

*Посвящается В. И. Минкину в связи  
с 70-летием со дня рождения*

**М. М. Краюшкин, М. А. Калик, Д. В. Кожин, А. Ю. Мартынкин,  
Ю. П. Строкач, В. А. Барачевский<sup>а</sup>**

### ФОТОХРОМНЫЕ ДИГЕТАРИЛЭТЕНЫ

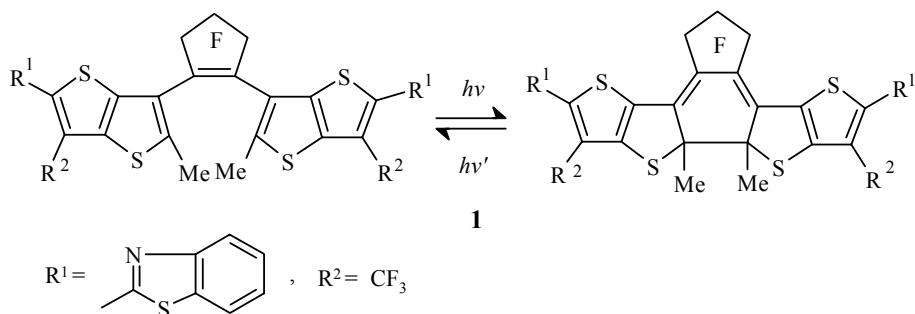
#### 21\*. СИНТЕЗ И ФОТОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА 1,2-БИС{2-ЭТИЛ-5-(БЕНЗОТИАЗОЛ-2-ИЛ)ТИЕНО[2,3-*b*]}ТИОФЕН-3-ИЛ}- ГЕКСАФТОРЦИКЛОПЕНТЕНА

Впервые синтезирован 1,2-бис{2-этил-5-(бензотиазол-2-ил)тиено[2,3-*b*]}тиофен-3-ил}-гексафторциклопентен. Показано, что в отличие от аналогичных производных тиено[3,2-*b*]-тиофена при облучении УФ светом ( $\lambda = 313$  нм) он не проявляет фотохромных свойств, а претерпевает необратимое фотопревращение, которое сопровождается появлением интенсивной флюоресценции, что открывает перспективы использования этого соединения для создания необратимой фотолюминесцентной регистрирующей среды.

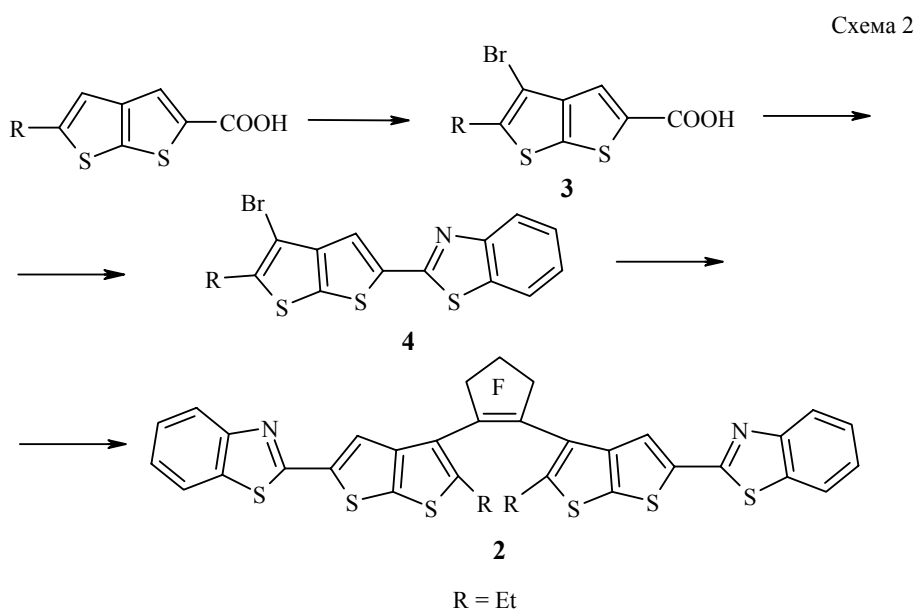
**Ключевые слова:** 1,2-бис{2-этил-5-(бензотиазол-2-ил)тиено[2,3-*b*]}тиофен-3-ил}-гексафторциклопентен, 1,2-дигетарилэтен, производные тиено[2,3-*b*]}тиофена, флюоресценция.

Ранее было показано, что фотохромные диарилэтен, в которых перфторциклопентеновый мостик связан с бензотиафеновыми циклами, обладают высокой цикличностью [2, 3]. В развитие направления, связанного с созданием фотохромов с конденсированными тиенильными кольцами, нами были синтезированы дигетарилэтен с тиено[3,2-*b*]-пиррольными [4, 5], тиено[3,2-*b*]}тиофеновыми [6] и дитиенотиофеновыми [7] циклами, имеющие различные мостики. Установлено, что высокой цикличностью, а также флюоресценцией открытой формы обладает фотохром **1** (схема 1) с тиено[3,2-*b*]}тиофеновыми фрагментами [8]. В этой связи представляло интерес исследовать фотохромные свойства производных тиено[2,3-*b*]}тиофена, также обладающего 10- $\pi$ -электронной системой, формально аналогичной таковой бензо[*b*]}тиофена, но с другим типом сочленения гетероциклов. Последнее, как известно, обуславливает как определенное сходство, так и различие геометрии, химических и физико-химических свойств изомеров [9].

<sup>а</sup> Сообщение 20 см. [1].



Синтез 1,2-бис{2-этил-5-(бензотиазол-2-ил)тиено[2,3-*b*]тиофен-3-ил}-гексафторциклопентена (**2**) осуществлен по схеме 2 исходя из 5-этил-2-тиофтенкарбоновой кислоты.



При действии на тиофтенкарбоновую кислоту избытка брома в  $CHCl_3$  с выходом 82% образуется 4-бром-5-этил-2-тиофтенкарбоновая кислота (**3**), при реакции которой с *o*-аминотиофенолом в *N*-метилпирролидоне по методу [10] получен 3-бром-5-(бензотиазол-2-ил)-2-этилтиено[2,3-*b*]тиофен (**4**). Взаимодействием последнего в ТГФ при  $-70\text{ }^\circ\text{C}$  с *n*-BuLi и затем с октафторциклопентеном выделен тиено[2,3-*b*]тиофен **2**, структура которого подтверждена данными элементного анализа, а также ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $^{19}\text{F}$  и масс-спектров.

При облучении УФ светом соединения **2** в ацетонитриле или толуоле наблюдается батохромный сдвиг обеих полос поглощения и появление структурированной полосы в видимом диапазоне с максимумом при

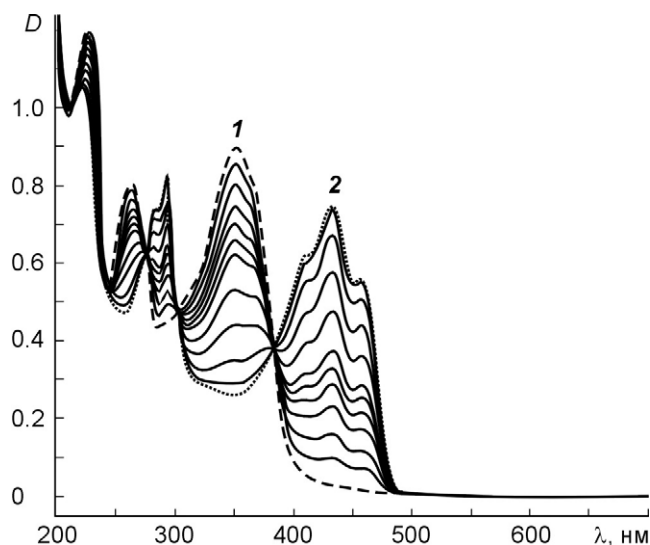


Рис. 1. Изменение спектра поглощения раствора соединения **2** в ацетонитриле при облучении УФ светом с  $\lambda = 313$  нм: **1** – спектр поглощения исходного соединения **2**; **2** – спектр поглощения фотопродукта

$\lambda = 430$  нм (рис. 1). В спектре наблюдаются хорошо выраженные изобеситические точки, свидетельствующие о превращении исходного соединения в единственный продукт при отсутствии побочных процессов. Попытки осуществить переход фотоиндуцированного вещества в исходное соединение при облучении видимым светом или при нагревании раствора до  $75^\circ\text{C}$  в темноте оказались безуспешными, следовательно, можно сделать вывод, что соединение **2** в отличие от **1** не является фотохромным.

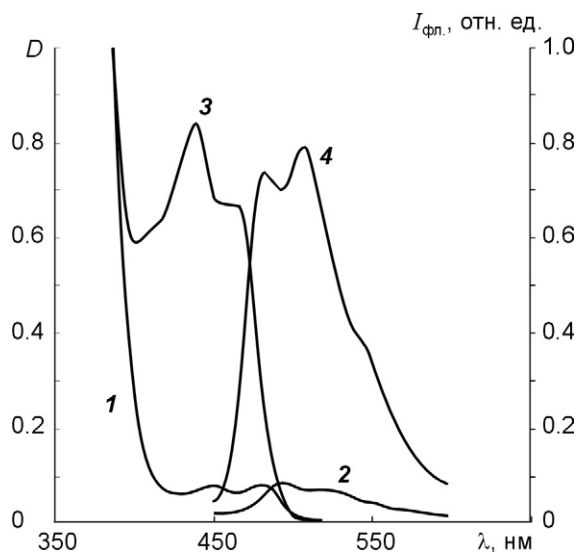


Рис. 2. Спектры поглощения (**1,3**) и люминесценции (**2,4**) соединения **2** в толуоле исходных форм (**1, 2**) и после облучения УФ светом ( $\lambda = 365$  нм) (**3, 4**)

Исследование флюоресцентных свойств показало, что исходное соединение слабо флюоресцирует при  $\lambda_{\text{фл}} = 450$  нм. Вещество, полученное после УФ облучения, наоборот, характеризуется интенсивной флюоресценцией с максимумами при  $\lambda_{\text{фл}} = 480$  и 510 нм (рис. 2). Структура и механизм его образования требуют специального изучения, однако полученные нами данные свидетельствуют, что диарилэтен **2** может представлять практический интерес для разработки фотолюминесцентных регистрирующих сред [11, 12], пригодных в том числе для создания трехмерной архивной оптической памяти сверхбольшой емкости [13].

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры ЯМР  $^1\text{H}$  регистрировали на приборе Bruker WM-250 (250 МГц) в растворе  $\text{CDCl}_3$  и ДМСО- $d_6$ ; спектр ЯМР  $^{19}\text{F}$  на приборе Bruker AC-250 (188 МГц) в  $\text{CDCl}_3$  (эталон  $\text{CFCl}_3$ ). Масс-спектр 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 А (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 [14] для  $\lambda = 313$  нм и актинометру на основе соли Рейнеке [15] для  $\lambda = 578$  нм. Спектры поглощения регистрировали на спектрофотометре Shimadzu UV-2101PC. Флюоресценцию исследовали с помощью спектрофлуориметра Perkin–Elmer LS-50.

**4-Бром-5-этил-2-тиофтенкарбоновая кислота (3).** К суспензии 2.12 г (10 ммоль) 5-этил-2-тиофтенкарбоновой кислоты [16] в 40 мл  $\text{CHCl}_3$  при интенсивном перемешивании постепенно добавляют 2.4 г (0.75 мл, 15 ммоль)  $\text{Br}_2$  в 4 мл  $\text{CHCl}_3$ , нагревают 1 ч при 40 °С и оставляют на 12 ч при 20 °С. Выпавший белый осадок отфильтровывают, промывают, высушивают и получают 2.37 г (82%) бромида **3**. Т. пл. 220–222 °С (из  $\text{CHCl}_3$ ) [17]. Т. пл. 209–210 °С (из EtOH). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  (ДМСО- $d_6$ ),  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 7.65 (1H, с, H-3); 2.85 (2H, к,  $J = 7.15$ ,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 1.25 (3H, т,  $J = 7.15$ ,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ). Масс-спектр,  $m/z$  ( $I_{\text{отн}}$ , %): 290\*  $[\text{M}]^+$  (40), 275\* (98), 211  $[\text{M}-\text{Br}]^+$  (5). Найдено, %: С 37.21; Н 2.41; Br 26.49, S 21.26.  $\text{C}_9\text{H}_7\text{BrO}_2\text{S}_2$ . Вычислено, %: С 37.12; Н 2.42; Br 26.59, S 21.34. М 291.19.

**3-Бром-5-(бензотиазол-2-ил)-2-этилтиофен (4).** К раствору 0.5 г (1.7 ммоль) кислоты **3** в 15 мл N-метилпирролидона при 5–10 °С добавляют 0.2 г (1.7 ммоль)  $\text{SOCl}_2$  и через 30 мин в атмосфере Ar прибавляют 0.21 г (1.8 ммоль) *o*-аминотиофенола. Смесь постепенно нагревают до 100–110 °С и затем в течение 6 ч при 130–140 °С, охлаждают и выливают при перемешивании в раствор 5 мл 20% NaOH в 15 мл воды. Желтый осадок отфильтровывают, хроматографируют на колонке (элюент бензол). Получают 0.43 г (65%) продукта **4**, т. пл. 156–157 °С. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 8.03 и 7.88 (2H, оба д,  $J = 8.33$ , H-4' и H-7'); 7.65 (1H, с, H-4); 7.50 и 7.40 (2H, оба т, H-5' и H-6'); 2.92 (2H, к,  $J = 7.35$ ,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ); 1.35 (3H, т,  $J = 7.35$ ,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ). Масс-спектр,  $m/z$  ( $I_{\text{отн}}$ , %): 379\*  $[\text{M}]^+$  (99), 364\* (100). Найдено, %: С 47.22; Н 2.81; N 3.73.  $\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{BrNS}_3$ . Вычислено, %: С 47.36; Н 2.65; N 3.68. М 380.34.

**1,2-Бис{2-этил-5-(бензотиазол-2-ил)тиено[2,3-*b*]тиофен-3-ил}гексафторциклопентен (2).** К раствору 0.2 г (0.525 ммоль) бромида **4** в 5–7 мл свежеперегнанного над  $\text{LiAlH}_4$  сухого ТГФ при –70 °С в токе Ar добавляют 0.033 г (0.525 ммоль, 0.57 мл) раствора  $\text{BuLi}$  в гексане и через 30 мин при –70 °С добавляют 55 мг (0.26 ммоль, 0.035 мл) октафторциклопентена. Светло-красный раствор перемешивают 2 ч при –70 °С и 1 ч при 20 °С, гидролизуют разбавленной HCl (1:10, ~1 мл), растворители отгоняют в вакууме, остаток растворяют в бензоле, промывают водой до нейтральной реакции, высушивают  $\text{CaCl}_2$ , бензол

\* С изотопом <sup>79</sup>Br.

отгоняют, остаток – 180 мг темно-красного масла – обрабатывают холодным эфиром, выпавший осадок отфильтровывают и промывают эфиром. Получают 50 мг (24.6%) гексафторциклопентена **2**, т. пл. 172–173 °С (из EtOAc); из маточного раствора выделяют еще 30 мг продукта с т. пл. 165–166 °С. Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>), δ, м. д. (J, Гц): 8.03 и 7.88 (2H, оба д, J = 8.30, H-4' и H-7'); 7.53–7.41 (2H, м, H-5' и H-6'); 7.55 (1H, с, H-4); 2.50 (2H, к, J = 7.4, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 1.25 (3H, т, J = 7.4, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>). Спектр ЯМР <sup>19</sup>F, δ, м. д.: –107.61 (2 CF<sub>2</sub>), –129.80 (CF<sub>2</sub>). Масс-спектр, m/z (I<sub>отн</sub>, %): 774 [M]<sup>+</sup> (5), 474 (15), 301 (45), 300 (60), 108 (55). Найдено, %: С 54.28; Н 2.85. С<sub>35</sub>H<sub>20</sub>F<sub>6</sub>N<sub>2</sub>S<sub>6</sub>. Вычислено, %: С 54.25; Н 2.60. М 774.9.

*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 02-03-32-320).*

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. М. М. Краюшкин, С. Н. Иванов, Б. В. Личицкий, А. А. Дудинов, Л. Г. Воронцова, З. А. Старикова, А. Ю. Мартынкин, *ЖОрХ*, **40**, 88 (2004).
2. M. Hanazawa, R. Sumiya, Y. Horikawa, M. Irie, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 206 (1992).
3. K. Uchida, Y. Nakayama, M. Irie, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **63**, 1311 (1990).
4. М. М. Краюшкин, В. Н. Яровенко, С. Л. Семенов, В. З. Ширинян, А. Ю. Мартынкин, Б. М. Ужинов, *ЖОрХ*, **38**, 1386 (2002).
5. М. М. Краюшкин, В. Н. Яровенко, С. Л. Семенов, И. В. Заварзин, А. В. Игнатенко, А. Ю. Мартынкин, В. М. Ужинин, *Org. Lett.*, **4**, 3879 (2002).
6. М. М. Краюшкин, В. З. Ширинян, Л. И. Беленький, А. Ю. Шадронов, *Изв. АН, Сер. хим.*, 1396 (2002).
7. М. М. Краюшкин, Ф. М. Стоянович, О. Ю. Золотарская, В. Н. Яровенко, В. Н. Булгакова, И. В. Заварзин, А. Ю. Мартынкин, *Изв. АН, Сер. хим.*, 1942 (2002).
8. М. М. Краюшкин, Ф. М. Стоянович, О. Ю. Золотарская, И. В. Муравьев, А. Ю. Мартынкин, Л. Г. Воронцова, З. А. Старикова, В. Л. Иванов, Б. М. Ужинов, *Изв. АН, Сер. хим.*, 107 (2001).
9. *Новые направления химии тиофена*, под ред. Я. Л. Гольдфарба, Наука, Москва, 1976, с. 190.
10. Seha, C. D. Weis, *Helv. Chim. Acta*, **63**, 413 (1980).
11. V. A. Barachevsky, V. B. Nazarov, M. V. Alfimov, *Opt. Memory Neur. Networks*, **7**, No. 3, 205 (1998).
12. В. А. Барачевский, В. Б. Назаров, М. В. Алфимов, *Журн. науч. и прикл. фотогр.*, **44**, № 3, 66 (1999).
13. В. А. Барачевский, *Журн. науч. и прикл. фотогр.*, **43**, № 5, 79 (1998).
14. C. V. Hatchard, C. A. Parker, *Proc. Roy. Soc.*, **A235**, 518 (1956).
15. E. W. Wagner, A. W. Adamson, *J. Am. Chem. Soc.*, **88**, 394 (1966).
16. Я. Л. Гольдфарб, В. П. Литвинов, *Изв. АН СССР, ОХН*, 343 (1966).
17. Я. Л. Гольдфарб, В. П. Литвинов, *Изв. АН СССР, ОХН*, 352 (1963).

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

*Поступило в редакцию 10.10.2003*

*<sup>a</sup>Центр фотохимии РАН,  
Москва 119421  
e-mail: barva@photonics.ru*