

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
КИЇВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
ІМЕНІ ТАРАСА ШЕВЧЕНКА

Сисоєв Дмитро Олександрович

УДК 547.721+547.556.31

Синтез та дослідження фотохромних перемикачів на основі діарилетенів та азобензенів

02.00.03 – органічна хімія

Автореферат
дисертації на здобуття наукового ступеня
кандидата хімічних наук

Київ – 2017

Дисертацією є рукопис.

Робота виконана на кафедрі органічної хімії Київського національного університету імені Тараса Шевченка МОН України

Науковий керівник: Доктор хімічних наук, професор
Воловенко Юліан Михайлович,
Київський національний університет імені Тараса Шевченка,
професор кафедри органічної хімії

Офіційні опоненти: доктор хімічних наук, професор
Іщенко Олександр Олександрович
Інститут органічної хімії НАН України, м. Київ, завідувач
відділу кольору та будови органічних сполук

кандидат хімічних наук
Татарець Анатолій Леонідович
Державна наукова установа «Науково-технологічний
комплекс «Інститут монокристалів» НАН України,
м. Харків, старший науковий співробітник відділу
органічних люмінофорів та барвників

Захист відбудеться “03” жовтня 2017 р. о 14 год. на засіданні спеціалізованої вченої ради Д26.001.25 Київського національного університету імені Тараса Шевченка, Київ, вул. Володимирська, 62, хімічний факультет, ауд. 518.

З дисертацією можна ознайомитись у Науковій бібліотеці імені М. Максимовича Київського національного університету імені Тараса Шевченка за адресою: 01601, м. Київ, вул. Володимирська, 58.

Автореферат розісланий “01” вересня 2017 року

Вчений секретар
спеціалізованої вченої ради, д.х.н., професор

І.О. Савченко

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність теми. Фотохромні матеріали відомі дуже давно і застосовуються у виробництві барвників. Втім, з огляду на літературні дані науковий інтерес викликали фотохромні похідні діарилетенів та азобензенів тому, що на сьогодні немає загально прийнятої концепції залежності фотохімічних властивостей перемикаючих молекулярних систем, та практично не досліджено транспорт електричного струму через молекули дифурилетенів у механічно керованих мономолекулярних контактах. Похідні азобензенів та діарилетенів можуть використовуватися для створення носіїв інформації з високою ємністю та мають широкий спектр застосування у колоїдних та полімерних матеріалах. Серед багатьох прикладів практичного застосування фотохромних азобензенів та діарилетенів найбільш показовими є роботи М. Перікаса з Каталонського інституту хімічних досліджень (запропонував фоточутливу тіоамідну похідну азобензену для перемикання каталітичної активності тіоамідного фрагменту у реакції приєднання по Міхаелю за допомогою світла), співробітників берлінського університету ім. Гумбольдта на чолі з Ш. Хехтом (отримали гібрид азобензену з піридином і закріпили його на частинках силікагелю, що дало можливість контролювати каталітичну активність рН-залежного каталізу шляхом опромінення) та наукової групи М. Ірі з японського університету Кіушу (застосували діарилетен для зсуву довжини хвилі флуоресценції териленового хромофору).

Таким чином, синтез та вивчення фотохімічних перетворень нових похідних діарилетенів та азобензенів безперечно є актуальною проблемою, при вирішенні якої потрібно розробляти, отримувати та вивчати сполуки з якомога більшою кількістю хімічно активних функціональних груп.

Зв'язок роботи із науковими програмами, планами, темами. Дисертаційна робота виконана на кафедрі органічної хімії хімічного факультету Київського національного університету імені Тараса Шевченка в рамках наукової теми кафедри «Нові гетероциклічні сполуки – ефективні джерела біологічно-активних речовин, флуоресцентних зондів, модифікаторів супрамолекулярних об'єктів» (бюджетна тема № 11БФ037-02) та у групі професора У. Грота Університету Констанц (Констанц, ФРН) у рамках наукової співпраці.

Мета і задачі дослідження. Метою даної роботи є отримання нових функціональних похідних діарилетенів та азобензенів та дослідження їх хімічних та фізико-хімічних властивостей.

Для досягнення поставленої мети було необхідно розв'язати наступні *задачі*:

- розробити методи синтезу фотохромних діарилетенів та їх похідних;
- дослідити фотохімічні властивості похідних діарилетенів та азобензену;
- встановити будову отриманих сполук.

Об'єкти дослідження – фотохромні діарилетени та азобензени.

Предмет дослідження – реакції фотоциклізації діарилетенів та фотоізомеризації азобензенів і використання одержаних сполук у цілеспрямованому синтезі фотохромних перемикачів.

Методи дослідження – органічний синтез, ЯМР-спектроскопія, УФ-спектроскопія, ІЧ-спектроскопія, мас-спектрометрія, елементний аналіз, рентгеноструктурне дослідження, хроматографія.

Наукова новизна одержаних результатів полягає у тому, що в дисертації вперше отримано такі результати:

- розроблено новий підхід до синтезу фотохромних діарилетенів – похідних фурану;
- синтезовано невідомі раніше функціональні похідні фотохромних діарилетенів за допомогою реакцій конденсації по карбонільній групі фуранового циклу;
- вперше синтезовано ряд фотохромних похідних тетрафлуорциклобутену та описана кінетика їх фото перемикання у розчині;
- одержано та описано 35 нових фотохромних похідних діарилетенів та азобензену;
- описано невідомий раніше процес деградації діарилетенів під дією основ.

Проведені рентгеноструктурні дослідження представників отриманих нових сполук, які повністю підтверджують достовірність отриманих результатів.

Практичне значення одержаних результатів. Розроблений ефективний підхід до синтезу фотохромних діарилетенів – похідних фурану дозволяє отримати цільові продукти з високими виходами та сприяє подальшому дослідженню залежності фотоперемикання від структурних змін у молекулах. Створено ряд нових функціональних похідних діарилетенів та азобензенів, які можуть бути використані в створенні матеріалів зі значущими фізичними властивостями та з перспективою їх подальшого використання в якості молекулярних носіїв інформації та модифікаторів супрамолекулярних об'єктів.

Отримані результати доповнюють та розширюють знання в області синтезу та фотохімічних перетворень діарилетенів та азобензенів, що використане в учбовому процесі. Завдяки наявності функціональних груп синтезовані речовини можуть бути використані у фізичних експериментах із транспорту струму через мономолекулярні перемикачі. Дослідження проходження електричного струму крізь молекулу виявило чітку залежність провідності від структури перемикача в ряді отриманих сполук, що може бути використано для створення молекулярних пристроїв для зберігання інформації.

Особистий внесок здобувача. Дисертація є самостійною науковою працею, в якій висвітлені власні ідеї та розробки автора. Пошук, аналіз і систематизацію літературних даних, проведення експериментальної роботи із синтезу вихідних та цільових сполук, аналіз результатів спектральних досліджень та встановлення будови одержаних сполук було проведено здобувачем особисто.

Постановка завдання дослідження та обговорення результатів проводились з науковим керівником д.х.н., проф. Ю.М.Воловенко. Рентгеноструктурні дослідження здійснено у співпраці з групою д.х.н. О.В.Шишкіна (НТК «Інститут монокристалів» НАН України, м. Харків).

В роботах, що написані у співавторстві, внесок здобувача полягає у наступному: [1] – збір літературних даних, проведення експериментальних досліджень, встановлення будови отриманих сполук, написання статті, [2] – синтез

цільових сполук, написання синтетичної частини статті, [3] – збір літературних даних, обговорення постановки задачі, доказ будови отриманих сполук, проведення фотохімічних досліджень, написання статті, [4] - обговорення постановки задачі, хімічний синтез, фотохімічні дослідження, написання статті, [5] – синтез та доказ будови цільових сполук, написання синтетичної частини статті.

Автор вдячний проф. У. Гроту (Prof. Dr. U. Groth, Констанцький університет, м. Констанц, ФРН) за надання можливості виконати частину синтетичної роботи та провести фотохімічні експерименти з отриманими сполуками.

Апробація результатів роботи. Матеріали дисертаційної роботи доповідались та обговорювались на наукових міжнародних конференціях та семінарах:

- 13th International Symposium “JCF-Fruehjahrssymposium”, (Erlangen (Germany), 23-26 March 2011).

- 14th International Symposium “JCF-Fruehjahrssymposium”, (Rostock (Germany), 18-21 March 2012).

- 15th International Symposium “JCF-Fruehjahrssymposium”, (Berlin (Germany), 6-9 March 2013).

- 6th International Conference “6th international chemistry conference Toulouse-Kiev”, (Toulouse (France), 30 May – 1 June 2011).

- 7th International Conference “VIIth scientific international conference in chemistry “Kyiv-Toulouse”, (Kyiv (Ukraine), 2-7 June 2013).

- Третя всеукраїнська наукова конференція студентів та аспірантів (з міжнародною участю) “Хімічні Каразінські Читання - 2011”, (Харків (Україна), 18-21 квітня 2011 р.).

- Десята всеукраїнська конференція “X Всеукраїнська конференція молодих вчених та студентів з актуальних питань хімії”, (Харків (Україна), 17-19 квітня 2012 р.).

- 6th International Conference “VII international conference "Chemistry of Nitrogen-Containing Heterocycles”, (Kharkov (Ukraine), 12-16 November 2012).

- 4th International Symposium “Trends in Nanoscience 2013”, (Kloster Irsee (Germany), 24-28 February 2013).

- Семінар з органічної хімії факультету хімії університету Констанц, ФРН, 2013 р. (керівники: доктор, професор У. Грот та доктор Т. Хун).

- Семінар з органічної та біофізичної хімії інституту ім. Макса Планка у м. Гьотінген, ФРН, 2012 р. (керівник: доктор Т. Жовен).

Публікації. Основні результати дисертації опубліковані в 14 роботах, з них 5 надруковано у фахових наукових журналах та 9 тез міжнародних конференцій.

Структура та обсяг дисертації. Дисертаційна робота складається із вступу, чотирьох розділів, висновку, списку використаних джерел із 133 найменувань на 14 стор., 18 ілюстрацій, 54 схем, 2 таблиць. Загальний обсяг дисертації становить 122 стор.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ

У **вступі** проаналізовано сучасний стан досліджень з даної теми, обґрунтовано актуальність роботи, визначено зв'язок з тематикою кафедральних досліджень, сформульовано мету, завдання і методи досліджень та відображено практичне значення отриманих результатів.

В **першому розділі** дисертації проведено огляд основних робіт, присвячених синтезу молекулярних перемикачів. Розглянуті види перемикачів та наведені основні методи їх одержання.

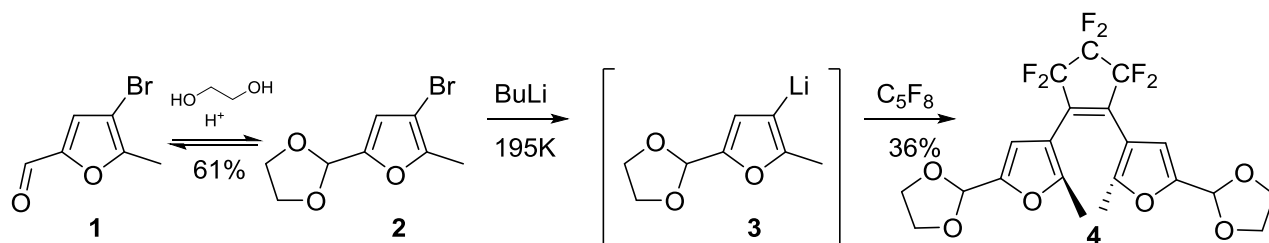
У **другому розділі** описано синтез фотохромних діарилетенів на основі фурану, ізоксазолу та піразолу та їх хімічні перетворення, а також отриманню 4,4'-заміщених азобензенів та їх подальшій модифікації тільними залишками.

Дігієнілетени - найвідоміший клас діарилетенів; більшість наукових публікацій присвячена молекулярним перемикачам – похідним тіофену через їх синтетичну доступність і чудові фотохімічні властивості (термічно незворотне фотоперемикання, стабільність, опір утомі). Однак, є певні області, де застосування фотохромних сполук, що містять сірку у складі тіофену або метилтіольної групи (SCH₃), сумнівне через можливість неконтрольованої взаємодії із золотими електродами в експериментах з молекулярної провідності.

Фуран з його кисневим атомом не виявляє афінності до атомів золота (порівняно із тіофеном), так само як і гетероциклічні частини діарилетенів на основі ізоксазолу та піразолу. Зусилля впродовж даної роботи були присвячені створенню діарилетенів з хімічно активними замісниками, у такий спосіб уможливаючи подальшу модифікацію молекулярного перемикача згідно до практичних вимог.

Фурани із донорними замісниками виявилися непридатними субстратами для монобромовання через домінування паралельних процесів. Як стартовий матеріал був обраний 5-метил-2-фуральдегід. Його електроноакцепторна група СНО стабілізує кільце фурану, створює несприятливі умови для перебігу реакцій приєднання й орієнтує електрофільне бромовання у четверте положення фуранового кільця. Бромований альдегід **1** було перетворено на діацеталь **2** (схема 1). Подальше металювання н-бутиллітієм і реакція утвореного інтермедіату **3** з октафлуорциклопентеном призвели до формування 1,2-біс[5-(1,3-діоксолан-2-іл)-2-метилфуран-3-іл]перфлуорциклопентену **4**.

Схема 1



Після перекристалізації з гексану та сублімації було вирощено монокристали повільною дифузією гексану у насичений розчин **4** у діетиловому ефірі.

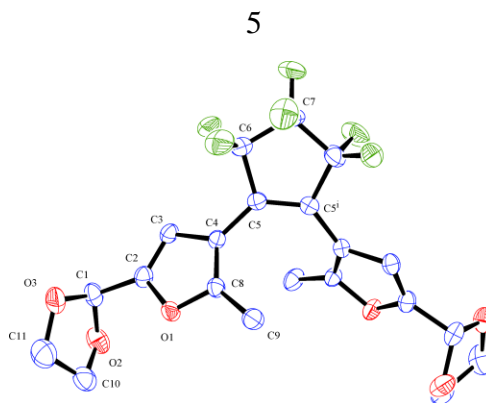
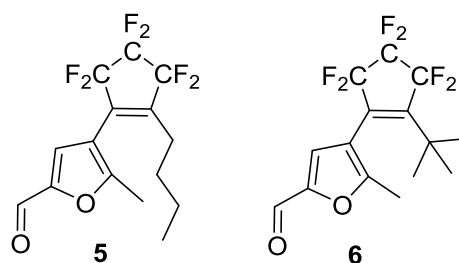


Рис. 1. Молекулярна структура діацеталу **4** згідно даних РСД

Використання 2,2-діметилпропан-1,3-діолу замість етиленгліколя як захисної групи поліпшити процедуру отримання цільової сполуки : захищена бромзаміщена похідна була твердою речовиною (більш зручною у використанні порівняно з в'язкою **2**), а утворення діацеталу було незворотним.

Схема 2



Помірний вихід реакції утворення фотоперемикача пояснено наявністю побічних реакцій флуорованого циклопентену з бутиллітієм: з реакційної суміші було виділено та охарактеризовано відповідні продукти **5** і **6** (схема 2).

Після гідролізу **4** було отримано бісальдегід **7**, який є ключовою сполукою для подальших модифікацій фотохромного фрагменту. Альдегідні групи було окиснено та відновлено у класичних умовах, і гідроксиметильну похідну **8** було перетворено на захищену тіометильну **10**, яка була використана в експериментах з молекулярної провідності (схема 3).

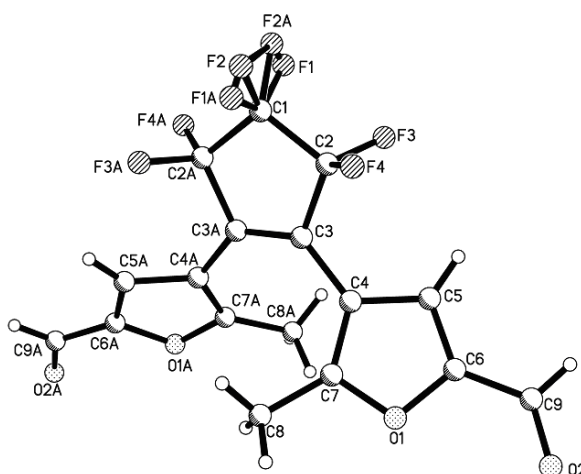
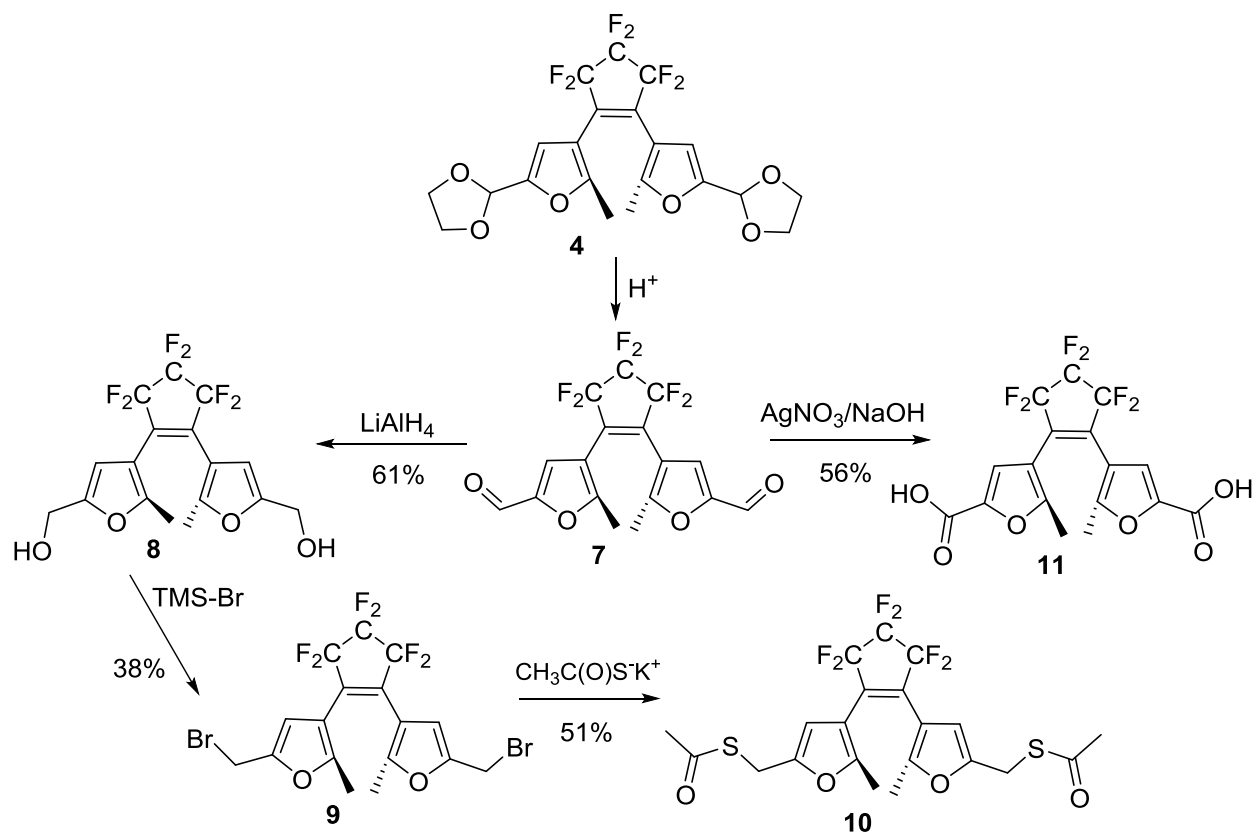


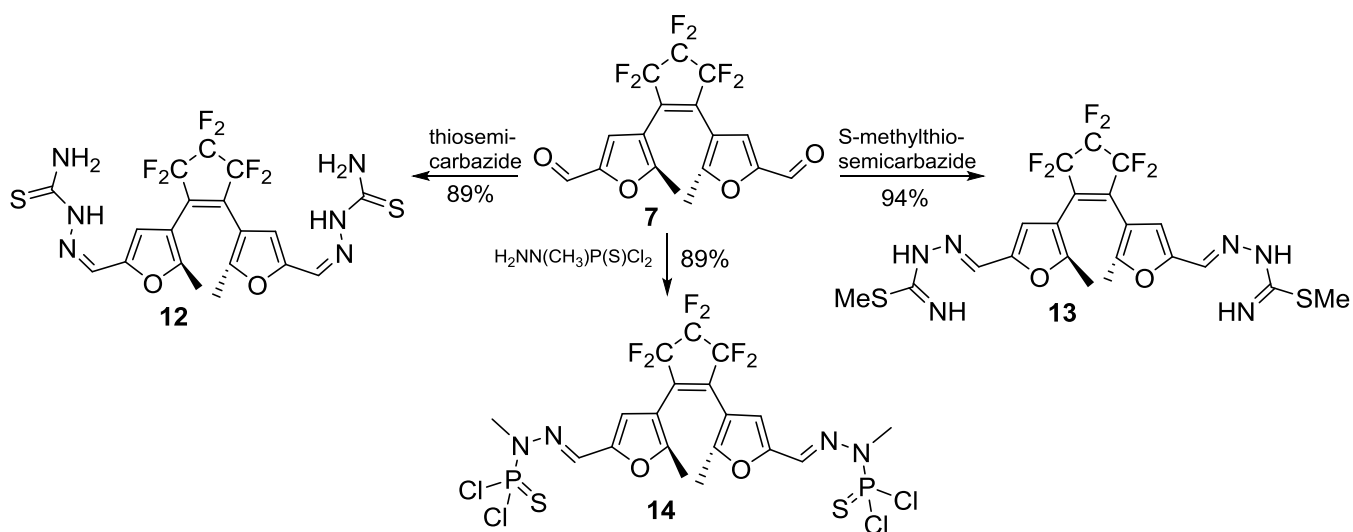
Рис. 2. Молекулярна структура бісальдегіду **7** згідно даних РСД

Схема 3



Кип'ятіння бісальдегіду **7** з тиосемікарбазидами в етанолі з оцтовою кислотою супроводжується утворенням азометинових похідних **12-14** (схема 4). Положення смуг поглинання закритих форм цих діарилетенів в УФ-спектрах (батохромний зсув) та довжини зв'язків у азометинових фрагментах (з даних РСД) свідчать про наявність системи супряжених пі-зв'язків вздовж всієї молекули перемикача, що є вирішальним аргументом на користь використання таких сполук в експериментах з молекулярної провідності.

Схема 4



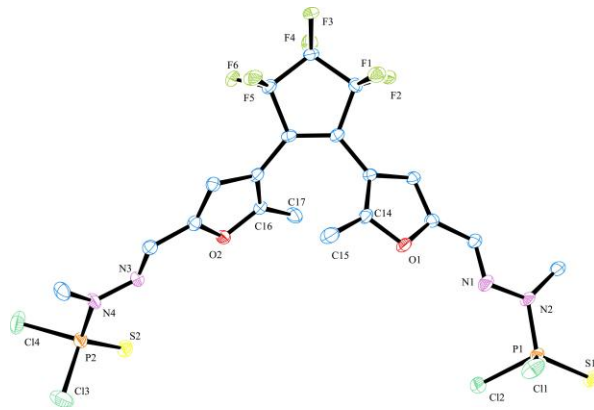
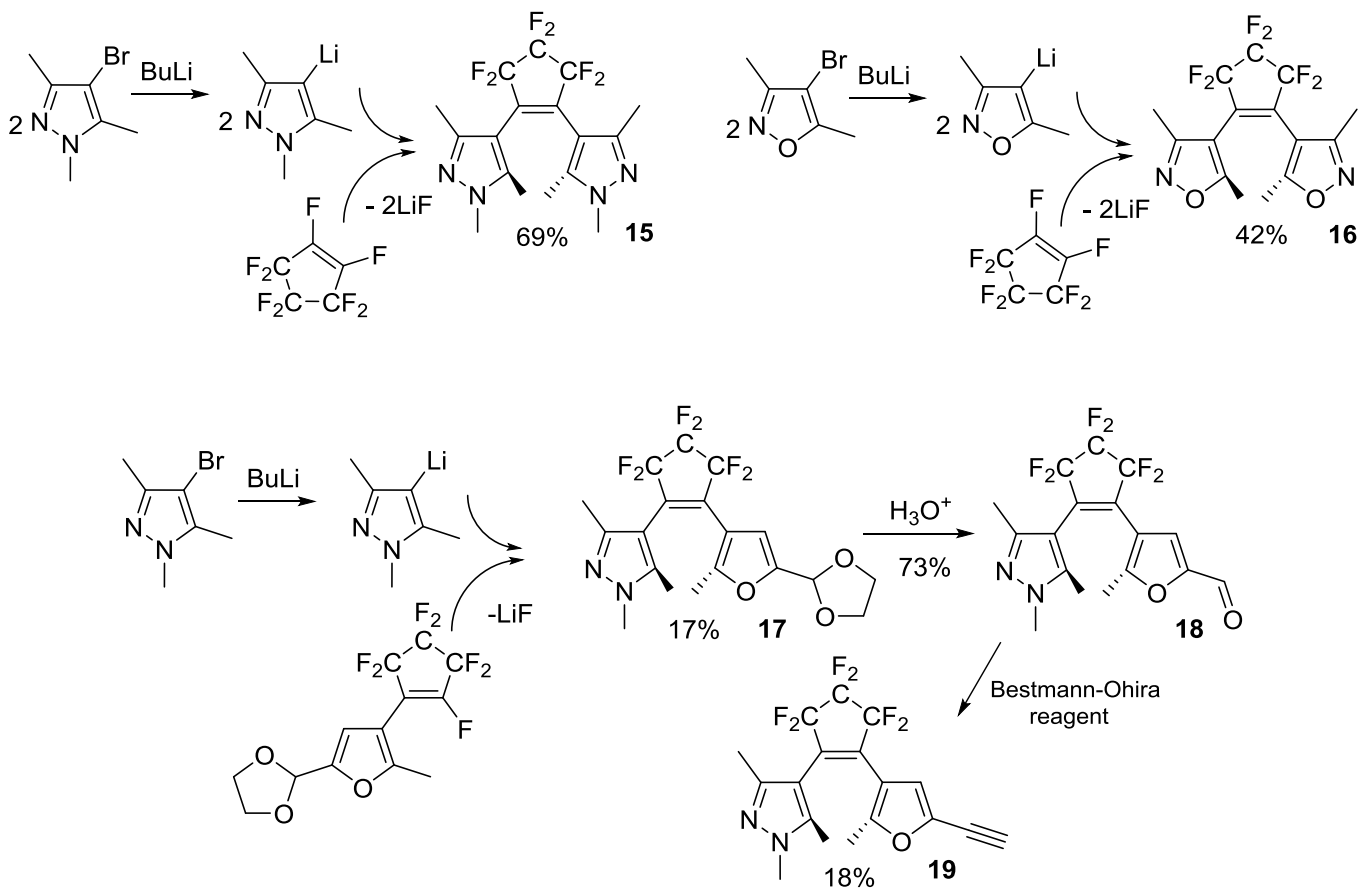


Рис. 3. Молекулярна структура фосфорвмісної азометинової похідної **14** згідно даних РСД

Синтез похідних піразолу та ізоксазолу

Щоб дослідити здатність біс(піразоліл)- та біс(ізоксазоліл)етенів до зворотнього перемикання, враховуючи їх схильність до перегрупувань під дією ультрафіолетового опромінення, було синтезовано два симетричні перемикачі **15** та **16**, а також «змішані» піразолілфурилетенові похідні **17-19**. Сполука **16** не виявила фотохромних властивостей у розчині, а натомість перетворилась на суміш продуктів розкладу ізоксазольного циклу, тоді як сполуки **15**, **17**, **18** і **19** виявили зворотній фотохромізм у розчині.

Схема 5



Сполуки **15** і **16** були також ізольовані у вигляді монокристалів.

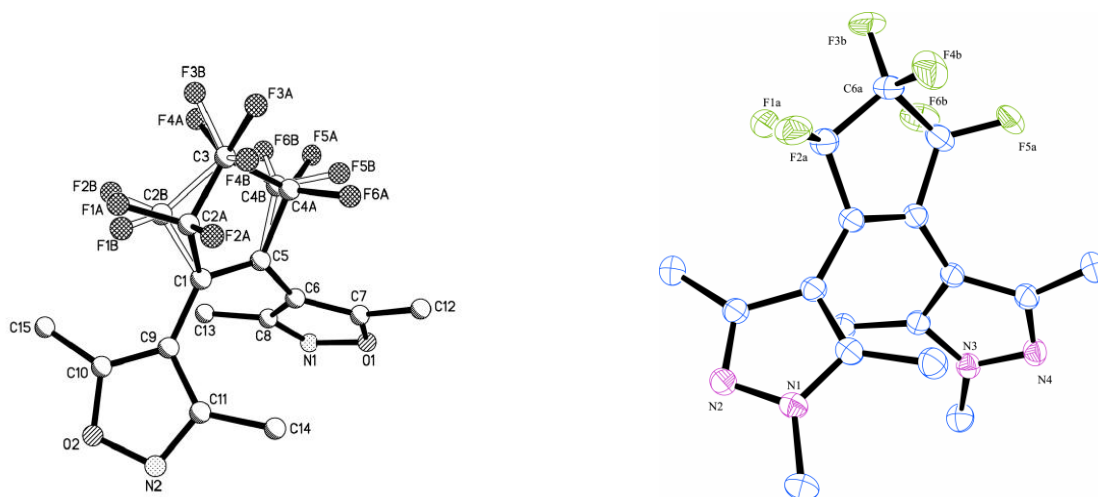
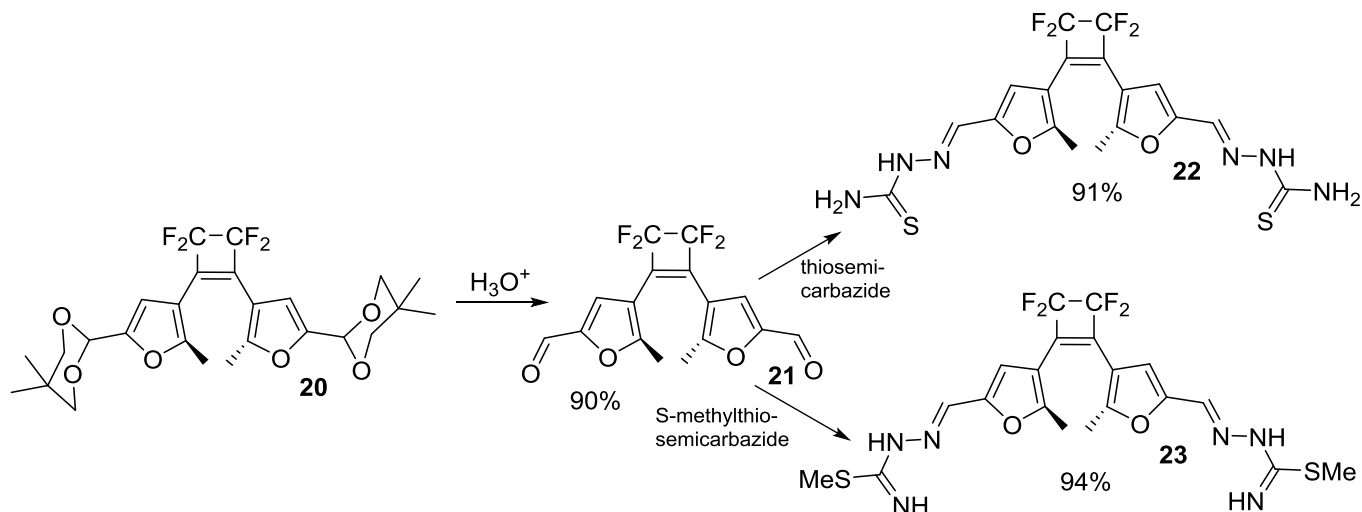


Рис. 4. Молекулярні структури перемикачів **15** і **16** згідно даних РСД

Синтез діарилперфлуорциклобутенів

Відомо, що фотохромні властивості діарилетену майже не залежать від заміни атомів фтору у центральному кільці водневими, однак перфлуоровані похідні більш термостійкі, що є важливим для тривалих експериментів. Виходячи із діацеталу **20**, отриманого аналогічно сполуці **4**, було синтезовано азометинові похідні **22** і **23**, і їх фотохімічні властивості було порівняно з аналогічними похідними циклопентану (схема 6).

Схема 6



Цікаво, що отримані у монокристалічному стані біс(фурил)циклобутани **20** і **21** існують у нездатній до фотоперемикання «викрученій» конформації, а синтезований для порівняння 1,2-біс(2-метил-5-формілтїєн-3-іл)тетрафлуороциклобутен **24** – у характерній для діарилциклопентенів антипаралельній.

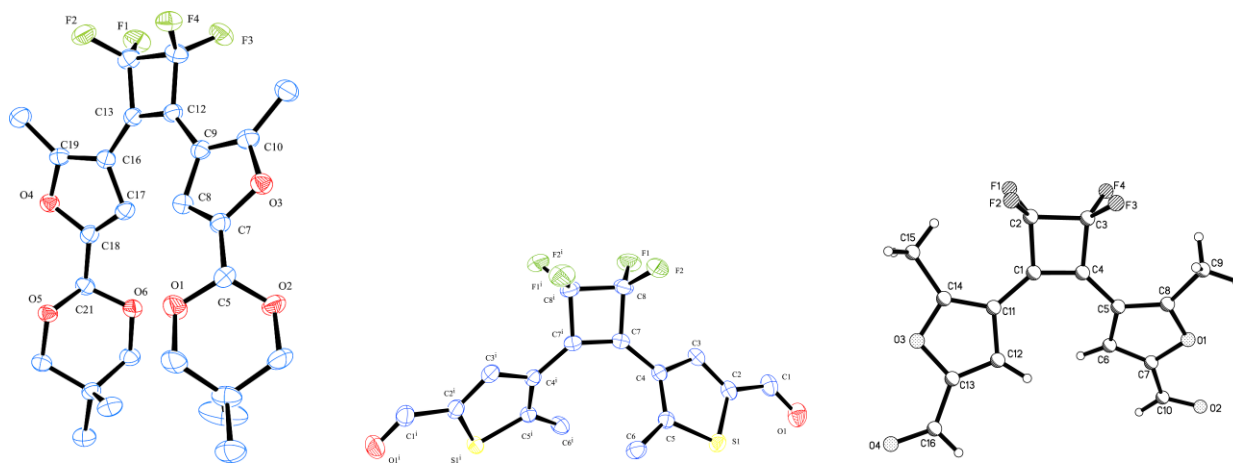


Рис. 5. Молекулярні структури діарилциклобутенів **20**, **24** і **21** згідно даних РСД

При опроміненні розчинів синтезованих молекул у хлороформі спостерігався оборотний фотохромізм. Квантові виходи реакції розмикання циклу у перемикачах з подовженою π -системою зросли після введення циклобутенового фрагменту до складу діарилетенів.

Таблиця 1. Порівняння квантових виходів фотоперемикання діарилциклобутенів і діарилциклопентенів.

Діарилетен, замісник	Число електронів, залучених до супряження в заміснику	Квантовий вихід циклореверсії циклобутенів	Квантовий вихід циклореверсії циклопентенів
діацеталь (4/20)	0	0.060	0.063
<i>СНО</i> (7/21)	2	-----	0.11
<i>СНО</i> (24/*)	2	0.710	0.40*
азометин (12/22)	8	0.018	0.0049
азометин (13/23)	8	0.007	0.0032

*літературні дані для 1,2-біс(2-метил-5-формілтієн-3-іл)гексафлуороциклопентену

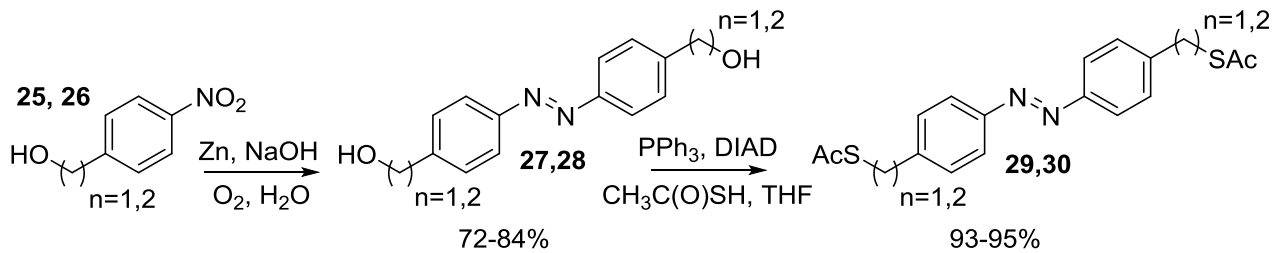
Синтез та дослідження структури азобензенів із тіольними замісниками

Аналіз літературних даних показав, що на сьогодні існує декілька методів синтезу 4,4'-заміщених азобензенів. Втім, стадії утворення $N=N$ -зв'язку були в описаних методах здебільшого завершальними, а спроби відтворити методи подальшої модифікації вже отриманих *para*-заміщених азобензенів закінчились невдало через складнощі відокремлення чисельних несиметричних побічних продуктів, що накопичувалися на кожній стадії. Вдосконалення умов проведення синтезу дозволило отримати цільові тіольні похідні азобензену.

4-гідроксиметилнітробензен **25** взаємодіє з цинковим пилом у лужному розчині з утворенням суміші продуктів, що містять фрагмент арил- $N-N$ -арил. Після відокремлення неорганічних залишків шляхом гарячої фільтрації крізь реакційну суміш безпосередньо у колбі Бунзена продували повітря, таким чином отримуючи

4,4'-біс(гідроксиметил)азобензен **27** з виходом 72% після очищення. Заміну гідроксилу на тіоацильний фрагмент було проведено в одну стадію з виходом 93%, додаючи суміш тіооцтової кислоти та діолу до розчину трифенілфосфіну та дізопропілазодикарбоксилату у ТГФ. Аналогічні перетворення було проведено з гомологічним 4-гідроксиетилнітробенzenом **26**, внаслідок чого було отримано 4,4'-біс(*S*-ацетилтіоетил)азобензен **30** з виходом 76% (у перерахунку на вихідну нітропохідну). Структури обох сполук були доведені за допомогою мас-спектрометрії високої роздільної здатності та спектроскопії ЯМР. У спектрах ЯМР НМВС спостерігаються сигнали, що відповідають взаємодії метиленових протонів фрагменту SCH_2 з карбонільним атомом вуглецю.

Схема 7



Отже, застосування *one-pot*-методики дозволило підвищити виходи цільових сполук та позбутися незручностей, пов'язаних з ізоляцією та очищенням азобензенів на проміжних стадіях.

У **третьому розділі** проведено дослідження трансформації діарилетенів під дію основ-нуклеофілів та показано, що діарилетени перетворюються у нездатні до фотоперемикання енаміни з утворенням семичленного карбоциклу.

Незвичайні сигнали у спектрі ЯМР ¹⁹F

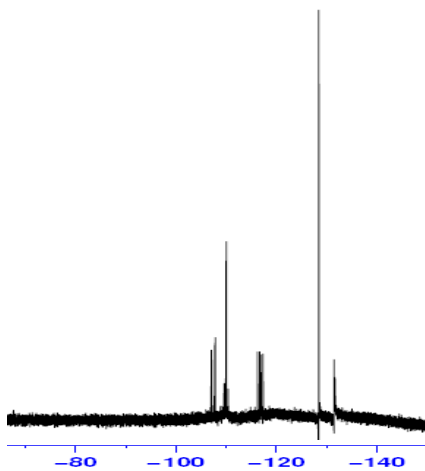
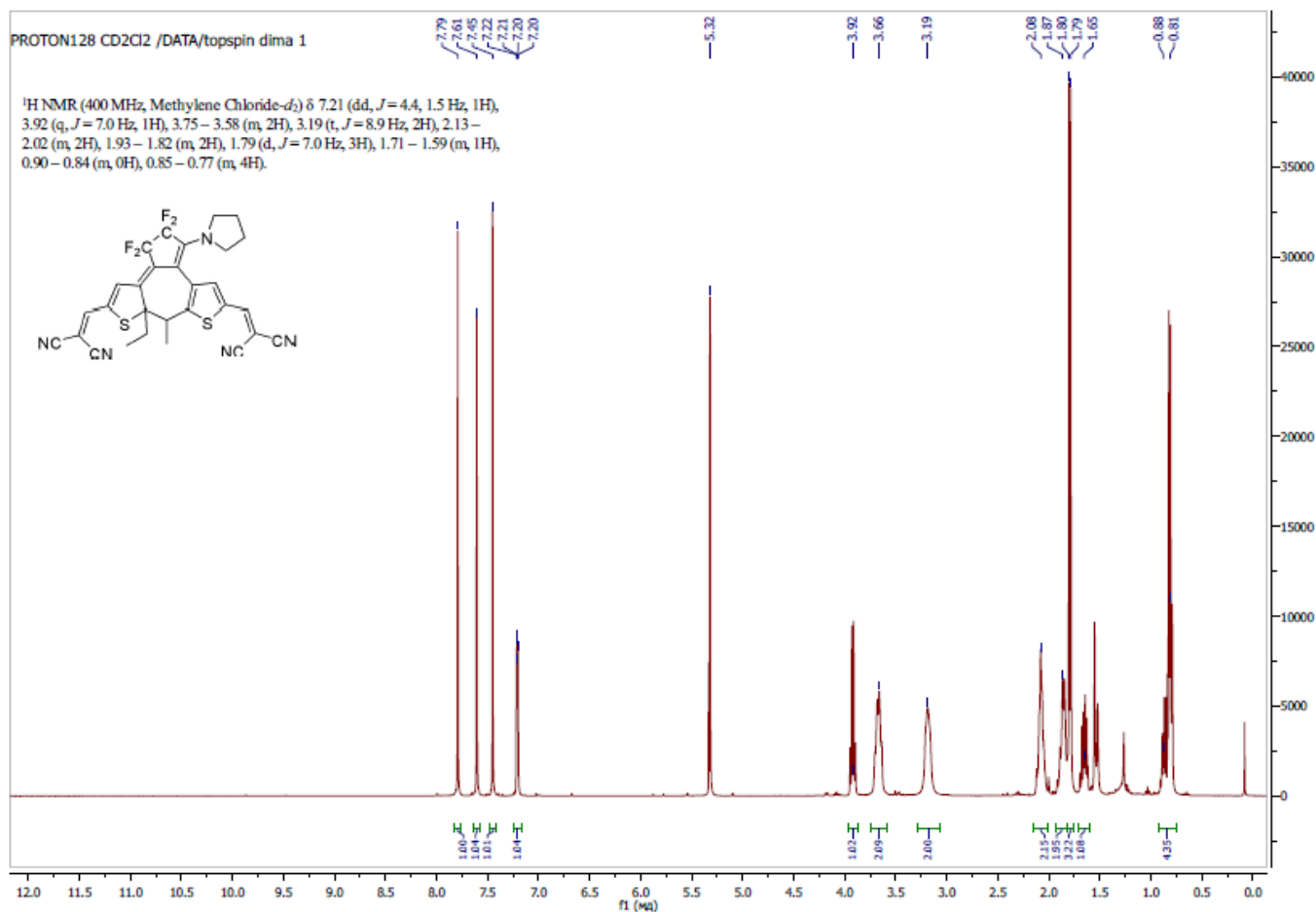


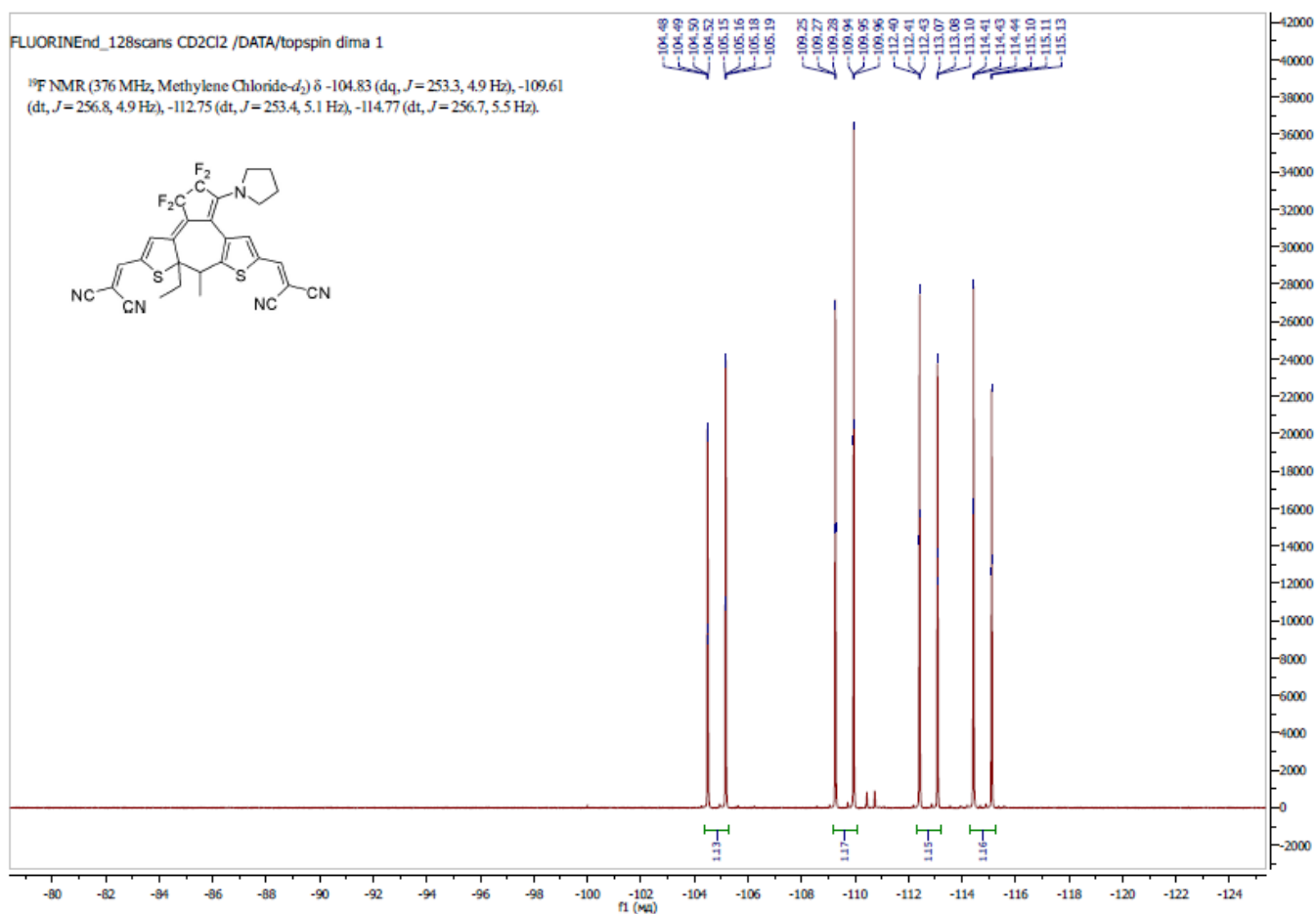
Рис. 6. Спектр ЯМР ¹⁹F реакційної суміші після реакції **7** з малодінітрилом і піроліденом.

Спектри ЯМР ¹⁹F симетричних 1,2-діарилгексафлуорциклопентенів містять два характерні сигнали: псевдотриплет при -110 м. ч. та псевдоквінтет при -131.5 м. ч. з відносною інтенсивністю 4:2. Аналіз реакційної суміші під час взаємодії діфурилетенового бісальдегіду **7** з малодінітрилом в присутності піролідину виявив (окрім очікуваної тетранітрильної похідної **32**) присутність невідомої флуорвмісної сполуки з парами дублетів при -108 та -117 м. ч., а також еквімолярної кількості гідрофлуориду піролідину (схема 8). Після тривалих спроб вдалося виділити і проаналізувати невідому сполуку. Мас-спектрометричні дослідження підтвердили відсутність атому водню та двох атомів флуору і присутність піроліденового фрагменту у повному узгодженні з даними спектроскопії ЯМР.

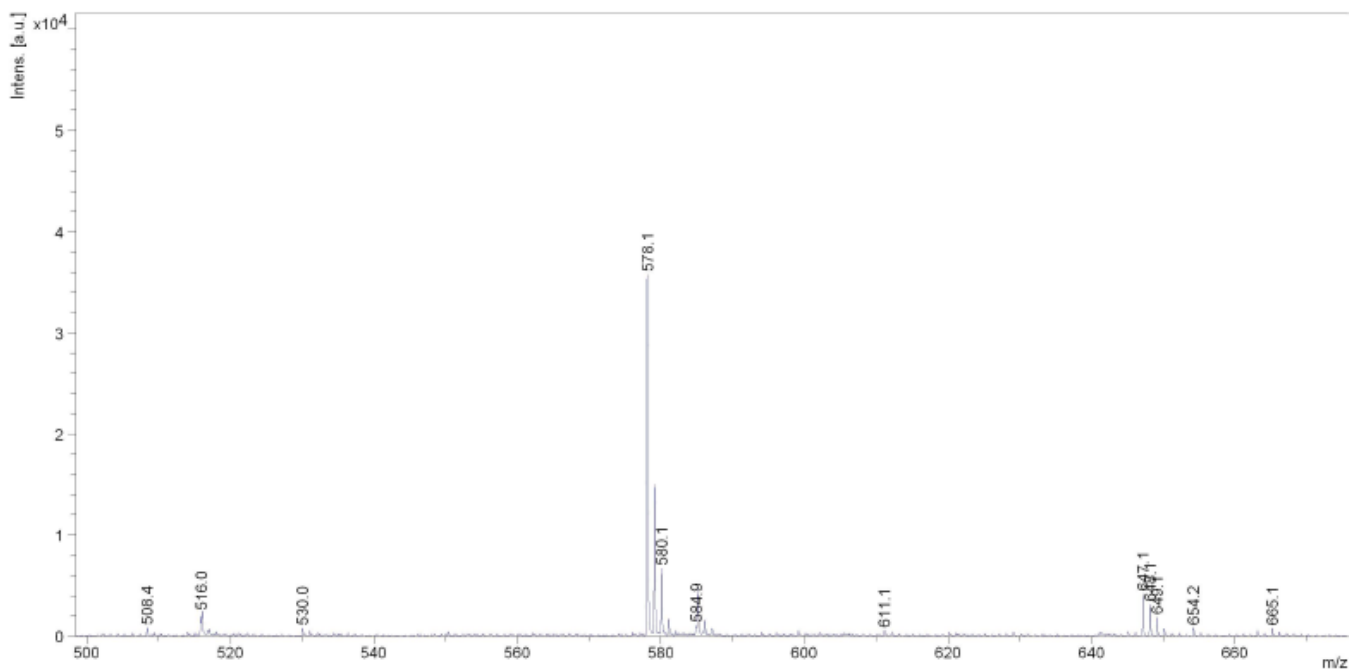
У протонних та вуглецевих спектрах спостерігалось подвоєння кількості сигналів фуранового та діціаноетиленового фрагментів, а також зникнення характерного сигналу фурилметильної групи. Натомість з'явилися нові, нехарактерні для діарилперфлуорциклопентенів сигнали в аліфатичній ділянці спектрів. Результатом численних спроб отримати стабільну сполуку нового типу став успішний синтез та виділення у вигляді монокристалів піролідинової похідної продукту трансформації фотохромного дітієнілетену **31**. У протонному спектрі чітко видно дисиметричні сигнали в ароматичній ділянці, які відповідають протонам тієнового та дігідротієнового фрагментів молекули, а також мультиплети протонів піролідинового кільця. У спектрі ЯМР ^{19}F присутні чотири (псевдо)дублети, що свідчить про магнітну нееквівалентність всіх чотирьох атомів флуору, що в свою чергу цілком узгоджується із запропонованою структурою **31**. Рентгеноструктурний аналіз цієї сполуки дозволив однозначно встановити її структуру та підтвердити припущення щодо механізму перетворення.



a)



б)



с)

Рис. 7. Мас-спектр (с) та спектри ЯМР ^1H (а) та ^{19}F (б) сполуки 31

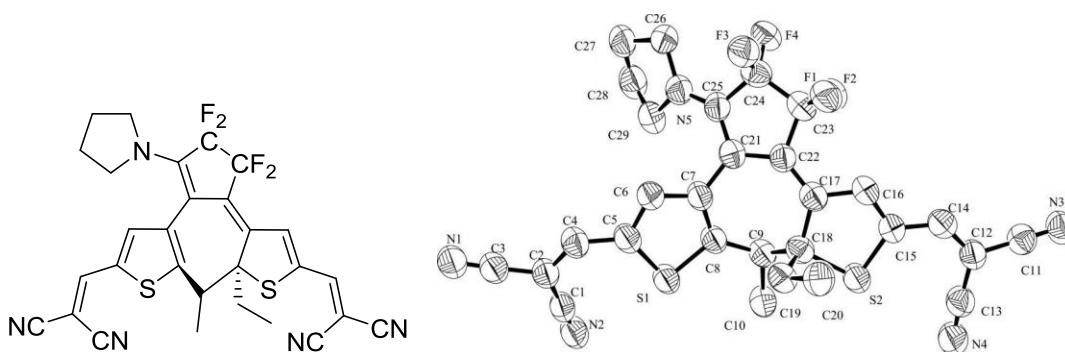
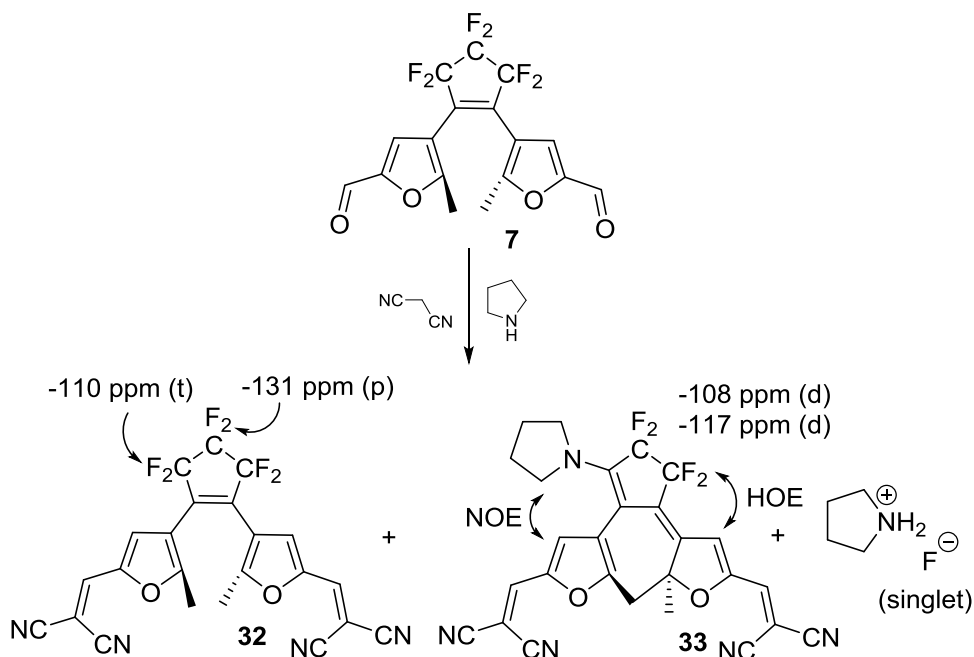


Рис. 8. Молекулярна структура енаміну **31**

Схема 8



Запропонований механізм утворення похідних семичленного карбоциклу.

Запропоновано наступний механізм: спочатку відбувається депротонування метильної групи діарилетену. Мезомерно стабілізований карбаніон атакує сусіднє гетероароматичне кільце, внаслідок чого відбувається зсув електронної густини вздовж супряжених подвійних зв'язків з наступним відщепленням флуорид-іону. Далі відбувається заміщення атому флуору у вінільному положенні на піролідиновий фрагмент (схема 9). Припущення щодо такого перебігу реакції підтверджують ізольовані гомологічні сполуки **34** і **35**, де в якості нуклеофілу замість основного каталізатору виступив депротонований реагент. Дані мас-спектрометрії (отримані у негативному режимі) підтвердили карбаніонну природу отриманих продуктів заміщення атому флуору на малодінітрильний фрагмент (513.0740 для [M-H] сполуки **34** та 541.1078 для [M-H] сполуки **35** відповідно).

Схема 9

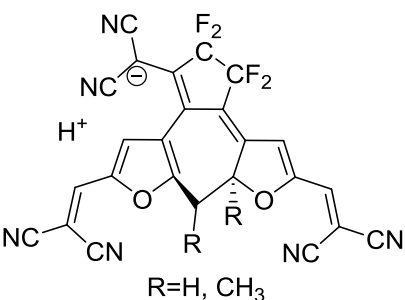
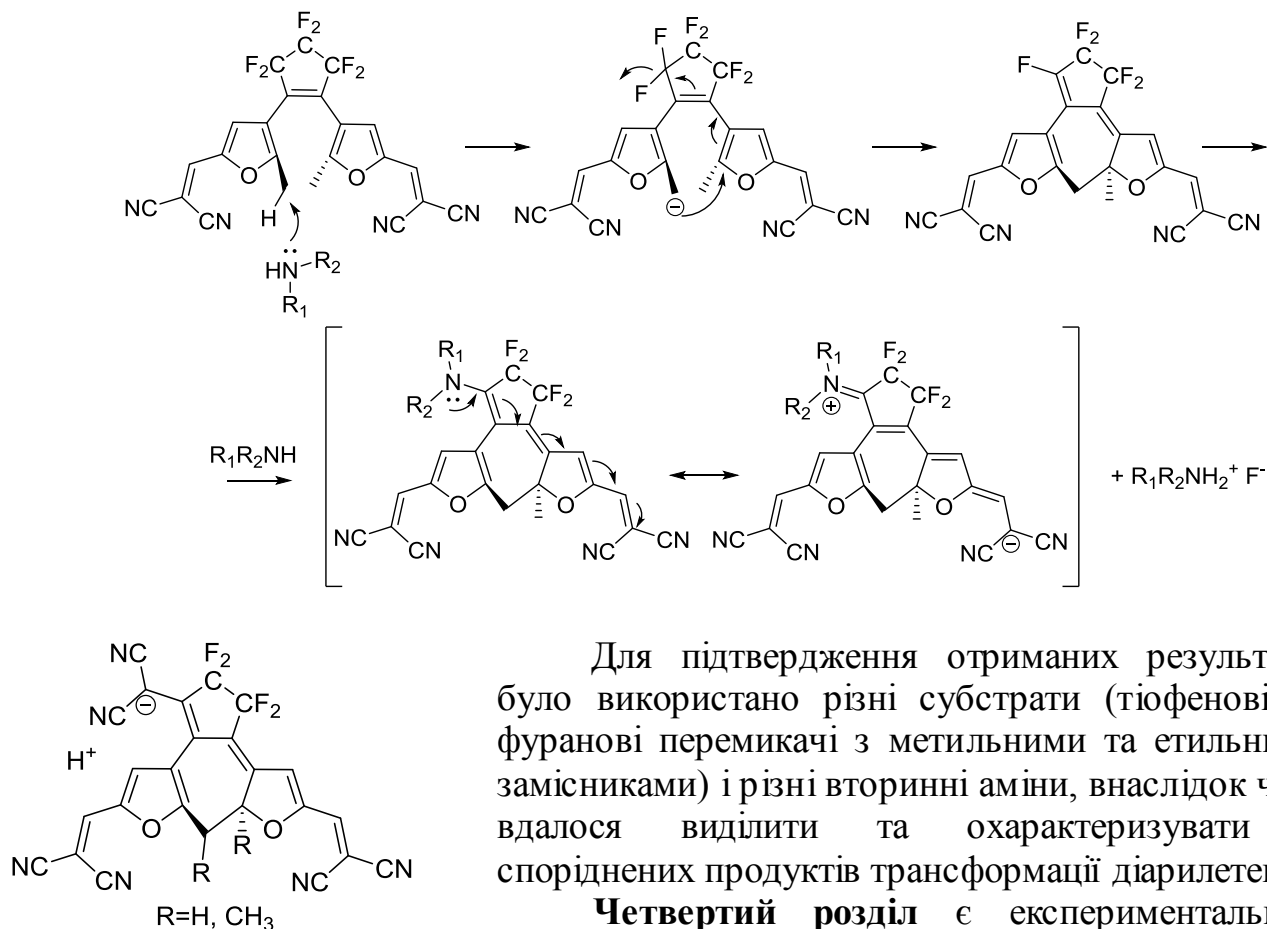


Рис. 9. Молекулярна структура гомологічних сполук **34** і **35**

Четвертий розділ є експериментальною частиною дисертаційної роботи, в якому наведено методики синтезу всіх сполук, описаних у роботі, а також їх характеристики.

ВИСНОВКИ

Дисертацію присвячено отримання нових функціональних похідних діарилетенів та азобензенів та дослідження їх хімічних та фізико-хімічних. Розроблено ефективний підхід до синтезу фотохромних діарилетенів – похідних фурану, створено ряд нових функціональних похідних діарилетенів та азобензенів. Найбільш важливі наукові результати, здобуті в дисертації, наступні.

1. Розроблено новий підхід до синтезу фотохромних діарилетенів – похідних фурану.

2. Синтезовано невідомі раніше функціональні похідні фотохромних діарилетенів за допомогою реакцій конденсації по карбонільній групі фуранового циклу.

3. Вперше синтезовано ряд фотохромних похідних тетрафлуорциклобутену та досліджена їх реакційна здатність.

4. Одержано та описано 38 нових фотохромних похідних діарилетенів та азобензену.

5. Описано невідомий раніше процес трансформації діарилетенів під дією основ-нуклеофілів.

СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

1. Sysoiev D. Synthesis and photoswitching studies of difurylperfluorocyclopentenes with extended π -systems / D. Sysoiev, A. Fedoseev, Y. Kim [et al.] // Chem. Eur. J. – 2011. – Vol. 24. – P. 6663 – 6672. (*Особистий внесок здобувача*: збір літературних даних, проведення експериментальних досліджень, встановлення будови отриманих сполук, написання статті).
2. Kim Y. Charge transport characteristics of diarylethene photoswitching single-molecule junctions / Y. Kim, T. J. Hellmuth, D. Sysoiev [et al.] // Nano Lett. – 2012. – Vol. 12. – P. 3736 – 3742. (*Особистий внесок здобувача*: синтез цільових сполук, написання синтетичної частини статті).
3. Sysoiev D. Pronounced effects on switching efficiency of diarylcycloalkenes upon cycloalkene ring contraction / D. Sysoiev, T. Yushchenko, E. Scheer [et al.] // Chem. Commun. – 2012. – Vol. 48. – P. 11355 – 11357. (*Особистий внесок здобувача*: збір літературних даних, обговорення постановки задачі, доказ будови отриманих сполук, проведення фотохімічних досліджень, написання статті).
4. Kim Y. Charge transport in azobenzene-based single-molecule junctions / Y. Kim, A. Garcia-Lekue, D. Sysoiev [et al.] // Phys. Rev. Lett. – 2012. – Vol. 109. – P. 226801 – 226805. (*Особистий внесок здобувача*: обговорення постановки задачі, хімічний синтез, фотохімічні дослідження, написання статті).
5. Briechele B.M. Current-voltage characteristics of single-molecule diarylethene junctions measured with adjustable gold electrodes in solution / B.M. Briechele, Y. Kim, P. Ehrenreich [et al.] // Beilstein J. Nanotechnol. – 2012. – Vol. 3. – P. 798 – 808. (*Особистий внесок здобувача*: синтез та доказ будови цільових сполук, написання синтетичної частини статті).
6. Sysoiev D. Influence of hetarylacetonitriles conjugated to a difurylethene molecular switch on its photochemical properties / D. Sysoiev, T. Exner, T. Huhn [et al.] // Book of abstracts 13th international symposium [“JCF-Fruehjahrssymposium”], 23-26 March 2011. – Erlangen, 2011. – p. 224. (*Особистий внесок здобувача*: хімічний синтез).
7. Sysoiev D. Cycloreversion quantum yield enhancing in photochromic diarylethenes via central ring contraction / D. Sysoiev // Book of abstracts 14th international symposium [“JCF-Fruehjahrssymposium”], 18-21 March 2012. – Rostock, 2012. – p. 178. (*Особистий внесок здобувача*: хімічний синтез, аналіз спектральних даних).
8. Sysoiev D. Unexpected transformation of diarylethenes induced by secondary amines / D. Sysoiev, U. Groth, E. Scheer // Book of abstracts 15th international symposium [“JCF-Fruehjahrssymposium”], 6-9 March 2013. – Berlin, 2013. – p. 208. (*Особистий внесок здобувача*: хімічний синтез, аналіз спектральних даних).
9. Sysoiev D. Synthesis and photochemical properties of furan-based diarylethenes / D. Sysoiev, U. Groth, E. Scheer [et al.] // Book of abstracts 6th international conference [“6th international chemistry conference Toulouse-Kiev”], 30 May – 1 June 2011. – Toulouse, 2011. – p. CO08. (*Особистий внесок здобувача*: хімічний синтез).

10. Sysoiev D. Influence of π -conjugated substituents on the photoswitching of difurylethenes / D. Sysoiev, T. Huhn, E. Scheer [et al.] // Book of abstracts 7th international conference ["VIIth scientific international conference in chemistry "Kyiv-Toulouse"], 2-7 June 2013. – Kyiv, 2013. – p. 54. (*Особистий внесок здобувача: хімічний синтез, аналіз спектральних даних, підготовка доповіді*).
11. Сисоєв Д. Синтез нових молекулярних перемикачів-діфурилетенів і дослідження впливу структурних змін на їх фотохімічні властивості / Д. Сисоєв, У. Грот, Ю. Воловенко // Тези доповідей третьої всеукраїнської наукової конференції студентів та аспірантів (з міжнародною участю) ["Хімічні Каразінські Читання - 2011"], 18-21 квітня 2011 р. – Х.: СПДФО Бровін О. В., 2011. – с. 120. (*Особистий внесок здобувача: хімічний синтез, аналіз спектральних даних, підготовка доповіді*).
12. Сисоєв Д. Залежність фотоперемикання діарилетенів від розміру «етенового» фрагменту / Д. Сисоєв, У. Грот, Ю. Воловенко // Тези доповідей десятої всеукраїнської конференції ["X Всеукраїнська конференція молодих вчених та студентів з актуальних питань хімії"], 17-19 квітня 2012 р. – Харків, 2011. – с. 28. (*Особистий внесок здобувача: хімічний синтез, аналіз спектральних даних, підготовка доповіді*).
13. Sysoiev D. Triazatriangulene-supported diarylethenes for charge transport through single molecules / D. Sysoiev, J. Arnus, T. Huhn [et al.] // Book of abstracts 6th international conference ["VII international conference "Chemistry of Nitrogen-Containing Heterocycles"], 12-16 November 2012. – Kharkov, 2012. – p. 13. (*Особистий внесок здобувача: хімічний синтез, аналіз спектральних даних, підготовка доповіді*).
14. Sysoiev D. Unexpected rearrangement of photochromic difurylethenes / D. Sysoiev, T. Huhn, E. Scheer [et al.] // Book of abstracts 4th international symposium ["Trends in Nanoscience 2013"], 24-28 February 2013. – Konstanz, 2013. – p. 145. (*Особистий внесок здобувача: хімічний синтез, аналіз спектральних даних*).

АНОТАЦІЯ

Сисоєв Д.О. Синтез та дослідження фотохромних перемикачів на основі діарилетенів та азобензенів. – На правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата хімічних наук за спеціальністю 02.00.03 – органічна хімія. – Київський національний університет імені Тараса Шевченка Міністерства освіти і науки України, Київ, 2015.

Дисертація присвячена синтезу та дослідженню фотохромних властивостей молекулярних перемикачів на основі діарилетенів та азобензенів і встановленню структур нових сполук.

Був розроблений синтетичний підхід до раніше невідомого фотохромного діфурилетену з двома формільними групами.

Конденсація біс(форміл)діфурилетену з різними *СН*-кислотними сполуками та його взаємодія з похідними тіосемікарбазиду та фосфонієвими солями призвели до утворення продуктів з подовженою пі-системою, які були застосовані як об'єкти для молекулярної електроніки.

Біс(метилтіо)азобензен виявив фотохромні властивості в стабільній конструкції електрод-молекула-електрод, у той час як набагато більш гнучкий біс(тіоетил)азобензен виявив дуже низьку провідність.

Звуження циклоалкенового кільця молекулярних перемикачів на основі перфторциклобутену призвело до значного зростання квантового виходу циклореверсії фотохромних діарилетенів із пі-супряженими замісниками, тоді як у ацеталів біс(форміл)діфурилциклопентену і -бутену такого ефекту не спостерігалось.

Синтезовано нові симетричні діарилетени на основі ізоксазолу та піразолу і змішані піразоліл-фурильні молекулярні перемикачі та досліджено їх фотохромізм у розчині. Біс(оксазоліл)перфлуороциклопентен розкладається під дією УФ-опромінення, у той час як піразоловмісні діарилетени виявляють оборотний фотохромізм.

Діарилетени зазнають несподіваного, невідомого раніше перетворення під дією нуклеофільних основ. Ретельне виділення продуктів реакції і визначення їх структури дозволило однозначно їх ідентифікувати. Нові похідні семичленного карбоциклу з анельованими гетероциклічними фрагментами утворилися в результаті депротонування метильної групи і подальшої атаки карбаніону на сусіднє гетероциклічне кільце відповідного діарилетену.

Структури найважливіших представників синтезованих сполук були підтверджені даними рентгеноструктурних досліджень (13 прикладів).

Ключові слова: біс(фурил)перфлуороциклопентен, азобензени із кінцевими тільними залишками, фотохромні діарилетени, квантовий вихід, діарилперфлуороциклобутени, семичленні карбоцикли, піразоли, перетворення під дією основ, енаміни.

АННОТАЦІЯ

Сысоев Д.А. Синтез и исследование фотохромных переключателей на основе диарилэтенев и азобензолов. – На правах рукописи.

Диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.03 – органическая химия. – Киевский национальный университет имени Тараса Шевченко Министерства образования и науки Украины, Киев, 2015.

Диссертация посвящена синтезу и исследованию фотохромных свойств молекулярных переключателей на основе диарилэтенев и азобензолов и установлению структур новых соединений.

Был разработан синтетический подход к ранее неизвестному фотохромному дифурилэтену с двумя формильными группами, что открыло путь к разнообразным модификациям переключающего фрагмента.

Конденсация бис(формил)дифурилэтена с различными СН-кислотными соединениями и его реакция с производными тиосемикарбазида и фосфониевыми солями привели к образованию продуктов с удлинённой пи-системой для применения в молекулярной электронике.

Бис(метилтио)азобензол продемонстрировал фотохромные свойства в стабильной конструкции электрод-молекула-электрод, в то время как гораздо более гибкий бис(тиоэтил)азобензол имел очень низкое значение проводимости.

Сужение циклоалкенового кольца молекулярных переключателей на основе фторированного циклобутена привело к значительному увеличению квантового выхода циклореверсии фотохромных диарилэтенев с π -сопряженными заместителями, в то время как в ацеталях бис(формил)дифурилциклопентена и -бутена этот эффект не наблюдался.

Синтезированы новые симметричные диарилэтены на основе изоксазола и пиразола и смешанные пиразолил-фурильные молекулярные переключатели, и их фотохромизм был исследован в растворе. Бис(оксазолил)перфторциклопентен разлагается под действием УФ-облучения, в то время как пиразолсодержащие диарилэтены проявили обратимый фотохромизм.

Диарилэтены претерпевают неожиданное, неизвестное ранее преобразование, вызываемое нуклеофильными основаниями. Тщательное выделение продуктов реакции и установление их структуры позволило однозначно их идентифицировать. Новые производные семичленного карбоцикла с аннелированными гетероциклическими фрагментами образуются в результате депротонирования метильной группы и последующей атаки карбаниона на соседнее гетероциклическое кольцо соответствующего диарилэтена.

Структуры основных представителей синтезированных соединений были подтверждены данными рентгеноструктурных исследований (13 примеров).

Ключевые слова: бис(фурил)перфторциклопентен, азобензолы с концевыми тиольными группами, фотохромные диарилэтены, квантовый выход, диарилперфторциклобутены, семичленные карбоциклы, пиразолы, превращения под действием оснований, енамины.

ABSTRACT

Sysoiev D.O. Synthesis and investigation of photochromic switches based on diarylethenes and on azobenzenes. – Manuscript.

Thesis for the scientific degree of Candidate of Chemical Science in speciality 02.00.03 – organic chemistry. – Taras Shevchenko National University of Kyiv of Ministry of Education and Science, Kyiv, 2015.

This thesis is devoted to the synthesis, investigation of photochromic properties of molecular switches based on diarylethenes and on azobenzenes, and the determination of structures of new compounds.

A synthetic approach to the previously unknown photochromic difurylene bearing two formyl groups was developed. This scientific contribution opens a pathway to a broad variety of modification and substitution patterns.

Reduction of the formyl groups led to the formation of bis(hydroxymethyl)difurylene, which was successfully transformed into the acylated thiomethyl derivative.

Oxidation of the aldehyde moieties using silver nitrate introduced two carboxyl groups in the switching unit, thus allowing the application of furane-based diarylethene switches in peptide chemistry.

Condensation of bis(formyl)difurylethene with various *CH*-acidic compounds, its reaction with thiosemicarbazide derivatives and phosphonium salts were thoroughly investigated. Isolated products with extended pi-system were found to be practically applicable objects for molecular electronics.

Isolation and careful examination of various minor products in the synthesis of the photochromic molecules helped to explain the moderate yield of the two-step difurylethene formation.

Thiomethyl-terminated azobenzene and its homologue were synthesized for mechanically controlled break-junction experiment in order to avoid the problem of mechanical sulphur-gold bond rupture when using the directly thiolated azobenzene. Bis(thiomethyl)azobenzene exhibited good photochromic properties in a stable electrode-molecule-electrode construction, whereas much more flexible bis(thioethyl)azobenzene had a very low conductance value.

Cycloalkene ring contraction in the fluorinated cyclobutene-based molecular switches led to the remarkable enhancing of the cycloreversion quantum yield of the photochromic diarylethenes bearing pi-conjugated substituents, whereas in the acetal-protected bis(formyl)difurylcyclopentene and –butene no such effect was observed.

New symmetrical isoxazole- and pyrazole-based diarylethenes, and mixed pyrazolyl-furyl-based molecular switches were synthesized, and their photochromism was investigated in solution. Bis(oxazolyl) product decomposed under UV irradiation, whereas pyrazole-containing diarylethenes exhibited reversible photochromism.

Synthesized diarylethenes underwent an unexpected, previously unknown transformation induced by nucleophilic bases. Careful isolation of the reaction products and thorough structure determination allowed an unambiguous estimation of the formed species. New seven-membered carbocycle derivatives with annelated heterocyclic fragments were formed as a result of the deprotonation of the methyl group and subsequent carboanion attack on the neighbouring heterocyclic ring of corresponding diarylethene.

The structures of key representatives of synthesized compounds were confirmed by the X-ray diffraction studies (13 examples).

Key words: bis(furyl)perfluorocyclopentene, thiol-terminated azobenzenes, photochromic diarylethenes, quantum yield, diarylperfluorocyclobutenes, seven-membered carbocycles, pyrazoles, base-induced transformation, enamines.