

2. Спектрофотометрические методы в анализе лекарственных препаратов (обзор) / И.В. Власова [и др.] // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. – 2011. – Т.77, №1. – с.21-28.
3. Станишевский И.В., Соловьев К.Н., Арабей С.М., Чернявский В.А. Фейдинг и антифейдинг флуоресценции фотостойких органических пигментов. – Сборник научных трудов «IV Конгресс физиков Беларуси» – Минск: Ковчег, 2013. – с.216-217.
4. Влияние нижнего триплетного состояния на кинетику уменьшения и восстановления интенсивности флуоресценции фотостойких органических флуорофоров / И.В. Станишевский [и др.] // Журн. прикл. спектроск. – 2013. – Т.80, №3. – с.368-372.
5. Metalloporphyrin–organic polymer photosensitive compositions: Experimental studies and computer simulation of photoprocesses / S.M. Arabei [et al.] // Optical Memory and Neural Networks – 2001. – Vol.10, No.3. – p.157-164.
6. Provencher, S.W. CONTIN: A general purpose constrained regularization program for inverting noisy linear algebraic and integral equations / S.W. Provencher // Computer Physics Communications – 1982. Vol.27, No.3, p.229–242.

УДК 547.732

### **МОДИФИЦИРОВАННЫЕ ПРЕПАРАТИВНЫЕ МЕТОДИКИ СИНТЕЗА 2,5-ДИФЕНИЛТИОФЕНА И ЕГО ПРОИЗВОДНЫХ**

*Кожич Д.Т.<sup>1</sup>, канд. хим. наук, Абрамович М.С.<sup>2</sup>, Арабей С.М.<sup>1</sup>, д-р физ.-мат. наук  
(<sup>1</sup>Белорусский государственный аграрный технический университет, Минск;  
<sup>2</sup>Гимназия №1, Минск, Беларусь)*

Синтез новых органических соединений и создание на их основе материалов с определенными свойствами является одной из центральных проблем современной химии. Хорошо известно, что пестициды широко применяются в сельском хозяйстве в качестве средств защиты растений и хранения товарной сельхозпродукции, несмотря на то, что их использование приводит к загрязнению окружающей среды и угрозе здоровью людей. Напротив, биопестициды, которые синтезируют растения, подвергаются естественной деградации и обладают наименьшей токсичностью для теплокровных. К таким биопестицидам относятся и производные тиофена, в основном, их ацетиленовые гомологи [1].

Синтез олигомеров и полимеров на основе тиофена в последнее время привлекает особое внимание, что вызвано уникальными электрофизическими свойствами тиофена, благодаря которым открылись новые пути к их использованию в таких областях современного материаловедения, как фотоника и молекулярная электроника [2]. Тиофены, содержащие разные заместители в 2,5-положениях цикла, привлекают большое внимание как светоизлучающие и жидкокристаллические материалы [3]. Эти соединения потенциально могут использоваться для создания электролюминесцентных монослоев, светоизлучателей, а также для переноса электрона непосредственно в самой молекуле. В ряду структурно модифицированных диарилзамещенных тиофена, производные 2,5-дифенилтиофенов с электронодонорными и электроноакцепторными заместителями в *пара*-положениях фенильных колец, являются перспективными соединениями для создания органических и гибридных фотовольтаических ячеек для солнечных элементов [4].

Согласно литературным источникам, известен целый ряд препаративных методов для синтеза тиофена и его производных [5], которые базируются на двух разных синтетических подходах. Первый основан на введении фенильных заместителей в готовое тиофеновое кольцо, тогда как второй позволяет получать дифенилтиофен в результате реакций циклизации дикетонов, приводящих к образованию тиофенового ядра. Однако, получение фенилтиофенов с использованием таких методик не является особенно эффективным и в настоящее время постоянно совершенствуется.

Целью настоящей работы явилась разработка модифицированного препаративного

синтеза 2,5-дифенилтиофена, как простейшего олигомера, состоящего из тиофенового и двух фенильных колец, а также его производных с электронодонорными и электроноакцепторными заместителями, т.е. 2,5-ди(4-метоксифенил)тиофена и 2,5-ди(4-бромфенил)тиофена.

В работе для синтеза дифенилтиофена была выбрана наиболее простая для экспериментальной реализации и соответствующая принципам “зеленой” химии двухстадийная методика синтеза на основе реакции циклизации сопряженного диина, согласно схеме, изображенной на рисунке 1. Важно отметить, что для синтеза исходного 1,4-дифенил-1,3-диина (*стадия I*), в качестве катализатора на основе переходных металлов были использованы медьсодержащие соединения, поскольку они являются намного более дешевыми и удобными при хранении в сравнении с любыми каталитическими системами на основе других металлов. В итоге, модификация методики стала возможной благодаря тому, что обе стадии синтеза проводятся в одном и том же растворителе – диметилформамиде (ДМФА), что позволило исключить процедуру выделения промежуточного диина (1,4-дифенил-1,3-диина) без существенного снижения выхода конечного продукта.

Разработанная методика синтеза 2,5-дифенилтиофена состоит в следующем. К перемешиваемому раствору 11 мл фенилацетилена в 80 мл ДМФА добавляли 1,9 г CuI и 8,2 г плавящего ацетата натрия (*стадия I*). Полученная смесь перемешивалась при 90°C на открытом воздухе в течение 9 часов. После охлаждения реакционная смесь профильтровывалась через небольшой слой окиси алюминия, а сама окись алюминия дополнительно промывалась ДМФА так, чтобы общий объем элюата достиг 210 мл. К полученному элюату добавляли 72 г Na<sub>2</sub>S·9H<sub>2</sub>O (*стадия II*) и полученную реакционную смесь перемешивали 3 часа при комнатной температуре. Затем при непрерывном перемешивании, к реакционной смеси добавляли воду до прекращения выделения осадка. Полученный осадок отфильтровывали, тщательно промывали водой на фильтре. После перекристаллизации из изопропилового спирта выход целевого продукта (2,5-дифенилтиофена) составил 81%. Чистота полученного вещества подтверждена методом тонкослойной хроматографии и совпадением температуры плавления (T<sub>пл</sub> = 147-149°C) с литературными данными.

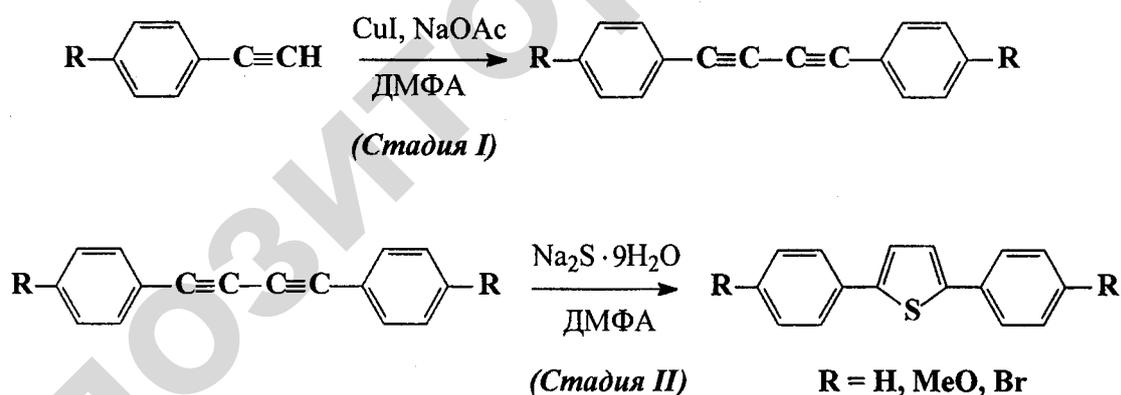


Рисунок 1 – Схема двухстадийного синтеза 2,5-дифенилтиофена, диметокси- и дибромзамещенного 2,5-дифенилтиофена.

Наиболее типичными реакциями с участием 2,5-дифенилтиофена являются реакции его электрофильного замещения. Для структурной модификация 2,5-дифенилтиофена электронодонорными и электроноакцепторными заместителями в *пара*-положениях фенильных колец в литературе использовались методы, в основном с применением реакций кросс-сочетания [5]. Несмотря на эффективность такого типа реакций, они обладают рядом недостатков, таких как доступность исходных компонентов, проведение реакций при высоких температурах в условиях исключаяющих наличие кислорода и влаги, применение дорогих катализаторов на основе палладия и других переходных металлов. Учитывая отмеченные недостатки реакций кросс-сочетания, в настоящей работе выбрана

последовательность синтетических превращений, сводящаяся к двухстадийному синтезу замещенных 2,5-дифенилтиофена, как олигомера содержащего или электронодонорные (4-метоксифенил), или электроноакцепторные (4-бромфенил) группы, приводящему в итоге к заключительной стадии циклизации замещенного бутадиина, согласно схемы, изображенной на рисунке 1. В итоге, двухстадийный синтез, описанный в литературе, был усовершенствован. Так, для выделения конечного продукта исключена его экстракция, которая заменена простым добавлением воды к реакционной смеси, приводящей к высаждению продукта.

Двухстадийный синтез 2,5-ди(4-метоксифенил)тиофена и 2,5-ди(4-бромфенил)тиофена реализован следующим образом. На *стадии I* получены 1,4-ди(4-метоксифенил)бутадиин-1,3 и 1,4-ди(4-бромфенил)бутадиин-1,3. Для этого к перемешиваемому раствору соответствующего фенилацетилена (5 ммоль) в 10 мл ДМФА добавляли CuI (1 ммоль) и плавный ацетат натрия (5 ммоль). Полученная смесь перемешивалась при 90°C на открытом воздухе (~6-9 часов). Контроль за ходом реакции осуществлялся с помощью тонкослойной хроматографии. После охлаждения реакционная смесь профильтровывалась через небольшой слой окиси алюминия. К полученному элюату добавляли воду до прекращения выделения осадка. Полученный осадок отфильтровывали, тщательно промывали водой на фильтре. Сырой продукт подвергался очистке с помощью колоночной хроматографии на силикагеле (элюент - петролейный эфир или дихлорэтан). После перекристаллизации из изопропилового спирта или хлороформа выход целевых продуктов составил 65-67%. На *стадии II* получены 2,5-ди(4-метоксифенил)тиофен и 2,5-ди(4-бромфенил)тиофен. Для этого к перемешиваемому раствору соответствующего диин-1,3 (1 ммоль) в 10 мл ДМФА добавляли Na<sub>2</sub>S·9H<sub>2</sub>O (3 ммоль) и полученную реакционную смесь перемешивали 6-12 часов при комнатной температуре. Затем при перемешивании к реакционной смеси добавляли воду до прекращения выделения осадка. Полученный осадок отфильтровывали, тщательно промывали водой на фильтре. Сырой продукт подвергался очистке с помощью колоночной хроматографии на силикагеле (элюент - этилацетат или дихлорэтан). После перекристаллизации из петролейного эфира выход целевых продуктов составил 74-76%. Чистота полученных веществ на *стадиях I и II* подтверждена методом ТСХ и совпадением их температуры плавления с литературными данными.

Таким образом, в работе разработана упрощенная двухстадийная методика синтеза дифенилзамещенного тиофена, основанная на реакции циклизации сопряженного 1,4-дифенил-1,3-диина. Осуществленные синтетические превращения позволили избежать применения дорогостоящих и чувствительных к воздуху и влаге палладиевых катализаторов. При этом надо отметить, что использованный в работе медный катализатор менее токсичен и намного дешевле палладиевого. Кроме того, модифицированная методика позволила исключить стадию выделения промежуточного продукта и достичь высокого выхода конечного продукта. Предложенная и реализованная двухстадийная методика получения производных 2,5-дифенилтиофена с электронодонорными или с электроноакцепторными заместителями (2,5-ди(4-метоксифенил)тиофен и 2,5-ди(4-бромфенил)тиофен соответственно), сводящаяся к замене стадии экстракции конечных продуктов на их высаживание водой, приводит к сокращению затрат времени и реактивов.

Практическая значимость полученных результатов определяется их возможным применением для синтеза дешевых низкомолекулярных компонентов на основе тиофена, для нужд сельского хозяйства, фотоники и молекулярной электроники, а также для создания органических фотовольтаических ячеек.

Работа выполнена в рамках ГПНИ «Функциональные и композиционные материалы, наноматериалы» (задание 2.4.12 подпрограммы 2 «Наноматериалы и нанотехнологии»).

#### Литература

1. Antifungal activity of thiophenes from *Echinops ritro* / N. Fokialakis [et al.]// J. Agric. Food Chem. – 2006. – Vol.54, No.5. – P.1651-1655.

2. I.F. Perepichka and D.F. Perepichka (eds), *Handbook of Thiophene-Based Materials: Applications in Organic Electronics and Photonics* - John Wiley & Sons, 2009.
3. Functional oligothiophenes: Molecular design for multidimensional nanoarchitectures and their applications / A. Mishra [et al.] // *Chem. Rev.* – 2009. – Vol.109, No.3. – P.1141-1276.
4. Syntheses and properties of donor-acceptor type 2,5-diarylthiophene and 2,5-diarylthiazole / K. Masui [et al.] // *Org. Lett.* – 2004. – Vol.6, No.12. – P.2011-2014.
5. Дж.Джоуль, К.Миллс. *Химия гетероциклических соединений*. Москва «Мир» 2009, 728 с.

УДК 547.732

### БИОПЕСТИЦИДЫ ТИОФЕНОВОГО РЯДА

*Кожич Д.Т., канд. хим. наук, Слонская С.В., канд. хим. наук, доцент  
(Белорусский государственный аграрный технический университет, Минск)*

В настоящее время массовое применение синтетических пестицидов осознается во всем мире как один из ключевых факторов химического загрязнения окружающей среды. Такие негативные моменты, как постоянно увеличивающийся уровень их содержания в почве и грунтовых водах, настойчиво требуют поиска возможных альтернативных решений, которые позволили бы снизить экологические риски для здоровья людей и окружающей среды [1].

Справедливости ради надо отметить, что первоначальный этап широкомасштабного применения пестицидов после второй мировой войны позволил резко повысить урожайность и сохранность товарной сельхозпродукции. Однако рост их применения привел к выработке устойчивости (резистентности) к ним у многих целевых вредителей, гибели полезных насекомых и почвенных микроорганизмов, а также нанес вред популяциям птиц, млекопитающих, рыб и т. д. В связи с этим природные соединения приобретают особую важность в качестве новых потенциальных пестицидов.

Растения сами обладают своими защитными барьерами, которые индуцируются в них под действием неблагоприятных факторов окружающей среды [1]. В частности, одним из результатов реагирования на внешние угрозы может являться выработка веществ, токсичных для чужеродного организма или нарушающих процесс его пищеварения (прямой отклик) или, чаще всего, индукция эмиссии летучих веществ, привлекающих естественных врагов паразитов (непрямой отклик). Среди широкого круга метаболитов, являющихся продуктами индуцированного в растениях биосинтеза, проявляется большой интерес к соединениям тиофенового ряда (рис. 1) [2, 3].

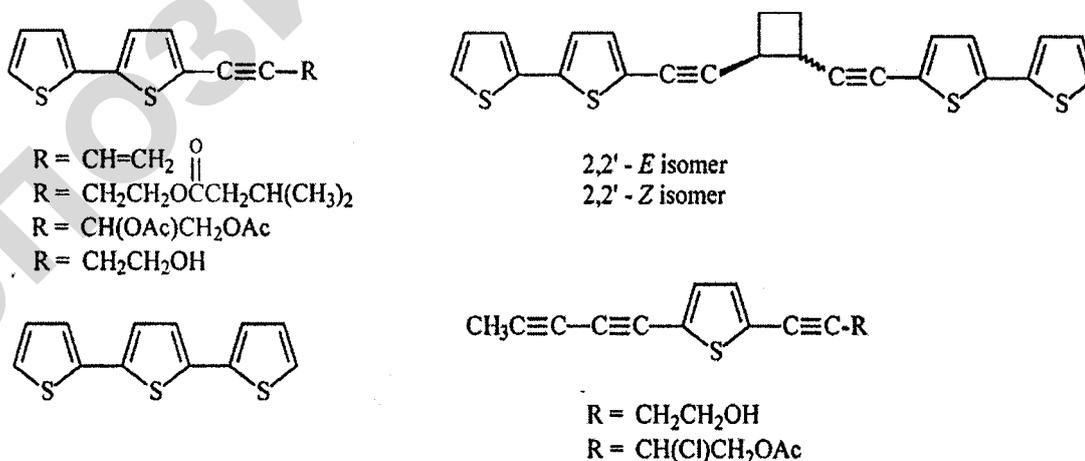


Рисунок 1 – Структуры биоактивных тиофенов

Примеры испытаний [3] производных тиофена, благодаря проявленным ими различным видам биоактивности, однозначно свидетельствуют об увеличении