

На правах рукописи

ЛИ ВИТАЛИЙ МОЕСЕЕВИЧ

**СИНТЕЗ АЗА-ДИАРИЛЭТИЛЕНОВ ДЛЯ МОЛЕКУЛЯРНЫХ  
ФОТОПЕРЕКЛЮЧАТЕЛЕЙ И ЛОГИЧЕСКИХ УСТРОЙСТВ**

02.00.03 – органическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени  
кандидата химических наук

Черноголовка – 2011

Работа выполнена в лаборатории органической и супрамолекулярной фотохимии  
отдела нанофотоники Института проблем химической физики РАН

**Научный руководитель:**

доктор химических наук

**Будыка Михаил Федорович**

**Официальные оппоненты:**

доктор химических наук

**Лермонтов Сергей Андреевич**

кандидат химических наук

**Зюзин Игорь Николаевич**

**Ведущая организация:**

Центр Фотохимии РАН, г. Москва

Защита состоится «\_\_» \_\_\_\_\_ 2011 г. в \_\_\_\_\_ часов на заседании  
диссертационного совета Д 002.102.01 по химическим наукам при Институте  
физиологически активных веществ РАН, по адресу: 142432, Московская область,  
Ногинский район, г. Черноголовка, Северный проезд, 1.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Института физиологически  
активных веществ РАН.

Автореферат разослан «\_\_» \_\_\_\_\_ 2011 г.

Ученый секретарь  
диссертационного совета Д 002.102.01,  
кандидат биологических наук



Афанасьева М. А.

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**АКТУАЛЬНОСТЬ ТЕМЫ.** Реакция фотоизомеризации диарилэтиленов (ДАЭ) является одной из важнейших реакций, теоретические и прикладные аспекты которой активно исследуются на протяжении многих лет. Ее прикладные аспекты связаны, прежде всего, с фотохромными свойствами ДАЭ, которые используются для создания средств записи и обработки информации, а в последнее время и для различных фотопереклюателей и логических устройств.

ДАЭ сами по себе являются молекулярными фотопереклюателями, т.к. имеют два термически стабильных изомера, обладающих разными свойствами (поглощение света, люминесценция, поляризуемость и т.д.), и способных под действием света обратимо переходить друг в друга. Молекулярное логическое устройство (МЛУ) на основе ДАЭ должно содержать дополнительные функциональные группы, чтобы сигнал на выходе МЛУ, т.е. отклик системы в целом, зависел от комбинации сигналов на входе, т.е. от воздействий на эти функциональные группы.

Известны разные варианты использования дополнительных функциональных групп для контроля свойств ДАЭ. Например, в Центре Фотохимии РАН изучается возможность управления реакцией фотоизомеризации путем построения супрамолекулярных систем, содержащих стирильные красители и краун-эфирные группы. Изменение свойств таких систем при комплексообразовании с ионами различных металлов может быть использовано для создания селективных оптических молекулярных сенсоров, в средствах записи и хранения информации.

Особый интерес для разработки МЛУ представляют аза-гетероароматические ДАЭ (аза-ДАЭ), содержащие в своей структуре эндоциклический атом азота. Протонирование/депротонирование атома азота приводит к изменению спектральных и фотохимических свойств аза-ДАЭ, что дает возможность легко и обратимо переключать систему между разными состояниями и управлять ее свойствами.

Несмотря на многочисленные исследования свойств аза-ДАЭ, в литературе имеется пробел в описании их фотохимических свойств и в теоретических представлениях о реакции фотоизомеризации аза-ДАЭ. Тем не менее, знание факторов, влияющих на эту реакцию, необходимо для разработки научных основ создания управляемых молекулярных фотопереклюателей и логических устройств.

Для восполнения существующего пробела необходимо было синтезировать ряд аза-ДАЭ, как новых, так и известных ранее, свойства которых были недостаточно изучены, исследовать их спектральные и фотохимические свойства и использовать полученные данные для создания модельных МЛУ.

**ЦЕЛЬ РАБОТЫ** – синтез гетероароматических аза-ДАЭ, в том числе позиционных изомеров стирилхинолинов и стирилазантраценов; исследование фотохимических свойств аза-ДАЭ и возможности построения на их основе управляемых фотопереклюателей и молекулярных логических устройств.

**НАУЧНАЯ НОВИЗНА.** Разработан быстрый, эффективный и экологически безопасный метод синтеза производных 2- и 4-стирилхинолинов и 1-стирилизохинолина с использованием микроволнового излучения и хлорида цинка в отсутствие растворителя.

Впервые показано, что конденсация гидроксид- и карбоксибензальдегидов с различными метилхинолинами под действием микроволнового излучения протекает

без добавления внешнего катализатора, в роли которого в данном случае выступает соответствующий ароматический альдегид. Предложенный подход позволяет использовать каталитические возможности незащищенных гидроксильных и карбоксильных групп для получения гидрокси- и карбоксистирилхинолинов в одну стадию.

Найдено, что конденсации метилгетероциклов, имеющих неактивированную метильную группу, с бензальанилином под действием *трет*-бутилата калия и краун-эфира в N,N-диметилформамиде легко протекают под действием микроволнового излучения, что позволяет сократить время протекания реакций по сравнению с традиционным подходом с 3-4 ч до 10-15 мин.

Показано, что аннелирование бензольного кольца в 2-стирилхинолине приводит к потере эффекта увеличения квантового выхода транс-цис фотоизомеризации в протонированной форме, а при аннелировании хинолинового кольца, приводящем к аза-гетероароматическим производным 2-стирилантрацена, происходит потеря фотохимической активности соответствующего *транс*-стирилаантрацена.

Впервые показано, что фотоциклизация  $\delta$ -*транс*-стирилхинолина протекает как по двухквантовому, так и по одноквантовому пути, что свидетельствует о том, что транс-цис фотоизомеризация этого соединения, по крайней мере, частично происходит по адиабатическому механизму, когда из возбужденного *транс*-изомера получается *цис*-изомер также в возбужденном состоянии.

Впервые показано, что для 1-(2-пиридил)-2-(2-хинолил)этилена наблюдается эффект протон-управляемой фотоизомеризации. Эффект, по-видимому, обусловлен образованием внутримолекулярной водородной связи, которая проявляется также в спектре поглощения монопротонированной формы *цис*-изомера.

Показано, что 1-(2-пиридил)-2-(2-хинолил)этилен может моделировать действие молекулярных логических устройств, для которых входными сигналами являются облучение светом и протонирование, выходным сигналом – оптическая плотность, а тип действия которых – "ЗАПРЕТ" ("INH"), "ИЛИ" ("OR") – зависит от длины волны считывающего света.

**ПРАКТИЧЕСКАЯ ЗНАЧИМОСТЬ.** Разработанный микроволновый метод синтеза производных 2- и 4-стирилхинолинов и 1-стирилизохинолина с использованием в качестве катализатора хлорида цинка в отсутствие растворителя исключительно удобен в практическом использовании, поскольку он, в отличие от традиционных методов проведения конденсаций, не требует многочасового нагревания реакционной смеси и использования значительных объемов органических растворителей для выделения целевого продукта. В частности, конденсация хинальдина с 4-гидроксibenзальдегидом, которая протекает без растворителя и внешнего катализатора под действием микроволнового излучения, представляет собой лучший на сегодняшний день метод синтеза 2-(4-гидроксистирил)хинолина, который является важным соединением для фармакологической химии и прекурсором для синтеза fotocувствительных супрамолекулярных систем. Использование микроволнового излучения для проведения конденсаций бензальанилина с метилгетероциклами с пониженной активностью метильной группы представляет собой усовершенствование традиционного метода.

Результаты проведенных исследований расширяют и дополняют имеющиеся данные по фотохимическим свойствам аза-ДАЭ, а также показывают возможность использования их для построения молекулярных логических устройств.

**ЛИЧНЫЙ ВКЛАД.** Лично автором или при его непосредственном участии были синтезированы все соединения (аза-ДАЭ), получены все спектральные и фотохимические данные. Автором осуществлено: проведение всех фотохимических экспериментов, обработка полученных данных, расчеты квантовых выходов, совместная с руководителем интерпретация экспериментальных результатов, формулировка основных выводов и научных положений.

**АПРОБАЦИЯ РАБОТЫ.** По результатам работы опубликовано 5 статей, 17 тезисов докладов. Результаты проведенных исследований докладывались на следующих конференциях и симпозиумах: "Молодая наука в классическом университете", Иваново, 2008, 2009, 2010; XI Молодежная научная школа-конференция по органической химии, Екатеринбург, 23-29 ноября 2008; Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых "Ломоносов", Москва, 2009, 2010; Всероссийская конференция по органической химии, 25-30 октября 2009, Москва; V International Conference Chemistry of Nitrogen Containing Heterocycles CNCH-2009, 5-9 October, 2009, Kharkov, Ukraine; XII Молодежная конференция по органической химии, Суздаль, 7-11 декабря 2009; XXIV International conference on photochemistry ICP2009, Toledo, Spain, July 19-24, 2009; XXIII IUPAC Symposium on Photochemistry, July 11-16, 2010, Ferrara, Italy; XXII Симпозиум "Современная химическая физика", Туапсе, 24 сентября – 5 октября 2010; III Международная конференция "Химия гетероциклических соединений", Москва, 18-21 октября 2010 г.

**ОБЪЕМ И СТРУКТУРА ДИССЕРТАЦИИ.** Диссертация состоит из введения, литературного обзора, посвященного методам синтеза вицинальных пиридил- и хинолиларилэтенон, двух глав обсуждения полученных результатов, экспериментальной части, в которой описаны методы синтеза целевых соединений и фотохимических исследований, выводов, списка публикаций по теме диссертации и списка цитируемой литературы, содержащего 179 наименований. Работа изложена на 171 странице, содержит 21 рисунок, 28 таблиц, 102 схемы.

Работа выполнялась в соответствии с планами научно-исследовательских работ Института Проблем Химической Физики, при поддержке РФФИ, гранты № 07-03-00891 и 10-03-00751, и по Программе фундаментальных исследований президиума РАН «Разработка методов получения химических веществ и создание новых материалов», подпрограмма: «Полифункциональные материалы для молекулярной электроники», тема: «Разработка научных основ дизайна и создания управляемых фотопереклюателей и логических устройств на основе аза-диарилэтиленов».

## **СТРУКТУРА И ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ**

Во **введении** (глава 1) обоснована актуальность работы, сформулированы ее цели, научная новизна и практическая значимость.

### **Глава 2. Обзор литературы**

В главе 2 (литературном обзоре) рассматриваются основные методы синтеза аза-ДАЭ. Методы получения вицинальных пиридил- и хинолиларилэтенон разделены на несколько групп в зависимости от исходных соединений и условий проведения

реакций. Среди них можно выделить как общие методы получения гетероароматических диарилэтиленов, содержащих шестичленные ароматические азегетероциклы, так и специфические методы синтеза, присущие только классу соответствующих гетероциклов. К первому типу относятся реакции кросс-сочетания, катализируемые комплексами переходных металлов, гидрирования диарил-ацетиленов, а также реакции Кневенагеля, Виттига и Меервейна. Ко второму типу реакций относятся конденсации метилхинолинов и метилпиридинов с ароматическими альдегидами в присутствии кислотных или основных катализаторов, а также реакции, основанные на различных способах построения гетероароматического ядра.

По результатам обзора литературы в качестве основного метода синтеза 2- и 4-стирилхинолинов выбрана конденсация соответствующих метилгетероциклов с ароматическими альдегидами ввиду доступности исходных реагентов и простоты проведения реакции.

### Глава 3. Обсуждение результатов

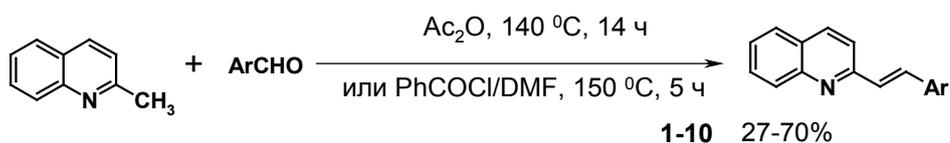
Данная глава состоит из двух частей. Первая часть посвящена синтезу азадиарилэтиленов различными методами. Во второй части приведено описание фотохимических свойств синтезированных соединений и модельных молекулярных логических устройств на основе молекулы 1-(2-пиридил)-2-(2-хинолил)этилена.

#### 3.1. Синтез аза-гетероароматических диарилэтиленов

##### 3.1.1. Синтез производных 2-стирилхинолина

Производные 2-стирилхинолина (2СХ) были синтезированы по реакции конденсации хинальдина с ароматическими альдегидами. Серия соединений **1-10** была получена традиционным методом: в качестве конденсирующих агентов использовались  $As_2O$  или  $PhCOCl$  в DMF в случае нитропроизводного **1** (схема 1).

Схема 1



Ar = 4- $C_6H_4X$ : X =  $NO_2$  (**1**), 70%; COOH (**2**), 67%; F (**3**), 57%; Cl (**4**), 52%; I (**5**), 54%; OEt (**6**), 46%;

1-naphthyl (**7**), 50%; 2-naphthyl (**8**), 53%; 9-anthryl (**9**), 44%; 2-pyridyl (**10**), 27%

Проведение конденсаций традиционным способом предполагает длительное нагревание реакционных смесей, при этом часто происходит осмоление и возможно образование побочных продуктов, что усложняет процедуру выделения целевых соединений. Поскольку для детального исследования спектральных и фотохимических свойств аза-ДАЭ необходимо было получить несколько серий соединений, то нужно было разработать быстрый, экономичный и экологически безопасный метод синтеза.

Этим критериям удовлетворяет метод синтеза с использованием микроволнового излучения в отсутствие растворителя, позволяющий сократить время протекания реакций с часов до нескольких минут, избежать образования побочных продуктов и облегчить процедуру выделения целевых соединений.

Было обнаружено, что хинальдин легко вступает в реакцию с бензальдегидом в присутствии безводного хлорида цинка без растворителя под действием

микроволнового излучения (реакция проводилась на водяной бане, использовалась бытовая микроволновая печь марки DAEWOO-KOR-4115SA, мощность микроволнового излучения (MWI) 600 Вт).

Исследование кинетики накопления 2СХ показало, что уже за 1 минуту микроволнового воздействия в реакционной смеси, содержащей 1 экв хинальдина, 2 экв бензальдегида и 0.45 экв хлорида цинка, образуется значительное количество продукта, а, начиная с 10-12 мин облучения, выход 2СХ практически не меняется (табл. 1).

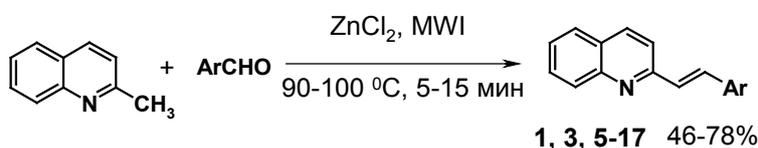
**Таблица 1.** Зависимость выхода 2СХ от времени облучения реакционной смеси и соотношения реагентов.

Соотношение хинальдин:PhCHO:ZnCl <sub>2</sub>	Время облучения, мин	Выход, %	Соотношение хинальдин:PhCHO:ZnCl <sub>2</sub>	Время облучения, мин	Выход, %
1:2:0.45	0	0	2:1:0.45	10	37
1:2:0.45	1	37	1:1:0.45	10	58
1:2:0.45	2	57	1:2:0.45	10	78
1:2:0.45	3	65	1:3:0.45	10	97
1:2:0.45	5	70			
1:2:0.45	8	75	1:2:0	10	0
1:2:0.45	10	78	1:2:0.25	10	61
1:2:0.45	12	79	1:2:0.45	10	78
1:2:0.45	16	77	1:2:1	10	76

При исследовании влияния соотношения реагентов найдено, что выход 2СХ возрастает с увеличением количества альдегида и становится почти количественным при использовании тройного избытка альдегида. Однако в большинстве случаев практичнее использовать двойной избыток ароматического альдегида, поскольку в этом случае выходы стирилхинолинов достаточно высоки, а затраты на дорогостоящие альдегиды ниже и проще процедура очистки целевого продукта от избытка оставшегося в реакционной смеси альдегида. Анализ зависимости выхода 2СХ от количества хлорида цинка показал, что использование последнего в количестве более 0.45 экв не оправдано, поскольку выход продукта практически не меняется. Таким образом, в дальнейшем для синтетических целей мы использовали следующее соотношение исходных реагентов: 1 экв хинальдина, 2 экв ароматического альдегида и 0.45 экв хлорида цинка.

По разработанной методике с использованием микроволнового излучения были синтезированы различные производные 2СХ – продукты конденсации хинальдина с различными ароматическими и гетероциклическими альдегидами (схема 2), кроме того, помимо хинальдина в реакции конденсации вводился его бензоаннелированный аналог – 3-метилбензо[f]хинолин (схема 3). Во избежание осмоления реакционной смеси здесь и далее в работе использовался импульсный режим проведения реакций (1-5 мин облучения – 30 с пауза для охлаждения). Выходы и оптимальные суммарные времена облучения реакционной смеси в микроволновой печи приведены в табл. 2.

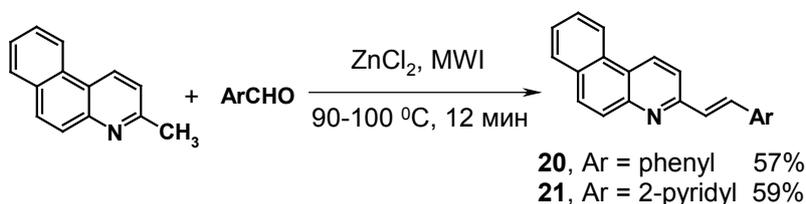
*Схема 2*



**Таблица 2.** Синтез производных 2СХ под действием микроволнового излучения с использованием в качестве катализатора хлорида цинка.

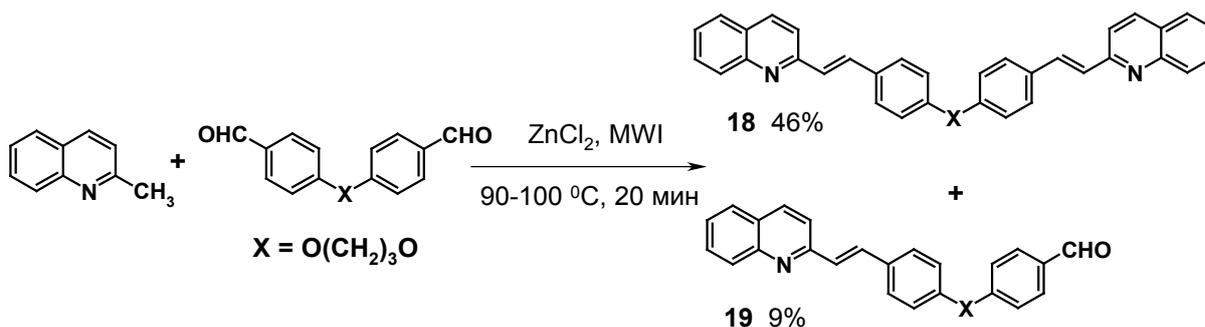
№	Ar	Время облучения, мин	Выход, %	№	Ar	Время облучения, мин	Выход, %
1	4-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> NO <sub>2</sub>	5	78	11	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	12	63
3	4-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> F	12	64	12	4-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> COOMe	10	67
5	4-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> I	12	61	13	4-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> NMe <sub>2</sub>	15	60
6	4-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> OEt	12	62	14	2-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> OH	10	66
7	1-naphthyl	10	62	15	4-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> OH	10	71
8	2-naphthyl	10	65	16	3-pyridyl	11	66
9	9-anthryl	14	46	17	4-pyridyl	12	60
10	2-pyridyl	10	65				

Схема 3



Интересный случай представляет собой реакция хинальдина с ароматическим диальдегидом – *бис*-(4-формилфенокси)пропаном, поскольку она может привести к двум продуктам: моностирилпроизводному **19** и дистирилпроизводному **18** (схема 4). При использовании четырехкратного избытка хинальдина и времени микроволнового облучения 20 мин были выделены оба соединения в количественном соотношении **18:19** около 5:1.

Схема 4



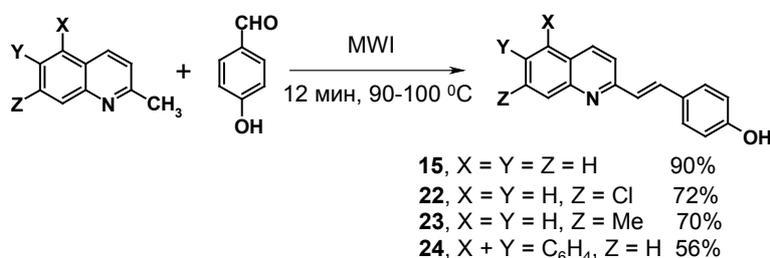
В табл. 3 сравниваются два метода синтеза производных 2СХ. Видно, что проведение реакции в бытовой микроволновой печи позволяет сократить время реакции до нескольких минут и увеличить выход целевого продукта по сравнению со стандартной конденсацией в уксусном ангидриде, а также облегчить процедуру выделения продуктов и минимизировать затраты органических растворителей. Таким образом, разработанный подход к синтезу 2СХ с использованием бытовой микроволновой печи и хлорида цинка оказывается очень эффективным и удобным методом синтеза.

**Таблица 3.** Сравнение традиционной и микроволновой методик синтеза производных 2СХ.

Ar	№	Время реакции, ч		Выход, %		Ar	№	Время реакции, ч		Выход, %	
		Трад.	МВ	Трад.	МВ			Трад.	МВ	Трад.	МВ
4-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> F	<b>3</b>	14	0.20	57	64	2-naphtyl	<b>8</b>	14	0.17	53	65
4-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> I	<b>5</b>	14	0.20	54	61	9-anthryl	<b>9</b>	14	0.23	44	46
4-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> OEt	<b>6</b>	14	0.20	46	62	2-pyridyl	<b>10</b>	14	0.17	27	65
1-naphtyl	<b>7</b>	14	0.17	50	62						

Обычно при отсутствии хлорида цинка реакции конденсации хинальдина с ароматическими альдегидами в микроволновой печи в тех же условиях не протекали. Однако оказалось, что конденсация хинальдина и его производных с 4-гидроксibenзальдегидом успешно проходит и без хлорида цинка (схема 5). Для проведения реакций, как и в предыдущих случаях, использовался двукратный избыток альдегида.

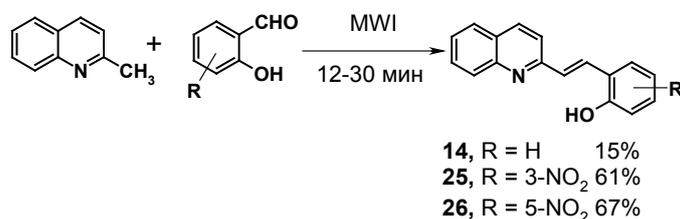
Схема 5



Способность 4-гидроксibenзальдегида вступать в реакцию конденсации с хинальдином в отсутствие внешнего катализатора можно объяснить возможностью образования водородной связи между гетероатомом азота и фенольным протоном 4-гидроксibenзальдегида, которая способствует повышению реакционной способности метильной группы хинальдина. Таким образом, в качестве катализатора реакции конденсации выступает 4-гидроксibenзальдегид и дополнительный катализатор не требуется.

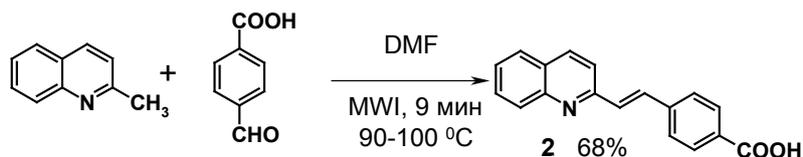
В отличие от 4-гидроксibenзальдегида, салициловый альдегид не вступал в реакцию с хинальдином в аналогичных условиях, что можно объяснить образованием внутримолекулярной водородной связи между фенольным протоном и кислородом карбонильной группы этого альдегида, которая препятствует активации гетероатома азота. В более жестких условиях, при облучении реакционной смеси при температуре 170°C в течение 30 мин, удалось получить целевой 2-(2-гидроксистирил)хинолин **14** с выходом 15%. Салициловые альдегиды, содержащие нитрогруппу в положениях 3 или 5, напротив, легко вступали в реакцию конденсации с хинальдином в тех же условиях, что и 4-гидроксibenзальдегид, образуя при этом соответствующие продукты **25** и **26** с выходами 61% и 67% соответственно (схема 6).

Схема 6



Попытки получения 2-(4-карбоксистирил)хинолина **2** по реакции конденсации хинальдина с 4-формилбензойной кислотой в отсутствие растворителя как без применения внешнего катализатора, так и при использовании в качестве последнего хлорида цинка не увенчались успехом, что можно объяснить тем, что 4-формилбензойная кислота обладает очень высокой температурой плавления (246 °С) и не образует гомогенную систему с хинальдином, в то время как другие твердые альдегиды легко образуют гомогенный расплав. Однако, если реакцию конденсации проводить в DMF под действием микроволнового излучения в отсутствие внешнего катализатора, то удастся получить целевой продукт **2** с выходом 68% (схема 7).

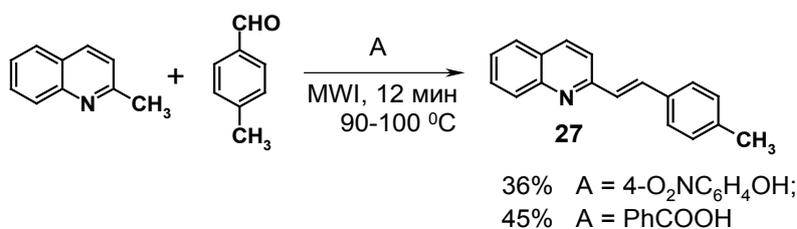
Схема 7



Предложенный подход к синтезу гидрокси- и карбоксистирилхинолинов позволяет использовать каталитические возможности незащищенных гидроксильных и карбоксильных групп для получения целевых соединений в одну стадию.

Для более детального исследования каталитических свойств фенолов и ароматических карбоновых кислот были осуществлены конденсации хинальдина с ароматическим альдегидом, не содержащим гидроксильных и карбоксильных групп – *m*-толуальдегидом. В качестве катализаторов были выбраны 4-нитрофенол ( $pK_a$  7.15), кислотность которого близка к кислотности 4-гидроксибензальдегида ( $pK_a$  7.62), и бензойная кислота ( $pK_a$  4.20). В результате в обоих случаях под действием микроволнового излучения наблюдалось протекание реакции, и был выделен целевой 2-(4-метилстирил)хинолин **27** с выходами 36% при использовании 4-нитрофенола и 45% в случае бензойной кислоты (схема 8).

Схема 8



Таким образом, было показано, что реакция конденсации хинальдина и его производных с ароматическими альдегидами под действием микроволнового излучения катализируется различными фенолами и карбоновыми кислотами. При этом были реализованы два варианта, когда соединение с гидроксильной или карбоксильной группой является одновременно и альдегидной компонентой реакции, а также когда соответствующий фенол и карбоновая кислота служат внешним катализатором реакции конденсации.

### 3.1.2. Синтез производных 4-стирилхинолина

Синтез производных 4СХ осуществлялся различными способами (схема 9, табл. 4). Как и в случае 2СХ, использование микроволнового излучения давало значительный выигрыш во времени проведения эксперимента и приводило к увеличению выходов целевых продуктов по сравнению с обычными конденсациями в уксусном ангидриде.

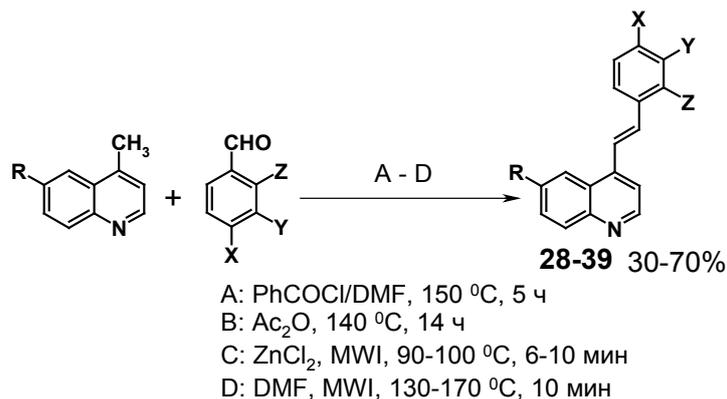


Таблица 4. Синтез производных 4СХ различными методами.

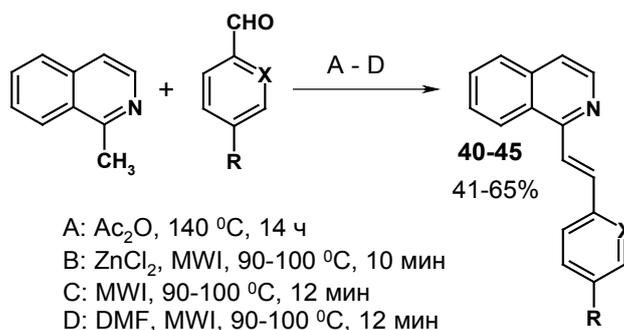
Соединение	R	X	Y	Z	Метод	Время реакции, мин	Выход, %
<b>28</b>	H	NO <sub>2</sub>	H	H	A, C	300 (A), 6 (C)	62 (A), 69 (C)
<b>29</b>	H	H	H	H	B	840	40
<b>30</b>	H	F	H	H	B, C	840 (B), 10 (C)	38 (B), 58 (C)
<b>31</b>	H	Cl	H	H	B	840	43
<b>32</b>	H	OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	H			30
<b>33</b>	H	N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	H	H	B, C	840 (B), 10 (C)	45 (B), 60 (C)
<b>34</b>	H	H	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>		B	840	33
<b>35</b>	H	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>		H			36
<b>36</b>	H	OH	H	H	C, D	10 (C), 10 (D)	61 (C), 43 (D)
<b>37</b>	H	H	H	OH	C	10	66
<b>38</b>	CH <sub>3</sub>	NO <sub>2</sub>	H	H		6	70
<b>39</b>	H	COOH	H	H	D	10	62

4-Гидрокси- и 4-карбокиспроизводные 4СХ (соединения **36** и **39**) могут быть получены по реакции конденсации лепидина с соответствующими альдегидами в DMF без внешнего катализатора при температурах 130-170 °C (метод D).

### 3.1.3. Синтез производных 1-стирилизохинолина

Конденсации 1-метилизохинолина с ароматическими альдегидами осуществлялись как традиционным способом (кипячение в уксусном ангидриде, метод А), так и под действием микроволнового излучения (методы В, С и D, табл. 5). Было найдено, что 1-метилизохинолин под действием микроволнового излучения также вступает в реакцию конденсации с гидрокси- и карбоксибензальдегидами в отсутствие внешнего катализатора.

Схема 10



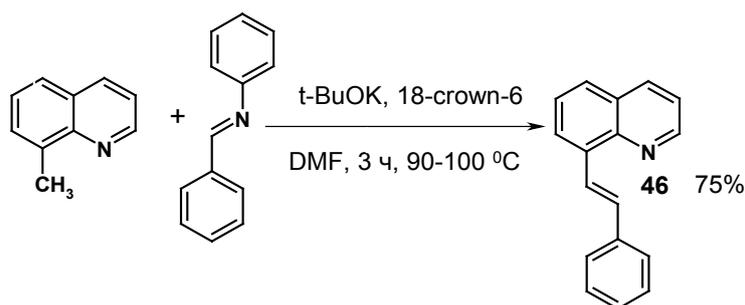
**Таблица 5.** Синтез производных 1-стирилизхинолина различными методами.

Соединение	X	R	Метод	Выход, %	Соединение	X	R	Метод	Выход, %
<b>40</b>	CH	NO <sub>2</sub>	A	60	<b>43</b>	N	H	B	63
<b>41</b>	CH	Cl		50	<b>44</b>	CH	OH	C	65
<b>42</b>	CH	H		45	<b>45</b>	CH	COOH	D	41

### 3.1.4. Синтез 8-стирилхинолина

Синтез 8-стирилхинолина **46** осуществлялся по реакции конденсации 8-метилхинолина с бензальанилином под действием *трет*-бутилата калия и 18-краун-6 в DMF при нагревании реакционной смеси на водяной бане в течение 3 ч (схема 11).

Схема 11



Было обнаружено, что данная реакция легко протекает под действием микроволнового излучения, и практически тот же выход продукта (74%) достигается всего за 10 мин. Во избежание перегрева и выброса реакционной смеси из реакционного сосуда использовался импульсный режим проведения реакции: 1 мин облучения и пауза для охлаждения 30 с.

### 3.1.5.-3.1.6. Синтез аза-гетероароматических производных 2-стирил-антрацена

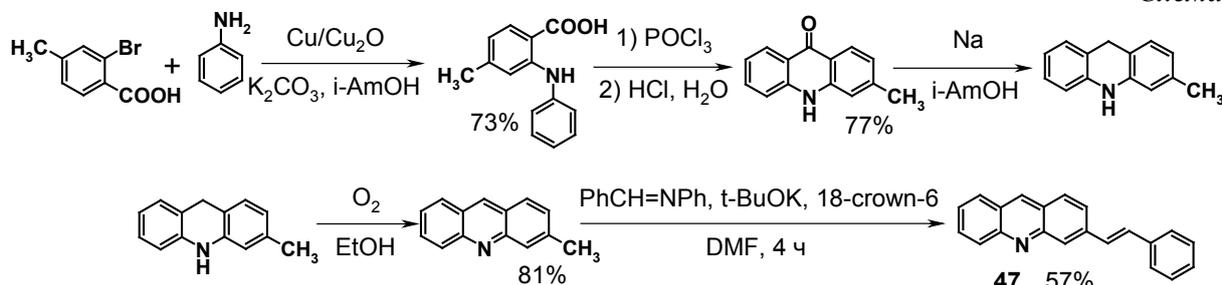
Производные аза-гетероароматического аналога 2-стирилантрацена (СА) – 2-стирилбензо[*g*]хинолина (2СБХ) представляют собой диарилэтилены, которые сочетают в своей молекуле фрагменты структур двух соединений – 2-стирилантрацена (2СА) и 2-стирилхинолина (2СХ). В случае сочетания в производных 2СБХ свойств 2СА и 2СХ можно было ожидать, что в нейтральной форме для 2СБХ будет наблюдаться преимущественно реакция *цис*-*транс* фотоизомеризации (как для 2СА), а в протонированной – преимущественно реакция *транс*-*цис* фотоизомеризации (как для 2СХ), и 2СБХ будет представлять собой протон-управляемый фотопереклюатель на основе реакции фотоизомеризации. Для проверки наличия или отсутствия этих свойств в "гибридной" структуре было синтезировано производное 2СБХ – 4-хлор-2-стирилбензо[*g*]хинолин **48**. С целью изучения влияния расстояния между гетероатомом азота и реакционным центром (двойной связью) также было получено другое гетероароматическое производное 2СА – 3-стирилакридин **47**.

### 3.1.5. Синтез 3-стирилакридина

3-Стирилакридин **47** получали тем же методом, что и 8-стирилхинолин (по реакции конденсации 3-метилакридина с бензальанилином в DMF в присутствии *трет*-бутилата калия и 18-краун-6). Исходный 3-метилакридин был синтезирован по стандартной схеме. В качестве стартового соединения была выбрана 2-бром-4-метилбензойная кислота, которая вводилась в реакцию Ульмана с анилином с

образованием N-(фенил)-4-метилантралиновой кислоты. Под действием оксихлорида фосфора с последующим кислотным гидролизом последняя была превращена в 3-метилакридон, который был восстановлен металлическим натрием в изоамиловом спирте до соответствующего акридана. При стоянии на воздухе спиртового раствора этого акридана происходило окисление последнего в 3-метилакридин (схема 12).

Схема 12

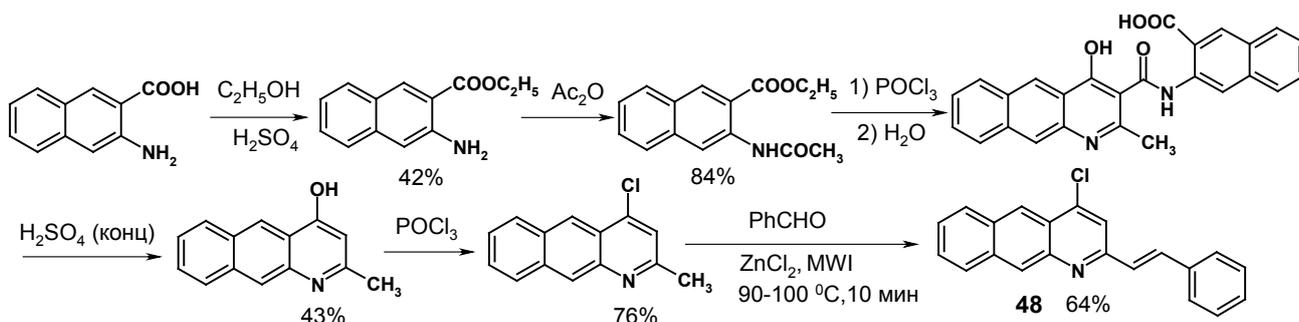


Конденсацию 3-метилакридина с бензальанилином под действием *трет*-бутилата калия в присутствии краун-эфира можно осуществить и под действием микроволнового излучения. Реакция проводилась в тех же условиях, что и в случае 8-стирилхинолина. Выход целевого продукта **47** при общем времени микроволнового облучения 13 мин составил 71%. Таким образом, было показано, что конденсация метилгетероциклов, имеющих неактивированную метильную группу, с бензальанилином существенно ускоряется под действием микроволнового излучения.

### 3.1.6. Синтез 4-хлор-2-стирилбензо[*g*]хинолина

В качестве исходного соединения для синтеза 4-хлор-2-стирилбензо[*g*]хинолина использовалась коммерчески доступная 3-амино-2-нафтольная кислота, которая вводилась в реакцию этерификации с этанолом, ацилирование полученного этил-3-аминонафтоата уксусным ангидридом приводило к образованию этилового эфира 3-ацетамино-2-нафтольной кислоты. В результате циклизации двух молекул последнего под действием оксихлорида фосфора был получен сложный амид, содержащий в своей структуре бензохинолиновый фрагмент. Этот амид подвергался кислотному расщеплению и одновременному декарбоксилированию, продуктами этих процессов оказались 4-гидрокси-2-метилбензо[*g*]хинолин и 3-амино-2-нафтольная кислота. Далее проводилось замещение гидроксильной группы на хлор путем нагревания 4-гидрокси-2-метилбензо[*g*]хинолина с оксихлоридом фосфора. На последней стадии проводилась конденсация 4-хлор-2-метилбензо[*g*]хинолина с бензальдегидом под действием микроволнового излучения при использовании в качестве катализатора хлорида цинка. Таким образом, путем шестистадийного синтеза был получен 4-хлор-2-стирилбензо[*g*]хинолин **48** (схема 13).

Схема 13



### 3.2. Фотохимические свойства аза-гетероароматических диарилэтиленов

Далее были исследованы фотохимические свойства синтезированных соединений. Часть производных 2СХ и 4СХ исследованы совместно с коллегами по лаборатории и описаны в совместных публикациях. Ниже обсуждаются фотохимические свойства соединений, которые исследованы лично автором.

#### 3.2.1. Фотоизомеризация гидроксипроизводных 2-стирилхинолина

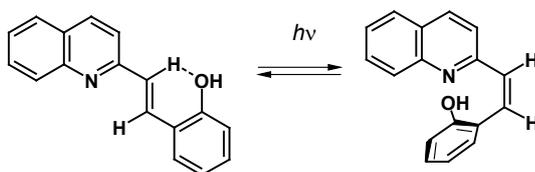
Гидроксистирилхинолины **14** и **15** вступали в реакцию транс-цис фотоизомеризации как в нейтральной, так и протонированной формах, квантовые выходы прямой и обратной реакций фотоизомеризации приведены в табл. 6.

**Таблица 6.** Квантовые выходы реакции транс-цис ( $\Phi_{tc}$ ) и цис-транс ( $\Phi_{ct}$ ) фотоизомеризации гидроксистирилхинолинов **14** и **15** (этанол-вода 1:1, ошибка  $\pm 20\%$ ).

Соединение	$\Phi_{tc}$	$\Phi_{ct}$
<b>14</b>	0.17	0.36
<b>14·HCl</b>	0.024	0.40
<b>15</b>	0.53	0.41
<b>15·HCl</b>	0.088	0.59

По сравнению с *para*-производным **15**, для *ortho*-производного **14**  $\Phi_{tc}$  оказался в 2.5 раза меньше, что может быть связано с наличием в *trans*-изомере **14** внутримолекулярной водородной связи (ВМВС) между атомом кислорода и водорода в этиленовой группе (схема 14), что затрудняет транс-цис изомеризацию.

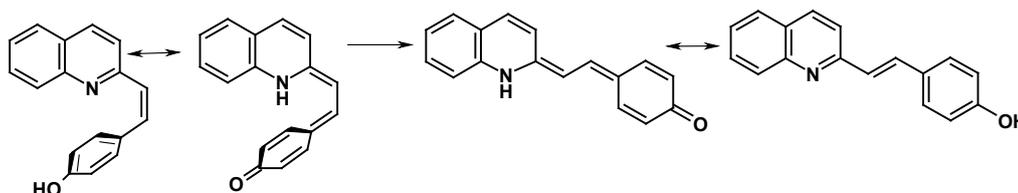
Схема 14



В *цис*-изомере, вследствие "скрученной" конформации, бензольное кольцо выходит из плоскости этиленовой группы, что препятствует образованию ВМВС, поэтому квантовый выход цис-транс фотоизомеризации не зависит от положения заместителя.

Было обнаружено, что *цис*-изомер **15** оказался термически нестабилен в водно-спиртовом растворе и медленно превращался в *транс*-изомер с константой скорости  $4.1 \cdot 10^{-5} \text{ c}^{-1}$  (при 22 °С), что соответствует периоду полупревращения около 5 ч. Очевидно, реакция идет через хиноидный таутомер, небольшая доля которого находится в растворе, и в котором энергетический барьер реакции изомеризации в  $S_0$ -состоянии существенно снижается.

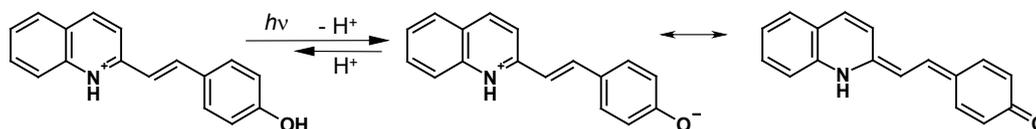
Схема 15



По-видимому, с образованием хиноидных таутомеров связано также уменьшение квантовых выходов транс-цис фотоизомеризации для протонированных форм **14·HCl** и **15·HCl**, табл. 6. Катион гидроксистирилхинолиния является, фактически, протонированным мероцианиновым красителем, депротонирование которого по гидроксильной группе приводит к образованию бетаина – резонансной формы

хиноидного таутомера, как показано на схеме 16 на примере соединения **15**·HCl. В пользу предположения о возможной конкуренции реакции депротонирования и изомеризации в гидроксистирилхинолинах служит тот факт, что в 2-(4-этоксистирил)хинолине **6**, где реакция депротонирования блокируется, в протонированной форме сохраняется высокий квантовый выход транс-цис фотоизомеризации.

Схема 16



### 3.2.2. Фотоизомеризация изомерных нафтилхинолилэтиленов

С целью изучения влияния аннелирования бензольного кольца в 2СХ на реакцию фотоизомеризации были исследованы фотохимические свойства изомерных нафтилхинолилэтиленов 1N2Q **7** и 2N2Q **8**. Оба эти соединения вступали в реакцию транс-цис фотоизомеризации как в нейтральной, так и в протонированной формах. Рассчитанные квантовые выходы реакций транс-цис и цис-транс фотоизомеризации приведены в табл. 7.

**Таблица 7.** Квантовые выходы транс-цис ( $\phi_{tc}$ ) и цис-транс ( $\phi_{ct}$ ) фотоизомеризации 1N2Q и 2N2Q в разных формах (этанол, ошибка  $\pm 20\%$ ).

Соединение	$\phi_{tc}$	$\phi_{ct}$	$\phi_{tc}/\phi_{ct}$
1N2Q	0.54	0.61	0.89
1N2Q·HCl	0.56	0.59	0.95
2N2Q	0.39	0.54	0.71
2N2Q·HCl	0.32	0.84	0.38

Из полученных данных видно, что квантовые выходы транс-цис фотоизомеризации  $\phi_{tc}$  в нейтральной и протонированной формах равны  $\sim 0.55$  для 1N2Q и  $0.3 - 0.4$  для 2N2Q и при переходе от одной формы к другой в пределах ошибки измерений практически не меняются, в отличие от 2СХ, когда при переходе от нейтральной к протонированной форме происходит значительное увеличение  $\phi_{tc}$ . Предположительно, потеря эффекта увеличения  $\phi_{tc}$  при протонировании нафтилхинолилэтиленов связана с увеличением размера  $\pi$ -системы от 18 электронов для 2-стирилхинолина до 22 электронов для нафтилхинолилэтиленов.

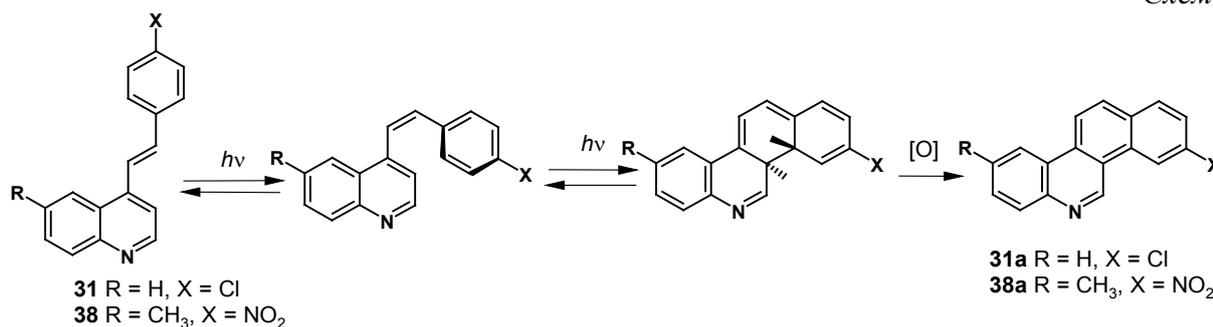
### 3.2.3. Фотохимические свойства аза-гетероароматических производных 2-стирилантрацена

Сильный эффект увеличения размера  $\pi$ -системы проявляется при переходе к аза-гетероароматическим производным 2-стирилантрацена (2СА). Было показано, что 3-стирилакридин **47** и 4-хлор-2-стирилбензо[g]хинолин **48** фотохимически стабильны как в нейтральной, так и в протонированной формах и проявляют свойства своего гомоароматического аналога – 2СА, для которого характерна "односторонняя" цис-транс фотоизомеризация, а транс-цис фотоизомеризация не идет. Для соединения **48**, которое одновременно является производным 2СА и 2СХ, из двух предполагаемых свойств – односторонней реакции цис-транс фотоизомеризации в нейтральной форме, характерной для 2СА, и увеличения квантового выхода транс-цис фотоизомеризации в протонированной форме, характерного для 2СХ, проявляется только первое свойство.

### 3.2.4. Фотоциклизация производных 4-стирилхинолина с образованием 3-замещенных бензо[і]фенантридинов

В рамках данной работы был осуществлен препаративный фотолиз 4-хлор- и 4-нитропроизводных 4СХ (соединения **31** и **38** соответственно, схема 17). Конечные продукты фотоциклизации этих соединений – 3-замещенные бензо[і]фенантридины (**31a** и **38a**) были выделены из реакционной смеси методом ТСХ и охарактеризованы методами спектроскопии ЯМР  $^1\text{H}$ , масс-спектрометрии высокого разрешения и УФ-видимой спектроскопии. Производные 4СХ, содержащие в *para*-положении бензольного кольца электронодонорные заместители, например  $\text{OC}_2\text{H}_5$  (соединение **32**) или  $\text{N}(\text{CH}_3)_2$  (соединение **33**) подвергались обратной реакции транс-цис фотоизомеризации, однако не вступали в реакцию фотоциклизации.

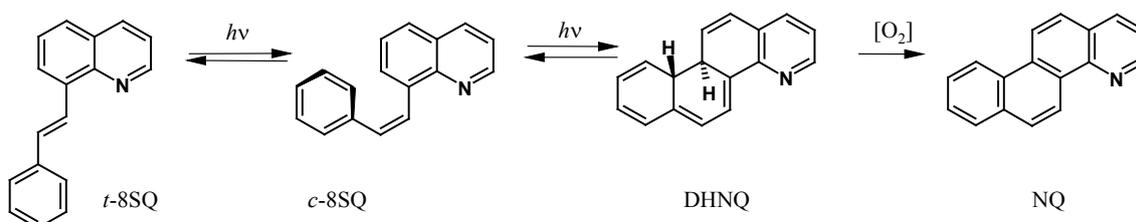
Схема 17



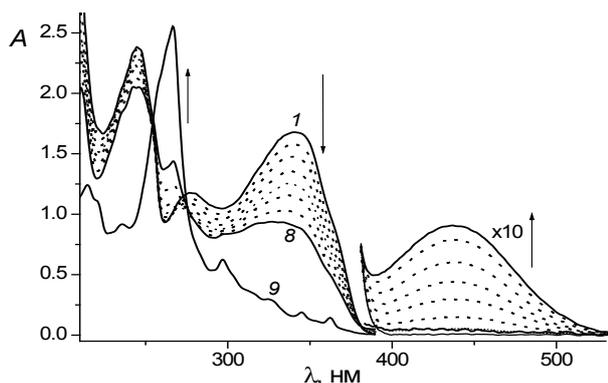
### 3.2.5. Адиабатическая транс-цис фотоизомеризация и фотоциклизация 8-стирилхинолина

Протекающие при облучении 8-*транс*-стирилхинолина **46** реакции могут быть описаны следующей схемой:

Схема 18

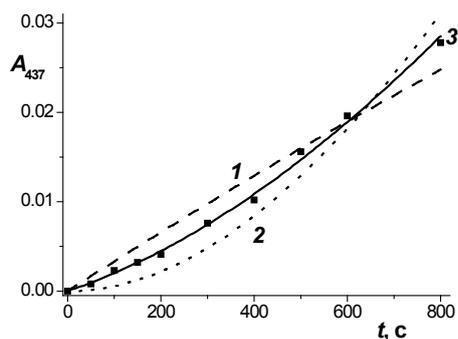


Спектральные изменения при фотолизе раствора *транс*-8СХ в гексане приведены на рис. 1: наблюдалось падение полосы в области максимума поглощения *транс*-изомера и отчетливо проявились полосы поглощения первичного продукта фотоциклизации – DHNQ (в области 450 нм) и конечного продукта циклизации – нафтохинолина NQ (в области 270 нм, спектр 8). Последнее соединение описано в литературе и имеет характерный спектр поглощения: интенсивную полосу в области 270 нм и набор колебательно-разрешенных полос в области 300 – 400 нм, спектр 9 на рис. 1.



**Рис. 1.** Спектральные изменения при облучении воздушно-насыщенного раствора 8-*транс*-стирилхинолина ( $9.64 \cdot 10^{-5}$  М) в гексане светом с длиной волны 313 нм, интенсивность  $3.5 \cdot 10^{-10}$  Эйнштейн  $\text{см}^{-2} \text{с}^{-1}$ , время фотолиза (с): 0 (1), 160 (2), 320 (3), 520 (4), 700 (5), 900 (6), 1200 (7), 1500 (8); спектр (9) – после облучения реакционной смеси в течение 30 мин, выдерживания в темноте и разбавления.

Фотоциклизация – конкурентная реакция по отношению к фотоизомеризации, однако по кинетике фотоциклизации можно судить о механизме реакции фотоизомеризации – диабатическом или адиабатическом. Метод основан на том факте, что фотоциклизация диарилэтиленов происходит в синглетно-возбужденном *цис*-изомере. Поэтому образование DHNQ является, фактически, тестом на присутствие в реакционной смеси возбужденного *цис*-изомера. Был исследован начальный участок кинетической кривой накопления DHNQ, при этом оказалось, что экспериментальные точки лучше всего аппроксимируются с учетом как одноквантового, так и двухквантового пути образования DHNQ, рис. 2.



**Рис. 2.** Кинетика изменения оптической плотности на длине волны 437 при облучении воздушно-насыщенного раствора 8-*транс*-стирилхинолина в гексане светом с длиной волны 313 нм. Даны экспериментальные точки и аппроксимирующие кривые, рассчитанные с учетом только одноквантового пути (1), только двухквантового пути (2), обоих путей образования DHNQ (3).

Одноквантовый путь образования DHNQ из *транс*-изомера предполагает, что возбужденный *транс*-изомер по адиабатическому пути дает возбужденный *цис*-изомер, который далее циклизуется. Двухквантовый путь образования DHNQ при возбуждении *транс*-изомера 8СХ свидетельствует о промежуточном участии *цис*-изомера в основном состоянии, образующегося по диабатическому механизму, для циклизации которого необходимо поглощение второго кванта света.

Таким образом, было установлено, что реакция *транс-цис* фотоизомеризации 8СХ, по крайней мере, частично, идет по адиабатическому пути, т.к. наличие прямой циклизации *транс*-8СХ → DHNQ свидетельствует о промежуточном участии возбужденного *цис*-изомера, который образуется по адиабатической реакции из возбужденного *транс*-изомера.

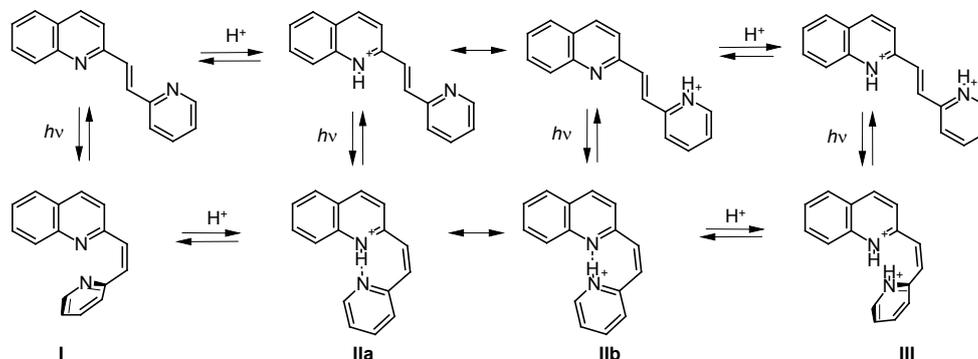
### 3.2.6. Протон-управляемая фотоизомеризация 1-(2-пиридил)-2(2-хинолил)-этилена

Внутримолекулярная водородная связь (ВМВС) может оказывать существенное влияние на реакцию фотоизомеризации диарилэтиленов. В дигетарилэтиленах с двумя шестичленными аза-гетероциклами образование ВМВС возможно в монопротонированной форме. В таком случае протонирование можно использовать

для управления реакцией фотоизомеризации, что представляет интерес с точки зрения создания и исследования принципов действия МЛЮ.

На схеме 19 приведены фотохимические и кислотно-основные равновесия для 1-(2-пиридил)-2-(2-хинолил)этилена **10** (2P2Q).

Схема 19



В монопротонированной форме **II** возможно образование двух таутомеров, **IIa** и **IIb**, которые различаются местом локализации протона: в **IIa** это хинолиновый, в **IIb** – пиридиновый атом азота. Однако независимо от места локализации протона, в *цис*-изомере имеются предпосылки для образования ВМВС. Проведенные квантово-химические расчеты методом B3LYP/6-31G\* показали значительную стабилизацию *цис*-изомера в монопротонированной форме для двух таутомеров **IIa** и **IIb** по сравнению с соответствующими формами *транс*-изомера (см. табл. 8), в то время как для остальных форм (нейтральной **I** и дипротонированной **III**) наблюдалась обычная картина для соотношения стабильностей: *транс*-изомеры значительно стабильнее *цис*-изомеров.

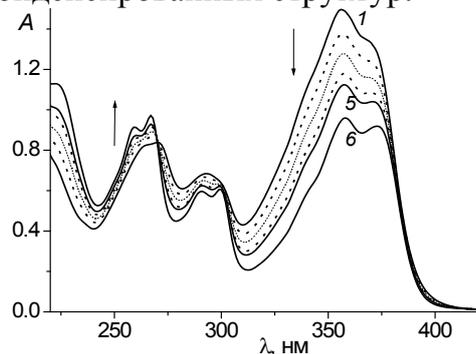
**Таблица 8.** Стабильность ( $E_{rel}$ , рассчитана как разность полных энергий) *цис*-изомеров 1-(2-пиридил)-2-(2-хинолил)этилена относительно соответствующих *транс*-изомеров в нейтральной и протонированной формах (расчет методом B3LYP/6-31G\*, катионы рассчитаны без противоионов).

Форма	$E_{rel}$ , ккал/моль
<b>I</b>	10.40
<b>IIa</b>	-8.71
<b>IIb</b>	-10.90
<b>III</b>	11.60

По сравнению с нейтральной формой 2P2Q, суммарный эффект стабилизации *цис*-изомера монопротонированной формы достигает более 20 ккал/моль, что можно связать, во-первых, с отсутствием стерических взаимодействий в плоской структуре, во-вторых, с образованием ВМВС. Как показало экспериментальное исследование, эффект протонирования и образования ВМВС действительно проявляется и в фотохимических, и в спектральных свойствах 2P2Q.

На рис. 3 показаны спектральные изменения при облучении монопротонированной соли *транс*-изомера 1-(2-пиридил)-2-(2-хинолил)этилена. Обращает на себя внимание спектр монопротонированного *цис*-изомера, который имеет три структурированные полосы поглощения, причем длинноволновая полоса сдвинута не гипсохромно, а батохромно относительно *транс*-изомера и имеет сравнительно высокую интенсивность (рис. 3, спектр 6). Такие особенности спектра *цис*-изомера монопротонированного 2P2Q можно связать с плоской

квазициклической структурой последнего, стабилизированной образованием ВМВС с участием атомов азота двух гетероциклов (схема 19). Отметим также, что наличие структурированных полос поглощения характерно для жестких циклических конденсированных структур.



**Рис. 3.** Спектральные изменения при облучении воздушно-насыщенного раствора монопротонированной соли *транс*-изомера 1-(2-пиридил)-2-(2-хинолил)этилена ( $3.93 \cdot 10^{-5}$  М) в ацетонитриле светом с длиной волны 365 нм, интенсивность  $9.7 \cdot 10^{-10}$  Эйнштейн  $\text{см}^{-2} \text{с}^{-1}$ , время фотолиза (с): 0 (1), 30 (2), 60 (3), 120 (4), 1000 с (5), спектр (5) соответствует  $\Phi_{\text{C}_{365}}$ ; (6) – спектр *цис*-изомера, рассчитанный по методу Фишера.

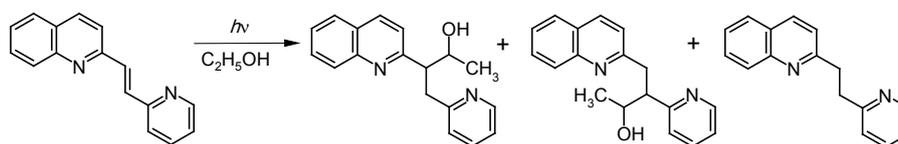
Анализ полученных квантовых выходов реакций *транс-цис* и *цис-транс*-фотоизомеризации 2P2Q в различных формах (табл. 9) показал, что в монопротонированной форме происходит увеличение квантового выхода  $\varphi_{\text{tc}}$  более чем на порядок. При образовании дипротонированной формы 2P2Q квантовые выходы фотоизомеризации снова уменьшаются практически до исходных значений для нейтральной формы, что можно объяснить разрушением ВМВС при введении второго протона.

**Таблица 9.** Квантовые выходы *транс-цис* ( $\varphi_{\text{tc}}$ ) и *цис-транс* ( $\varphi_{\text{ct}}$ ) фотоизомеризации 2P2Q в разной форме (ацетонитрил, ошибка  $\pm 20\%$ ).

Соединение	$\varphi_{\text{tc}}$	$\varphi_{\text{ct}}$	$\varphi_{\text{tc}}/\varphi_{\text{ct}}$
2P2Q	0.033	0.082	0.40
2P2Q·HCl	0.42	0.19	2.17
2P2Q·2HCl	0.027	0.041	0.67

При проведении фотолиза нейтральной формы 2P2Q в этаноле наблюдались побочные реакции фотоприсоединения этанола к двойной связи и ее фотовосстановления (схема 20). Масс-спектральные исследования реакционной смеси методом MALDI показали, что продукты фотоприсоединения оказались основными компонентами смеси: в масс-спектре фотолизата соотношение пиков исходного 2P2Q с  $m/z = 233$  ( $M+1$ )<sup>+</sup>, продукта фотовосстановления с  $m/z = 235$  ( $M+1+2$ )<sup>+</sup> и продуктов фотоприсоединения этанола с  $m/z = 279$  ( $M+1+46$ )<sup>+</sup> составило  $\sim 7:5:130$ .

Схема 20



### 3.2.7. Молекулярные логические устройства на основе 1-(2-пиридил)-2-(2-хинолил)этилена

Рассмотрим, каким образом с помощью 2P2Q можно осуществлять логические операции, в которых 2P2Q играет роль молекулярного логического устройства (МЛУ).

Логическое устройство (ЛУ) представляет собой переключатель, в котором значение выходного (output) сигнала, "0" или "1", зависит от входного (input) сигнала, также принимающего значения "0" или "1". Двухадресное ЛУ, имеющее два входа и

один выход, может находиться в четырех состояниях, соответствующих четырем комбинациям входных сигналов: (0,0), (0,1), (1,0) и (1,1). Значение выходного сигнала (0 или 1) в каждом конкретном случае зависит от типа ЛУ и описывается таблицей состояний (таблицей истинности), в которой каждой комбинации входных сигналов (логических переменных) ставится в соответствие требуемое значение выходного сигнала (данной логической функции). Ниже приведены таблицы истинности некоторых логических функций.

**Таблица 10.** Таблицы состояний (истинности) различных логических функций

вход (input)		выход (output)		
in1	in2	AND	INH	OR
0	0	0	0	0
1	0	0	1	1
0	1	0	0	1
1	1	1	0	1

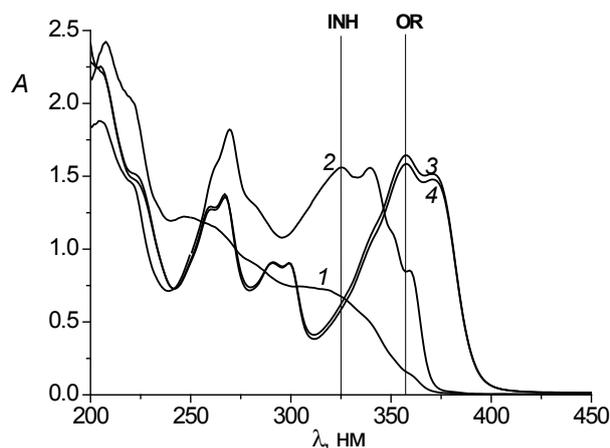
Если принять в качестве исходного состояния МЛУ (0,0) *цис*-изомер, а в качестве воздействий (входных сигналов) – облучение светом (in1) и добавление кислоты (in2), то разные состояния МЛУ после соответствующего воздействия будут соотноситься с разными формами 2P2Q так, как это показано в табл. 11. Подача сигнала только на вход 1 приведет к состоянию МЛУ (1,0), соответствующему *транс*-изомеру. Подача сигнала только на вход 2 приведет к состоянию МЛУ (0,1), соответствующему протонированному *цис*-изомеру. Подача сигнала на оба входа приведет к состоянию МЛУ (1,1), соответствующему протонированному *транс*-изомеру.

**Таблица 11.** Соотношение между воздействием на молекулярное логическое устройство (МЛУ) и его состоянием и формой 2P2Q, соответствующей этому состоянию, при использовании *цис*-изомера в качестве исходной формы.

Воздействие	Состояние МЛУ	Соединение
-	0,0	<i>cis</i> -2P2Q
$h\nu$	1,0	<i>trans</i> -2P2Q
HCl	0,1	<i>cis</i> -2P2Q·HCl
$h\nu + \text{HCl}$	1,1	<i>trans</i> -2P2Q·HCl

Следует отметить, что реально невозможно получить "чистые" состояния МЛУ, соответствующие конкретным соединениям, приведенным в табл. 11, поскольку из-за обратимости реакции фотоизомеризации при облучении светом невозможно полностью перевести *цис*- в *транс*-изомер и обратно. В реальных условиях под действием света достигается фотостационарное состояние  $\Phi C_\lambda$ , состоящее из смеси *цис*- и *транс*-изомеров, относительное содержание которых зависит от длины волны облучения  $\lambda$ .

На рис. 4 показаны спектры реакционных смесей в четырех фотостационарных состояниях, достигаемых при облучении светом с длиной волны 313 и 365 нм растворов нейтрального 2P2Q и его гидрохлорида. Приняв в качестве исходного состояния МЛУ фотостационарное состояние  $\Phi C_{365}$  (обогащенное *цис*-изомером, спектр I), а в качестве входных сигналов – облучение на длине волны 313 нм и протонирование (прибавление HCl), получаем полностью обратимую систему, которая после нейтрализации и облучения светом 365 нм возвращается в исходное состояние.



**Рис. 4.** Спектры поглощения реакционных смесей 2P2Q в фотостационарных состояниях ( $\text{CH}_3\text{CN}$ ,  $5.75 \cdot 10^{-5}$  M) в нейтральной (1,2) и протонированной (3,4) формах (гидрохлорид),  $\text{FC}_{365}$  (1,3) и  $\text{FC}_{313}$  (2,4). Вертикальными линиями показаны длины волн 325 и 358 нм, считывание оптической плотности на которых позволяет получить соответствующее МЛУ.

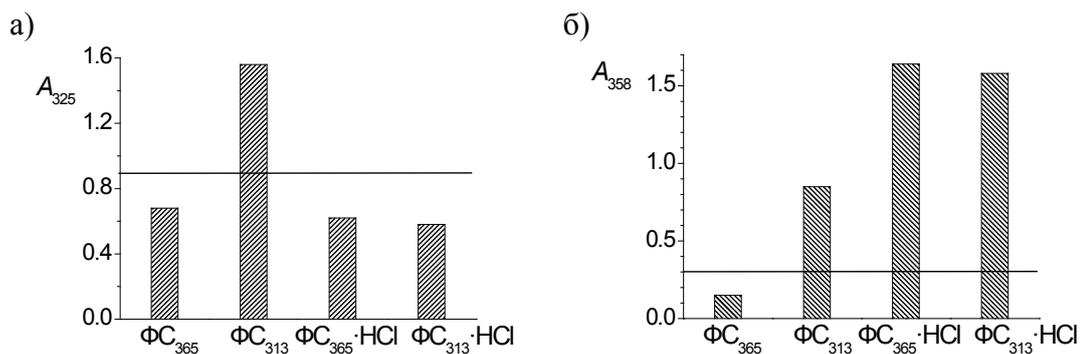
На рис. 4 вертикальными линиями показаны длины волн 325 и 358 нм, считывание сигнала на которых позволяет получить два различных МЛУ – "ЗАПРЕТ" ("INH", 325 нм) и "ИЛИ" ("OR", 358 нм). Составим таблицу состояний для этих МЛУ.

Поскольку в данном случае выходным сигналом является оптическая плотность, для каждого МЛУ необходимо установить пороговое значение, при значении оптической плотности ниже и выше которого выходной сигнал будет иметь значение "0" и "1", соответственно. В табл. 12 для всех четырех комбинаций входных сигналов приведены соответствующие им фотостационарные состояния 2P2Q и даны экспериментальные значения оптических плотностей на двух указанных длинах волн –  $A_{325}$  и  $A_{358}$ , а также пороговые значения, превышение которых соответствует наличию сигнала "1" на выходе МЛУ.

**Таблица 12.** Таблица состояний молекулярных логических устройств на основе фотостационарных состояний (ФС) 2P2Q; приведены пороговые и экспериментальные значения оптических плотностей на указанных длинах волн и соответствующие значения выходных сигналов.

вход (input)		ФС	выход (output)	
in1	in2		INH "ЗАПРЕТ"	OR "ИЛИ"
$h\nu$ 313	HCl		$A_{325}$ (0.9)	$A_{358}$ (0.3)
0	0	$\text{FC}_{365}$	0 (0.68)	0 (0.15)
1	0	$\text{FC}_{313}$	1 (1.56)	1 (0.85)
0	1	$\text{FC}_{365} \cdot \text{HCl}$	0 (0.62)	1 (1.64)
1	1	$\text{FC}_{313} \cdot \text{HCl}$	0 (0.58)	1 (1.58)

Например, при считывании сигнала на длине волны 325 нм в качестве порогового значения оптической плотности следует принять  $A_{325} = 0.9$ . Тогда при  $A_{325} < 0.9$  выходной сигнал будет иметь значение "0", а при  $A_{325} > 0.9$  – значение "1". Как следует из табл. 12, при этом условии значение "output = 1" достигается только при "input1 = 1", "input2 = 0" (состояние  $\text{FC}_{313}$ ), т.е. система работает как логическое устройство "ЗАПРЕТ" (табл. 10). Это наглядно видно на рис. 5, где значения оптических плотностей на указанных длинах волн показаны в виде диаграммы, а пороговые значения для разных логических устройств отмечены горизонтальными линиями. На длине волны 325 нм (рис. 5а) только оптическая плотность в состоянии  $\text{FC}_{313}$  выше пороговой линии. Для длины волны 358 нм (рис. 5б) пороговым значением является  $A_{358} = 0.3$ , в этом случае оптическая плотность выше пороговой линии для состояний  $\text{FC}_{313}$ ,  $\text{FC}_{365} \cdot \text{HCl}$  и  $\text{FC}_{313} \cdot \text{HCl}$ , т.е. система работает как логическое устройство "ИЛИ" (табл. 10).



**Рис. 5.** Диаграмма оптических плотностей реакционных смесей в фотостационарных состояниях  $\Phi C_{365}$  и  $\Phi C_{313}$  2P2Q в нейтральной и протонированной формах (гидрохлорид) на длинах волн: а) 325 нм, б) 358 нм; горизонтальными линиями показаны пороговые значения оптических плотностей для разных логических устройств: а) "ЗАПРЕТ" ("INH"), б) "ИЛИ" ("OR").

Таким образом, показано, что, используя 2P2Q, можно построить молекулярные логические устройства, для которых входными сигналами являются облучение светом и протонирование, а тип действия – "ЗАПРЕТ" ("INH"), "ИЛИ" ("OR") зависит от длины волны считывающего света.

## ВЫВОДЫ

1. Разработан быстрый, эффективный и экологически безопасный метод синтеза производных 2- и 4-стирилхинолинов и 1-стирилизохинолина с использованием микроволнового излучения и хлорида цинка в отсутствие растворителя.

2. Впервые показано, что конденсация гидроксид- и карбоксибензальдегидов с различными метилхинолинами под действием микроволнового излучения протекает без добавления внешнего катализатора, в роли которого в данном случае выступает соответствующий ароматический альдегид. Предложенный подход позволяет использовать каталитические возможности незащищенных гидроксильных и карбоксильных групп для получения гидроксид и карбоксистирилхинолинов в одну стадию.

3. Найдено, что конденсации метилгетероциклов, имеющих неактивированную метильную группу, с бензальанилином под действием *трет*-бутилата калия и краун-эфира в *N,N*-диметилформамиде легко протекают под действием микроволнового излучения, что позволяет сократить время протекания реакций по сравнению с традиционным подходом с 3-4 ч до 10-15 мин.

4. Показано, что аннелирование бензольного кольца в 2-стирилхинолине приводит к потере эффекта увеличения квантового выхода транс-цис фотоизомеризации в протонированной форме, а при аннелировании хинолинового кольца, приводящем к аза-гетероароматическим производным 2-стирилантрацена, происходит потеря фотохимической активности соответствующего *транс*-стирилазантрацена.

5. Впервые показано, что фотоциклизация 8-*транс*-стирилхинолина протекает как по двухквантовому, так и по одноквантовому пути, что свидетельствует о том, что транс-цис фотоизомеризация этого соединения, по крайней мере, частично происходит по адиабатическому механизму, когда из возбужденного *транс*-изомера получается *цис*-изомер также в возбужденном состоянии.

6. Впервые показано, что для 1-(2-пиридил)-2-(2-хинолил)этилена наблюдается эффект протон-управляемой фотоизомеризации. Эффект, по-видимому, обусловлен образованием внутримолекулярной водородной связи, которая проявляется также в спектре поглощения монопротонированной формы *цис*-изомера.

7. Показано, что, используя 1-(2-пиридил)-2-(2-хинолил)этилен, можно построить молекулярные логические устройства, для которых входными сигналами являются облучение светом и протонирование, а тип действия – "ЗАПРЕТ" ("INH"), "ИЛИ" ("OR") – зависит от длины волны считывающего света.

#### **Основные результаты диссертации изложены в следующих публикациях:**

1. Ли В. М., Гавришова Т. Н., Будыка М. Ф. Эффективный метод синтеза 4-стирилхинолинов с использованием микроволнового излучения // *Химия гетероциклических соединений*, 2009, № 10, С. 1589-1590.
2. Будыка М. Ф., Поташова Н. И., Гавришова Т. Н., Ли В. М. Фотоизомеризация и фотоциклизация производных 4-стирилхинолина // *Химия высоких энергий*, 2009, Т. 43, № 5, С. 424-430.
3. Будыка М. Ф., Поташова Н. И., Гавришова Т. Н., Ли В. М. Влияние заместителей в стирильном фрагменте на фотоциклизацию производных 4-стирилхинолина // *Химия высоких энергий*, 2010, Т. 44, № 5, С. 436-443.
4. Будыка М. Ф., Ли В. М., Поташова Н. И., Гавришова Т. Н. Адиабатическая транс-цис фотоизомеризация и фотоциклизация 8-стирилхинолина // *Химия высоких энергий*, 2010, Т. 44, № 5, С. 444-449.
5. Будыка М. Ф., Ли В. М., Поташова Н. И., Гавришова Т. Н. Протон-управляемая фотоизомеризация 1-(2-пиридил)-2-(2-хинолил)этилена // *Химия высоких энергий*, 2011, Т. 45, № 2, С. 144-151.
6. Ли В. М., Гавришова Т. Н., Будыка М. Ф. Синтез производных стирилхинолинов // Конференция "Молодая наука в классическом университете", Иваново, 21-25 апреля 2008 г., Тезисы докладов, С. 65-66.
7. Ли В. М., Будыка М. Ф., Поташова Н. И., Гавришова Т. Н. Синтез и фотохимические свойства производных 4-стирилхинолина // XI Молодежная научная школа-конференция по органической химии, Екатеринбург, 23-29 ноября 2008, Тезисы докладов, С-072.
8. Ли В. М., Поташова Н. И. Синтез и фотохимические свойства стирилхинолинов // Материалы XVI международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых "Ломоносов - 2009", Москва, 13-18 апреля 2009, Секция Химия, П50.
9. Ли В. М., Гавришова Т. Н., Будыка М. Ф. Синтез нафтил- и пиридилгетарилэтиленов // Конференция "Молодая наука в классическом университете", Иваново, 20-24 апреля 2009 г., Тезисы докладов, С. 56-57.
10. Budyka M. F., Potashova N. I., Gavrishova T. N., Lee V. M. Photochemistry and logic operations with styrylquinolines // XXIV International conference on photochemistry ICP2009, Toledo, Spain, 19.07 – 24.07 2009, Book of abstracts, P. 338.
11. Т. Н. Гавришова, В. М. Ли, М. Ф. Будыка. Удобный эффективный метод синтеза 4-стирилхинолинов с использованием микроволнового излучения // Всероссийская конференция по органической химии, 25-30 октября 2009, Москва. Сборник тезисов докладов. С. 140.

12. Gavrishova T. N., Li V. M., Budyka M. F., Potashova N. I. A Convenient, Effective Synthesis of 4-Styrylquinolines Using Microwave Irradiation // V International Conference Chemistry of Nitrogen Containing Heterocycles CNCH-2009, 5-9 October, 2009, Kharkov, Ukraine, Book of Abstracts, P-48.
13. Ли В. М., Гавришова Т. Н., Будыка М. Ф. Эффективный метод синтеза 2- и 4-стирилхинолинов с использованием микроволнового излучения // XII Молодежная конференция по органической химии, Суздаль, 7-11 декабря 2009, С. 294-296.
14. Ли В. М. Эффективный метод синтеза гетероароматических производных диарилэтиленов // Материалы XVII международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых "Ломоносов – 2010", Москва, 12-15 апреля 2010, Секция Химия.
15. Ли В. М., Гавришова Т. Н. Эффективный метод синтеза пиридилгетарилэтиленов // Конференция "Молодая наука в классическом университете", Иваново, 20-30 апреля 2010 г., Тезисы докладов, С. 76.
16. Budyka M. F., Potashova N. I., Gavrishova T. N., Li V. M. Competing photoisomerization and photoinduced proton transfer in hydroxystyrylquinolines: experimental and theoretical study // XXIII IUPAC Symposium on Photochemistry, July 11-16, 2010 Ferrara, Italy, Abstracts, P. 162.
17. Budyka M. F., Li V. M., Potashova N. I., Gavrishova T. N. Adiabatic trans-to-cis photoisomerization and photocyclization of styrylquinolines // XXIII IUPAC Symposium on Photochemistry, July 11-16, 2010, Ferrara, Italy, Abstracts, P. 163.
18. Будыка М. Ф., Поташова Н. И., Гавришова Т. Н., Ли В. М. Экспериментальное и теоретическое исследование фотохимических свойств гидроксипроизводных 2-стирилхинолина // XXII Симпозиум "Современная химическая физика", Туапсе, 24 сентября – 5 октября 2010.
19. Гавришова Т. Н., Ли В. М., Горьков К. В., Будыка М. Ф. Синтез производных стирилхинолина, стирилбипиридила и стирилфенантролина с использованием микроволнового излучения // III Международная конференция "Химия гетероциклических соединений", Москва, 18-21 октября 2010 г., Сборник тезисов, У16.
20. Гавришова Т. Н., Ли В. М., Будыка М. Ф., Поташова Н. И. Удобный метод синтеза 4-гидроксистирилхинолинов с использованием микроволнового излучения // III Международная конференция "Химия гетероциклических соединений", Москва, 18-21 октября 2010 г., Сборник тезисов, С51.
21. Ли В. М., Гавришова Т. Н., Будыка М. Ф. Синтез гетероароматических производных 2-стирилантрацена // III Международная конференция "Химия гетероциклических соединений", Москва, 18-21 октября 2010 г., Сборник тезисов, С126.
22. Поташова Н. И., Ли В. М., Гавришова Т. Н., Будыка М. Ф. Фотоциклизация 8-стирилхинолина в 4-азахризен // III Международная конференция "Химия гетероциклических соединений", Москва, 18-21 октября 2010 г., Сборник тезисов, С165.