

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

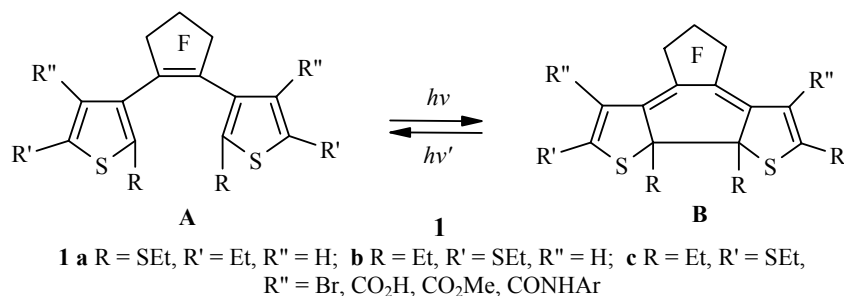
Синтезированы некоторые несимметричные 1,2-бис(дитиенил)перфторциклопентены, содержащие в тиофеновых циклах алкилтио-, бром-, карбокси- и бензтиазолильный заместители. Показано, что при облучении УФ светом все они проявляют фотохромные свойства, за исключением производного, содержащего алкилтиогруппу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

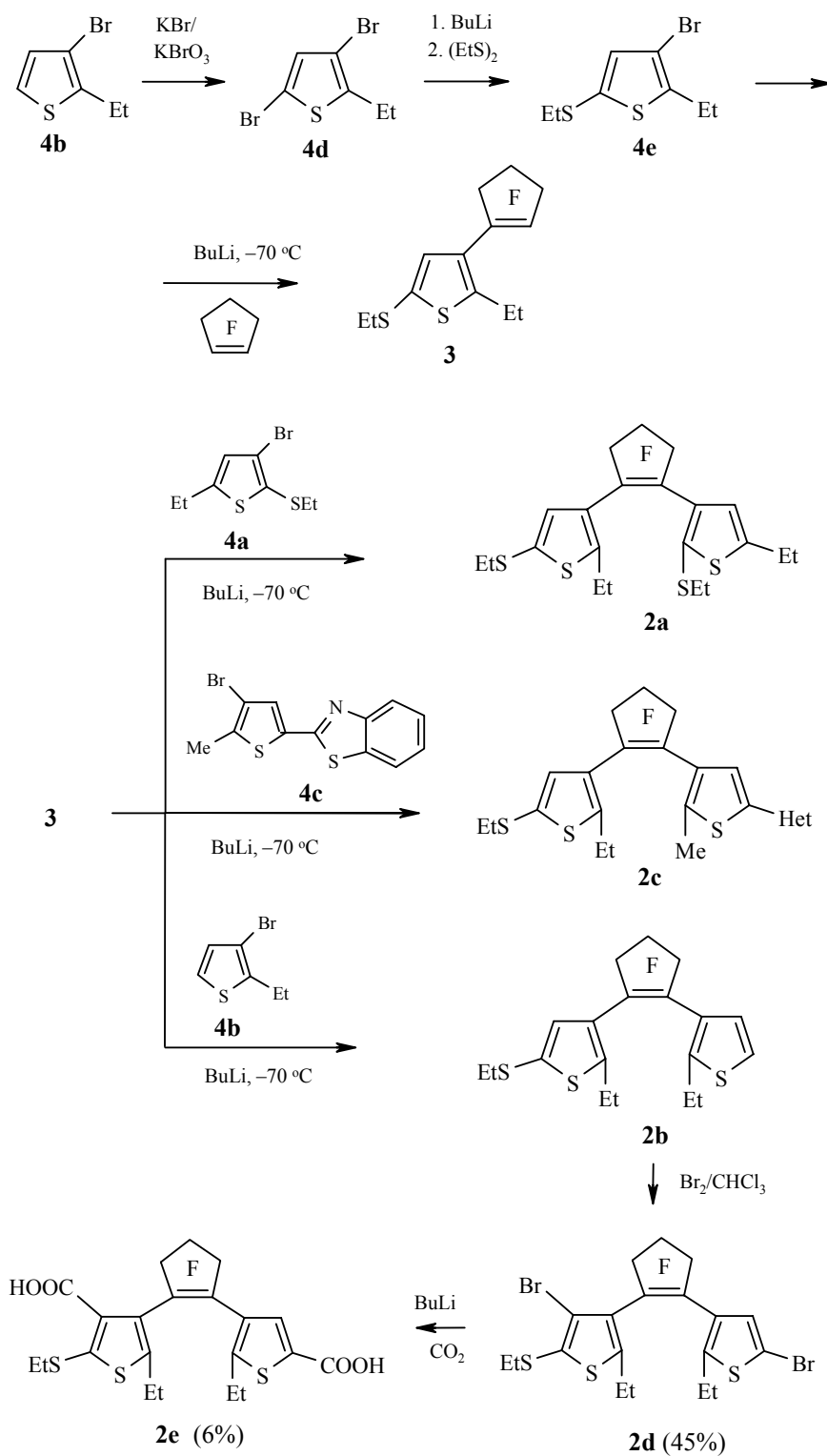
Ранее мы синтезировали вицинально замещенные перфторциклопентены (ПФЦП) **1a, b**, в которых фторированный цикл был симметрично связан с тиенильными кольцами, несущими алкильные и алкилтиогруппы (схема 1) [2, 3]. При этом отмечалось, что наличие алкилтиогрупп в положениях 2 или 5 тиофеновых циклов активирует 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].



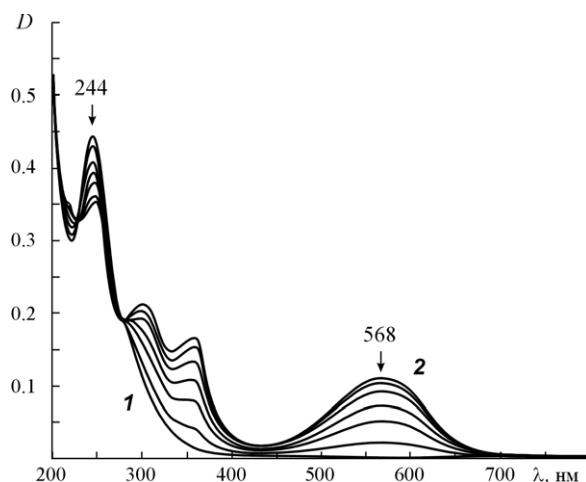
из тиофеновых циклов (продукт **2a**), либо в положениях 5 (продукты **2b–e**) (схема 2), и исследованы их фотохромные свойства. Удобным исходным веществом для этих целей явился продукт монозамещения перфторциклопентена – 1-(2-этил-5-этилтиотиен-3-ил)гептафторциклопентен (**3**). Отметим, что необходимый 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  $\alpha$ -положением был использован для синтеза новых фотохромных дитиенилэтенон. Так, при действии на него эквимолекулярного количества брома в  $\text{CHCl}_3$  с выходом 45% получен дибромид **2d**, из которого последовательным действием  $\text{BuLi}$  и  $\text{CO}_2$  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  $^1\text{H}$ , ЯМР  $^{19}\text{F}$  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 ( $\text{EtS}$  и  $\text{Et}$ ) 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	$\lambda_{\text{max}}$ , нм	
	<b>A</b>	<b>B</b>
<b>2b</b>	236	551
<b>2c</b>	333	619
<b>2d</b>	244	568
<b>2e</b>	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 дитиенилэтен **1a** и **2a** в условиях облучения нуждаются в специальном исследовании, однако полученные нами данные, по-видимому, свидетельствуют о нецелесообразности создания фотохромов на основе дитиенилэтен **1a** с алкилтиогруппами в реакционных положениях тиофеновых циклов.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры ЯМР  $^1\text{H}$  регистрировали на приборе Bruker WM-250 (250 МГц) в растворе  $\text{CDCl}_3$  и  $\text{DMSO-d}_6$ ; спектр ЯМР  $^{19}\text{F}$  – на приборе Bruker AC-250 (188 МГц) в  $\text{CDCl}_3$  (эталон  $\text{CFCl}_3$ ). 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 °C прибавляют по каплям при перемешивании 30 мл бромид-броматного раствора (1.6 г (10 ммоль) Br<sub>2</sub>), перемешивают 2 ч при 20 °C, эфирный слой отделяют, промывают водой, 5% NaHCO<sub>3</sub>, водой, высушивают CaCl<sub>2</sub> и перегоняют в вакууме. Получают 1.94 г (78.5%) дибромид **4d**, т. кип. 110–120 °C/10 мм рт. ст.,  $n_D^{20}$  1.6000, который используют для дальнейших синтезов. Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>), δ, м. д. (*J*, Гц): 1.27 (3H, т, *J* = 7.10, CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>); 2.72 (2H, к, *J* = 7.10, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 6.85 (1H, с, H-4) соответствует данным [4].

**3-Бром-2-этил-5-(этилтио)тиофен (4e).** Получен из бромид **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 **4e** в 3 мл сухого эфира при –70 °C 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 °C, затем 1 ч при 20 °C, охлаждают до 0 °C и гидролизуют разбавленной HCl (1:10). Органический слой отделяют, промывают водой до нейтральной реакции, высушивают CaCl<sub>2</sub>, 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 <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>), δ, м. д.: 1.21–1.35 (6H, м, CH<sub>3</sub>); 2.60–2.88 (4H, м, CH<sub>2</sub>); 7.05 (1H, с, H-4). Спектр ЯМР <sup>19</sup>F (CDCl<sub>3</sub>), δ, м. д., эталон CFCl<sub>3</sub>: –108.472 (2F, CF<sub>2</sub>(5')); 118.02 (CF<sub>2</sub>–CF); –126.94 (CF–CF<sub>2</sub>), –129.80 (CF<sub>2</sub>(4')). Масс-спектр, *m/z* (*I*<sub>отн.</sub>, %): 364 [M]<sup>+</sup> (40); 349 [M–15] (60); 321 (60). Найдено, %: C 43.26; H 3.38. C<sub>13</sub>H<sub>11</sub>F<sub>7</sub>S<sub>2</sub>. 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 (2a).** К охлажденному до –70 °C раствору 0.125 г (0.5 ммоль) бромид **4a** [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 °C, 1 ч при 20 °C 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 бромид **4a** с 2-этил-5-(этилтио)тиофеном и 30 мг (11%) ПФЦП **2a**. Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>), δ, м. д. (*J*, Гц): 0.97, 1.12 (6H, оба т, *J* = 7.25, CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>); 1.28 (6H, м, CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>S); 2.28 (2H, к, 2-CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 2.56 (2H, к, *J* = 7.25, 5-CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 2.80 (4H, м, CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>S); 6.82 (1H, с, H-4); 7.09 (1H, с, H-4'). Масс-спектр, *m/z* (*I*<sub>отн.</sub>, %): 516 [M]<sup>+</sup> (13); 455 [M–SC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>]<sup>+</sup> (32); 427 (19), 394 [M–2SC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>]<sup>+</sup> (27). Найдено, %: C 49.22; H 4.45. C<sub>21</sub>H<sub>22</sub>F<sub>6</sub>S<sub>4</sub>. 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 **2a** из 0.16 г (0.84 ммоль) бромид **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 <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>), δ, м. д. (*J*, Гц): 0.97, 1.10 (6H, м, т, CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>); 1.30 (3H, т, *J* = 7.3, CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>S); 2.15–2.35 (4H, м, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 2.80 (2H, к, *J* = 7.3, SCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 7.05 (2H, м, H-4,4'); 7.22 (1H, д, *J* = 5.18, H-5). Масс-спектр, *m/z* (*I*<sub>отн.</sub>, %): 456 [M]<sup>+</sup> (40); 427 [M–C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>]<sup>+</sup> (30). Найдено, %: C 50.30; H 4.29. C<sub>19</sub>H<sub>18</sub>F<sub>6</sub>S<sub>3</sub>. 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 (2c).** К суспензии 0.15 г (0.48 ммоль) бромид **4c** [11] в 5 мл свежеперегнанного над LiAlH<sub>4</sub> сухого ТГФ при –70 °C 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 °C, 2 ч при 20 °C и гидролизуют разбавленной HCl (1:10). Смесь упаривают на роторном испарителе, остаток растворяют в бензоле, промывают водой до нейтральной реакции, высушивают CaCl<sub>2</sub>, бензол отгоняют, остаток – 0.3 г масла – хроматографируют на колонке (элюент бензол). Получают 0.128 г (выход 46 %) продукта **2c** (масло). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (DMCO-d<sub>6</sub>), δ, м. д. (*J*, Гц): 0.88 (3H, т, CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>); 1.20 (3H, т, *J* = 7.3, CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>S); 2.10 (1H, с, CH<sub>3</sub>); 2.38 (2H, к, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 2.85 (2H, к, *J* = 7.3, CH<sub>2</sub>S); 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*<sub>отн.</sub>, %): 575 [M]<sup>+</sup> (100). Найдено, %: C 52.45; H 3.56. C<sub>25</sub>H<sub>19</sub>F<sub>6</sub>NS<sub>4</sub>. 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  $\text{CHCl}_3$  постепенно прибавляют 0.16 г (1 ммоль)  $\text{Br}_2$  в 1 мл  $\text{CHCl}_3$ , кипятят 12 ч и оставляют на 12 ч при 20 °С. Смесь промывают 10%  $\text{NaHCO}_3$ , водой, высушивают  $\text{CaCl}_2$ , растворитель отгоняют, остаток – 0.34 г масла – хроматографируют на колонке (элюент гексан) и получают 0.26 г (43%) дибромида **2d**. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 0.90–1.10 (6H, м,  $\text{CH}_3\text{CH}_2$ ); 1.30 (3H, м,  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{S}$ ); 2.55, 2.70, 2.85 (по 2H, к,  $J = 7.3$ ,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ,  $\text{CH}_2\text{S}$ ); 6.90 (1H, с, H-3). Масс-спектр,  $m/z$  ( $I_{\text{отн}}$ , %): 612 (по изотопу  $^{79}\text{Br}$ )  $[\text{M}]^+$  (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  $\text{Br}_2$  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  $\text{Ar}$  при интенсивном перемешивании прибавляют раствор 0.34 ммоль  $\text{BuLi}$  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%  $\text{NaOH}$ , объединенные водные фракции подкисляют разбавленной  $\text{HCl}$  (1:1), выпавший осадок отфильтровывают, промывают водой, высушивают и получают 10 мг (6%) дикислоты **2e**. Т. пл. 182–184 °С ( $\text{EtOH}$ ). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 0.95, 1.15 (3H, оба т,  $J = 7.3$ ,  $\text{CH}_3\text{CH}_2$ ); 1.28 (3H, м,  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{S}$ ); 2.53, 2.75, 2.82 (2H, к,  $J = 7.3$ ,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ,  $\text{CH}_2\text{S}$ ); 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