

М. М. Краюшкин, Ф. М. Стоянович, О. Ю. Золотарская,
Е. И. Чернобурова, Н. Н. Махова, В. Н. Яровенко, И. В. Заварзин,
А. Ю. Мартынкин, Б. М. Ужинов^а

ФОТОХРОМНЫЕ ДИГЕТАРИЛЭТЕНЫ*

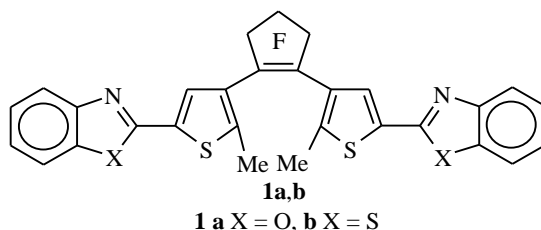
12**. СИНТЕЗ 5-АЛКИЛ-2-(1,3,4-ОКСАДИАЗОЛ-2-ИЛ)ТИОФЕНОВ И ИХ ФОТОХРОМНЫХ ПРОИЗВОДНЫХ

Впервые синтезированы фотохромные производные 5-алкил-2-(1,3,4-оксадиазол-2-ил)тиофенов. Изучены их фотохромные и флуоресцентные свойства.

Ключевые слова: бензотиазолы, 1,2-дителинилэтены, 1,3,4-оксадиазолы, перфторциклопентен, фотохромы, неструктивное считывание оптической информации, флуоресценция.

Одним из условий, определяющих практическую ценность фотохромных соединений, служит возможность считывания оптической информации без ее разрушения. Перспективным подходом представляется способ считывания с использованием флуоресценции, присущей самой молекуле фотохрома и возбуждаемой в той области, в которой не происходит взаимного перехода двух форм. На сегодняшний день имеется лишь несколько подобных примеров [2, 3], однако специальные работы, направленные на получение флуоресцирующих фотохромных дигетарилэтенов, не проводились. Разработка методов получения подобных термически необратимых соединений, позволяющих осуществлять многократное считывание информации, является перспективным направлением в создании новых фотохромных структур.

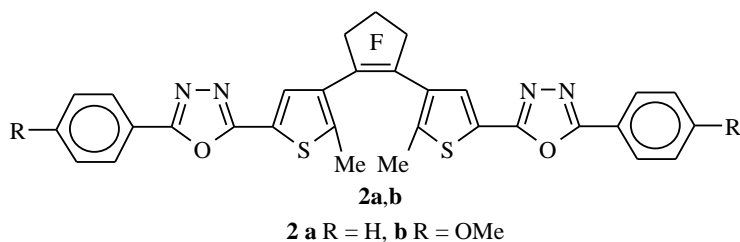
Ранее нами были получены фотохромные дигетарилэтены общей формулы **1** [4, 5]. Соединения **1a,b** являются фотохромами, но не флуоресцируют. Поэтому на следующем этапе мы обратили внимание на структуры, заведомо содержащие флуорофорные фрагменты.



* Посвящается М. Г. Воронкову в связи с его юбилеем.

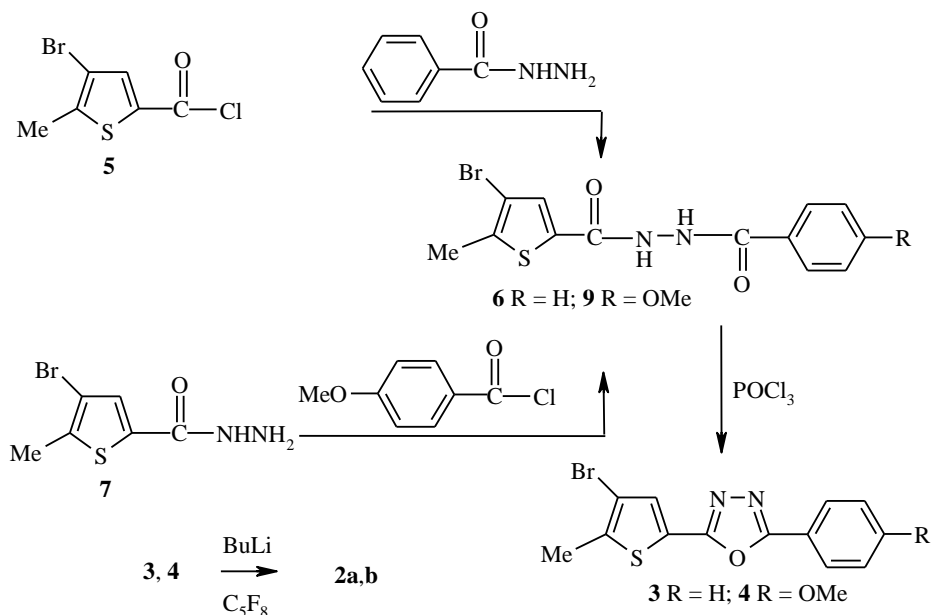
** Сообщение 11 см. [1].

Известно, что 2,5-диарил-1,3,4-оксадиазолы являются эффективными органическими люминофорами [6]. Так, например, при исследовании спектральных свойств 2-(2-тиенил)-5-арил-1,3,4-оксадиазолов обнаружено, что они обладают очень интенсивной флуоресценцией [7]. В связи с этим было целесообразно создать фотохромную систему **2**, содержащую тиофеновый, 1,3,4-оксадиазольный и бензольный 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 соединений.



Синтез исходных бромидов **3** и **4** для соответствующих фотохромных соединений **2a,b** показан на схеме 1. В результате реакции хлорангидрида **5** и гидразида бензойной кислоты в пиридине при 60 °С получен диацилгидразин **6**, который после кипячения в хлороксиде фосфора в течение 10 ч превращен в бромид **3** с выходом 98%. Для синтеза бромидов **4** были использованы хлорангидрид 4-метоксибензойной кислоты и гидразид **7**, полученный из метилового эфира 4-бром-5-метил-2-тиофенкарбоновой кислоты (**8**) при кипячении в спирте с водным раствором гидразингидрата. Образовавшийся при этом гидразид **9** при кипячении в хлороксиде фосфора с выходом 95% превращен в соединение **4**.

Схема 1



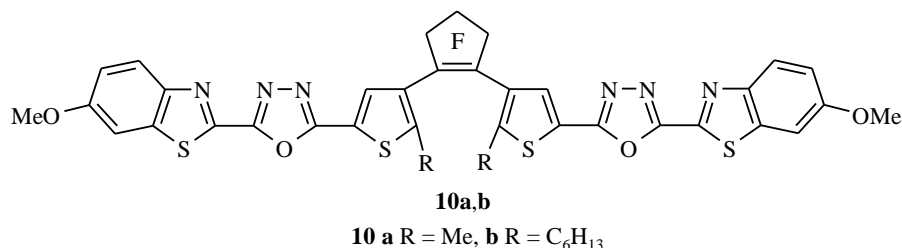
Фотохромные характеристики 1,2-бис(тиен-3-ил)перфторциклопентенов

Соединение	λ_{\max} , нм (ϵ , $M^{-1} \cdot cm^{-1}$)		Квантовый выход фотореакции Φ		Цикличность
	форма А	форма В	А \rightarrow В	В \rightarrow А	
2a	311 (48700)	603 (14600)	1.0	0.014	2000
2b	318 (52700)	605 (19300)	0.85	0.01	45
10b	354 (28300)	633 (10500)	0.98	0.012	600
25	351 (38700)	570 (12900)	0.74	0.05	380

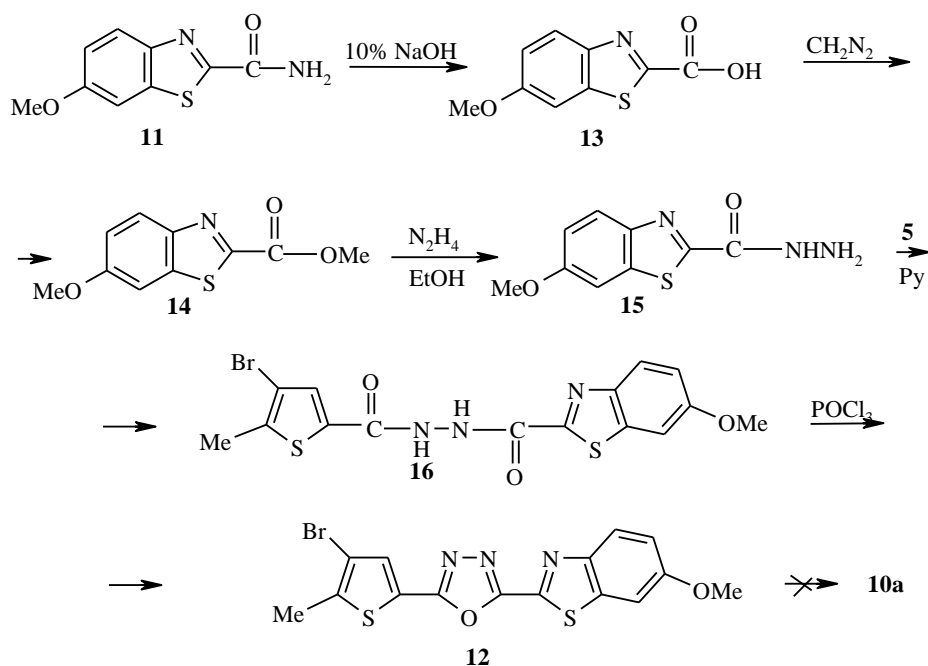
Последовательное взаимодействие бромида **3** с BuLi и октафторциклопентеном в ТГФ при -70 °С привело к фотохромному соединению **2a** с выходом 34%. Строение **2a** установлено спектральными методами, оно согласуется с данными элементного анализа. В спектре ЯМР 1H наблюдаются синглеты метильных протонов и протона тиофенового цикла, а также фенильных протонов, что говорит о наличии одной открытой симметричной формы. Фотохромные характеристики представлены в таблице.

Аналогичным образом с выходом 30% из бромида **4** получено фотохромное соединение **2b**, структура которого установлена спектральными методами и согласуется с данными элементного анализа. В спектре ЯМР 1H наблюдаются синглеты метильных протонов группы OCH₃ и протона тиофенового цикла, а также два сигнала ароматических протонов, имеющих вид дублетов с $J \sim 8$ Гц.

Неожиданным оказалось, что, несмотря на наличие флуорофорных фрагментов, соединения **2a,b** флуоресцентными свойствами не обладают. В связи с этим в настоящей работе нами были предприняты попытки синтеза производных фотохромной системы **10**, содержащей одновременно тиофеновый, 1,3,4-оксадиазольный и бензотиазольный циклы, которые, на наш взгляд, могли проявлять флуоресцентные свойства.



Удобным исходным соединением для синтеза веществ **10a,b** является 6-метокси-2-карбамоилбензотиазол (**11**), способ получения которого был нами недавно разработан [8]. Амид **11** интересен и тем, что служит исходным соединением в синтезе D(-)-2-(6-гидроксибензотиазол-2-ил)-3,4-дигидротиазол-4-карбоновой кислоты – люциферина – вещества, обеспечивающего свечение светлячков [9] и широко используемого в последнее время в биофизических исследованиях. Исходя из бензотиазола **11** синтез 2-(4-бром-5-метил-2-тиенил)-5-(6-метоксибензотиазол-2-ил)-1,3,4-оксадиазола (**12**) осуществляли по схеме 2.

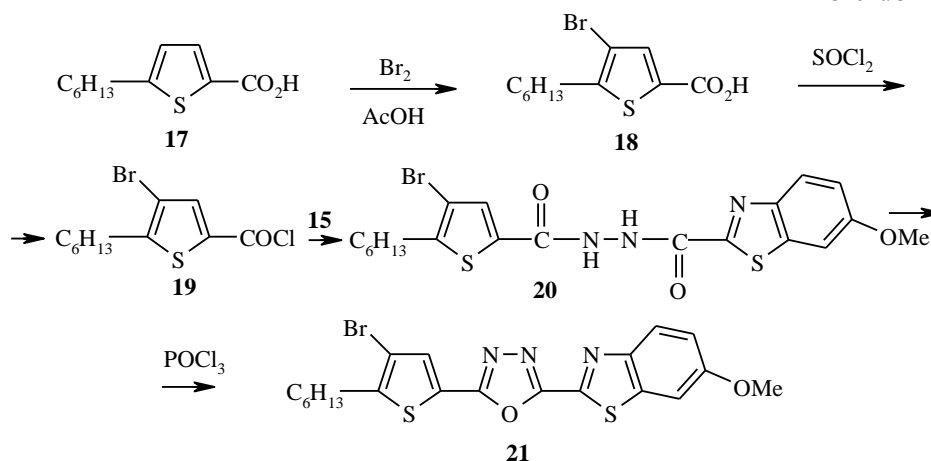


6-Метоксибензотиазол-2-карбоновая кислота (**13**), полученная при омылении амида **11** в 10% водном растворе NaOH, была превращена в соответствующий метиловый эфир **14**, который после кипячения с водным раствором гидразингидрата в спирте дает гидразид **15**. Взаимодействие последнего с хлорангидридом 4-бром-5-метил-2-тиофенкарбоновой кислоты (**5**) приводит к диацилгидразину **16**. Циклизация его в оксадиазол **12** под действием хлороксида фосфора при атмосферном давлении прошла не до конца. Даже при длительном кипячении соотношение исходного соединения и продукта реакции составляло 10:3. После нагревания в ампуле в течение 20 ч при 140 °С выход бромиды **12** составил 40%, а при температуре 160–170 °С в течение 16 ч выход удалось увеличить до 70%.

К сожалению, наши многочисленные попытки получить фотохромное соединение **10a** из бромиды **12** ввиду его плохой растворимости в ТГФ, в смесях ТГФ–толуол, ТГФ–ГМФТА при –70 °С не привели к успеху: с выходом 30–50% возвращалось исходное соединение, остальное количество (70–50%) составляли смолообразные продукты. Следует отметить, что увеличение длительности реакции бромиды **12** с BuLi приводило к потемнению реакционной смеси и увеличению образования продуктов осмоления.

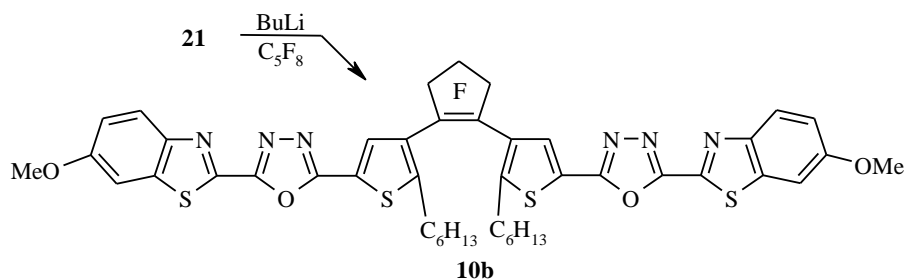
Для повышения растворимости исходного бромиды было решено заменить метильный остаток в положении 2 тиофенового цикла на гексил (схема 3). С этой целью бромированием 5-гексил-2-тиофенкарбоновой кислоты (**17**) в уксусной кислоте в присутствии FeCl₃ была получена 4-бром-5-гексил-2-тиофенкарбоновая кислота (**18**). Взаимодействие ее хлорангидрида **19** с гидразидом **15** и последующая циклизация диацилгидразина **20** в тех же условиях, что и для соединения **16**, дают продукт **21**.

Схема 3



При последовательном взаимодействии бромида **21** с BuLi и C₅F₈ было синтезировано (схема 4) с низким выходом (2%) фотохромное соединение **10b** и охарактеризовано при помощи ЯМР ¹H и масс-спектрометрии. Так, в спектре ЯМР ¹H наблюдаются синглет и два дублета (*J*~8 Гц) протонов бензотиазольного фрагмента, синглет протона тиофенового цикла и сигналы протонов гексильной группы.

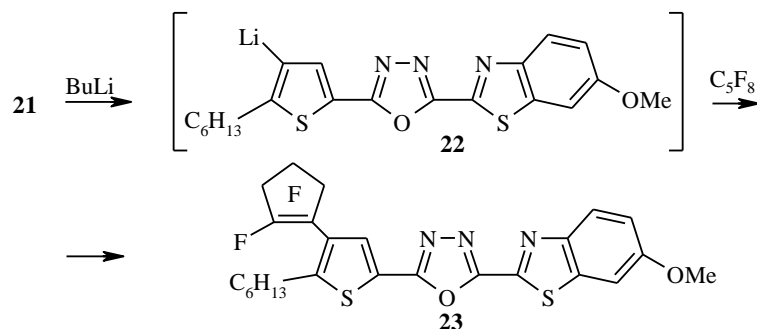
Схема 4



При фотохимическом исследовании соединения **10b** обнаружено, что его открытая форма обладает флуоресценцией (таблица).

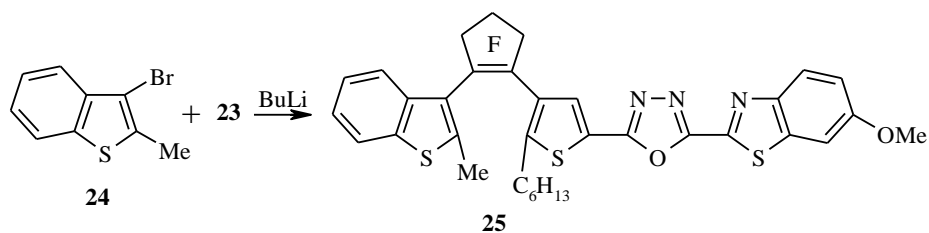
При действии избытка октафторциклопентена на Li-производное **22**, полученное из бромида **21**, нами было синтезировано (схема 5) монопроизводное **23** с выходом 9% и охарактеризовано при помощи ЯМР ¹H и масс-спектрометрии.

Схема 5



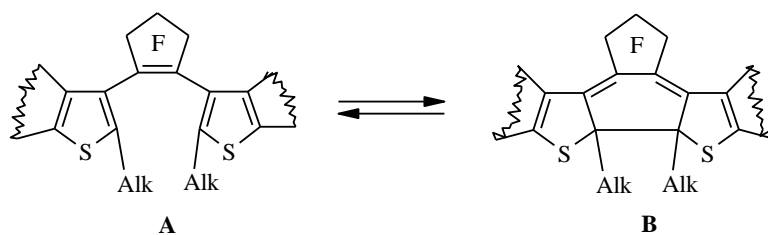
Реакцией фторида **23** с 3-бром-2-метилбензотиофеном (**24**) синтезировано несимметричное соединение **25** с выходом 29% (схема 6). Строение продукта **25** установлено по данным элементного анализа и спектральными методами. Так, в спектре ЯМР ^1H наблюдаются сигналы протонов бензотиазольного фрагмента – синглет и два дублета ($J \sim 8$ Гц), синглет протона тиофенового цикла и сигналы протонов бензотиофенового фрагмента, а также сигналы протонов метильной, гексильной и метоксигрупп.

Схема 6



При фотохимическом исследовании соединения **25** обнаружено, что его открытая форма обладает флуоресценцией (таблица).

Фотохимическое изучение соединений **2a**, **2b**, **10b** и **25** проводилось в ацетонитриле. Фотоциклизацию **A** \rightarrow **B** осуществляли при облучении светом с λ 313 и 365 нм, обратную реакцию **B** \rightarrow **A** – при облучении светом с λ 578 нм.



В спектрах поглощения наблюдаются изобестические точки; совпадение их положения при проведении прямой и обратной реакций свидетельствует о полной обратимости фотоциклизации и отсутствии побочных процессов (см. рис. 1, 2).

Различия в положении длинноволновых полос поглощения соединений **2a** и **2b** невелики. Большой батохромный сдвиг длинноволновой полосы поглощения **10bB** относительно **25B** обусловлен, во-первых, существенным удлинением цепи сопряжения (циклические формы фотохромов с бензотиенильными заместителями при перфторциклопентеновом кольце поглощают в более коротковолновой области, чем их аналоги с алкил- и арилзамещенными тиенильными фрагментами [10]), во-вторых, наличием второго *n*-гексильного заместителя вместо метильного в положении 2 тиофенового кольца. Темновая реакция раскрытия цикла (**B** \rightarrow **A**) у **2a**, **2b** и **25** отсутствует, в то время как циклическая форма **10bB** термически неустойчива: за 100 ч экспозиции в темноте оптическая плотность этой формы уменьшается на 2% (за 530 ч – на 15%).

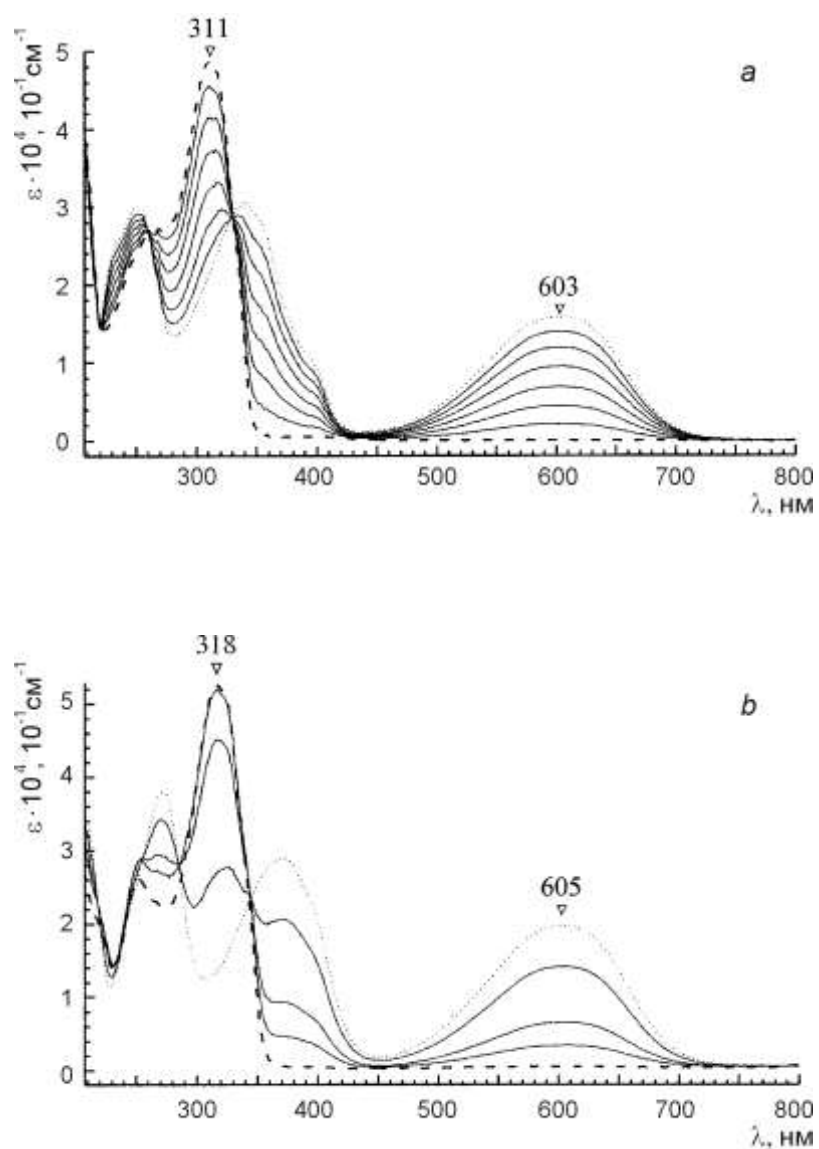


Рис. 1. Изменение спектра поглощения ацетонитрильных растворов соединений **2a** (a) и **2b** (b) при облучении светом с λ 313 (прямая реакция) и 578 нм (обратная реакция)

У соединений **2a** и **2b** флуоресценция отсутствует. Открытые формы **25A** и **10bA** флуоресцируют, интенсивность флуоресценции резко падает после циклизации под действием УФ света с λ 365 нм. Максимум испускания флуоресценции **25A** при λ 428 нм, **10bA** – при λ 422 нм; спектр возбуждения флуоресценции, повторяющий спектр поглощения, свидетельствует о том, что наблюдаемая флуоресценция относится к флуоресценции **10bA**.

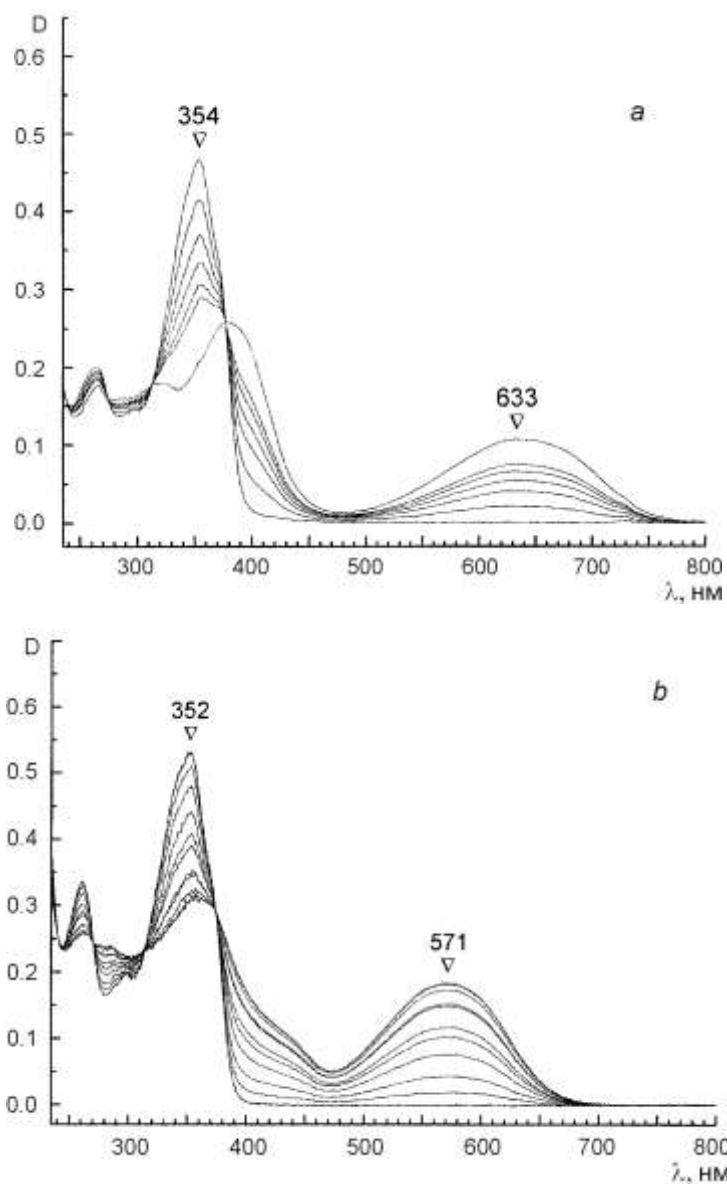


Рис. 2. Изменение спектра поглощения ацетонитрильных растворов соединений **10b** (a) и **25** (b) при облучении светом с λ 365 (прямая реакция) и 578 нм (обратная реакция)

Наличие флуорофорных фрагментов в структурах фотохромных дитиенилэтиенов далеко не всегда приводит к появлению флуоресценции последних, и наличие флуоресценции у **25A** и **10bA**, по-видимому, объясняется достаточным удалением бензотиазольного заместителя от перфторциклопентенового фрагмента, непосредственно вовлеченного в фотохромное превращение.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры ЯМР ^1H , ^{13}C и ^{19}F сняты на спектрометрах WM-200 (200 МГц) и AM-300 (300 МГц) фирмы Bruker для растворов в CDCl_3 , $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ или $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$. Масс спектры получены на приборе Finnigan MAT INCOS-50 (70 эВ) в режиме хроматографирования

(капиллярная колонка RSL-200 длиной 30 м) или прямого ввода. Состав реакционных смесей контролировали с помощью спектров ЯМР ^1H и тонкослойной хроматографии (ТСХ) на пластинках Silufol в системах различной полярности. Preparative разделение проводили методом колоночной хроматографии на силикагеле L 40–100 мкм элюентами различной полярности.

Все реакции с литийорганическими соединениями проводили в среде сухого аргона. Реагенты и растворители сушили, используя стандартные процедуры. Реагенты вводили в предварительно высушенный прибор с использованием резиновых пробок и одноразовых шприцов. Температуры плавления определены на столике Voetius. Элементный анализ полученных соединений выполнен в лаборатории микроанализа ИОХ РАН. Облучение образцов при фотохимических исследованиях осуществляли ртутной лампой высокого давления ДРШ-500. Интенсивность излучения ртутной лампы определяли с помощью фотоэлемента Ф4, прокалиброванного по ферриоксалатному актинометру [11] для λ 313, 365, 405 и 436 нм и актинометру на основе соли Рейнеке [12] для λ 546 и 578 нм. Спектры поглощения регистрировали на спектрофотометре Shimadzu UV-2101PC. Флуоресценцию исследовали с помощью спектрофлуориметра Perkin–Elmer LS-50. Для определения квантового выхода раствор вещества в этаноле облучали светом с λ 365 нм при проведении фотоциклизации и 578 нм – обратной реакции с использованием светофильтров для выделения линий ртутного спектра. Длительность облучения постепенно увеличивали от 5 с до 1–2 мин (всего 7–10 экспериментальных точек), для каждой экспозиции регистрировали спектр поглощения облученного раствора.

Для определения цикличности недегазированной раствор фотохрома подвергали облучению в широком диапазоне, включающем линии ртутного спектра 313, 365, 405, 436, 546 и 578 нм. Соотношение интенсивности линий ртутного спектра в УФ и видимой областях варьировали с помощью широкополосных светофильтров. Время облучения, в течение которого осуществляется один фотоцикл, определяли по формуле:

$$\tau = \frac{c_0 A_{\text{B} \rightarrow \text{A}}}{J_{\text{a}}^{\text{B}}}$$

где c_0 – исходная концентрация вещества, $\Phi_{\text{B} \rightarrow \text{A}}$ – квантовый выход превращения **B** в **A**, J_{a}^{B} – интенсивность света, поглощенного формой **B** в фотостационарном состоянии.

Хлорангидрид 4-бром-5-метил-2-тиофенкарбоновой кислоты (5). К 7 г (0.03 моль) 4-бром-5-метил-2-тиофенкарбоновой кислоты [13] добавляют 6 мл (0.08 моль) SOCl_2 и кипятят 2 ч с обратным холодильником, затем раствор охлаждают до комнатной температуры и оставляют на ночь. Непрореагировавший SOCl_2 удаляют, остаток перегоняют в вакууме, отбирая фракцию с т. кип. 137–138 °С; $P = 15$ Торр. Выход **5** 78%. Т. пл. 32.5–34.5 °С.

1-(4-Бром-5-метил-2-теноил)-2-бензоилгидразин (6). К перемешиваемому при температуре 10 °С раствору 1.36 г (0.01 моль) гидразида бензойной кислоты в 10 мл пиридина добавляют 2.48 г (0.01 моль) хлорангидрида **5**, перемешивают при комнатной температуре 20 мин и нагревают 2 ч при 60 °С. Затем температуру реакционной смеси доводят до комнатной и оставляют на ночь. Реакционную смесь выливают в 50 мл воды, выпавший осадок отфильтровывают, промывают водой, высушивают. К полученному веществу добавляют 100 мл EtOH и нагревают 1 ч с обратным холодильником, затем осадок отфильтровывают, высушивают. Выход 61%. Т. пл. 286–288 °С. Спектр ЯМР ^1H (DMSO-d_6), δ , м. д.: 2.45 (3H, с, CH_3); 7.52 (2H, м, Ph); 7.60 (1H, м, Ph); 7.81 (1H, с, H тиофен); 7.91 (2H, м, Ph); 10.48 (2H, *цис*-с, NH). Масс спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 340 [$\text{M}]^+$ (44%).

4-Бром-5-метил-2-(5-фенил-1,3,4-оксадиазол-2-ил)тиофен (3). К 1 г (2.9 ммоль) диацилгидразида **6** добавляют 20 мл POCl_3 и в течение 10 ч кипятят с обратным холодильником. Непрореагировавший хлороксид фосфора удаляют, остаток на фильтре промывают водой, высушивают. Выход 98%, т. пл. 168.5–169.5 °С (EtOH). Спектр ЯМР ^1H (DMSO-d_6), δ , м. д.: 2.46 (3H, с, CH_3); 7.60 (1H, уш. д, *n*-H); 7.65 (2H, уш. т, *m*-H); 7.87 (1H, с, H тиофен); 8.07 (2H, уш. д, *o*-H). Масс спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 320 [$\text{M}]^+$ (38%). Найдено, %: C 48.36; H 2.84; Br 24.38; S 9.78. $\text{C}_{13}\text{H}_9\text{BrN}_2\text{OS}$. Вычислено, %: C 48.61; H 2.82; Br 24.88, S 9.98.

Гидразид 4-бром-5-метил-2-тиофенкарбоновой кислоты (7). К раствору 1.3 г (5.5 ммоль) метилового эфира 4-бром-5-метил-2-тиофенкарбоновой кислоты в 5 мл метанола добавляют 3 мл водного раствора $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и кипятят с обратным холодильником 2.5 ч. Выпавший осадок отфильтровывают, промывают водой, спиртом. Выход 90%, т. пл. 167–168 °С (EtOH). Спектр ЯМР ^1H (DMSO-d_6), δ , м. д.: 2.39 (3H, с, CH_3); 4.5 (2H, с, NH_2);

7.61 (1H, с, Н тиофен); 9.76 (1H, с, NH). Найдено, %: С 30.93; Н 2.92; Br 34.17; S 13.71. $C_6H_7BrN_2OS$. Вычислено, %: С 30.65; Н 3.0; Br 33.99; S 13.64.

1-(4-Бром-5-метил-2-теноил)-2-(4-метоксибензоил)гидразин (9) получают аналогично диацилгидразину **6** из 1.5 г (6.4 ммоль) гидразида **7** и 1.1 г (6.5 ммоль) хлорангидрида 4-метоксибензойной кислоты. Выход 95%. Т. пл. 264–265 °С. Спектр ЯМР 1H (ДМСО- d_6), δ , м. д.: 2.45 (3H, с, CH_3); 3.85 (3H, с, OCH_3); 7.08 (2H, д, Ph); 7.81 (1 H, с, Н тиофен); 7.9 (2H, д, Ph); 10.95 (2H, с, NH).

2-(4-Бром-5-метил-2-тиенил)-5-(4-метоксифенил)-1,3,4-оксадиазол (4) получают аналогично соединению **3** из диацилгидразида **9**. Выход 70%, т. пл. 167–168 °С (EtOH). Спектр ЯМР 1H (ДМСО- d_6), δ , м. д.: 2.49 (3H, с, CH_3); 3.88 (3H, с, OCH_3); 7.16 (2H, д, Ph); 7.81 (1H, с, Н тиофен); 8.01 (2H, д, Ph). Найдено, %: С 47.56; Н 2.98; Br 22.51; S 8.90. $C_{14}H_{11}BrN_2O_2S$. Вычислено, %: С 47.88; Н 3.16; Br 22.75; S 9.13.

1,2-Бис[2-метил-5-(5-фенил-1,3,4-оксадиазол-2-ил)-3-тиенил]гексафторциклопентен (2a). К перемешиваемой суспензии 0.5 г (1.56 ммоль) соединения **3** в 10 мл абс. ТГФ при –70 °С в атмосфере Ar добавляют 0.9 мл (1.78 ммоль) раствора BuLi в гексане, перемешивают при этой температуре 15 мин. Затем при –70 °С добавляют 0.16 г (0.78 ммоль) октафторциклопентена в 1 мл абс. ТГФ и перемешивают 2 ч. Температуру реакционной смеси доводят до комнатной и оставляют на ночь в атмосфере Ar. Смесь охлаждают до –5 °С, добавляют 5 мл спирта и перемешивают 40 мин при 20 °С. Растворитель удаляют, остаток растворяют в $CHCl_3$, промывают 5% $NaHCO_3$, водой, высушивают над $CaCl_2$. Растворитель удаляют. Продукт выделяют на колонке с силикагелем (элюент $CHCl_3$). Выход 34%, т. пл. 236–238 °С. Спектр ЯМР 1H ($CDCl_3$), δ , м. д.: 2.09 (3H, с, CH_3); 7.50–7.51 (3H, м, Ph); 7.81 (1H, с, Н тиофен); 8.14 (2H, м, Ph). Масс спектр, m/z ($I_{отн.}$, %): 656 $[M]^+$ (10%). Найдено, %: С 56.45; Н 2.58. $C_{31}H_{18}F_6N_4O_2S_2$. Вычислено, %: С 56.71; Н 2.76.

1,2-Бис[2-метил-5-[5-(4-метоксифенил)-1,3,4-оксадиазол-2-ил]-3-тиенил]гексафторциклопентен (2b) получают аналогично **2a** из бромиды **4**. Продукт выделяют с помощью колоночной хроматографии (элюент гексан–этилацетат от 10 : 1 до 3 : 1). Выход 30%, т. пл. 219–220.5 °С. Спектр ЯМР 1H ($CDCl_3$), δ , м. д.: 2.19 (3H, с, CH_3); 3.89 (3H, с, OCH_3); 7.01 (2H, д, Ph), 7.75 (1H, с, Н тиофен); 8.02 (2H, д, Ph). Найдено, %: С 56.04; Н 3.13; S 9.05. $C_{33}H_{22}F_6N_4O_4S_2$. Вычислено, %: С 55.31; Н 3.09; S 8.95.

6-Метоксибензотиазол-2-карбоновая кислота (13). К 3 г (14 ммоль) амида **11** добавляют 75 мл 10% NaOH и кипятят с обратным холодильником 45 мин. Суспензию охлаждают, осадок отфильтровывают, промывают бензолом, высушивают, растворяют в 400 мл воды и подкисляют конц. HCl. Выпавший осадок отфильтровывают, промывают водой, высушивают. Выход 80%. Т. пл. 106 °С (105–108 °С [9]).

Метилловый эфир 6-метоксибензотиазол-2-карбоновой кислоты (14). К перемешиваемому при 1 °С раствору 2 г (9.56 ммоль) кислоты в 50 мл ТГФ в течение 15 мин добавляют эфирный раствор 1 г (24 ммоль) CH_2N_2 кислоты **13**. Температуру реакционной смеси доводят до комнатной и перемешивают 2 ч. Растворитель удаляют, остаток кристаллизуют из метанола. Выход эфира **14** 66%. Т. пл. 142–143 °С (MeOH) (142–142.8 °С [9]).

Гидразид 6-метоксибензотиазол-2-карбоновой кислоты (15). К раствору 1.3 г (5.8 ммоль) эфира **14** в 20 мл метанола добавляют 2 мл водного раствора $N_2H_4 \cdot H_2O$ и кипятят с обратным холодильником 2.5 ч. Выпавший осадок отфильтровывают, промывают водой, спиртом. Выход 87%. Т. пл. 223–225 °С (EtOH). Спектр ЯМР 1H (ДМСО- d_6), δ , м. д.: 3.88 (3H, с, OCH_3); 4.7 (2H, уш. с, NH_2); 7.21 (1H, д, Н аром.); 7.78 (1H, с, Н аром.); 8.0 (1H, д, Н аром.); 10.3 (1H, уш. с, NH). Найдено, %: С 48.29; Н 3.78; S 13.89. $C_9H_9N_3O_2S$. Вычислено, %: С 48.42; Н 4.06; S 14.36.

1-(4-Бром-5-метил-2-теноил)-2-(6-метоксибензотиазол-2-ил)гидразин (16) получают аналогично диацилгидразину **6** из гидразида **15** и хлорангидрида **5**. Выход 78%. Т. пл. 259–260 °С. Спектр ЯМР 1H (ДМСО- d_6), δ , м. д.: 2.47 (3H, с, CH_3); 3.90 (3H, с, OCH_3); 7.19 (1H, д, Н аром.); 7.70 (1H, с, Н тиофен); 7.8 (1H, с, Н аром.); 8.2 (1H, д, Н аром.); 10.61 (1H, с, NH); 10.9 (1H, уш. с, NH).

2-(4-Бром-5-метил-2-тиенил)-5-(6-метоксибензотиазол-2-ил)-1,3,4-оксадиазол (12). Раствор 1 г (2.3 ммоль) соединения **16** в 17 мл $POCl_3$ нагревают 16 ч в ампуле при температуре 160–170 °С. Хлороксид фосфора удаляют, остаток на фильтре промывают водой, высушивают. Выход 70%, т. пл. 277–278 °С (Pu). Спектр ЯМР 1H ($CDCl_3$), δ , м. д.: 2.52 (3H, с); 3.96 (3H, с, OCH_3); 7.21 (1H, д, Н аром.); 7.41 (1H, с, Н аром.); 7.79 (1H, с, Н тиофен); 8.11 (1H, д, Н аром.). Масс-спектр, m/z ($I_{отн.}$, %): 407 $[M]^+$ (100). Найдено, %: С 43.85; Н 2.35; Br 19.32; S 15.35. $C_{15}H_{10}BrN_3O_2S_2$. Вычислено, %: С 44.13; Н 2.47; Br 19.57; S 15.70.

5-Гексил-2-тиофенкарбоновая кислота (17). К перемешиваемому раствору 15 г (89 ммоль) 2-гексилтиофена [14] в 150 мл эфира при комнатной температуре в атмосфере Ar добавляют 66 мл (97 ммоль) эфирного раствора BuLi. Перемешивают 0.5 ч при комнатной температуре, кипятят 1 ч с обратным холодильником и перемешивают 1 ч при 20 °С. Раствор выливают в смесь 200 г сухого льда и 500 мл эфира. Через 2 ч добавляют 200 мл воды, слои разделяют, органический слой промывают 5% NaOH. Объединенную водную фракцию подкисляют конц. HCl. Выпавший осадок отфильтровывают и промывают водой. Выход 87%. Т. пл. 60–62 °С (65 °С [15]).

4-Бром-5-гексил-2-тиофенкарбоновая кислота (18). К перемешиваемому раствору 10 г (47 ммоль) кислоты **17** в 100 мл уксусной кислоты в присутствии 1.3 г (8 ммоль) FeCl₃ при комнатной температуре в течение 1.5 ч добавляют раствор 7.5 г (47 ммоль) брома в 9 мл уксусной кислоты, перемешивают 2 ч и кипятят с обратным холодильником 6 ч. Смесь охлаждают до комнатной температуры, выливают в 1 л воды, выпавший осадок отфильтровывают и промывают водой, высушивают. Выход 65%. Т. пл. 86–86.5 °С. Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃), δ, м. д.: 0.85–0.99 (3H, м); 1.38–1.49 (6H, м); 1.66–1.78 (2H, м); 2.85 (2H, т); 7.71 (1H, с, H тиофен). Найдено, %: C 45.19; H 4.95. C₁₁H₁₅BrO₂S. Вычислено, %: C 45.37; H 5.19.

Хлорангидрид 4-бром-5-гексил-2-тиофенкарбоновой кислоты (19) получают аналогично хлорангидриду **5** из кислоты **18**. После удаления SOCl₂ в вакууме хлорангидрид **19** используют без дополнительной очистки.

1-(4-Бром-5-гексилтеноил-2)-2-(6-метоксибензотиазол-2-ил)гидразин (20) получают аналогично диацилгидразину **6** из гидразида **15** и хлорангидрида **19**. Выход 98%. Т. пл. 153–156 °С. Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃), δ, м. д.: 0.9 (3H, с, CH₃); 1.32–1.65 (8H, м, CH₂); 2.79 (2H, т, CH₂); 3.9 (3H, с, OCH₃); 7.17 (1H, д, H аром.); 7.38 (1H, с, H тиофен); 7.56 (1H, с, H аром.); 7.96 (1H, д, H аром.); 9.39 (1H, уш. с, NH); 9.84 (1H, уш. с, NH). Масс-спектр, *m/z* (*I*_{отн.}, %): 495 [M]⁺ (6).

2-(4-Бром-5-гексил-2-тиенил)-5-(6-метоксибензотиазол-2-ил)-1,3,4-оксадиазол (21) получают аналогично соединению **12** из диацилгидразина **20**. Выход 60%, т. пл. 157.5–158 °С (AcOEt). Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃), δ, м. д.: 0.91 (3H, т); 1.31–1.45 (6H, м); 1.65–1.79 (2H, м); 2.85 (2H, т); 3.92 (3H, с, OCH₃); 7.19 (1H, д, H аром.); 7.41 (1H, с, H аром.); 7.79 (1H, с, H тиофен); 8.10 (1H, д, H аром.). Масс-спектр, *m/z* (*I*_{отн.}, %): 477 [M]⁺ (55). Найдено, %: C 49.91; H 4.0; Br 16.38; S 13.21. C₂₀H₂₀BrN₃O₂S₂. Вычислено, %: C 50.20; H 4.21; Br 16.70; S 13.40.

1,2-Бис{2-гексил-5-[5-(6-метоксибензотиазол-2-ил)-1,3,4-оксадиазол-2-ил]-3-тиенил}-перфторциклопентен (10b) получают аналогично продукту **2a** из бромида **21** и выделяют на хроматографической колонке (элюент бензол–CHCl₃, 1:1) в количестве 6 мг (2%). Т. пл. 203–204 °С. Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃), δ, м. д.: 0.75–0.95 (3H, м); 1.1–1.45 (8H, м); 2.35 (2H, т); 3.95 (3H, с, OCH₃); 7.29 (1H, д, H аром.); 7.45 (1H, с, H аром.); 7.96 (1H, с, H тиофен); 8.14 (1H, д, H аром.). Масс-спектр, *m/z* (*I*_{отн.}, %): 970 [M]⁺ (10).

1-{2-Гексил-5-[5-(6-метоксибензотиазол-2-ил)-1,3,4-оксадиазол-2-ил]-3-тиенил}гептафторциклопентен (23). К раствору 1.3 г (2.7 ммоль) бромида **21** в 30 мл абс. ТГФ при перемешивании в атмосфере Ar при –70 °С добавляют 2.1 мл (3.0 ммоль) раствора BuLi в гексане, перемешивают при этой температуре 15 мин. Затем при –70 °С добавляют 0.7 мл (5.4 ммоль) октафторциклопентена и перемешивают 2 ч. Температуру реакционной смеси доводят до комнатной и оставляют на ночь. Смесь охлаждают до –5 °С, добавляют 5 мл спирта и перемешивают 40 мин при 20 °С. Растворитель удаляют, остаток промывают водой на фильтре, сушат. Продукт выделяют на хроматографической колонке (элюент эфир–гексан, 1 : 1). Выход 9%. Т. пл. 136–138 °С. Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃), δ, м. д.: 0.86–0.97 (3H, м); 1.3–1.43 (6H, м); 1.7–1.8 (2H, м); 2.85 (2H, т); 3.95 (3H, с, OCH₃); 7.21 (1H, д, H аром.); 7.42 (1H, с, H аром.); 7.88 (1H, с, H тиофен); 8.11 (1H, д, H аром.). Масс-спектр, *m/z* (*I*_{отн.}, %): 591 [M]⁺ (100).

1-{2-Гексил-5-[5-(6-метоксибензотиазол-2-ил)-1,3,4-оксадиазол-2-ил]-3-тиенил}-2-[2-метилбензотиазол-3-ил]перфторциклопентен (25). К раствору 0.11 г (0.5 ммоль) соединения **24** [16] в 20 мл абс. ТГФ при –68 °С в атмосфере Ar добавляют 0.35 мл (0.5 ммоль) раствора BuLi в гексане, перемешивают при этой температуре 15 мин. Затем при –70 °С добавляют 0.12 г (0.2 ммоль) соединения **23** в 5 мл абс. ТГФ и перемешивают 2 ч при этой температуре. Температуру реакционной смеси доводят до комнатной и оставляют на ночь в атмосфере Ar. Смесь охлаждают до –5 °С, добавляют 5 мл спирта и перемешивают 0.5 ч при 20 °С. Растворители удаляют, к остатку добавляют 5 мл воды, профильтровывают, высушивают. Продукт выделяют на хроматографической колонке

(элюент этилацетат–гексан, 1:4). Выход 29%. Т. пл. 207–208 °С. Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃), δ, м. д.: 0.85 (3H, т); 0.9–1.36 (8H, м); 2.05–2.21 (2H, м); 2.30 (3H, с, CH₃); 3.95 (3H, с, OCH₃); 7.20 (1H, д, H(Ar)); 7.28 (1H, м, H(Ar)); 7.36 (1H, м); 7.41 (1H, с, H(Ar)); 7.61 (1H, м, H(Ar)); 7.79 (1H, д, H тиофен); 7.99 (1H, с, H(Ar)); 8.04 (1H, д). Масс-спектр, m/z (I_{отн}, %): 719 [M]⁺ (50).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. М. М. Краюшкин, С. Н. Иванов, А. Ю. Мартынкин, Б. В. Личицкий, А. А. Дудинов, Б. М. Ужинов, *Изв. АН, Сер. хим.*, 2002, в печати.
2. G. M. Tsvigoulis, J.-M. Lehn, *Angew. Chem., Int. ed. Engl.*, **34**, 1119 (1995).
3. G. M. Tsvigoulis, J.-M. Lehn, *Chem. Eur. J.*, **2**, 1399 (1996).
4. М. М. Краюшкин, Ф. М. Стоянович, О. Ю. Золотарская, А. Ю. Мартынкин, В. Л. Иванов, Б. М. Ужинов, *Изв. АН, Сер. хим.*, 1001 (1999).
5. М. М. Krayushkin, В. М. Uzinov, А. Yu. Martynkin, F. M. Stoyanovich, O. Yu. Zolotarskaya, M. A. Kalik, D. L. Dzhabadov, V. L. Ivanov, *Int. J. Photoenergy*, **1**, 184 (1999).
6. Б. М. Красовицкий, Б. М. Болотин, *Органические люминофоры*, Наука, Москва, 1984, 336.
7. Л. Д. Паценкер, А. П. Шкумат, Н. В. Адонина, В. К. Поляков, В. Ф. Лаврушин, *Укр. хим. журн.*, **53**, 628 (1987).
8. В. Н. Яровенко, Ф. М. Стоянович, О. Ю. Золотарская, Е. И. Чернобутова, И. В. Заварзин, М. М. Краюшкин, *Изв. АН, Сер. хим.*, в печати.
9. E. U. White, F. McCorga, G. F. Field, *J. Am. Chem. Soc.*, **85**, 337 (1963).
10. М. М. Краюшкин, М. А. Калик, Д. Л. Джавадов, А. Ю. Мартынкин, А. В. Фирсов, Б. М. Ужинов, *Изв. АН, Сер. хим.*, 979 (1999).
11. C. V. Hatchard, C. A. Parker, *Proc. Roy. Soc.*, **A235**, 518 (1999).
12. E. W. Wagner and A. W. Adamson, *J. Am. Chem. Soc.*, **88**, 394 (1966).
13. W. Steinkopf, *Ann.*, **513**, 281 (1934).
14. E. Compaigne, J. L. Diedrich, *J. Am. Chem. Soc.*, **70**, 391 (1948).
15. G. Kobmehl, D. Budwill, *Z. Naturforsch.*, **B38**, 1669 (1983).
16. D. A. Shirley, M. J. Danzig, *J. Am. Chem. Soc.*, **75**, 3278 (1953).

*Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского РАН,
Москва 117913, Россия
e-mail: mkray@ioc.ac.ru*

Поступило в редакцию 25.05.2001

*^aМосковский государственный университет
им. М. В. Ломоносова, Москва 119899, Россия
e-mail: uzhinov@light.chem.msu.su*