

РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК  
ИНСТИТУТ ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ имени Н. Д. ЗЕЛИНСКОГО

на правах рукописи

РГБ ОА

4 ДЕК 2000

ЗОЛОТАРСКАЯ ОЛЬГА ЮРЬЕВНА

СИНТЕЗ ФОТОХРОМНЫХ  
ДИГЕТАРИЛПЕРФТОРЦИКЛОПЕНТЕНОВ

02.00.03 — органическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени  
кандидата химических наук

Москва — 2000

Работа выполнена в лаборатории гетероциклических соединений Института органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН.

НАУЧНЫЙ РУКОВОДИТЕЛЬ:

доктор химических наук  
Ф. М. Стоянович

ОФИЦИАЛЬНЫЕ ОППОНЕНТЫ:

доктор химических наук,  
профессор М. В. Горелик

доктор химических наук,  
профессор В. П. Литвинов

ВЕДУЩАЯ ОРГАНИЗАЦИЯ:

Московский государственный  
университет имени М. В. Ломоносова,  
химический факультет

Защита диссертации состоится 22 декабря 2000 г. в 10 часов на заседании диссертационного совета К.002.62.02. по присуждению ученой степени кандидата химических наук в Институте органической химии имени Н. Д. Зелинского РАН по адресу: 117913, Москва, Ленинский проспект, д. 47.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ИОХ РАН

Автореферат разослан 22 ноября 2000 года

Ученый секретарь Диссертационного совета,  
доктор химических наук



Л. А. Родиновская

**Актуальность проблемы.** Фотохромные материалы, находящие широкое применение в различных областях, в последнее время рассматриваются как чрезвычайно перспективные системы для хранения информации. Естественно, свойства таких фотохромов должны отвечать целому ряду требований, основным из которых является возможность многократно записывать и стирать информацию, что подразумевает способность молекулы фотохрома многократно переходить из одной формы в другую. Вторым важным требованием является термическая необратимость этих взаимопревращений. Подавляющее большинство фотохромных соединений в отсутствие облучения переходит из одной формы в другую, теряя при этом записанную на них информацию, что до последнего времени являлось непреодолимым препятствием для применения фотохромов в качестве элементов памяти в оптоэлектронных устройствах. Ранее проведенные исследования (M. Irie, 1980-1990гг) показали, что 1,2-дигетарилперфторциклопентены, обладающие термической стабильностью и высокой цикличностью, пригодны для записи и хранения информации. Существенным моментом, определяющим практическую ценность соединений, служит возможность считывания информации без ее разрушения. Одним из подходов представляется способ считывания информации с использованием флуоресценции, присущей самой молекуле фотохрома и возбуждаемой в той области, в которой не происходит взаимного перехода двух форм. На сегодняшний день имеется всего лишь несколько подобных примеров. Однако, специальные работы, направленные на получение флуоресцирующих фотохромов, не проводились. Поэтому разработка методов получения термически необратимых соединений, позволяющих, помимо записи и стирания, многократно производить считывание информации, несомненно является перспективным направлением в синтезе новых фотохромных структур.

**Цель работы.** Синтез новых фотохромных систем, содержащих наряду с тиофеном другие сопряженные гетероциклы, и исследование влияния структуры на фотохромные свойства молекулы. Создание фотохромных дигетарилэтанов с флуоресцентными свойствами.

**Научная новизна.** Разработаны методы синтеза новых фотохромных 1,2-дигетарилперфторциклопентенов — производных тиофена, бензотиофена, тиено[3,2:б]-тиофена, несущих другие гетероциклические заместители—бензоксазол, бензотиазол, 1,3,4-

оксадиазол, среди которых найдены вещества, обладающие помимо фотохромиз интенсивной флуоресценцией.

Разработаны подходы к синтезам неизвестных ранее 4-бром-5-метил гетарилтиофенов.

Предложен новый путь образования тиено[3,2-b]-тиофеновой системы реакцией метил-3,4-дибром-2-трифторацетилтиофена с 2-меркаптометилбензотиазолом с последующим нагреванием полученного гетарилсульфида с алкоголятом натрия.

Найден новый метод гетарилирования карбанионов с помощью трет.бут сульфонилпроизводных электродефицитных гетероароматических систем.

Предложен способ получения замещенных бензотиазол-2-карбоксамидов окислен  $K_3Fe(CN)_6$  легко доступных тиооксамидов.

**Практическая ценность.** Разработаны методы синтеза новых фотохромных соединений. Впервые получены фотохромные соединения, содержащие наряду с тиофеновым циклом бензоксазольный, бензотиазольный, 1,3,4-оксадиазольный, тиено[3,2-b]тиофеновый циклы. Исследованы их спектральные свойства. Достигнутая в некоторых случаях высокая цикличность (более 5000 циклов) и наличие флуоресценции позволяет считать эти соединения перспективными в смысле практического использования для записи и хранения информации.

**Публикации.** По материалам диссертации опубликованы 4 статьи, тезисы докладов на конференциях, 1 статья находится в печати.

**Апробация работы.** Основные результаты научного исследования доложены на 18-м Международном симпозиуме по органической химии серы (Флоренция, Италия, 1998 г.), на 1 Европейском коллоквиуме по гетероциклической химии (Руан, Франция, 1998 г.), на 1 Симпозиуме IUPAC по фотохимии (Барселона, Испания, 1999 г.), на 5-ой Международной конференции по сохранению солнечной энергии и прикладной фотохимии (Каир, Египет, 1999 г.), на 17-м международном конгрессе по гетероциклической химии (Вена, Австрия, 1999 г.), на 5 Международной конференции по необратимым фотоактивным системам (Вюрцбург, Германия, 1999 г.), на 19-м Международном симпозиуме по органической химии серы (Шеффилд, Анг. 2000 г.), 18-м Симпозиуме IUPAC по фотохимии (Дрезден, Германия, 2000 г.), на Молодежной научной школе по органической химии (Екатеринбург, 2000 г.)

**Структура и объем работы.** Диссертация изложена на \_\_\_страницах, состоит из введения, трех глав, выводов, списка литературы. Первая глава представляет литературный обзор и посвящена синтезу и свойствам фотохромных соединений. Во второй главе обсуждаются результаты собственного исследования. Третья глава содержит описание эксперимента. Список литературы включает 95 наименований.

## Содержание работы

### 1. Синтез фотохромных соединений.

#### 1.1. Синтез фотохромных 1,2-бис(3-тиенил)перфторциклопентенов с функциональными заместителями.

Возможность считывать информацию с использованием флуоресценции впервые была показана на примере 1,2-бис[2-гексил-5-(6-(4-(N-метилпиридино))дитиено[3,2b:2',3'd]тиофен-2-ил)-3-тиенил]перфторциклопентена, при облучении которого в неактивной области поглощения (по отношению к реакции циклизации/дециклизации) интенсивность флуоресценции открытой и циклической форм сильно различается. Именно эта разница представляет потенциальный интерес для неструктивного метода считывания информации.

С целью создания веществ, обладающих подобными свойствами, но более простых по структуре и более доступных синтетически, мы решили включить в соединения «флуорофорные» фрагменты, то есть такие, о которых заведомо известно, что они могут усиливать флуоресценцию. В качестве таких фрагментов были выбраны бензоксазольный, бензотиазольный и оксадиазольный циклы.

Для осуществления поставленных задач нам необходимо было иметь октафторциклопентен (2), так как к началу нашей работы он не был доступен в качестве реактива. Октафторциклопентен был синтезирован из октахлорциклопентена (1) нагреванием с CsF в ДМФА с выходом 62%. Октахлорциклопентен в свою очередь получен нами реакцией  $CCl_4$  с трихлорэтаном в присутствии  $AlCl_3$  с выходом 59% (схема 1).

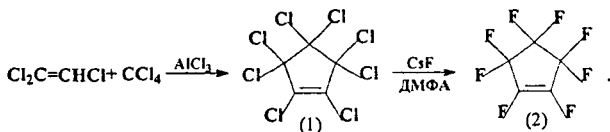


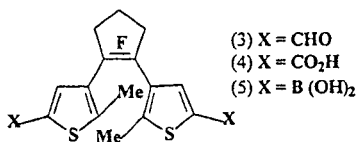
Схема 1

Существует два подхода к синтезу дигетарилперфторциклопентенов.

I- создание диарилэтиленов с функциональными группами, которые мож трансформировать в различные гетероциклы.

II- создание заведомо сопряженной системы с последующим присоединением ее этиленовой группе и превращением в фотохромное соединение.

С целью выхода к фотохромным системам с длинной цепью сопряжен первоначально нами был исследован подход I и в качестве исходных для синтеза так соединений было интересно рассмотреть бис-альдегид (3), бис-карбовую (4) и би бороновую (5) кислоты.



4-Бром-5-метил-2-тиофенальдегид (6), необходимый для синтеза соединения ( получен bromированием 5-метил-2-тиофенальдегида в  $\text{CHCl}_3$  в присутствии  $\text{AlCl}_3$  с выход 92% (схема 2). Для защиты альдегидной группы альдегид (6) был превращен в диэтилацет (7).

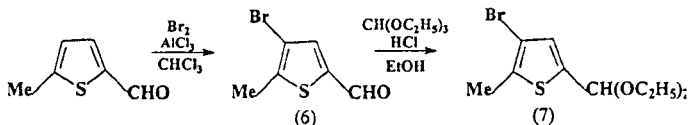


Схема 2

Исходным соединением для синтеза кислоты (4) служила 4-бром-5-метил тиофенкарбовоная кислота (8).

Соединения (3) и (4) были получены в результате обмена брома на литий, при реакции соответствующих бромидов (7) и (8) с BuLi в эфире при  $-70^{\circ}\text{C}$ , с последующим взаимодействием Li-производных с октафторциклопентеном (2) с выходами 3% и 10% соответственно (схема 3).

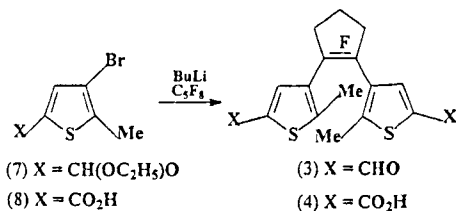


Схема 3

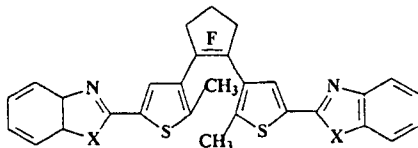
Попытка получить бис-бороновую кислоту (5) из 3,5-дибром-2-метилтиофена (9), последовательным действием BuLi, B(OBu<sup>n</sup>)<sub>3</sub> и затем BuLi и фторидом (2) <<в одной колбе>>, привела к смеси полимерных продуктов, содержащей уменьшенное количество брома и кислорода по сравнению с исходным бромидом, что свидетельствует об участии в конденсации триалкилборатной группы.

Анализируя эту часть проделанной нами работы, можно констатировать, что полученные фотохромные соединения были синтезированы с очень низкими выходами, и этот подход можно считать малоперспективным. Поэтому в качестве альтернативного варианта мы перешли к реализации подхода II.

## 1.2 Синтез фотохромных 1,2-бис(3-тиенил)перфторциклопентенов с гетероциклическими заместителями в положениях 5 и 5'.

Как уже было сказано выше, второй подход заключается в предварительном получении полигетероциклических соединений, которые на последнем этапе присоединяют к перфторциклопентену. Следует отметить, что этот путь обладает несомненным преимуществом, так как связан с меньшим расходом труднодоступного октафторциклопентена.

Можно было предположить, что комплексом свойств, необходимых для фотохромных соединений в сочетании с флуоресценцией, будут обладать полигетероциклические соединения типа (А).



A: (10) X = S; (11) X = O

Исходным соединением для синтеза 1,2-бис[2-метил-5-(бензотиазол-2-ил)-тиенил]гексафторциклопентена (10) служил 2-(4-бром-5-метил-2-тиенил)-бензотиазол (12 синтезированный реакцией 4-бром-5-метил-2-тиофенкарбоновой кислоты (8) с  $\text{SOCl}_2$  и  $\text{N}$ -аминотиофенолом в  $N$ -метилпирролидоне с выходом 79% (схема 4). Последовательное взаимодействие (12) с  $\text{BuLi}$  и  $\text{C}_2\text{F}_8$  в ТГФ при  $-70^\circ\text{C}$  привело с 23% выходом к фотохромному соединению (10).

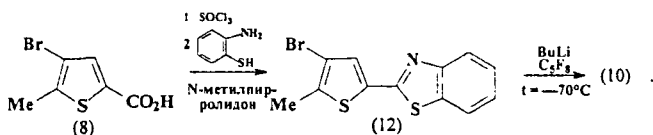


Схема 4

УФ-облучение бесцветного спиртового раствора фотохрома (10) приводит к появлению синего окрашивания, обусловленного переходом открытой формы в циклическую и сдвигом поглощения ( $\lambda_{\text{max}}$ ) в длинноволновую область. Фотохимические характеристики представлены ниже.

Синтез 1,2-бис[2-метил-5-(бензоксазол-2-ил)3-тиенил]гексафторциклопентена (11) представлен на схеме 5. 2-(4-Бром-5-метил-2-тиенил)-бензоксазол (13) получен конденсацией кислоты (8) с  $o$ -аминофенолом при кипячении в ксилоле с  $\text{H}_3\text{BO}_3$  с выходом 45%. Обработка брома на литий в соединении (13) в ТГФ при  $-70^\circ\text{C}$  дает Li-производное (14), которое при взаимодействии с избытком октафторциклопентена образует аддукт (15) с выходом 48%.

Взаимодействие аддукта (15) с Li-производным (14) при  $-70^\circ\text{C}$  привело к фотохромному соединению (11).



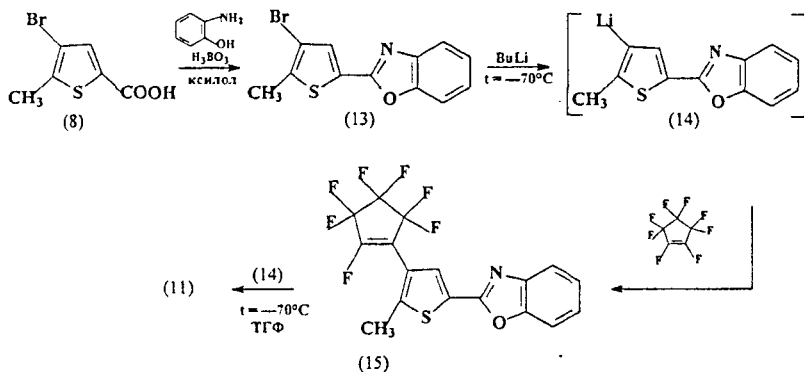
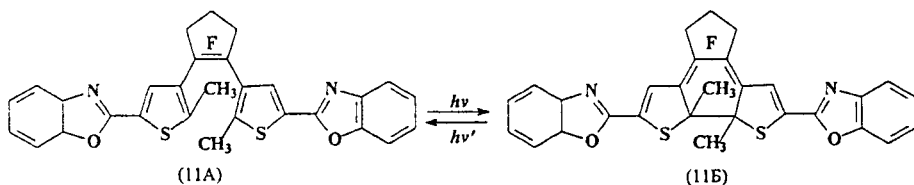


Схема 5

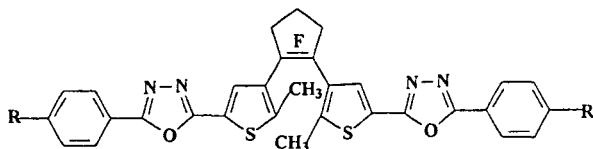
В спектре ЯМР  $H^1$  фотохромного соединения (11) присутствуют сигналы открытой (11А) и циклической форм (11Б). Так, синглет метильных протонов открытой формы сдвинут в более сильные поля по сравнению с соответствующим сигналом циклической формы — (2,06 м.д) и (2,32 м.д.) соответственно, напротив, синглет протона тиофенового цикла  $H^4$  (7,92 м.д.) в открытой форме (11А) находится в более слабых полях, чем соответствующий сигнал  $H^4$  (5,30 м.д.) циклической формы. Сигналы протонов бензоксазольных циклов для двух форм совпадают. Структура открытой формы (11 А) установлена методом РСА.



Следует отметить, что аддукт (15) можно использовать как для синтеза симметричных, так и для синтеза несимметричных фотохромных соединений.

Известно, что 2,5-диарилоксидазолы-1,3,4 являются эффективными органическими люминофорами. Так например, при исследовании спектральных свойств 2-(2-тиенил)-5-арилоксидазолов было обнаружено, что они обладают очень интенсивной флуоресценцией. В связи с этим мы решили создать фотохромную систему (В), содержащую тиофеновый, оксадиазольный и фенильный циклы, кроме того, это сочетание позволило бы увеличить

длину цепи сопряжения. Интересно было также рассмотреть влияние дополнительных функциональных групп в данной системе на фотохромные свойства соединения.



В: (16) R = H; (17) R = OCH<sub>3</sub>

Синтез исходных бромидов (20) и (24) для соответствующих фотохромных соединений (16) и (17) показан на схеме 6. В результате реакции хлорангирида тиофенкарбоновой кислоты (18) и гидрида бензойной кислоты в пиридине при 60°C был получен 1-фенилтиенилгидразид (19), который после кипячения в хлороксиде фосфора в течение 10 час превращен в 4-бром-5-метил-2-(5-фенил-1,3,4-оксадиазол-2-ил)тиофен (20) с выходом 98%. Аналогичным способом из хлорангирида 4-метоксибензойной кислоты и гидрида тиофенкарбоновой кислоты (22) был синтезирован 4-бром-5-метил-2-(5-(4-метоксифенил)-1,3,4-оксадиазол-2-ил)тиофен (24).

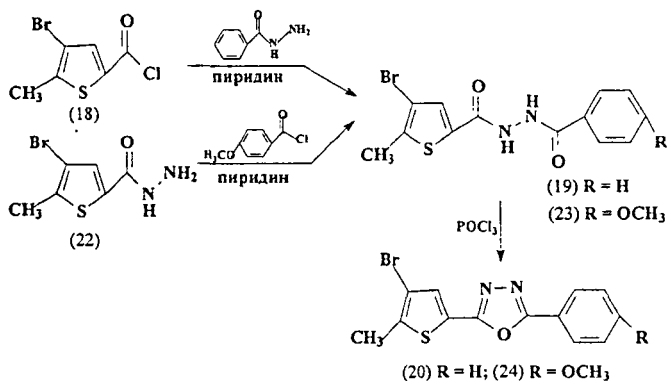


Схема 6

При последовательном взаимодействии бромидов (20) и (24) с BuLi октафторциклопентеном в ТГФ при  $-70^{\circ}\text{C}$  были получены фотохромные соединения (16) (17) с выходами 34% и 30% соответственно (схема 7).

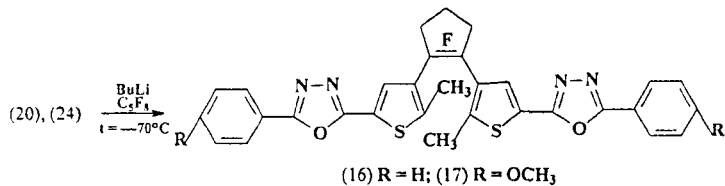
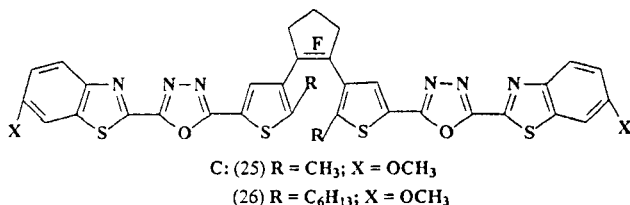
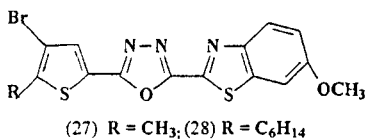


Схема 7

Большое внимание нами было уделено синтезу фотохромной системы (С), содержащей тиофеновый, 1,3,4-оксадиазольный и бензотиазольный фрагменты.



В качестве исходных соединений для синтеза бромида (27) были выбраны хлорангидрид тиофенкарбоновой кислоты (18) и гидразид 6-метоксибензотиазол-2-карбоновой кислоты (35) (стр. 12).



Карбоновая кислота (33) (схема 10) была синтезирована с использованием 4-метокси-2-карбамоилбензотиазола (30), полученного циклизацией монотиооксиамида (29) при действии K<sub>3</sub>Fe(CN)<sub>6</sub> в щелочном растворе. В качестве побочного продукта образуется тиооксаниловая кислота (31) (схема 8).

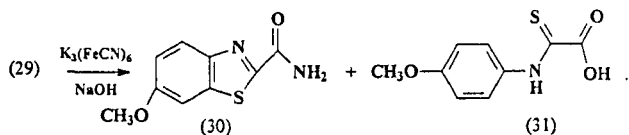


Схема 8

Тиооксамид (29) в свою очередь получен взаимодействием *п*-анизида (32) хлорацетамидом в присутствии серы и триэтиламина в ДМФА по схеме 9.

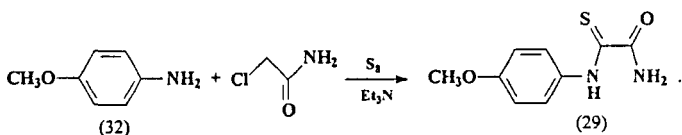


Схема 9

Карбоксамид (30) интересен тем, что служит исходным для синтеза люциферина - вещества, обеспечивающего свечение светлячков и широко используемое в последнее время биофизических исследованиях. Разработанный нами способ получения этого соединения обладает существенными преимуществами по сравнению с ранее известными. Общий характер этого способа показан нами на ряде замещенных карбоксамидов.

6-Метоксibenзотиазол-2-карбоновая кислота (33), полученная при омылении амида (30) в 10% водном растворе NaOH, превращена через эфир (34) в гидразид (35) (схема 10). При взаимодействии последнего с хлорангидридом (18) было получено диацильное производное (36), циклизация которого в хлороксиде фосфора при температуре 160-170°C течение 16 часов привела к бромиду (27) (стр 11) с выходом 70%.

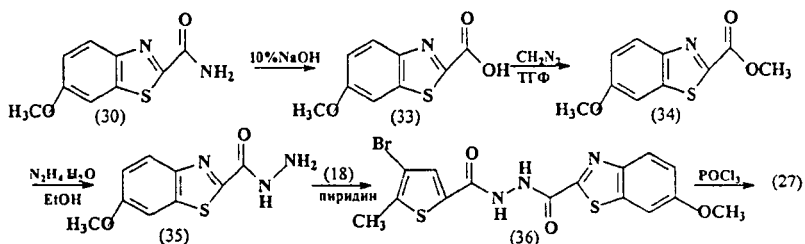


Схема 10

К сожалению, наши многочисленные попытки получить фотохромное соединение (25) (стр.11) из соответствующего бромида (27) ввиду его плохой растворимости не привели к успеху.

Для увеличения растворимости исходного бромида мы решили заменить метильный радикал в положении 2 тиофена на гексил. С этой целью бромированием 5-гексил-2-тиофенкарбоновой кислоты (37) в уксусной кислоте в присутствии  $\text{FeCl}_3$  была получена 4-бром-5-гексил-2-тиофенкарбоновая кислота (38) (схема 11). Взаимодействие ее хлорангидрида (39) с гидразином (35) и последующая циклизация диацильного производного (40) в хлороксиде фосфора приводит к образованию продукта (28).

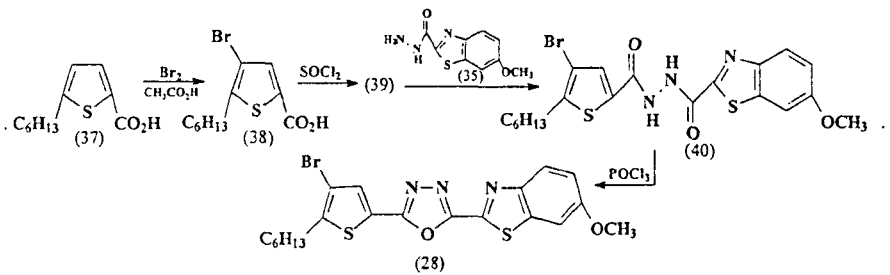


Схема 11

При последовательном взаимодействии бромида (28) с  $\text{BuLi}$  и  $\text{C}_5\text{F}_8$  соединение (26) было синтезировано в очень небольшом количестве (2%) и охарактеризовано при помощи ЯМР<sup>1</sup>H и масс-спектрологии (схема 12). Оно обладает фотохромизмом и флуоресценцией открытой формы.

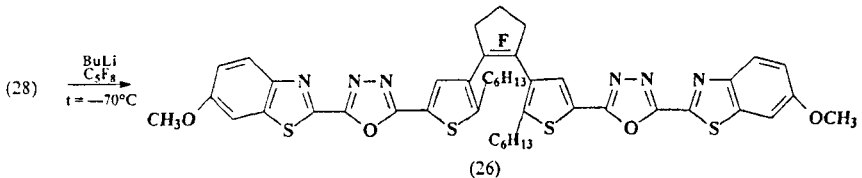


Схема 12

При действии избытка октафторциклопентена на Li-производное (41), полученное из бромида (28), нами было синтезировано моно-производное (42) с выходом 9% (схема 13).

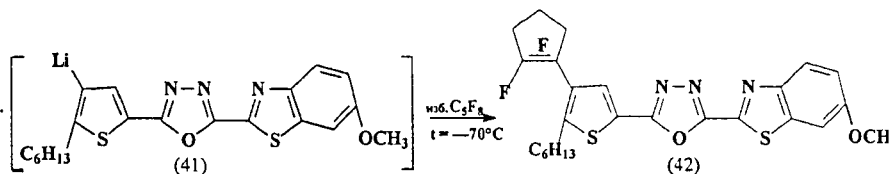


Схема 13

Реакцией фторида (42) с 3-бром-2-метилбензотиофеном (43) было синтезировано несимметричное фотохромное соединение (44) с выходом 27% (схема 14). При фотохимическом исследовании соединения (44) было обнаружено, что его ациклическая форма (44А) обладает флуоресценцией.

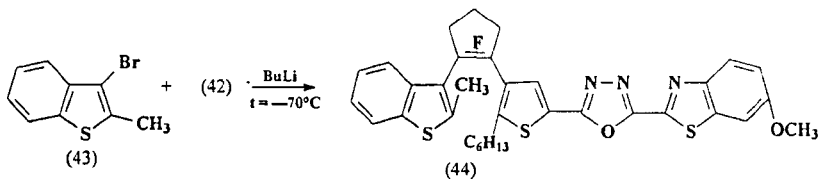
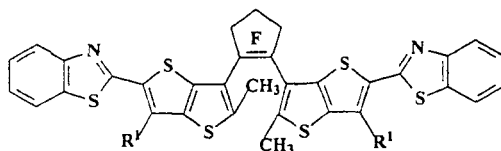


Схема 14

### 1.3. Синтез 5-замещенных 1,2- бис(3-тиено[3,2-*b*]-тиенил)перфорциклопентен

Среди 1,2-дигетариэтиенов, на наш взгляд, особый интерес представляют производные, содержащие фрагменты бензо[*b*]тиофена, для которых цикличность, в вакууме достиг величины  $10^4$ .

В этой связи было целесообразно изучить фотохромизм производных тиено[3,2:*b*]тиофена типа (D), как наиболее близких гетероциклических аналогов бензо[*b*]тиофена. Здесь, как и в предыдущих случаях, мы ввели в молекулу бензотиазольные фрагменты, рассчитывая на проявление флуоресценции.



D: (45) R = H; (46) R = CF<sub>3</sub>

Нами разработаны эффективные подходы к синтезу предшественников таких фотохромов — 3-бром-2-метилтиено[3,2-*b*]тиофенов, несущих в положении 5 гетероциклические заместители.

Исходным соединением для синтеза соединений (45) и (46) является тетрабромтиофен (47). Действием BuLi на бромид (47) и метилбензолсульфоната синтезирован 2-метил-3,4,5-трибромтиофен (48) (схема 15). После обработки трибромида (48) BuLi и ДМФА был получен 3,4-дибром-5-метил-2-тиофенальдегид (49). Результатом последовательного взаимодействия бромидов (48) с BuLi и этилтрифторацетатом являлся трифторметилкетон (50). Синтез бромидов (49) и (50) из тетрабромтиофена (47) может быть выполнен в одной колбе без выделения (48).

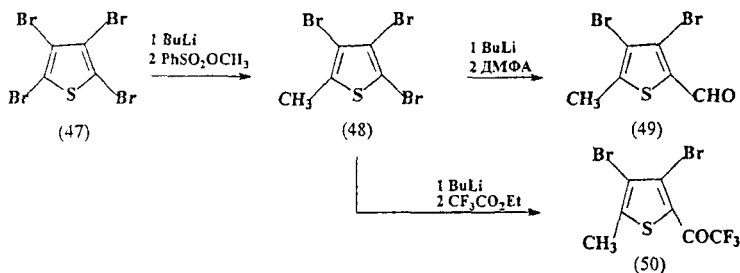


Схема 15

Циклизация альдегида (49) с эфиром тиогликолевой кислоты в присутствии поташа в ДМФА при 20°C привела к этил-6-бром-5-метил-тиено[3,2-*b*]тиофен-2-карбоксилату (51), который затем был омылен до кислоты (52) (схема 16).

Попытка получить 6-бром-5-метил-3-трифторметил-тиено[3,2-*b*]тиофен-2-карбоновую кислоту (53) аналогичным способом не привела к успеху. Поэтому она была синтезирована при взаимодействии кетона (50) с эфиром тиогликолевой кислоты в спиртовом растворе алкоголята натрия (схема 16).

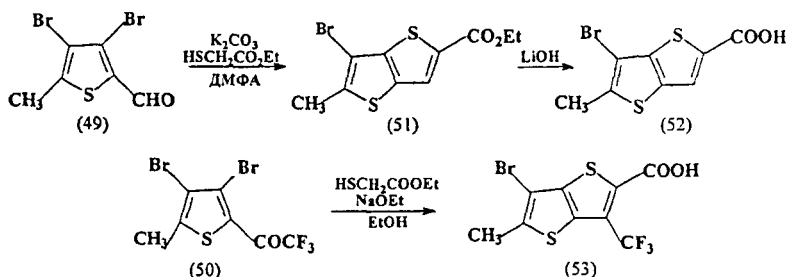


Схема 16

В результате реакции кислоты (52) с  $\text{SOCl}_2$  и *o*-аминотиофенолом в *N*-метилпирролидоне был получен 6-бром-5-метил-2-(бензотиазол-2-ил)-тиено[3,2:б]тиофен (54) (схема 17). Получить таким же образом трифторметильное производное (55) нам не удалось. Поэтому данное соединение было синтезировано при взаимодействии кетона (50) с 2-меркаптометилбензотиазолом в спиртовом растворе этилата натрия (схема 17).

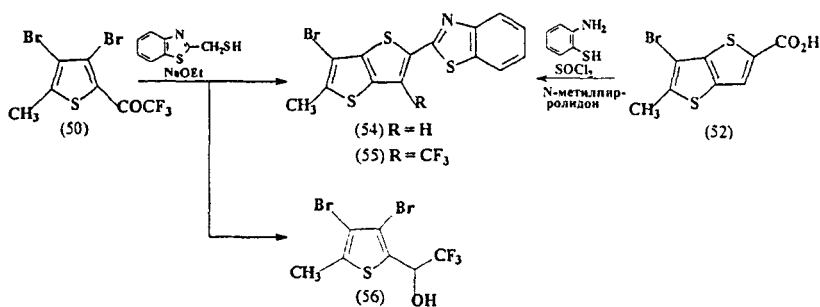


Схема 17

Такой новый подход может быть распространен и на другие арилзамещенные тиено[3,2:б]тиофена. Следует, однако, иметь в виду, что эта реакция сопровождается побочным процессом - восстановлением кетона (50) до карбинола (56).

Взаимодействие бромидов (54) с  $\text{BuLi}$  и октафторциклопентеном при  $-70^\circ\text{C}$  привело к трудноразделимой смеси, содержащей помимо соединения (45) также другие очень близкие по свойствам фотохромные соединения. Образование такой смеси заставило нас предположить возможность миграции лития из положения 6 в положение 3



тиено[3,2-b]тиофена с последующей реакцией полученных Li-производных (57) и (58) с  $C_5F_8$ , в результате чего могли образоваться фотохромные соединения (45), (59) и (60) (схема 18).

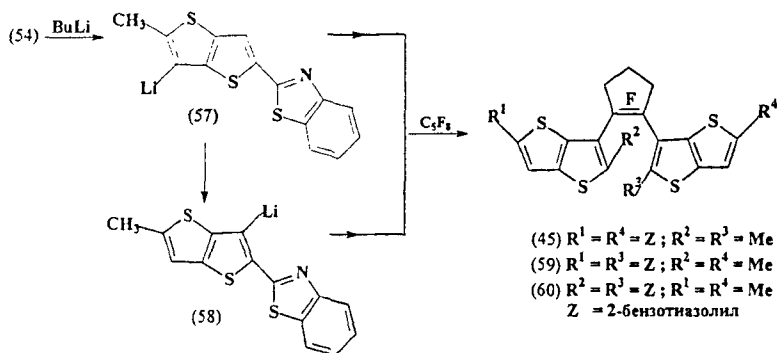


Схема 18

Для проверки этого предположения Li-производное (57), полученное из бромида (54), было введено в реакцию с бромом, и в полученном продукте реакции с помощью спектра ЯМР<sup>1</sup>H установлено наличие 3-бромзамещенного (61) в количестве 4% наряду с 11% не содержащего брома продукта (62) и 85% исходного соединения (54) (схема 19). Соотношение продуктов реакции определено по соотношению сигналов тиено[3,2-b]тиофеновых протонов. Причиной миграции лития является, по-видимому, повышенная кислотность протона в положении 3, обусловленная активирующим влиянием бензотиазольного заместителя.

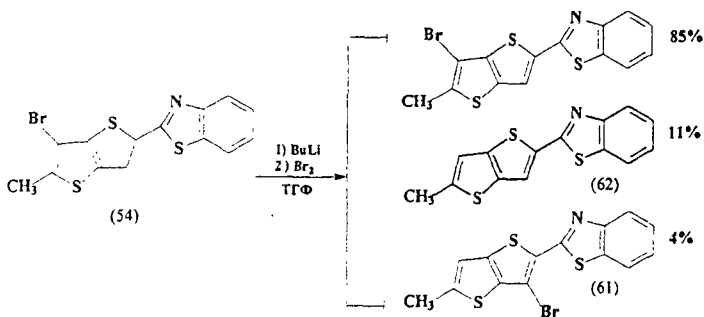
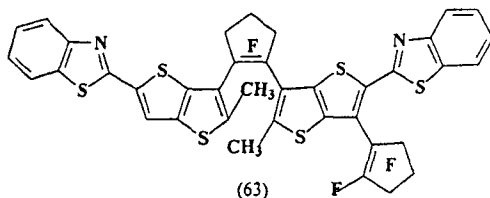


Схема 19

Не исключена также возможность прямого металлирования молекулы бромида (54) в положение 3 или образовавшегося фотохромного соединения избыточным BuLi и последующей реакции этого литийпроизводного с C<sub>3</sub>F<sub>8</sub>. На это указывает наличие в масс-спектре смеси пика 939[M]<sup>+</sup>, что соответствует структуре (63).



При замене в положении 3 протона на трифторметильную группу взаимодействие с октафторциклопентеном протекает селективно, и образуется одно фотохромное соединение (46) (схема 20). Структура циклической формы (46Б) подтверждена методом РСА. При фотохимическом исследовании соединения было обнаружено, что его ациклическая форма (46А) обладает флуоресценцией.

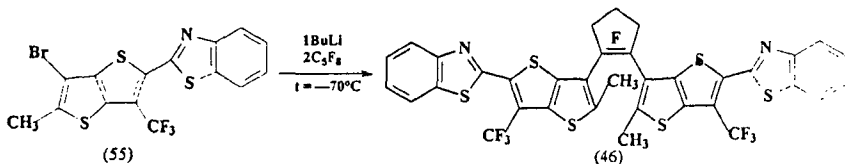
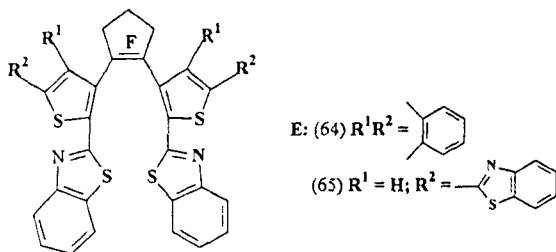


Схема 20

#### 1.4. Синтез 1,2-бис(3-тиенил- и 3-бензотиенил)перфторциклопентенов .с бензотиазольными заместителями в положении 2.

Высказанное нами выше предположение, о том что производные 1,2-бис[3-(тиено[3,2:б]тиенил)]перфторциклопентена, имеющие во 2 положении 2-бензотиазольную группу, обладают фотохромными свойствами, побудило нас к синтезу фотохромных систем такого типа (Е). Так, нами впервые были получены соединения (64) и (65). Исходными для них служили также ранее не описанные бромиды (66) и (67).



Для синтезов этих бромидов мы приняли во внимание ранее установленный факт: легкость замещения трет.-бутилсульфонильной группы на бутил в трет.-бутил-2-пиридилсульфоне при взаимодействии его с бутиллитием. Мы предположили, что трет.-бутилсульфонильная группа, связанная с электронодефицитным гетероциклом, способна легко замещаться при действии не только бутилкарбаниона, но и других карбанионов. Карбанион (69), образованный из дибромид (68), действительно, легко взаимодействует с трет.-бутил-2-бензотиазолилсульфоном (70), давая бромид (66) (схема 21).

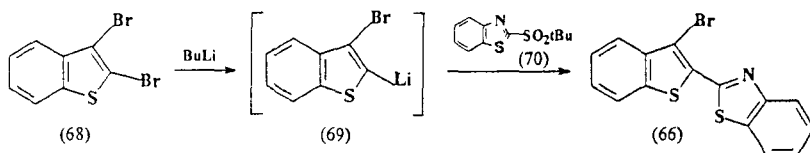


Схема 21

Аналогичная реакция сульфена (70) с дикарбанионом (72), образованным из 2,3,5-трибромтиофена (71), приводит к бис-гетарилрованию с образованием бромида (67) (схема 22).

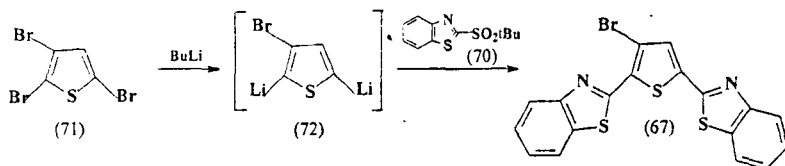


Схема 22

Очевидно, что этот метод может быть распространен и на другие подходящие гетероциклы. Подтверждением тому может служить осуществленный нами синтез бис(2-бензотиазол-2-ил)дитиено[3.2-b;2',3'-d]тиофена (74) из дитиено[3.2-b;2',3'-d]тиофена (73) (схема 23).

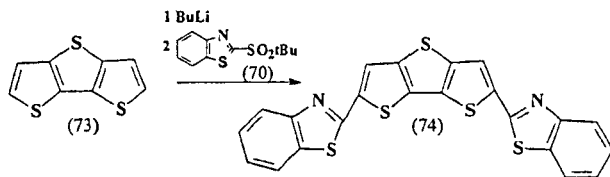


Схема 23

Последовательное действие BuLi и октафторциклопентена на бромид (66) при  $-70^{\circ}\text{C}$  в ТГФ дает целевое соединение (64) с выходом 49% (схема 24).

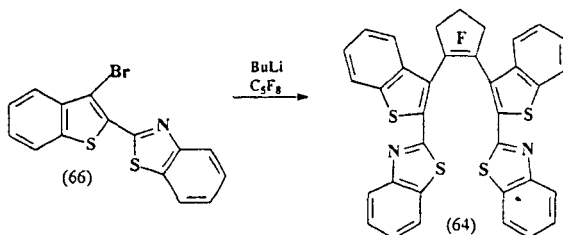


Схема 24

Аналогично синтезировано фотохромное соединение (65) из соответствующего бромида (67) (схема 25).

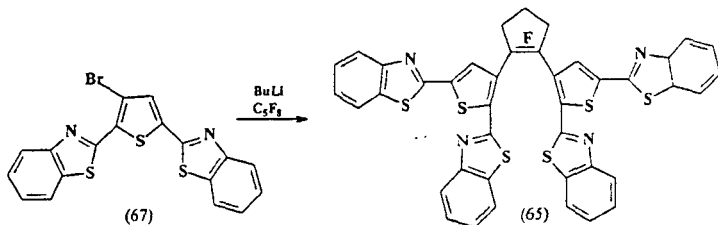


Схема 25

Строение полученных соединений подтверждено данными элементного анализа и спектральными методами.

## 2. Фотохимические характеристики.

Фотохимические характеристики соединений исследованы в лаборатории фотоники лазерных средств (зав. лаб. Б. М. Ужинов) МГУ А.Ю Мартынкиным. Циклизацию соединений осуществляли в растворе этанола или *n*-гексана УФ-облучением с длиной волны  $\lambda=313$  нм. Обратный переход в открытые формы проводили при облучении циклических форм светом с длиной волны  $\lambda=578$  нм. В спектрах поглощения всех исследуемых соединений, за исключением соединения (65), наблюдаются изобестические точки, совпадение их положения для прямой и обратной реакции свидетельствует о полной обратимости фотоциклизации и отсутствии побочных процессов. В зависимости от длины цепи сопряжения максимальное поглощение открытых форм исследуемых соединений лежит в области 310-352 нм, циклических в области 502-633 нм. Однако, природа гетероциклического заместителя, по всей видимости, мало влияет на поглощение открытых и циклических форм, так как при переходе от бензоксазольного к бензотиазольному и оксадиазольному фрагменту значение  $\lambda_{\max}$  практически не изменяется. Следует подчеркнуть, что соединения (26), (44) и (46) в открытой форме обладают флуоресценцией. В соединении (65) наблюдается темновая реакция. Термическая нестабильность фотохрома (65), по видимому, обусловлена наличием четырех электроноакцепторных бензотиазольных заместителей в тиафеновых циклах, способствующих разрыву углерод-углеродной связи циклической формы.

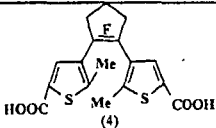
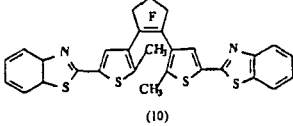
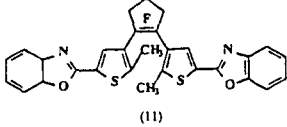
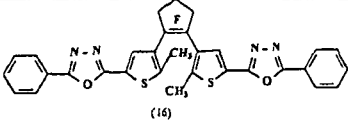
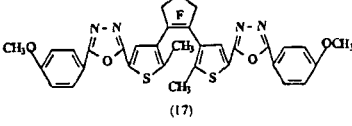
Цикличность соединений определялась как количество фотоциклов  $N_c$  (т.е. переходов из открытой формы в циклическую и обратно) при котором поглощение открытого или циклического изомера уменьшается до 80% от первоначального значения. Наибольшее значение цикличности — 5000 циклов — наблюдается у соединения (46). Обращает на себя внимание факт снижения цикличности у соединения (17), содержащего ОСН<sub>3</sub>-заместитель (44 цикла) по сравнению с незамещенным соединением (16) (2000 циклов). Низкая цикличность у соединений (26) и (44), похоже, подтверждает этот вывод.

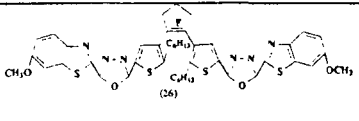
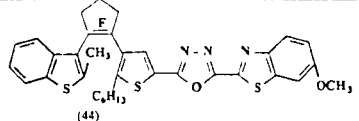
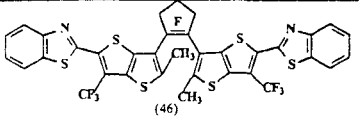
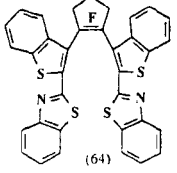
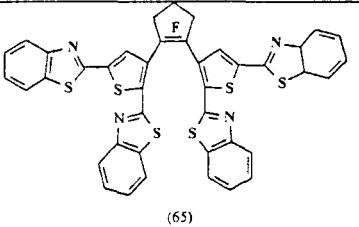
Квантовые выходы прямой реакции фотохромных соединений, в среднем, на два порядка выше обратной реакции. Исключение составляет соединение (64), у которого квантовый выход дециклизации выше (0,54), чем квантовый выход прямой реакции (0,27).

Возможно, это также связано с присутствием бензотиазольных заместителей в 2 и 2'-положениях бензотиофеновых циклов.

Таблица 1

## Фотохимические характеристики соединений

Соединение	$\lambda_{\text{max}}$ , нм ( $\epsilon$ , $\text{M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ )		Квантовый выход фотореакции		Циклч -ность $N_c$	$\lambda$ (fluor) нм
	форма А	форма В	$\Phi_{A \rightarrow B}$	$\Phi_{B \rightarrow A}$		
 (4)	252 (25000)	571 (9200)	0.41	0.03	70	—
 (10)	336 (51600)	633 (21600)	0.84	0.004	58	—
 (11)	324 (45900)	618 (25200)	1.0	0.006	130	—
 (16)	310 (48700)	602 (14600)	1.0	0.014	2000	—
 (17)	317 (52700)	604 (19300)	0.85	0.01	44	—

	354 (28300)	633 (10500)	0.98	0.012	120	422
	351 (38700)	570 (12900)	0.74	0.05	100	430
	352 (49300)	622 (31400)	0.9	0.006	5000	427
	324 (34400)	502 (11700)	0,27	0,54	150	—
	342 (31400)	629 (9900)	Темновая реакция.		—	—

### Выводы.

1. Разработаны методы синтеза новых фотохромных 1,2-дигетарилперфторциклопентенов — производных тиофена, бензотиофена, тиено[3,2:б]-тиофена, несущих другие гетероциклические заместители—бензоксазол, бензотиазол, арил-1,3,4-оксадиазол, среди которых найдены вещества, обладающие помимо фотохромизма, интенсивной флуоресценцией.

2. Разработаны пути синтеза исходных гетарилзамещенных бромидов: исходя из 4-бром-5-метил-2-тиофенкарбоновой кислоты получены не описанные в литературе 4-бром-5-метил-2-гетарилтиофены; разработан трехстадийный метод получения 2-гетарил-5-алкил-6-бромтиено[3,2:б]-тиенотиофенов исходя из тетрабромтиофена.

3. Найден новый способ образования цикла тиено[3,2-b]-тиофена реакцией 3,4-дибром 5-метил-2-трифторацетилтиофена с 2-меркаптометилбензотиазолом с последующим нагреванием полученного гетарилсульфида с алкоголятом натрия.

4. Найден новый метод гетарилирования карбанионов с помощью трет.-бутил-сульфонилпроизводных электронодефицитных гетероароматических систем.

5. Предложен простой путь синтеза замещенных бензотиазол-2-карбоксамидов окислением  $K_3Fe(CN)_6$  легко доступных тиооксамидов, полученных из соответствующих анилинов и хлорацетамида в присутствии серы и триэтиламина.

6. Исследованы спектральные характеристики, квантовые выходы и цикличность полученных фотохромных соединений. Показана полная обратимость взаимных переходов открытой и циклической форм. Достигнутая в некоторых случаях высокая цикличность (более 5000 циклов) и наличие флуоресценции позволяет считать эти соединения перспективными в смысле практического использования для записи и хранения информации.

#### Содержание диссертации изложено в следующих работах:

1. Yarovenko V.N., Stoyanovich F.M., Zolotarskaya O.Yu., Zavarzin I.V., Krayushkin M.M., 2<sup>nd</sup> *International Electronic Conference on Synthetic Organic (ECSOS-2), 1998, a 0010*

2. Краюшкин М.М., Стоянович Ф.М., Золотарская О.Ю., Мартынкин А.Ю., Иванов В.Л., Ужинов Б.М., *Изв.АН.Сер.хим. 1999, №5, с.1003.*

3. Krayushkin M.M., Uzinov B.M., Martynkin A.Yu., Stoyanovich F.M., Zolotarskaya O.Yu., Kalik M.A., Dzhavadov D.L., Ivanov V.L., *Int. J. Photoenergy, 1999, 1, p. 184.*

4. Воронцова Л.Г., Краюшкин М.М., Старикова М.А., Калик М.А., Стоянович Ф.М., Золотарская О.Ю., Джавадов Д.Л., *Изв.АН.Сер.хим, 2000, №1, с.74.*

5. Krayushkin M.M., Vorontsova L.G., Stoyanovich F.M., Zolotarskaya O.Yu., Kalik M.A., Dzhavadov D.L., Uzinov B.M., in *Abstracts of 18<sup>th</sup> International Symposium on the Organic Chemistry of Sulfur, Florence, Italy, 1998, p. 151.*

6. Krayushkin M.M., Stoyanovich F.M., Murav'ev I.V., Zolotarskaya O.Yu., in *Abstracts of 18<sup>th</sup> European Colloquium on Heterocyclic Chemistry, Rouen, France, 1998, B-128.*

7. Krayushkin M.M., Stoyanovich F.M., Zolotarskaya O.Yu., Kalik M.A., Dzhavadov D.L., Uzinov B.M., Druzhinin S.I., Firsov A.V., in *Abstracts of 17<sup>th</sup> IUPAC Symposium of Photochemistry, Barcelona, Spain, 1999, p. 105.*