

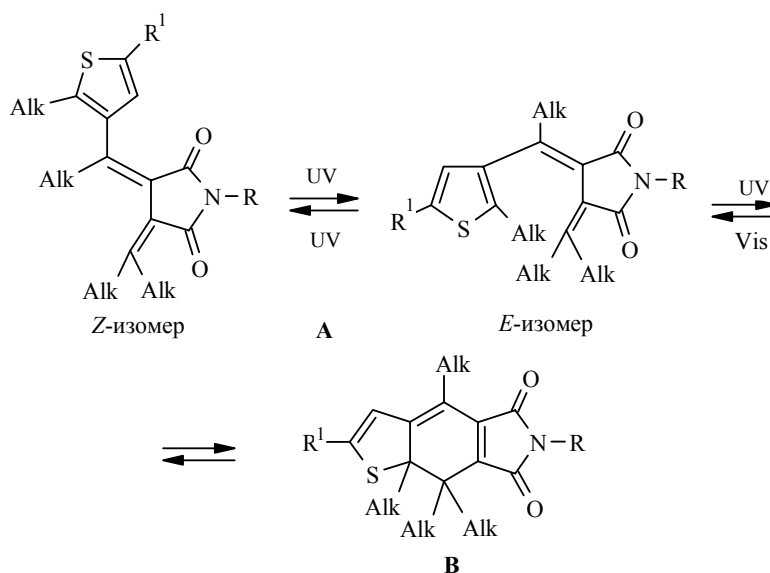
М. М. Краюшкин, С. В. Шорунов, С. И. Луйксаар, Ю. П. Строкач^а,
Т. М. Валова^а, З. О. Голотюк^а, В. А. Барачевский^а

**СИНТЕЗ И СПЕКТРАЛЬНО-КИНЕТИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ
РАСТВОРОВ ФОТОХРОМНЫХ ТИЕНИЛФУЛЬГИМИДОВ**

Разработан удобный метод синтеза неизвестного ранее фотохромного 1-амино-3-[1-(2,5-диметил-3-тиенил)этилиден]-4-(1-метилэтилиден)пирролидин-2,5-диола, на основе которого были получены фотохромные основания Шиффа. Проведено спектрально-кинетическое исследование фотохромизма полученных тиенилфульгимидов.

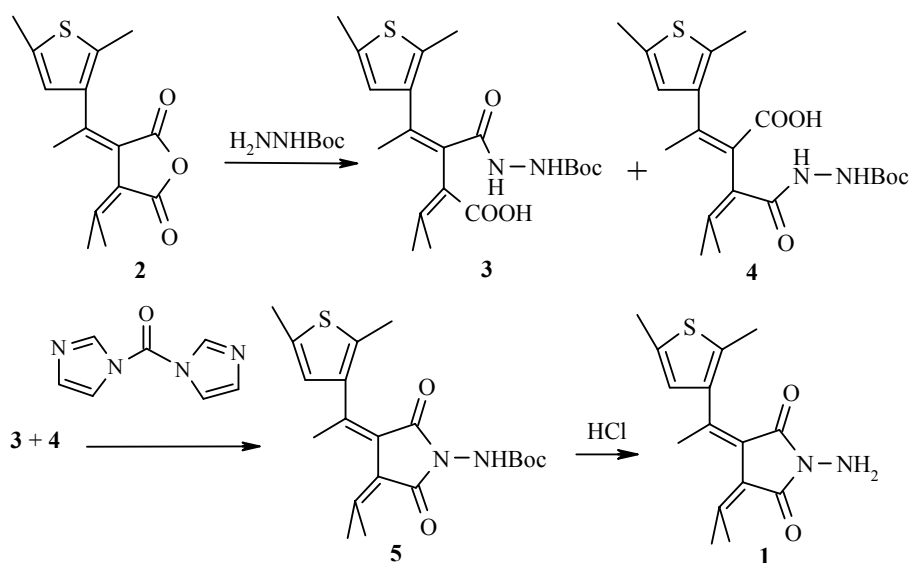
Ключевые слова: 3-тиенилфульгиды, фульгимиды, фотохромизм, фотохромные гибриды.

Фульгимиды рассматриваются как перспективные светочувствительные компоненты фотохромных регистрирующих сред для оперативной оптической памяти [1–8]. Обычно они испытывают термически необратимые, но фотохимически обратимые превращения между открытой **A** и циклической **B** формами. Подчеркнем при этом, что исходная форма **A**, в свою очередь, существует как смесь взаимопревращающихся под действием УФ облучения *Z*- и *E*-изомеров, однако, фотохромными свойствами в силу его конформации обладает лишь последний.



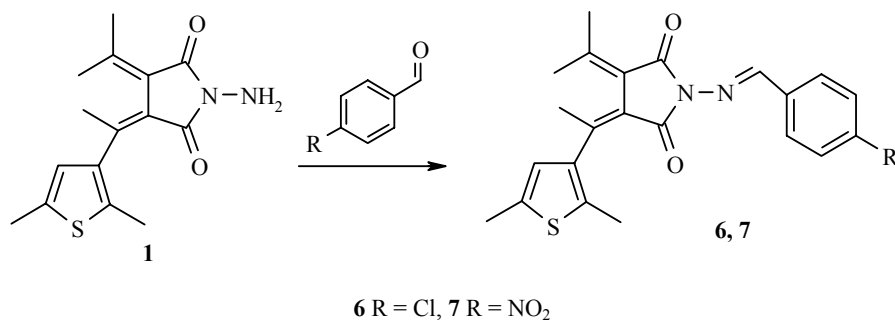
Целью данной работы являются синтез и предварительное спектрально-кинетическое исследование фотохромизма ряда новых 3-тиенилфульгимидов. Чрезвычайно перспективным соединением нам представлялся фульгимид **1**. Предполагалось, что это вещество будет обладать фотохромными свойствами и, кроме того, легко образовывать основания Шиффа, также потенциально фотохромные [9]. Таким образом, можно было рассчитывать на синтез ранее неизвестных производных фульгимидов, содержащих альдиминные фрагменты.

Однако нам не удалось получить аминфульгимид **1** реакцией фульгида **2** [10] со свободным гидразином или гидразингидратом в одну стадию, вследствие образования трудноразделимых многокомпонентных смесей, поэтому был реализован трехстадийный синтез.

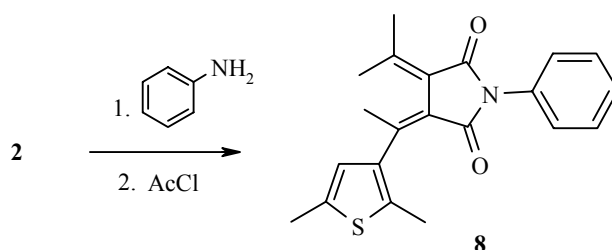


Взаимодействие исходного фульгида **2** с N-Вос-гидразином при кипячении в бензоле приводит к смеси изомерных *E*- и *Z*-гидразидокарбоксилатов **3** и **4** с общим выходом 84%. Однако, циклизация полученных амидокарбоксилатов, описанными в литературе методами, основанными на применении хлорангидридов или ангидридов кислот, для получения фульгимидов [11] оказалась невозможной ввиду того, что в кислой среде происходит снятие Boc-защиты с последующими сложными трансформациями гидразидной функции. Это заставило нас искать другие циклизующие реагенты.

В качестве такого эффективного средства нами был предложен $\text{N,N}'\text{-карбонилдиимидазол}$, который позволил в мягких условиях получить N-Вос-аминфульгимид **5** с выходом 82% [12]. Дальнейшее отщепление группы Boc под действием спиртового раствора HCl практически количественно приводит к N-аминфульгимиду **1**. Взаимодействие последнего с *n*-хлор- и *n*-нитробензальдегидами в безводном этаноле в присутствии каталитического количества *n*-толуолсульфокислоты дает продукты **6** и **7** с выходами 53 и 86% соответственно.



В качестве эталонного соединения для сравнительного анализа спектрально-кинетических характеристик полученных соединений нами был получен фульгимид **8**.



Реакция проводилась по известной методике [13] конденсацией фульгида **2** и анилина с образованием соответствующей амидокислоты и циклизацией последней ацетилхлоридом, что позволило получить фульгимид **8** с выходом 43%.

Спектрально-кинетические характеристики исследованных фульгимидов представлены в таблице. В спектрах поглощения открытой формы **A** соединений **1**, **5–8** в толуоле наблюдается полоса с максимумом в области

Спектрально-кинетические данные фотохромных превращений фульгимидов в толуоле*

Соединение	$\lambda_{\text{max}}^{\text{A}}$, нм	$\lambda_{\text{max}}^{\text{B}}$, нм	$D_{\text{max}}^{\text{фот}}$	$\varphi^{\text{фокр}}/\varphi_8$	$\varphi^{\text{фобс}}/\varphi_8$	$t_{0,5}^{\text{фотодегр}}$, с
8	330 пл	522	0.75	1.00	1.00	70
1	325	520	0.90	0.68	1.80	70
5	330	530	0.70	0.53	3.20	80
6	290	540	0.61	0.14	4.10	95
7	305	540	0.65	0.27	5.00	100

$\lambda_{\text{max}}^{\text{A}}$ и $\lambda_{\text{max}}^{\text{B}}$ – максимумы полос поглощения открытой **A** и циклической **B** форм; $D_{\text{max}}^{\text{фот}}$ – максимальная фотоиндуцированная оптическая плотность в максимуме полосы поглощения циклической формы **B**; $t_{0,5}^{\text{фотодегр}}$ – времена изменения значения фотоиндуцированной оптической плотности в максимуме полосы поглощения циклической формы в 2 раза в процессе необратимого фотохимического превращения (фотодеградации) вещества; $\varphi^{\text{фокр}}/\varphi_8$ и $\varphi^{\text{фобс}}/\varphi_8$ – квантовые выходы процессов фотоокрашивания и фотообесцвечивания относительно квантового выхода тех же процессов для соединения **8** соответственно.

290–330 нм. Циклическая форма всех соединений поглощает в видимой области спектра с максимумами полос в диапазоне 520–540 нм (см. таблицу).

Исследование кинетики термической релаксации фотоиндуцированной циклической формы **B** в исходную открытую форму **A** для всех соединений показало, что обе формы являются термически стабильными в течение, по крайней мере, одного месяца при условии хранения их растворов в хорошо закрытых сосудах в темноте.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры ЯМР ^1H зарегистрированы на радиоспектрометре Bruker WM-250 (250 МГц) в DMSO-d_6 (соединения **3** и **4**) и в CDCl_3 (соединения **1**, **5–7**), внутренний стандарт ТМС. 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 и не корректировались. Анализ реакционных смесей и контроль чистоты выделенных продуктов проводились методом ТСХ на пластинах Silufol UV-254, элюент этилацетат–гексан.

Исследования фотохромных свойств соединений **1**, **5–8** проводились в толуольных растворах. Концентрация соединений в растворе составляла $c = 2 \cdot 10^{-4}$ М. Измерения проводились в кювете толщиной 3 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 с $\lambda = 313$ нм. Фотообесцвечивание раствора достигалось при облучении фильтрованным излучением с $\lambda = 546$ 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. Исходя из полученных констант фотопревращений с учетом количества поглощенных растворами квантов света, определялись квантовые выходы фотоокрашивания и фотообесцвечивания всех синтезированных соединений относительно соответствующих квантовых выходов соединения **8**.

3-{{(трет-Бутоксикарбонил)гидразино}карбонил}-2(Z)-[1-(2,5-диметил-3-тиенил)-этилиден]-4-метил-3-пентеновая кислота (3) и 3(Z)-{{(трет-бутоксикарбонил)гидразино}карбонил}-2-[1-(2,5-диметил-3-тиенил)этилиден]-4-метил-3-пентеновая кислота (4). Раствор 2 г (7.2 ммоль) соединения **1** и 1 г (7.5 ммоль) N-(*t*-бутоксикарбонил)гидразина в 30 мл бензола кипятят 10 ч. Бензол удаляют на ротонном испарителе, остаток подвергают хроматографии на SiO_2 , используя в качестве элюента смесь гексана с этилацетатом в соотношении 2:1, а затем чистый этилацетат. Получают 2.5 г (84%) смеси кислот **3** и **4** в соотношении 1:1.

Соединение 3. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 1.39 (9H, с, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$); 1.74 (3H, с, CH_3); 1.84 (3H, с, CH_3); 2.11 (3H, с, CH_3); 2.19 (3H, с, CH_3); 2.35 (3H, с, CH_3); 6.52 (1H, с, Н тиоф.); 8.65 (1H, с, NH); 9.35 (1H, с, NH).

Соединение 4. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 1.31 (9H, с, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$); 1.72 (3H, с, CH_3); 1.83 (3H, с, CH_3); 2.01 (3H, с, CH_3); 2.18 (3H, с, CH_3); 2.35 (3H, с, CH_3); 6.51 (1H, с, Н тиоф.); 8.65 (1H, с, NH); 9.35 (1H, с, NH).

Масс-спектр (смеси соединений **3** и **4**), m/z : 408 $[\text{M}]^+$, 319, 277, 91, 57. Найдено, %: С 58.62; Н 6.55; N 6.74. $\text{C}_{20}\text{H}_{28}\text{N}_2\text{O}_5\text{S}$. Вычислено, %: С 58.80; Н 6.91; N 6.86.

тилэтилиден)пирролидин-2,5-дион (5). Полученную смесь гидразидокислот **3** и **4** растворяют в 50 мл ТГФ и добавляют 1.03 г (6.3 ммоль) N'N-карбонилдимидазола. Реакционную смесь перемешивают 2 ч при комнатной температуре и оставляют на ночь. Отгоняют ТГФ. После хроматографии на SiO₂ (гексан–этилацетат, 5:1) получают 1.875 г (82%) соединения **5** в виде светло-желтых кристаллов с т. пл. 178–180 °С. Спектр ЯМР ¹H, δ, м. д.: 1.45 (9H, с, C(CH₃)₃); 1.98 (3H, с, CH₃); 2.08 (3H, с, CH₃); 2.3 (3H, с, CH₃); 2.41 (3H, с, CH₃); 2.44 (3H, с, CH₃); 6.31 (1H, с, NH); 6.51 (1H, с, H тиоф.). Масс-спектр, *m/z*: 391 [M+1], 390 [M]⁺, 319, 275, 260, 217, 203, 189, 137, 112, 57. Найдено, %: С 61.44; Н 6.94; N 7.25; S 8.04. C₂₀H₂₆N₂O₄S. Вычислено, %: С 61.52; Н 6.71; N 7.17; S 8.21.

1-Амино-3(Z)-[1-(2,5-диметил-3-тиенил)этилиден]-4-(1-метилэтилиден)пирролидин-2,5-дион (1). Раствор 0.5 г (1.3 ммоль) соединения **5** в 75 мл метанола, насыщенного HCl, оставляют на 12 ч при комнатной температуре. Реакционную смесь упаривают досуха на роторном испарителе, растворяют остаток в 30 мл метанола и добавляют 10 мл 5 н. NH₃ в метаноле. Упаривают досуха на роторном испарителе, к остатку добавляют 30 мл ТГФ, отфильтровывают и промывают остаток на фильтре ТГФ (2 × 20 мл). Упаривают фильтрат на роторном испарителе и получают 0.36 г (97%) соединения **5** в виде светло-желтых кристаллов с т. пл. 172–173 °С. Спектр ЯМР ¹H, δ, м. д.: 1.96 (3H, с, CH₃); 2.06 (3H, с, CH₃); 2.29 (3H, с, CH₃); 2.39 (3H, с, CH₃); 2.42 (3H, с, CH₃); 4.18 (2H, с, NH₂); 6.50 (1H, с, H тиоф.). Масс-спектр, *m/z*: 291 [M+1], 290 [M]⁺, 275, 217, 203, 189. Найдено, %: С 62.25; Н 6.44; N 9.55. C₁₅H₁₈N₂O₂S. Вычислено, %: С 62.04; Н 6.25; N 9.65.

1-[1-(4-Хлорфенил)метилен]амино-3(Z)-[1-(2,5-диметил-3-тиенил)этилиден]-4-(1-метил-этилиден)пирролидин-2,5-дион (6). К раствору 0.1 г (0.34 ммоль) соединения **1** в 5 мл безводного этанола добавляют 0.05 г (0.35 ммоль) *n*-хлорбензальдегида, 0.01 г *n*-толуол-сульфокислоты и 0.5 г молекулярных сит (3А). Реакционную смесь кипятят 8 ч, отфильтровывают, промывают остаток на фильтре хлороформом. Фильтрат упаривают досуха на роторном испарителе, остаток подвергают хроматографии на SiO₂ (гексан–этилацетат, 6.5:1). Получают 0.075 г (53%) соединения **6**. Т. пл. 164–167 °С. Спектр ЯМР ¹H, δ, м. д. (*J*, Гц): 2.01 (3H, с, CH₃); 2.11 (3H, с, CH₃); 2.35 (3H, с, CH₃); 2.42 (3H, с, CH₃); 2.48 (3H, с, CH₃); 6.55 (1H, с, H тиоф.); 7.37 (2H, д, *J* = 8.2, H аром.); 7.76 (2H, д, *J* = 8.2, H аром.); 9.27 (1H, с, NH). Масс-спектр, *m/z*: 413 [M+1], 412 [M]⁺, 397, 258, 189, 137, 59. Найдено, %: С 63.95; Н 5.34; N 6.65. C₂₂H₂₁ClN₂O₂S. Вычислено, %: С 63.99; Н 5.13; N 6.78.

1-[1-(4-Нитрофенил)метилен]амино-3(Z)-[1-(2,5-диметил-3-тиенил)этилиден]-4-(1-метилэтилиден)пирролидин-2,5-дион (7). К раствору 0.1 г (0.34 ммоль) соединения **1** в 5 мл безводного этанола добавляют 0.05 г (0.35 ммоль) *n*-нитробензальдегида, 0.01 г *n*-толуолсульфокислоты и 0.5 г молекулярных сит (4А). Реакционную смесь кипятят 8 ч, отфильтровывают, промывают остаток на фильтре хлороформом. Фильтрат упаривают досуха на роторном испарителе, остаток подвергают хроматографии на SiO₂ (гексан–этилацетат, 6.5:1). Получают 0.125 г (86%) соединения **7**. Т. пл. 145–146 °С. Спектр ЯМР ¹H, δ, м. д. (*J*, Гц): 2.03 (3H, с, CH₃); 2.13 (3H, с, CH₃); 2.33 (3H, с, CH₃); 2.42 (3H, с, CH₃); 2.51 (3H, с, CH₃); 6.56 (1H, с, H тиоф.); 7.97 (2H, д, *J* = 8.3, H аром.); 8.25 (2H, д, *J* = 8.3, H аром.); 9.52 (1H, с, NH). Масс-спектр, *m/z*: 424 [M+1], 423 [M]⁺, 408, 258, 189, 59. Найдено, %: С 62.55; Н 5.14; N 9.66. C₂₂H₂₁N₃O₄S. Вычислено, %: С 62.40; Н 5.00; N 9.92.

3(Z)-[1-(2,5-Диметил-3-тиенил)этилиден]-4-(1-метилэтилиден)-1-фенилпирролидин-2,5-дион (8). К раствору 0.4 г (4.4 ммоль) свежеперегнанного анилина в 30 мл сухого бензола прибавляют 1.1 г (4 ммоль) ангидрида **1** и кипятят реакционную смесь 6 ч. По окончании кипячения отфильтровывают выпавшие кристаллы, растворяют их в 30 мл сухого хлористого метилена и добавляют 20 мл (280 ммоль) хлористого ацетила. Реакционную смесь перемешивают 2 ч при комнатной температуре. Затем отгоняют на роторном испарителе растворитель и избыток хлористого ацетила. Светло-коричневый аморфный осадок подвергают хроматографии на SiO₂ (гексан–этилацетат, 4:1) и получают 0.61 г (43%) светло-желтых кристаллов соединения **8**. Т. пл. 130–133 °С (хлороформ–петролейный эфир) (Т. пл. 131–133 °С [13]). Масс-спектр, *m/z* 351 [M]⁺.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. J. D. Margerum, L. J. Miller, in *Technique of Chemistry. Vol. 3, Photochromism*, G. H. Brown (Ed.), J. Wiley and Sons, N. Y., 1971, p. 557.
2. H. G. Heller, in *Fine Chemicals for the Electronic Industry, Spec. Publ.*, Royal Soc. Chem., London., 1986, vol. 60, p. 120.
3. J. Whittall, in *Photochromism: Molecules and Systems*, H. Durr, H. Bouas-Laurent (Eds.), Elsevier, Amsterdam, 1990, p. 467.
4. J. Whittall, in *Applied Photochromic Polymer Systems*, C. B. McArdle (Ed.), Blackie, Glasgow, 1992, p. 80.
5. H. G. Heller, C. C. Elliot, K. Koh, S. Al-Shibry, J. Whittall, *Spec. Publ., Royal Soc. Chem.*, **125**, 156 (1993).
6. Ю. М. Чунаев, И. Ю. Гришин, Н. М. Пржиялговская ХГС, 744 (1992). [*Chem. Heterocycl. Comp.*, **28**, 618 (1992)].
7. M. Fan, L. Yu, W. Zhao, in *Organic Photochromic and Thermochromic Compounds*, C. Crano, R. Guglielmetti (Eds.), Plenum Publishers, New York, 1999, Vol. 1, p. 141.
8. Y. Yokoyama, *Chem. Rev.*, **100**, 1717 (2000).
9. F. Shvartsman, V. Krongauz, *J. Phys. Chem.*, **88**, 6448 (1988).
10. A. Glaze, S. Harris, H. Heller, W. Johncock, S. Oliver, P. Strydom, J. Whittall, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, 957 (1985).
11. R. J. Cotter, C. K. Sauers, J. M. Whelan, *J. Org. Chem.*, **26**, 10 (1961).
12. M. Krayushkin, F. Stoyanovich, S. Shorunov, *Mendeleev Commun.*, 192 (2003).
13. G. Heller, Ger. Pat. DE 2532224; *Chem. Abstr.*, **84**, 166263 (1976).

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского РАН, Москва 119991
e-mail: mkray@ioc.ac.ru

Поступило 08.12.2005

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