

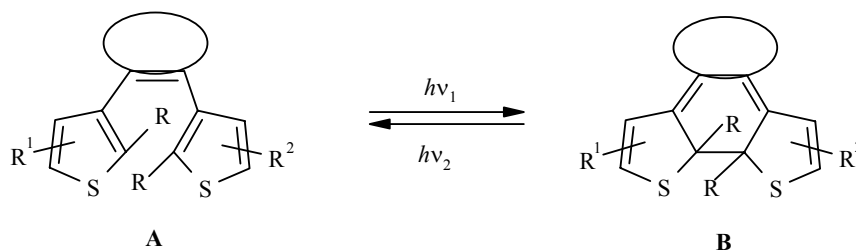
Л. И. Беленький, А. В. Колотаев, В. З. Ширинян, М. М. Краюшкин,
Ю. П. Строкач^а, Т. М. Валова^а, З. О. Голотюк^б, В. А. Барачевский^а

**СИНТЕЗ
4-ГЕТАРИЛ-5,6-(2,5-ДИМЕТИЛ-3-ТИЕНИЛ)-2-ФЕНИЛ-4Н-ТИАЗИНОВ
И ИССЛЕДОВАНИЕ ИХ ФОТОХРОМИЗМА**

Катализируемой эфиром трехфтористого бора реакцией полярного [4+2]-циклоприсоединения 1,2-бис(2,5-диметил-3-тиенил)ацетилена с тиобензамидом и некоторыми альдегидами ряда тиофена и фурана получены соответствующие 4-гетарил-5,6-ди(2,5-диметил-3-тиенил)-2-фенил-4Н-1,3-тиазины, для которых были изучены фотохромные свойства.

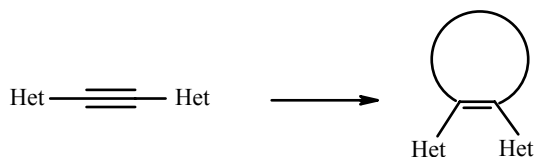
Ключевые слова: 1,2-бис(2,5-диметил-3-тиенил)ацетилен, гетаренкарбальдегиды, 4-гетарил-5,6-ди(2,5-диметил-3-тиенил)-2-фенил-4Н-1,3-тиазины, тиобензамид, фотохромизм.

В связи с решением проблемы создания трехмерной оптической памяти сверхбольшой информационной емкости [1] ведется поиск новых дитиенилэтенон, способных к обратимой фотоиндуцированной валентной изомеризации [2].

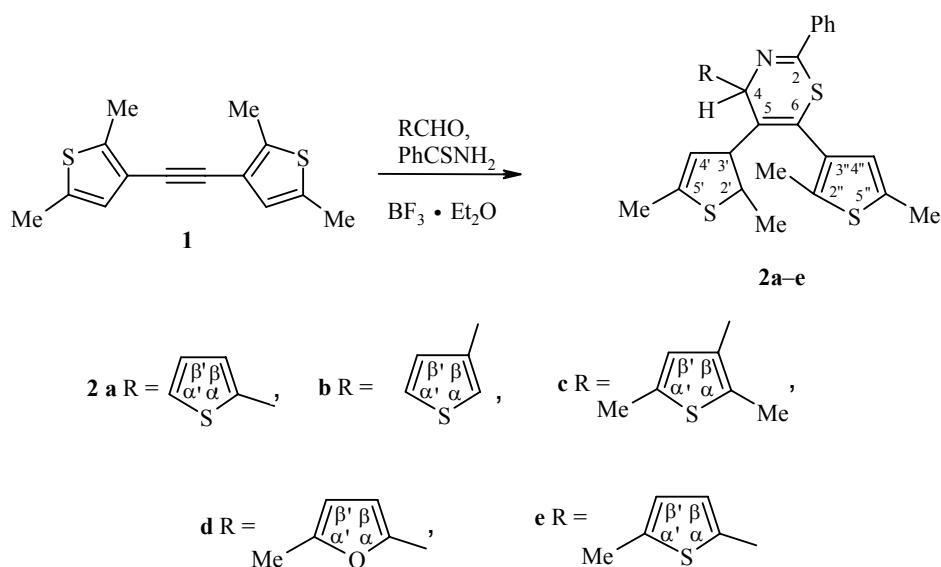


Под действием облучения УФ светом $h\nu_1$ бесцветная открытая форма **A** превращается в окрашенную циклическую форму **B**, которая при поглощении видимого излучения $h\nu_2$ вновь возвращается в исходное бесцветное состояние. Отличительной особенностью таких фотохромных соединений является термическая устойчивость открытой и циклической форм, что обеспечивает возможность их применения в устройствах оптической памяти [3].

Цель настоящего исследования — синтез новых производных дигетарилэтенон и изучение их свойств, в первую очередь фотохромных. Недавно нами была предложена новая стратегия синтеза таких систем. Ключевой стадией является реакция циклоприсоединения с участием дигетарилацетилена, что обеспечивает получение циклического дигетарилэтена с фиксированной *cis*-конфигурацией [4–6].



В настоящей работе на примере 1,2-бис(2,5-диметил-3-тиенил)ацетилена (**1**) [6] мы изучили катализируемую эфиром трехфтористого бора реакцию с тиобензамидом и рядом гетероароматических альдегидов, приводящую к 4-гетарил-5,6-ди(2,5-диметил-3-тиенил)-2-фенил-4Н-1,3-тиазинам **2a–e** (табл. 1 и 2). Подобная реакция описана для толана [7] и представляет собой процесс полярного [4+2]-циклоприсоединения. Реакция осложняется осмолением и образованием 2,4,6-трифенил-1,3,5-триазина – продукта конденсации тиобензамида.



Для потенциально фотохромных дигетарилэтенов **2a–e** проведено спектрально-кинетическое исследование. Согласно спектральным характеристикам (рис. 1–3 и табл. 3), как открытая, так и замкнутая формы соединений **2a–e** характеризуются более коротковолновыми полосами поглощения по сравнению, в частности, с 1,2-дителинилзамещенными гексафторциклопентенами [3]. В спектрах диаризетенов **2c** и **2d** (рис. 2, 3) отсутствуют четко выраженные полосы поглощения циклической формы, причем последние деформируются с увеличением времени облучения.

Т а б л и ц а 1

Условия синтеза и характеристики соединений 2а–е

Со-едине-ние	Время р-ции, ч (т-ра, °С)	Брутто-формула	Найдено, % Вычислено, %				Т. пл., °С (из MeCN)	Вы-ход, %
			C	H	N	S		
2a	21 (~20)	C ₂₆ H ₂₃ NS ₄	65.28	4.96	–	26.81	106–108	18
			65.37	4.85		26.85		
2b	19 (–5)	C ₂₆ H ₂₃ NS ₄	65.50	4.72	2.85	26.93	104–106	23
			65.37	4.85	2.93	26.85		
2c	28 (~20)	C ₂₈ H ₂₇ NS ₄	66.88	5.86	2.64	24.62	Масло	35
			66.49	5.38	2.77	25.36		
2d	20 (15)	C ₂₇ H ₂₅ NOS ₃	67.87	5.73	3.05	19.48	154–155	19
			68.17	5.30	2.94	20.22		
2e	22 (18)	C ₂₇ H ₂₅ NS ₄	65.70	4.95	3.22	25.08	130–131	24
			65.95	5.12	2.85	26.08		

Т а б л и ц а 2

Спектры ЯМР ¹H соединений 2а–е

Соеди-нение	Химические сдвиги, δ, м. д.					
	H-4, с	Тиофеновые циклы, с		Het*	Ph**	Сигналы метильных групп, с
		H-4'	H-4''			
2a	6.35	6.46	6.54	7.20 (д, H-α'), 7.13 (д, H-β), 6.95 (д. д, H-β')	8.00 (д. д, o-H _{Ph}); 7.44 (м, m-H _{Ph} + p-H _{Ph})	2.36, 2.33 (C-2'')- и (C-5'')-CH ₃ , 2.12, 1.85 C(2')- и C(5')-CH ₃
2b	6.14	6.38	6.51	7.30 (с, H-α), 7.25 (д. д, H-α'), 7.20 (д, H-β')	8.00 (д. д, o-H _{Ph}), 7.44 (м, m-H _{Ph} + p-H _{Ph})	2.36, 2.33 (C-2'')- и (C-5'')-CH ₃ , 2.11, 1.84 (C-2')-CH ₃ и (C-5')-CH ₃
2c	5.94	6.30	6.57	6.95 (с, H-β')	8.02 (д. д, o-H _{Ph}), 7.43 (д. д. д, m-H _{Ph} + p-H _{Ph})	2.36, 2.33 (C-2'')- и (C-5'')-CH ₃ , 2.11, 1.84 (C-2')- и (C-5')-CH ₃
2d	6.11	6.48	6.56	6.24 (д, H-β), 5.88 (д, H-β')	8.01 (д. д, o-H _{Ph}), 7.44 (м, m-H _{Ph} + p-H _{Ph})	2.36, 2.34 (C-2'')- и (C-5'')-CH ₃ , 2.28, CH ₃ фур, 2.08, 1.85 (C-2')- и (C-5')-CH ₃
2e	6.29	6.49	6.56	6.91 (д, H-β), 6.58 (д, H-β')	8.00 (д, o-H _{Ph}), 7.46 (м, m-H _{Ph} + p-H _{Ph})	2.37, 2.34 (C-2'')- и (C-5'')-CH ₃ , 2.44, CH ₃ тиоф, 2.11, 1.86 (C-2')- и (C-5')-CH ₃

* KCCB, J, Гц: **2a** – J₄₅ = 5.2, J₃₄ = 3.9; **2b** – J₄₅ = 4.6, J₂₅ = 1.3; **2d** – J₃₄ = 3.3; **2e** – J₃₄ = 2.6.

** J_{om} = 7.9, J_{mp} = 7.2–7.4, J_{op} = 2.0.

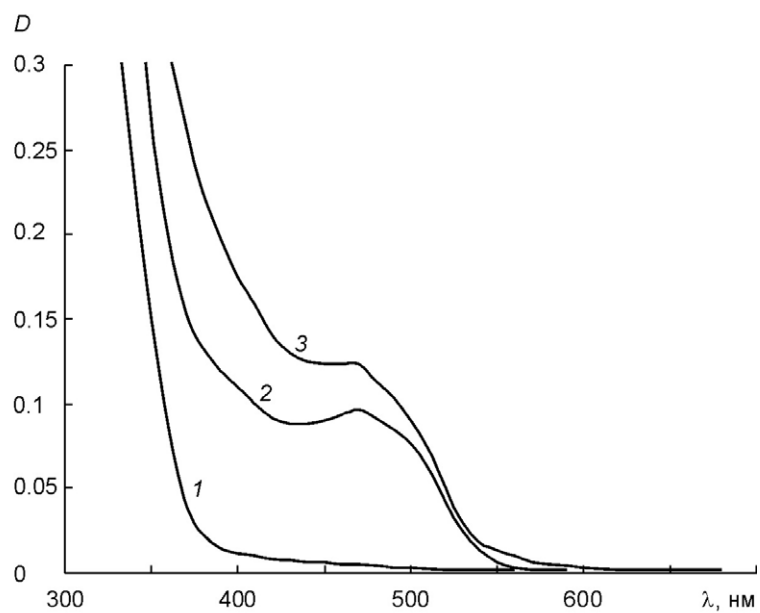


Рис. 1. Спектры поглощения тиазина **2a** в толуоле до (1) и после последовательного (2, 3) УФ облучения

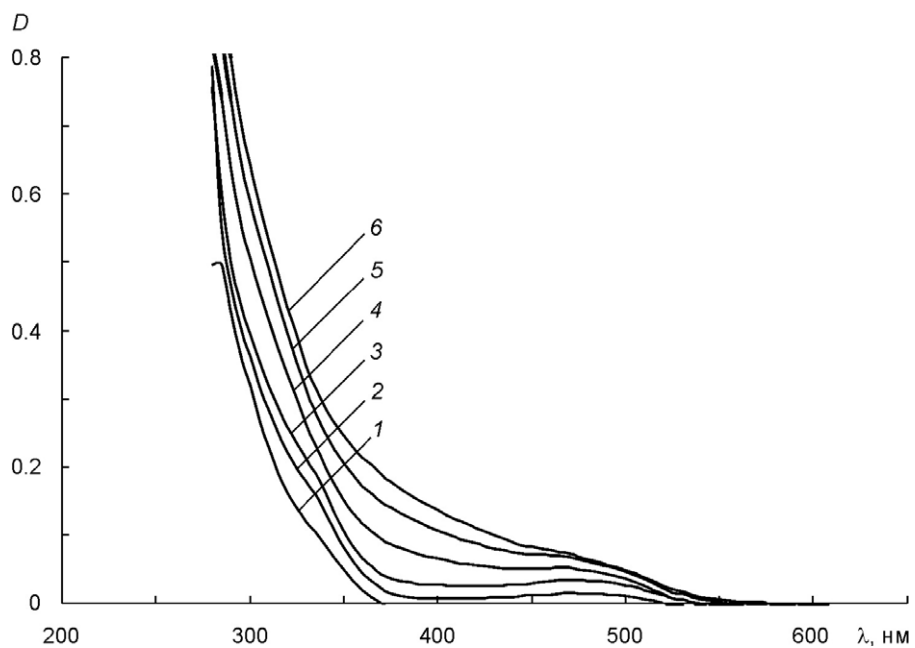


Рис. 2. Спектры поглощения диарилэтена **2c** в толуоле, полученные до (1) и в результате последовательного УФ облучения светом 313 нм в течение 1 (2), 2 (3), 10 (4), 20 (5) и 30 мин (6)

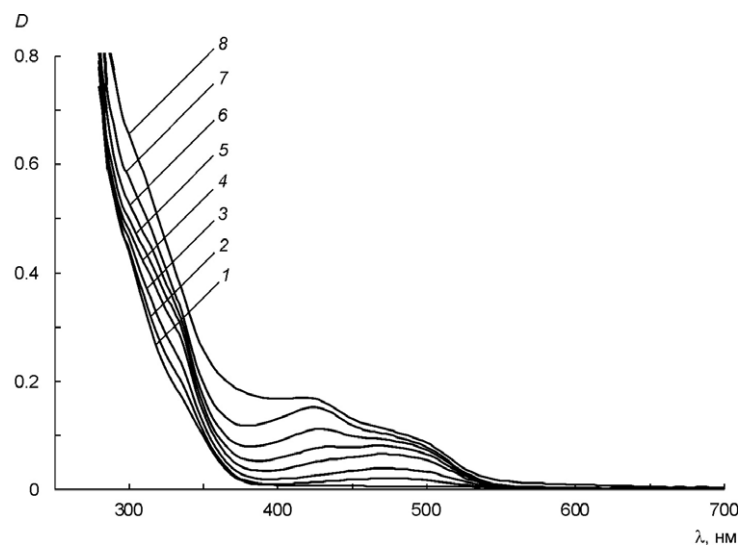
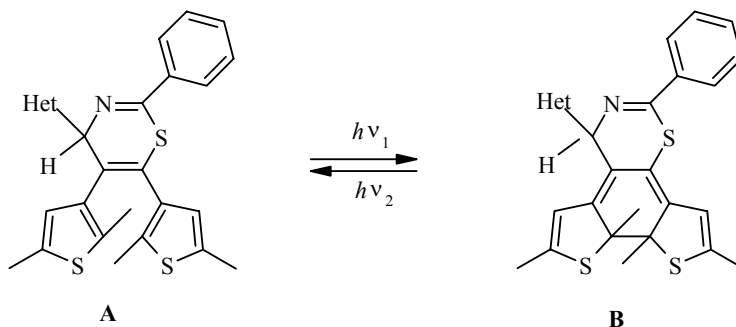


Рис. 3. Спектры поглощения диарилэтена **2d** в толуоле, полученные до (1) и в результате последовательного УФ облучения светом 313 нм в течение 0.25 (2), 0.5 (3), 2 (4), 4 (5), 8 (6), 16 (7) и 30 мин (8)

Т а б л и ц а 3

Спектрально-кинетические параметры производных тиазина **2a–e** в толуоле*



Соединение	$\lambda_{\text{max}}^{\text{A}}$, нм	$\lambda_{\text{max}}^{\text{B}}$, нм	$D_{\text{max}}^{\text{фот}}$
2a	<350	470	0.30
2b**	<350	–	–
2c	<300	410, 470	0.25
2d	<300	425	0.65
2e	<350	470	0.45

* $\lambda_{\text{max}}^{\text{A}}$ и $\lambda_{\text{max}}^{\text{B}}$ – максимумы полос поглощения открытой **A** и циклической **B** форм соответственно; $D_{\text{max}}^{\text{фот}}$ – фотоиндуцированная оптическая плотность в максимуме полосы поглощения циклической формы **B**.

** Для соединения **2b** замкнутая форма имеет в видимой области широкую полосу с $D_{\text{max}}^{\text{фот}} < 0.01$, что не позволяет точно определить значение $\lambda_{\text{max}}^{\text{B}}$.

Как показало изучение фотоиндуцированного изменения оптической плотности циклической формы для процессов фотоокрашивания и фотообесцвечивания, соответствующие кривые не имеют экспоненциального характера, а содержат две составляющие, характеризующие сложность фотохромного превращения. Судя по фотоиндуцированной оптической плотности в максимуме полосы поглощения циклической формы (табл. 2), степень превращения открытой формы соединений **2a–e** при облучении в замкнутую форму невелика.

Синтезированные соединения характеризуются высокой термической стабильностью циклической формы, которая не изменяет фотоиндуцированную оптическую плотность после 30 дней хранения в темноте. Скорость фотодеградации возрастает с увеличением полярности растворителя при переходе от толуола к ацетонитрилу.

Анализ представленных спектрально-кинетических характеристик показывает, что синтезированные соединения проявляют фотохромные свойства. Они характеризуются умеренной светочувствительностью и термической необратимостью фотохромных превращений.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры ЯМР ^1H и ^{13}C записывали на приборе Bruker WM-250 (250 и 62 МГц соответственно) в CDCl_3 относительно сигнала растворителя, внутренний стандарт ТМС. Масс-спектры ЭУ регистрировали на приборе Kratos с прямым вводом образца в источник ионов, энергия ионизации 70 эВ. 4Н-1,3-Тиазины выделяли хроматографией на колонке с силикагелем "US INCORPORATED" 40 microns "FLASH" (32 – 63 microns), элюент петролейный эфир (т. кип. 40–70 °С) – этилацетат, 9:1. Температуры плавления определяли на столике Кофлера и не корректировали.

Спектрально-кинетические исследования проводили для растворов в толуоле марки "A. C. S. spectrophotometric grade". Концентрация соединений в растворе $c = 2 \cdot 10^{-4}$ М. Толщина кюветы 3 мм. Спектры поглощения открытой и циклической форм фотохромных соединений измеряли на спектрофотометре Shimadzu UV-VIS в спектральном диапазоне 200–800 нм. Циклическую форму получали после фотовозбуждения раствора излучением ртутной лампы ДРШ-250 через УФ светофильтр, выделяющий излучение с $\lambda = 313$ нм.

Кинетику фотоокрашивания растворов дитиенилтиазинов измеряли на длине волны максимума полосы поглощения при облучении предварительно обесцвеченных растворов этих соединений тем же излучением, кинетику фотообесцвечивания – при облучении предварительно окрашенных растворов этих соединений излучением ртутных линий лампы ДРШ-250 в видимой области спектра (436 нм), выделяемым с помощью соответствующего стеклянного светофильтра.

С целью ускорения испытания фотохромных соединений на цикличность фотохромных превращений проводили сравнительное исследование фотодеградации дитиенилтиазинов при воздействии на их растворы излучения высокой интенсивности. Фоторазложение растворов характеризовалось уменьшением оптической плотности фотостационарного состояния в максимуме поглощения циклической формы при непрерывном облучении фильтрованным ($\lambda = 313$ нм) или нефильтрованным светом ртутной лампы ДРШ-250.

Данные о кинетике термической изомеризации фотоиндуцированной формы дитиенилтиазинов получили путем периодического (с интервалом в несколько дней) измерения спектров поглощения растворов. В промежутках между измерениями растворы хранили в защищенном от света месте.

4-Гетарил-5,6-бис(2,5-диметил-3-тиенил)-2-фенил-4Н-1,3-тиазины 2a–e (общая методика). К раствору 0.200 г (0.81 ммоль) 1,2-бис(2,5-диметил-3-тиенил)ацетилена, 0.111 г (0.81 ммоль) тиобензамида и 0.81 ммоль соответствующего альдегида в 3 мл сухого хлороформа при перемешивании за 15 мин при температуре, указанной в табл. 1, прибавляют 0.21 мл (1.62 ммоль) эфирата трехфтористого бора в 1 мл хлороформа и перемешивают полученный темный раствор при той же температуре 1 ч. Далее раствор выдерживают, как указано в табл. 1, и обрабатывают 5% водным раствором аммиака.

Водную фазу отделяют и экстрагируют хлороформом. Объединенные экстракты и органическую фазу промывают водой до нейтральной реакции и сушат хлористым кальцием. После упаривания растворителя полученный твердый остаток хроматографируют на колонке с SiO₂, элюент петролейный эфир (40–70 °С) – диэтиловый эфир, 95 : 5.

5,6-Бис(2,5-диметил-3-тиенил)-4-(2-тиенил)-2-фенил-4Н-1,3-тиазин (2а). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 477 [M]⁺ (28), 445 [M – S]⁺ (84), 375 [M – PhCN]⁺ (76), 246 [HetC≡CHet]⁺ (32), 103 [PhCN]⁺ (100).

5,6-Бис(2,5-диметил-3-тиенил)-4-(3-тиенил)-2-фенил-4Н-1,3-тиазин (2b). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 477 [M]⁺ (85), 445 [M – S]⁺ (100), 374 [M – PhCN – H]⁺ (91), 246 [HetC≡CHet]⁺ (30), 103 [PhCN]⁺ (81).

4,5,6-Трис(2,5-диметил-3-тиенил)-2-фенил-4Н-1,3-тиазин (2с). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 505 [M]⁺ (41), 473 [M – S]⁺ (16), 402 [M – PhCN]⁺ (76), 387 [M – PhCN – Me]⁺ (100), 246 [HetC≡CHet]⁺ (46), 103 [PhCN]⁺ (53).

5,6-Бис(2,5-диметил-3-тиенил)-4-(5-метил-2-фурил)-2-фенил-4Н-1,3-тиазин (2d). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 475 [M]⁺ (36), 460 [M – Me]⁺ (6), 443 [M – S]⁺ (11), 372 [M – PhCN]⁺ (100), 357 [M – PhCN – Me]⁺ (45), 246 [HetC≡CHet]⁺ (16), 103 [PhCN]⁺ (77). Спектр ЯМР ¹³C, δ , м. д.: 161.03 (C-2), 152.03 (C- α), 149.55 (C- α'), 137.17 (C_{тиоф}-5'), 135.78 (C-5''), 135.44 (*ipso*-C_{Ph}), 133.89 (C-2'), 135.23 (C-2''), 131.20 (C_{Ph}-4), 128.56 (C-3 и C_{Ph}-5), 127.81 (C-2 и C_{Ph}-6), 126.58 (C-4'), 126.04 (C-4''), 123.83 (C-5), 108.64 (C- β'), 106.04 (C- β), 64.17 (C-4), 15.33 и 15.27 (Me при C-5' и C-5''), 14.33 (Me при C- α'), 14.24 и 13.87 (Me при C-2' и C-2'').

5,6-Бис(2,5-диметил-3-тиенил)-4-(5-метил-2-тиенил)-2-фенил-4Н-1,3-тиазин (2е). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 491 [M]⁺ (61), 476 [M – Me]⁺ (5), 459 [M – S]⁺ (100), 388 [M – PhCN]⁺ (72), 374 [M – PhCN – Me]⁺ (22), 246 [HetC≡CHet]⁺ (14), 103 [PhCN]⁺ (86).

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проекты 02-03-32320, 04-03-32878) и Международного научно-технического центра (проект 2117).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. В. А. Барачевский, *Химия высоких энергий*, **37**, 10 (2003).
2. М. М. Краюшкин, *ХГС*, **19** (2001).
3. M. Irie, in *Organic Photochromic and Thermochromic Compounds*. J. C. Crano, R. J. Guglielmetti (Eds.), Plenum Press, 1999, **1**, p. 207.
4. L. I. Belen'kii, V. Z. Shirinian, A. V. Kolotaev, M. M. Krayushkin, in *Abstr. XXI Intern. Conf. Photochemistry*, Nara, Japan, July 26–31, 2003, p. 434.
5. L. I. Belen'kii, V. Z. Shirinian, G. P. Gromova, A. V. Kolotaev, M. M. Krayushkin, in *Abstr. of 19th Intern. Congress Heterocyclic Chem.*, Colorado State Univ. Fort Collins, Colorado, USA, August 10–15, 2003, 11-PO-18, p. 118.
6. Л. И. Беленький, В. З. Ширинян, Г. П. Громова, А. В. Колотаев, Ю. А. Стреленко, С. Н. Тандура, А. Н. Шумский, М. М. Краюшкин, *ХГС*, **1785** (2003).
7. C. Giordano, *Gazz. Chim. Ital.*, **104**, 849 (1974).

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

Поступило в редакцию 13.09.2004

^a *Центр фотохимии РАН, Москва 119421
e-mail: barva@photonics.ru*

^b *Российский химико-технологический
университет им. Д. И. Менделеева,
Москва 125820*