

К юбилею академика Н. К. Кочеткова

М. М. Краюшкин, М. А. Калик, Д. В. Кожин, А. Ю. Мартынкин

ФОТОХРОМНЫЕ ДИГЕТАРИЛЭТЕНЫ

22*. СИНТЕЗ И ФОТОХРОМНЫЕ СВОЙСТВА НЕСИММЕТРИЧНЫХ АЛКИЛТИОЗАМЕЩЕННЫХ 1,2-БИС(ДИТИЕНИЛ)-ПЕРФТОРЦИКЛОПЕНТЕНОВ

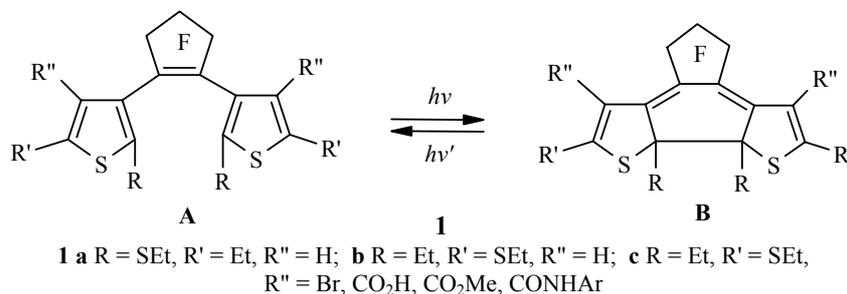
Синтезированы некоторые несимметричные 1,2-бис(дитиенил)перфторциклопентены, содержащие в тиофеновых циклах алкилтио-, бром-, карбокси- и бензтиазолильный заместители. Показано, что при облучении УФ светом все они проявляют фотохромные свойства, за исключением производного, содержащего алкилтиогруппу в реакционном центре одного из тиофеновых циклов.

Ключевые слова: несимметричные алкилтиозамещенные 1,2-бис(дитиенил)перфторциклопентены, 1-(2-этил-5-этилтиотисен-3-ил)гептафторциклопентен, фотохромы.

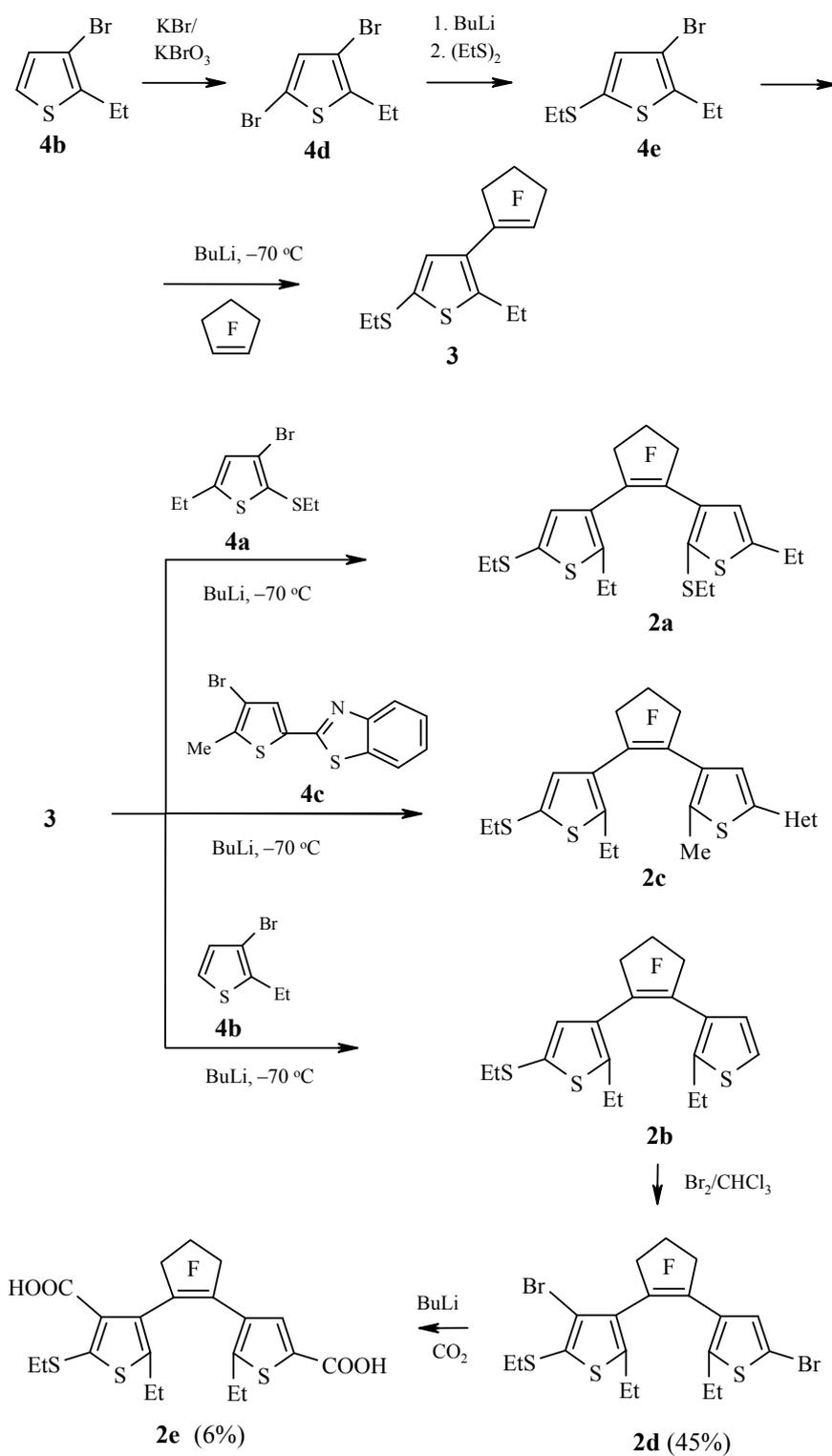
Ранее мы синтезировали вицинально замещенные перфторциклопентены (ПФЦП) **1a, b**, в которых фторированный цикл был симметрично связан с тиофеньными кольцами, несущими алкильные и алкилтиогруппы (схема 1) [2, 3]. При этом отмечалось, что наличие алкилтиогрупп в положениях 2 или 5 тиофеновых циклов активирует тиофеновое кольцо в реакциях электрофильного замещения и металлирования, что облегчает последующее введение различных заместителей в свободные положения гетероцикла. Именно функционализацией соединения **1b** был впервые получен ряд фотохромов **1** с заместителями в положениях 4 и 4' тиофеновых циклов [4].

В настоящей работе синтезированы несимметричные алкилтиозамещенные ПФЦП, имеющие в тиофеновых циклах заместители различной природы, содержащие алкилтиогруппы либо в реакционном центре одного

Схема 1



* Сообщение 21 см. [1].



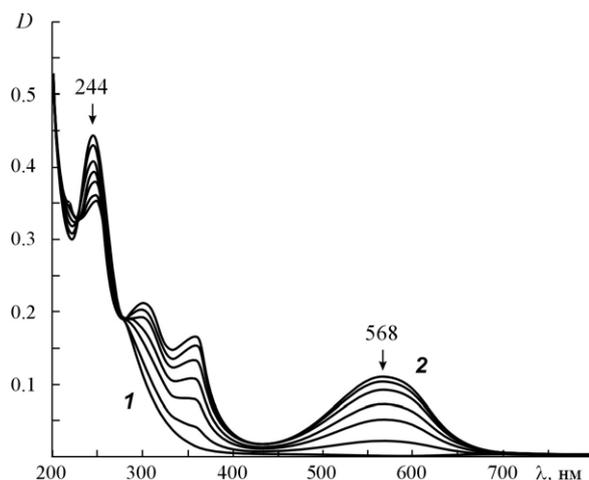
из тиофеновых циклов (продукт **2a**), либо в положениях 5 (продукты **2b–e**) (схема 2), и исследованы их фотохромные свойства. Удобным исходным веществом для этих целей явился продукт монозамещения перфторциклопентена – 1-(2-этил-5-этилтиотиен-3-ил)гептафторциклопентен (**3**). Отметим, что необходимый для его синтеза описанный нами ранее дибромид **4d** [4] удалось получить с более высоким выходом (~80%) при использовании в качестве бромирующего агента бромид-броматной смеси. Несимметричные дитиенилПФЦП **2a–c** были получены взаимодействием 1-(2-этил-5-этилтиотиен-3-ил)ПФЦП (**3**) с соответствующими бромидами **4a–c**.

ПФЦП **2b** с одним незамещенным α -положением был использован для синтеза новых фотохромных дитиенилэтенон. Так, при действии на него эквимолекулярного количества брома в CHCl_3 с выходом 45% получен дибромид **2d**, из которого последовательным действием BuLi и CO_2 удалось выделить дикислоту **2e** (6%). ДитиенилПФЦП **2a–d** были выделены из реакционных смесей колоночной хроматографией в виде густых масел и охарактеризованы элементным анализом, УФ, ЯМР ^1H , ЯМР ^{19}F и масс-спектрами. Отметим, что для соединений **2a**, как и **1a**, имеющих алкилтиогруппу в обоих или, соответственно, в одном тиофеновом цикле в положении 2, распад под электронным ударом начинается с отщепления этилтиогруппы (в масс-спектрах имеются пики $M-61$ ($M-\text{SC}_2\text{H}_5$)), в то время как для 2-этил-5-этилтиозамещенных **2b** и **1b** наблюдается отщепление этильных групп ($M-29$ и $M-58$) [3]. Это позволяет предполагать, что образующиеся при электронном ударе возбужденные молекулярные ионы соединений **1** и **2** претерпевают (как и при фотохимическом воздействии) сигматропную циклизацию в структуру **B** (схема 1), первичный распад которой естественно связан с элиминированием заместителя (EtS и Et) в положении 2 гетерокольца.

Фотохимические свойства синтезированных соединений исследовали в растворе ацетонитрила при облучении УФ светом с длиной волны 313 нм (прямая реакция) и 578 нм (обратная реакция). Соединения **2b–e** являются фотохромами. Их типичный спектр поглощения (на примере дибромиды **2d**) приведен на рисунке. Для всех соединений наблюдаются изобестические точки, совпадающие при проведении прямой и обратной реакции, темновая реакция отсутствует или очень медленная; так, для дибромиды **2d** падение оптической плотности закрытой формы составляет 8% за 340 ч (>14 сут). Длинноволновые максимумы поглощения открытых (**A**) и циклических (**B**) форм исследованных соединений приведены в таблице.

Длинноволновые максимумы поглощения
форм **A** и **B** соединений **2b–e**

Соединение	λ_{max} , нм	
	A	B
2b	236	551
2c	333	619
2d	244	568
2e	246	594



Изменение спектра поглощения соединения **2d** в ацетонитриле при облучении УФ светом, $\lambda = 313$ нм (прямая реакция) и $\lambda = 578$ нм (обратная реакция): *1* – спектр поглощения формы **A**; *2* – спектр поглощения в фотостационарном состоянии (экспозиция 350 с). Промежуточные спектры получены при экспозициях 5, 15, 40, 100 и 225 с

В ходе нашей работы по исследованию влияния заместителей в различных положениях тиофеновых циклов на фотохромные свойства алкилтиозамещенных 1,2-бис(дитиенил)перфторциклопентенов типа **1a,b** было показано [2, 3], что 2-алкилтиопроизводные **1a** не обнаруживают фотохромных свойств при облучении УФ светом, в то время как изомерные 5-алкилтиоПФЦП **1b** являются фотохромами.

Мы установили, что соединение **2a**, содержащее в одном из тиофеновых циклов этилтиогруппу в положении 2, как и бис(этилтио)замещенное **1a**, не обладает фотохромными свойствами. Следует подчеркнуть, что аналогично построенные дитиенил- [5] и дитиазолилПФЦП [6], содержащие в реакционном центре (положение 2) метоксигруппу в обоих или только в одном из гетероциклических колец, проявляют фотохромные свойства. Причины аномального поведения дитиенилэтенон **1a** и **2a** в условиях облучения нуждаются в специальном исследовании, однако полученные нами данные, по-видимому, свидетельствуют о нецелесообразности создания фотохромов на основе дитиенилэтенон с алкилтиогруппами в реакционных положениях тиофеновых циклов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры ЯМР ^1H регистрировали на приборе Bruker WM-250 (250 МГц) в растворе CDCl_3 и DMSO-d_6 ; спектр ЯМР ^{19}F – на приборе Bruker AC-250 (188 МГц) в CDCl_3 (эталон CFCl_3). Масс-спектры получали на приборе Kratos MS-30 при энергии ионизации 70 эВ с прямым вводом вещества в ионный источник. Колоночную хроматографию проводили на силикагеле 70–230 меш 60 Å (Aldrich), тонкослойную хроматографию – на пластинках Silicagel 60 F254 (Riedel de Haen). Облучение УФ светом проводили ртутной лампой высокого давления ДРШ-500 с использованием светофильтров для выделения линий ртутного спектра (313 и 578 нм). Интенсивность излучения ртутной лампы определяли с помощью фотоэлемента Ф4, прокалиброванного по ферриоксалатному актинометру [7] для $\lambda = 313$ нм и актинометру на основе соли Рейнеке [8] для $\lambda = 578$ нм. Спектры поглощения регистрировали на спектрофотометре Shimadzu UV-2101PC.

3,5-Дибром-2-этилтиофен (4d). К смеси 1.75 г (9 ммоль) 3-бром-2-этилтиофена **4b** [9] в 10 мл эфира и 10 мл конц. HCl при 0–3 °С прибавляют по каплям при перемешивании 30 мл бромид-броматного раствора (1.6 г (10 ммоль) Br₂), перемешивают 2 ч при 20 °С, эфирный слой отделяют, промывают водой, 5% NaHCO₃, водой, высушивают CaCl₂ и перегоняют в вакууме. Получают 1.94 г (78.5%) дибромид **4d**, т. кип. 110–120 °С/10 мм рт. ст., n_D^{20} 1.6000, который используют для дальнейших синтезов. Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃), δ, м. д. (*J*, Гц): 1.27 (3H, т, *J* = 7.10, CH₃CH₂); 2.72 (2H, к, *J* = 7.10, CH₂CH₃); 6.85 (1H, с, H-4) соответствует данным [4].

3-Бром-2-этил-5-(этилтио)тиофен (4е). Получен из бромида **4d** по методу [4], выход 75%.

1-(2-Этил-5-этилтиотиен-3-ил)гептафторциклопентен (3). К раствору 0.5 г (2 ммоль) 3-бром-2-этил-5-(этилтио)тиофена **4е** в 3 мл сухого эфира при –70 °С в атмосфере Ag прибавляют 0.13 г (2.2 ммоль) BuLi в гексане (1.5 мл) и через 20 мин 0.42 г (2 ммоль, 0.26 мл) октафторциклопентена (в два приема), перемешивают 1 ч при –70 °С, затем 1 ч при 20 °С, охлаждают до 0 °С и гидролизуют разбавленной HCl (1:10). Органический слой отделяют, промывают водой до нейтральной реакции, высушивают CaCl₂, растворитель отгоняют, остаток (0.6 г темного масла) хроматографируют на колонке (элюент гексан) и получают 90 мг 2-этил-5-этилтиотиофена, 90 мг (18%) фотохромного 1,2-бис(2-этил-5-этилтиотиен-3-ил)гексафторциклопентена **1b** [3] и 0.34 г (выход 46%) гептафторциклопентена **3**. Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃), δ, м. д.: 1.21–1.35 (6H, м, CH₃); 2.60–2.88 (4H, м, CH₂); 7.05 (1H, с, H-4). Спектр ЯМР ¹⁹F (CDCl₃), δ, м. д., эталон CFCl₃: –108.472 (2F, CF₂(5')); 118.02 (CF₂–CF); –126.94 (CF–CF₂), –129.80 (CF₂(4')). Масс-спектр, *m/z* (*I*_{отн.}, %): 364 [M]⁺ (40); 349 [M–15] (60); 321 (60). Найдено, %: C 43.26; H 3.38. C₁₃H₁₁F₇S₂. Вычислено, %: C 42.86; H 3.04. M 364.28.

1-(5-Этил-2-этилтиотиен-3-ил)-2-(2-этил-5-этилтиотиен-3-ил)гексафторциклопентен (2а). К охлажденному до –70 °С раствору 0.125 г (0.5 ммоль) бромида **4а** [10] в 3 мл сухого эфира в атмосфере Ag добавляют 0.35 г (0.55 ммоль, 0.4 мл) BuLi в гексане и через 30 мин 0.18 г (0.5 ммоль) фторида **3** в 5 мл сухого эфира, перемешивают 1 ч при –70 °С, 1 ч при 20 °С и гидролизуют разбавленной HCl (1:10). После обычной обработки, описанной для фторида **3** (см. выше), и отгонки растворителя получают 0.27 г масла, из которого хроматографией на колонке (элюент гексан) выделяют 100 мг непрореагировавшего фторида **3**, 90 мг смеси бромида **4а** с 2-этил-5-(этилтио)тиофеном и 30 мг (11%) ПФЦП **2а**. Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃), δ, м. д. (*J*, Гц): 0.97, 1.12 (6H, оба т, *J* = 7.25, CH₃CH₂); 1.28 (6H, м, CH₃CH₂S); 2.28 (2H, к, 2-CH₂CH₃); 2.56 (2H, к, *J* = 7.25, 5-CH₂CH₃); 2.80 (4H, м, CH₃CH₂S); 6.82 (1H, с, H-4); 7.09 (1H, с, H-4'). Масс-спектр, *m/z* (*I*_{отн.}, %): 516 [M]⁺ (13); 455 [M–SC₂H₅]⁺ (32); 427 (19), 394 [M–2SC₂H₅]⁺ (27). Найдено, %: C 49.22; H 4.45. C₂₁H₂₂F₆S₄. Вычислено, %: C 48.82; H 4.29. M 516.66.

1-(2-Этил-5-этилтиотиен-3-ил)-2-(2-этилтиен-3-ил)перфторциклопентен (2b). Получают аналогично соединению **2а** из 0.16 г (0.84 ммоль) бромида **4b**, 0.9 ммоль BuLi в гексане и 0.3 г (0.84 ммоль) фторида **3**. После хроматографии на колонке (элюент гексан) выделяют 0.11 г (выход 30%) ПФЦП **2b** в виде светлого масла. Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃), δ, м. д. (*J*, Гц): 0.97, 1.10 (6H, м, т, CH₃CH₂); 1.30 (3H, т, *J* = 7.3, CH₃CH₂S); 2.15–2.35 (4H, м, CH₂CH₃); 2.80 (2H, к, *J* = 7.3, SCH₂CH₃); 7.05 (2H, м, H-4,4'); 7.22 (1H, д, *J* = 5.18, H-5). Масс-спектр, *m/z* (*I*_{отн.}, %): 456 [M]⁺ (40); 427 [M–C₂H₅]⁺ (30). Найдено, %: C 50.30; H 4.29. C₁₉H₁₈F₆S₃. Вычислено, %: C 49.99; H 3.97. M 456.54.

1-[(2-Этил-5-этилтиотиен-3-ил)-2-[5-(бензтиазол-2-ил)-2-метилтиен-3-ил]гексафторциклопентен (2с). К суспензии 0.15 г (0.48 ммоль) бромида **4с** [11] в 5 мл свежеперегнанного над LiAlH₄ сухого ТГФ при –70 °С в атмосфере Ag при интенсивном перемешивании добавляют 0.32 г (0.5 ммоль) BuLi в гексане и через 30 мин раствор 0.18 г (0.5 ммоль) фторида **3** в 1 мл сухого эфира, перемешивают 2 ч при –70 °С, 2 ч при 20 °С и гидролизуют разбавленной HCl (1:10). Смесь упаривают на роторном испарителе, остаток растворяют в бензоле, промывают водой до нейтральной реакции, высушивают CaCl₂, бензол отгоняют, остаток – 0.3 г масла – хроматографируют на колонке (элюент бензол). Получают 0.128 г (выход 46 %) продукта **2с** (масло). Спектр ЯМР ¹H (DMCO-d₆), δ, м. д. (*J*, Гц): 0.88 (3H, т, CH₃CH₂); 1.20 (3H, т, *J* = 7.3, CH₃CH₂S); 2.10 (1H, с, CH₃); 2.38 (2H, к, CH₂CH₃); 2.85 (2H, к, *J* = 7.3, CH₂S); 7.15 (1H, с, H-4); 7.48–7.52 (2H, м, H-5', H-6' (Ar)); 7.80 (1H, с, H-4'); 8.0, 8.15 (2H, оба д, *J* = 8.4, H-4', H-7' (Ar)). Масс-спектр, *m/z* (*I*_{отн.}, %): 575 [M]⁺ (100). Найдено, %: C 52.45; H 3.56. C₂₅H₁₉F₆NS₄. Вычислено, %: C 52.16; H 3.33. M 575.66.

1-[(4-Бром-2-этил-5-этилтиотриен-3-ил)-2-(5-бром-2-этилтиен-3-ил)]гексафторциклопентен (2d). К кипящему раствору 0.456 г (1 ммоль) ПФЦП **2c** в 3 мл CHCl_3 постепенно прибавляют 0.16 г (1 ммоль) Br_2 в 1 мл CHCl_3 , кипятят 12 ч и оставляют на 12 ч при 20 °С. Смесь промывают 10% NaHCO_3 , водой, высушивают CaCl_2 , растворитель отгоняют, остаток – 0.34 г масла – хроматографируют на колонке (элюент гексан) и получают 0.26 г (43%) дибромида **2d**. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м. д. (J , Гц): 0.90–1.10 (6H, м, CH_3CH_2); 1.30 (3H, м, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{S}$); 2.55, 2.70, 2.85 (по 2H, к, $J = 7.3$, CH_2CH_3 , CH_2S); 6.90 (1H, с, H-3). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 612 (по изотопу ^{79}Br) $[\text{M}]^+$ (64); 533 $[\text{M}-\text{Br}]^+$ (85); 454 $[\text{M}-2\text{Br}]^+$ (55). Найдено, %: С 37.44; Н 2.83. $\text{C}_{19}\text{H}_{16}\text{Br}_2\text{F}_6\text{S}_3$. Вычислено, %: С 37.15; Н 2.63. М 614.33. При взаимодействии ПФЦП **2c** с 2 моль Br_2 выход дибромида **2d** 55 %.

1-[(4-Карбокси-2-этил-5-этилтиотриен-3-ил)-2-(5-карбокси-2-этилтиен-3-ил)]гексафторциклопентен (2e). К охлажденному до –70 °С раствору 0.1 г (0.32 ммоль) дибромида **2d** в 5 мл сухого эфира в атмосфере Ag при интенсивном перемешивании прибавляют раствор 0.34 ммоль BuLi в гексане, через 1 ч раствор выливают на сухой лед в эфире, оставляют на 12 ч при 20 °С и гидролизуют 4 мл воды. Органический слой отделяют, экстрагируют 10% NaOH , объединенные водные фракции подкисляют разбавленной HCl (1:1), выпавший осадок отфильтровывают, промывают водой, высушивают и получают 10 мг (6%) дикислоты **2e**. Т. пл. 182–184 °С (EtOH). Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м. д. (J , Гц): 0.95, 1.15 (3H, оба т, $J = 7.3$, CH_3CH_2); 1.28 (3H, м, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{S}$); 2.53, 2.75, 2.82 (2H, к, $J = 7.3$, CH_2CH_3 , CH_2S); 7.75 (1H, с, H-3). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 544 $[\text{M}]^+$ (100). Найдено, %: С 46.57; Н 3.61. $\text{C}_{21}\text{H}_{18}\text{F}_6\text{O}_4\text{S}_3$. Вычислено, %: С 46.32; Н 3.33. М 544.56.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. М. М. Краюшкин, М. А. Калик, Д. В. Кожин, А. Ю. Мартынкин, Ю. П. Строкач, В. А. Барачевский, *ХГС*, 360 (2005).
2. М. М. Краюшкин, М. А. Калик, Д. Л. Джавадов, Л. Г. Воронцова, *ХГС*, 927 (1998).
3. М. М. Краюшкин, М. А. Калик, Д. Л. Джавадов, А. Ю. Мартынкин, А. В. Фирсов, Б. М. Ужинов, *Изв. АН, Сер. хим.*, 979 (1999).
4. М. М. Краюшкин, М. А. Калик, Д. Л. Джавадов, Л. Г. Воронцова, З. А. Старикова, А. Ю. Мартынкин, В. Л. Иванов, Б. М. Ужинов, *Изв. АН, Сер. хим.*, 1778 (2000).
5. K. Shibata, S. Kobatake, M. Irie, *Chem. Lett.*, 618 (2001).
6. S. Takami, T. Kawai, M. Irie, *Eur. J. Org. Chem.*, 3796 (2002).
7. C. V. Hatchard, C. A. Parker, *Proc. Roy. Soc.*, 518 (1956).
8. E. W. Wagner, A. W. Adamson, *J. Am. Chem. Soc.*, **88**, 394 (1966).
9. Я. Л. Гольдфарб, Ю. Б. Волькенштейн, *ДАН*, 539 (1959).
10. Я. Л. Гольдфарб, М. А. Калик, М. Л. Кирмалова, *ЖОХ*, **29**, 2034 (1959).
11. М. М. Краюшкин, В. М. Ужин, А. Ю. Мартынкин, Д. Л. Дзжавадов, М. А. Калик, V. L. Ivanov, F. M. Stoyanovich, O. Yu. Zolotarskaya, *J. Photoenergy*, **1**, 183 (1999).

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

Поступило в редакцию 10.10.2003