

Всероссийская конференция «Юные техники и изобретатели»

Исследовательская работа на тему:

**РЕАКЦИИ О-ФУНКЦИОНАЛИЗИРОВАННЫХ ФУРАНОВ
С АРОМАТИЧЕСКИМИ БИСМАЛЕИНИМИДАМИ**

Александрова Анна,

МБОУ «Лицей №2», класс М-10-1, г. Чебоксары

Петрова Юлия,

МБОУ «Лицей №2», класс М-10-2, г. Чебоксары

Научные руководители:

Михайлова Тамара Васильевна,

учитель химии МБОУ «Лицей №2»,

Митрасов Юрий Никитич,

заведующий кафедрой химии и биосинтеза

ФГБОУ ВПО «ЧГПУ им. И.Я. Яковлева»

Чебоксары, 2015

СОДЕРЖАНИЕ

Введение.....	3
1. Синтез, свойства и применение малеинимидов.....	4
1.1. Синтез малеинимидов.....	4
1.2. Химические свойства малеинимидов.....	6
1.2.1 Присоединение нуклеофилов по двойной связи малеинимидов.....	6
1.2.2 Присоединение электрофилов по двойной связи малеинимидов.....	8
1.2.3 Реакции замещения атомов водорода и галогенов при двойной связи малеинимидов.....	9
1.2.4 Реакции замещения имидного атома водорода.....	10
1.2.5 Реакции циклоприсоединения малеинимидов.....	11
2. Реакции бисариленмалеинимидов с α -фурилметанолом.....	13
3. Исследование вызванной флуоресценции аддуктов диенового синтеза α -фурил-метанола с бисариленмалеинимидами.....	17
4. Экспериментальная часть.....	18
Заключение.....	19
Список использованной литературы.....	20

ВВЕДЕНИЕ

Имиды малеиновой кислоты и их производные представляют собой перспективный класс органических соединений. Благодаря наличию высокоактивной двойной связи они легко полимеризуются и сополимеризуются с различными непредельными мономерами. Малейнимиды также могут участвовать в ряде химических реакций: например, реакции Дильса-Альдера в присутствии подходящих диенов, реакции с двойными связями аллильного типа, во взаимодействии с первичными и вторичными аминами, цианатами, изоцианатами, азометинами и эпоксидами [1].

На практике наибольшее значение имеют малейнимидные связующие [2-5], которые предназначены для изготовления изделий конструкционного, электроизоляционного, триботехнического и т. п. назначения, длительно работоспособных при 220-250°C.

Ряд производных малейнимидов находит применение в качестве пестицидов. Так, они проявляют высокую инсектицидную, фунгицидную и гербицидную активность [6-8]. Наряду с этим малейнимиды предложены в качестве высокоэффективных фармацевтических препаратов для лечения ряда заболеваний, в том числе сердечно-сосудистых, болезни Альцгеймера, диабета 2-го типа, рака и ВИЧ [9-11].

На основании выше изложенного можно заключить, что разработка новых методов синтеза, изучение химических свойств и выявление новых областей практического применения имидов малеиновой кислоты является актуальной задачей.

Целью работы явилось изучение реакций [4+2]-циклоприсоединения бисариленмалейнимидов с α -фурилметанолом и выявление флуоресцирующей активности синтезированных аддуктов.

Для достижения поставленной цели поставлены следующие задачи:

- синтезировать бисмалейнимиды;

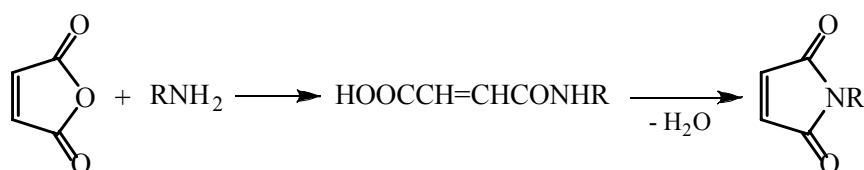
- осуществить взаимодействие бисариленамалеинимидов с α -фурилметанолом;
- изучить структуры и свойства синтезированных соединений;
- изучить флуоресцирующую активность синтезированных соединений.

1 СИНТЕЗ, СВОЙСТВА И ПРИМЕНЕНИЕ МАЛЕИНИМИДОВ

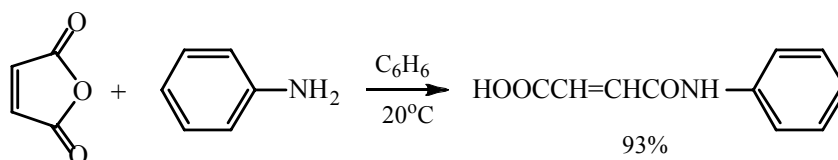
1.1. Синтез малеинимидов

Одним из основных способов получения малеинимидов служит двухстадийный процесс, который включает следующие реакции:

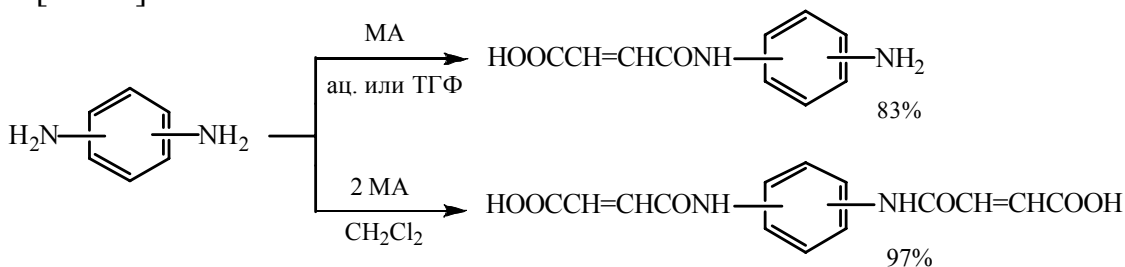
- взаимодействие эквимольных количеств первичного амина с малеиновым ангидридом (МА), приводящее к синтезу соответствующего моноамида малеиновой кислоты;
- циклизация моноамида малеиновой кислоты в присутствии различных дегидратирующих агентов в соответствующий малеинимид.



На первой стадии в качестве растворителя используют ацетон, простые или сложные эфиры, ароматические углеводороды или воду. Процесс проводят при комнатной температуре или при нагревании до 50-60°C. Моноамиды малеиновой кислоты образуются с высокими выходами (выше 90%) и, как правило, нерастворимы в указанных растворителях, что облегчает их выделение и очистку [12]:

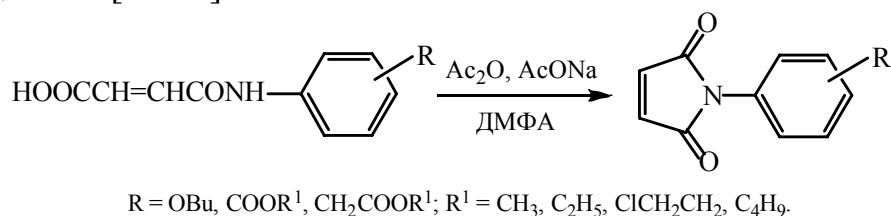


Если в реакции с МА используются диамины, то в зависимости от соотношения компонентов можно выделить как моно-, так и бис-малеамовые кислоты [13-15]:



Циклизацию моноамидов малеиновой кислоты проводят с использованием либо дегидратирующих агентов (уксусный ангидрид, органические и неорганические кислоты, фосфорный ангидрид и др.), либо при нагревании. Как правило, эти реакции протекают в присутствии катализаторов – ацетатов щелочных и щелочноземельных металлов, часто совместно с сокатализаторами – третичными аминами. При проведении реакций циклизации путем азеотропной отгонки воды в качестве реакционной среды применяют различные полярные растворители (ацетон, метилэтилкетон, диметилформамид, диметилсульфоксид, ДМАА, N-метилпирролидон и др.), либо их смеси с ароматическими углеводородами.

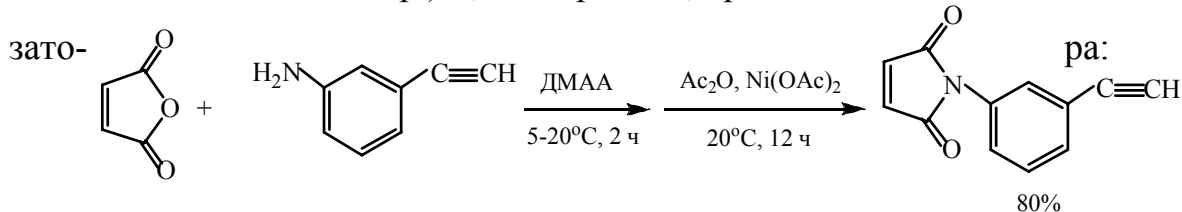
На практике наиболее широко используется циклизация моноамидов малеиновой кислоты уксусным ангидридом, так как он очень прост в исполнении и дает высокие выходы конечных продуктов. Например, циклизация ариламинов малеиновой кислоты уксусным ангидридом в присутствии ацетата натрия в растворе диметилформамида приводит к N-арилмалеинидам с выходами до 99% [16-18]:



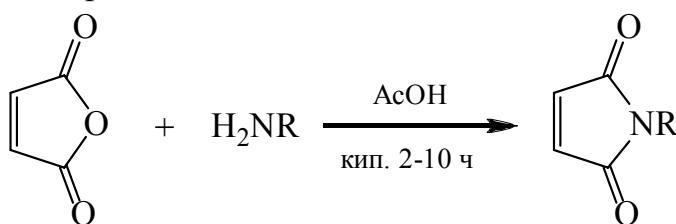
Большинство малеинимидов может быть получено без промежуточного выделения соответствующих моноамидов малеиновой кислоты. Это позволяет исключить из технологического процесса операции по выделению и очистке промежуточных малеинмоноамидов. При проведении реакции растворители и катализаторы используются те же самые, что и при двухстадийном процессе.

Наиболее простым и удобным из всех применяемых методов является синтез малеинимидов с использованием уксусного ангидрида [19]. По этому способу, в подходящем растворителе при 50-60°C смешивают растворы ами-

на и малеинового ангидрида и после непродолжительного перемешивания добавляют уксусный ангидрид и катализатор (ацетаты щелочных и щелочно-земельных металлов и др.) и, как правило, триэтиламин в качестве сокатали-

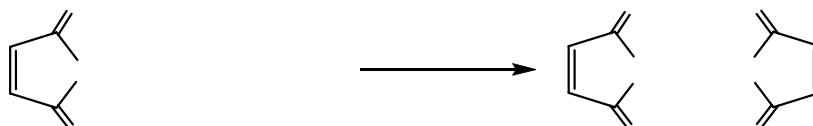


Синтез малеинимидов в среде уксусной кислоты используют реже, так как при этом реакции протекают медленнее и с меньшими выходами [20]:



R = 2-MeOC₆H₄CH₂, 4-MeOC₆H₄CH₂, C₆H₅CH₂CH₂,
4-НОС₆H₄CH₂CH₂, 4-FC₆H₄CH₂CH₂, 4-FC₆H₄CH₂CH₂ и др.

Бис-малеинимиды алифатических диаминов в этих условиях получают с выходами 7-59% [21]:



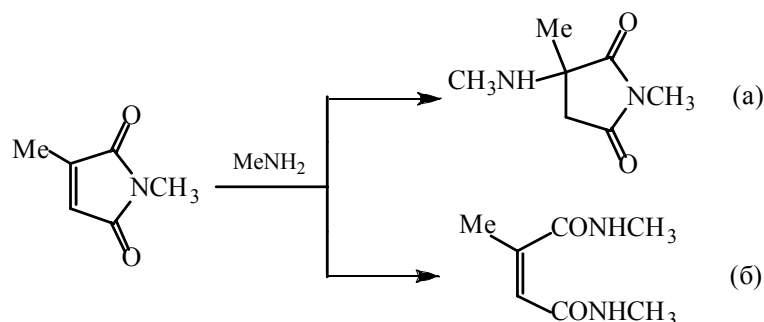
1.2 Химические свойства малеинимидов

1.2.1 Присоединение нуклеофилов по двойной связи малеинимидов

Систематическое исследование взаимодействия малеинимидов с аминами было проведено Т.В. Шереметьевой с сотрудниками в 60-е годы XX века [22, 23]. В частности, ими было показано, что N-метилимид 2-метилмалеиновой кислоты может присоединять метиламин по двум направлениям:

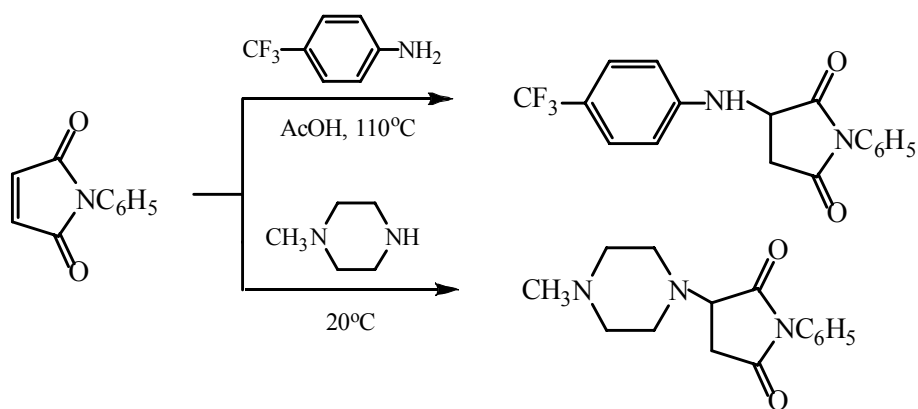
а) за счет разрыва двойной связи с сохранением имидного цикла;

б) за счет раскрытия имидного цикла с сохранением двойной связи по следующей схеме [22]:

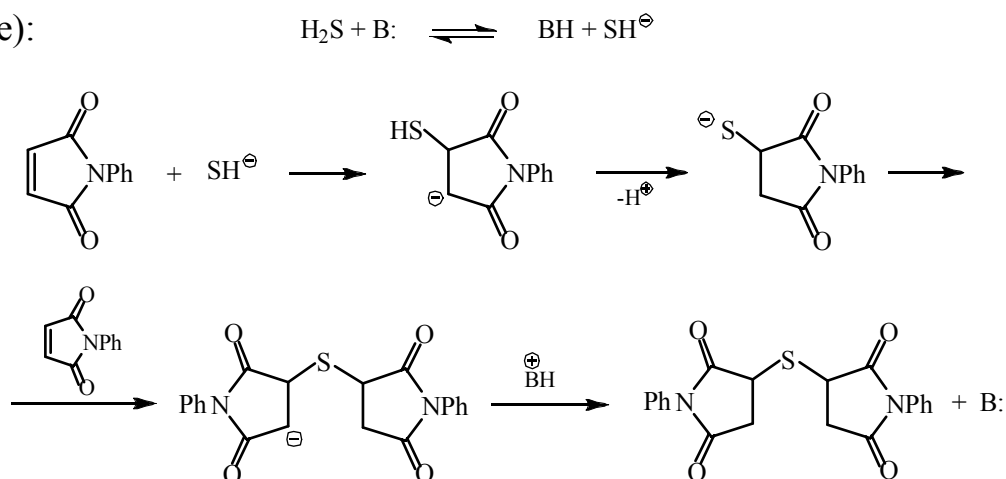


Установлено, что фактором, определяющим направление реакции, является наличие воды в реакционной смеси. При взаимодействии имида с водным раствором метиламина происходит аминолит, частично сопровождающийся гидролизом (выделены замещенные диимиды и диаммонийные соли цитраконовой кислоты). При реакции имида с безводным метиламином в среде абсолютного спирта или толуола при $-30 \div +20^\circ\text{C}$ выделен N,N' -диметилимид метиласпарагиновой кислоты с выходом 70-80%.

Установлено, что в зависимости от природы амина и его основности присоединение протекает в разных условиях, например, взаимодействие *n*-трифторметиланилина с *N*-фенилмалеинимидом протекает при 110°C в течение 30 ч в присутствии ледяной уксусной кислоты [24], а присоединение 1-метилпиперазина легко происходит уже при 20°C в среде диоксана [25, 26]:

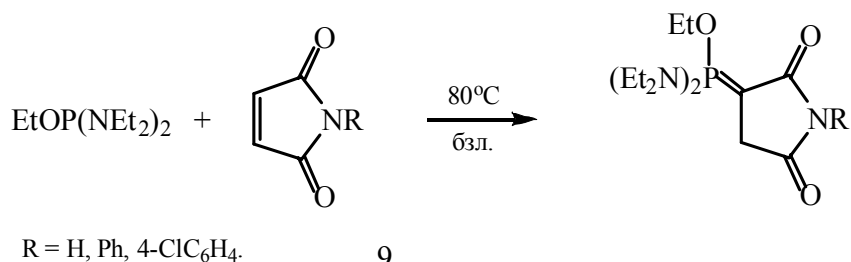


N-Замещенные малеинимиды легко присоединяют по двойной связи сероводород и меркаптаны. В результате исследования взаимодействия N-фенилмалеинимида с сероводородом в различных растворителях установлено, что реакция протекает мгновенно в растворителях основного характера (DMF, DMAA, пиридин) [1]. Если используются нейтральные или слабокислые растворители, реакцию необходимо катализировать добавкой небольших количеств третичных аминов или других оснований. Это позволяет заключить, что первичную атаку на двойную связь малеинимида начинает высоко нуклеофильный анион гидросульфида, и механизм протекающей реакции можно представить следующим образом (B: – основание):



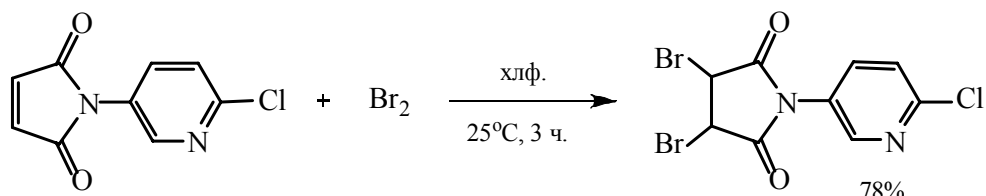
Присоединение меркаптанов к малеинимидам легко проходит в присутствии катализаторов: триэтиламина [27] или солей четвертичного аммония [28] в среде органических растворителей (бензол, толуол, эфир) с образованием соответствующих R-тиосукцинимидов.

Некоторые соединения трикоординированного фосфора (диамидоалкилфосфиты, триэтилфосфит, трифенилфосфин) взаимодействуют с N-R-малеинимидами с образованием соединений фосфорановой структуры по следующей схеме [29, 30]:

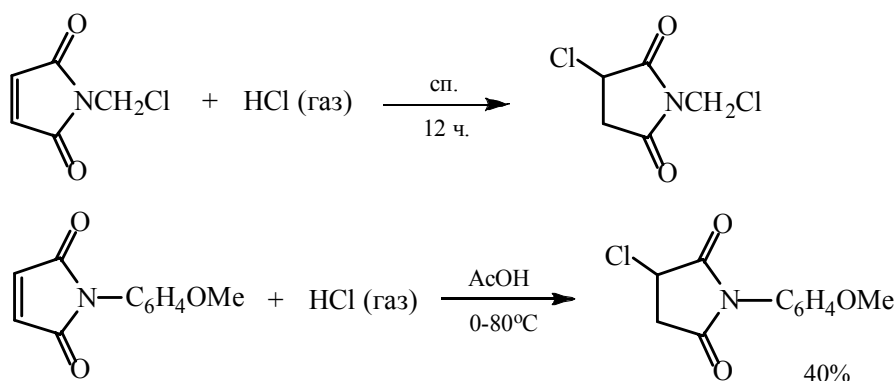


1.2.2 Присоединение электрофилов по двойной связи малеинимидов

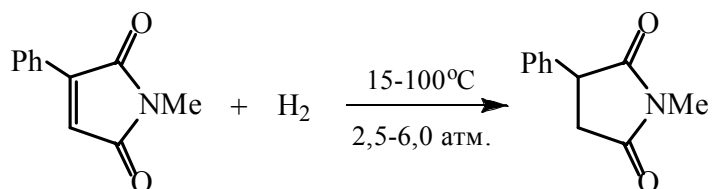
Наиболее изучены реакции МИ с галогенами и галогеноводородами, которые приводят к галогензамещенным сукцинимидам. Так, малеинимиды присоединяют бром по двойной связи, образуя соответствующие 3,4-дибромзамещенные сукцинимиды [31]:



Газообразный хлористый водород в мягких условиях способен присоединяться по двойной связи МИ с образованием замещенных 2-хлорсукцинимидов [32]:

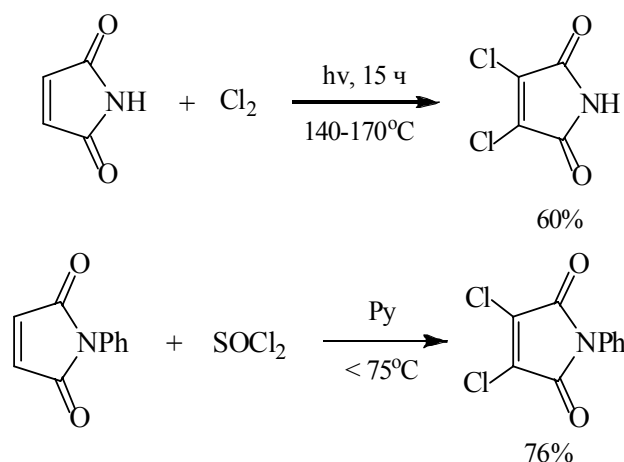


Присоединение молекулярного водорода по двойной связи в малеинидах может протекать на Pd/C, Pt или Ni-катализаторе при комнатной или повышенной температуре, атмосферном, либо повышенном давлении [33, 34]:

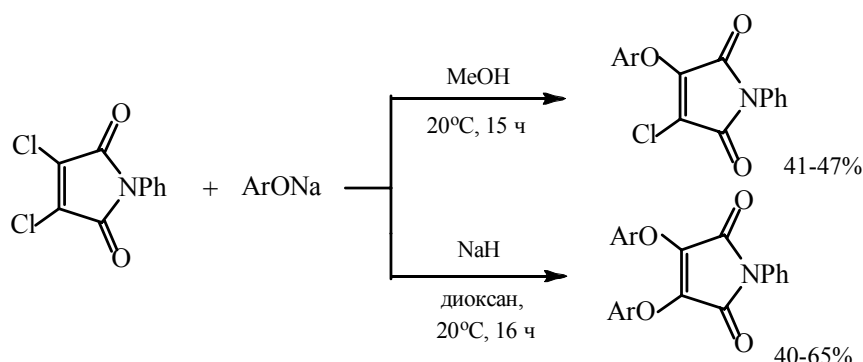


1.2.3 Реакции замещения атомов водорода и галогенов при двойной связи малеинимидов

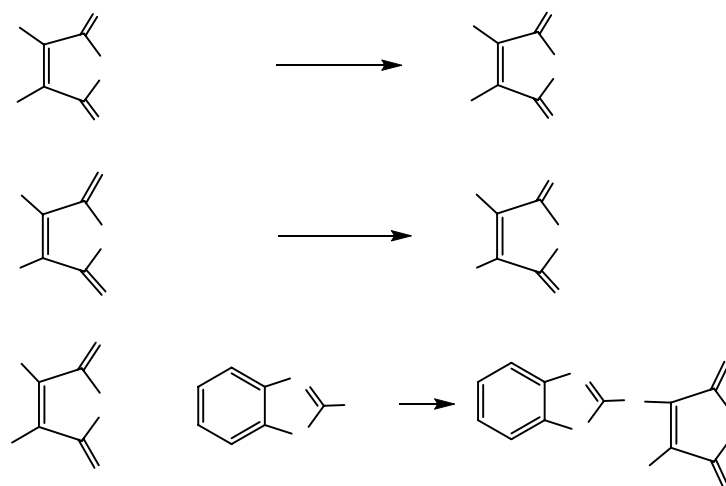
Атомы водорода при двойной связи малеинимидов могут быть замещены на различные группы. При действии газообразного хлора и одновременном облучении ртутной лампой [34], либо хлористого тионила в присутствии пиридина происходит замещение атомов водорода на хлор [35]:



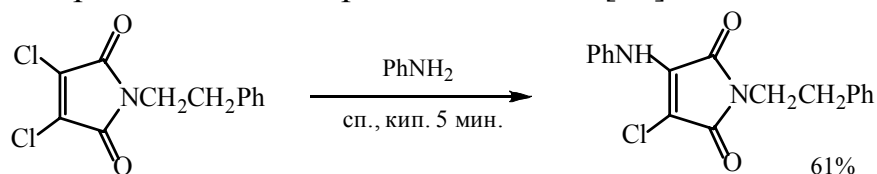
Галогенмалеинимиды легко вступают в реакции с нуклеофильными реагентами с образованием продуктов замещения. Например, дихлормалеинимиды при взаимодействии с фенолятами натрия в зависимости от мольного соотношения реагентов образуют *моно-* или *бис-*ароксизамещенные производные малеинимидов [36]:



Также легко происходит замещение атомов галогена в малеинимидном цикле на тиогруппу с алкильными, ароматическими [37, 38] или гетероциклическими фрагментами [39]:



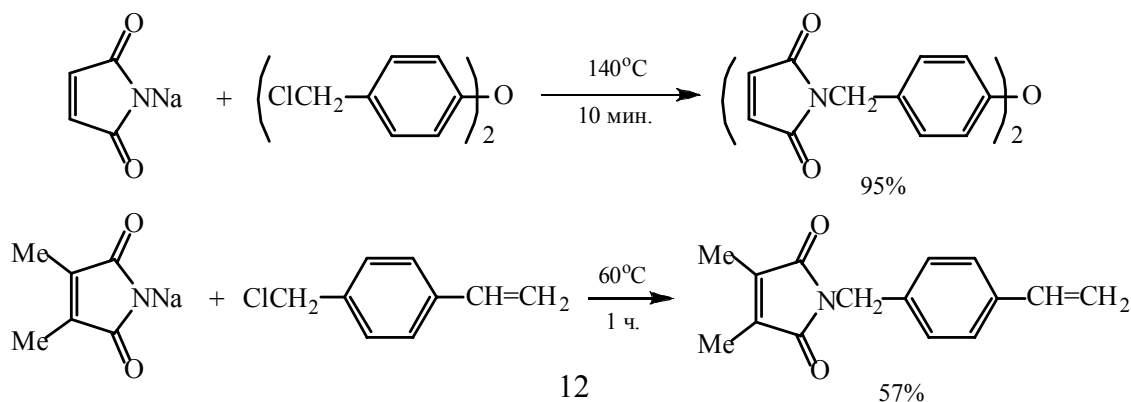
Реакции N-замещенных имидов 2,3-дихлормалеиновой кислоты с избытком ариламинов в кипящем спирте завершаются образованием замещенных 3-арил-амино-4-хлормалеинимидов [40]:



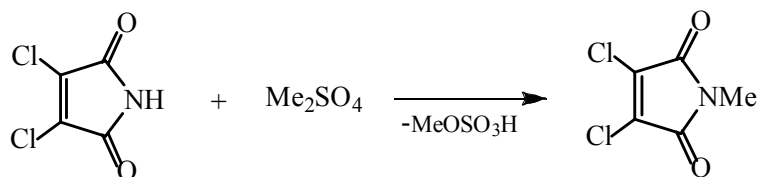
1.2.4 Реакции замещения имидного атома водорода

Замещение имидного атома водорода на различные функционализированные группы можно проводить с помощью натриевых солей малеинимидов, которые легко вступают в реакции нуклеофильного замещения с галогенопроизводными.

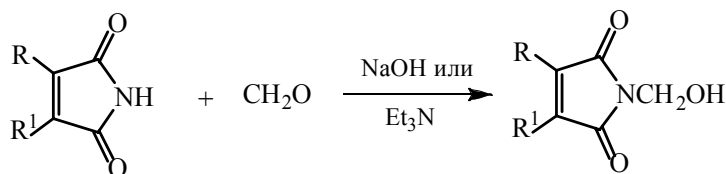
Натриевые соли малеинимидов реагируют с активными галогенопроизводными в растворе диметилформамида с образованием N-замещенных производных [41, 42]:



N-Метильная группа может быть введена действием на малеинимид диметилсульфата [43], либо диазومتана [44]:

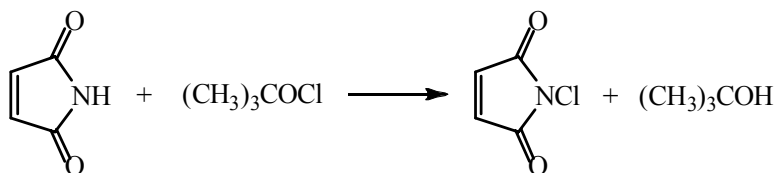


При взаимодействии незамещенных по атому азота малеинимидов с формальдегидом получают соответствующие N-гидроксиметильные производные [45-50]. Было установлено, что лучше всего эти реакции протекают при *pH* 5 [49].

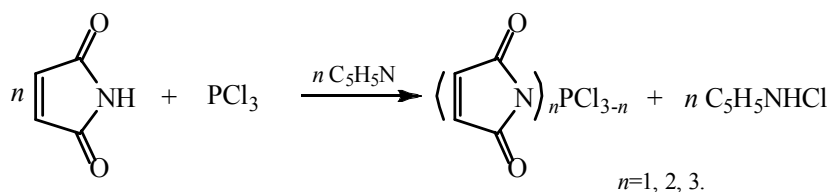


R и R¹ = H, Me, Cl, Ph, PhS, 2-ClC₆H₄ и др.

При обработке малеинимида *трет*-бутилгипохлоритом происходит количественное замещение атома водорода с образованием N-хлормалеинимида [51].



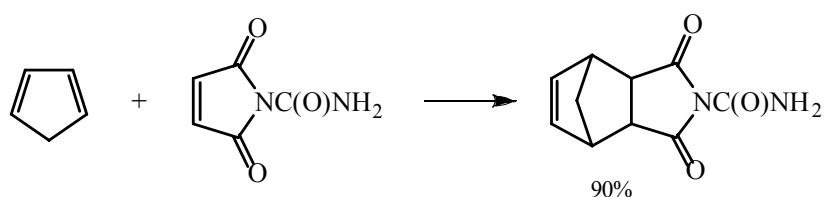
Реакции малеинимида с треххлористым фосфором в присутствии пиридина в зависимости от соотношения реагентов приводят к образованию соответствующих *моно*-, *бис*- или *трис*-малеинимидофосфитов [52]:



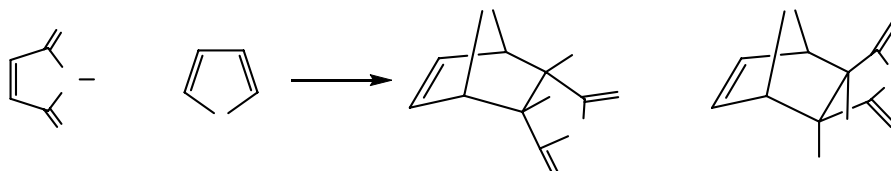
1.2.5 Реакции циклоприсоединения малеинимидов

N-Арилмалеинимиды являются активными диенофилами, которые дают устойчивые при обычных условиях аддукты реакции Дильса-Альдера с большинством изученных 1,3-диенов. Кроме того они образуют с галогенидами алюминия, галлия и бора прочные π, ν -комплексы, в которых π -акцепторные свойства имидов резко возрастают, и, как следствие этого резко повышается их активность в реакциях циклоприсоединения.

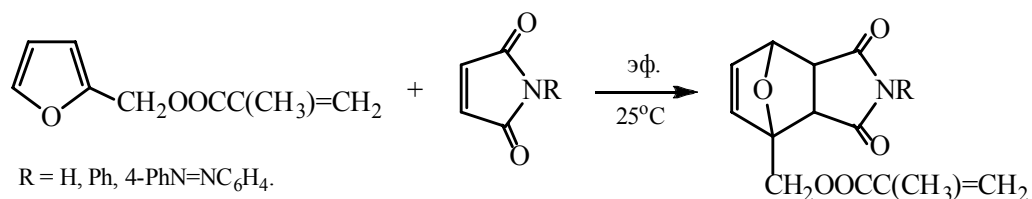
Циклопентадиен также легко конденсируется с малеинимидами в растворе хлороформа при комнатной температуре [32]:



В качестве диенов широко применяются производные пятичленных гетероциклов. Так, в работе [53] было проведено изучение стереоселективности реакции Дильса-Альдера фурана с малеинимидом:



Фурфурилметакрилат вступает в реакцию с малеинимидами с образованием соответствующих аддуктов с выходом 56-98% [54, 55]:

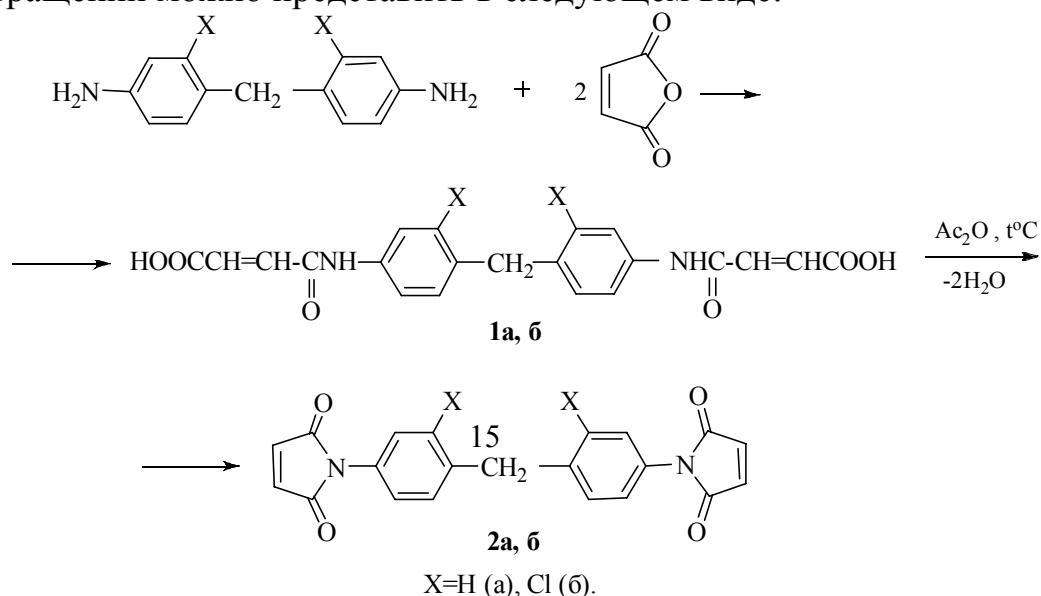


2 РЕАКЦИИ БИСАРИЛЕНМАЛЕИНИМИДОВ

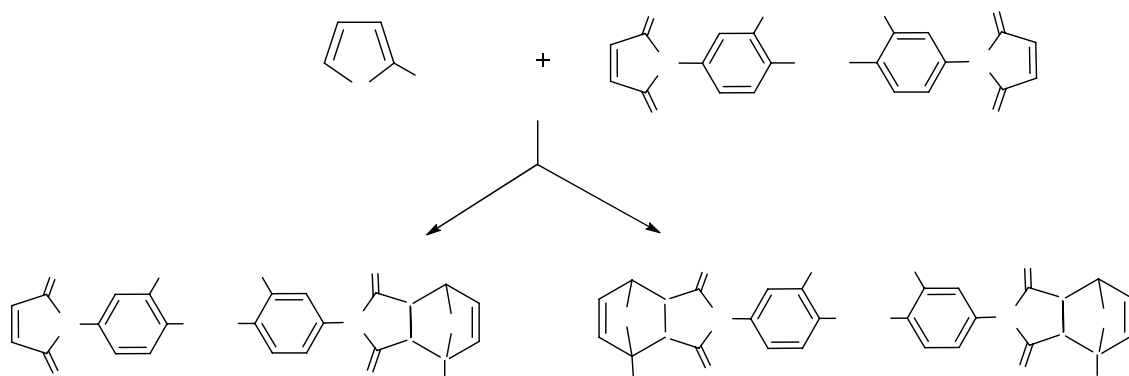
С α -ФУРИЛМЕТАНОЛОМ

Исходные бисариленмалеинимиды (**2а,б**) были синтезированы в результате двухстадийного процесса, включающего взаимодействие малеинового ангидрида с диаминами с последующей циклизацией образующихся диаминов (**1а,б**). В качестве диаминов были использованы товарные 4,4'-диамино- и 4,4'-диамино-2,2'-дихлордифенилметаны.

Общая методика синтеза малеинимидов заключалась в постепенном прибавлении при комнатной температуре раствора малеинового ангидрида в ацетоне к ацетоновому раствору диамина и последующем выдерживании реакционной смеси при комнатной температуре в течение 1-2 ч. По мере протекания реакции (примерно через 10-15 мин.) начинали выпадать мелкие желтые кристаллы. Оказалось, что при мольном соотношении реагентов 2:1 в результате реакции образуются 4,4'-ди[N-(2-карбоксиэтенил)карбамоил]-2,2'-X₂-дифенилметаны (**1а,б**), которые при нагревании в среде ледяной уксусной кислоты или уксусного ангидрида в присутствии безводного ацетата натрия при 60-80°C циклизируются соответственно в 4,4'-бис[(2,5-дигидро-2,5-диоксо-1H-пиррол-1-ил)]-2,2'-X₂-дифенилметаны (**2а,б**). Для полного растворения малеинмоноамидов (**1а,б**) прибавляли N,N-диметилформамид (ДМФА). Образующиеся имиды выделяли из реакционной среды разбавлением водой, фильтрацией выпавшего осадка, многократным промыванием водой и высушиванием на воздухе при комнатной температуре. Общую схему проведенных превращений можно представить в следующем виде:



Методика проведения реакций бисариленмалеинимидов (**2а,б**) с α -фурилметанолом заключалась в длительном выдерживании смеси реагентов в абсолютном 1,4-диоксане. Выделение образующихся аддуктов проводили последовательной отгонкой растворителя, осаждением водой, фильтрацией и высушиванием при комнатной температуре. Нами установлено, что в зависимости от соотношения исходных реагентов образуются моно- или бисаддукты диенового синтеза (**3а,б, 4а,б**) с выходом 55–74%. Строение всех полученных соединений подтверждено методами ИК, ЯМР ^1H спектроскопии, а их состав – данными элементного анализа (табл. 1-3).



Так, в ИК спектрах аддуктов (**3а,б, 4а,б**) имеются интенсивные полосы поглощения, характерные для валентных колебаний карбонильной ($1704\text{--}1715\text{ см}^{-1}$) и эфирной ($1032\text{--}1061\text{ см}^{-1}$) групп, двойной [$1619\text{--}1641\text{ см}^{-1}(\nu_{\text{C}=\text{C}})$, $726\text{--}728\text{ см}^{-1}(\delta_{\text{H}-\text{C}=\text{C}})$], О–Н ($3183\text{--}3475\text{ см}^{-1}$), С–N–С ($1177\text{--}1195\text{ см}^{-1}$) связей. Для ароматического кольца наблюдаются полосы поглощения в области $3060\text{--}3090$ ($\nu\text{ C-H}$), $1497\text{--}1592$ ($\nu_{\text{C}-\text{C}}$), $845\text{--}854\text{ см}^{-1}(\delta_{\text{H}-\text{C}=\text{C}})$. В спектрах ЯМР ^1H аддуктов (**3а,б, 4а,б**) этиленовые протоны проявляются в виде дублета дублета с $\delta\ 5,94\text{--}6,70$ (H^8) и дублета с $\delta\ 6,48\text{--}6,58$ (H^9) ($^3J_{\text{HH}}\ 5,77\text{--}8,92$ и $2,76\text{--}4,70$ Гц), протоны оксиметиленовой группы являются магнитнонеэквивалентными и дают дублеты с $\delta\ 3,59$ и $3,79$ м.д. ($^2J_{\text{HH}}\ 11,99$ Гц). Протоны цикла характеризуются дублетом $\delta\ 3,40$ ($^3J_{\text{HH}}\ 7,05\text{--}8,50$ Гц) (H^2), дублетами дублета с $3,65$

м.д. ($^3J_{\text{HH}}$ 6,26-7,05 Гц) (H^6) и δ 4,80 м.д. ($^3J_{\text{HH}}$ 6,26-7,05, 2,76-4,70 Гц) (H^7) и гидроксильной группы – синглетом с δ 3,72-4,56 м.д. Для ароматических протонов наблюдаются мультиплеты в области 6,46-7,94 м.д. Циклогексановое кольцо характеризуется мультиплетом в области 1,41-1,77 м.д.

Таблица №1

Выходы, константы и данные элементного анализа соединений (1-4)

№ соед.	Вы- ход, %	Т. пл., °С	Найдено, %			Формула	Вычислено, %		
			С	Н	N		С	Н	N
1a	92	270	63,95	4,58	7,15	$\text{C}_{21}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_6$	63,96	4,57	7,11
16^a	77	197	54,41	4,77	5,59	$\text{C}_{21}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_6\text{Cl}$	54,43	4,75	6,05
2a	85	158	70,42	3,88	7,85	$\text{C}_{21}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_4$	70,39	3,91	7,82
26^a	94	102	61,82	2,81	6,57	$\text{C}_{22}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_4\text{Cl}$	61,83	2,81	6,56
3a	65	134-5	68,43	4,42	6,09	$\text{C}_{26}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_6$	68,42	4,39	6,14
36^a	70	131-2	59,44	3,39	5,30	$\text{C}_{26}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_6\text{Cl}$	59,43	3,43	5,33
4a	55	99-100	67,20	4,65	5,03	$\text{C}_{31}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{O}_8$	67,15	4,69	5,05
46^a	74	136-7	59,68	3,81	4,51	$\text{C}_{31}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_8\text{Cl}$	59,71	3,85	4,49

Примечание. а) Найдено, %: Cl 15,00 (**16**), 16,18 (**26**), 13,58 (**36**), 11,29 (**46**). Вычислено, %: Cl 15,11 (**16**), 16,14 (**26**), 13,50 (**36**), 11,37 (**46**).

Таблица №2

Данные ИК спектров (см⁻¹) N-арилмалеинамидов (1а,б) и N-арилмалеинимидов (2а,б)

№ соед.	C=C	N-H (O-H или C-N-C)	C=O	Ar, CH=
1а	1630	3301, 3210, 1553	1722, 1660	3080, 1580, 1500, 852, 726
1б	1601	3284, 3211, 1542	1722, 1657	3060, 1582, 845, 740
2а	1628	1152, 1211	1708	3070, 1576, 1543, 1510, 823, 716
2б	1627	1152, 1224	1716	3075, 1600, 1582, 1502, 828, 719

Таблица №3

Данные ИК спектров (см⁻¹) аддуктов (3а,б, 4а,б)

№ соед.	C=C	N-H, O-H	C-N-C	C-O	C=O	Ar, CH=
3а	1620	3463, 3307, 3183	1188, 1304	1041	1707	3085, 1592, 1533, 1512, 832
3б	1627	3474, 3370, 3183	1189, 1304	1060	1713	3080, 1604, 1565, 1499, 836
4а	1620	3458, 3391, 3197	1189, 1284	1046	1705	3080, 1605, 1540, 1512, 845
4б	1628	3449, 3420, 3198	1188, 1305	1062	1711	3077, 1604, 1500, 880, 845

3 ИССЛЕДОВАНИЕ ВЫЗВАННОЙ ФЛУОРЕСЦЕНЦИИ АДДУКТОВ ДИЕНОВОГО СИНТЕЗА α -ФУРИЛМЕТАНОЛА С БИСАРИЛЕНМАЛЕИНИМИДАМИ

Синтезированные соединения являются перспективными объектами для изучения флуоресцирующей активности [56]. С целью исследования вызванной флуоресценции кристаллы полученных аддуктов (**3а,б**, **4а,б**) были подвергнуты микроскопии на микроскопе «Люам-4». Флуориметрию осуществляли с помощью микролюминиметра ФМЭЛ-1А. Электрические параметры при всех флуоресцентных измерениях на всех замерах определялись следующими параметрами: входное напряжение 900В, сопротивление усилителя 10^6 Ом. В насадке был установлен зонд 1,5. Для измерения использовался ФЭУ-39, показания снимались с цифрового вольтметра. На каждом препарате измеряли интенсивность флуоресценции не менее чем от 10 участков, данные усредняли. Запирающий светофильтр ЖС18, $\lambda_{\text{возбужд.}}=410$ нм, светофильтры ФС, БС, СЗС. Полученные результаты представлены на рис. 1



Рис. 1. Спектральные характеристики моно- и бисаддуктов (**3б**, **3в**, **4б**, **4в**)

Как видно из рис. 1, флуоресценция аддуктов (**3б**, **3в**, **4б**, **4в**) наиболее интенсивно проявляется в фиолетовой (λ 421, 436,5 нм) области спектра. Наряду с этим наблюдается более слабая флуоресценция в синей (λ 466,5 нм), голубой (λ 507 нм) и желто-зеленой (λ 569 нм) областях спектра. Из полученных результатов следует, что тестируемые соединения содержат группы синглетных атомов, являющихся сильными источниками вызванной флуоресценции. Она может быть обусловлена тем, что в молекуле имеются полярные связи, атомы азота, кислорода и хлора с неподелёнными парами электронов, которые могут являться ловушками фотонов. Яркость послесвечения на данном этапе не исследовалась.

4 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

4,4'-Ди[N-(2-карбокситенил)карбамоил]-2,2'-дихлордифенилметан (1б)

К раствору 2,67 г (10 ммоль) 2,2'-дихлор-4,4'-диаминодифенилметана в 10 мл ацетона постепенно приливали при перемешивании раствор 1,96 г (20 ммоль) малеинового ангидрида в 10 мл ацетона. При этом образовался раствор оранжевого цвета, из которого спустя некоторое время начинает выпадать осадок желтого цвета. Образовавшийся осадок отфильтровали, промыли ацетоном и после высушивания получили 3,56 г (77%) целевого продукта в виде порошка ярко-желтого цвета (табл. 1).

Аналогично синтезировали соединение (1а) (табл. 1).

4,4'-Бис(2,5-дигидро-2,5-диоксо-1*H*-пиррол-1-ил)-2,2'- дихлордифенилметан (2б)

а) В круглодонной колбе растворили 3 г (6,5 ммоль) 4,4'-бис(2-карбокситен-карбомоил)-2,2'-дихлордифенилметана (1б), 0,22 г прокаленного ацетата натрия, 2,16 г уксусного ангидрида в 14 мл ДМФА. Полученную реакционную смесь нагревали при 70-80°C в течение 1 ч. Затем к смеси светло-коричневого цвета прилили при 25°C 50 мл дистиллированной воды и интенсивно перемешивали в течение 15 мин. При этом начал выпадать осадок светло-желтого цвета. Образовавшийся осадок отфильтровали, промыли несколько раз дистиллированной водой и высушивали на воздухе при комнатной температуре. В результате получили 2,62 г (94%) целевого продукта в виде порошка белого цвета с желтоватым оттенком (табл. 1).

б) В круглодонную колбу поместили 2,3 г (5 ммоль) растертого 4,4'-бис(2-карбокситенкарбомоил)-2,2'-дихлордифенилметана (1б), 0,2 г *n*-ТСК, прилили 20 мл ДМФА (смесь постепенно растворилась и стала темно-коричневого цвета). Полученную реакционную смесь кипятили с насадкой Дина-Старка в течение 4 ч. После отгонки растворителя остывшую реакционную смесь смешали с 50 мл дистиллированной воды. В результате образовалась липкая маслообразная масса серого цвета, которую растирали с водой,

после чего образовался осадок желто-серого цвета. Полученный осадок отфильтровали, промывали водой 3x10 мл и высушивали на воздухе при комнатной температуре. В результате получили 2 г (95%) целевого продукта в виде порошка светло-желтого цвета (табл. 1).

Аналогично синтезировали соединения (**2а**) (табл. 1).

4-Малеинимидо-4'-(4-аза-1-гидроксиметил-10-окса-3,5-диоксотрицикло[5,2,1^{1,7},0^{2,6}]дец-8-енил)дифенилметан (3а)

К раствору 0,72 г (2 ммоль) 4,4'-бисмалениимидодифенилметана (**2а**) в 10 мл абсолютного 1,4-диоксана по каплям прибавили 0,196 г (2 ммоль) α -фурилметанола. Реакционную смесь нагревали в течение 4 ч при температуре 60-70°C. Контроль над окончанием реакции проводили с использованием тонкослойной хроматографии. После отгонки 5 мл растворителя остывшую реакционную смесь смешали с 15 мл дистиллированной воды. В результате образовалось липкое масло коричневого цвета, которое растирали с водой, после чего выпал осадок светло-коричневого цвета. Полученный осадок отфильтровали под вакуумом и высушивали на воздухе при комнатной температуре. В результате получили целевой продукт в виде порошка светло-коричневого цвета массой 0,585 г (65%) (табл. 1).

Аналогично синтезировали соединения (**3б, 4а,б**) (табл. 1).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Изучены реакции [4+2]-циклоприсоединения бисариленмалеинимидов с α -фурилметанолом.
2. Установлено, что в зависимости от мольного соотношения реагентов образуются моно- и бисаддукты диенового синтеза.
3. Найдено, что для образующихся аддуктов наблюдается явление вызванной флуоресценции в фиолетовой, синей, голубой и желто-зеленой областях спектра.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Архипова И.А. Новые гетероцепные полимеры на основе циклических имидов карбоновых кислот / И.А. Архипова, Б.А. Жубанов, С.Р. Рафиков // Успехи химии. 1978. – Т.47. – Вып.4. – С.705-738.
2. Михайлин Ю.А. Термоустойчивые полимеры и полимерные материалы / Ю.А. Михайлин. – СПб. : Профессия, 2006. – С. 528-623.
3. Оллок Г. Гетероциклические соединения и полимеры на их основе / Г. Оллок. – М. : Мир, 1970. – С. 684-740.
4. Светличный В.М. Полиимиды и проблема создания современных конструкционных композиционных материалов / В.М. Светличный, В.В. Кудрявцев // ВМС. Серия Б. – 2003. – Т. 45. – №6. – С. 984-1036.
5. Михайлин Ю.А. Малеинимидные связующие (обзор) / Ю.А. Михайлин, И. П. Мийченко // Пластические массы. – 1992. – №5. – С. – 56-64.
6. Патент 938 Япония, кл. 30 F 371.221, A 01 N 9/22. Новые инсектицидные эфиры циклопропандикарбоновой кислоты / Окуно Йоситоси, Каванами Тору, Мидзутани Тосио, Сакадани Нобусигэ, Танака Сигэя. - Заявл. 10.12.1969; опубл. 12.01.1973 // РЖХим. 1973. 22Н528П.
7. Патент 3850955 США, кл. 260-326.5 FM, C 07 d 27/18. N-(trifluoromethyl and trifluoromethylhalophenyl)maleimides / Bublitz Donald E. – Заявл. 17.11.1972; опубл. 26.11.1974 // РЖХим. 1975. 170373П.
8. Заявка 3712987 ФРГ, МКИ C 07 D 209/48, A 01 N 39/02, C 07 C131/00. N-Arylpyrrolin-2,5-dione / Stetter Jörg Santel Hans-Joachim, Schmidt Robert R., Lürsen Klaus Strang Harry. – Заявл. 16.04.1987; опубл. 10.11.1988 // РЖХим. 1989. 160382П.
9. Заявка 2006102130/04 Россия, МПК C 07 D 405/06 (2006.01). Производные пиррол-2,5-диона в качестве модуляторов печеночных X-рецепторов / Астра Зенека А.Б., Бострейм Й., Брикманн К., Хольм П., Сандберг П., Сван-

сон М., Вестерлунд К.; Заявл. 08.07.2004; Оpubл. 20.08.2004 // РЖХим. 08.04-19О.117П.

10. Заявка 2859208 Франция, МПК⁷ С 07 D 493/04, А 61 К 31/36. Nouveaux derives de 9-aminopodophyllotoxine, leur procede de preparation et les compositions pharmaceutiques qui les contiennent / Monneret C., Dauzone D., Hickman J., Pierre A., Kraus B.L., Pffiffer B., Renard P. – Заявл. 02.09.2003; опубл. 04.03.2005 // РЖХим. 05.16-19О.106П.

11. Пат. 7220774 США, МПК А 61 К 31/404 (2006.01), С 07 d 403/04 (2006/01). Indolylmaleimide derivatives / Novartis AG, Albert R., Ehrhardt C., Evrnou J.-P., Sedrani R., Von Matt P., Wagner J., Zenke G. Заявл. 11.09.2003, № 10/660442; опубл. 22.05.2007 // РЖХим. 08.06-19О.87П.

12. Патент 3433801 США, кл. 260-326.3, С 07 D. 1-Aryl-3-(n-lower-alkylanilino)pyrrolidines / Dawson Norman D. – Заявл. 22.03.1966; опубл. 18.03.1969 // РЖХим. 1970. 11Н494П.

13. Васильева С.Ю. Разработка новых методов синтеза имидов малеиновых кислот / С.Ю. Васильева, О.А. Колямшин, Н.И. Кольцов // Вестник Чувашского ун-та. – 2000. – № 3-4. – С. 69-73.

14. Keana J.F.W. Functionalized Keggin- and dawson-type cyclopentadienyltitanium heteropolytungstate anions: small, individually distinguishable labels for conventional transmission electron microscopy. 2. Reactions / J.F.W. Keana, M.D. Ogan, Lü YiXim, M. Beer, J. Varkey // J. Amer. Chem. Soc. – 1986. – Vol. 108. – № 25. – P. 7957-7963.

15. Лифиц А.Л. Моно- и бис-арилмалеамовые кислоты / А.Л. Лифиц, А.А. Вейцман, Л.Я. Дистанова // Методы получения химических реактивов и препаратов. Вып. 22. – М. : 1970. – С.114-117.

16. Колямшин О.А. Синтез N-бутоксифенилмалеимидов / О.А. Колямшин, С.Ю. Васильева, Н.И. Кольцов // ЖОрХ. – 2001. – Т. 37. – Вып. 11. – С. 1687-1688.

17. Колямшин О.А. Эфиры 4-(3-диалкиламино-2,5-диоксо-2,3,4,5-тетрагидро-1*H*-пирролил)бензойной кислоты / О.А. Колямшин, В.А. Данилов, Н.А. Кольцов // ЖОрХ. – 2007. – Т. 43. – Вып. 3. – 395-397.
18. Колямшин О.А. Эфиры 4-(3-диалкиламино-2,5-диоксо-2,3,4,5-тетрагидро-1*H*-пирролил)фенилуксусной кислоты / О.А. Колямшин, В.А. Данилов, Г.Ю. Дашкова, Н.А. Кольцов // ЖОрХ. – 2005. – Т. 41. – Вып. 11. – С. 1691-1694.
19. Патент 4937356 США, МКИ⁵ С 07 D 207/44. N-(3-ethynylphenyl)maleimide / Hergenrother Paul M., Connell John W., Havens Stephen J. – Заяв. 10.08.1989; опубл. 26.06.1990 // РЖХим. 1991. 21Н123П.
20. Шульц Э.Э. Аддукты тебаина с малеинимидами. Синтез и превращения / Э.Э. Шульц, М.М. Шакиров, Г.А. Толстиков, В.Н. Калинин, Г. Шмидхаммер // ЖОрХ. – 2005. – Т. 41. – Вып. 8. – С. 1155-1166.
21. Виноградова С.В. Синтез и полимеризация бисмалеимидов алифатических диаминов / С.В. Виноградова, Я.С. Выгодский, Ш.Т. Багиров, В.А. Адигизалов // Азерб. хим. ж. – 1978. – №2. – С.79-82.
22. Шереметьева Т.В. О действии метиламина на N-метилимид цитраконовой кислоты / Т. В. Шереметьева, В.В. Кудрявцев // Изв. АН СССР. Сер. хим. – 1966. – № 2. – С. 289-293.
23. Шереметьева Т.В. О действии аммиака и аминов на циклические имиды непредельных кислот / Т.В. Шереметьева, К.А. Ромашкова // Изв. АН СССР. Сер. хим. – 1966. – № 8. – С. 1474-1477.
24. Пат. 30308 Япония, кл. 16 E 331. Способ получения производных сукцинимида / Умио Суминори. – Заявл. 16.03.1966; опубл. 26.12.1968 // РЖХим. 1970. 7Н374П.
25. Пат. 30313 Япония, кл. 16 E 462. Способ получения производных сукцинимида / Умио Суминори. – Заявл. 16.03.1966; опубл. 26.12.1968 // РЖХим. 1970. 7Н375П.

26. Пат. 21433 Япония, кл. 16E462. Способ получения 2-фенилсукцинимидов / Умио С., Кариенэ К., Накамура Н. – Заявл. 16.03.66; опубл. 13.09.68 // РЖХим. 1969. 23Н310П.
27. Зейналова Г.А. Синтез N-фенилалкоксикарбонилметилтиосукцинимидов / Г.А. Зейналова, Э.А. Нагиева, Н.С. Кязимова, Ш.С. Кулиев, А.А. Байрамов // Азерб. хим. ж. – 1974. – № 1. – С. 69-71.
28. Пат. 3790597 США, кл. 260-326.5 S, C 07 d 27/10. Sulfur derivatives of alkylhydroxyphenyl maleimides and compositions there of / Dexter Martin, Knell Martin, Peterly Hans Jakob. – Заявл. 12.04.1971; опубл. 05.02.1974 // РЖХим. 1975. 1Н197П.
29. Пудовик А.Н. Реакции производных трехвалентного фосфора с малеинимидами / А.Н. Пудовик, Э.С. Батыева, Ю.Н. Гирфанова // Химия элементоорг. соедин.» – Л. : Наука, 1976. – С.126-129.
30. Пудовик А.Н., Батыева Э.С., Гирфанова Ю. Н. О реакции амидов кислот трехвалентного фосфора с малеинимидами / А.Н. Пудовик, Э.С. Батыева, Ю.Н. Гирфанова // ЖОХ. – 1973. – Т. 43. – № 8. – С. 1696-1701.
31. Заявка 2173164 Япония, МКИ⁵ С 09 D 5/14. Состав для предотвращения обрастания / Хага Такахиро, Икэгути Масахико, Минадима Кодзи, ицусада Суэцугу, Кимура Эмико. – Заявл. 27.12.1988; опубл. 04.07.1990 // РЖХим. 1991. 18Н136П.
32. Кретов А.Е. Изомерия N-арилмалеимидов / А.Е. Кретов, Н.Е. Кульчицкая, А.Ф. Мальнев // ЖОХ. – 1961. –Т. 31. – № 8. – С. 2588-2594.
33. Harsanyi K.A. Reactions accompanied by acyl splitting in N-carbamoylsuccinimide derivatives / K. Harsanyi, K. Takacs, A. Simay // Acta chim. Acad. sci. hung. 1977. – **93**, № 2. – P. 183-191.
34. Пат. 40368 Япония, кл. 30 F 371.221 (A 01 n). Фунгициды для агротехники; патентозаявитель и патентообладатель Нисан Кагаку когё к.к.; заявл. 06.11.69; опубл. 12.10.72 // РЖХим. 1973. 18Н478П.

35. Пат. 324295 Австрия, МКИ С 07 D 307/60, С 07 D 207/46. Verfahren zum chlorieren von maleinsäureanhydrid oder gegebenenfalls N-substituierten maleinsäureimiden bzw. bismaleinsäureimiden; заявитель и патентообладатель General Electric Co.; заявл. 04.04.73; опубл. 25.08.75 // РЖХим. 1976. 10Н70П.

36. Пат. 3816451 США, Кл. 260-326.5FM (с 07 d 27/18). Maleimide derivative as plant growth regulators / Crovetti Aldo Joseph, Lynch Donald Murl; заявитель и патентообладатель Abbott Lab.; заявл. 21.11.71; опубл. 11.06.74 // РЖХим. 1975. 10О474П.

37. Пат. 6272 Япония, кл. 16 E 331. Способ получения 2-замещенных 3-фенилмалеимидов / Умио Т., Кариенэ К., Нисида М.; заявл. 10.06.66; опубл. 17.03.69 // РЖХим. 1970. 10Н349П.

38. Заявка 4005970 ФРГ, МКИ⁵ С 07 D 403/44, А 61 К 31/40. Verfahren zu ihrer herstellung sowie arzneimitteln, die diese verbindungen enthalten /Schultz Michael, Tsaklakidis Christors, Naad Rainer, Scheuer Werner, Russmann Eberhard; заявитель и патентообладатель Boehringer Mannheim GmbH; заявл. 26.02.90; опубл. 29.08.91 // РЖХим. 1992. 14О68П.

39. Пат. 12156 Япония, Кл. 30F371.221. Средства борьбы с болезнями растений / Умио Суминори, Наканиси Кадзуо, Кариёэнэ Кадзуо, Симидзу Кацуми, Оно Кити, Уэда Кунихиро; заявитель и патентообладатель Фудзисава якухин когё кабусики кайся; заявл. 04.02.67; опубл. 02.05.70 // РЖХим. 1972. 6Н623П.

40. Karten M.J. The synthesis and pharmacology of 1-(2-aryl-amino-3-maleimidyl)-pyridinium salt / M.J. Karten, A. Schwinn // J. Med. Chem. – 1966. – 9. – № 5. – P. 702-703.

41. Пат. 94106 ПНР, кл. С 07 D 207/44 / Sposôb wytwarzania nowych N-podstawionych maleimidów / Bartnik Teresa, Ponczek Piotr, Matynia Tadeusz; заявитель и патентообладатель Unlwerscytet Maril Curle Sklodowskiej; заявл. 26.09.74 № 172221; опубл. 30.11.77 // РЖХим. 1978. 24Н165П.

42. Пат. 6211 Япония, кл. 16E331. Способ получения N-замещенных 2-фенилмалеимидов / Умио Суминори, Кариёнэ Кадзуо, Хиттори Киёси; заявитель и патентообладатель Фудзисава якухин когё кабусики кайся; заявл. 09.12.65; опубл. 07.03.68 // РЖХим. 1969. 18Н338П.

43. Анисимов А.А. Пути повышения фунгицидной активности N-трибутилстаннилимидов / А.А. Анисимов, В.И Щербаков, М.С. Фельдман и др. // Химия элементоорган. соедин. – Горький : 1984. – С. 55-57.

44. Пат. 6210 Япония, кл. 16E331. Способ получения N-замещенных 2-фенилмалеимидов / Хиттори Киёси, Умио Суминори; заявитель и патентообладатель Фудзисава якухин когё кабусики кайся; заявл. 06.12.65; опубл. 07.03.68 // РЖХим. 1969. 8Н282П.

45. Пат. 3773718 США, кл. 260-47ЕТ (с 08 f 19/100, С 08 g 33/02). Method for making imido-substituted aromatic polymers / Klebe Johann F; заявитель и патентообладатель General Electric Co.; заявл. 30.04.71; опубл. 20.11.73 // РЖХим. 1974. 20С521П.

46. Пат. 51-35508 Япония, Кл. 26(1) А 32, С 08 F 8/30. Получение светочувствительных высокомолекулярных веществ / Итимура Кунихиро, Коситомо Хидэо, Сато Цутомо; заявитель и патентообладатель Когё гидзюцу Инте Самару когё к.к.; заявл. 26.12.73 №49-1655; опубл. 02.10.76 // РЖХим. 1977. 14Н334П.

47. Пат. 5081001 США, МКИ⁵ G 03 F7/30. Blocked monomer and polymers there from for use as photoresists / Osuch Christopher E., Mc Farland Michall J.; заявитель и патентообладатель Hoechst Celanese Corp.; заявл. 25.06.90; опубл. 14.01.92 // РЖХим. 1993. 15Н86П.

48. Gregań F. Preparation of S-[2,3-bis-(ethylthio)-maleimidome-thyl]thio-dithiophosphates, their spectral and biological properties / F. Gregań, V. Koněchý, J. Kmec // Chem. zvesti. 1982. – Vol. 36. – № 4. – P. 547-557. РЖХим. 1983. 3О365.158 (407).

49. Vail S.L. Limitations for the addition of amides to formaldehyde / S.L. Vail, A.G. Pierce // *J. Organ. Chem.* – 1972. – Vol. 70. – № 3. – P. 391-393.
50. Пат. 8660 Япония, Кл. 16E331. Способ получения N-оксиэтил-2-фенилмалеимидов / Умио Суминори, Карикамэ Кадзуо, Нисида Макото; заявитель и патентообладатель Фудзисава якухин когё кабусики кайся; заявл. 02.07.66; опубл. 22.04.69 // *РЖХим.* 1970. 13Н386П.
51. Cottrell S.C. Pseudohalogens. XXI. N-chloroamides with electronwithdrawing groups on nitrogen / S.C. Cottrell, C. Abrams, D. Swern // *Org. Prep. and Proced. Int.* 1976. – Vol. 8, № 1-2. – P. 25-32.
52. Narain R.P. Synthesis of imidophosphines / R.P. Narain, G. Kumar // *Gazz. chim. ital.* 1984. – Vol. 114. – № 5-6. – P. 217-219.
53. Rulišek L. An experimental and theoretical study of stereoselectivity of furan-maleic anhydride and furan-maleimide diels-alder reactions / L. Rulišek, P. Šebek, Z. Havlas, R. Hrabal, P. Čapek, A. Svatoš // *J. Org. Chem.* – 2005. – Vol. 70. – №16. – P. 6295-6302.
54. Mihailov M. Adducts of furfurylmethactylate with maleic anhydride and maleinamide / M. Mihailov, H. Boudevska, A.A. Berlin // *Докл. Болг. АН.* – 1966. – Vol. 19. – № 10. – С. 909-912.
55. Boudevska H. Adducts of furfurylmethacrylte with some maleimide derivatives / H. Boudevska, M. Mihailov, D. Simov // *Изв. Отд. хим. науки. Болг. АН.* – 1969. – Т. 2. – № 1. – С. 111-116.
56. Козлов В. А. Фотометрия 4-аза-4-арил-1-гидроксиметил-10-окса-3,5-диоксотрицикло[5,2,1^{1,7},0^{2,6}]дец-8-енов / В. А. Козлов, Ю. Н. Митрасов, О. В. Кондратьева и др. // *Материалы Седьмой Международной научной школы «Наука и инновации – 2012» ISS «SI-2012».* – Йошкар-Ола : МарГУ, 2012. – С. 232–235.