

*Дорогому коллеге М. Г. Воронкову по случаю славного юбилея*

**И. В. Заварзин, Л. К. Карабаева, Н. Г. Шимкина, С. В. Шорунов,  
В. Н. Яровенко, И. В. Платонова, О. И. Кобелева<sup>а</sup>, Т. М. Валова<sup>а</sup>,  
В. А. Барачевский<sup>а</sup>, М. М. Краюшкин\***

### **СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ФЛЮОРЕСЦЕНТНЫХ СВОЙСТВ ПРОИЗВОДНЫХ БЕНЗОТИАЗОЛИЛТИЕНОТИОФЕНА**

Синтезирован ряд бензотиазолилтиеноотиофенов. В результате спектральных исследований установлено, что все они обладают флуоресцентными свойствами, зависящими от структуры соединений. Выявлена зависимость положения полос поглощения и флуоресценции от природы заместителей. Показано, что с увеличением электроноакцепторных свойств заместителей наблюдается bathochromный сдвиг полос поглощения и флуоресценции, а также снижение интенсивности флуоресценции.

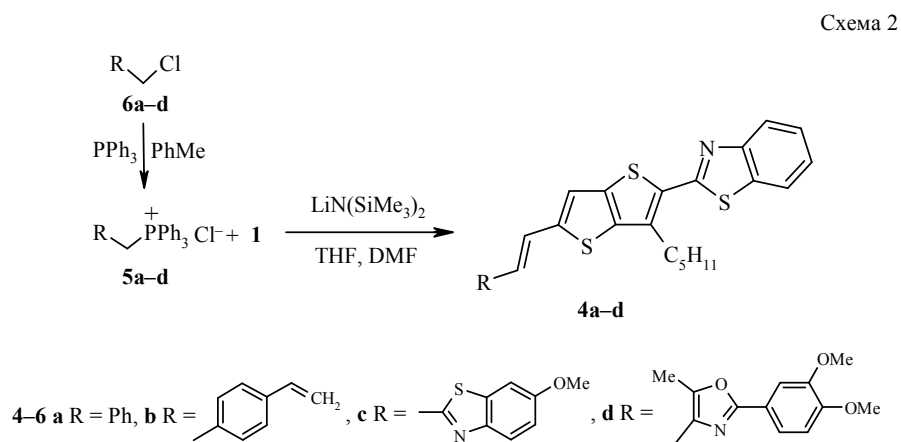
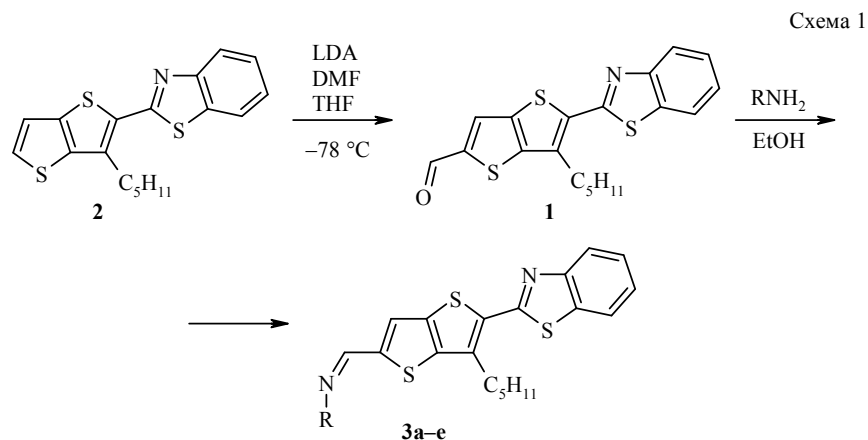
**Ключевые слова:** бензотиазолилтиеноотиофены, основания Шиффа, стильбены, спектры поглощения, флуоресцентные свойства.

В связи с применением фотохромных регистрирующих сред для трёхмерной оптической памяти [1] в последнее время получила развитие идея создания фотохромных регистрирующих сред с неdestructивным флуоресцентным считыванием оптической информации [2, 3]. Это может быть достигнуто, в частности, путём синтеза гибридных фотохромных соединений, содержащих в своей структуре фотохромный флуоресцирующий фрагмент [4–9]. В качестве такого фрагмента мы ранее предложили использовать интенсивно люминесцирующие производные бензотиазолилтиено[3,2-*b*]тиофена. Так, взаимодействием 5-(1,3-бензотиазол-2-ил)-6-пентилтиено[3,2-*b*]тиофен-2-карбальдегида (**1**) с анилиновыми производными фульгимидов мы синтезировали фотохромы, включающие фульгимидный и флуоресцирующий бензотиазолилтиеноотиофеновый фрагменты и изучили их спектральные свойства абсорбционным и флуоресцентным методами [10]. В настоящей статье на основе соединения **1**, полученного из (3-пентилтиено[3,2-*b*]тиофен-2-ил)-1,3-бензотиазола (**2**) [10], синтезированы гидразоны **3a,b**, азометиновые производные **3c–e**, а также стильбены **4a–d** и исследованы их спектральные параметры.

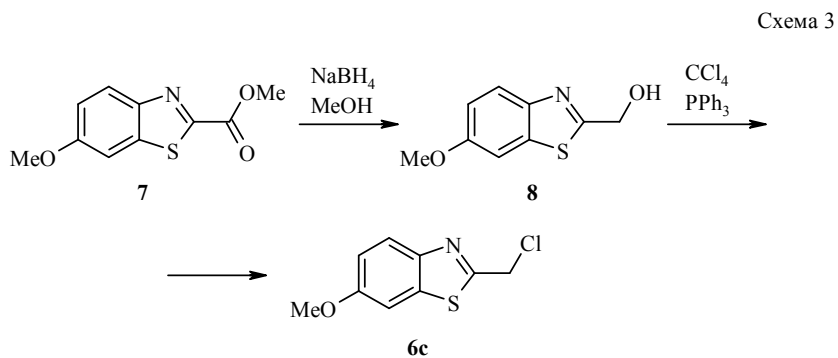
Основания Шиффа **3a–e** были получены с выходами 60–70% в соответствии со схемой 1.

Для получения стильбенов **4a–d** альдегид **1** был вовлечён в реакцию Виттига с хлоридами фосфония **5a–d**, которые, в свою очередь, были получены взаимодействием трифенилфосфина с хлоридами **6a–d**\* в толуоле (Схема 2).

\* Авторы выражают благодарность Д. С. Хачатрян (ИРЕА) за предоставление хлорида **6d**.



6-Метокси-2-(хлорметил)-1,3-бензотиазола (**6c**) синтезирован восстановлением метилового эфира **7** [11] боргидридом натрия в метаноле и последующим хлорированием полученного (6-метокси-1,3-бензотиазол-2-ил)метанола (**8**) (схема 3).



Взаимодействие альдегида **1** с хлоридами фосфония **5a–d** в ТГФ в присутствии  $\text{LiN}(\text{SiMe}_3)_2$  с промежуточной генерацией фосфорных илдов привело к образованию *E*-изомеров стильбенов **4a–d** с выходами 63–68%. В спектрах ЯМР  $^1\text{H}$  соединений **4a–d** сигналы протонов двойной связи имеют КССВ 14.3–16.0 Гц, что характерно для их *транс*-ориентации.

Результаты исследования спектров поглощения и флуоресцентных свойств синтезированных соединений представлены в таблице и на рис. 1–3. Все соединения оказались флуоресцирующими. Заметим при этом, что полученный нами ранее [10] бензотиазол **2** характеризуется совпадающими полосами поглощения и возбуждения флуоресценции с максимумом при 353 нм, а также полосой флуоресценции с максимумом при 413 нм, сдвинутой в длинноволновую область на 60 нм относительно полосы поглощения (рис. 1, табл.).

Введение в структуру соединения **2** электроноакцепторной карбонильной группы приводит к батохромному сдвигу полос поглощения и флуоресценции на 25 нм для альдегида тиенотиенилбензотиазола **1** (табл.).

Для оснований Шиффа **3a–e** наблюдается гипсохромный сдвиг полос поглощения и флуоресценции, значение которого также зависит от природы заместителей. Как видно по таблице, для соединений **3a**, **3c–e** величина батохромного спектрального сдвига возрастает в ряду **3e** < **3d** < **3c** < **3a**.

Соединение **3e** характеризуется наименее коротковолновыми полосами поглощения (362 нм) и флуоресценции (420 нм) (рис. 2), а также наибольшей интенсивностью флуоресценции по сравнению с другими соединениями этого типа (табл.). Стоксов сдвиг ( $\lambda_{\text{фл}}^{\text{max}} - \lambda_{\text{пог}}^{\text{max}}$ ) для этого вещества составляет 61 нм. При этом интенсивность флуоресценции для соединения **3e** существенно выше, чем для соединений **3a**, **3c** и **3d**. Введение сильного электроноакцепторного 4-нитрофенилгидразонного фрагмента в соединение **3b**, как и в случае соединения **1**, приводит к батохромному сдвигу полос поглощения (с 377 до 398 нм) и довольно существенному смещению  $\lambda_{\text{фл}}^{\text{max}}$  (с 436 до 506 нм) (табл.). При этом интенсивность

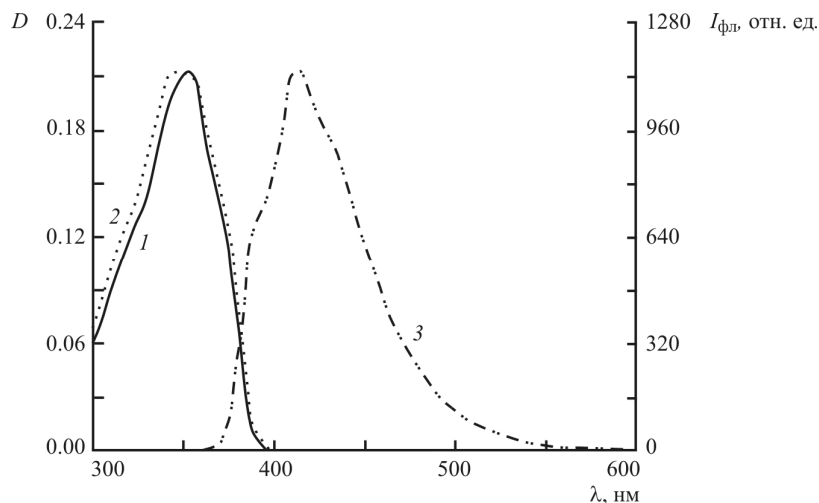


Рис. 1. Спектры поглощения (1), возбуждения флуоресценции (2) и флуоресценции (3) соединения **2** в толуоле

**Спектральные свойства бензотиазолилтиениофенов 1, 2, 3а–е  
и стильбенов 4а–д в толуоле\***

Соединение	$\lambda_{аб}^{max}$ , нм	$\epsilon_{max} \cdot 10^{-4}$ , л·моль <sup>-1</sup> ·см <sup>-1</sup>	$\lambda_{вб}^{max}$ , нм	$\lambda_{фл}^{max}$ , нм	$\lambda_{фл}^{max} - \lambda_{вб}^{max}$ , нм	$I_{фл.}$ , отн. ед.
<b>1</b>	378	5.0	377	438	60	145
<b>2</b>	353	4.2	353	413	60	1140
<b>3а</b>	377	5.2	375	436	61	130
<b>3б</b>	398	2.4	420	506	109	0.12
<b>3с</b>	376	8.4	376	436	60	405
<b>3д</b>	374	5.6	362	425	51	225
<b>3е</b>	362	3.6	360	420	58	1230
<b>4а</b>	415	9.0	415	457	71	2660
<b>4б</b>	403	3.4	403	474	71	1840
<b>4с</b>	430	6.6	430	505	75	1615
<b>4д</b>	410	6.2	408	482	72	990

\*  $\lambda_{аб}^{max}$ ,  $\lambda_{вб}^{max}$ ,  $\lambda_{фл}^{max}$  – максимумы длинноволновой полосы поглощения, полосы возбуждения флуоресценции и флуоресценции соответственно;  $\epsilon_{max}$  – молярный коэффициент экстинкции в максимуме полосы поглощения;  $I_{фл.}$  – интенсивность флуоресценции в максимуме полосы флуоресценции.

флуоресценции также резко снижается, а значение Стоксова сдвига возрастает до 109 нм.

Для стильбенов **4а–д** также прослеживается зависимость значения сдвига полосы флуоресценции от электроноакцепторных свойств заместителей. По таблице видно, что максимумы полос флуоресценции сдвигаются в длинноволновую область с увеличением электроноакцепторности заместителей (**4а** < **4б** < **4д** < **4с**). При этом Стоксов сдвиг для всех соединений составляет около 70 нм. Для полос поглощения чёткая закономерность не реализуется, хотя и прослеживается тенденция к батохромному спектральному сдвигу. Как и в случае рассмотренных выше соединений, интенсивность флуоресценции снижается с увеличением электронодонорных свойств заместителей. Типичное изменение спектральных параметров на примере спектра для вещества **4д** представлено на рис. 3.

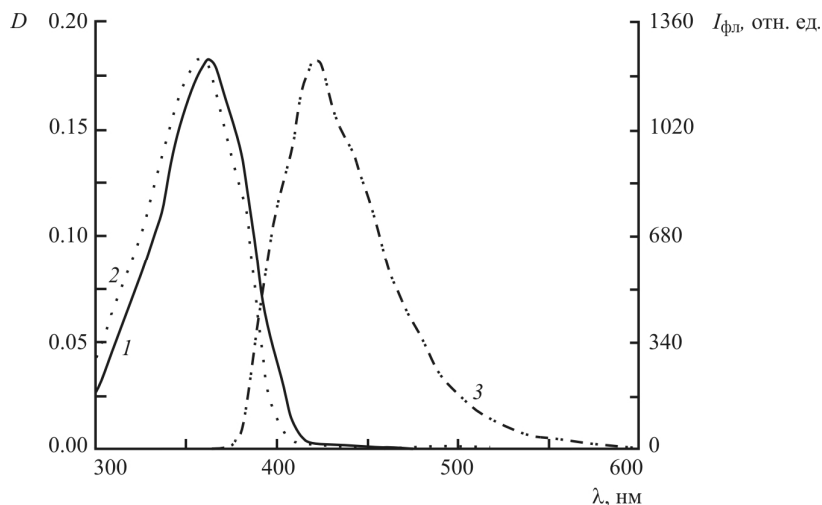


Рис. 2. Спектры поглощения (1), возбуждения флуоресценции (2) и флуоресценции (3) соединения **3е** в толуоле

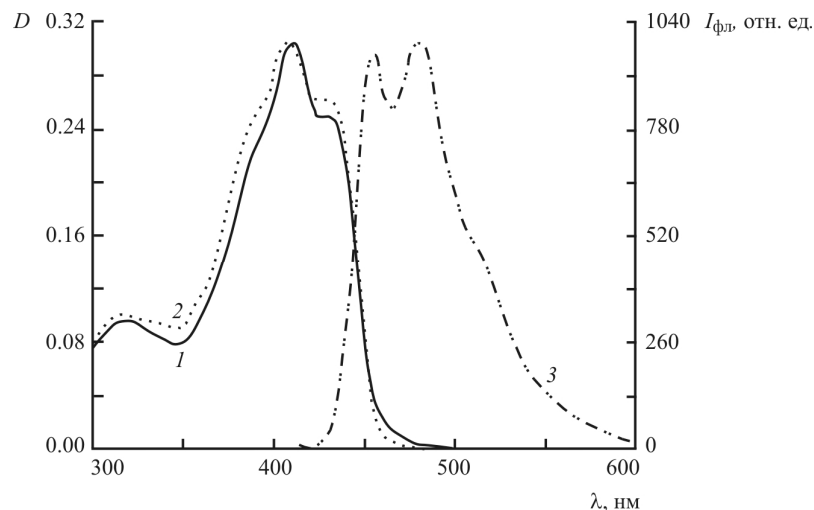


Рис. 3. Спектры поглощения (1), возбуждения флуоресценции (2) и флуоресценции (3) соединения **4d** в толуоле

Подчеркнём, что стильбены **4a–d** выделяются среди других синтезированных соединений высокой интенсивностью флуоресценции, независимо от природы заместителей (табл.). Характерной особенностью их спектральных свойств является структурированность спектров поглощения и особенно спектров флуоресценции (рис. 3).

Таким образом, был получен ряд новых бензотиазолилтиенотиофенов, обладающих флуоресцентными свойствами. В ходе спектральных исследований установлено, что флуоресцентные свойства зависят от заместителя во втором положении тиено[3,2-*b*]тиофенового фрагмента. Наилучшими флуоресцентными свойствами обладают производные стильбена. Выявлена зависимость положения полос поглощения и флуоресценции от природы заместителей. Показано, что с увеличением электроноакцепторных свойств заместителей наблюдается bathochromic сдвиг полос поглощения и флуоресценции, что открывает возможности регулирования спектральных характеристик бензотиазолилтиенотиофенов путём их целенаправленных модификаций.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектрофотометрические измерения (фотостационарные спектры) исследуемых соединений в растворе толуола проведены на спектрофотометре Varian Cary 50 Bio. Спектрофлуориметрические измерения проведены на спектрофлуориметре Varian Cary Eclipse в одинаковых экспериментальных условиях (ширина щели спектрофлуориметра, положение образца, концентрация соединений и др.) Для проведения спектрофлуориметрических исследований использованы кюветы толщиной 10 мм. В качестве рабочей для регистрации спектров поглощения, возбуждения и испускания люминесценции была выбрана концентрация раствора  $5 \cdot 10^{-6}$  моль/л. Для соединения **4b** концентрация составляла  $1 \cdot 10^{-5}$  моль/л.

Спектры ЯМР  $^1\text{H}$  зарегистрированы на приборе Bruker AC-300 (300 МГц), внутренний стандарт – остаточные протоны растворителя (DMSO- $d_6$ ,  $\delta$  2.51 м. д., CDCl $_3$ ,  $\delta$  7.27 м. д.). Масс-спектры ЭУ записаны на приборе Kratos с прямым вводом образца в источник излучения с энергией ионизации 70 эВ и управ-

ляющим напряжением 1.75 кВ. Температуры плавления определены на нагревательном столике Voetius и не исправлены.

Соединения **6a,b** – коммерческие (Acros). В работе использованы коммерчески доступные реактивы фирмы Acros и Sigma-Aldrich.

**Фенилгидразон 5-(1,3-бензотиазол-2-ил)-6-пентилтиено[3,2-*b*]тиофен-2-карбальдегида (3a).** К раствору 0.100 г (0.269 ммоль) соединения **1** в 15 мл этанола добавляют 0.047 г (0.323 ммоль) гидрохлорида фенилгидразина. Реакционную смесь перемешивают 4 ч при 60 °С. Образовавшийся осадок тёмно-коричневого цвета отфильтровывают, промывают петролейным эфиром, сушат в вакуум-эксикаторе. Выход 65%; т. пл. 155–157 °С (EtOH). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (DMCO-d<sub>6</sub>), δ, м. д. (*J*, Гц): 0.87 (3H, т, *J* = 6.9, CH<sub>3</sub>); 1.40 (4H, м, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>); 1.77 (2H, м, CH<sub>2</sub>); 3.17 (2H, т, *J* = 7.6, CH<sub>2</sub>); 6.80 (1H, т, *J* = 7.3, H Ar); 7.05–7.30 (4H, м, H Ar); 7.40–7.60 (2H, м, H Ar); 7.55 (1H, с, H-3); 8.00 (2H, м, H Ar); 8.15 (1H, с, N=CH); 8.20 (1H, с, NH). Масс-спектр, *m/z* (*I*<sub>отн.</sub>, %): 462 (19), 461 [M]<sup>+</sup> (55), 418 [M–C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>]<sup>+</sup> (3), 93 (100). Найдено, %: C 64.68; H 5.44; N 9.45; S 20.43. C<sub>25</sub>H<sub>23</sub>N<sub>3</sub>S<sub>3</sub>. Вычислено, %: C 65.04; H 5.02; N 9.10; S 20.84.

**N'-{5-(1,3-Бензотиазол-2-ил)-6-пентилтиено[3,2-*b*]тиофен-2-ил}метилден}-4-нитробензогидразид (3b).** К раствору 0.100 г (0.269 ммоль) соединения **1** в 15 мл этанола добавляют 0.058 г (0.323 ммоль) 4-нитробензогидразида. Реакционную смесь перемешивают 3–3.5 ч при 60 °С. Образовавшийся осадок жёлтого цвета отфильтровывают, промывают петролейным эфиром, сушат в вакуум-эксикаторе. Выход 70%; т. пл. 162–163 °С (EtOH). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (DMCO-d<sub>6</sub>), δ, м. д. (*J*, Гц): 0.90 (3H, т, *J* = 6.6, CH<sub>3</sub>); 1.40 (4H, м, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>); 1.80 (2H, м, CH<sub>2</sub>); 3.17 (2H, т, *J* = 7.3, CH<sub>2</sub>); 7.40–7.60 (2H, м, H Ar); 7.87 (1H, с, H-3); 7.90–8.10 (2H, м, H Ar); 8.15 (2H, д, *J* = 7.7, H Ar); 8.35 (2H, д, *J* = 7.7, H Ar); 8.70 (1H, с, N=CH); 12.20 (1H, с, NH). Масс-спектр, *m/z* (*I*<sub>отн.</sub>, %): 534 [M]<sup>+</sup> (35), 418 [M–C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>]<sup>+</sup> (5), 120 (100). Найдено, %: C 58.73; H 4.56; N 10.10; S 17.51. C<sub>26</sub>H<sub>22</sub>N<sub>4</sub>O<sub>3</sub>S<sub>3</sub>. Вычислено, %: C 58.41; H 4.15; N 10.48; S 17.99.

**N'-{5-(1,3-Бензотиазол-2-ил)-6-пентилтиено[3,2-*b*]тиофен-2-ил}метилден}-бутан-1-амин (3c).** К раствору 0.100 г (0.269 ммоль) соединения **1** в 15 мл этанола добавляют 0.060 мл (0.646 ммоль) бутиламина. Реакционную смесь перемешивают 6 ч при 60 °С. Образовавшийся осадок отфильтровывают, промывают петролейным эфиром, сушат в вакуум-эксикаторе. Выход 60%; т. пл. 145–147 °С (EtOH). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (DMCO-d<sub>6</sub>), δ, м. д. (*J*, Гц): 0.85–0.95 (6H, м, 2CH<sub>3</sub>); 1.27–1.50 (6H, м, 3CH<sub>2</sub>); 1.60 (2H, м, CH<sub>2</sub>); 1.75 (2H, м, CH<sub>2</sub>); 3.15 (2H, т, *J* = 7.8, CH<sub>2</sub>); 3.55 (2H, т, *J* = 6.8, CH<sub>2</sub>); 7.40–7.60 (2H, м, H Ar); 7.80 (1H, с, H-3); 8.05 (1H, д, *J* = 8.0, H Ar); 8.15 (1H, д, *J* = 7.9, H Ar); 8.50 (1H, с, N=CH). Масс-спектр, *m/z* (*I*<sub>отн.</sub>, %): 427 (17), 426 [M]<sup>+</sup> (100). Найдено, %: C 64.32; H 6.39; N 6.39; S 22.90. C<sub>23</sub>H<sub>26</sub>N<sub>2</sub>S<sub>3</sub>. Вычислено, %: C 64.75; H 6.14; N 6.57; S 22.55.

**N'-{5-(1,3-Бензотиазол-2-ил)-6-пентилтиено[3,2-*b*]тиофен-2-ил}метилден}-N',N'-диэтилэтан-1,2-диамин (3d).** К раствору 0.100 г (0.269 ммоль) соединения **1** в 15 мл этанола добавляют 0.045 мл (0.323 ммоль) N,N'-диэтилэтилендиамина. Реакционную смесь перемешивают 4–4.5 ч при 60 °С. Образовавшийся осадок жёлтого цвета отфильтровывают, промывают петролейным эфиром, сушат в вакуум-эксикаторе. Выход 70%; т. пл. 150–152 °С (EtOH). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>), δ, м. д. (*J*, Гц): 0.95 (3H, т, *J* = 7.0, CH<sub>3</sub>); 1.00–1.11 (6H, м, 2CH<sub>3</sub>); 1.45 (4H, м, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>); 1.85 (2H, м, CH<sub>2</sub>); 2.68 (4H, м, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>); 2.85 (2H, т, *J* = 6.9, CH<sub>2</sub>); 3.20 (2H, т, *J* = 7.9, CH<sub>2</sub>); 3.75 (2H, т, *J* = 6.9, CH<sub>2</sub>); 7.35–7.50 (3H, м, H Ar, H-3); 7.90 (1H, д, *J* = 8.0, H Ar); 8.05 (1H, д, *J* = 8.1, H Ar); 8.45 (1H, с, N=CH). Масс-спектр, *m/z* (*I*<sub>отн.</sub>, %): 469 [M]<sup>+</sup> (7), 87 (100). Найдено, %: C 63.86; H 6.88; N 8.72; S 20.64. C<sub>25</sub>H<sub>31</sub>N<sub>3</sub>S<sub>3</sub>. Вычислено, %: C 63.92; H 6.65; N 8.95; S 20.48.

**N'-{5-(1,3-Бензотиазол-2-ил)-6-пентилтиено[3,2-*b*]тиофен-2-ил}метилден}-N'-этилпропан-1,3-диамин (3e).** К раствору 0.100 г (0.269 ммоль) соединения **1** в

15 мл этанола добавляют 0.033 г (0.323 ммоль) *N*-этил-1,3-пропандиамина. Реакционную смесь перемешивают 5 ч при 60 °С. Образовавшийся осадок жёлтого цвета отфильтровывают, промывают петролейным эфиром, сушат в вакуум-эксикаторе. Выход 70%; т. пл. 153–154 °С (EtOH). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>), δ, м. д. (*J*, Гц): 0.90 (3H, т, *J* = 7.0, CH<sub>3</sub>); 1.15 (3H, т, *J* = 5.9, CH<sub>3</sub>); 1.50 (4H, м, 2CH<sub>2</sub>); 1.85–1.90 (4H, м, 2CH<sub>2</sub>); 2.68 (2H, м, CH<sub>2</sub>); 3.10 (2H, т, *J* = 7.0, CH<sub>2</sub>); 3.25 (2H, т, *J* = 7.6, CH<sub>2</sub>); 3.85 (2H, т, *J* = 7.7, CH<sub>2</sub>); 7.30–7.40 (3H, м, H Ar, H-3); 8.05 (1H, д, *J* = 8.0, H Ar); 8.15 (1H, д, *J* = 8.0, H Ar); 8.55 (1H, с, N=CH). Масс-спектр, *m/z* (*I*<sub>отн.</sub>, %): 456 (9), 455 [M]<sup>+</sup> (43), 82 (100). Найдено, %: С 63.44; Н 6.02; N 9.04; S 21.50. C<sub>24</sub>H<sub>29</sub>N<sub>3</sub>S<sub>3</sub>. Вычислено, %: С 63.26; Н 6.41; N 9.22; S 21.11.

**(6-Метокси-1,3-бензотиазол-2-ил)метанол (8).** К раствору 1.10 г (4.933 ммоль) эфира **7** в 30 мл метанола порциями при перемешивании прибавляют 0.42 г (11.052 ммоль) NaBH<sub>4</sub>. Через 2 ч перемешивания при комнатной температуре растворитель упаривают в вакууме. К реакционной смеси прибавляют 2% раствор HCl до pH 7. Выпавший осадок отфильтровывают и промывают водой, сушат в вакуум-эксикаторе. Выход 83%; т. пл. 160–162 °С (EtOH). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (DMCO-d<sub>6</sub>), δ, м. д. (*J*, Гц): 3.85 (3H, с, OCH<sub>3</sub>); 4.85 (2H, с, CH<sub>2</sub>); 6.25 (1H, с, OH); 7.10 (1H, д, *J* = 8.0, H Ar); 7.65 (1H, с, H Ar); 7.80 (1H, д, *J* = 8.1, H Ar). Масс-спектр, *m/z* (*I*<sub>отн.</sub>, %): 195 [M]<sup>+</sup> (47), 166 [M–CH<sub>2</sub>OH]<sup>+</sup> (100). Найдено, %: С 55.59; Н 4.21; N 7.42; S 16.03. C<sub>9</sub>H<sub>9</sub>NO<sub>2</sub>S. Вычислено, %: С 55.37; Н 4.65; N 7.17; S 16.42.

**6-Метокси-2-хлорметил-1,3-бензотиазол (6с).** К раствору 0.8 г (4.1 ммоль) соединения **8** в 15 мл CCl<sub>4</sub> прибавляют 1.6 г (6.1 ммоль) трифенилфосфина. Реакционную смесь кипятят 2 ч, после охлаждения растворитель упаривают в вакууме. Остаток делят с помощью ТСХ в системе этилацетат–гексан, 1:1. Выход 45%; т. пл. 145–147 °С (EtOH). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>), δ, м. д. (*J*, Гц): 3.90 (3H, с, CH<sub>3</sub>); 4.90 (2H, с, CH<sub>2</sub>); 7.10 (1H, д, *J* = 8.1, H Ar); 7.35 (1H, с, H Ar); 7.95 (1H, д, *J* = 7.9, H Ar). Масс-спектр, *m/z* (*I*<sub>отн.</sub>, %): 214 [M]<sup>+</sup> (54). Найдено, %: С 50.88; Н 3.98; Cl 16.23; N 6.87; S 14.72. C<sub>9</sub>H<sub>8</sub>ClNOS. Вычислено, %: С 50.59; Н 3.77; Cl 16.59; N 6.55; S 15.01.

**Хлориды фосфония 5a–d** (общая методика). К раствору 8.0 ммоль бензилхлорида (**6a**), 4-винилбензилхлорида (**6b**), 6-метокси-2-хлорметил-1,3-бензотиазола (**6с**), 2-(3,4-диметоксифенил)-5-метил-4-хлорметил-1,3-оксазола (**6d**) в толуоле добавляют 8.0 ммоль трифенилфосфина. Реакционную смесь кипятят 12 ч в атмосфере аргона. Образовавшийся осадок отфильтровывают, промывают петролейным эфиром, сушат в вакуум-эксикаторе.

**Хлорид бензил(трифенил)фосфония (5a).** Выход 75%; т. пл. 118–120 °С (EtOH). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (DMCO-d<sub>6</sub>), δ, м. д.: 5.15–5.25 (2H, с, CH<sub>2</sub>); 7.00 (2H, м, H Ar); 7.20–7.35 (3H, м, H Ar); 7.60–7.80 (9H, м, H Ar); 7.85–8.00 (6H, м, H Ar). Масс-спектр, *m/z* (*I*<sub>отн.</sub>, %): 352 [M–Cl–H]<sup>+</sup> (45), 351 [M–Cl–2H]<sup>+</sup> (51), 183 (100). Найдено, %: С 77.50; Н 5.36; Cl 9.35; P 7.79. C<sub>25</sub>H<sub>22</sub>ClP. Вычислено, %: С 77.22; Н 5.70; Cl 9.12; P 7.97.

**Хлорид 4-винилбензил(трифенил)фосфония (5b).** Выход 69%; т. пл. 135–137 °С (EtOH). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (DMCO-d<sub>6</sub>), δ, м. д. (*J*, Гц): 5.15 (1H, д, *J* = 7.7) и 5.70 (1H, д, *J* = 7.5, =CH<sub>2</sub>); 5.40 (2H, с, CH<sub>2</sub>); 6.50–6.65 (1H, м, =CH–); 7.00–7.20 (4H, м, H Ar); 7.50–7.85 (15H, м, H Ar). Масс-спектр, *m/z* (*I*<sub>отн.</sub>, %): 277 (1), 276 [M–Cl–CH<sub>2</sub>=CHC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>] (9), 183 (100). Найдено, %: С 78.52; Н 5.44; Cl 8.06; P 7.98. C<sub>27</sub>H<sub>24</sub>ClP. Вычислено, %: С 78.16; Н 5.83; Cl 8.54; P 7.47.

**Хлорид [(6-метокси-1,3-бензотиазол-2-ил)метил]трифенилфосфония (5с).** Выход 73%; т. пл. 130–132 °С (EtOH). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (DMCO-d<sub>6</sub>), δ, м. д. (*J*, Гц): 3.80 (3H, с, OCH<sub>3</sub>); 6.00 (2H, с, CH<sub>2</sub>); 7.05 (1H, д, *J* = 7.5, H Ar); 7.60–7.95 м, (17H, м, H Ar). Масс-спектр, *m/z* (*I*<sub>отн.</sub>, %): 440 [M–Cl]<sup>+</sup> (9). Найдено, %: С 68.41; Н 5.04; Cl 7.13; N 2.68; P 6.83; S 6.45. C<sub>27</sub>H<sub>23</sub>ClNOPS. Вычислено, %: С 68.13; Н 4.87; Cl 7.45; N 2.94; P 6.51; S 6.74.

**Хлорид** {2-(3,4-диметоксифенил)-5-метил-1,3-оксазол-2-ил}метил}трифенилфосфония (**5d**). Выход 69%; т. пл. 135–137 °С (EtOH). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (DMCO-d<sub>6</sub>), δ, м. д. (J, Гц): 2.05 (3H, с, CH<sub>3</sub>), 3.80 (6H, с, 2OCH<sub>3</sub>), 5.15 (2H, с, CH<sub>2</sub>); 7.05 (1H, д, J = 7.7, H Ar); 7.12 (1H, с, H Ar); 7.30 (1H, д, J = 7.5, H Ar); 7.70–7.95 (15H, м, H Ar). Масс-спектр, m/z (I<sub>отн</sub>, %): 494 [M–Cl]<sup>+</sup> (6), 493 [M–H–Cl]<sup>+</sup> (19), 262 (100). Найдено, %: С 70.58; Н 5.23; Cl 6.37; N 2.96; P 5.49. C<sub>31</sub>H<sub>29</sub>ClNO<sub>3</sub>P. Вычислено, %: С 70.25; Н 5.52; Cl 6.69; N 2.64; P 5.84.

**5-Арилвинил-3-алкил-2-(1,3-бензотиазол-2-ил)производные тиено[3,2-*b*]тиофена 4a–d** (общая методика). К суспензии 4.8 ммоль соединений **5a–d** в 40 мл сухого ТГФ добавляют раствор 5.30 мл (1.0 моль/л) LiN(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub> в ТГФ, перемешивают 30 мин, затем прибавляют раствор 1.79 г (4.8 ммоль) соединения **1** в 40 мл ТГФ и 2 мл ДМФА. Перемешивают 1 ч при комнатной температуре, затем реакционную смесь выливают в воду, экстрагируют хлористым метиленом, экстракт промывают водой и сушат сульфатом магния, упаривают. Остаток хроматографируют на силикагеле в системе растворителей гексан–этилацетат, 4:1.

**2-{3-Пентил-5-[(*E*)-2-фенилвинил]тиено[3,2-*b*]тиофен-2-ил}-1,3-бензотиазол (4a)**. Выход 63%; т. пл. 145–147 °С (EtOH). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>), δ, м. д. (J, Гц): 0.98 (3H, т, J = 6.9, CH<sub>3</sub>); 1.50 (4H, м, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>); 1.89 (2H, м, CH<sub>2</sub>); 3.21 (2H, т, J = 7.8, CH<sub>2</sub>); 7.00 (1H, д, J = 16.0, CH винил); 7.20–7.70 (9H, м, CH винил, H-6, H Ar); 7.90 (1H, д, J = 7.8, H Ar); 8.18 (1H, д, J = 8.1, H Ar). Масс-спектр, m/z (I<sub>отн</sub>, %): 446 (12), 445 [M]<sup>+</sup> (50), 402 [M–CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>]<sup>+</sup> (72), 41 (100). Найдено, %: С 70.42; Н 5.53; N 2.88; S 21.17. C<sub>26</sub>H<sub>23</sub>NS<sub>3</sub>. Вычислено, %: С 70.07; Н 5.20; N 3.14; S 21.59.

**2-{5-[(*E*)-2-(4-Винилфенил)винил]-6-пентилтиено[3,2-*b*]тиофен-2-ил}-1,3-бензотиазол (4b)**. Выход 65%; т. пл. 158–160 °С (EtOH). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>), δ, м. д. (J, Гц): 0.98 (3H, т, J = 7.0, CH<sub>3</sub>); 1.50 (4H, м, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>); 1.89 (2H, м, CH<sub>2</sub>); 3.20 (2H, т, J = 7.9, CH<sub>2</sub>); 5.20 (1H, д, J = 8.0) и 5.70 (1H, д, J = 7.7, =CH<sub>2</sub>); 6.60–6.70 (1H, м, =CH–); 7.09 (1H, д, J = 16.0, CH винил); 7.20–7.60 (8H, м, CH винил, H-6, H Ar); 7.90 (1H, д, J = 8.2, H Ar); 8.18 (1H, д, J = 8.4, H Ar). Масс-спектр, m/z (I<sub>отн</sub>, %): 472 [M]<sup>+</sup> (9), 54 (100). Найдено, %: С 71.46; Н 5.17; N 2.72; S 20.65. C<sub>28</sub>H<sub>25</sub>NS<sub>3</sub>. Вычислено, %: С 71.30; Н 5.34; N 2.97; S 20.39.

**2-{(*E*)-2[5-(1,3-Бензотиазол-2-ил)-6-пентилтиено[3,2-*b*]тиофен-2-ил]винил}-6-метокси-1,3-бензотиазол (4c)**. Выход 68%; т. пл. 158–160 °С (EtOH). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>), δ, м. д. (J, Гц): 0.95 (3H, т, J = 7.0, CH<sub>3</sub>); 1.50 (4H, м, 2CH<sub>2</sub>); 1.90 (2H, м, CH<sub>2</sub>); 3.20 (2H, т, J = 8.0, CH<sub>2</sub>); 3.90 (3H, с, OCH<sub>3</sub>); 7.05 (1H, д, J = 14.3, CH винил); 7.20–7.70 (7H, м, CH винил, H-6, H Ar); 7.90 (1H, д, J = 8.2, H Ar); 8.10 (1H, д, J = 8.2, H Ar). Масс-спектр, m/z (I<sub>отн</sub>, %): 532 [M]<sup>+</sup> (7). Найдено, %: С 63.51; Н 4.33; N 5.56; S 23.87. C<sub>28</sub>H<sub>24</sub>N<sub>2</sub>OS<sub>4</sub>. Вычислено, %: С 63.12; Н 4.54; N 5.26; S 24.08.

**2-(5-[(*E*)-2-[4-(3,4-Диметоксифенил)-5-метил-1,3-оксазол-4-ил]винил]-3-пентилтиено[3,2-*b*]тиофен-2-ил)-1,3-бензотиазол (4d)**. Выход 68%; т. пл. 158–160 °С (EtOH). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>), δ, м. д. (J, Гц): 0.98 (3H, т, J = 7.0, CH<sub>3</sub>); 1.50 (4H, м, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>); 1.85 (2H, м, CH<sub>2</sub>); 2.50 (3H, с, CH<sub>3</sub>); 3.20 (2H, т, J = 7.9, CH<sub>2</sub>); 3.95 (3H, с, OCH<sub>3</sub>); 4.05 (3H, с, OCH<sub>3</sub>); 6.85 (1H, д, J = 14.3, CH винил); 6.95 (1H, с, H Ar); 7.20–7.70 (6H, м, CH винил, H-6, H Ar); 7.90 (1H, д, J = 8.2, H Ar); 8.10 (1H, д, J = 8.4, H Ar). Масс-спектр, m/z (I<sub>отн</sub>, %): 586 [M]<sup>+</sup> (16). Найдено, %: С 65.43; Н 5.22; N 4.58; S 16.57. C<sub>32</sub>H<sub>30</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>S<sub>3</sub>. Вычислено, %: С 65.50; Н 5.15; N 4.77; S 16.39.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. В. А. Барачевский, М. М. Краюшкин, *Изв. АН, Сер. хим.*, **4**, 853 (2008).
2. D. W. Brousmiche, J. M. Serin, J. M. J. Frechet, G. S. He, T.-C. Lin, S. J. Chung, P. N. Prasad, *J. Am. Chem. Soc.*, **125**, 1448 (2003).



3. L. Giordano, N. M. Jovin, M. Irie, T. A. Jares-Erijman, *J. Am. Chem. Soc.*, **124**, 7481 (2002).
4. M. Shigeiwa, H. Maeda, H. Gorochmaru, S. Imamura, M. Irie, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **430**, 173 (2005).
5. A. J. Myles, N. R. Branda, *Adv. Funct. Mater.*, **12**, 167 (2002).
6. Z. Hu, Q. Zhang, M. Xue, Q. Sheng, Y.-G. Liu, *J. Phys. Chem. Solids*, **69**, 206 (2008).
7. Y. Liang, A. S. Dvornikov, P. M. Rentzepis, *Opt. Commun.*, **223**, 61 (2003).
8. Y. Liang, A. S. Dvornikov, P. M. Rentzepis, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **100**, 8109 (2003).
9. A. S. Dvornikov, Y. Liang, C. S. Curse, P. M. Rentzepis, *J. Phys. Chem. B*, **108**, 8652 (2004).
10. Л. К. Карабаева, И. А. Платонова, И. В. Заварзин, С. И. Луйксаар, В. Н. Яровенко, Б. Набатов, М. М. Краюшкин, В. А. Барачевский, *XTC*, 287 (2011). [*Chem. Heterocycl. Comp.*, **47**, 229 (2011).]
11. М. М. Краюшкин, Ф. М. Стоянович, О. Ю. Золотарская, Е. И. Чернобутова, Н. Н. Махова, В. Н. Яровенко, И. В. Заварзин, А. Ю. Мартынкин, Б. М. Ужинов, *XTC*, 185 (2002). [*Chem. Heterocycl. Comp.*, **38**, 165 (2002)].

Институт органической химии РАН  
им. Н. Д. Зелинского,  
Ленинский пр., 47, Москва 119991, Россия  
e-mail: mkray@mail.ioc.ac.ru

Поступило 29.09.2011

<sup>a</sup> Центр фотохимии РАН,  
ул. Новаторов, 7а, Москва 119421, Россия  
e-mail: barva@photonics.ru