[3,2-*b*]пирролов

В обеих предложенных нами схемах в качестве исходных веществ используются гидразоны тиофен-3-онов, синтез которых не был описан в литературе. Гидразоны 4-6 были получены взаимодействием тиофенонов 1-3 с гидразингидратом в спиртовом растворе в присутствии каталитических количеств *n*-толуолсульфокислоты (Схема 3). Позже мы обнаружили, что гидразоны удобнее получать из 3-ацетокситиофенов, поскольку тиофеноны легко окисляются кислородом воздуха. Наличие в соединении 3 основного пиридинового фрагмента не препятствует протеканию реакции.

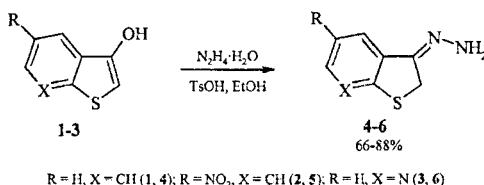


Схема 3.

Исследование взаимодействия гидразона 4 с кетонами в различных условиях позволило разработать оптимальный метод получения бензотиенопирролов 7 (Схема 4). В отличие от синтеза индолов, данная реакция сопровождается образованием битиофена 8, являющегося, по-видимому, результатом нуклеофильного замещения в тиофеновом ядре и последующей [3,3]-сигматропной перегруппировки образующегося азина 9.

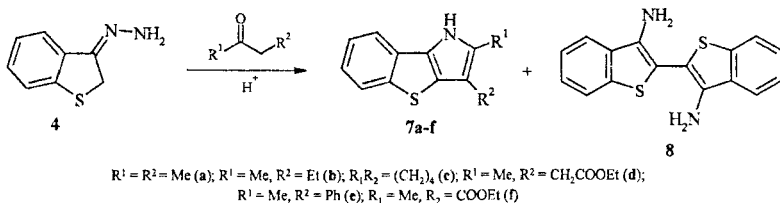
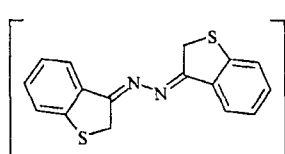


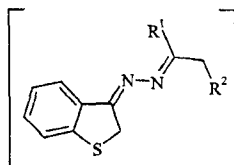
Схема 4.

Варьируя условия реакции, мы обнаружили, что минимизировать влияние побочного процесса и значительно увеличить выходы целевых тиенопирролининов удаётся, используя гидрохлорид гидразона **4** в бензоле (Таблица 1, метод *A*). Применение описанных в литературе условий (кипячение реагентов в спирте в присутствии HCl, метод *B*), как и проведение реакции в две стадии (получение несимметричных азинов **10** кипячением реагентов в бензоле с последующим пропуском хлороводорода, метод *C*) приводит к гораздо меньшим выходам тиенопирролов.

Таблица 1.



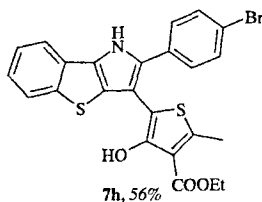
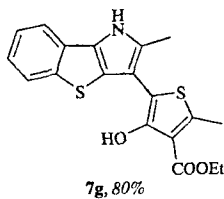
9



10

№	Выход, %		
	<i>A</i>	<i>B</i>	<i>C</i>
7a	87	40	57
7b	70	38	19
7c	90	39	48
7d	82	46	24
7e	65	26	15
7f	51	3	28

Универсальность метода подтверждается получением бензотиенопирролов со сложными заместителями **7g,h**. Необходимые для синтеза кетоны были получены *S*-алкилированием 4-гидрокси-2-метил-3-этоксикарбонилтиофена α -галогенкетонами по ранее разработанной нами методике.



Разработанный метод делает доступными разнообразные производные 1-бензотиено[3,2-*b*]пиррола. Особенностью предложенного подхода является использование солянокислой соли гидразона и проведение реакции в бензоле. Это позволяет уменьшить количество побочных продуктов и значительно увеличить выходы тиенопирролов.

Синтез тиенопирроленов

В настоящем разделе диссертационного исследования рассматриваются два подхода к синтезу 3*H*-бензотиенопирролов.

По аналогии с распространённым методом синтеза индолининов взаимодействием тиенопиррола **7a** с *n*-бутиллитием и иодистым метилом был получен тиенопирроленин **11a**, при этом наблюдается образование значительного количества продукта *N*-алкилирования **12** (Схема 5).

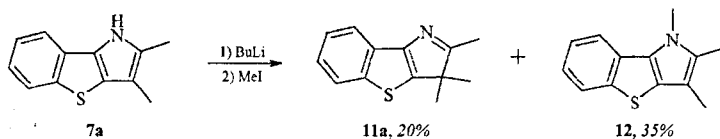


Схема 5.

В отличие от литературного метода, выход 3*H*-пиррола оказался очень низким, варьирование условий не привело к его существенному увеличению. Кроме того, использование *n*-бутиллития накладывало значительные ограничения на строение исходных тиенопирролов, которые не могли содержать реакционноспособных заместителей. В связи с этим было реализовано прямое получение 3*H*-пирролов по реакции Фишера.

Взаимодействие гидразона **4** с 3-метилбутан-2-оном в условиях, разработанных нами для синтеза 1*H*-бензотиенопирролов, привело к тиенопирроленину **11a** с выходом 61% (Схема 6).

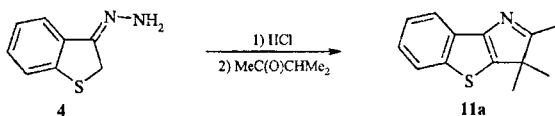
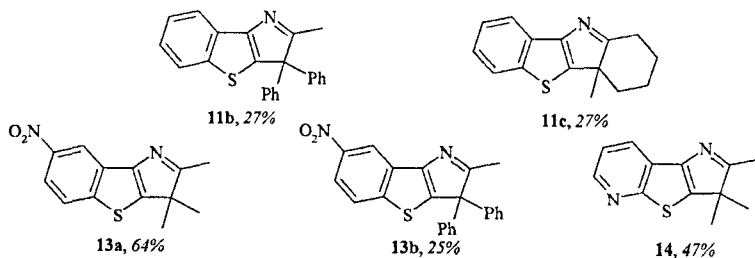


Схема 6.

Аналогично были получены 3*H*-бензотиенопирролы **11b,c**, **13a,b** и **14**. Стоит отметить, что при синтезе тиенопирроленов, содержащих акцепторные заместители в ароматическом ядре, образование продукта бензидиновой перегруппировки, аналогичного **8**, не наблюдалось.



Нитрогруппа в соединении **13a** может быть легко восстановлена до аминогруппы (Схема 7).

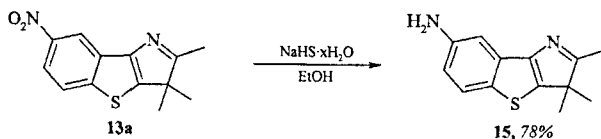


Схема 7.

Таким образом, метод, разработанный нами для синтеза 1*H*-бензотиенопирролов, был с успехом применён для получения конденсированных тиенопирроленинов – исходных веществ для синтеза спирособъединений и мероцианиновых красителей.

Алкилирование 3*H*-пирролов и сигматропная перегруппировка их солей

Данный раздел посвящён обнаруженной нами сигматропной перегруппировке солей тиенопирроленинов, приводящей к 2*H*-пирролам.

Для синтеза спирособъединений и мероцианинов тиенопирролинового ряда необходимы метиленовые основания или четвертичные аммонийные соли тиенопирроля. Алкилированием тиенопирроленина **11a** метилтрифлатом была получена соль **16**, однако наряду с ней была обнаружена соль **17**, являющаяся продуктом миграции метильной группы из положения 3 в положение 2 пиррольного кольца (Схема 8).

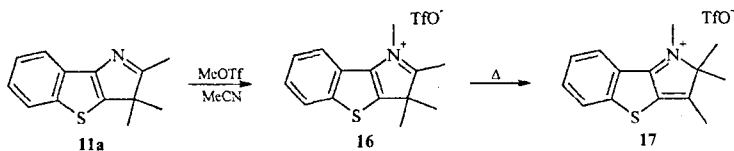
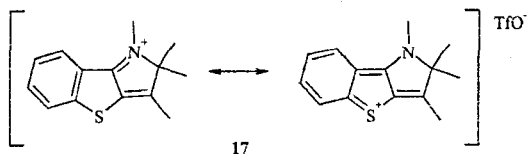


Схема 8.

Скорость процесса сильно зависит от температуры: при 80°C реакция проходит за 35 ч, при повышении температуры до 140°C (кипячение в *n*-ксилоле) превращение завершается уже через 2.5 ч. Строение солей было доказано спектроскопией ЯМР ¹H, данными элементного анализа, а также превращением в спиросоединения и меропианиновые красители.

Движущей силой этой перегруппировки является, по-видимому, значительная устойчивость 2*H*-бензотиенопиррольной системы, чему может способствовать стабилизация положительного заряда с участием атома серы.



Мы предположили, что данная перегруппировка может катализироваться кислотой Льюиса. Действительно, после нагревания тиенопирролина **11a** в бензоле в присутствии эфира трехфтористого бора и обработки водой с выходом 40% был выделен 2*H*-пиррол **18a** (Схема 9). Изомеризация дифенильного производного **11b** в этих условиях происходит уже при комнатной температуре; более того, данная реакция идёт даже в отсутствие кислоты Льюиса, хотя и сопровождается образованием большого числа побочных продуктов.

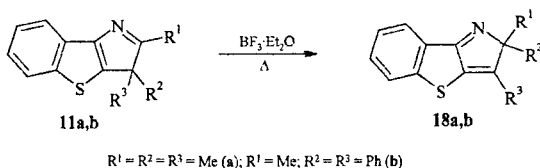


Схема 9.

Строение соединения **18b** было доказано рентгеноструктурным анализом (Рисунок 1). Длина связи C3a-C8b соответствует одинарной, что означает отсутствие ароматичности в тиенопиррольной системе.

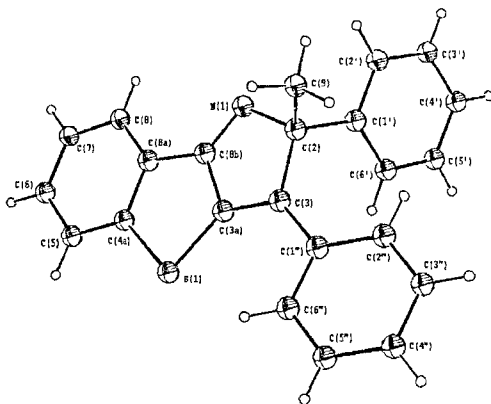


Рисунок 1. Строение 2*H*-пиррола **21b**.

Аналогичная реакция тетрагидроиндола **11c** приводит, в зависимости от условий, либо к спиросоединению **18c** (кипячение в бензоле с эфиром трёхфтористого бора в течение 1 ч), либо к бензотиеноиндолу **18d** (увеличение продолжительности реакции или повышение температуры). Более мягкие условия образования спиросоединения **21c** обусловлены лёгкостью миграции метиленовой группы по сравнению с метильной.

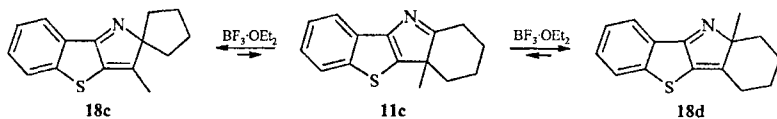


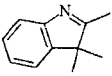
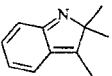
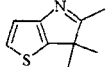
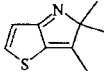
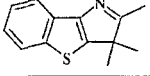
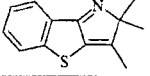


Схема 10.

Строение полученных 2*H*-пирролов **18a-d** доказано спектроскопией ЯМР ^1H и ^{13}C , масс-спектрометрией и подтверждено элементными анализами их пикратов. Наиболее характерными для этих соединений являются сигналы в спектрах ЯМР ^{13}C четвертичных атомов углерода пиррольного кольца, которые в результате перегруппировки сдвигаются на 25-30 м.д. в слабое поле (с 54-73 до 86-98 м.д.).

Обнаруженная нами реакция является разновидностью перегруппировки Вагнера-Мервейна и протекает через [1,5]-сигматропный сдвиг в тиено[3,2-*b*]пиррольной системе. В литературе описано несколько примеров подобных реакций 3*H*-пирролов, тогда как информация о перегруппировках производных 3*H*-индола отсутствует, и наши попытки провести превращение 2,3,3-триметил-3*H*-индола в 2*H*-изомер не увенчались успехом. Это побудило нас подробнее изучить этот процесс.

В Таблице 2 представлены результаты квантово-химических расчётов¹ (метод DFT B3LYP/6-31G**) свободных энергий конденсированных и неконденсированных 2*H*- и 3*H*-пиррольных систем. Полученные данные свидетельствуют о том, что данная перегруппировка энергетически выгодна для производных пиррола и затруднена в случае индольных производных. Значения разницы энергии 3*H*- и 2*H*-(бензо)тиенопирролов хотя и отрицательны, но достаточно малы, что, на наш взгляд, подтверждает возможность подобного превращения.

Таблица 2. Свободные энергии 3*H*- и 2*H*- пирролов.

3 <i>H</i> -пирролы	$E_{3H} - E_{2H}$, кДж/моль	2 <i>H</i> -пирролы
	- 80.21	
	- 14.75	
	- 0.69	
	+ 15.62	

Как и следовало ожидать для катионоидной перегруппировки, изомеризация солей тиенопирроля с электроотрицательными заместителями протекает гораздо труднее: кипячение раствора соли **19** в ацетонитриле в течение 50 ч приводит только к 50%-ной конверсии исходного вещества (Схема 11).

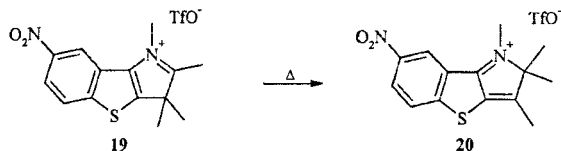


Схема 11.

Синтез спиропиранов тиенопирролинового ряда и гибридов на их основе

Настоящий раздел посвящён синтезу спиропиранов тиено[3,2-*b*]пирролинового ряда, а также гибридных фотохромных соединений на их основе.

¹ Квантово-химические расчёты были проведены в лаборатории математической химии и компьютерного синтеза ИОХ РАН (д.х.н. Пивина Т. С.).

По классической схеме конденсацией четвертичных солей 3*H*-бензотиенопирроля **16**, **19** и **21** с различными *o*-гидроксиальдегидами были получены спиропираны бензотиенопирролинового ряда **22** и **23** (Схема 12).

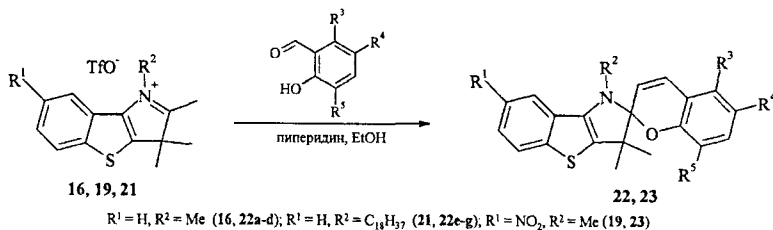


Схема 12.

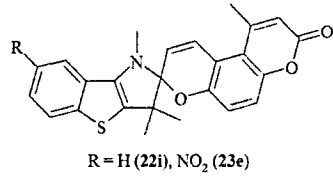
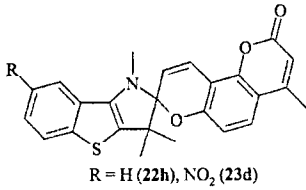
Выходы полученных соединений составили 19-74% (Таблица 3). Соединения **22e-g**, содержащие при атоме азота пиррольного кольца октадецильный заместитель, представляют интерес для изучения процессов агрегации в растворах и на границах разделов фаз. Наличие в спиропиранах **22d,g** гидроксигруппы может быть использовано как для модификации данных соединений, так и для связывания их с полимерными матрицами.

Таблица 3. Строение и выходы спиропиранов **22** и **23**.

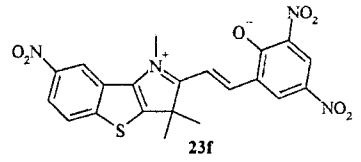
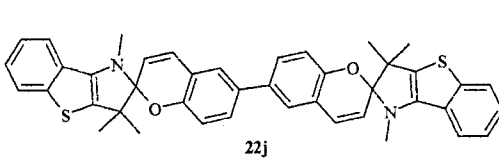
№	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	Выход
22a	H	Me	H	NO ₂	H	47
22b	H	Me	(CH) ₄		H	68
22c	H	Me	H	H	OMe	41
22d	H	Me	H	4-HO-C ₆ H ₄	H	67
22e	H	C ₁₈ H ₃₇	H	NO ₂	H	20
22f	H	C ₁₈ H ₃₇	(CH) ₄		H	69
22g	H	C ₁₈ H ₃₇	H	4-HO-C ₆ H ₄	H	19
22h	H	Me	OC(O)CH=C(Me)		H	35
22i	H	Me	C(Me)=CHC(O)O		H	60
23a	NO ₂	Me	H	NO ₂	H	74
23b	NO ₂	Me	(CH) ₄		H	53
23c	NO ₂	Me	H	H	OMe	71
23d	NO ₂	Me	OC(O)CH=C(Me)		H	54
23e	NO ₂	Me	C(Me)=CHC(O)O		H	35
23f*	NO ₂	Me	H	NO ₂	NO ₂	78

* - устойчив в открытой форме

Наш интерес к спиропиранам кумаринового ряда **22h,i** и **23d,e** был обусловлен тем, что эти соединения могут обладать интенсивной флуоресценцией в закрытой или открытой форме, что важно для решения проблемы неструктивного считывания.



Взаимодействием соли **16** с 2,2'-диформил-4,4'-бифенолом был получен бис-продукт **22j**, содержащий в своей структуре два сопряжённых фотохромных остатка. Соединение **23f**, содержащее две нитрогруппы в хромоновой части, устойчиво в мерцианиновой форме.



Взаимодействием соли **24** с 2-гидрокси-5-нитробензальдегидом был получен первый представитель спироиранов пирролотиенопиридинового ряда **25** (Схема 13).

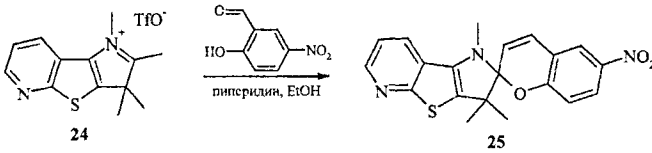


Схема 13.

При получении 7-аминозамещённых спироиранов были получены неожиданные результаты: реакция соединения **23b** с хлоридом олова (II) в метаноле в присутствии соляной кислоты привела к основанию Шиффа **26a** (Схема 14). По-видимому, его образование является следствием взаимодействия получающегося первоначально амина и исходного спироирана с высвобождением соли тиенопирроления.

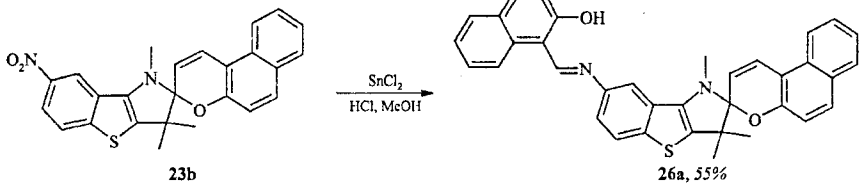


Схема 14.

Для проверки этого предположения была проведена реакция спиропирана **22b** с анилином, продуктом которой также явилось основание Шиффа **27** (Схема 15). Стоит отметить, что подобное замещение метиленовых оснований в спиропиранах нуклеофилами иной природы ранее не наблюдалось.

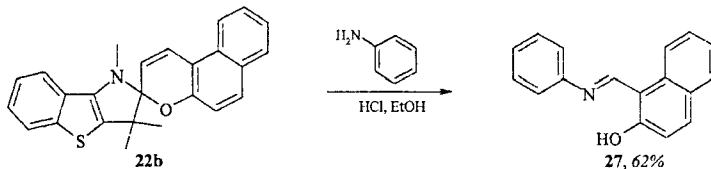


Схема 15.

Данная реакция протекает только в кислой среде, поскольку для этого необходимо превращение спиропирана в более активную гидроксистириловую соль. Получить аминопроизводное **28** удалось, проводя восстановление спиропирана **23b** в основной среде (Схема 16).

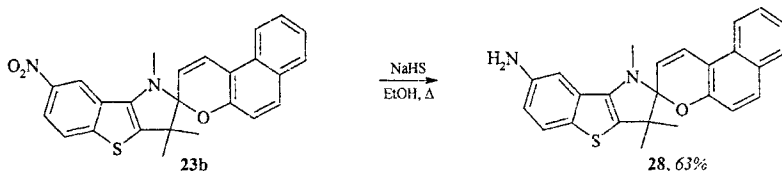


Схема 16.

В диссертации отмечается, что амин **28** является привлекательным исходным соединением для получения “гибридных” фотохромных систем, содержащих помимо спиропиранового, также гидроксиминный фрагмент, что обуславливает возможность их применения для фотохимического контроля комплексообразования. Основания Шиффа **26a-c** были получены с выходами 35-64% конденсацией 7-аминоспиропирана **28** с рядом 2-гидроксиальдегидов (Схема 17).

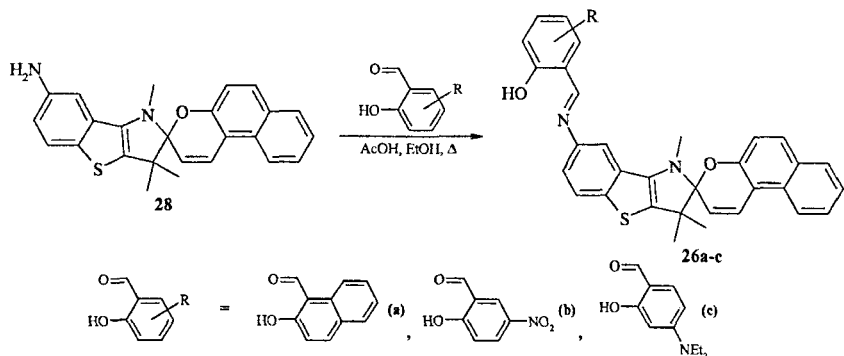
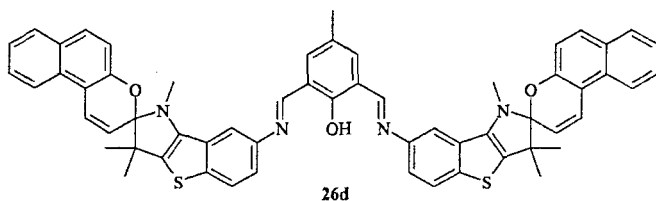


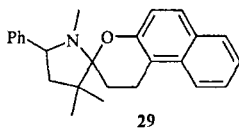
Схема 17.

Реакция амина **28** с 4-метил-2,6-диформилфенолом привела к димину **26d**. Его образование наблюдалось уже при комнатной температуре, и выделить продукт моноконденсации не удалось.



Полученные основания Шиффа **26a-d** являются полифотохромными соединениями, поскольку гидроксиминный фрагмент, так же как спиропирановый, обладает фото- и термохромными свойствами. Фотохимическое раскрытие спиропирановых остатков, приводя к значительным изменениям в их структуре, должно оказывать существенное влияние на комплексообразующие свойства данных соединений.

В диссертации рассмотрена возможность получения ранее неизвестных спиропиранов пирролинового ряда путём восстановительной десульфурзации спиропиранов бензотиенопирролинового ряда. Однако при обработке спиртового раствора спиропирана **22b** никелем Реня были получены продукты более глубокого восстановления, основным из которых являлся дигидрохромен **29**.



Реакция солей 2*H*-бензотиенопирроля **17** и **20** с салициловым альдегидом приводит с выходами 26-43% к гидроксистириловым красителям **30**, **31**, при разложении которых водной щёлочью образуются ранее неизвестные спиропираны на основе 2*H*-пиррола **32**, **33** (Схема 18). Пирановый цикл в этих соединениях очень легко раскрывается, даже в случае нитропроизводного **33**, и получить их удастся только при отсутствии акцепторных заместителей в хромоновой части молекулы.

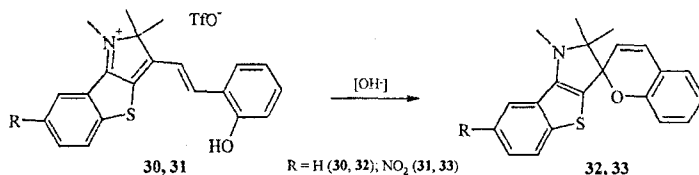


Схема 18.

Существование соединений **32**, **33**, как и их "классических" аналогов **22**, **23**, в спиро-форме подтверждается величинами констант спин-спинового взаимодействия ($J = 10$ Гц) сигналов метиновых протонов в спектрах ЯМР ¹H.

Синтез спирооксазинов тиенопирролинового ряда

В последнее время большое внимание уделяется азааналогам спиропиранов – спирооксазинам. Благодаря хорошим фотохромным свойствам и высокой цикличности они нашли практическое применение при создании солнцезащитных очков и светофильтров. В настоящем разделе диссертации описан синтез первых представителей спирооксазинов бензотиенопирролинового ряда.

Изучение модельной реакции соли индоленина и основания Фишера с 1-нитрозо-2-нафтолом (Таблица 4) позволило определить оптимальные условия для получения 1,3,3-триметилспиро[индолино-2,3'-[3*H*]-нафто[2,1-*b*][1,4]оксазина] (**E**) – кипячение метиленового основания с избытком нитрозосоединения в толуоле.

Таблица 4. Выходы спирооксазина **E** в зависимости от условий его получения.

Исходное соединение	Условия	Выход, %
	1 экв. 1-нитрозо-2-нафтола, NEt ₃ , EtOH, Δ	29
	1 экв. 1-нитрозо-2-нафтола, EtOH, Δ	40
	1 экв. 1-нитрозо-2-нафтола, бензол, Δ	55
	1 экв. 1-нитрозо-2-нафтола, толуол, Δ	63
	2 экв. 1-нитрозо-2-нафтола толуол, Δ	77

Выходы спиропиранов тиенопирролинового ряда **35a,b** при использовании метиленового основания **34**, полученного разложением соли **16** гидроксидом калия в системе вода / толуол в присутствии 18-краун-6, составили 65 и 54% соответственно (Схема 19). Помимо увеличения выходов, образующиеся спирооксазины характеризуются высокой степенью чистоты, что позволяет обойтись без дополнительной очистки.

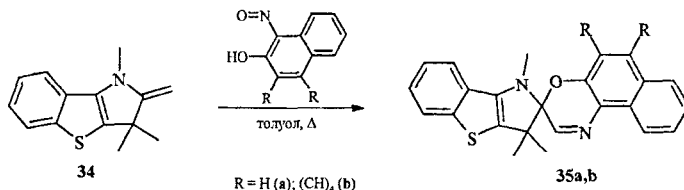


Схема 19.

Строение спирооксазина **35a** было доказано рентгеноструктурным анализом (Рисунок 2). В структуре **35a** нафтооксазиновый фрагмент практически плоский, а пиррольный значительно изогнут (спиро-атом выходит из плоскости на 0.500 Å). Связь $\text{C}_{\text{спиро}}\text{-O}$ (1.455 Å) удлинена, что характерно для фотохромных спирооксазинов, между тем как связь $\text{C}_{\text{спиро}}\text{-N}$ (1.469 Å) близка к стандартной одинарной связи, хотя обычно она укорочена.

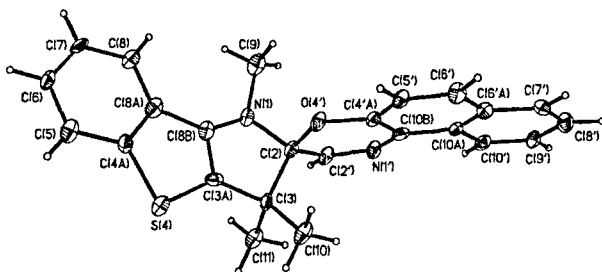


Рисунок 2. Строение спирооксазина **35a**.

Синтез мероцианиновых красителей

В данном разделе диссертации описывается синтез мероцианинов бензотиенопирролинового ряда. Особый интерес представляют производные 2*H*-пиррола, не имеющие индолиновых аналогов.

Для синтеза мероцианинов необходимы гетероциклические аналоги салициловых альдегидов, многие из которых труднодоступны. Вместо них в ряде случаев мы

использовали диметиламинометилиденовые производные гетероциклов **36**, **37**, легко образующиеся при взаимодействии метиленактивных гетероциклических соединений с диметилацеталем диметилформаида (Схема 20). Подобные соединения ранее практически не применялись для получения мероцианинов, однако они оказались очень удобными синтонами как из-за простоты получения, так и из-за высокой активности. Их конденсация с четвертичными солями азотистых гетероциклов проходит в отсутствие основания.

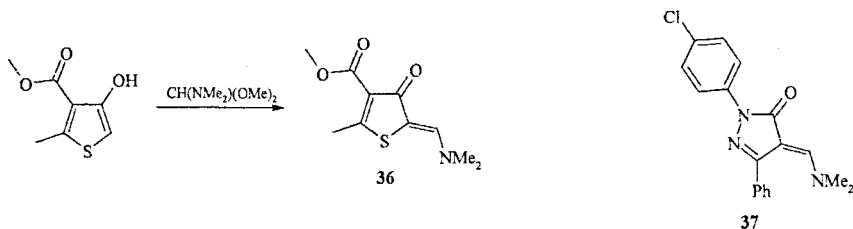
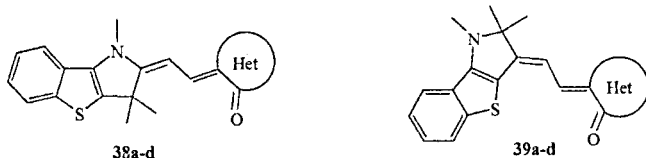


Схема 20.

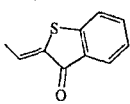
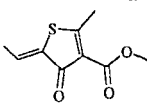
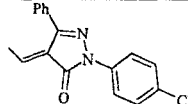
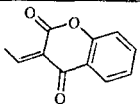
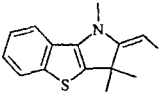
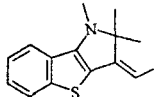
Взаимодействие соли **16** с гетероциклическими гидроксильными альдегидами или диметиламинометилиденовыми производными гетероциклов **36**, **37** с выходами 48-57% были получены "классические" мероцианины **38a-d**. Реакция проводится в кипящем этаноле, в случае использования гидроксильных альдегидов в присутствии пиперидина. Длинноволновые полосы поглощения растворов полученных соединений в ацетонитриле лежат в диапазоне 502-540 нм (Таблица 5).



Het = 5-метил-4-метоксикарбонилтиофен-3-он, 1-бензотиофен-3-он, 3-фенил-1-(4-хлорфенил)пирозол, хроман-2,4-дион

Аналогичная реакция 2*H*-бензотиенопирролевой соли **17** с выходами 45-54% приводит к изомерным мероцианинам **39a-d**, полосы поглощения которых сдвинуты более чем на 110 нм в красную область (Таблица 5), что является следствием появления дополнительной двойной связи между атомом азота и карбонильной группой.

Таблица 5. Структура, выходы и длины волн максимумов поглощения (в ацетонитриле) мероцианинов **38** и **39**.

Соединения				
	38a 53% 540 нм	38b 57% 520 нм	38c 49% 503, 525 нм	38d 48% 502 нм
	39a 50% 621, 656 нм	39b 49% 603, 645 нм	39c 45% 605, 648 нм	39d 54% 624 нм

Строение соединения **39a** было доказано рентгеноструктурным анализом (Рисунок 3). Молекулы мероцианина имеют планарное строение с *Z,Z*-конфигурацией двойных связей мостикового фрагмента. Длины связей C^2-C^{12} (1.392Å), $C^{12}-C^{13}$ (1.394Å) и $C^{13}-C^{2'}$ (1.409Å) практически одинаковы, что говорит о высокой степени сопряжения в молекуле.

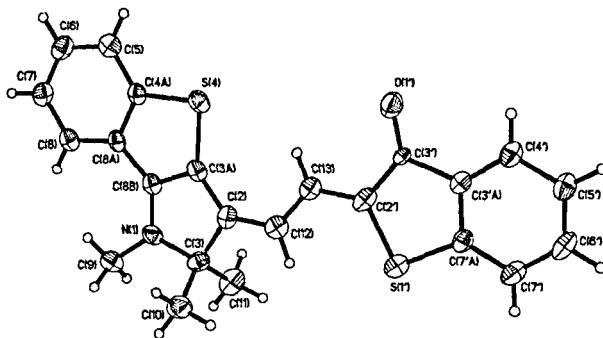


Рисунок 3. Молекулярная структура мероцианина **39a**.

Для доказательства строения мероцианина **38a** было проведено ЯМР исследование, включавшее съёмку как одномерных (1H и ^{13}C), так и двумерных (COSY, NOE, НМВС) спектров.² Это позволило определить конфигурацию двойной связи при пиррольном фрагменте и таким образом уменьшить число возможных изомеров мероцианина **38a** до двух (*E,Z* и *E,E*, Рисунок 4).

² ЯМР исследование было проведено к.х.н. Троицким Н. А.

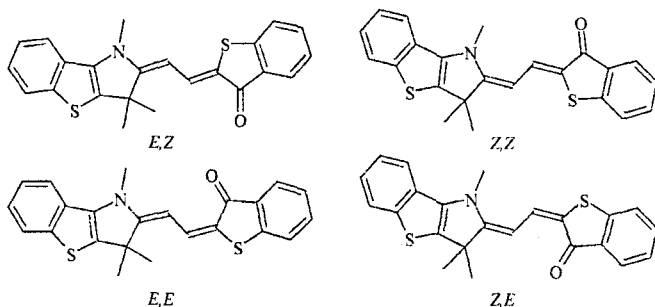


Рисунок 4. Четыре возможных трансoidных изомера мероцианина 38a.

Квантово-химические расчёты (метод MNDO) свободных энергий изомеров соединения 38a свидетельствуют о наибольшей устойчивости *E,Z*-формы, в то время как второй возможный изомер (*E,E*) обладает одним из наиболее высоких значений энергии (Таблица 6). Полученные результаты соответствуют газовой фазе, однако высокий дипольный момент *E,Z*-изомера (6.20 Д) даёт основания полагать, что и в полярных растворителях данная форма будет наиболее устойчивой.

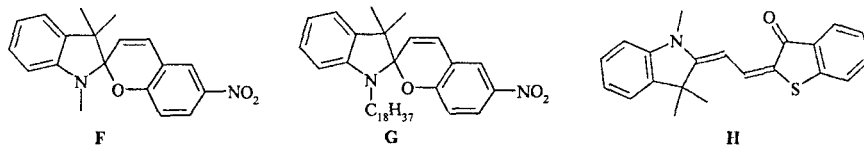
Таблица 6. Энтальпии образования изомеров мероцианина 38a.

	<i>E,Z</i>	<i>E,E</i>	<i>Z,Z</i>	<i>Z,E</i>
ΔH_f° , кДж/моль	300.91	313.80	305.59	315.77
μ , Д	6.20	2.17	2.24	5.55

Мероцианин кумаринового ряда 38d, по-видимому, существует в виде двух изомеров, различающихся конфигурацией двойной связи при кумариновом фрагменте. Об этом говорит наличие в ^1H ЯМР спектре двух наборов сигналов, относящихся к протонам СН-групп мостикового фрагмента. Соотношение изомеров равно 4 : 3. Аналогичная картина наблюдалась для индолиновых производных.

Спектральные исследования полученных соединений

Данный раздел диссертации посвящён сравнительному анализу спектрально-кинетических характеристик полученных спирособъединений и мероцианиновых красителей по сравнению с индолиновыми аналогами (F-H). Также рассматривается возможность создания материалов на их основе.



Первичные исследования³ полученных спирособъединений показали наличие явного фото- и термохромизма (Рисунок 5).

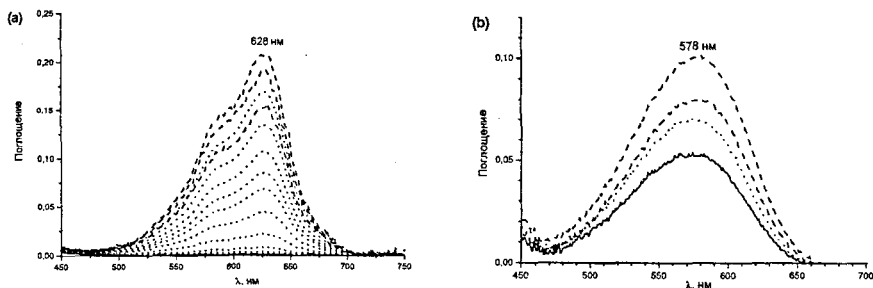


Рисунок 5. Изменение спектра поглощения толуольного раствора **22e** (—) при облучении УФ (---) и видимым (···) светом (а) и этанольного раствора **22h** (—) при нагревании (---) и охлаждении (···).

Сравнение спектральных параметров открытых форм полученных спиропиранов с характеристиками индолиновыми аналогами (**F**, **G**) показало, что введение в молекулу электроноизбыточной бензотиофеновой системы приводит к bathochromному сдвигу полос поглощения фотоиндуцированных форм (Таблица 7).

Таблица 7. Спектральные параметры фотоиндуцированных форм спирособъединений ($2 \cdot 10^{-3}$ M).

Соединение	Ацетонитрил		Толуол	
	λ_{max} , нм	D_{max}	λ_{max} , нм	D_{max}
F	555	0.220	605	0.938
22a	595	0.023	610	0.124
G	565	0.791	605	0.958
22e	580	0.015	625	0.158
23a	575	0.053	620	0.202
35a	625	0.067	625	0.257

Меньшая окрашиваемость растворов спиропиранов тиенопирролинового ряда под действием УФ света обусловлена, по-видимому, уменьшением скорости фото-

³ Фото- и термохромные исследования были проведены в лаборатории фотохромных систем Центра фотохимии РАН (к.ф.-м.н. Барачевский В. А.) и лаборатории гетероциклических соединений ИОХ РАН (к.ф.-м.н. Набатов Б. В.)

окрашивания с одновременным увеличением скорости термообесцвечивания (Таблица 8).

Таблица 8. Константы скорости реакций фотоокрашивания и термообесцвечивания (ацетонитрил).

Соединение	K_{A-B}, c^{-1}	K_{B-A}, c^{-1}
F	0.1460	0.0152
22a	0.0864	0.0158
G	0.1496	0.0394
22e	0.0838	0.0557

Соединение **23f**, устойчивое в открытой форме, представляет собой обратный фотохром, т.е. его растворы обесцвечиваются под действием видимого света и окрашиваются в темноте (

Рисунок 6). Интересным является то, что в процессе обесцвечивания максимум поглощения раствора сдвигается в длинноволновую область, что, по-видимому, обусловлено процессами агрегации.

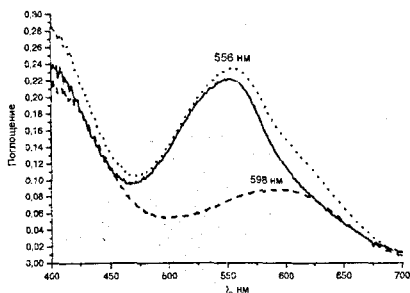


Рисунок 6. Изменение спектра поглощения ацетонитрильного раствора **23f** (—) при облучении видимым светом (---) и после выдерживания в темноте (···).

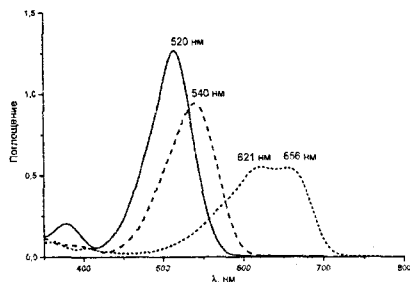


Рисунок 7. Спектры поглощения мероцианинов бензотиофен-3-онового ряда ($C = 2 \cdot 10^{-5}$ М, ацетонитрил): Н (—), **38a** (---) и **39a** (···).

Спектральное исследование мероцианинов — производных индола (**Н**), **3H** (**38a**) и **2H**-бензотиенопиррола (**39a**) — показало, что замена бензольного кольца в индольном фрагменте на электроноизбыточную бензотиофеновую систему приводит, как и для открытых форм спиропиранов, к батохромному сдвигу полосы поглощения (Рисунок 7). Мероцианин **39a** принципиально отличается от двух прочих тем, что в его структуре amino- и карбонильный фрагменты разделены не двумя, а тремя двойными связями. Сдвиг полосы поглощения мероцианина **39a** относительно индолинового аналога **Н** достигает 136 нм. Наблюдаемые в спектре две длинно-

волновых полосы поглощения, по-видимому, объясняются агрегацией молекул красителя в растворе.

Мероцианины **38a** и **39a** были использованы для окрашивания синтетических тканей.⁴ Цвета получаются яркие и насыщенные, хотя наблюдается некоторая неоднородность окрашивания. Предварительные измерения выцветания показывают, что окраска тканей остаётся неизменной при облучении нефильрованным УФ светом в течение времени, соответствующего примерно 600 ч непрерывного нахождения на солнце.

Мероцианин **38a** был использован в качестве красителя для приготовления композитов.⁵ Материал на основе растянутого полиэтилена, содержащий жидкокристаллическую фазу ZLI 1695 и 0.5%-ную добавку мероцианина **38a** обладает ярко выраженным дихроизмом. Введение в композитную плёнку нематического фотохромного допанта на основе изосорбида приводит к тому, что при облучении полученной плёнки УФ-светом величина дихроизма изменяется (Рисунок 8). Благодаря этому при помещении плёнки между скрещенными поляризаторами можно видеть рисунок, нанесённый светом, в виде светло-голубых участков на красном фоне, сохраняющийся в течение нескольких минут.

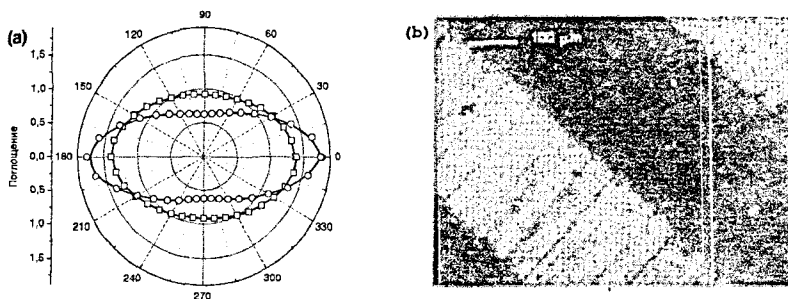


Рисунок 8. Полярная диаграмма поглощения света на длине волны 535 нм до (□) и после (○) облучения УФ светом (а) и поляризационная микрофотография композитной плёнки с нанесённым рисунком (б).

⁴ Окрашивание тканей было проведено на кафедре органической химии и химии красителей Московского государственного текстильного университета им. А.Н. Косыгина (проф. Кобраков К. И.).

⁵ Получение и исследование композитных плёнок было проведено в лаборатории химических превращений полимеров Химического факультета МГУ (проф. Шибяев В. П.).

ВЫВОДЫ

1. Изучено взаимодействие гидразона бензотиофен-3-она с различными кетонами в условиях реакции Фишера. Разработан эффективный метод синтеза производных 1*H*- и 3*H*-[1]бензотиено[3,2-*b*]пиррола.
2. Получен широкий ряд спиропиранов и спирооксазинов на основе тиено[3,2-*b*]пиррола, содержащих донорные и акцепторные заместители в обеих частях молекулы, что позволило получить как классические спиросоединения, так и "обратные" фотохромы.
3. Предложен удобный метод синтеза мероцианинов исходя из диметиламино-метиленовых производных гетероциклических кетонов, и синтезированы первые представители мероцианиновых красителей бензотиенопирролинового ряда.
4. Обнаружена и исследована сигматропная перегруппировка солей 3*H*-бензотиенопирролия, приводящая к ранее неизвестным конденсированным производным 2*H*-пиррола. Показано, что на процесс оказывают влияние заместители как в бензольном, так и в пиррольном циклах.
5. На основе 2*H*-бензотиенопирролов – продуктов перегруппировки 3*H*-пирролов – получены спиропираны и мероцианиновые красители нового типа с максимумами поглощения, смещёнными более чем на 110 нм в длинноволновую область по сравнению с "классическими" аналогами.
6. Исследованы спектральные свойства полученных спиросоединений и мероцианиновых красителей. Установлено, что введение в молекулу электроноизбыточной бензотиофеновой системы приводит к батохромному сдвигу (до 40 нм) полос поглощения относительно индолиновых аналогов.

Основное содержание работы изложено в следующих публикациях:

1. *Ширинян В. З., Краюшкин М. М., Никалин Д. М., Шимкин А. А.* Синтез производных тиено[3,2-*b*]пирролена в условиях реакции Фишера // Изв. Акад. Наук, Сер. Хим. – 2005. – No. 3. – P. 725–729.
2. *Shirinian V. Z., Krayushkin M. M., Nikalin D. M., Shimkin A. A., Vorontsova L. G., Starikova Z. A.* Synthesis and structure of spirooxazines of the thieno[3,2-*b*]pyrroline series // *Arkivoc.* – 2005. – No. 7. – P. 72–81.
3. *Shimkin A. A., Nikalin D. M., Shirinian V. Z., Krayushkin M. M., Vorontsova L. G., Metelitsa A. V., Minkin V. I.* Synthesis of novel photochromic spiro compounds based on thieno[3,2-*b*]pyrroles // *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* – 2005. – Vol. 431. – P. 307–314.
4. *Shimkin A. A., Shirinian V. Z., Nikalin D. M., Krayushkin M. M., Pivina T. S., Troitsky N. A., Vorontsova L. G., Starikova Z. A.* Isomerization of 3*H*- to 2*H*-[1]benzothieno[3,2-*b*]pyrroles and synthesis of the first merocyanine dyes based on them // *Eur. J. Org. Chem.* – 2006. – No. 9. – P. 2087–2092.
5. *Shimkin A. A., Nikalin D. M., Shirinian V. Z., Krayushkin M. M.* Synthesis of novel photochromic spiro-compounds based on thieno[3,2-*b*]pyrroles // Book of Abstracts of 4th International symposium on photochromism (ISOP'04). – 2004. – Arcachon, France. – P. 108.
6. *Шимкин А. А., Ширинян В. З., Никалин Д. М., Краюшкин М. М.* Синтез фотохромных спиросоединений и цианиновых красителей на основе тиено[3,2-*b*]пиррола // Сборник тезисов докладов VIII Молодёжной научной школы-конференции по органической химии. – 2005. – Казань, Россия. – С. 449.
7. *Маилян А. К., Шимкин А. А., Ширинян В. З., Краюшкин М. М.* Синтез бензо[*b*]тиено[3,2-*b*]пирролов в условиях реакции Фишера // Сборник тезисов докладов I Молодёжной конференции ИОХ РАН. – 2005. – Москва, Россия. – С. 82.
8. *Shimkin A. A., Shirinian V. Z., Mailian A. K., Korendyuk L. G., Krayushkin M. M.* Photochromic spiro compounds and merocyanine dyes based on thieno[3,2-*b*]pyrrolines // Book of Abstracts of 9th International conference on solar energy and applied photochemistry (SOLAR'06). – 2006. – Cairo, Egypt. – P. 97.
9. *Шимкин А. А., Маилян А. К., Ширинян В. З., Краюшкин М. М.* Перегруппировка 3*H*-тиенопирролов: удобный путь к новым спиропиранам и мероцианиновым красителям // Сборник тезисов докладов II Молодёжной конференции ИОХ РАН. – 2006. – Москва, Россия. – С. 44.

Приято к исполнению 12/01/2007
Исполнено 15/01/2007

Заказ № 22
Тираж: 150 экз.

Типография «11-й ФОРМАТ»
ИНН 7726330900
115230, Москва, Варшавское ш., 36
(495) 975-78-56
www.autoreferat.ru