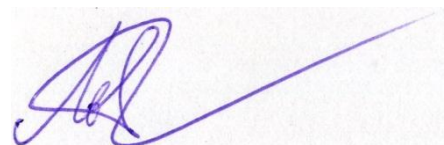


Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского
Российской академии наук
(ИОХ РАН)

На правах рукописи



Львов Андрей Геннадьевич

**СИНТЕЗ И СПЕКТРАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА
ДИАРИЛЭТЕНОВ АЗОЛЬНОГО РЯДА**

02.00.03 – органическая химия

Диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук

Научный руководитель - д.х.н., в.н.с. Ширинян В.З.

Москва – 2014 г.

Оглавление

I. ВВЕДЕНИЕ	3
II. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ	6
II.1. Фотохромные диарилэтены: корреляции «структура – свойства»	6
II.2. Синтез замещенных циклопент-2-ен-1-онов.....	45
III. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ.....	64
III.1. Дизайн и синтез азолсодержащих диарилэтенон 64	64
III.1.1. Квантово-химические расчеты и стратегия синтеза	64
III.1.2. Синтез 2,3-диарилциклопент-2-ен-1-онов	66
III.1.3. Синтез 2,3,4-триарилциклопент-2-ен-1-онов по реакции Назарова	70
III.1.4. Синтез диарилэтенон на основе циклогексенон	74
III.1.5. Синтез полиарилзамещенных фенолов	79
III.1.6. Синтез фотохромных диарилэтенон на основе циклоалкенон.....	81
III.2. Спектрально-кинетические характеристики и фотоперегруппировка диарилэтенон.....	84
III.2.1. Определение молярного коэффициента экстинкции фотоиндуцированной формы	85
III.2.2. Спектральные свойства.....	87
III.2.3. Фотоперегруппировка диарилэтенон, содержащих оксазолильные и фенильные остатки	97
III.2.4. Термическая стабильность фотоиндуцированной формы.....	103
III.2.5. Квантовые выходы фотореакций	105
IV. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ.....	112
IV.1. Синтез 2,3-диарилциклопент-2-ен-1-онов	114
IV.2. Синтез 2,3,4-триарилциклопент-2-ен-1-онов по реакции Назарова.....	124
IV.3. Синтез диарилэтенон на основе циклогексенон и фенола	133
IV.4. Синтез фотохромных диарилэтенон на основе циклоалкенон.....	144
IV.5. Фотоперегруппировка диарилэтенон, содержащих оксазолильные и фенильные остатки	147
IV.6. Диарилэтены с внутримолекулярной водородной связью	152
V. ВЫВОДЫ	155
VI. СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ	156
VII. ПРИЛОЖЕНИЯ	175

I. ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы исследования. В последнее десятилетие химия фотохромных диарилэтенон развиваются очень стремительно, поскольку они рассматриваются в качестве перспективных соединений для создания на их основе фоточувствительных и фотоуправляемых материалов различного практического назначения, в частности, молекулярных систем хранения информации нового поколения и молекулярных переключателей. Кроме того, наблюдается растущий интерес к использованию фотохромных диарилэтенон в биологии и медицине в качестве эффективного инструмента для пространственно-временного контроля биологических объектов и систем. Такое внимание к данному классу фотохромов обусловлено их высокой цикличностью (светостойкостью) и термической стабильностью фотоиндуцированной формы.

Фотохимические свойства диарилэтенон изучены достаточно хорошо. Традиционно в качестве ароматических заместителей в этих системах используются остатки тиофена или бензотиофена, но в последние годы активно исследуются производные азолов, имеющие ряд преимуществ по сравнению с тиофеновыми аналогами. В первую очередь следует отметить квантовые выходы фотореакций, которые для диарилэтенон тиофенового ряда значительно ниже, чем для азольных производных. Другими важными преимуществами диарилэтенон азольного ряда является возможность синтеза широкого ряда фотохромных соединений с различными заместителями, что позволяет устанавливать взаимосвязи между структурой и эксплуатационными свойствами для создания фотопереключаемых материалов с заданными характеристиками, а также способность азольных остатков к образованию внутри- и межмолекулярных нековалентных взаимодействий, главным образом водородных связей. Подобные свойства важны для использования фотохромов в биологических системах без образования дополнительной ковалентной связи между органической молекулой и биологическим объектом. Способность к нековалентным взаимодействиям может быть использована для улучшения эксплуатационных характеристик, в том числе, повышения квантового выхода прямой фотохромной реакции благодаря стабилизации геометрии молекулы.

Несмотря на вышеперечисленные преимущества, фотохромные диарилэтенон азольного ряда по сравнению с тиофеновыми аналогами в научной литературе представлены достаточно скромно. Одной из главных причин является труднодоступность исходных соединений, сложность и многостадийность синтеза целевых диарилэтенон. Отсутствие эффективных методов получения диарилэтенон на основе азолов также осложняет систематическое исследование физико-химических характеристик, главным образом фотохромных, и установление взаимосвязи между структурой и их свойствами.

Цель работы. Целью настоящей работы явилась разработка нового типа диарилэтенов азольного ряда (оксазолов, тиазолов, пиразолов и имидазолов), изучение их спектрально-кинетических характеристик и установление корреляции между структурой и свойствами.

В соответствии с целью работы были поставлены задачи:

- 1) разработка эффективных методов синтеза азолсодержащих диарилэтенов с различными этеновыми «мостиками» (циклопент-2-ен-1-он, циклогекс-2-ен-1-он, циклопентен и фенол)
- 2) исследование направленной химической модификации диарилэтенов азольного ряда с целью улучшения физико-химических характеристик;
- 3) комплексное изучение спектрально-кинетических свойств (спектральные характеристики, термическая стабильность фотоиндуцированной формы, квантовые выходы прямой и обратной реакций) полученных фотохромных диарилэтенов.
- 4) установление взаимосвязи между строением диарилэтенов и их спектрально-кинетическими характеристиками.

Научная новизна и практическая значимость работы. Разработаны удобные методы получения ранее труднодоступных диарилэтенов на основе производных циклопентенона и циклогексенона, и синтезирован широкий ряд новых фотохромных соединений азольного ряда (оксазол, тиазол, пиразол и имидазол).

Предложен эффективный синтетический протокол получения полиарилзамещенных фенолов, включающий стадию конденсации по Робинсону.

Обнаружена новая фотоперегруппировка в ряду диарилэтенов, содержащих оксазольный и бензольные производные в качестве арильных остатков, и на ее основе разработан альтернативный метод построения полиароматических систем, в том числе производных нафталина.

Предложен альтернативный метод синтеза арил(гетарил)производных циклопентена и циклогексена, ключевой стадией в котором является полное восстановление карбонильной группы по реакции ионного гидрирования.

Впервые проведено систематическое исследование спектрально-кинетических свойств широкого спектра диарилэтенов азольного ряда и установлены корреляции между этими характеристиками и структурой фотохромов.

Впервые показана возможность разработки фотохромных диарилэтенов с низкой термической стабильностью (Т-типа) на основе производных имидазола и пиразола, представляющих интерес в качестве светофильтров различного назначения.

Синтезирован широкий ряд новых диарилэтенон на основе азолов с высокими квантовыми выходами прямой и обратной реакций, которые представляют интерес в качестве эффективных фотопереключателел для биологических исследований.

Степень достоверности и апробация работы. Строение и чистота соединений, обсуждаемых в диссертационной работе, подтверждены данными ЯМР ^1H , ^{13}C (в том числе, с применением двумерных корреляционных спектров HSQC, HMBC, NOESY, COSY), ИК-спектроскопии, масс-спектрометрии (в том числе высокого разрешения), и элементного анализа. Используются современные системы сбора и обработки научно-технической информации: электронные базы данных Reaxys (Elsevier), SciFinder (Chemical Abstracts Service) и Web of Science (Thomson Reuters), а также полные тексты статей и книг.

По результатам работы опубликовано 3 статьи в научных журналах, рекомендуемых ВАК (*Org. Lett.* **2014**, 16, 4532-4535; *J. Org. Chem.* **2014**, 79, 3440–3451; *Mendeleev Commun.* **2014**, 24, 277-279) и 6 тезисов докладов. Основные результаты работы представлены в виде устных докладов на: Второй всероссийской научной конференции «Успехи синтеза и комплексообразования» (Москва, 23-27 апреля 2012); Всероссийской молодежной научной конференции «Актуальные проблемы органической химии» (Новосибирск, 9-14 июля 2012); VII Всероссийской конференции молодых учёных, аспирантов и студентов по химии и наноматериалам «Менделеев-2013» (Санкт-Петербург, 2-5 апреля 2013); International Symposium on Photochromism (Berlin, Germany, 23-26 September 2013); Всероссийской конференции «Современные проблемы химической науки и фармации» (Чебоксары, 3-4 апреля, 2013); VI Молодежной конференции ИОХ РАН (Москва, 16-17 апреля 2014).

Структура и объём работы. Материал диссертации изложен на 196 страницах (включая приложения) и включает 81 схему, 10 таблиц и 70 рисунков. Работа состоит из введения, литературного обзора (первая часть посвящена корреляциям между структурой и фотохромными свойствами диарилэтенон, вторая часть – методам синтеза производных циклопент-2-ен-1-она), обсуждения результатов, экспериментальной части, выводов, списка литературы из 254 наименований и приложений.

II. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ

II.1. Фотохромные диарилэтены: корреляции «структура – свойства»

Фотохромные диарилэтены (ДАЭ) являются перспективными элементами для создания фотоуправляемых материалов и устройств в самых разных областях химической науки и технологии. Они рассматриваются в качестве основы устройств оптической памяти,^[1-3] переключателей для органической электроники,^[4-6] актуаторов,^[7] фотоуправляемых катализаторов,^[8] используются для визуализации^[9,10] и управления процессами в биологии и медицине.^[11,12] Широко исследуются такие аспекты, как создание флуоресцентных переключателей,^[13] фотоактивных металлорганических комплексов^[14-16] и полимерных материалов,^[17,18] а также материалов с фото- и электроуправляемыми свойствами.^[19]

Для практического применения фотохром должен обладать рядом определенных физико-химических характеристик, главные из которых – определенная термическая стабильность фотоиндуцированного изомера, высокие квантовые выходы фотореакций, а также фотоустойчивость и заданные максимумы поглощения фотоиндуцированной формы. От термической стабильности зависит область применения фотохрома – от устройств оптической памяти, где необходима абсолютная термическая стабильность, до фотоуправляемых стекол и светофильтров, для которых важно короткое время термической релаксации. Высокие квантовые выходы фотореакций обеспечивают быстрый отклик фотохромного объекта и короткое время облучения, что непосредственно сказывается на долговечности материала.

Последний фундаментальный обзор, посвященный эксплуатационным свойствам диарилэтенев, опубликован М. Ирие в 2000 году^[1] и был посвящен исключительно тиенильным производным пфторциклопентена, а также малеимида и малеинового ангидрида в качестве этеновых «мостиков». С 2000 года произошло дальнейшее развитие химии диарилэтенев, серьезно расширился ряд апробированных этеновых «мостиков» и ароматических заместителей, что позволило добиться ощутимого прогресса в дизайне фотохромов с заданными свойствами. Данный обзор охватывает результаты работ последних 15 лет (а также некоторое количество работ, не вошедших в обзор^[1]), посвященных практически важным свойствам фотохромных диарилэтенев, таким как термическая стабильность фотоиндуцированного изомера, эффективность фотореакций (квантовые выходы), а также некоторые аспекты спектральных характеристик.

II.1.1. Спектральные свойства

Общие сведения. Фотохромизм диарилэтенон обусловлен обратимой электроциклической реакцией гексатриеновой системы открытой формы **A** с образованием метастабильного «закрытого» изомера **B** (Рисунок 1). Подавляющее большинство диарилэтенон проявляют так называемый «прямой» фотохромизм, то есть фотоиндуцированный изомер имеет более глубокую окраску по сравнению с исходным. Как правило, форма **A** имеет максимум поглощения в УФ области ($\lambda_{\text{max}} < 400$ нм), фотоиндуцированная форма поглощает в видимой области спектра (400-760 нм, отдельные диарилэтенон имеют максимумы поглощения в ближней ИК области).

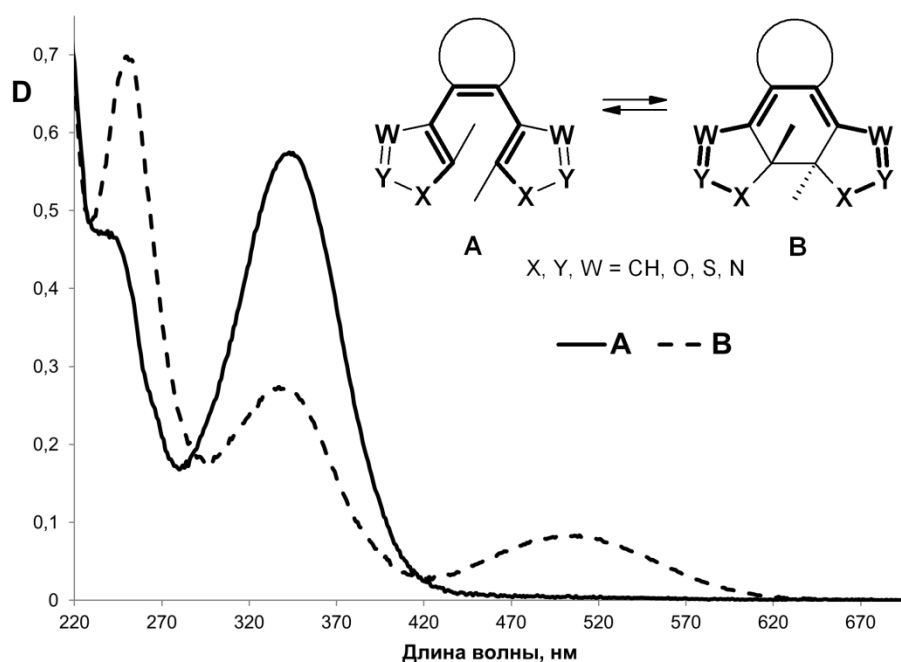


Рисунок 1. Структуры фотоизомеров и их типичные спектры поглощения.

Батохромный сдвиг максимума поглощения формы **B** по сравнению с **A** объясняется различной природой хромофорной системы. В случае изомера **A** цепочка состоит из трех сопряженных двойных связей, при этом две связи включены в ароматическую систему гетероциклических заместителей (Рисунок 1), что является причиной коротковолнового максимума поглощения. В ходе фотохромной реакции происходит перестройка связей в молекуле, и образуется четырехзвенная хромофорная система, которая обеспечивает поглощение формы **B** в видимом диапазоне спектра.

Спектральные характеристики (максимумы полос поглощения λ и коэффициенты экстинкции этих максимумов ϵ) имеют большое значение для практического применения диарилэтенон. Максимумы поглощения определяют параметры источников света, необходимые для управления фоточувствительными материалами и молекулярными устройствами,

коэффициенты экстинкции (наряду с квантовыми выходами) определяют чувствительность и время отклика.

Влияние «мостика» на спектральные свойства. В работах до 2000 года, обобщенных в обзоре,^[1] исследовались производные на основе перфторциклопентена **1**, ангидрида малеиновой кислоты **2** и малеинимида **3** в качестве этеновых «мостиков», главным образом, с тиофеновыми, а также некоторыми другими заместителями (Рисунок 2).

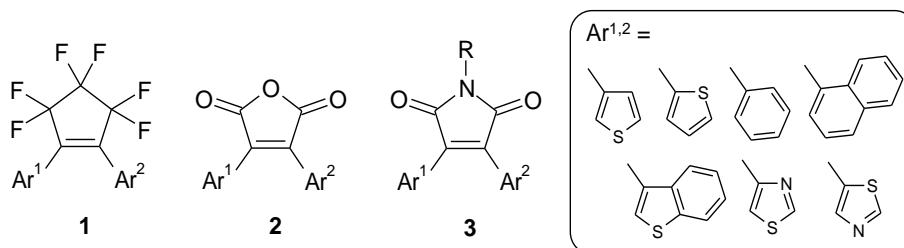


Рисунок 2. Структуры диарилэтен, изученные до 2000 года.

Выбор пятичленных «мостиковых» структур был обусловлен компромиссом между уменьшением планарности молекулы (что должно улучшать эффективность прямой фотохромной реакции, подробнее см. в разделе, посвященном квантовым выходам фотореакций) и гипсохромным сдвигом максимума поглощения формы **B** при увеличении размера «мостика». Последний факт был установлен на примере перфторциклоалкеновых производных.^[20] В ряду фотохромов **4-6**¹ (Рисунок 3) происходит гипсохромный сдвиг максимума поглощения от 532 нм (перфторциклобутен) до 526 нм (перфторциклопентен) и 510 нм (перфторциклогексен).

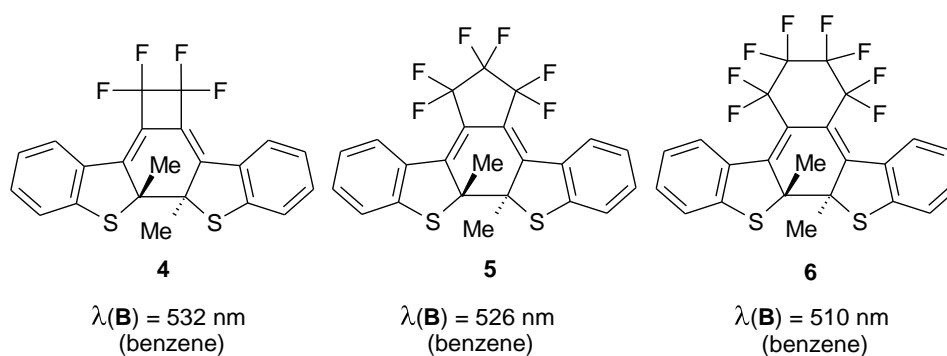


Рисунок 3. Зависимость спектральных свойств от размера «мостика».

Одним из главных направлений в химии диарилэтен за последнее десятилетие стало исследование фотохромных соединений с новыми этеновыми «мостиками». Самыми распространенными после перфторциклопентена стали диарилэтен на основе циклопентенов.

¹ Здесь и далее на схемах и рисунках будет изображена или исходная форма **A** или ее фотоиндуцированный изомер **B**, и, вне зависимости от обсуждаемого параметра, они будут иметь *одинаковые* порядковые номера.

По сравнению со структурами **1-3**, в которых этеновые «мостики» проявляют электроноакцепторные свойства, в случае производных цикlopентена имеет место гипсохромный сдвиг максимума полосы поглощения формы **B**. Так, соединения **7a,b**^[21] и **8**^[22] поглощают в области 534-562 нм, в то время как цикlopентеновые аналоги **9a,b**^[23] имеют поглощение фотоиндуцированной формы 231 и 529 нм, соответственно (Рисунок 4). Отдельно стоит остановиться на свойствах диарилэтена **9a**. Несмотря на то, что для этого соединения четкий максимум поглощения имеется только в УФ области, его раствор после облучения становится желтым благодаря плечу в видимой области.^[24] Такое поведение объясняется отсутствием молекуле сильных поляризующих заместителей. Замена одного из тиенильных заместителей на бензотиенильный приводит к желтому фотохрому **10**.^[25] Довольно большой гипсохромный сдвиг происходит при замене «мостика» в ряду дибензотиенильных фотохромов **5**^[26] и **11**^[27] – 72 нм.

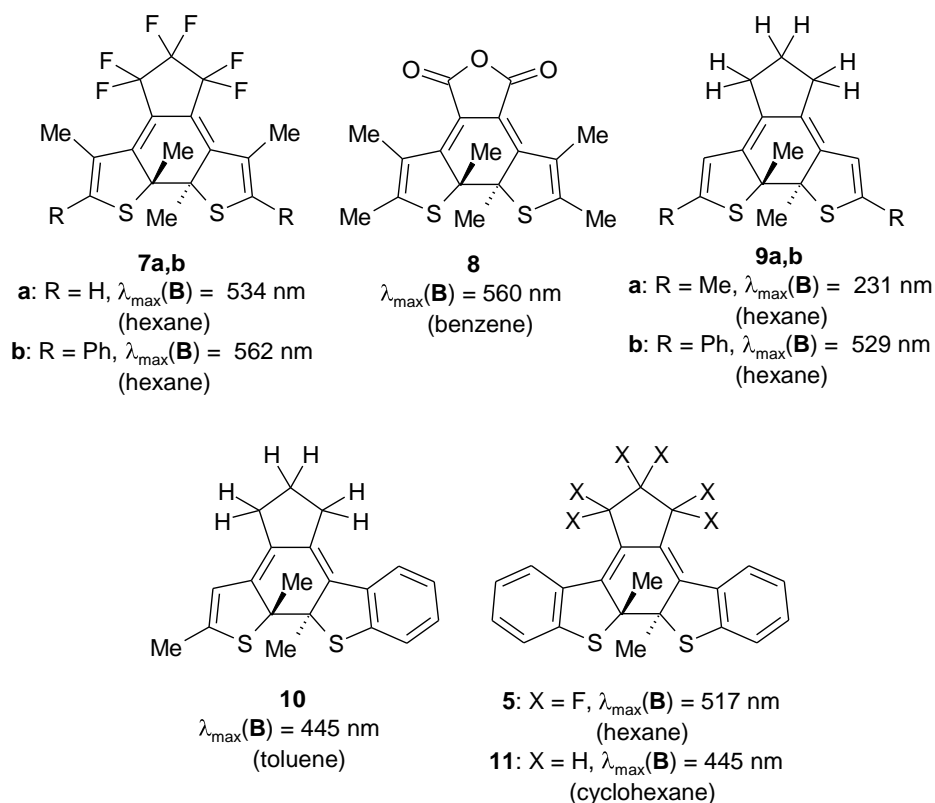


Рисунок 4. Сравнение спектральных свойств ДАЭ с различными «мостиками».

Интересно сравнить спектральные свойства ДАЭ **9a** с его близкими аналогами (Рисунок 5). Например, фотохромы **12**^[27] и **13**,^[28] имеющие аналогичную хромофорную систему, имеют четкое поглощение формы **B** в видимой области спектра (453 и 450 нм). Похожее поглощение имеет соединение **14** на основе цикlopентена.^[29] Аналог на основе инденового «мостика» **15** имеет максимум поглощения фотоиндуцированного изомера 469 нм.^[30]

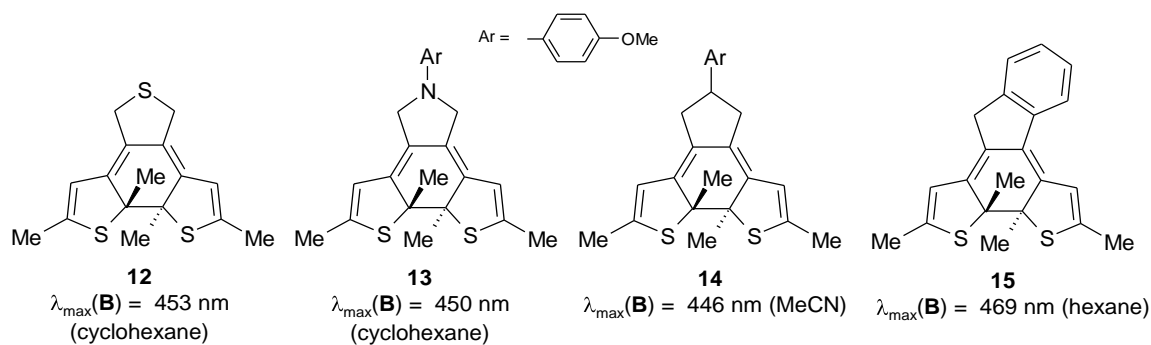


Рисунок 5. Сравнение спектральных свойств ДАЭ с различными «мостиками».

Введение одной или нескольких карбонильных групп в «мостик» **9a** способствует батохромному сдвигу максимума поглощения фотоиндуцированной формы в видимую область. Диарилэтен **16** на основе пентендиона имеет поглощение формы **B** 580 нм, введение дополнительных заместителей в свободное положение «мостика» приводит к батохромному сдвигу на 15 нм (**17a**) и 20 нм (**17b**) (Рисунок 6).^[31]

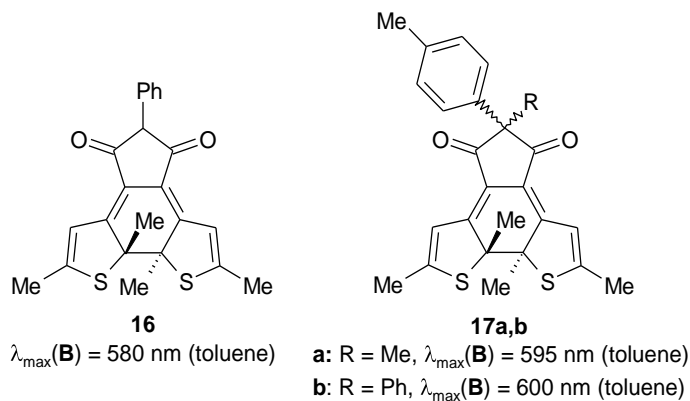


Рисунок 6. Спектральные свойства ДАЭ на основе пентендиона.

В нашей лаборатории были исследованы спектральные свойства ДАЭ на основе циклопентенона (Рисунок 7).^[32] По сравнению с дионом **16** диарилэтен **18** имеет более коротковолновый максимум поглощения (547 нм). Как и в случае с перфторциклопентеновыми ДАЭ **5** и **7a** замена остатка тиофена на бензотиенильный заместитель приводит к гипсохромному сдвигу поглощения формы **B** до 514 нм (**21**). В то же время, спектральные свойства изомеров **19** и **20** довольно сильно различаются (разница 16 нм), что связано с наличием карбонильной группы в хромофорной системе.

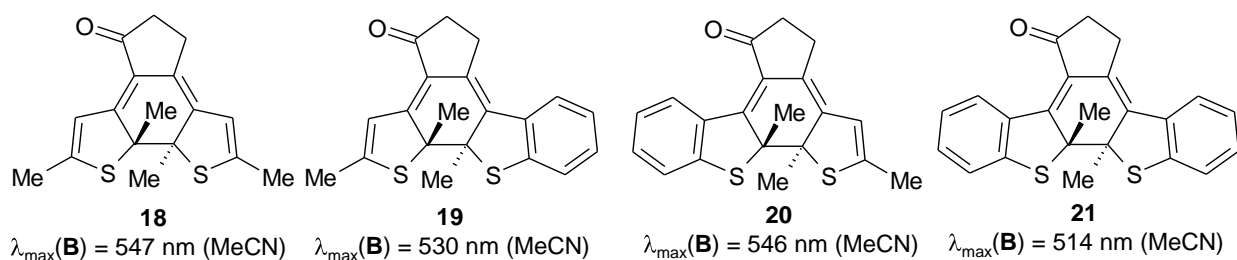


Рисунок 7. Спектральные свойства ДАЭ на основе циклопентенона.

На основе 2,3-диарилциклопентен-2-ен-1-онов с помощью химической модификации этенового «мостика» был получен широкий ряд новых фотохромов с различными заместителями в этеновом мостике и изучены их спектрально-кинетические свойства (Схема 1). Простые превращения соединения **18** позволяют менять максимум поглощения фотоиндуцированной формы в широких пределах. В ряду оксимных производных **22-24** поглощение формы **B** меняется от 494 до 611 нм,^[33] введение электронодонорных групп позволяет получить фотохромы с $\lambda_{\max}(\mathbf{B})$ от 563 нм (**25**) до 571 нм (**26**).^[32] Удлинение π -системы, как и в случае **26**, позволяет батохромно сдвинуть максимум поглощения до 585 нм в случае диарилэтена **27a** и до 603 нм в случае **27b**.^[34]

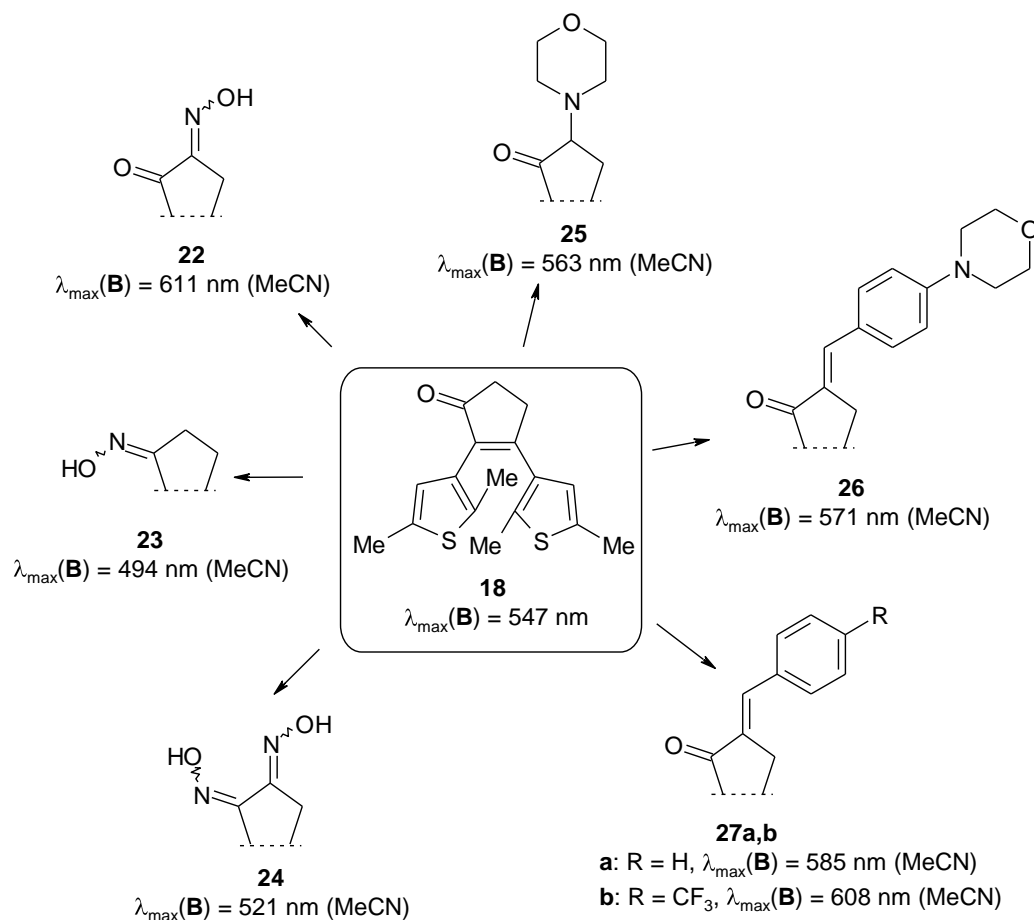


Схема 1. Управление спектральными свойствами с помощью химических модификаций «мостика».

Новым направлением химии фотохромных диарилэтенов стала замена неароматического карбо- или гетероциклического «мостика» на ароматические системы (проф. Т. Каваи предложил для таких диарилэтенов название «терарилены»). Первые примеры таких соединений были получены на основе различных азолов.^[35] В этом случае максимум поглощения фотоизомера диарилэтенов зависит от типа азола и заместителя в «мостике». Например, при переходе от имидазольного ДАЭ **28a** к оксазольному **29** происходит гипсохромный сдвиг максимума поглощения 43 нм (Рисунок 8). Замена фенильной группы (**28a**) на алкильный заместитель (**28b**) приводит к коротковолновому сдвигу 35 нм, что указывает на большой вклад заместителя в этеновом «мостике» в хромофорную систему. Наиболее коротковолновый максимум в этом ряду имеет диарилэтен **30** на основе тиазола, содержащий аминогруппу в азоле.

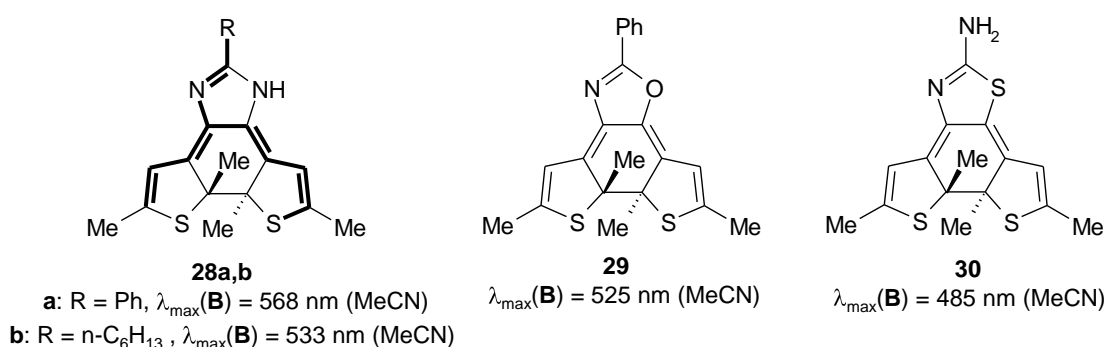


Рисунок 8. Спектральные свойства ДАЭ на основе азолов.

В качестве этенового «мостика» могут использоваться и другие гетероциклы. Например, в случае тиофена фотоиндуцированные изомеры ДАЭ **31** также имеют поглощение в области 558-584 нм (Рисунок 9).^[36] В случае двух последних фотохромов максимумы поглощения не различаются, что свидетельствует о ключевой роли хромофорной системы, проходящей через этеновый «мостик».

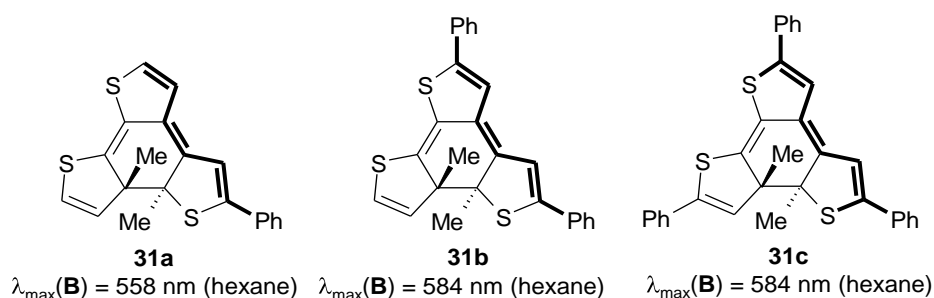


Рисунок 9. Спектральные свойства ДАЭ на основе тиофена.

Диарилэтены азольного ряда. Использование азолов в качестве ароматических остатков вместо тиофена оказывает существенное влияние на спектральные свойства фотохромных диарилэтенев. Замена тиофена на тиазол или оксазол приводит к гипсохромному сдвигу максимума поглощения фотоиндуцированной формы. В ряду диарилэтенев **7b**, **32a**,^[37]

32b^[38] (Рисунок 10) сдвиг составляет 37 нм (тиазол) и 100 нм (оксазол). В ряду их аналогов **33**,^[39] **34a**^[37] и **34b**,^[40] отличающихся способом присоединения гетероцикла к «мостику», сдвиг составляет 32 нм (тиазол) и 85 нм (оксазол).

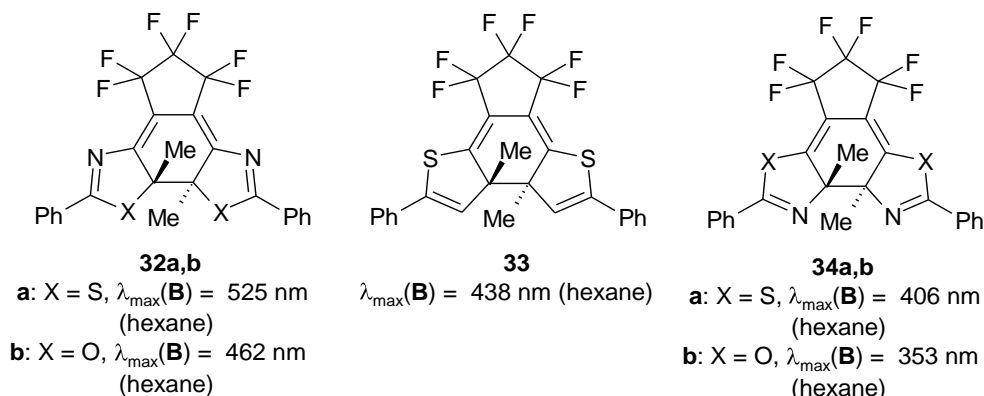


Рисунок 10. Спектральные свойства ДАЭ на основе азолов.

Влияние заместителей при реакционных центрах. Большое влияние на спектрально-кинетические свойства имеет заместитель при реакционных центрах диарилэтиенов, однако этот эффект в силу разных причин был изучен только для узкого круга функциональных групп. В ряду тиенилсодержащих (**35**^[41]) и тиазолилсодержащих диарилэтиенов (**36**^[42]) было изучено влияние на спектральные свойства метокси-групп (Рисунок 11). Оказалось, что в обоих случаях последовательная замена метильных заместителей приводит к батохромному сдвигу максимума поглощения формы **B**, причем весьма существенно для производных тиофена (на 25 и 50 нм в случае моно- и ди-метокси-групп, соответственно). Для тиазольных производных эти сдвиги относительно малы – от 534 нм (**36a**) до 540 нм (**36b**) и 555 нм (**36c**), соответственно. Данный эффект может быть объяснен индуктивным действием метокси-группы.

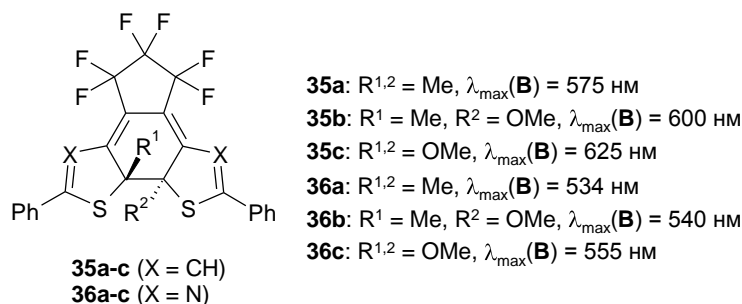


Рисунок 11. Введение метокси-групп в реакционные положения ДАЭ.

Введение заместителя электроноакцепторной природы (цианогруппы), показывает обратный эффект и приводит к гипсохромному сдвигу максимума поглощения на 17-21 нм в соединениях **37** и **38** по сравнению с диарилэтенами **7b** и **5**, соответственно (Рисунок 12).^[43] Введение в реакционные положения атомов фтора способствует небольшому батохромному сдвигу 5 нм (**39**^[44]), по сравнению с **7a**.

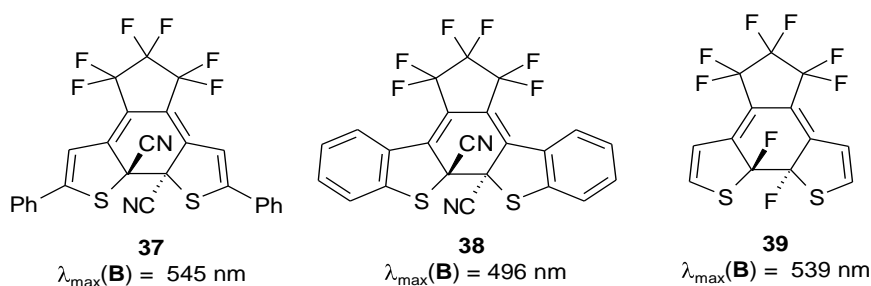


Рисунок 12. Введение циано-групп в реакционные положения ДАЭ.

Инверсные фотохромы. Фотохромные диарилэтены в зависимости от положения присоединения гетарильного остатка (тиенил, тиазолил, оксазолил и т.д.) делятся на нормальные (по 3-му положению тиофенового цикла, фотоциклизация приводит к удлинению хромофорной системы) и инверсные (по 2-ому положению тиофенового кольца, фотоциклизация приводит к укорачиванию хромофорной системы), в первом случае хромофорная система формы **B** более протяженная (Рисунок 13).

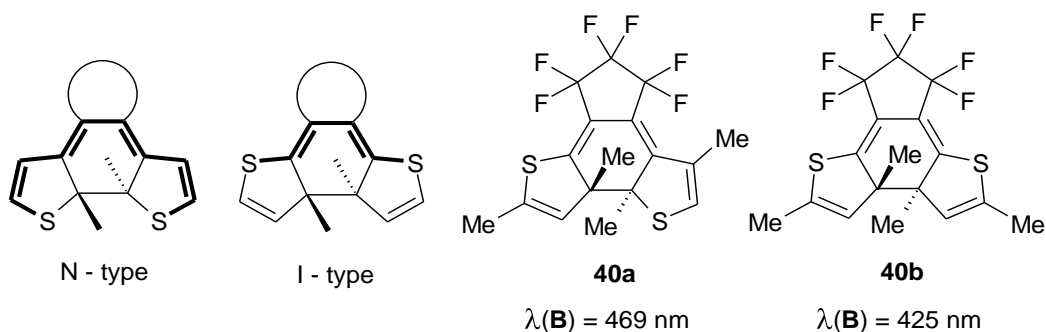


Рисунок 13. Фотоиндуцированные формы ДАЭ N- и I-типов.

Спектрально-кинетические свойства этих соединений отличаются сильно, в частности максимумы полос поглощения фотоиндуцированной формы инверсных фотохромов сдвинуты в коротковолновую область спектра, а квантовые выходы обратных реакций значительно выше по сравнению с аналогичным параметром нормальных диарилэтен. На рисунке 13 приведены примеры инверсных фотохромов на основе производных тиофена, максимум полосы поглощения фотохрома **40a** сдвинут в синюю область на 65 нм по сравнению с максимумом “нормального” фотохрома (соединение **7a**, Рисунок 4), а для инверсного соединения **40b** эта разница достигает 109 нм.^[45]

Инверсные фотопереключаемые диарилэтены на основе азолов представляют большой интерес, поскольку максимумы полос поглощения фотоиндуцированной формы этих соединений могут находиться в УФ-области, и при этом облучение не приводит к фотохромному превращению (изменению цвета раствора). Это явление было изучено для оксазолилзамещенного диарилэтена **34b** (Схема 2).^[40] Исходная форма этого фотохрома поглощает при 373 нм. Облучение светом с длиной волны более 380 нм приводит к

образованию фотоиндуцированной формы, с максимумом при 353 нм. Обратная реакция инициируется облучением УФ светом 254 нм, что становится возможным благодаря большому коэффициенту экстинкции формы **B** при 254 нм по сравнению с формой **A** и более высокому квантовому выходу обратной реакции (0.33 против 0.10).

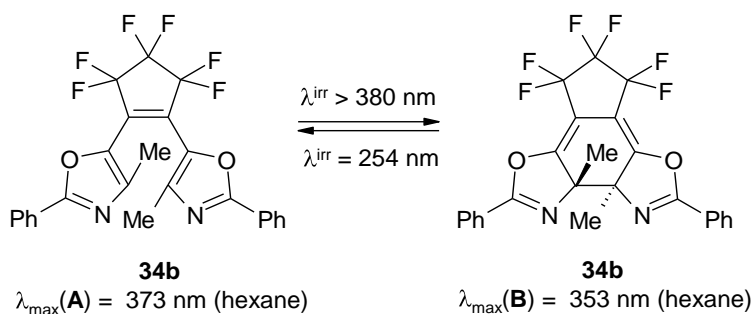


Схема 2. Инверсные ДАЭ на основе оксазола.

Еще один пример, связанный с инверсным фотохромизмом, описан для сульфонов **48** (Схема 3).^[46] Диарилэтен **48a** показывает «невидимый» фотохромизм, то есть формы **A** и **B** бесцветны. Для **48b** бесцветной является только фотоиндуцированная форма, в то время как исходный изомер благодаря небольшому поглощению в области после 400 нм является желтым, то есть в данном случае имеет место классический обратный фотохромизм. В обоих случаях фотохромизм является обратимым по тем же причинам, что и для оксазолилзамещенного ДАЭ **34b**.

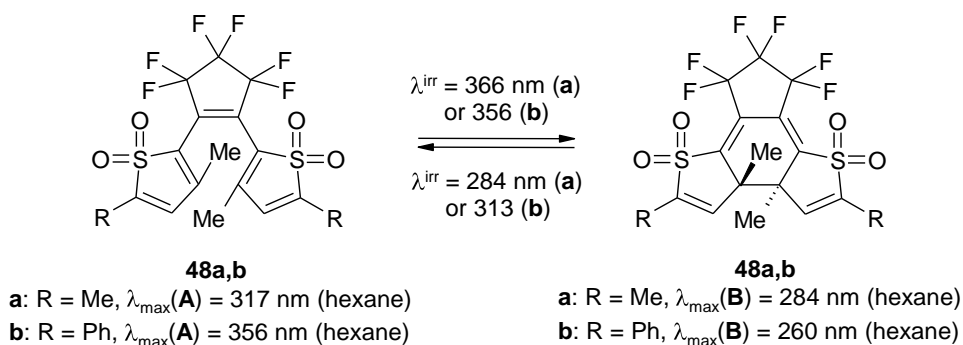


Схема 3. Инверсные ДАЭ на основе сульфона.

II.1.2. Термическая стабильность: корреляции «структура-свойства»

Термическая стабильность фотоиндуцированной формы является одним из важнейших свойств фотохромных соединений и во многом определяет область их практического применения. Термически обратимыми фотохромами (Т-типа) называют такие соединения, период полупревращения фотоиндуцированной формы которых невелик и принимает значения от секунд до часов или нескольких дней. Фотоиндуцированная форма термически необратимых фотохромов (Р-типа) имеет в темноте период термического полупревращения от десятков дней до нескольких десятков или даже сотен лет.

На Схеме 4 приведена энергетическая диаграмма процесса термического превращения фотохромных диарилэтенов из фотоиндуцированной формы **B** в исходную форму **A**. Непосредственно за скорость темнового обесцвечивания (термическую стабильность) формы **B** отвечает энергия активации E_A . Контролируя энергию переходного состояния (ПС) и энергию формы **B**, можно управлять термической стабильностью фотохромных диарилэтенов и проводить дизайн фотохромов, пригодных для различных практических целей.

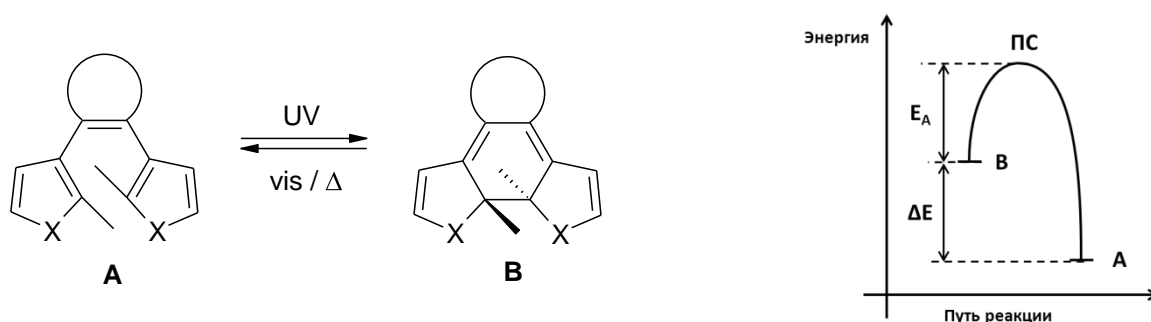


Схема 4. Фотохромная реакция диарилэтенов и энергетическая диаграмма темнового процесса фотоиндуцированной формы **B**.

На термическую стабильность фотоиндуцированной формы влияют главным образом следующие факторы:

- **Энергия ароматической стабилизации арильных (гетарильных) остатков при центральной двойной связи.** В ходе фотохромной реакции ДАЭ, поскольку в гекса триеновую систему входят двойные связи арильных остатков, происходит нарушение ароматической π -электронной системы двух ароматических заместителей (Схема 5), чем вызвана относительная нестабильность формы **B** (наличие разницы энергий ΔE). Было показано, что величина E_A коррелирует с разницей энергий основных состояний форм **A** и **B**, то есть, чем больше значение ΔE , тем меньше энергия активации и хуже термическая стабильность формы **B** (и наоборот).^[47,48]
- **Энергия ароматической стабилизации этенового «мостика».** Центральная двойная связь гекса триеновой системы может входить в состав ациклического, карбо- и гетероциклического, а также (гетеро)ароматического фрагмента. В последнем случае фотохромная реакция вызывает нарушение ароматичности не двух, а трех π -электронных систем, чем вызвана дополнительная дестабилизация формы **B**.
- **Стерические затруднения, вызванные заместителями в арильных остатках.** Циклическая форма **B** в отличие от формы **A** является структурно более жесткой из-за невозможности свободного вращения арильных остатков вокруг ординарных связей. Стерические затруднения, вызванные объемными заместителями или жестким

связыванием арильных остатков, повышают энергию формы **В**, тем самым уменьшая термическую стабильность.

- **Электронные факторы, влияющие на гексадиеновую систему.** В ряде случаев введение поляризующих заместителей, сопряженных с центральным циклогексадиеновым фрагментом, приводит к дестабилизации формы **В** и соответственно, уменьшает термическую стабильность.

Энергия ароматической стабилизации арильных (гетарильных) остатков при центральной двойной связи. Ключевым параметром, определяющим термическую стабильность диарилэтенон, является энергия ароматической стабилизации («ароматичность») заместителей при двойной связи.^[1,49] М. Ирие с сотр. был предложен удобный способ оценки данной величины для различных циклов с помощью расчета энергии основного состояния модельных структур **I** и **II** (Рисунок 14).^[47] Расчет разницы энергий этих молекул показал, что наименьшая потеря энергии происходит в случае замещенного тиюфена (4.7 ккал/моль), наибольшая – в случае замещенного бензола (27.7 ккал/моль), замещенные пиррол и фуран характеризуются промежуточными значениями.

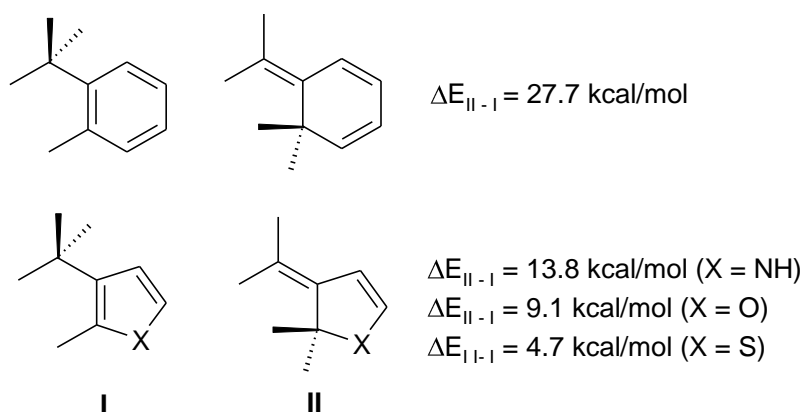


Рисунок 14. Модельные структуры для предсказания термической стабильности.

В соответствии с описанными выше данными, использование заместителей с высокой энергией ароматической стабилизации (бензол, пиррол) приводит к термически нестабильным диарилэтенам, заместителей с низкой ароматичностью (тиофен, фуран, тиазол) - к термически устойчивым. Например, диарилэтен **49**^[50] имеет стабильность фотоиндуцированной формы 13 минут, соединение **50**^[51] – 6.4 дня, фотохромы **7b** и **34a** – термически стабильны (Рисунок 15).²

² Здесь и далее под термической стабильностью подразумевается период полупревращения фотоиндуцированной формы в темноте при комнатной температуре (если не оговорено отдельно). Фотохромы определены как стабильные в тех случаях, когда они устойчивы более 12 часов при температуре 80° С.

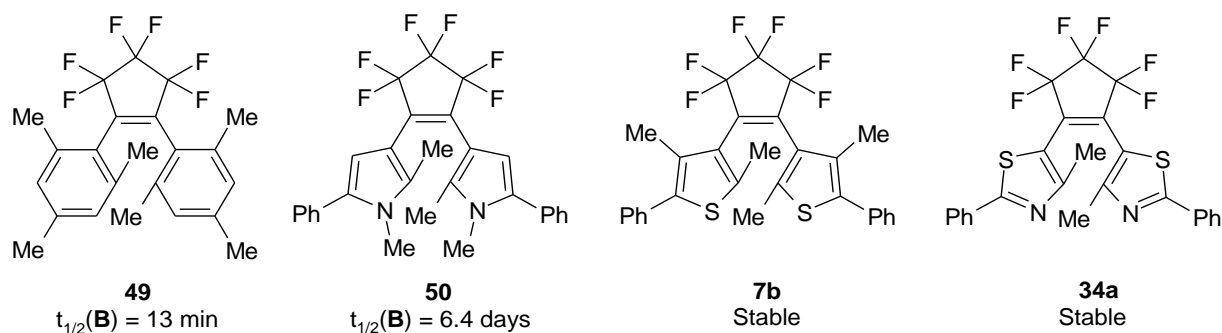


Рисунок 15. Зависимость термической стабильности от природы ароматических заместителей.

В последнее десятилетие широко изучалась идея контроля термической стабильности ДАЭ с помощью введения ароматических заместителей различной природы. Варьирование одного из арильных остатков, при сохранении неизменным второго заместителя, позволило получать ДАЭ с широким диапазоном значений термической стабильности. Такой подход реализован на примере фотохромов перфторциклопентенового ряда на основе нафталина **51**^[52] и пиррола **52**^[53] (наблюдается уменьшение стабильности в ряду **52a** > **52b** > **52c** > **52d**, Рисунок 16).

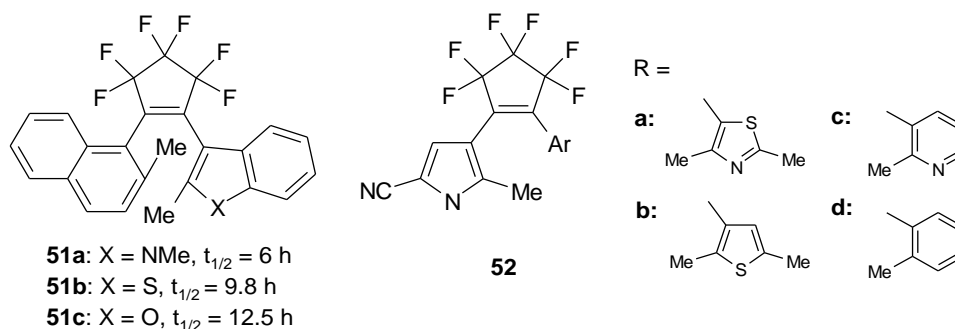


Рисунок 16. Зависимость термической стабильности от природы ароматической заместителей.

Несимметричные диарилэтены на основе перфторциклопентенового «мостика», в которых один из арильных остатков является производным тиофена, также являются термически необратимыми. В качестве второго заместителя были использованы тиазол^[54] (**53**, Рисунок 17), пиридин^[55] (**54**), нафталин^[56] (**55**), изоксазол^[57] (**56**), индол^[58] (**57**) или азаиндол^[59] (**58**). Таким образом, использование в качестве одного из арильных заместителей соединения с низкой энергией ароматической стабилизации, в данном случае производного тиофена, приводит к существенному повышению термической стабильности.

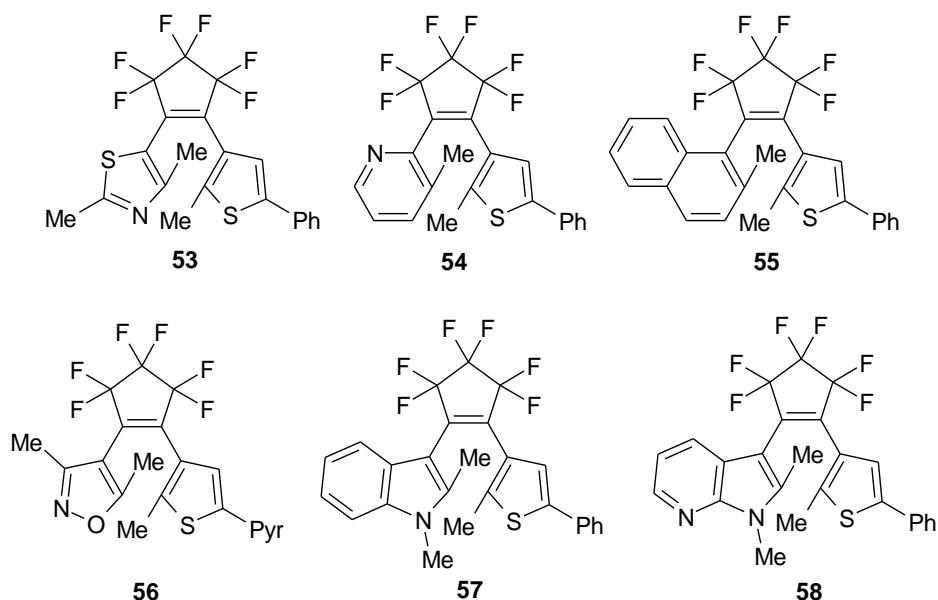


Рисунок 17. Различные ароматические заместители в термически стабильных ДАЭ.

Удобным способом повышения термической стабильности дитиенилэтенон является окисление атома серы до соответствующего диоксида, что приводит к потере ароматичности тиофенового кольца. Так, в ряду ДАЭ с цикlopентеноновым «мостиком» **18**, **19**, **59**, **60** при окислении атома серы в одном из тиофеновых колец до соответствующего тиофен-1,1-диоксида привело к значительному повышению термической стабильности (Рисунок 19).^[60]

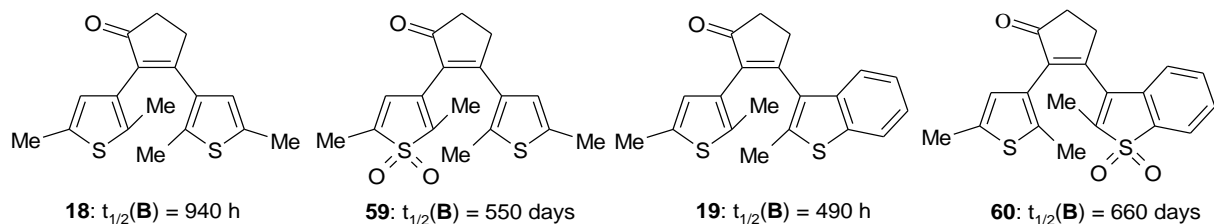
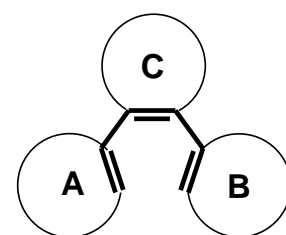


Рисунок 19. повышение термической стабильности окислением атома серы.

Энергия ароматической стабилизации этенового «мостика».

Удобным способом понизить термическую стабильность диарилэтенон стало использование ароматических систем в качестве этеновых «мостиков». Замена неароматических этеновых «мостиков» на ароматические приводит к уменьшению термической стабильности, поскольку в этом случае в ходе фотохромной реакции происходит нарушение ароматической π -системы трех, а не двух циклов (Рисунок 20).



A, B, C - aromatic rings

Рисунок 20

Впервые такие соединения были получены на основе азольных «мостиков»^[35] (дитиенилэтенны **28-30**, рисунок 8), самыми нестабильными оказались производные имидазола

(обесцвечивание происходит в течение нескольких минут), производные оксазола и тиазола обесцвечиваются за несколько часов.

В ряду соединений **63–65** при замене тиофена на тиазол происходит постепенное увеличение термической стабильности, что объясняется меньшей величиной энергии ароматической стабилизации тиазола (Рисунок 21).^[61] Диарилэтен **66** по сравнению с **63** показывает более высокое значение термической стабильности фотоиндуцированной формы (более 400 дней при 60 °С).^[62]

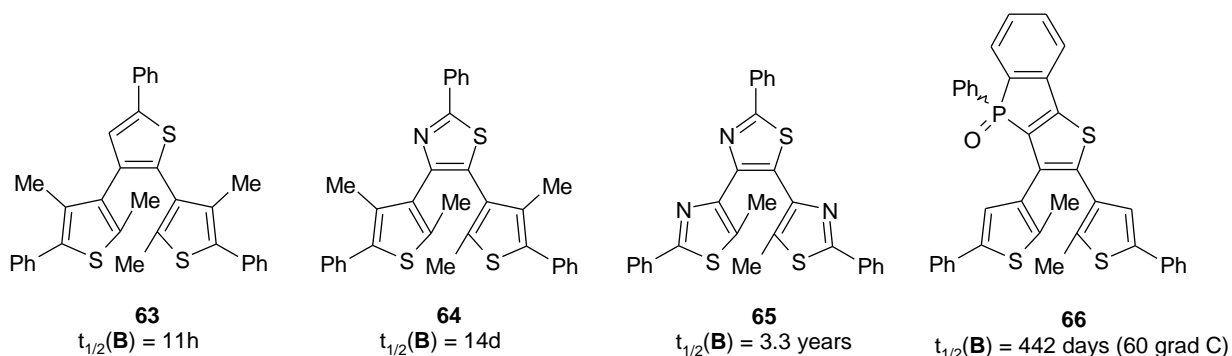


Рисунок 21. Влияние ароматичности «мостика» на термическую стабильность.

В работе^[63] был изучен ряд диарилэтенон с весьма необычными этеновыми «мостиками» (Рисунок 22). По утверждению авторов, причиной различий в термической стабильности этих соединений является степень ароматичности этеновых «мостиков». В случае бензотиадиазольного производного **67b** ее величина составила около 13 часов, а диарилэтен **67c**, где этеновый «мостик» менее ароматичен, показывает термическую стабильность на четыре порядка выше. ДАЭ **67a**, содержащий нафталимидный фрагмент имеет сравнительно низкую термическую стабильность, что, вероятно, связано с относительно высокой ароматичностью нафталиновой системы.

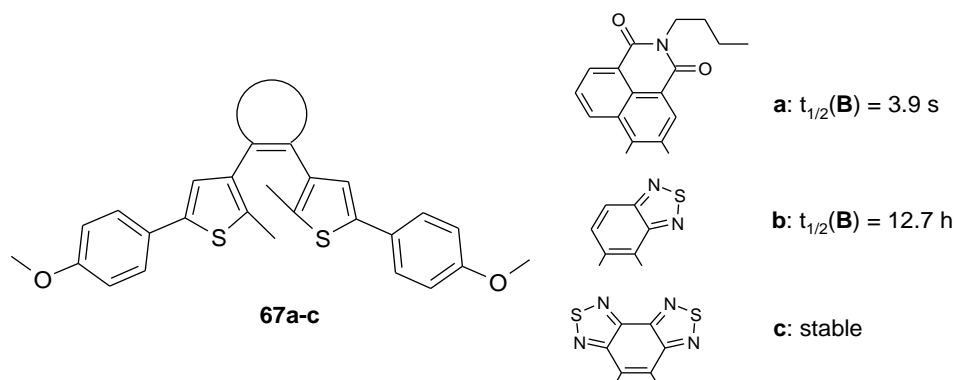


Рисунок 22. Влияние ароматичности «мостика» на термическую стабильность.

Сравнение термической стабильности диарилэтенон **68–70**^[64] показало, что окисление атома серы в тиофеновом кольце до соответствующего сульфона приводит к потере ароматичности этенового «мостика», что положительно влияет на термическую стабильность

фотоиндуцированной формы (Рисунок 23). Термическую рециклизацию изучали при нагревании в ксилоле при 80° С в течение 40 часов в темноте. Было найдено, что обратная реакция с образованием исходной формы протекает только для соединений **68** и **69**, причем за это короткое время наблюдается значительное уменьшение содержания циклической формы (примерно на 30%), тогда как диарилэтен **70** в этих условиях стабилен, и темновой процесс не наблюдается.

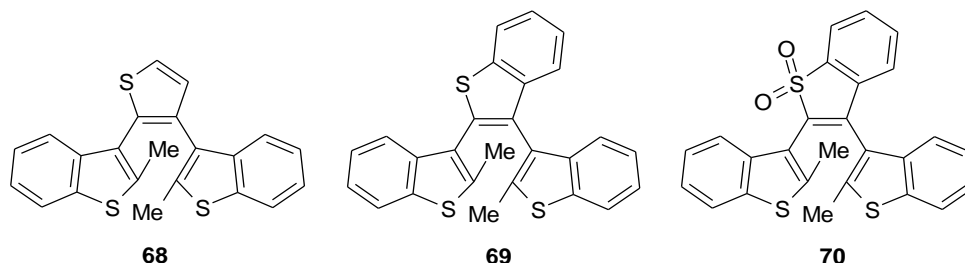
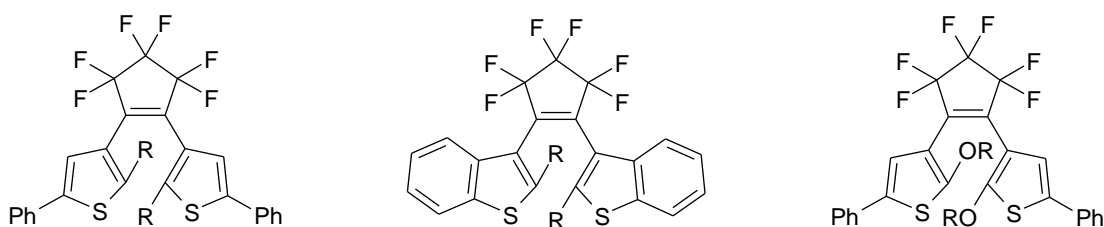


Рисунок 23. Диарилэтены с «мостиками» на основе тиафена.

Стерические затруднения, вызванные заместителями в арильных остатках. В ходе фотохромной реакции диарилэтенон происходит образование структурно жесткой циклической формы. Стерические факторы, которые дестабилизируют циклическую форму больше, чем открытую, будут уменьшать термическую стабильность фотохромов.

Первым примером такого воздействия стало введение объемных арильных заместителей в реакционные центры диарилэтена. Замена метильных группы на изопропильные в диарилэтенах **71** и **72** приводит к значительному снижению термической стабильности (Рисунок 24).^[65] В случае тиафеновых производных значение данной величины падает с 1900 лет до 91 дня, в случае бензотиафеновых производных фотохром с метильными группами образует стабильную фотоиндуцированную форму, с изопропильным заместителем – стабильность падает до 580 дней. Уменьшению термической стабильности способствует также введение объемных алкокси-групп, хотя в этом случае возможно действие и индуктивного эффекта. Увеличение объема заместителей в ряду диарилэтенон **73a-d** приводит к уменьшению термической стабильности от 420 лет до 2.2 года.^[66]



71a: R = CH₃, t_{1/2} = 1900 years

t_{1/2} = 550 h (100 grad C)

71b: R = CH(CH₃)₂, t_{1/2} = 91 days

t_{1/2} = 0.33 h (100 grad C)

71c: R = (CH₂)₂CH₃,

t_{1/2} = 29 h (100 grad C)

71d: R = CH₂CH(CH₃)₂,

t_{1/2} = 1.9 h (100 grad C)

72a: R = CH₃, stable

72b: R = CH(CH₃)₂, t_{1/2} = 580 days

73a: R = CH₃, t_{1/2} = 420 years

73b: R = C₂H₅, t_{1/2} = 65 years

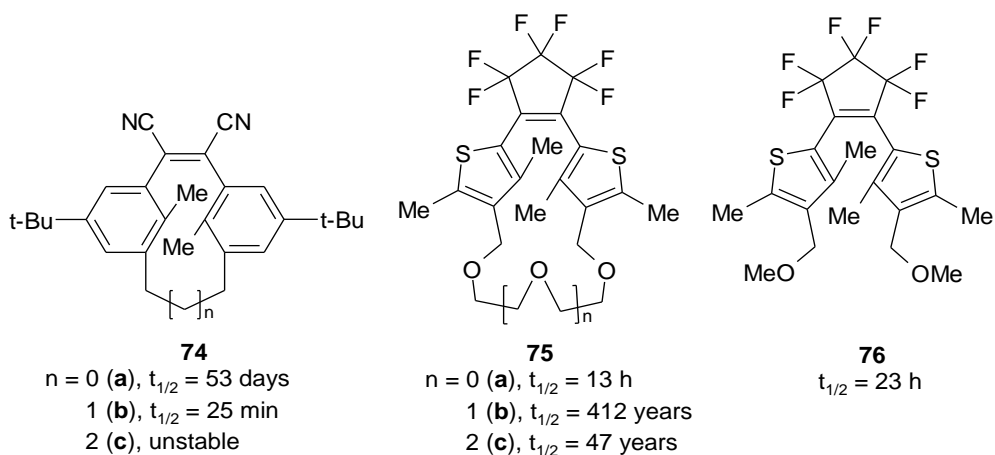
73c: R = CH(CH₃)₂, t_{1/2} = 7 years

73d: R = , t_{1/2} = 2.2 years

Рисунок 24. Влияние объемных заместителей на термическую стабильность.

Обобщение описанных выше результатов (дополненных данными для ДАЭ **71c,d**) было проведено в работе.^[67] Было показано, что существует четкая корреляция между скоростью термического обесцвечивания диарилэтенон и константами, описывающими стерические параметры алкокси- и алкильных заместителей (уравнение Тафта), и был сделан вывод, что возможен контроль термической стабильности диарилэтенон с помощью варьирования объема заместителей при реакционном центре.

Другой подход к контролю термической стабильности основан на ковалентном связывании арильных остатков между собой. Описаны диарилэтенон **74** с дицианоэтиленовым «мостиком» и фенильными остатками (Рисунок 25).^[68] Ковалентное связывание последних между собой с помощью алкильных цепочек различной длины делает невозможной *E/Z*-изомеризацию относительно двойной связи, и соединение претерпевает только π -электронную циклизацию. Авторы показали, что термическая стабильность фотоиндуцированного изомера соединений **74** уменьшается при увеличении цепочки. Так, период полупревращения продукта фотореакции **74a** составляет 53 дня, **74b** – 25 минут, а продукт реакции **74c** имеет настолько высокую скорость обесцвечивания, что авторам не удалось изучить ее кинетику.



74

n = 0 (a), t_{1/2} = 53 days

1 (b), t_{1/2} = 25 min

2 (c), unstable

75

n = 0 (a), t_{1/2} = 13 h

1 (b), t_{1/2} = 412 years

2 (c), t_{1/2} = 47 years

76

t_{1/2} = 23 h

Рисунок 25. Влияние линкера между ароматическими заместителями на термическую стабильность.

В продолжение исследований авторами была изучена подобная закономерность для дитиенилэтенов **75**, где тиофеновые остатки были соединены полиэфирными «мостиками» различной длины.^[69] Оказалось, что использование шестичленной эфирной цепочки приводит к уменьшению термической стабильности почти в два раза по сравнению с соединением **76**, которое содержит метоксиметильные заместители. Удлинение цепи приводит к значительному повышению стабильности вплоть до многих лет для **75b,c**.

Особый случай влияния стерического фактора был описан для терариленов **77**, введение в реакционные положения которых этинильных заместителей приводит к значительному понижению термической стабильности в растворе (Рисунок 26).^[70] Кинетический анализ показал, что энергия активации процесса термического обесцвечивания E_A диарилэтенов **77** практически неизменна (83-92 кДж/моль). В то же время, авторы обнаружили значительное увеличение предэкспоненциального фактора A в уравнении Аррениуса (наименьшее значение для **64** без этинильных групп, наибольшее – для **77c** с четырьмя этинильными заместителями). Авторы утверждают, что введение объемных и протяженных заместителей может ускорить процесс термического обесцвечивания за счет увеличения объема молекулы (что увеличивает вероятность столкновения в растворе, и, тем самым, ускоряет реакцию).

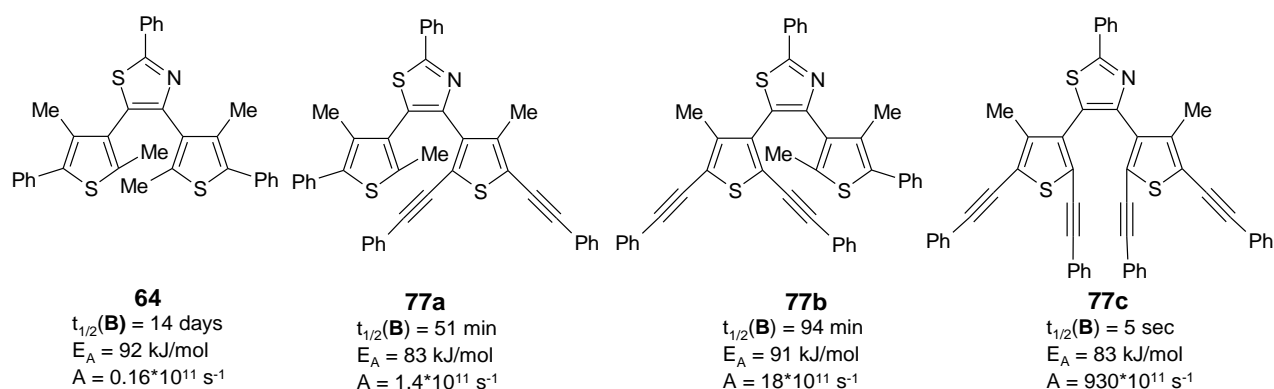
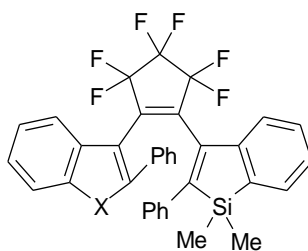


Рисунок 26. Влияние объемных заместителей на термическую стабильность.

Интересные результаты были описаны для диарилэтенов на основе бензо[*b*]силола **78** (Рисунок 27).^[71] Бензофурановое производное **78b** показало хорошую термическую устойчивость (стабильно при 25°C, и устойчиво более 3 часов при 70 °C в толуоле), в то время как его аналог **78a** на основе бензотиофена показал аномально низкое значение устойчивости 354 часа при комнатной температуре. Возможно, данные результаты обусловлены различной геометрией фотондуцированной формы, вызванной различными гетероатомами.



78

a: X = S, $t_{1/2}(\mathbf{B}) = 354 \text{ h}$

b: X = O, stable

Рисунок 27. Аномальное различие в термической стабильности производных силола.

Электронные факторы, влияющие на фотоиндуцированную форму фотохромных диарилэтиенов. Поляризация этенового «мостика», то есть несимметричное расположение поляризующих заместителей, также оказывает существенное влияние на термическую стабильность.

Ранее было показано, что термическая стабильность диарилэтиенов **79** на основе перфторциклопентенового «мостика» зависит от природы заместителей: введение электронодонорных заместителей не сказывается на стабильности, однако электроноакцепторные группы ухудшают данную характеристику (Рисунок 28).^[72] Замена «мостика» на циклопентеновый практически не сказывается на термической стабильности – диарилэтиены **79c** и **80**^[24] имеют близкие значения (3.3 и 4.27 мин соответственно).

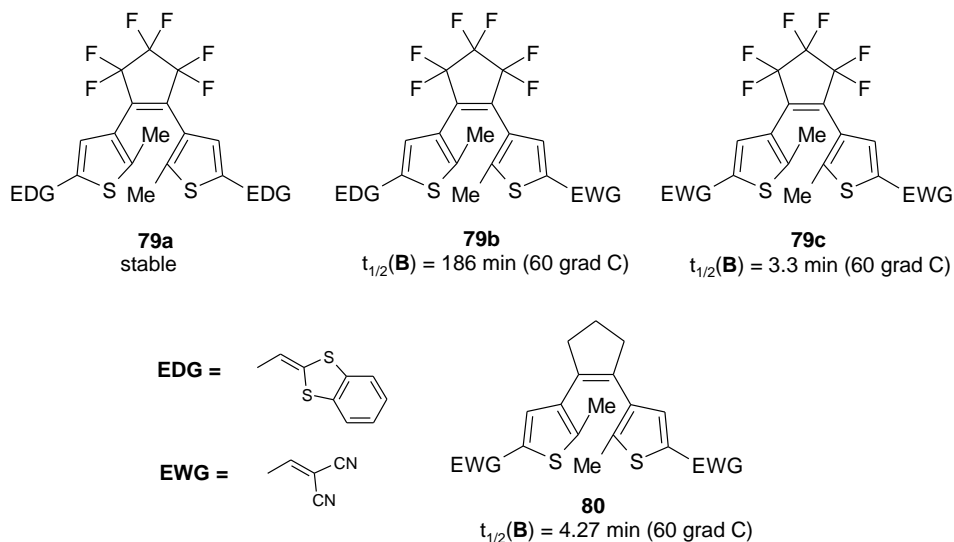


Рисунок 28. Влияние заместителей в ароматических остатках на термическую стабильность.

Закономерность сохраняется при замене тиюфенового кольца на пиррольное (Рисунок 29).^[73] В случае электронодонорного (**81a**) и слабоакцепторного заместителей (**81c**) термическая стабильность выше, чем в случае электроноакцепторных групп (**81b** и **81d**). Введение этинильной и, в особенности, фенильной групп способствует увеличению периода полупревращения формы **B**.

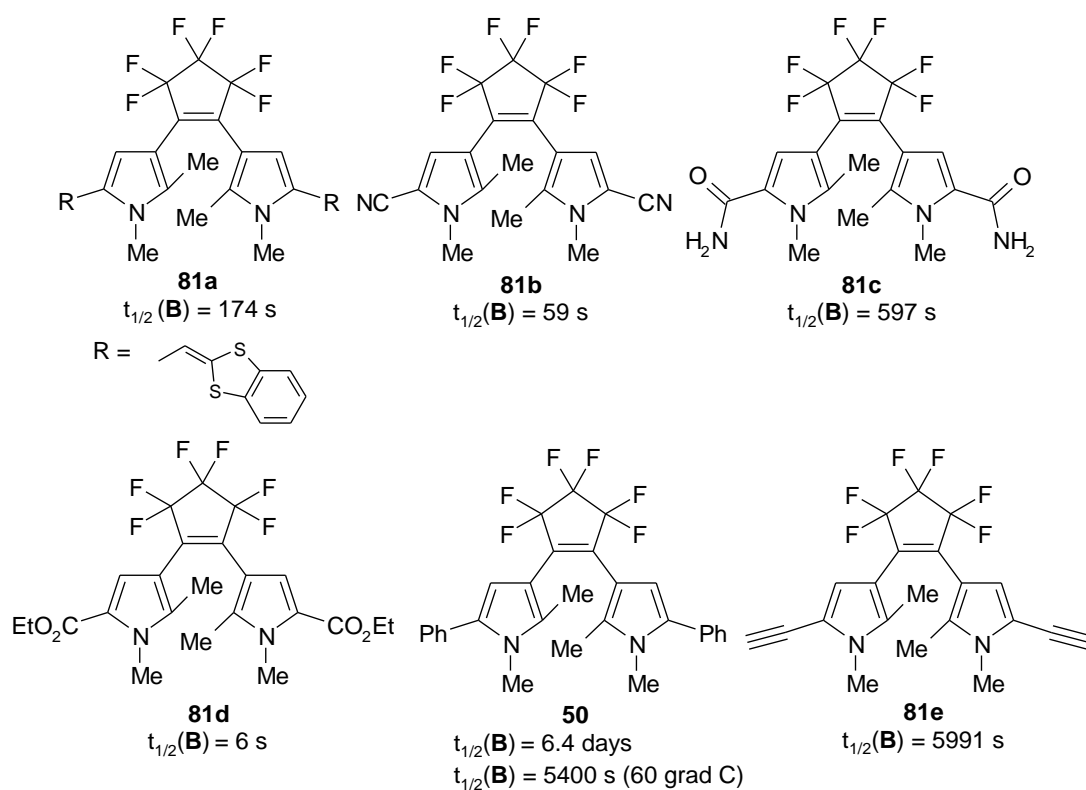


Рисунок 29. Влияние заместителей в ароматических остатках на термическую стабильность.

Интересным фактом является то, что симметричные «мостики» электронодефицитной или электроноизбыточной природы (перфторциклопентен, малеиновый ангидрид, циклопентен) обеспечивают термическую стабильность фотоиндуцированной формы, в то время как несимметричный «мостик» с карбонильной группой приводит к значительному понижению термической стабильности до 940 часов (диарилэтен **18**). Введение электроноакцепторной группы в циклопентеноновый «мостик» соединения **18** приводит к увеличению термической стабильности в случае кетоксима **22**, что можно объяснить ослаблением поляризации молекулы (Рисунок 30).

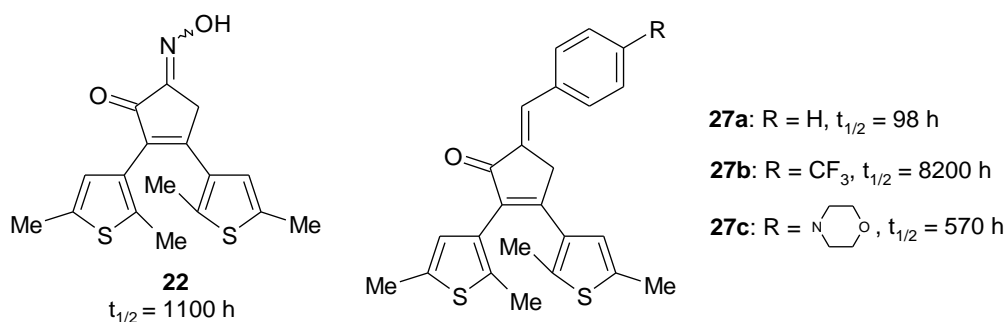


Рисунок 30. Влияние заместителей в этеновом «мостике» на термическую стабильность.

Управление термической стабильностью ДАЭ на основе циклопентенонового «мостика» может быть также осуществлено введением дополнительной π-электронной системы, сопряженной с карбонильной группой. Введение бензилиденовой группы в **27a**

приводит к значительному уменьшению термической стабильности с 940 до 98 часов, а наличие аминогруппы в арилиденовой системе (**27c**) приводит к усилению поляризации и понижению стабильности до 570 часов. В то же время наличие электроноакцепторной группы в арилиденовой системе способствует повышению стабильности до 8200 часов (соединение **27c**).

Возможно переключение фотохромных диарилэтинов между состояниями с высокой и низкой термической стабильностью фотоиндуцированной формы (Схема 5).^[74] Диарилэтины **82**, содержащие аминогруппу в арильных остатках, показывают высокие значения термической стабильности (980 дней для **82a** и 2900 дней для **82b**). Протонирование с помощью трифторметансульфокислоты приводит к соответствующим фотохромным производным, термическая стабильность которых уменьшается до 0.96 дня (**82a**) и 64 дней (**82b**).

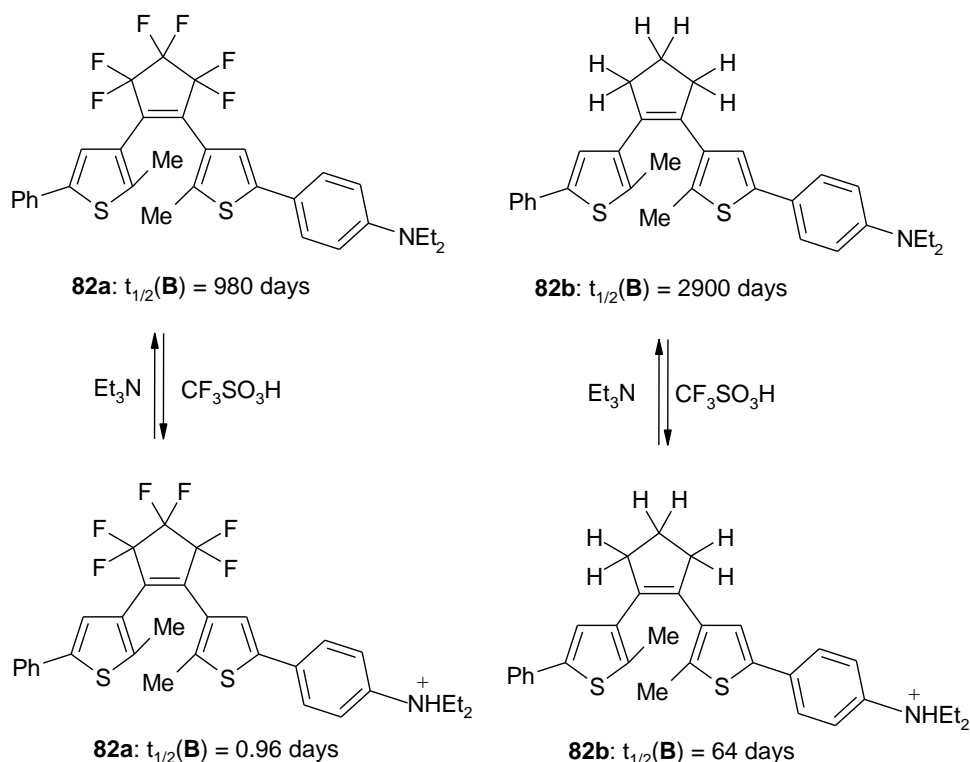


Схема 5. Управление термической стабильностью диарилэтинов.

II.1.3. Квантовые выходы прямой и обратной фотореакций диарилэтинов

Эффективность прямой и обратной фотохромных реакций, является важнейшей характеристикой фотохромов.^[1,75] Мерой эффективности фотохимического процесса является квантовый выход. Высокие квантовые выходы позволяют избегать длительного облучения светом и повышают чувствительность фотохромов и материалов на их основе. Фотохромизм диарилэтинов обусловлен циклизацией гексатриеновой системы (квантовый выход Φ_{AB}) и раскрытием циклогексадиенового кольца (квантовый выход Φ_{BA}), которые протекают под действием УФ и видимого света соответственно (Схема 6).

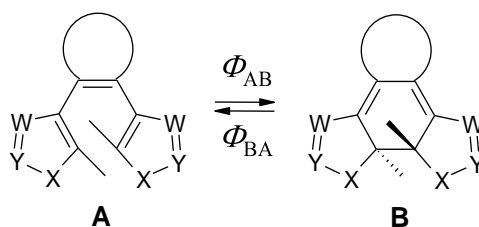


Схема 6. Квантовые выходы фотореакций диарилэтенев.

II.1.3.1. Прямая фотохромная реакция

Для успешного протекания прямой фотохромной реакции циклизации важны два фактора – антипараллельное расположение ароматических заместителей **AP** (обеспечивающее конротаторную циклизацию, разрешенную правилом Вудворда-Гофмана для фотореакций, Схема 7) и расстояние между реакционными центрами, которое должно быть не более чем 4.20 Å (данная величина установлена при анализе фотохромных свойств ряда диарилэтенев в кристаллической фазе).^[76] Таким образом, геометрия молекулы является определяющей для эффективности протекания данного процесса.

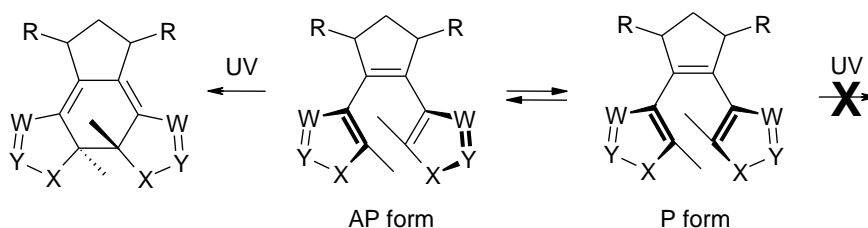


Схема 7. Конформации фотохромных диарилэтенев и их реакционная способность.

Можно выделить следующие факторы, влияющие на геометрию и, тем самым, на реакционную способность диарилэтенев:

- Нековалентные взаимодействия (между «мостиком» и арильными остатками или между двумя арильными остатками);
- Ковалентные связи (между «мостиком» и арильными остатками или между двумя арильными остатками);
- Стерические затруднения, вызванные наличием объемных заместителей в «мостике» или арильных остатках, в последнем случае в первую очередь при реакционных центрах;
- Размер этенового «мостика».

Эти факторы могут оказывать влияние на геометрию молекулы различным образом. Чаще всего они влияют на соотношение **AP**- и **P**-конформеров и, тем самым, на квантовый выход циклизации, который может принимать значения от 0 до 1 (100%). Также возможна стабилизация неактивной конформации, из-за чего соединение не будет проявлять фотохромизма.

Нековалентные взаимодействия между ароматическими заместителями. Впервые контроль над фотохромными свойствами в ряду диарилэтенов с помощью нековалентного взаимодействия был предложен в работе.^[77] В неполярном бензоле диарилэтен **83'**, содержащий карбоксильные группы в арильных остатках, образует внутримолекулярные водородные связи, превращаясь нефотохромную форму **83''** (Схема 8). Увеличение полярности среды, достигаемое прибавлением этанола, приводит к разрушению внутримолекулярных водородных связей и появлению фотохромных свойств. Фотохром **83** стал первым примером диарилэтена с «управляемой реакционной способностью» (“gated reactivity”). Данный термин обозначает внешнее управление фотохромизмом («включение»/«выключение») с помощью третьего воздействия (stimuli) (кроме света УФ и видимой областей), в данном случае с помощью изменения полярности среды.

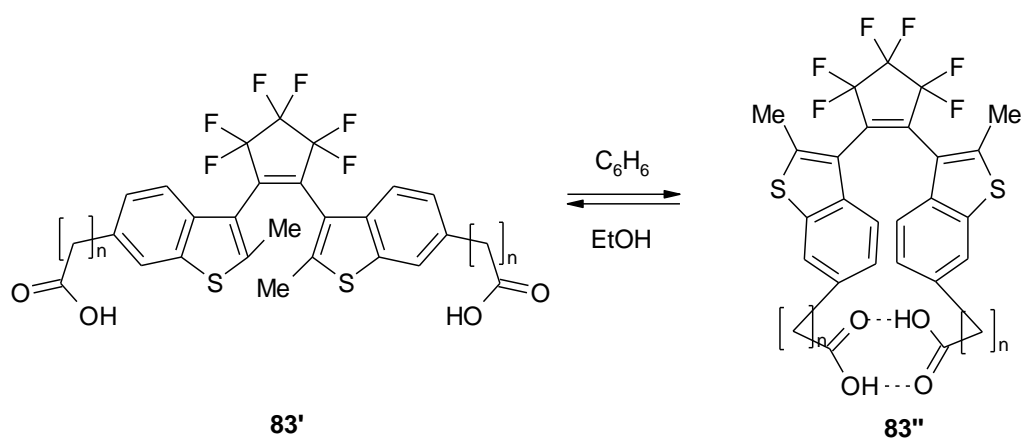


Схема 8. Первый пример управления конформацией ДАЭ с помощью нековалентных взаимодействий.

Похожий пример “внешнего” управления реакционной способностью описан для фотохромных производных тиазола, однако в данном случае в качестве такого стимула стало прибавление кислотного агента.^[78] Диарилэтен **84** в присутствии трифторида бора не проявляет фотохромные свойства, поскольку в этом случае происходит образование неактивного комплекса **85** (Схема 9). Добавление триэтиламина к реакционной смеси приводит к восстановлению фотохромных свойств.

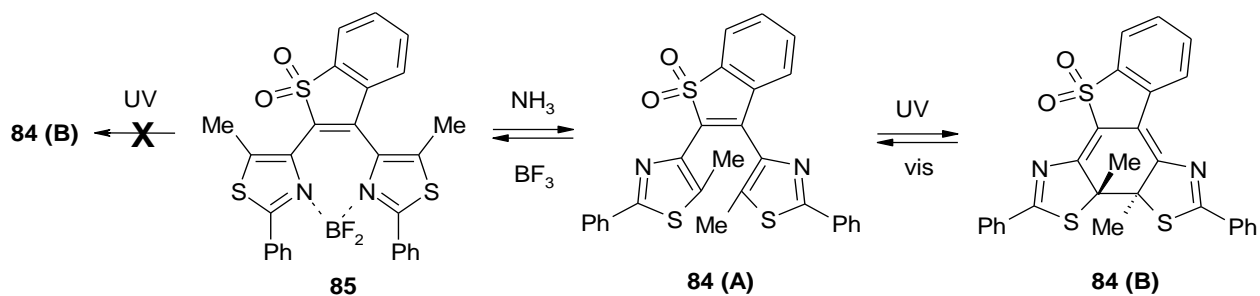


Схема 9. Конформации фотохромных диарилэтенов и их реакционная способность.

Также конформация диарилэтена может управляться с помощью π - π стэкинга между заместителями в арильных остатках.^[79] Диарилэтен **86** содержащий в качестве заместителя краситель – тиазоловый оранжевый, проявляет обычные фотохромные свойства в ацетонитрильном растворе (Рисунок 31). В то же время, в водном растворе этот диарилэтен неактивен, что обусловлено внутримолекулярным гидрофобным взаимодействием между остатками красителя, которое стабилизирует неактивную параллельную конформацию. Интересной находкой авторов является то, что в присутствии полинуклеотидов (фрагментов ДНК) в растворе соединение **86** обладает фотохромными свойствами за счет взаимодействия с парами нуклеотидов аденин-тимин (АТ) или гуанин-цитозин (ГЦ) разных цепочек ДНК, что восстанавливает фотоактивную конформацию.

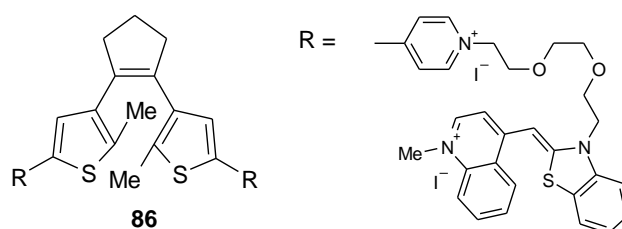


Рисунок 31. Диарилэтен на основе красителя тиазолового оранжевого.

Нековалентные взаимодействия между ароматическими заместителями и «мостиком». Были описаны производные малеинимида **87**, замещенные по второму положению тиофенового кольца, которые в отличие от своих структурных аналогов **88** и **89** даже в растворах не обладали фотохромными свойствами (Рисунок 32).^[80,81] Дальнейшие исследования показали, что в кристаллической фазе, несмотря на антипараллельную конформацию и расстояние между реакционными центрами 3.47 Å, диарилэтен **87b** не обладает фотохромными свойствами.^[82] Анализ кристаллической структуры показал наличие аттрактивного взаимодействиями между атомами серы тиофеновых заместителей и атомами кислорода этенового «мостика» (расстояние между атомами меньше суммы ван дер Ваальсовых радиусов), которое, по всей вероятности, является причиной отсутствия фотопереключения.

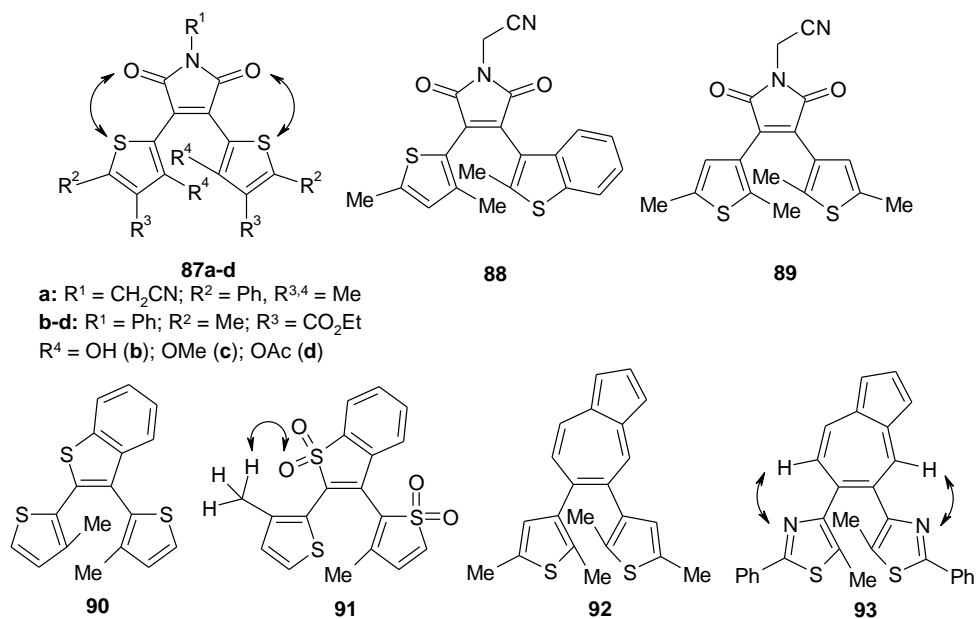


Рисунок 32. Влияние нековалентных взаимодействий на реакционную способность ДАЭ.

Влияние внутримолекулярных нековалентных взаимодействий на фотохромную реакцию циклизации было выявлено при изучении спектрально-кинетических характеристик диарилэтен **90** и **91**.^[83] Окисление первого соединения, которое является типичным фотохромом, до соответствующего сульфона **91** приводит к потере фотохромных свойств, как в растворе, так и в кристаллической фазе. Рентгеноструктурные исследования соединения **91** показали, что водородная связь между метильной группой и атомом кислорода сульфоновой группы «мостика» стабилизирует фотохимически неактивную конформацию соединения.

Внутримолекулярное нековалентное взаимодействие может также стабилизировать реакционноспособную конформацию. Так, в работе^[84] было найдено, что тиофеновый диарилэтен на основе азулена **92** в отличие от азольного аналога **93** не проявляет фотохромные свойства. Квантово-химические расчеты показали, что в соединении **92** более энергетически выгодной является неактивная параллельная конформация, в отличие от ДАЭ **93** с тиазольными заместителями. Авторы сделали предположение, что такие различия в реакционной способности обусловлены наличием внутримолекулярных водородных взаимодействий между азуленовым «мостиком» и тиазольными заместителями, которые стабилизируют фотоактивную конформацию.

Впервые четкое свидетельство о том, что внутримолекулярные нековалентные взаимодействия могут увеличивать эффективность циклизации, было получено в работе под руководством проф. Я. Йокоямы (Y. Yokoyama) на примере ДАЭ **94** и **95** (Рисунок 33).^[85] Диарилэтен **94**, построенный на основе инденонового «мостика» и тиазольных заместителей, характеризуется низкой эффективностью фотореакции циклизации (10% в ацетонитриле, Таблица 1). В то же время, ацетальное производное **95** показало высокие значения квантового

выхода (63% в ацетонитриле и 81% в гексане), причем последняя величина являлась на момент публикации статьи наибольшей среди всех известных диарилэтенов. Авторы предположили, что это является следствием стабилизации конформации молекулы за счет двух водородных N-H связей между «мостиком» и тиазольными заместителями. О существовании нековалентного взаимодействия свидетельствуют результаты квантово-химического расчета (расстояние между атомами меньше суммы Ван-дер-Ваальсовых радиусов), а также эффект растворителя – снижение полярности растворителя приводит к усилению нековалентных взаимодействий и, соответственно, к увеличению эффективности циклизации. Важно также отметить, что увеличение квантового выхода циклизации сопровождается увеличением конверсии открытой формы в циклическую (увеличение содержания фотоиндуцированного изомера в фотостационарном состоянии).

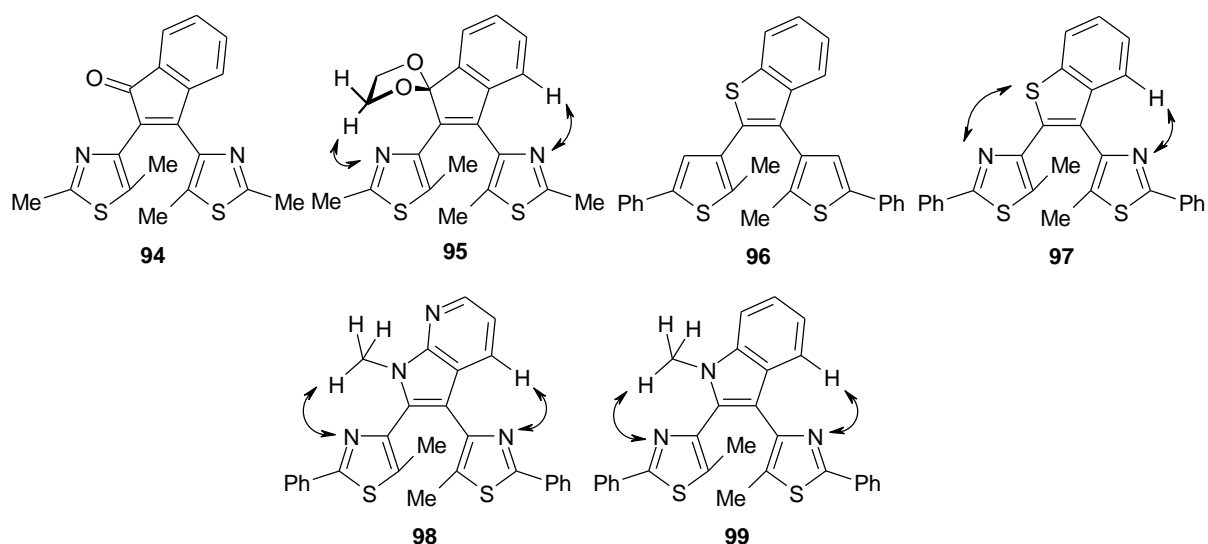


Рисунок 33. Внутримолекулярные нековалентные взаимодействия «мостика» и заместителей.

Таблица 1. Физико-химические характеристики для ДАЭ с нековалентными взаимодействиями «мостик–ароматический заместитель».

№	Растворитель	Φ_{AB}^*	Φ_{BA}^\dagger	Conv (PSS) [‡]	№	Растворитель	Φ_{AB}	Φ_{BA}	Conv (PSS)
94	Ацетонитрил	0.10	0.016	58%	101d	Гексан	0.64	0.15	90%
95	Гексан	0.81	0.011	99%		Метанол	0.54	0.14	88%
	Ацетонитрил	0.63	0.063	91%	102a	Гексан	0.74	-	97.6%
96	Гексан	0.49	0.029	90%		Ацетонитрил	0.49	-	93.0%
	Метанол	0.38	- [§]	-	102b	Гексан	0.78	-	96.6%
97	Гексан	0.98	0.008	96%		Ацетонитрил	0.60	-	92.9%
	Метанол	0.54	-	-	102c	Гексан	0.85	-	97.9%
98	Гексан	0.90	0.007	95%		Ацетонитрил	0.64	-	94.9%
	Метанол	0.90	-	-	106a	Ацетонитрил	0.50	0.01	92%
99	Гексан	0.83	-	97%	106b	Ацетонитрил	0.57	0.01	94%
100a	Гексан	0.30	0.22	-	106c	Ацетонитрил	0.57	0.01	84%
	Метанол	0.60	0.16	-	106d	Ацетонитрил	0.61	0.01	90%
100b	Гексан	0.24	0.26	-	106e	Ацетонитрил	0.64	0.01	92%
	Метанол	0.88	0.16	-	106f	Ацетонитрил	0.83	0.01	93%
101a	Гексан	0.05	0.32	39%	106g	Ацетонитрил	0.32	0.04	64%
101b	Гексан	0.16	0.16	62%	106h	Ацетонитрил	0.25	0.54	62%
101c	Гексан	0.61	0.04	88%	108a	ТГФ	0.729	-	89.5%
	Метанол	0.53	0.05	87%	108b	ТГФ	0.906	-	95.8%

* Квантовый выход реакции циклизации; [†] Квантовый выход реакции рециклизации; [‡] Конверсия ДАЭ в фотостационарном состоянии; [§] Нет данных.

Дальнейшее «использование» внутримолекулярных взаимодействий для увеличения эффективности циклизации позволило проф. Т. Каваи (Т. Kawai) с сотр. практически достичь максимально возможного значения квантового выхода циклизации 98%.^[86] Замена тиофеновых заместителей в ДАЭ **96**, характеризующегося невысокими значениями квантового выхода (38-49%), на тиазол (**97**) привела к критическому улучшению эффективности циклизации в гексане (Таблица 1), объясняемой стабилизацией конформации молекулы. Существование нековалентных взаимодействий S-N и N-H было доказано авторами с помощью рентгеноструктурного анализа и температурно-зависимой спектроскопии ¹N ЯМР.

Влияние полярности растворителя было нивелировано при замене бензотиофенового «мостика» на азаиндольный. Соединение **98** показывает одинаково высокие значения квантового выхода циклизации (90%) как в метаноле, так и в гексане.^[87] Замена данного «мостика» на индольный приводит к незначительному уменьшению эффективности до 83% (ДАЭ **99**, Таблица 1).^[88]

Существенное влияние на квантовые выходы прямой фотореакции может оказать не только полярность растворителя, но и его непосредственное участие в стабилизации антипараллельной конформации путем образования нековалентных взаимодействий. Так в работе^[89] было найдено, что квантовые выходы соединений **100a,b** в метаноле значительно выше, чем в гексане (Таблица 1). Данный факт был объяснен стабилизацией фотоактивной конформации с помощью метанола (Схема 10). Это предположение было подтверждено с помощью температурно-зависимой спектроскопии ¹H ЯМР и рентгеноструктурного анализа. Различие в 28% между выходами соединений **100a** и **100b** можно объяснить дополнительным стабилизирующим S-N взаимодействием.

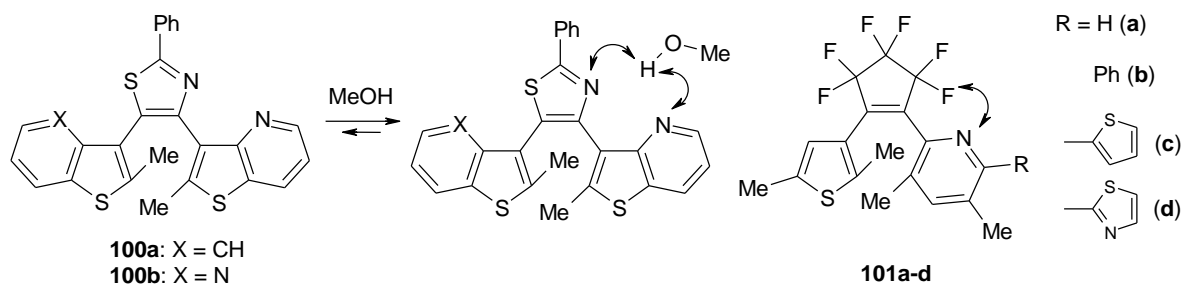


Схема 10. Внутримолекулярные нековалентные взаимодействия «мостика» и заместителей.

Также описан пример увеличения квантового выхода циклизации с помощью нековалентных взаимодействий для ДАЭ на основе перфторциклопентенового «мостика».^[90] Соединения **101a,b** (Схема 10) характеризуются невысокими значениями квантового выхода циклизации (5-16%) и низкими значениями конверсии (39-62%). Введение в *орто*-положение к атому азота пиридинового цикла серосодержащих гетероциклов (тиофен или триазол) приводит к существенному увеличению эффективности циклизации до 61% (**101c**) и 64% (**101d**) в гексане, а также увеличению конверсии (88-90%). Этот факт авторы объяснили сочетанием нековалентных F-N- и S-N- взаимодействий и подтвердили с помощью рентгеноструктурного анализа.

Внутримолекулярная водородная связь позволяет улучшать не только эффективность, но диастереоселективность процесса циклизации. Были получены ДАЭ **102** (Схема 11, Таблица 1), особенностью которых является наличие нековалентных C-H- и N-H- взаимодействий, которые показали высокие значения квантового выхода циклизации 74-85% в гексане (в полярном ацетонитриле эти значения ниже) и высокие величины конверсии в фотостационарном состоянии (до 97.6%).^[91] Внутримолекулярная водородная связь делает преимущественной конформацию **102'(A)**, что приводит к диастереоселективной циклизации (на схеме данный процесс изображен только для одного стереоизомера диарилэтанов **102**). В случае соединения **102c** содержание мажорного изомера **102'(B)** для этих фотохромов составила до 99.9%. Структура диастереомеров была подтверждена с помощью 2D-

спектроскопии ЯМР.^[92] Природа заместителя, находящегося в геминальном положении к гидроксильной группе, также оказывает существенное влияние на процесс циклизации. Увеличение квантового выхода и улучшение диастереоселективности происходит в ряду метил-, фенил-, *трет*-бутил-замещенных производных, что свидетельствует о существенном влиянии также стерического фактора.

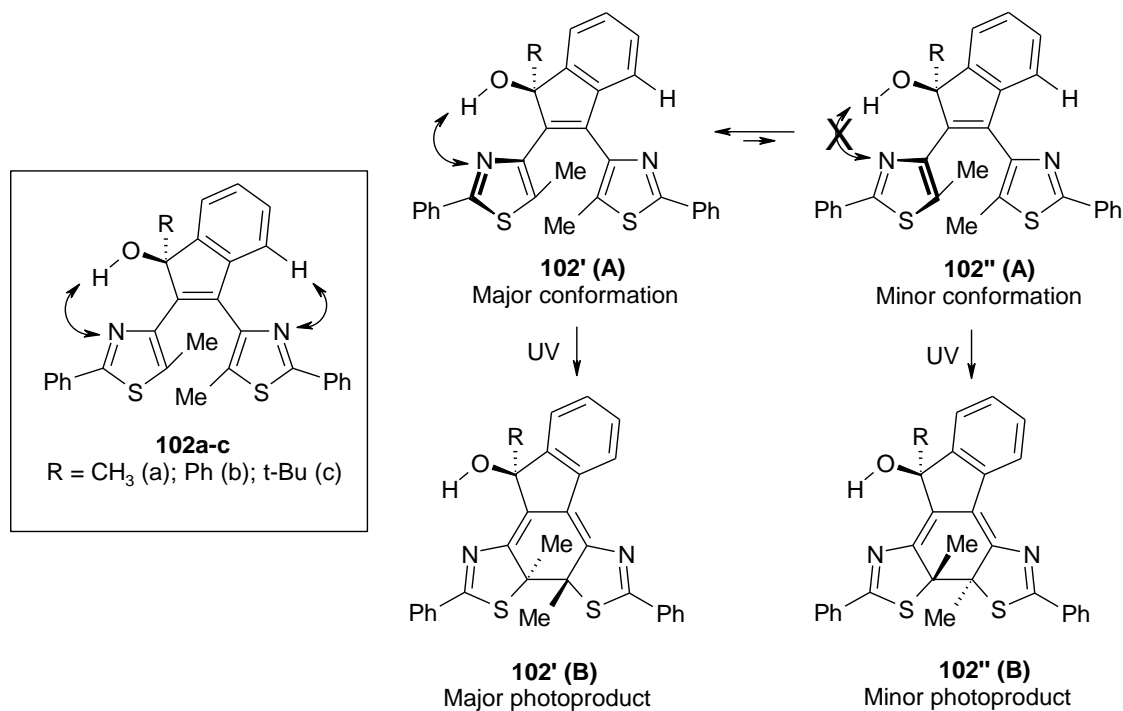


Схема 11. Внутримолекулярные нековалентные взаимодействия «мостика» и заместителей.

Ковалентные связи. Стабилизация фотоактивной конформации с помощью ковалентной связи между арильными заместителями и этеновым «мостиком» изучена, весьма мало. В работе^[93] были получены два диарилэтена **103** и **104** (Рисунок 34), в которых тиофеновое кольцо (арильный остаток) и оксазолиновый цикл (этенный «мостик») соединены посредством ковалентной связи, однако спектрально-кинетические свойства этих соединений зависят от природы этой связи. В отличие от соединения **104**, которое проявляет типичные фотохромные свойства, соединение **103** не является фотохромом, что авторы связывают с «жесткостью» структур этих диарилэтенев.

Весьма интересные диарилэтены были синтезированы в работе^[94] (соединения **105**, Рисунок 34). В этих структурах оба арильных остатка ковалентно соединены с этеновым «мостиком», и, несмотря на достаточно жесткую «фиксацию» двух арильных заместителей, фотохромы показывают фотопереключение между циклической и открытой формами. Однако авторы не измерили квантовый выход циклизации, поэтому оценить эффективность фотореакции за счет стабилизации структуры не представляется возможным.

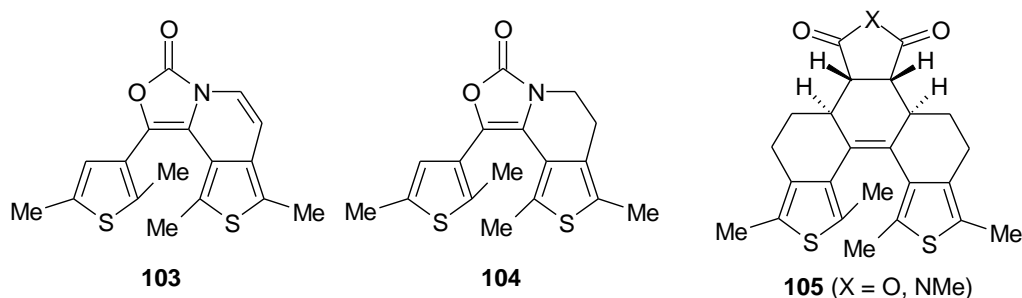


Рисунок 34. Ковалентные связи между «мостиком» и ароматическими заместителями.

Стерические затруднения. Влияние стерических требований на эффективность фотоциклизации диарилэтенон изучено достаточно хорошо. В работе^[95] синтезирован широкий ряд диарилциклопентенов с объемными заместителями в α -положениях «мостика» и изучено влияние этих заместителей на квантовые выходы прямой реакции (соединения **106a-h**, Рисунок 35). Введение двух метильных заместителей в «мостик» фотохрома **106a** приводит к повышению эффективности циклизации на 7% (соединения **106b,c**), в случае фенильных групп улучшение составляет 11-14% (**106d,e**). Более эффективная стабилизация геометрии молекулы (квантовый выход 83%) обеспечивается четырьмя метильными группами в соединении **106f**. Также в работе было показано, что введение метильных групп в тиофеновые остатки (**106g**) отрицательно сказывается на величине квантового выхода циклизации (снижение на 18%), что может быть объяснено невыгодностью фотоактивной конформации из-за отталкиваний стерической или электростатической природы между метильными и метиленовыми группами. Этими же причинами, вероятно, может быть объяснено снижение квантового выхода при замене тиофена на бензотиофен в молекуле **106d** (фотохром **106h**) на 36%.

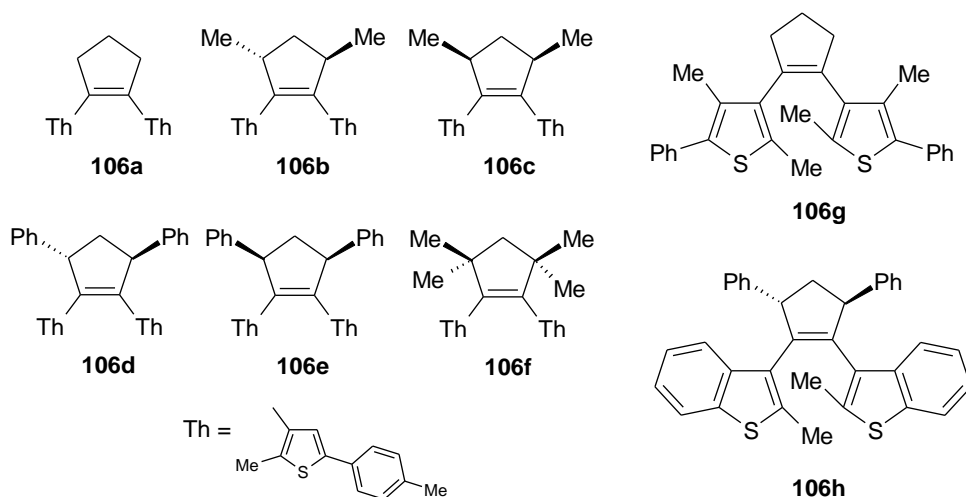


Рисунок 35. Диарилэтенны с объемными заместителями в «мостике».

Аналогом ДАЭ **106g**, в котором метильные группы в положении 4 тиофеновых остатков полностью подавляют процесс циклизации, является соединение **107a** на основе аценафтиленового «мостика» (Рисунок 36).^[96] Замена метильных групп на атомы водорода в

тиофеновых кольцах (диарилэтен **107b**) приводит к снятию стерических затруднений и появлению фотохромных свойств.

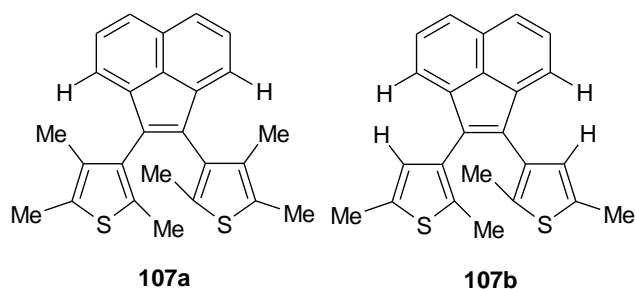


Рисунок 36. Диарилэтенны с объемными заместителями в «мостике».

Стерические затруднения между «мостиком» и ароматическими заместителями в случае диарилэтенов **108**,^[97] построенных на основе бензобис(тиадиазола) и бензотиофена, полностью подавляют взаимопревращения антипараллельного (**AP**) и параллельного (**P**) конформеров, что позволило авторам разделить их с помощью хроматографии в соотношении 1:1 (Схема 12). Изолированные конформеры **P** не проявляют фотохромные свойства, в том то время как их изомеры **AP** показали высокие значения квантового выхода циклизации (72.9 % для **108a** и 90.6% для **108b**). Введение электроноакцепторной нитрогруппы (**108b**) подавляет внутримолекулярный перенос заряда, и, следовательно, приводит к увеличению квантового выхода циклизации за счет уменьшения квантового выхода флуоресценции.

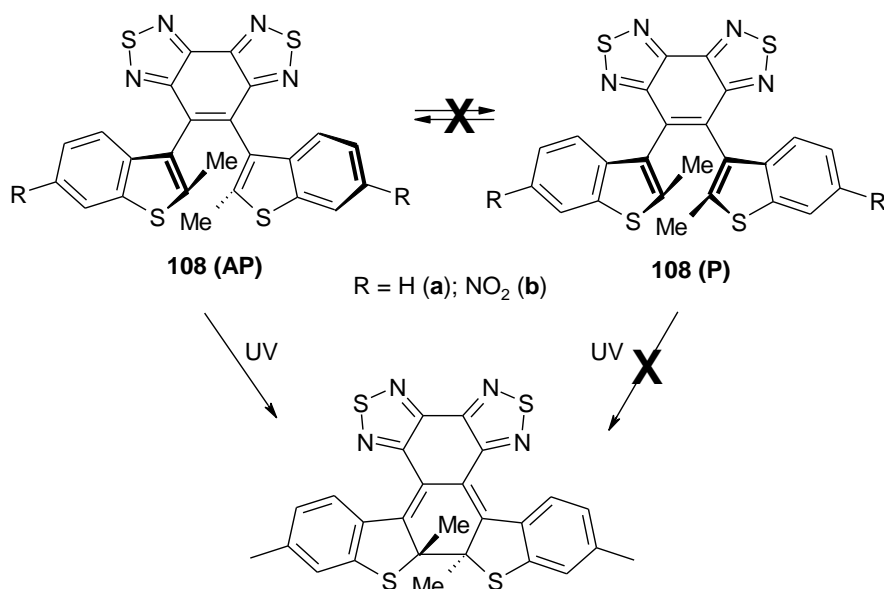


Схема 12. Разделение конформеров за счет стерических затруднений.

Размер этенового «мостика». В работе^[98] было изучено строение аналогов стильбена **109** с двойной связью, включенной в циклоалкеновые мостики различного размера (Рисунок 37). Было показано, что с увеличением размера цикла структура молекулы становится менее плоской и увеличивается угол поворота фенильных групп относительно «мостика», тем не

менее, в данной работе не было получено четких свидетельств о влиянии размера «мостика» на процесс циклизации.

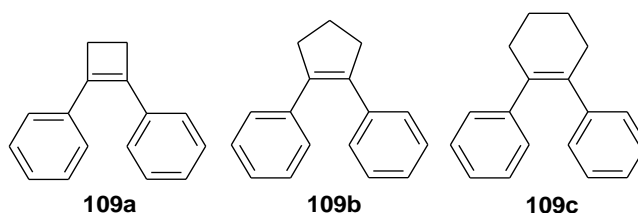


Рисунок 37. Диарилэтенy с «мостиками» различного размера.

Первое экспериментальное подтверждение влияния размера «мостика» на эффективность прямой фотохромной реакции было получено для фурилсодержащих диарилэтенов на основе перфторциклобутена **110** и перфторциклопентена **111** (Рисунок 38).^[99] Оказалось, что уменьшение размера «мостика» приводит к значительному уменьшению квантового выхода циклизации от 28-38% до 0.024-1% в случае пар **b-d**, для диарилэтенов **111a** и **110a** снижение составляет 6% (с 20% до 14%). В то же время наблюдается значительное увеличение эффективности обратной фотохромной реакции. В случае пары **b** при уменьшении цикла квантовый выход рециклизации увеличился с 14% до 46%.

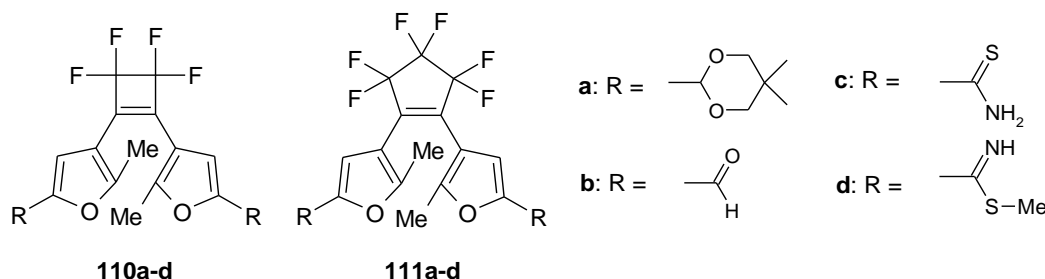


Рисунок 38. Диарилэтенy с «мостиками» различного размера.

Интересные результаты были получены в ряду соединений на основе циклобутендиона (Рисунок 39). Диарилэтен **112a** не показал фотохромные свойства, как в растворах, так и в кристаллической фазе (данные PCA показали, что соединение принимает неактивную конформацию).^[100] Необычным данный факт является потому, что структурно близкие диарилэтенy **4** и **8** являются фотохромами. Замена тиофена на протяженные тиенотиофеновую и тиенопиррольную группы привела к соединениям **112b**^[101] и **112c**,^[102] которые проявили фотоактивность.

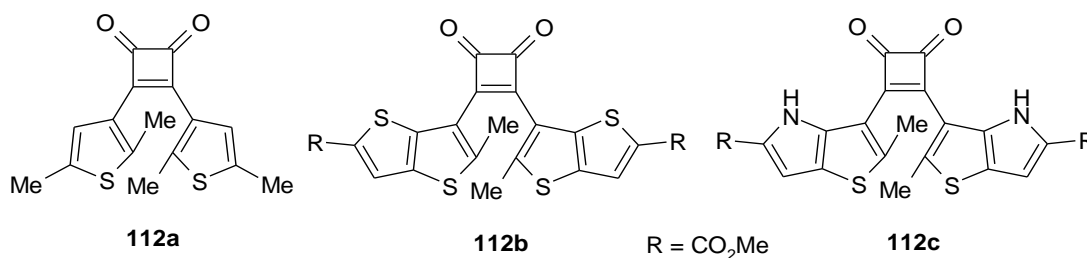


Рисунок 39. Диарилэтенy с циклобутендионовым «мостиком».

Диарилэтен **113**, близкий аналог **112c**, также не проявляет фотохромные свойства, как и его моноацетилированное производное **114** (Схема 13).^[103] В отличие от этих соединений, диацеталь **115** является типичным фотохромом. На основе превращений этих соединений может быть создана система с управляемым (“gated”) фотохромизмом, в которой управляющим воздействием являются реакции ацетилирования/деацетилирования.

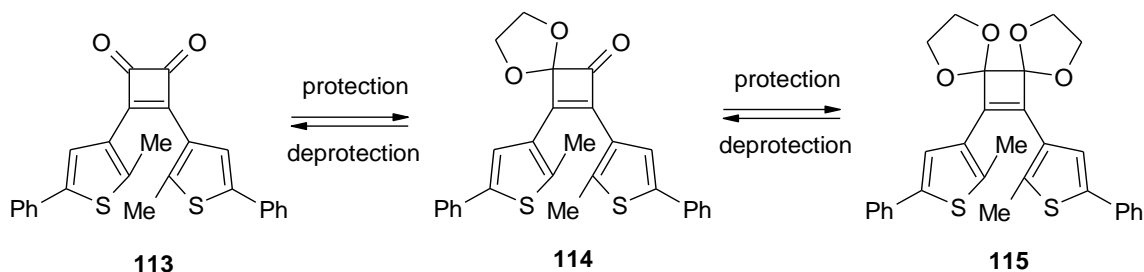


Схема 13. Управляемый фотохромизм ДАЭ на основе циклобутендиона.

В работе^[104] были получены инверсные ДАЭ на основе шестичленного перфторциклогексенового «мостика» **116** (Рисунок 40). Оказалось, что эти соединения, в отличие от своих инверсных аналогов на основе перфторциклопентена **33** и **40b**, не проявляют фотохромные свойства в растворах. Авторы изучили этот феномен с помощью квантово-химических расчетов. Расчеты показали, что для диарилэтенных типа **116** наиболее выгодной является антипараллельная конформация, однако, расстояние между реакционными центрами составляет 4.66 Å для модельной структуры, что существенно больше необходимой для фотоциклизации. В данном случае отсутствие фотохромизма объясняется стерическим отталкиванием между «мостиком» и атомом серы.

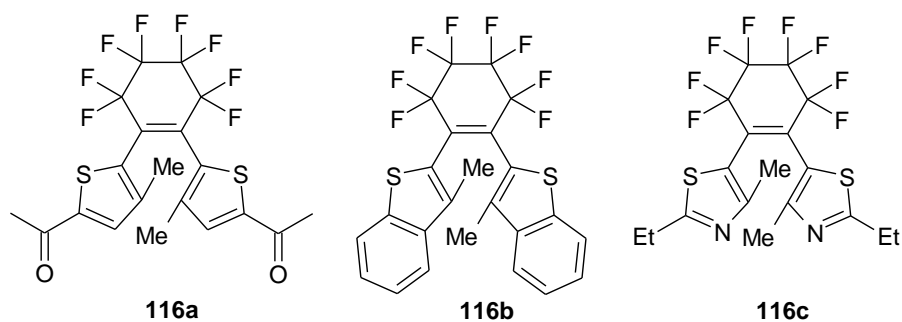


Рисунок 40. Диарилэтены с перфторциклогексеновым «мостиком».

Другие факторы, влияющие на реакционную способность. На эффективность прямой реакции фотоциклизации имеет влияние не только конформация молекулы, но и электронные факторы, которые могут существенно повлиять на гексатриеновую систему, отвечающую за электроциклическую реакцию. Так, применение в качестве этенового мостика ароматических систем, может стать причиной отсутствия фотохромизма. Например, соединения **117**^[105] на основе нафталинового «мостика» не проявляют фотохромные свойства, в отличие от

аналогов **118**,^[106] **119**^[107] и **120**^[108] на основе фталимида, фенантрена и фенантролина, соответственно (Рисунок 41). Такое поведение авторы объясняют влиянием электронодонорных заместителей в **117**, повышающих энергию ароматической стабилизации.

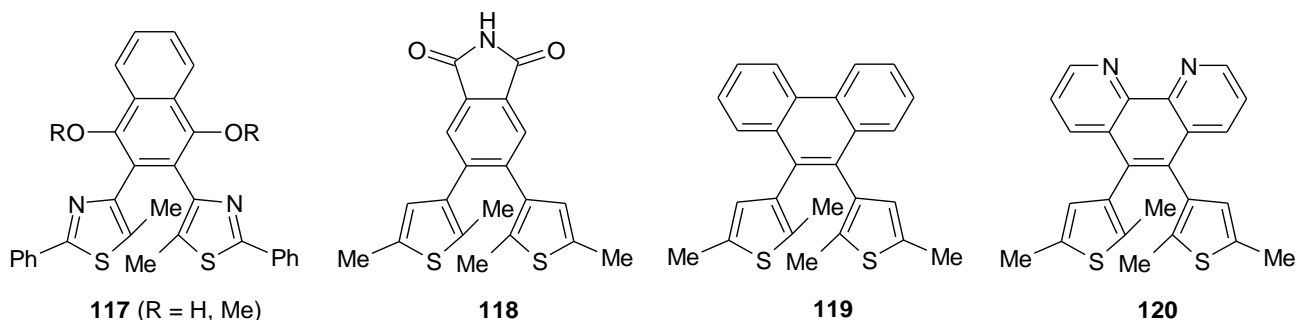


Рисунок 41. Диарилэтенy с ароматическими «мостиками».

Особым случаем влияния электронного фактора на эффективность прямой фотореакции является внутримолекулярный перенос заряда с образованием ТИСТ-состояния (twisted intramolecular charge transfer interaction – внутримолекулярный перенос заряда «со скручиванием»), что часто приводит к полному исчезновению фотохромных свойств. Явление ТИСТ имеет место для соединений, содержащих сопряженные между собой электроноакцепторные и электронодонорные остатки. При возбуждении таких молекул происходит образование поляризованного состояния с разделенными зарядами, при этом электроноакцепторный и электронодонорный фрагменты молекулы находятся в перпендикулярных плоскостях, что препятствует протеканию фотохромной реакции (Схема 14).^[109]

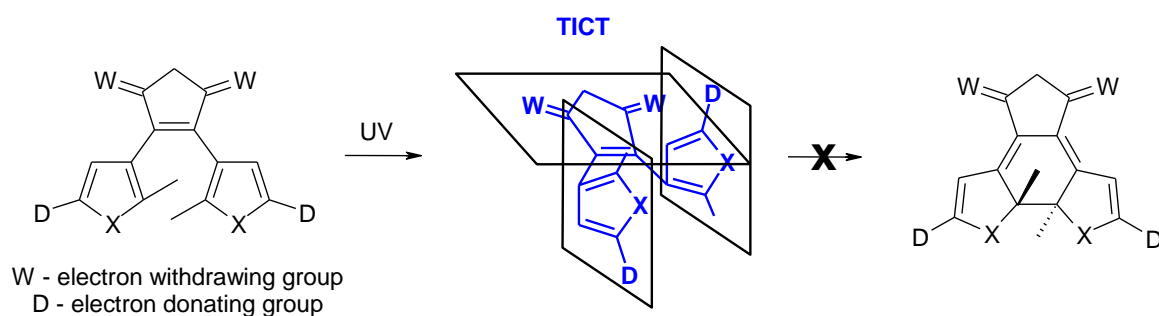


Схема 14. Эффект ТИСТ для производного малеинового ангидрида.

В ряду инверсных диарилэтенoв **33** и **121a,b** первые два проявляют обычные фотохромные свойства, в то время как соединение **121b** с двумя диалкиламиногруппами в ароматических остатках не является фотохромом (Схема 15).^[39] Интересно отметить, что диарилэтен **122**,^[21] отличающийся от **121b** только способом присоединения тиофена к «мостику», является типичным фотохромом с довольно высоким квантовым выходом циклизации 37%. Авторы сделали предположение, что поведение ДАЭ **121b** обусловлено феноменом ТИСТ, чему способствует сопряжение между диалкиламиногруппой и этеновым

«мостиком», чего нет в случае **122**. Протонирование аминогруппы приводит к фотохромному производному, что позволило авторам разработать схему управляемого фотохромизма, в которой «внешнее» управляющее воздействие осуществляется с помощью протонирования кислотой и депротонирования основанием (Схема 15).

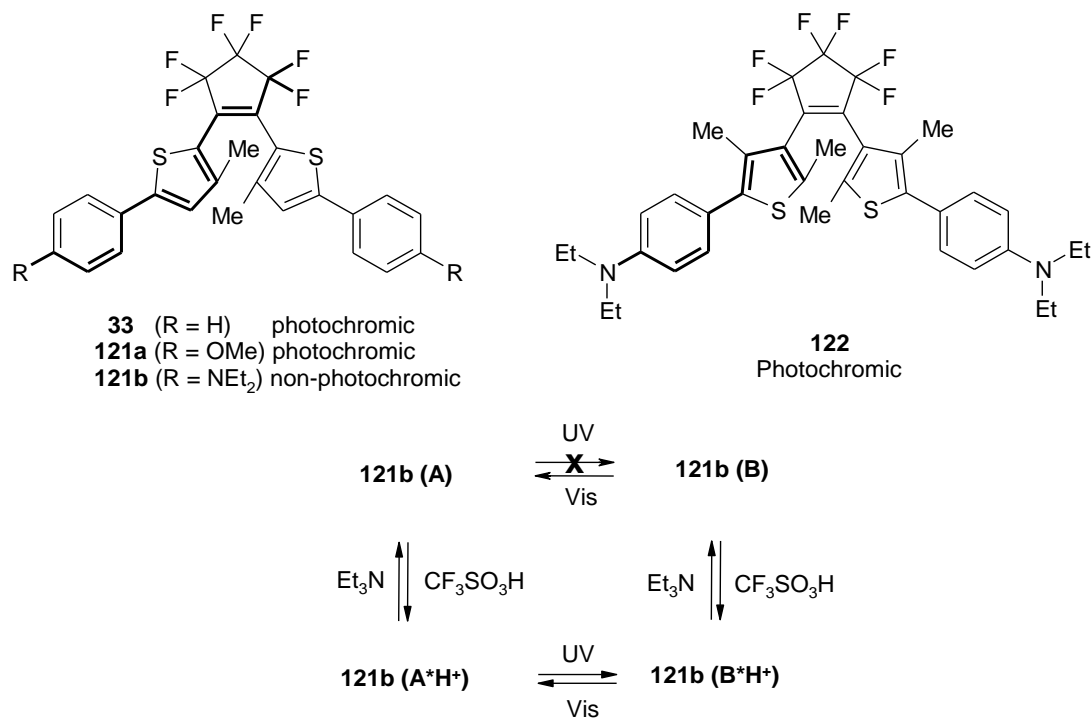


Схема 15. Управляемый фотохромизм ДАЭ **121b** и его фотохромные аналоги.

В работе^[110] было показано, что природа растворителя оказывает сильное влияние на эффективность прямой фотохромной реакции диарилэтенев, склонных к ТИСТ. Были изучены квантовые выходы диарилэтена **123** (Рисунок 42) в различных растворителях, и оказалось, что при повышении полярности растворителя (от циклогексана до ацетонитрила) происходит уменьшение выхода от 22% до 1.3%. При этом также драматически уменьшается конверсия фотохрома в переходном состоянии (от 54% до 4%), однако квантовый выход обратной реакции практически не меняется. Окисление одного из тиофеновых остатков до электроноакцепторного сульфона (ДАЭ **124**) позволяет значительно уменьшить влияние ТИСТ и, следовательно, увеличить квантовый выход циклизации в ацетонитриле до 11% и конверсию до 40%.

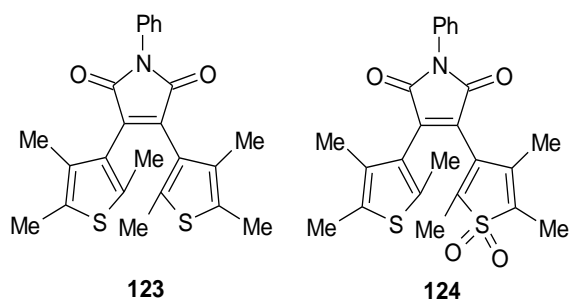


Рисунок 42. Диарилэтены на основе малеимидного «мостика».

Малеинимидные диарилэтены **125** не проявляют фотохромные свойства как в полярных (ацетонитрил), так и неполярных (гексан) средах, чем отличаются от своего фотохромного аналога на основе циклопентенового «мостика» **126** без поляризующих заместителей (Схема 16).^[111] Прямая реакция диарилэтенов **125** может быть осуществлена электрохимически (под действием электрического тока), при этом фотоиндуцированная форма **B** изомеризуется в исходную форму под воздействием видимого света.

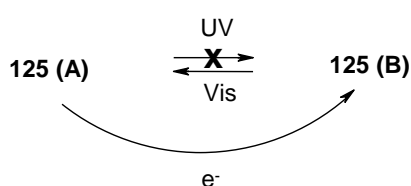
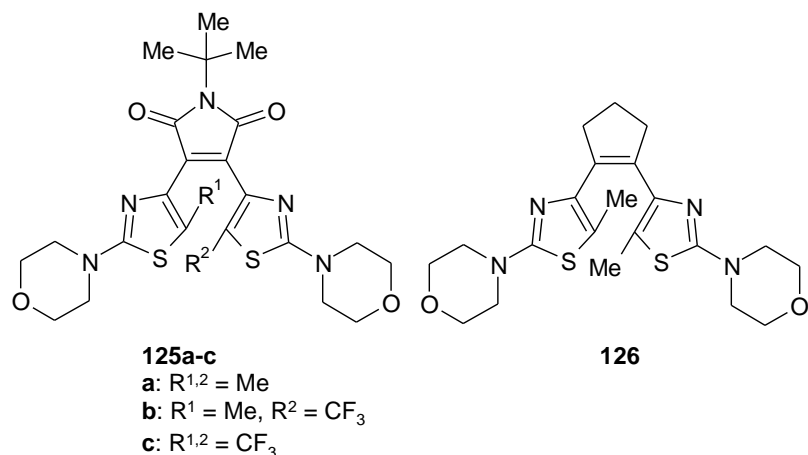


Схема 16. Управляемый фотохромизм ДАЭ **125** и его фотохромный аналог **126**.

II.1.3.2. Обратная фотохромная реакция

Обратная фотохромная реакция является, как правило, менее эффективной, чем прямая, причиной является природа возбужденного состояния фотоиндуцированной формы.^[75] В ходе обратной фотохромной реакции происходит раскрытие циклогексадиенового фрагмента, который образуется в процессе прямой фотоциклизации.

Можно выделить следующие факторы, влияющие на реакцию способность фотоиндуцированной формы диарилэтенов:

- Природа цепочки сопряжения (**I**, Схема 17). На эффективность рециклизации оказывает влияние как протяженность цепочки сопряжения фотоиндуцированной формы, так и природа заместителей, находящихся в сопряжении с ней.
- Природа заместителей при реакционных центрах (**II**, Схема 17). Данные заместители находятся непосредственно при атомах углерода, между которыми разрывается связь в ходе ре-циклизации, следовательно, электронные эффекты будут влиять на данный процесс.

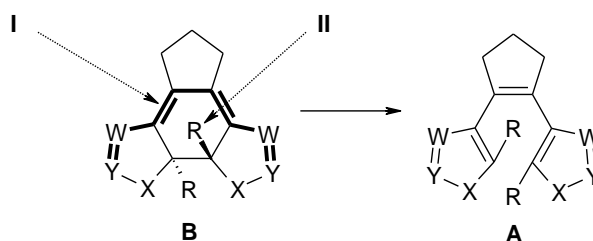


Схема 17. Обратная реакция диарилэтенов и факторы, влияющие на ее эффективность.

Природа цепочки сопряжения. Влияние гетероциклов, которые в первую очередь определяют природу цепочки сопряжения, может быть проиллюстрировано в ряду соединений на основе дицианоэтилена **127-131** (Рисунок 43). Несмотря на то, что для этих диарилэтенов возможна конкурирующая *E/Z*-изомеризация открытой формы **A** (что приводит к низким значениям квантового выхода прямой реакции циклизации и конверсии, Таблица 2), сравнение квантовых выходов обратной реакции этих диарилэтенов представляется возможным. Наименьшими квантовыми выходами обладают симметричные диарилэтены **127**^[112] (0.12) и **128**^[113] (0.30) на основе тиафена и бензотиафена, соответственно. Введение азолильных заместителей приводит к существенному увеличению квантового выхода обратной реакции. Введение одного или двух остатков индола (**129**^[114] и **130**^[115]) приводит к значительному увеличению выхода циклизации до 56-57%. Использование имидазо[1,2-*a*]пиридина привело к фотохрому с максимальной возможной эффективностью 100% (**131**).^[116]

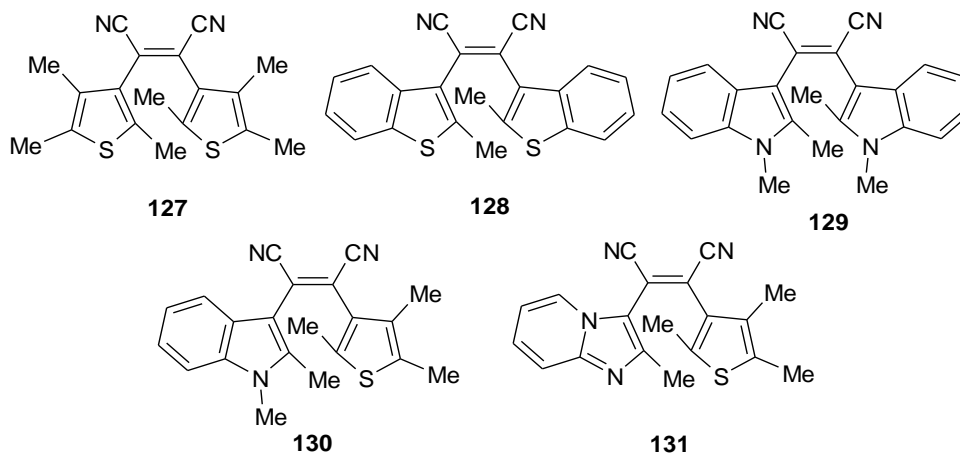


Рисунок 43. Диарилэтены на основе дицианоэтилена.

Таблица 2. Физико-химические характеристики ДАЭ.

№	Раств.	Φ_{AB}^*	Φ_{BA}^\dagger	Conv (PSS) [‡]	№	Раств.	Φ_{AB}	Φ_{BA}	Conv (PSS)
127	CCl ₄	0.41	0.12	60%	133b	Гексан	0.23	0.95	21.7%
128	Бензол	0.17	0.30	52%	37	Гексан	0.28	0.59	- [§]
129	Бензол	0.06	0.57	8%	35a	Гексан	0.59	0.013	- [§]
130	Бензол	0.08	0.56	55%	35c	Гексан	0.34	0.03	- [§]
131	Бензол	0.06	1.00	30%	38	Гексан	0.42	0.41	- [§]
7a	Гексан	0.21	0.13	62%	134	Гексан	0.44	1.7*10 ⁻⁵	- [§]
7b	Гексан	0.46	0.015	79%	135a	Гексан	0.17	0.32	- [§]
5	Гексан	0.35	0.35	47%	135b	Гексан	0.41	0.27	- [§]
40a	Гексан	0.28	0.57	- [§]	135c	Гексан	0.25	0.23	- [§]
40b	Гексан	0.40	0.58	- [§]	135d	Гексан	0.50	6.2*10 ⁻³	- [§]
132a	Гексан	0.34	0.62	30.8%	136a	Гексан	0.13	0.55	- [§]
132b	Гексан	0.32	0.29	34.5%	136b	Гексан	0.21	0.58	- [§]
133a	Гексан	0.25	0.29	12.6%					

* Квантовый выход реакции циклизации; [†] Квантовый выход реакции рециклизации; [‡] Конверсия ДАЭ в фотостационарном состоянии; [§] Нет данных.

Также влияние природы заместителей можно проиллюстрировать на примере ряда тиенилсодержащих ДАЭ на основе перфторциклопентенового «мостика». Введение фенильных групп вместо атомов водорода в положение 5 тиофена приводит к значительному снижению квантового выхода: с 13% в случае диарилэтена **7a**, до 1.5% для **7b** (Таблица 2, Рисунок 44).^[22] Замена тиофенового остатка на бензотиофеный приводит к фотохрому с достаточно высоким значением выхода 35% (**5**^[27]). Анализ длины цепочек сопряжения фотоиндуцированных форм этих диарилэтенев свидетельствует о том, что чем цепочка короче, тем обратный квантовый выход выше.

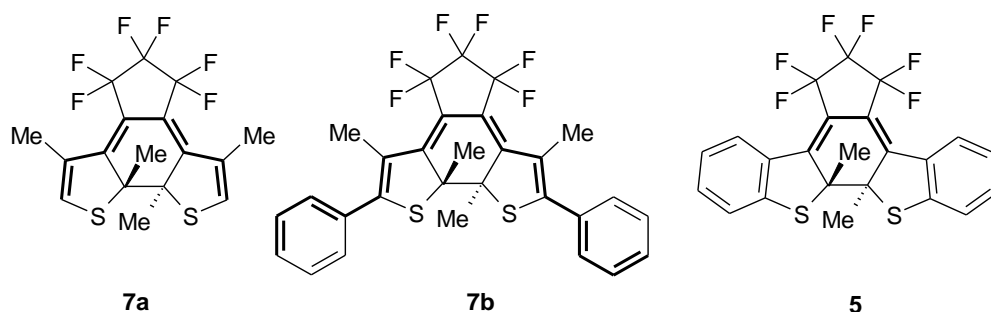


Рисунок 44. Диарилэтены на основе тиофена.

Было обнаружено, что эффективным способом повышения квантового выхода обратной реакции является изменение способа присоединения гетероцикла к этеновому «мостику». Чаще всего диарилэтены, в которых тиофен присоединен по β -положению

(нормальный фотохром), показывают более низкие значения эффективности рециклизации, чем инверсные, в которых присоединение идет по α -положению. Причиной этому является разница в длине цепочек сопряжения.

Было показано, что в ряду перфторсодержащих диарилэтенов **7a**,^[21] **40a,b**^[45] (Рисунки 4 и 13) происходит увеличение эффективности рециклизации при последовательной замене β -тиенильных на α -тиенильные остатки. Выход повышается от 13% (**7a**) до 57% (**40a**) и 58% (**40b**). Такой эффект обусловлен изолированием π -системы центральной гексадиеновой системы формы **B**.

Были изучены диарилэтены на основе перфторциклопентенового «мостика» и нафтального и тиенильного остатков в качестве ароматических заместителей **132** и **133** (Рисунок 45).^[117] В случае диарилэтенов **132** квантовый выход рециклизации так же, как и для соединений **7a** и **7b**, больше для фотохрома без фенильного заместителя, причем для **132a** эта величина имеет довольно высокое значение 62%, что является следствием введения нафтила. Диарилэтен **133a** показал обратный квантовый выход 29%, в то время как его аналог **133b** имеет эффективность рециклизации 95%, то есть значение, близкое к количественному.

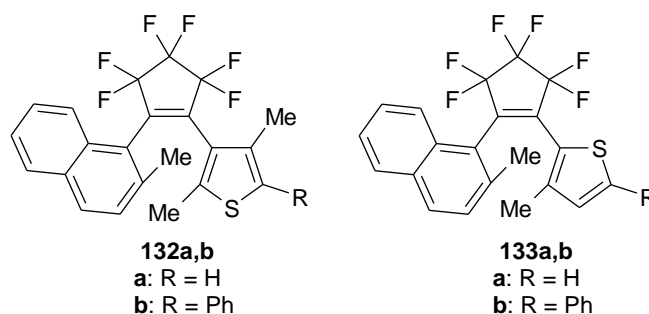


Рисунок 45. Диарилэтены на основе нафталена.

Природа заместителей при реакционных центрах. Обратным квантовым выходом диарилэтенов также можно управлять, варьируя заместители при реакционных центрах. Замена метильной группы в **35a** и **5** на акцепторную циано-группу резко увеличивает выход рециклизации (с 1.3% до 59% и с 35% до 41%, соответственно, Таблица 2).^[43] Обратный эффект наблюдается для электронодонорной метокси-группы. В этом случае эффективность падает до 3% (**35c**) и 1.7×10^{-5} (**134**). Авторы с помощью квантово-химических расчетов показали, что такой эффект заместителей связан с уменьшением (или увеличением) энергетического барьера реакции возбужденного состояния диарилэтена.

Далее было обнаружено, что к увеличению выхода реакции рециклизации приводят другие заместители с кратными связями, такие как этинильный (**135a-c**, Рисунок 46) и винильный (**136a,b**).^[118] Как и в случае метокси-группы, введение метоксиметильного

заместителя снижает выход (**135d**, с 1.3% до 0.62%). Возможно, этот эффект связан с электронодонорными/акцепторными свойствами заместителей.

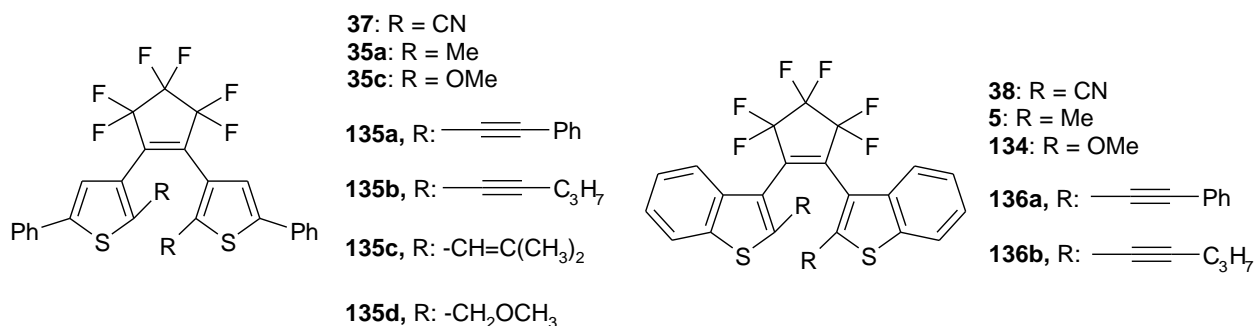


Рисунок 46. Диарилэтенy с различными заместителями при реакционных центрах.

Последовательная замена метильной на метокси-группу приводит к уменьшению квантового выхода обратной реакции в ряду ДАЭ **35**^[41] и **36**^[42] (Рисунок 11).

Другие факторы. Эффективностью обратной фотохромной реакции можно управлять с помощью внешнего воздействия.^[119] Дважды протонированный диарилэтен **137** (Схема 18) при облучении УФ светом образует окрашенную фотоиндуцированную форму, которая является термически и фотохимически стабильной, то есть при облучении видимым светом обратная фотохромная реакция не протекает.

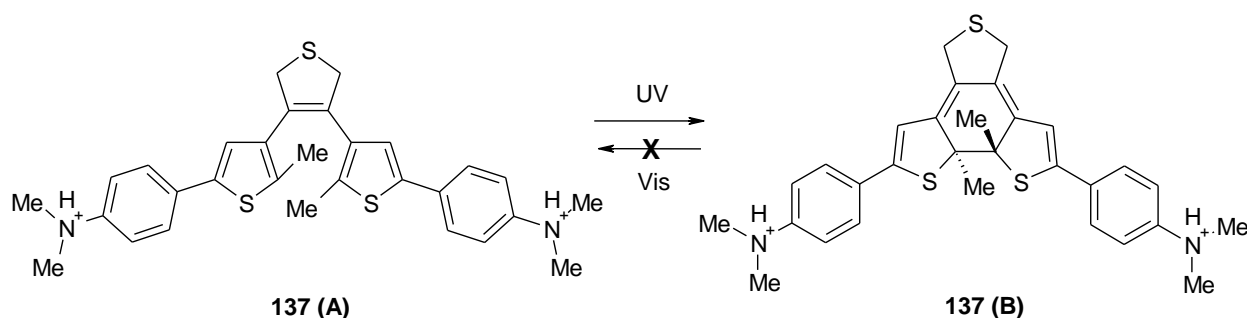


Схема 18. Реакционная способность ДАЭ **137**.

II.2. Синтез замещенных циклопент-2-ен-1-онов

Данный обзор посвящен методам синтеза замещенных циклопент-2-ен-1-онов, в первую очередь их арилпроизводным. Органические соединения, содержащие в своей основе циклопент-2-ен-1-оновое кольцо (ЦП, общей формулы **138**, Рисунок 47) представляют большой интерес для различных областей органической и медицинской химии, пищевой и косметической промышленности, фармацевтики и химии материалов. Производные циклопент-2-ен-1-она являются важными синтонами в органическом синтезе, входят в состав многих природных соединений, в том числе терпенов, терпеноидов, стероидов, простагландинов и т.д. Наличие карбонильной группы, сопряженной с винильным

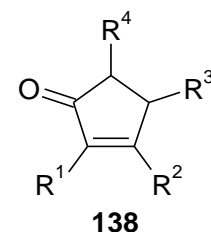


Рисунок 47

фрагментом позволяет их использовать не только для разнообразной функционализации органических веществ, но и синтезировать различные производные циклопентана, аннелированные карбо- и гетероциклами. Алкилзамещенные ЦП являются душистыми веществами (жасмон и его синтетические аналоги) и широко используются в пищевой и косметической промышленности. Поэтому разработано множество разнообразных методов построения столь важного класса соединений. Среди них следует отметить электроциклическую реакцию циклизации дивинилкетонов, приводящую к образованию замещенных ЦП и трехкомпонентную “сборку” циклопентенового кольца по Посону-Кханду.

Существует множество различных тематических обзоров, посвященных производным циклопент-2-ен-1-онона, включая работы узкого профиля, касающиеся синтеза и медицинского применения простагландинов, методам получения, химической модификации и полезным свойствам душистых веществ на основе жасмона и его аналогов.^[120-124] Отдельного упоминания заслуживают обзорные работы, посвященные различным методам получения производных ЦП, в первую очередь это реакции Назарова,^[125-127] Пианцателли^[128,129] и Посона-Кханда,^[130] а также работы по асимметрическому синтезу природных соединений, содержащих циклопентеновый остаток.^[131]

В данной работе мы ограничились анализом данных только по методам синтеза замещенных циклопент-2-ен-1-ононов, охватывающий период с 2000 по 2014 годы. Способы получения аннелированных производных циклопент-2-ен-1-ононов за исключением тех случаев, когда реакция носит общий характер, не были рассмотрены, поскольку, во-первых, это очень большой кластер природных соединений, включающий такие классы, как стероиды, терпены, терпеноиды и т.д., и, во-вторых, имеет весьма отдаленное отношение к теме диссертационной работы.

Реакция Назарова. Весьма распространенным и часто применяемым подходом построения циклопентенового кольца является электроциклическая реакция Назарова (Схема 19). В подавляющем большинстве случаев исходными соединениями в данной реакции являются дивинилкетоны **139** или их скрытые предшественники. В качестве катализаторов чаще всего используются кислоты Льюиса и Бренстеда, которые способствуют формированию пентаденильного катиона с последующей 4 π -электронной термической конротаторной циклизацией, приводящей к образованию циклопентенильного катиона. Дальнейшая потеря протона с соседнего атома углерода приводит к формированию продукта реакции – циклопент-2-ен-1-она. Возможно образование двух изомерных циклопентенонов **140a** и **140b**, однако в большинстве случаев, как правило, реакция протекает региоселективно и образуется только один из изомеров.^[127,132-134]

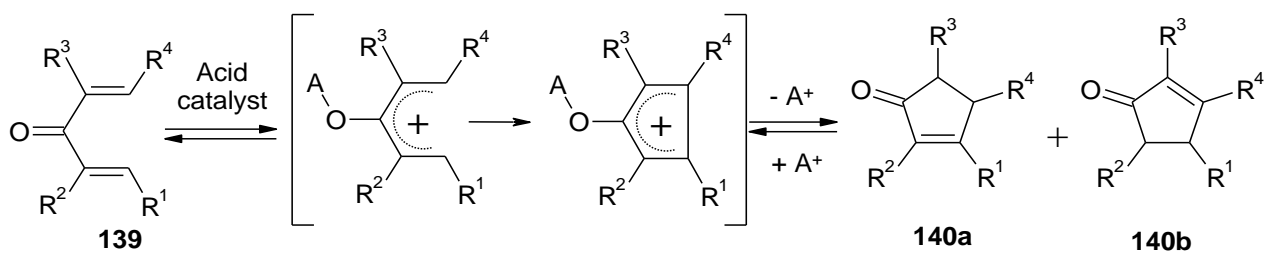


Схема 19. Общая схема реакции Назарова.

Реакция была открыта в первой половине XX-века,^[135] и до настоящего времени остается одним из эффективных методов получения производных ЦП, причем в зависимости от структуры дивинилкетона и условий реакции могут быть синтезированы соединения с различным числом заместителей и в различных положениях циклопентенонового кольца. Кроме кислотного катализа существуют вариации инициирования данной реакции с помощью УФ-облучения^[136,137] или нагревания без катализатора.^[138] Доступность исходных дивинилкетонов позволяет варьировать заместителями и изучать их влияние на процесс электроциклизации. Синтезирован широкий ряд замещенных ЦП с заместителями в различных положениях карбоциклического каркаса с весьма хорошими выходами.^[127,139] На рисунке 48 представлен ряд различных ЦП с алкильными и ароматическими остатками, которые могут быть получены по реакции Назарова.

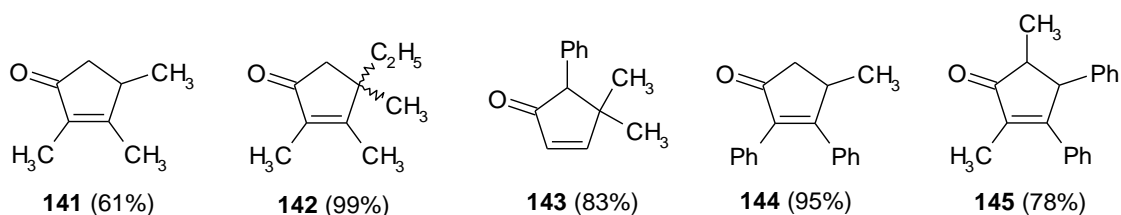


Рисунок 48. Продукты реакции Назарова.

Реакция широко используется для получения биологически активных соединений, в том числе и природных веществ. По реакции Назарова опубликовано множество обзорных работ, охватывающих различные тематические аспекты данного превращения.^[139,140-143]

Традиционно в реакциях Назарова используются стехиометрические количества как обычных кислот Льюиса, таких как $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$,^[144-149] SnCl_4 ,^[144,147,150] TiCl_4 ,^[144,147,148,151] FeCl_3 ^[152] и AlCl_3 ,^[144,147,153] так и более экзотических и сложных, например, TMSOTf ,^[154,155] $\text{Cu}(\text{OTf})_2$,^[144,147,153] $\text{PdCl}_2(\text{MeCN})_2$,^[156] $\text{Sc}(\text{pybox})(\text{OTf})_3$,^[152] и $\text{Cu}(\text{pybox})(\text{OTf})_2$.^[157]

Природа катализатора сильно влияет не только на выходы конечных продуктов и продолжительность реакции, но может также определять строение образующихся соединений. Так в работе^[158] было проведено систематическое исследование влияния различных кислотных катализаторов на процесс циклизации дивинилкетона **146**. Было найдено, что в зависимости от природы катализатора, температуры и длительности реакции образуются различные

производные **147**, отличающиеся заместителем в α -положении к карбонильной группе (Схема 20). В случае хлорного железа и трифлата скандия образуется этокси-производное, причем с достаточно хорошими выходами. Добавление метанола или воды при применении трифлата скандия в качестве катализатора приводит к соответствующим метокси- и гидроксипроизводным **147** также с высокими выходами. Применение четыреххлористого титана или хлористого водорода приводит к хлорзамещенному продукту.

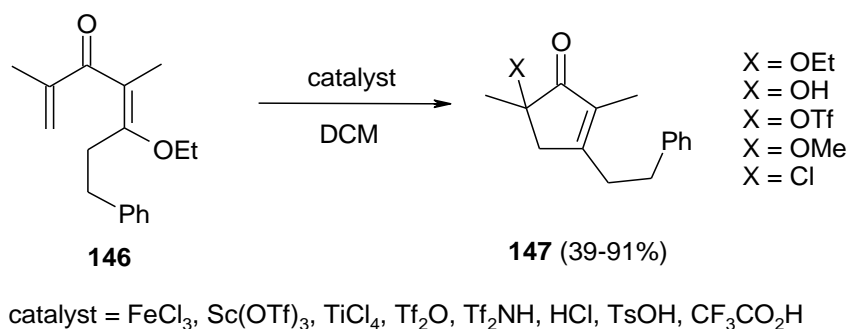


Схема 20. Введение различных заместителей в ходе реакции Назарова.

Весьма интересные результаты были получены при детальном исследовании влияния различных катализаторов на процесс электроциклизации производных циклогептена китайскими учеными.^[159] Было найдено, что в зависимости от условий реакции и прежде всего природы катализатора реакция протекает с образованием либо продукта циклизации **149**, либо спиросоединения **150**, образование последнего, по всей вероятности, происходит благодаря перегруппировке Вагнера–Меервейна (Схема 21).

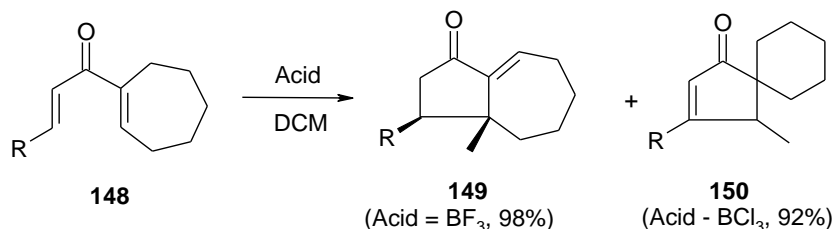


Схема 21. Влияние природы катализатора на протекание реакции Назарова.

Влияние природы катализатора на процесс электролитической циклизации, региоселективную направленность реакции, а также его эффективность изучалось и в ряде других полных синтезов природных соединений.^[160-162]

В последние годы активно используются асимметрические катализаторы для контроля стереохимии процесса и конфигурации получаемых продуктов.^[131] Успешный асимметрический синтез с использованием хирального катализатора был проведен Траунером с сотр (Схема 22).^[163] Высокие выходы и высокая энантиоселективность могут быть достигнуты также с использованием комплексов никеля.^[164]

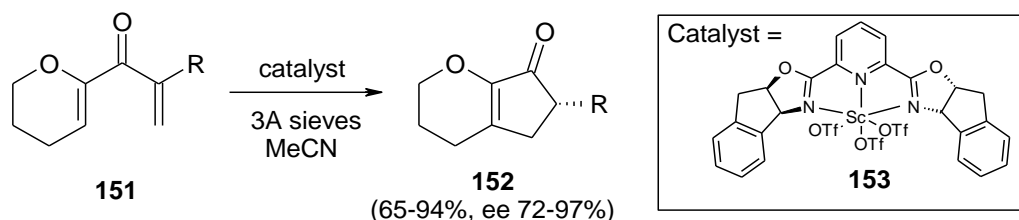


Схема 22. Стереоселективный синтез с использованием комплекса скандия.

Близкие результаты были получены в работах^[165,166] при использовании в качестве катализаторов солей меди, кобальта или железа в присутствии хиральных лигандов (Схема 23). Оказалось, что стереоселективность реакции сильно зависит от природы заместителя в α -положении. Кроме объемного вклада данного заместителя, большую роль играет наличие гетероатома в эфирном или амидном остатках, что может быть объяснено их участием в комплексообразовании.

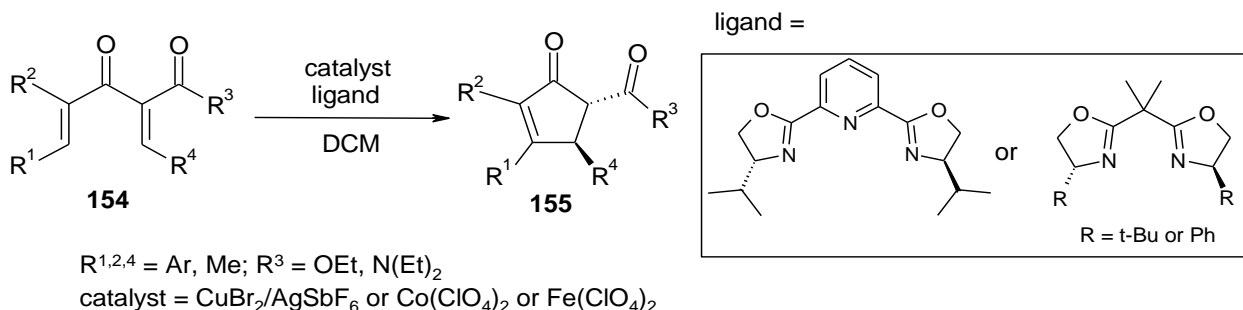


Схема 23. Стереоселективный синтез с использованием комплекса скандия.

Влияние заместителей на региоселективность протекания электроциклизации весьма ощутимо, причем направление реакции сильно зависит как от их природы, так их расположения. Так, в соединениях **156** трифторметильный заместитель приводит к единственным изомерам – 2-этил-3-пропил-5-трифторметил-циклопент-2-ен-1-онам **157** – с хорошими выходами (Схема 24).^[155]

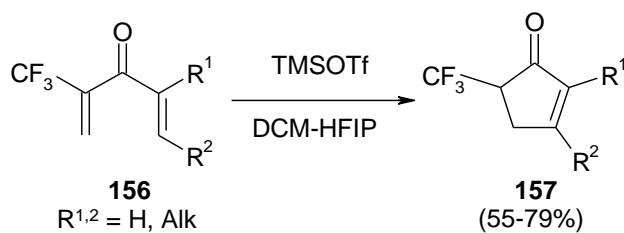


Схема 24. Направляемая CF_3 группой реакция Назарова.

Существенное влияние имеет не только природа заместителей в дивинилкетоновом фрагменте, но и поляризованность еноновой системы.^[166] Как и следовало ожидать, чем сильнее поляризована еноновая система, тем легче протекает циклизация и с высокими выходами образуются целевые продукты. Миколайчик с сотр. показали, что введение фосфитного остатка в α -положение к карбонильной группе (соединение **158**, Схема 25) приводит к значительному

повышению выхода конечного продукта и реакция протекает в мягких условиях при низких температурах.^[152]

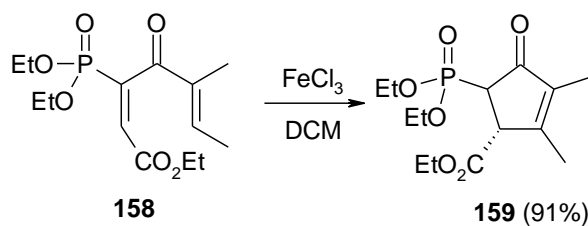


Схема 25. Направляемая фосфорсодержащей группой реакция Назарова.

Возможен контроль эффективности (региоселективность и выходы продуктов) реакции Назарова с помощью введения электронодонорных заместителей в α -положение дивинилкетона.^[149,153] Ключевой стадией, определяющей направление реакции Назарова, является отрыв протона от пятичленного циклического интермедиата (**160** и **162** на Схеме 26). В случае, когда в α -положении находится электронодонорный заместитель, стабилизируется катион **160**, что определяет селективность отрыва протона с образованием **161**. Когда такого заместителя нет, отрыв протона происходит неселективно и образуется смесь продуктов **163** и **164**. Фронтье с сотр. показали, что эффективность циклизации по Назарову можно дополнительно улучшить введением электроноакцепторного заместителя во второе α -положение, тем самым обеспечив поляризацию π -системы. В этом случае образование **166** протекает с количественным выходом уже при комнатной температуре под действием каталитических количеств трифлата меди.

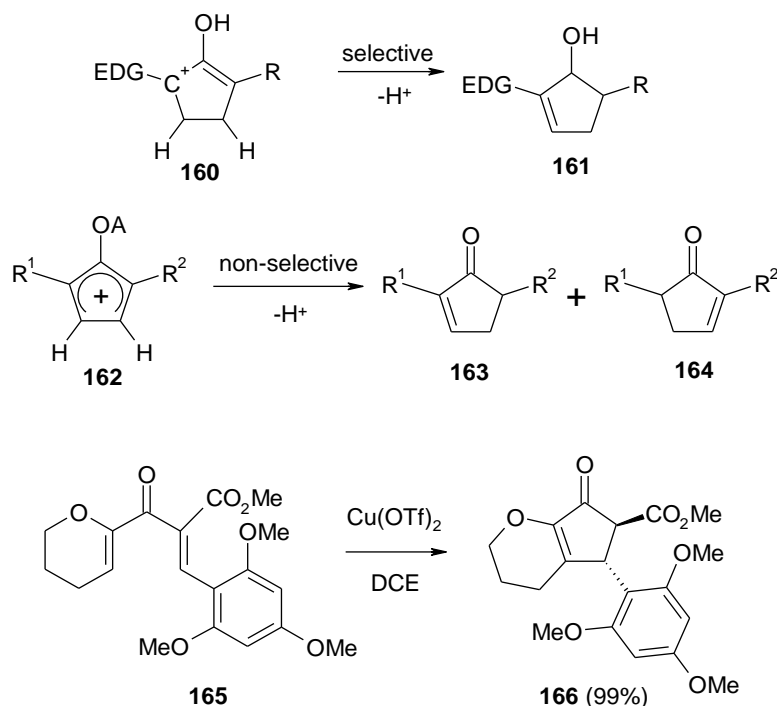


Схема 26. Селективность реакция Назарова.

Развитие химии природных соединений и необходимость введения различных функциональных групп в потенциальные лекарственные препараты для нужд медицинской химии стимулирует разработку новых методологий. В частности, в последние годы были предложены новые усовершенствованные методы циклизации дивинилкетонов, позволяющие вводить различные фармакофорные группы. Так, в работе^[167] был разработан подход к получению дифторзамещенных ЦП **171** и **172** (Схема 27).

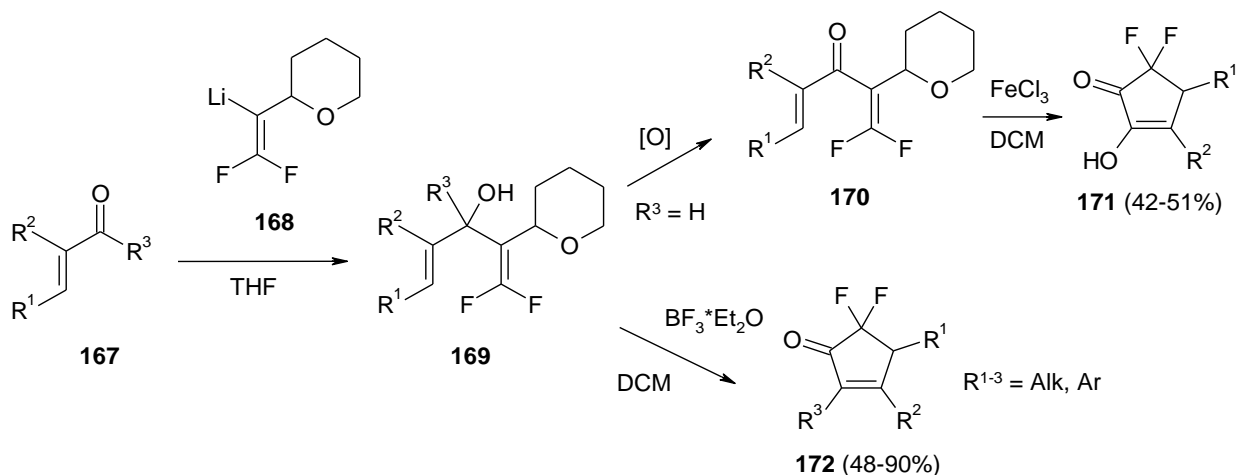


Схема 27. Получение фторсодержащих ЦП по реакции Назарова.

Использование наряду с трифлатом железа фторирующего агента (*N*-фторбензолсульфонимида NFSI) позволило получать фторзамещенные циклопентеноны **174** с хорошими выходами (Схема 28).^[165]

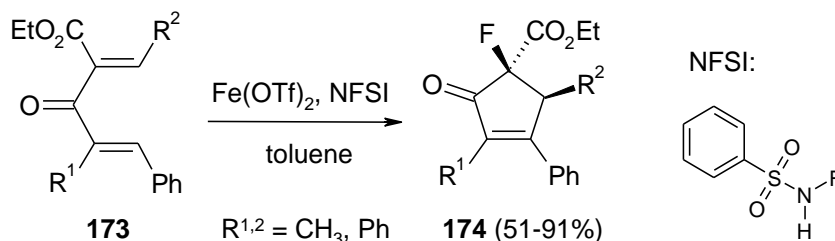


Схема 28. Получение фторсодержащих ЦП по реакции Назарова.

Одной из новых разновидностей реакции Назарова является использование в качестве субстрата алленовых эфиров.^[168,169] Данный метод позволяет получать ЦП с различными заместителями, прежде всего с гидроксигруппой (Схема 29).

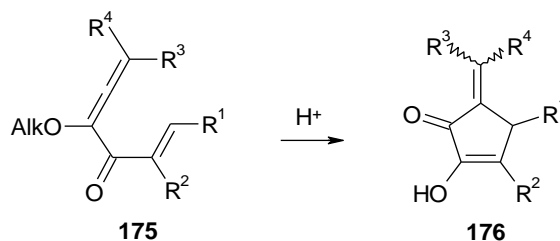


Схема 29. Циклопентаннелирование алленовых эфиров.

По реакции Назарова возможен также синтез аминзамещенных ЦП **178**, которые могут быть получены в мягких условиях из предшественников алленовых эфиров **177** в присутствии различных диалкиламинов (Схема 30).^[170]

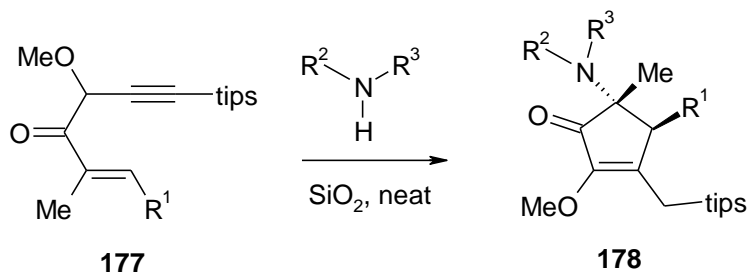


Схема 30. Получение аминзамещенных ЦП по реакции Назарова.

Реакция Посона–Кханда. Другим важнейшим и широко используемым методом синтеза замещенных циклопент-2-ен-1-онов является реакция Посона–Кханда, базирующаяся на металл-катализируемой [2+2+1]-циклизации алкенов, алкинов и окиси углерода (Схема 31).^[171-173]

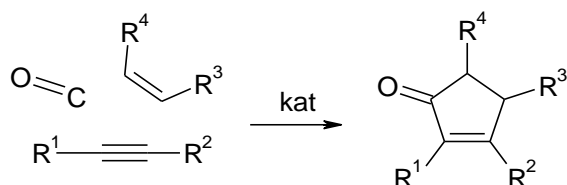


Схема 31. Общая схема реакции Посона–Кханда.

Реакция была открыта в начале семидесятых годов прошлого века^[174-176] и вначале осуществлялась термически с использованием стехиометрического количества дикобальтоктакарбонила, и по этой причине, несмотря на то, что реакция позволяла конструировать сложные молекулы исходя из достаточно простых и доступных исходных соединений, ограниченно применялась в тонком органическом синтезе.

В последующие годы появилось множество различных вариаций, прежде всего, внутримолекулярный вариант, а также использование других каталитических систем, что позволило проводить процесс в достаточно мягких условиях, и в настоящее время реакция широко применяется для получения самых различных сложных молекул, включая природные соединения.^[130,177-180]

В работах^[181,182] был разработан трехкомпонентный метод (межмолекулярной) реакции Посона–Кханда при использовании в качестве катализатора комплекса рутения, где ключевую роль в образовании одного изомера (соединения **181a**) играет пиридилсилиловый заместитель в винильном фрагменте соединения **179** (Схема 32).

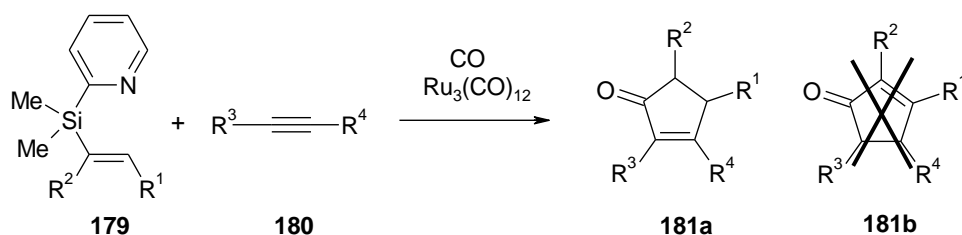


Схема 32. Направляющие влияние заместителя в алкене на реакцию Посона–Кханда.

Новая методология для синтеза производных циклопентенона по реакции Посона–Кханда исходя из субстратов, содержащих алкенильную и алкинильную компоненты, была разработана испанскими химиками. В качестве карбонилсодержащего компонента был использован весьма реакционноспособный карбонилмолибденовый комплекс $\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{DMF})_3$, выходы конечных продуктов **183** колеблются от средних до высоких, в зависимости от структуры субстрата (Схема 33).^[183-186]

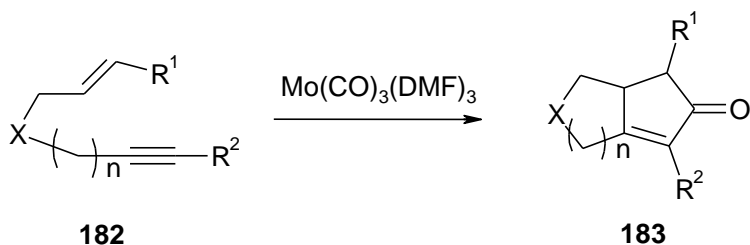


Схема 33. Реакция енинов по Посону–Кханду.

Возможны реакции, где СО-группа и компонента, содержащая двойную связь, входят в состав одной молекулы. Например, описана реакция между α,β -ненасыщенными альдегидами **184** и алкинами **185**, приводящая к ЦП **186**, при этом может быть образовано соединение с тремя фенильными заместителями (Схема 34).^[187]

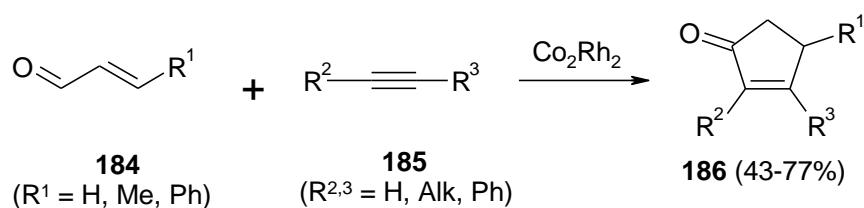
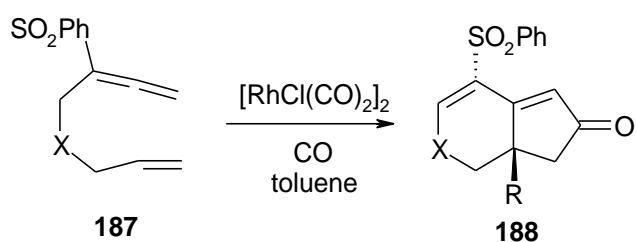


Схема 34. Бимолекулярный вариант реакции Посона–Кханда.

В последние годы широко исследуются внутримолекулярные вариации реакции Посона-Кханда для синтеза самых различных сложных органических молекул, содержащих циклопентеноновый фрагмент.^[188-191] Так в работе^[189] было осуществлено внутримолекулярное [2+2+1]-циклоприсоединение 3-фенилсульфонил-1,2,7-октатриенов катализируемое родиевым катализатором, приводящее к образованию производных бицикло[4.3.0]нон-1(9)-ен-8-она **188** (Схема 35).



R = Alk; X = C(CO₂Me)₂, NTs

Схема 35. Внутримолекулярный вариант реакции Посона–Кханда.

Различные тандемные реакции, включающие циклизацию по Посону–Кханду, широко используется в полных синтезах для получения различных молекул, прежде всего природных соединений. Весьма интересный метод синтеза 3,4-дизамещенных циклопентенонов **191** был разработан в работе,^[192] где ключевыми стадиями являются реакции Посона–Кханда и ретро-Дильса–Альдера (Схема 36).

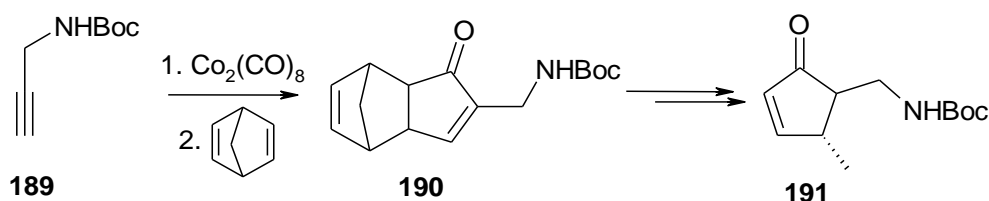


Схема 36. Бимолекулярный вариант реакции Посон–Кханда.

Простые ациклические енины **192** были легко преобразованы в трициклические эфиры под действием дикоальтоктакарбонила, целевые соединения **193** образуются с высокими выходами. Данная синтетическая стратегия включает два процесса – реакция Николаса и Посона–Кханда, для которых ключевой стадией является образование комплекса енина с кобальтом (Схема 37).^[193]

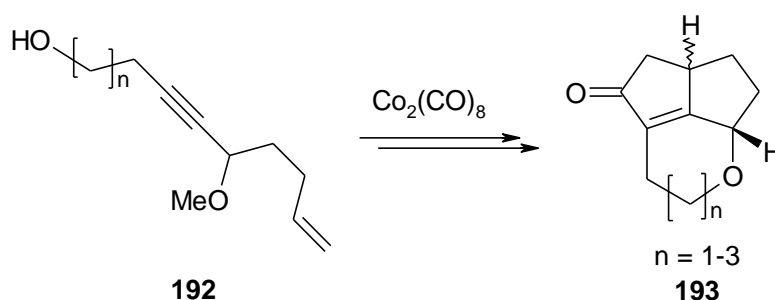


Схема 37. Внутримолекулярный вариант реакции Посона–Кханда.

Важным развитием реакции Посона–Кханда является использование алленового субстрата взамен олефинового, которая широко используется в синтезе различных аннелированных циклопентенонов.^[194] Данная реакция осложняется наличием второй винильной группы и сильно зависит от природы заместителей в алленовом фрагменте. В работе^[195] была осуществлена внутримолекулярная алленовая циклизация, приводящая к

образованию дициклопента[*a,e*]пенталенов **195** при использовании молибденгексакарбонила (Схема 38).

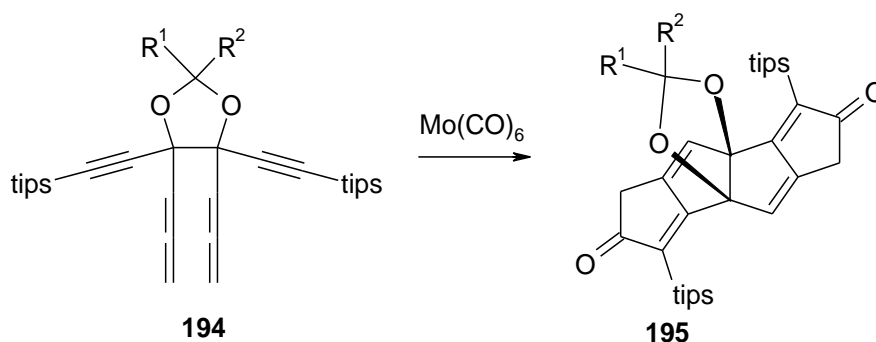


Схема 38. Аллены в реакции Посона–Кханда.

Трехстадийный синтез, включающий асимметрическое алилирование, присоединение ацетиленового фрагмента по Соногашире и циклизацию по Посону–Кханду приводит к аннелированным производным циклопентенона. Этот удобный метод получения полициклических аминов был использован также для синтеза аминостероидов **199** (Схема 39).^[196]

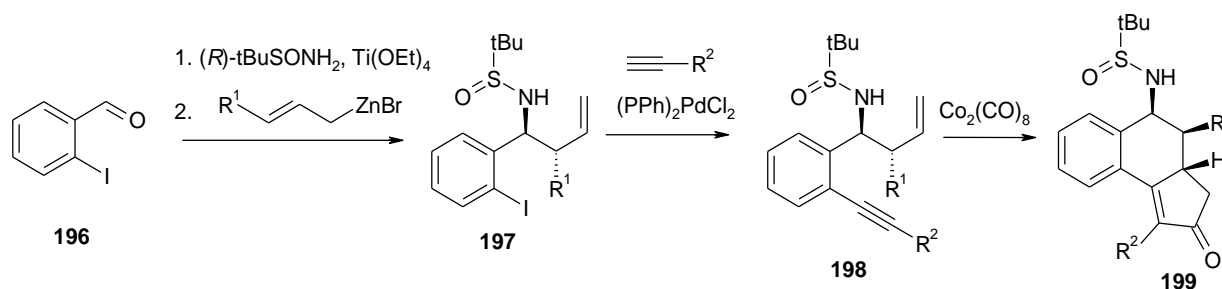


Схема 39. Реакции Посона–Кханда в синтезе аминостероидов.

Описано получение производных циклопентенона по псевдо-реакции Посона–Кханда. Взаимодействие карбена **200** и литиевого производного **201** приводит к соответствующим продуктам **202** посредством 4π-электронной циклизации (Схема 40).^[197]

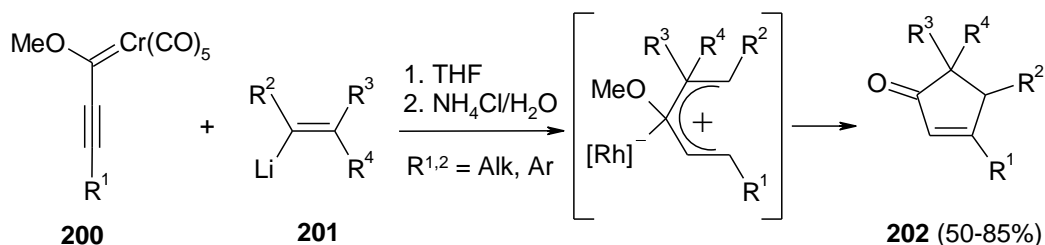


Схема 40. Псевдо-реакция Посона–Кханда.

Реакция Пианцателли. Весьма интересным методом получения производных циклопентенона является перегруппировка Пианцателли (Piancatelli), которая была открыта около сорока лет назад итальянскими химиками под руководством Дж. Пианцателли (Схема 41).^[198]

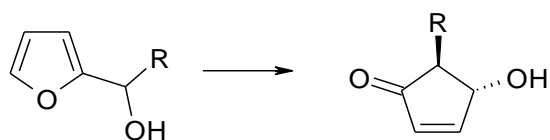


Схема 41. Реакция Пианцателли.

Реакция протекает по сложному механизму, включающему образование карбкатиона после протонирования исходного соединения **203**, с дальнейшим присоединением молекулы воды и раскрытием фуранового кольца (Схема 42). Ключевой стадией, как и в реакции Назарова, является протонирование промежуточно-образующегося дивинилкетона и 4π-конротаторная циклизация.^[199,200]

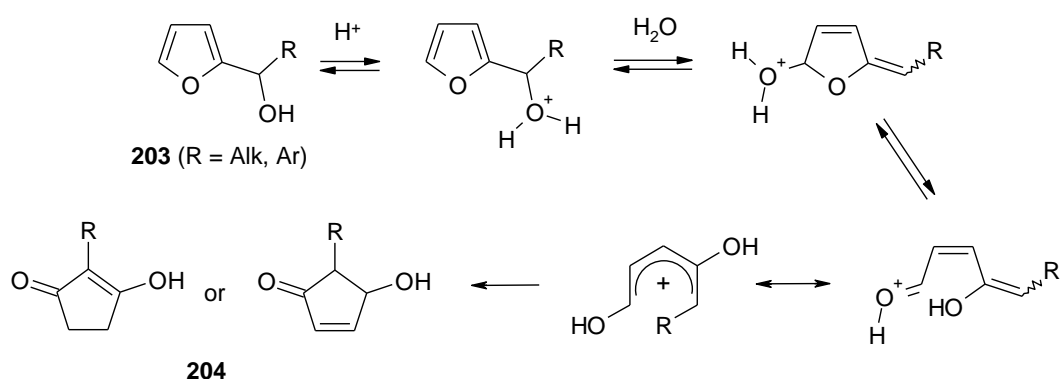


Схема 42. Механизм реакции Пианцателли.

Стереоселективный синтез спироциклических соединений **206**, содержащий циклопентеноновый фрагмент был осуществлен в ряде работ из различных производных фурана, ключевой стадией во всех этих превращениях явилась реакция Пианцателли.^[201-202] Были тестированы различные кислоты Льюиса и Бренстеда и лучшие результаты получены при использовании в качестве катализатора трифлата диспрозия. (Схема 43).

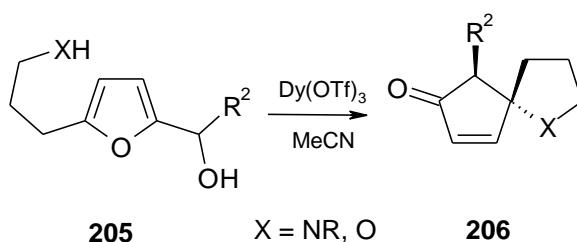


Схема 43. Получение спироединений по реакции Пианцателли.

Разновидностью данной реакции является аза-вариант. Кислотная обработка карбинолов **207** или их аналогов **209** на основе донорно-акцепторного циклопропана в присутствии аминов приводит к соответствующим циклопентенонам **208**^[203] и **210**,^[204] причем реакция характеризуется высокой региоспецифичностью (Схема 44).

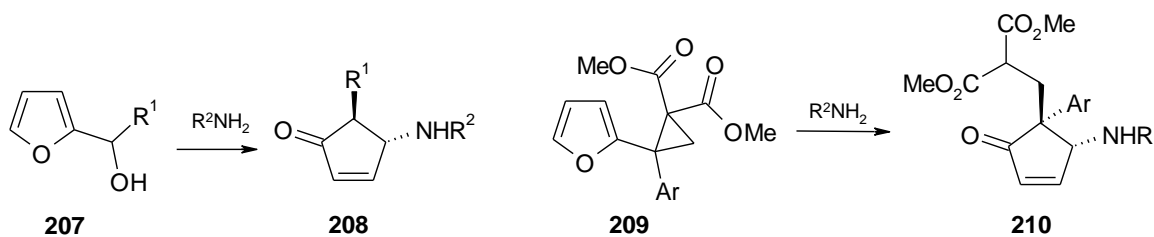


Схема 44. Аза-вариант реакции Пианцателли.

Перегруппировка Раутенштрауха. Еще одним примером внутримолекулярного электроциклического конструирования циклопентеновой системы, катализируемого солями металлов, является перегруппировка Раутенштрауха (Rautenstrauch),^[205,206] которая была открыта в 1984 году. Винилпропаргилацетаты **211** превращаются в циклопентеноны **212** через промежуточные карбены, процесс катализируется солями палладия (Схема 45).

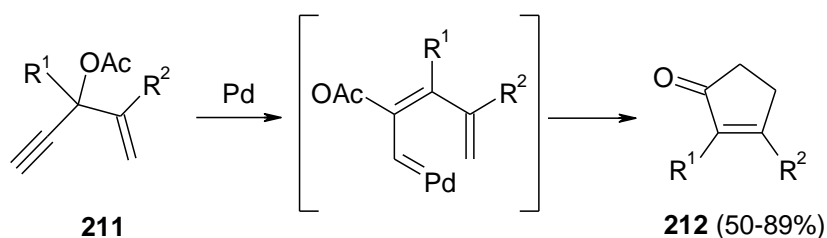


Схема 45. Реакция Раутенштрауха.

Использование оптически активного соединения **213** позволяет проводить стереоселективный синтез ЦП **214**, были получены как ди-, так и тризамещенные циклопентеноны (Схема 46).^[207]

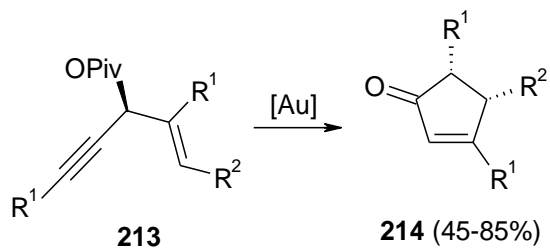


Схема 46. Стереоселективная реакция Раутенштрауха.

Другие реакции циклоприсоединения. Различные реакции [4+1]-^[208] и [3+2]-^[209] циклоприсоединения были разработаны для получения замещенных циклопент-2-ен-1-онов. Интересной синтетической стратегией является реакция [4+1]-циклоприсоединения 1,4-диенов с различными весьма реакционноспособными частицами, в том числе карбенами,^[210,211] изоцианатами^[208] или оксидом углерода,^[212] последний в основном катализируется солями металлов. Виниловые кетены **216**, содержащие сильные группы, недавно были использованы в качестве универсальных 1,4-диполей в реакциях [4+1]-циклоприсоединения, где

стабилизирующее влияние этого заместителя было существенно, поскольку подавляет процесс димеризации, типичный для кетенов (Схема 47).^[208]

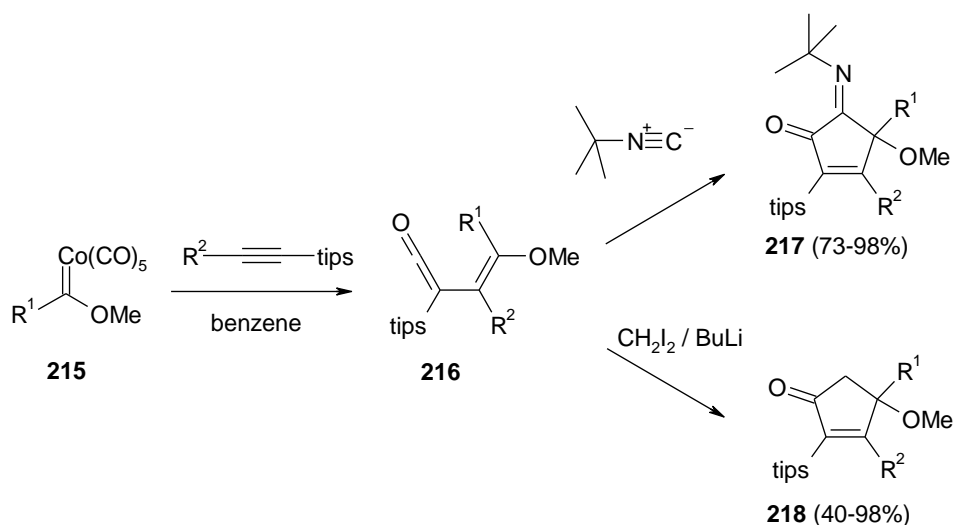


Схема 47. Получение ЦП реакцией кетенов с карбеноидами.

В работе^[209] был предложен метод получения ЦП на основе [3+2]-аннелирования между карбеном на основе родия (исходным является карбен Фишера **219** на основе хрома) и замещенными алкинами (Схема 48). Реакция протекает через образование циклического комплекса родия, последующее элиминирование металла приводит к соединениям **220** с хорошими выходами. Также возможен вариант вышеописанной реакции на основе карбена никеля.^[213]

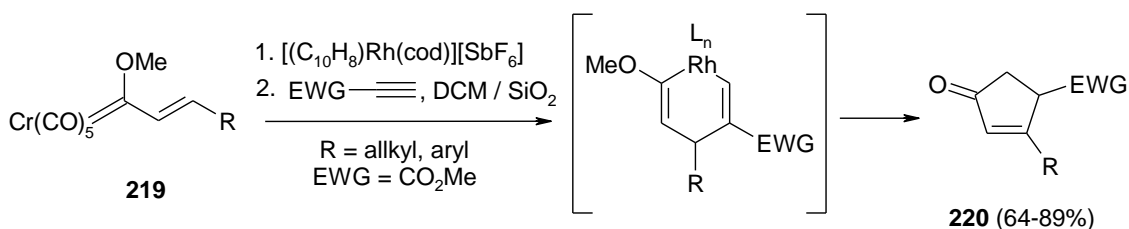


Схема 48. Получение ЦП из карбена Фишера.

Описаны реакции получения ЦП внедрением монооксида углерода в металлоорганические соединения циркония и титана типа **221**^[214] и **223**^[215] (Схема 49).

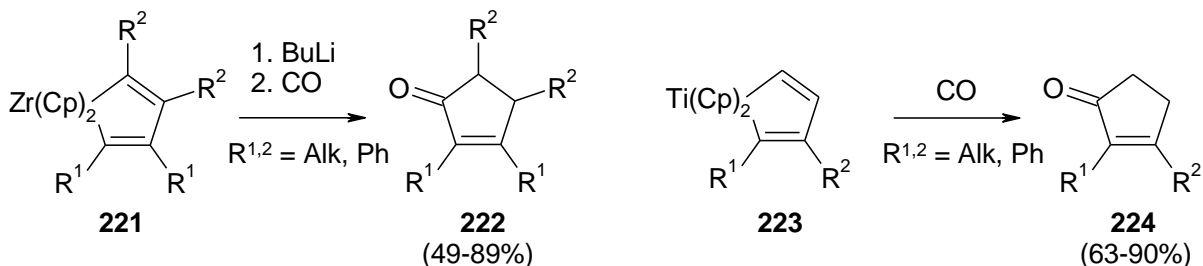


Схема 49. Получение ЦП из карбена Фишера.

Внутримолекулярная циклизация 1,4-дикарбонильных соединений. Одним из общих путей построения ЦП кольца является внутримолекулярная конденсация 1,4-дикарбонильных соединений **225** (Схема 50).

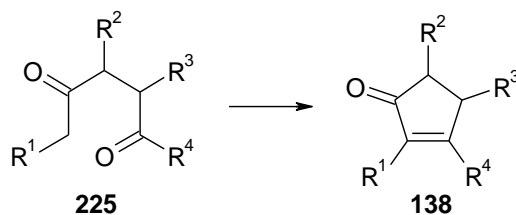


Схема 50. Построение ЦП кольца внутримолекулярной конденсацией.

Удобным методом получения дикетонов и ЦП на их основе является синтетический протокол, предложенный в нашей лаборатории.^[32] Ключевые дикетоны **229** образуются в результате алкилирования кетоэфиров **227** легкодоступными бромкетонами **228** в неполярном бензоле в присутствии металлического натрия (Схема 51). Последующая внутримолекулярная конденсация, осуществляемая в водно-спиртовом растворе щелочи, приводит к 2,3-диарилзамещенным ЦП **230** с выходами 41-71% на две стадии. Разработанный метод позволил синтезировать широкий ряд ранее не известных фотохромных диарилэтенон на основе бензола, нафталина, тиофена и бензотиофена, и изучить их спектральные свойства.^[32-34]

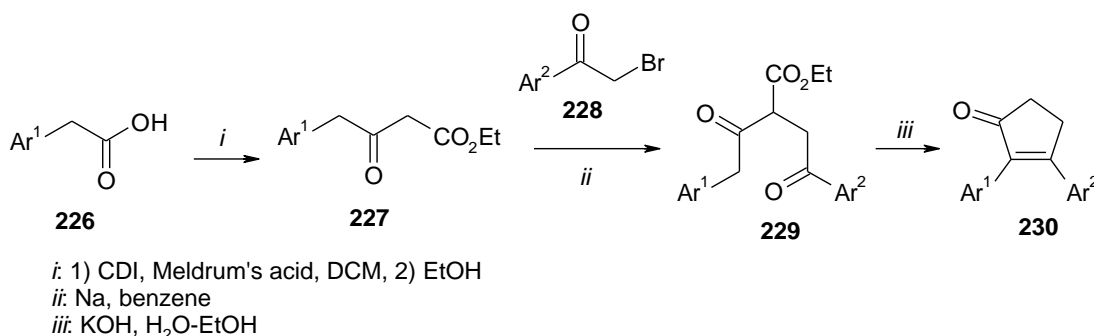


Схема 51. Синтез 2,3-диарилзамещенных ЦП.

Альтернативным предложенному выше методу является синтез, основанный на алкилировании диэтилмалоната бромкетонами **231**, с последующим ацилированием и циклизацией в присутствии триэтиламина (Схема 52).^[216] Недостатком этого метода является неудобное ацилирование по третичному атому углерода, которое проводится в присутствии эфира бромида магния.

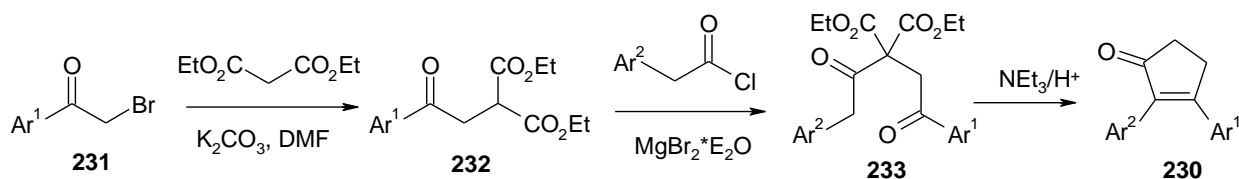


Схема 52. Синтез 2,3-диарилзамещенных ЦП.

Другой способ внутримолекулярной циклизации производных 1,4-дикетона был разработан в работе^[217] (Схема 53). Ключевой стадией синтеза является реакция Хорнера-Уодсворта-Эммонса. По этой реакции были получены оптически активные 1,4-дикарбонильные соединения **237**, содержащие фосфонатную группу, обработка которых основными агентами приводит к образованию ЦП **238** с хорошими выходами, причем в ряде случаев в качестве побочных продуктов были обнаружены фосфонаты **239**, которые весьма вероятно образуются в результате кротоновой конденсации.

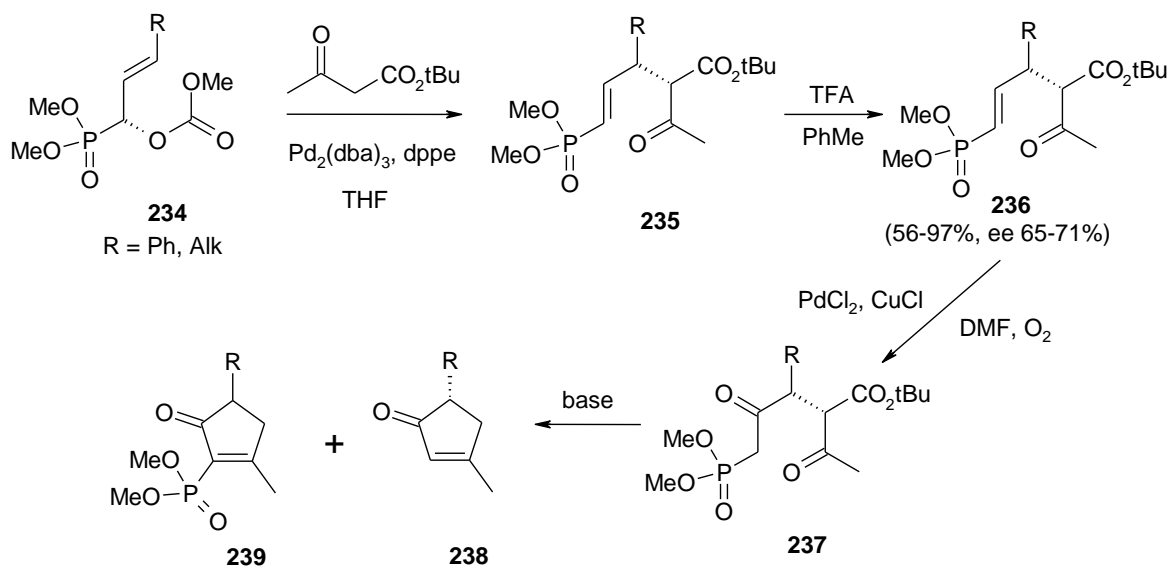


Схема 53. Получение ЦП по реакции Хорнера-Уодсворта-Эммонса.

Реакция метатезиса. Еще одним общим методом построения ЦП кольца является реакция метатезиса. Для реализации такого подхода в синтезе производных циклопентенона в качестве прекурсора были использованы производные 3-кетогепта-1,6-диена **240** (Схема 54).

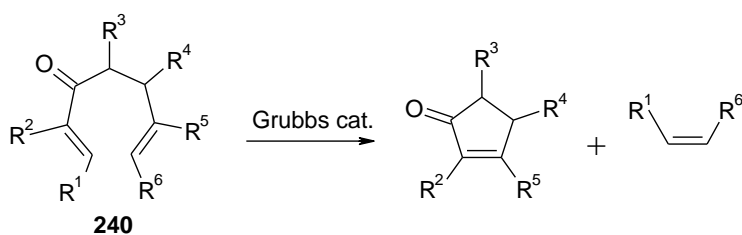


Схема 54. Получение ЦП реакцией метатезиса.

Одним из достоинств этого метода является возможность проводить стереоселективный синтез ЦП. По реакции метатезиса могут быть получены оптически активные амины **241**,^[218] функционально замещенные производные **242**,^[219] алкил- и фенил-замещенные ЦП **243**^[220] (Рисунок 55).

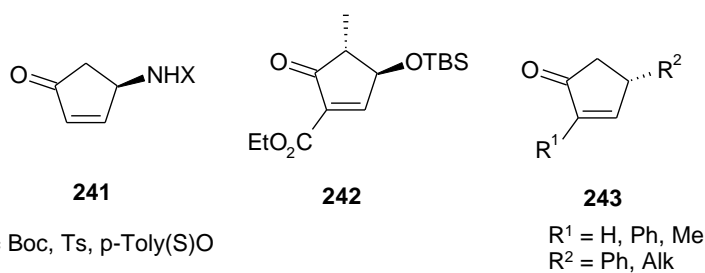


Рисунок 55. Различные ЦП, получаемые реакцией метатезиса.

Вариация данного подхода использовалась для стереоселективного синтеза 4-гидроксикаклопентенона **246** из доступного диола **244** (Схема 56).^[221] Однократное использование защитной трис-изопропилсилильной группы позволяет сохранить одну гидроксильную группу на финальной стадии окисления.

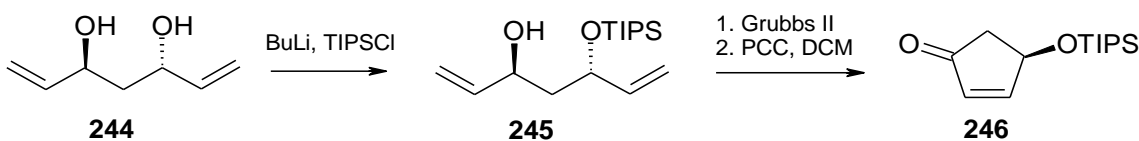


Схема 56. Синтез гидроксид-ЦП реакцией метатезиса.

Прочие реакции. Интересный метод синтеза ЦП был предложен в работе.^[222] Реакция 4-алкил алленоатов **247** с diketонами **248** позволяет диастереоселективно получать полностью замещенные ЦП **249** с выходами 65-96% (Схема 57).

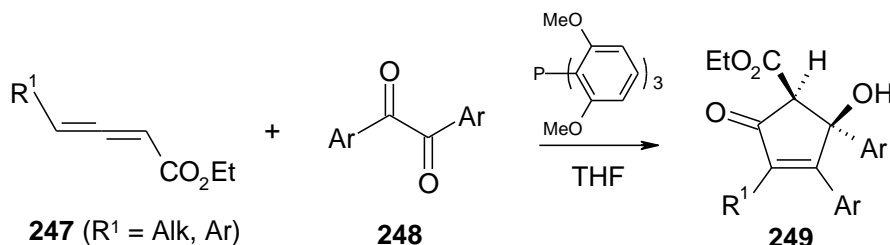


Схема 57. Синтез ЦП из алленов и diketонов.

В работе^[223] было описано стереоселективное виниловое присоединение силиленольных эфиров **250** к силосивинилдiazоацетату **251** (Схема 58). Реакция протекает через образование карбеноидного интермедиата, образующегося из соединения **250** и комплекса родия, реакция циклизации носит характер альдольной конденсации.

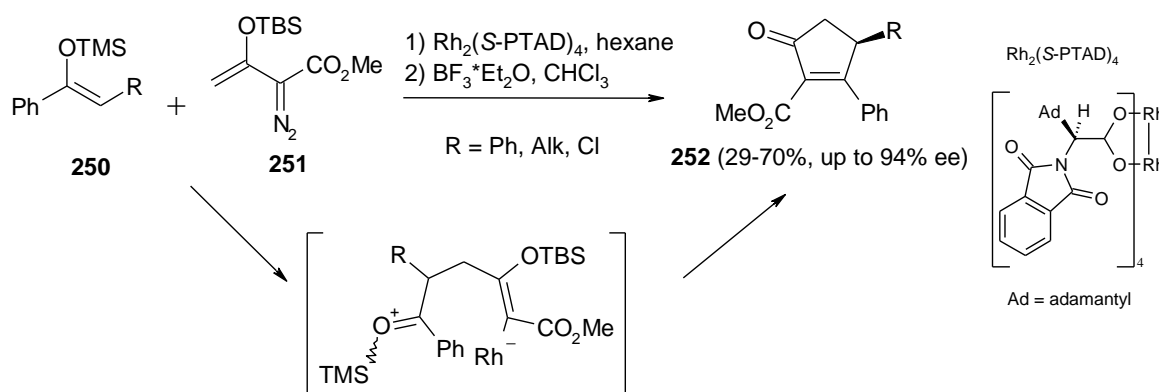


Схема 58. Винологовое присоединение в синтезе ЦП.

Примером синтеза ЦП с помощью катализа благородными металлами является циклизация диенов в присутствии комплексов золота(I). В работе^[224] было показано, что карбоциклизация соединения **253** приводит к ЦП **254** с выходом 45%, однако авторы ограничились одним примером (Схема 59). Напротив, карбоциклизация диенов **255** позволяет получать различные циклопентеноны **256**.^[225]

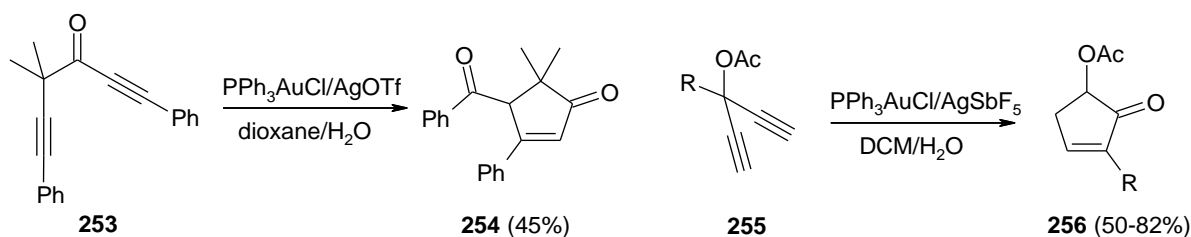


Схема 59. Получение ЦП реакциями диенов.

Циклопентеноновое кольцо может быть построено также с помощью внутримолекулярного ацилирования по Фриделю-Крафтсу.^[226,227] Ключевой интермедиат – 4,5-непредельная карбоновая кислота (**258** или **262**) – была получена путем перегруппировки Джонсона-Кляйзена аллилового спирта **257** с последующим гидролизом или алкилированием уксусной кислоты **260** 2-хлор-3-идпропеном **261** (Схема 60).

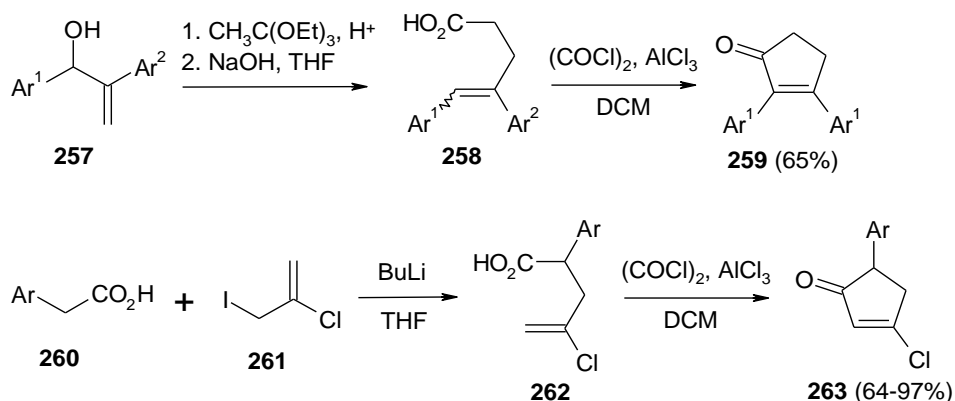


Схема 60. Получение ЦП внутримолекулярной реакцией Фриделя-Крафтса.

Был разработан подход к получению ЦП с помощью внутримолекулярной реакции кросс-сочетания по Хеку дивинилкетона **264**.^[228] Метод позволяет получать соединения **265**, содержащие, кроме алкильных и ароматических остатков, также серосодержащие заместители (Схема 61).

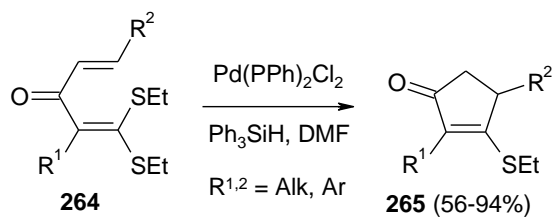


Схема 61. Получение ЦП по реакции Хека.

Таким образом, обобщение данных по физико-химическим свойствам диарилэтенов показало, что, несмотря на существенный прогресс за последнее десятилетие, в общем, остается нерешенной проблема синтеза фотохромных соединений с превосходными характеристиками – высокими квантовыми выходами фотореакций, требуемой термической стабильностью и спектральными свойствами, и тем более, сложной задачей является сочетание в одной молекуле нескольких улучшенных эксплуатационных характеристик. В то же время, весьма перспективным направлением в решении этих задач и развитии химии диарилэтенов является создание фотохромных соединений на основе азолов в качестве арильных остатков, в первую очередь, благодаря высоким квантовым выходам фотореакций. Известные методы синтеза таких соединений ограничены, поэтому требуется разработка общего подхода к получению фотохромов с самыми разными азольными остатками и изучение их спектрально-кинетических свойств.

Что касается второго ключевого структурного параметра диарилэтенов, этенового «мостика», то выбор циклоалкенонов (5-ти и 6-ти членных карбоциклических систем) был обусловлен, главным образом их синтетическим потенциалом. Предполагается, что наличие удобных методов синтеза и легкость химической модификации позволит синтезировать широкий ряд структурно близких производных диарилэтенов и изучить влияние структурных факторов (размер цикла, наличие внутримолекулярных нековалентных взаимодействий между «мостиком» и ароматическими остатками, объемные заместители в «мостике») на фотоперключаемые характеристики, в первую очередь на квантовые выходы прямой реакции. Для поиска оптимального подхода к получению азолсодержащих циклопентенонов нами во второй части обзора обобщены данные по методам синтеза производных циклопентенона.

Анализ научной литературы по методам синтеза замещенных циклопентенонов показал, что наиболее привлекательными являются два подхода – метод на основе алкилирования этил 4-арил-3-оксобутаноатов 2-бром-1-арилэтанолами и реакция Назарова.

III. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ³

III.1. Дизайн и синтез азолсодержащих диарилэтенов

III.1.1. Квантово-химические расчеты и стратегия синтеза

Выбор целевых диарилэтенов был продиктован задачами исследования, направленного на изучение влияния природы и заместителей азольного цикла и этенового «мостика» на фотохромные свойства, главным образом, термическую стабильность фотоиндуцированной формы и квантовые выходы прямой и обратной реакций.

Одной из важных характеристик диарилэтенов является термическая стабильность фотоиндуцированной формы, и в зависимости от величины данного параметра определяется область их применения. Ключевым фактором, влияющим на данное свойство диарилэтенов, является величина энергии ароматической стабилизации заместителей при двойной связи. Поэтому, в первую очередь, нами были проведены квантово-химические расчеты энергии ароматической стабилизации для модельных структур – азолов, а также тиофена и бензола, с целью определения вклада каждого из этих ароматических циклов в термическую стабильность фотохромных соединений (Таблица 3).⁴ Ранее в ряде работ,^[47,48] в том числе нашей лаборатории,^[60] было показано, что энергия ароматической стабилизации арильных групп хорошо коррелирует со значениями разности энергий циклической (закрытой) и открытой форм диарилэтенов в основном состоянии: чем меньше эта разность, тем выше барьер и тем выше термическая стабильность фотоиндуцированной формы.

Таблица 3. Результаты расчета энергии основного состояния модельных структур.

№ п/п	1	2	3	4	5	6
Структура I						
Структура II						
ΔE_{II-I} , ккал/моль	35.30	16.50	14.28	15.54	20.66	27.45

Данные расчетов показали, что введение остатков оксазола и тиазола должно увеличивать термическую стабильность диарилэтенов по сравнению с производными тиофена, а введение остатков имидазола и пиразола должно привести к термически нестабильным

³ Нумерация соединений в Обсуждении результатов начата заново.

⁴ Расчет произведен методом DFT с применением уровня теории B3LYP/6-31G(d).

фотохромам. Была поставлена задача получения как симметричных, так и несимметричных диарилэтенон, содержащие как смешанные арильные группы (например, тиафена + азол), так и только азольные циклы.

В качестве этеновых «мостиков» были выбраны производные 5- и 6-членных карбоциклических систем (Рисунок 49), что было обусловлено возможностью изучить влияние структурных факторов (размер цикла, наличие внутримолекулярных нековалентных взаимодействий между «мостиком» и ароматическими остатками, объемные заместители в «мостике») на фотопереключаемые характеристики, в первую очередь на квантовые выходы прямой реакции.

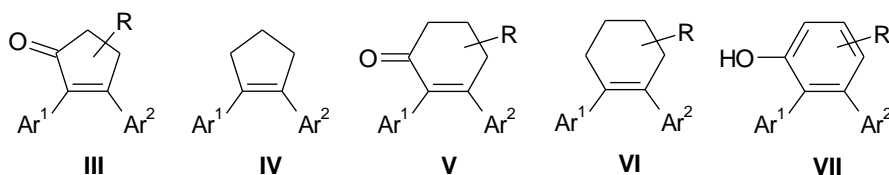


Рисунок 49. Целевые структуры для синтеза.

Стратегия синтеза базировалась на принципе создания эффективных и удобных методов получения структурно близких соединений, для получения широкого ряда фотохромных соединений, исследования их спектрально-кинетических характеристик и установления корреляции между структурой и свойствами. Выбор определенных производных азолов в качестве ароматических остатков диарилэтенон был продиктован также синтетическим потенциалом исходных соединений.

В качестве ключевого соединения для получения диарилэтенон III–VII были использованы этил-4-арил-3-оксобутаноаты **1** на основе различных гетероциклов (Схема 62). Другими исходными соединениями являются различные функционально замещенные гетероциклы – бромкетоны **2**, альдегиды **3** и халконы **4**.⁵ Первый подход включает синтез 2,3-диарилциклопент-2-ен-1-онов IIIa и 1,2-диарилциклопентенон IV, где ключевой стадией является алкилирование натриевой соли кетоэфиров бромкетонами **2** с дальнейшей циклизацией, декарбоксилированием и восстановлением карбонильной группы (Путь A). Синтез 2,3,4-триарилциклопент-2-ен-1-онов IIIb базируется на реакции циклизации Назарова, катализируемой кислотой Льюиса (Путь B). Промежуточные дивинилкетоны получают в одну стадию конденсацией соответствующего кетоэфира **1** с альдегидами **3**. Синтез диарилэтенон с шестичленным «мостиком» включает ключевую стадию конденсации кетоэфира **1** с халконами

⁵ Синтез исходных соединений (ацетил- и бромацетилзамещенных гетероароматических соединений, кетоэфиров и халконов), в том числе ранее неизвестных производных оксазола и имидазола не включен в диссертационную работу, однако методы их получения и спектральные характеристики неописанных веществ приводятся в приложении к диссертационной работе.

4 (Путь С). Дальнейшее декарбоксилирование приводит к производным циклогексенона **V**, восстановление – к диарилэтенам **VI**, а окисление (бромирование/дегидробромирование) дает триарилзамещенные фенолы **VII**.

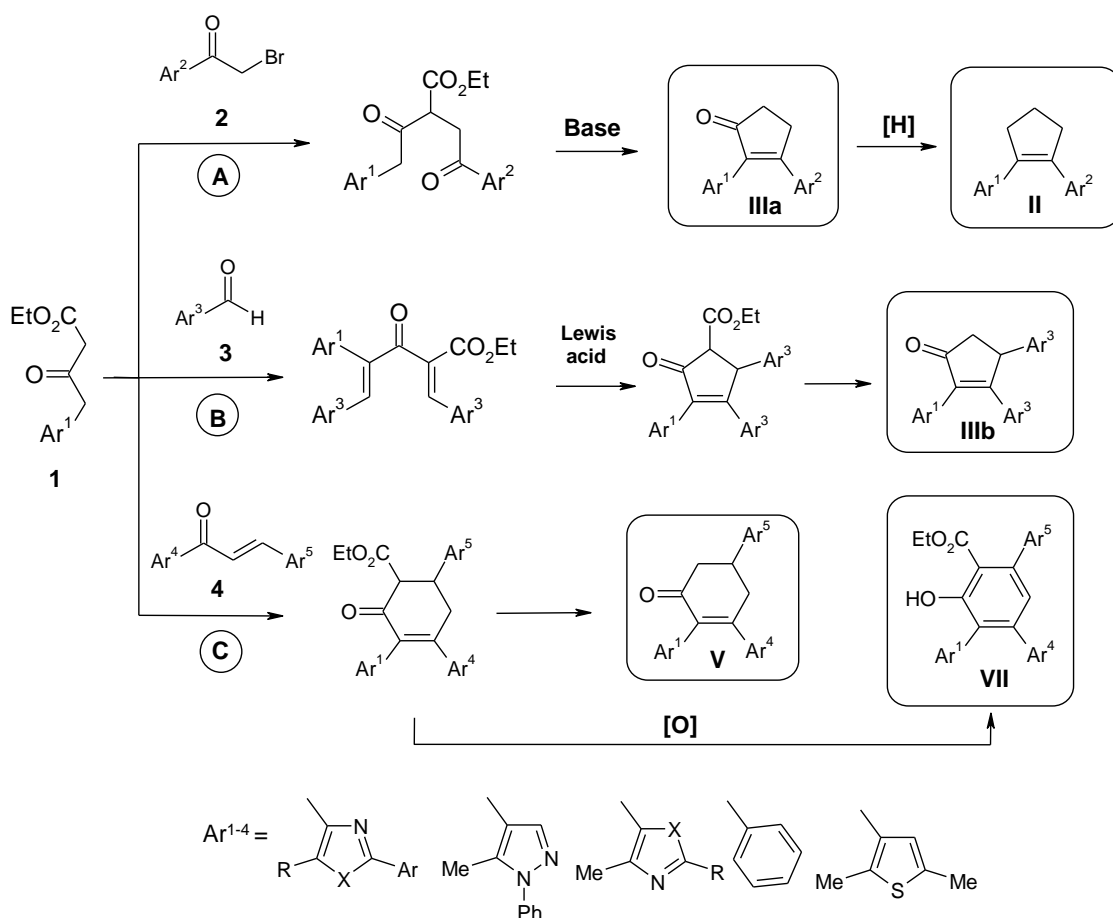


Схема 62. Стратегия синтеза целевых диарилэтеннов.

III.1.2. Синтез 2,3-диарилциклопент-2-ен-1-онов

Для синтеза 2,3-диарилциклопент-2-ен-1-онов в данной работе был использован синтетический протокол, который был разработан в нашей лаборатории для получения производных тиофена и бензотиофена.^[32] Данный подход включает две основные стадии: первая реакция – С-алкилирование кетоэфиров **1** 2-бром-1-арилэтанонами **2**, вторая стадия, которая протекает в водно-спиртовом растворе в присутствии гидроксида калия, является наиболее сложной и включает несколько реакций (гидролиз этоксикарбонильной группы, циклизация, приводящая к цикlopентенонному циклу, и третья ступень – декарбоксилирование). Выходы целевых продуктов на две стадии колеблются в пределах 15-40%, получение натриевой соли и дальнейшее алкилирование протекают с высокими выходами, лимитирующей является последняя стадия циклизации, которая в зависимости от природы гетероциклов и заместителей может сопровождаться осмолением (Схема 2). Проведение

реакции в водно-спиртовой среде на последней стадии является необходимым условием, поскольку гидролиз карбоксиэтильной группы должен предшествовать циклизации, в противном случае наличие кислого протона между этоксикарбонильной и карбонильной группами препятствует образованию аниона на бензильном атоме углерода и формированию циклопентенонового кольца. Однако, несмотря на умеренные выходы целевых продуктов, метод оказался универсальным и позволил синтезировать широкий ряд симметричных и несимметричных фотохромных диарилциклопентенонов, содержащих в качестве арильных групп остатки азолов (оксазол, имидазол, тиазол, пиразол), в том числе, конденсированных (Таблица 63).

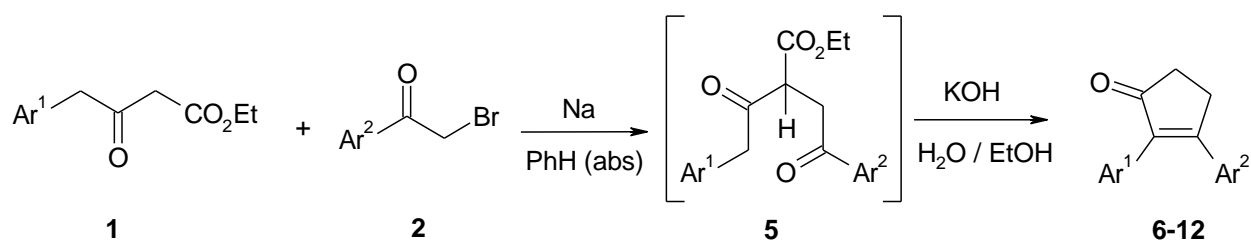
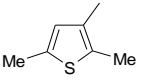
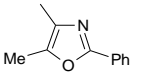
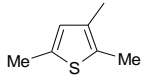
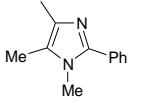
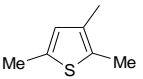
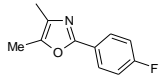
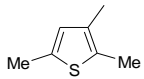
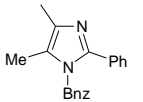
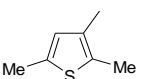
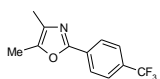
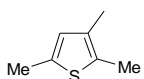
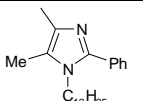
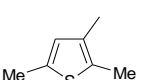
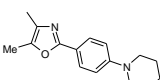
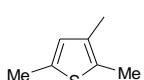
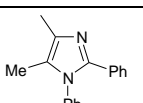
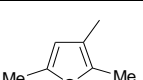
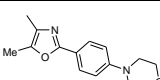
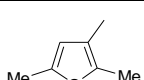
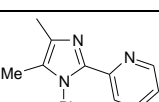
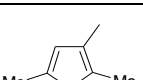
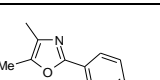
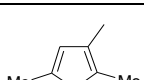
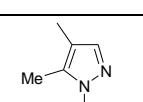
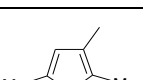
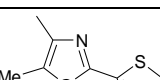
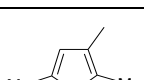
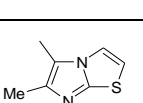
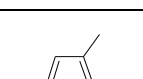
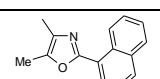
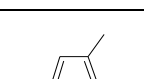
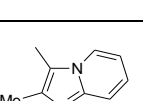
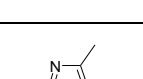
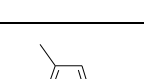
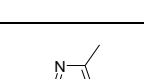
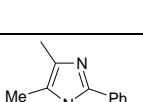
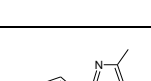
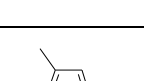
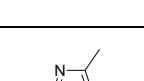
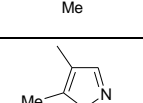
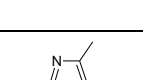
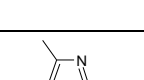
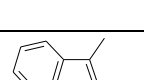
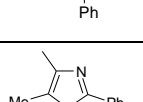
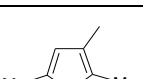
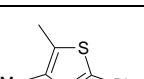
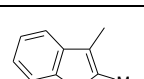
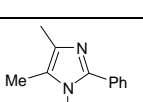
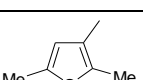
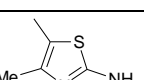

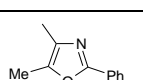
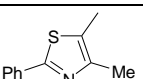
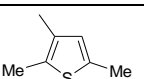
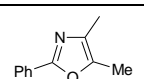



Схема 63. Синтез 2,3-диарилциклопент-2-ен-1-она.

Выбор заместителей и природы азольного цикла был продиктован целью работы, а именно изучением спектральных свойств, и установлением взаимосвязи между структурой и свойствами полученных фотохромов, прежде всего термической стабильностью и квантовыми выходами фотореакций. Использование данного подхода позволило нам получить широкий ряд азолсодержащих ДАЭ на основе оксазола, имидазола, тиазола, пиразола, имидазотиазола и имидазопиридина. Следует отметить, что до нашей работы не были известны диарилэтены на основе имидазола и имидазотиазола, а для производных оксазола^[38,40] и пиразола^[229] были описаны только несколько соединений на основе перфторциклопентена.

Для получения ДАЭ с улучшенной термической стабильностью нами синтезированы производные оксазола. Были получены как производные тиафена (изомеры **6a,i**), так и фотохром с двумя оксазольными остатками **6k**, а также широкий ряд соединений с заместителями в оксазольном кольце для изучения их влияния на физико-химические свойства (Таблица 4).

Таблица 4. Структура и выходы 2,3-диарилциклопент-2-ен-1-онов.

№ п/п	Структура			Выход, %	№ п/п	Структура			Выход, %
	№	Ar ¹	Ar ²			№	Ar ¹	Ar ²	
1	6a			40%	15	8a			21%
2	6b			26%	16	8b			25%
3	6c			35%	17	8c			22%
4	6d			24%	18	8d			35%
5	6e			23%	19	8e			36%
6	6f			25%	20	9a			21%
7	6g			24%	21	9b			20%
8	6h			15%	22	9c			34%
9	6i			32%	23	10a			26%
10	6j			30%	24	10b			21%
11	6k			33%	25	11a			26%
12	7a			33%	26	11b			40%
13	7b			16%	27	12a			27%
14	7c			26%	28	12b			28%

Для изучения влияния несимметричности молекулы на спектральные свойства синтезированы тиазолсодержащие изомерные диарилэтены **7a** и **7c**, а также их аналоги **7b,d**. С целью получения фотохромов с пониженной термической стабильностью была синтезирована серия диарилэтенов **8a-e** с различными заместителями в первом и во втором положениях имидазольного цикла.

Также были получены несимметричные ДАЭ **9a-c** на основе пиразола, имидазотиазола и имидазопиридина, производные последнего, согласно литературным данным,^[116] должны показать высокие квантовые выходы обратной реакции рециклизации. Были синтезированы бензотиофеновые аналоги **11a** и **11b**, поскольку известно,^[20] что использование бензотиенильной группы взамен тиенильной в качестве арильного остатка приводит к существенному увеличению цикличности фотопереключений. Разработаны несимметричные диарилэтены **10a,b**, где в качестве арильных остатков использованы только азольные системы, причем в одной молекуле диарилэтена совмещались остатки азолов различной природы (оксазол и имидазол или оксазол и пиразол). Также получены диарилэтены, содержащие фенильные группы – изомеры **12a** и **12b**.

Более детальное исследование данного метода позволило расширить область его применения. Использование на стадии алкилирования двух эквивалентов бромкетона и натрия позволяет получить после щелочной обработки 1,4-дикетоны **14** с выходами 23-25% на две стадии. Обработка **14** реагентом Лавессона приводит к ранее не известным диарилэтенам на основе 4*H*-циклопента[*b*]тиофена **15** с высокими выходами (Схема 64).

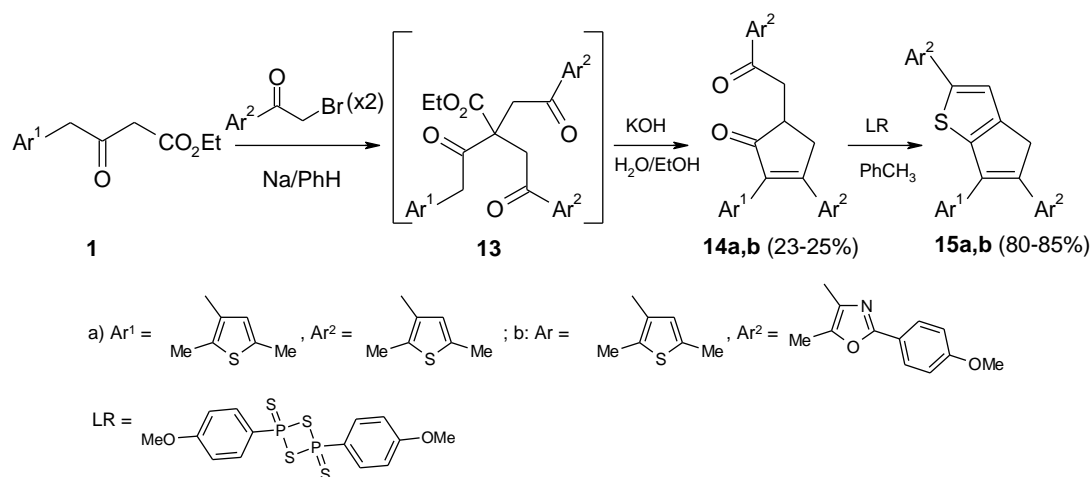


Схема 64. Синтез производных 4*H*-циклопента[*b*]тиофена

Структуры полученных соединений были подтверждены с помощью ЯМР ¹H и ¹³C спектроскопии, ИК-спектроскопии, масс-спектрометрии и масс-спектрометрии высокого разрешения.

В целом можно сделать вывод, что разработанный метод синтеза как диарилциклопентенонов, так и производных цикlopenta[*b*]тиофена является универсальным и эффективным инструментом для создания фотохромных диарилэтенон. Метод ограничен только доступностью соответствующих кетозэфиров и бромкетоннов.

III.1.3. Синтез 2,3,4-триарилциклопент-2-ен-1-онов по реакции Назарова

Другой синтетический протокол, который был разработан в рамках данной диссертационной работы, включает в качестве ключевой стадии построение цикlopентенонового кольца по Назарову и приводит к производным 2,3,4-триарилциклопент-2-ен-1-она. Введение дополнительной ароматической группы в 4-ое положение цикlopентенонового кольца направлено на регулирование геометрии фотохромной молекулы диарилэтена с целью увеличения квантового выхода прямой реакции циклизации.

Исходные дивинилкетонны **16** были получены конденсацией кетозэфиров **1** с соответствующим альдегидом (Схема 65). Дальнейшая циклизация **16** в условиях реакции Назарова приводит к цикlopентенонам **17**. Целевые триарилциклопентеноны **18** были получены в одну стадию без выделения промежуточной кислоты, кипячением в водном этаноле в присутствии гидроксида калия или в концентрированной соляной кислоте.

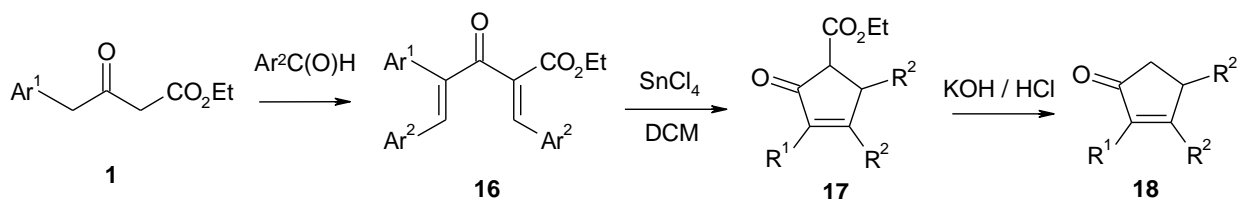
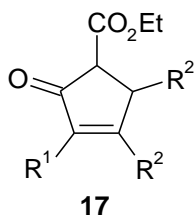


Схема 65. Синтез 2,3,4-триарилциклопент-2-ен-1-онов по реакции Назарова.

Поскольку циклизация триарилдивинилкетоннов **16** была изучена весьма скромно (получены только несколько трифенилзамещенных цикlopентенонов^[157,165]), то для оптимизации синтетического метода получения 2,3,4-триарилциклопент-2-ен-1-онов, содержащие гетероциклические остатки, в том числе азольные, были исследованы различные условия реакции: тестирование различных кислотных катализаторов (кислоты Льюиса и Бренстеда – TiCl_4 , SnCl_4 , HCl , $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$, CF_3COOH), варьирование температуры реакции и природы растворителя. Лучшие результаты были получены при проведении реакции в хлористом метиле в присутствии четыреххлористого олова при комнатной температуре (Таблица 5).

Таблица 5. Структура и выходы продуктов реакции Назарова.



№	Ar ¹	Ar ²	Выходы 17 (%)	№	Ar ¹	Ar ²	Выходы 17 (%)
a			42 [†]	f			60
b			63	g			70
c *			47	h			7 [§]
d			- [‡]	i			- [†]
e			55	j			75

* В случае дивинилкетонов **16c** и **16i** реакцию проводили при 40°C, во всех других случаях при комнатной температуре.

[†] Выделены изомерные циклопентадиены **22a,b**

[‡] Образуется смесь трудноразделимых продуктов

[§] Выход по данным ЯМР, структура была охарактеризована после декарбосилирования.

Выходы конечного продукта и региоселективность реакции Назарова также сильно зависят от природы заместителей. Нами было найдено, что на циклизацию дивинилкетона **16** решающее влияние имеют заместители в α -положениях к карбонильной группе. На Схеме 66 приведен механизм реакции, ключевой стадией которой является 4π -электронная циклизация катиона **19**, образующегося при координации кислотного катализатора по кето-группе дивинилкетона, приводящая к соответствующему циклическому карбокатиону **20a**. Образование именно такого катиона и невозможность образования интермедиата **20b** диктуется направляющим влиянием электроноакцепторной этоксикарбонильной группы. Стабильность данного карбокатиона зависит также от природы ароматического заместителя (Ar¹), причем электроноизбыточные системы будут влиять положительно. Отрыв протона от интермедиата **20a** приводит к целевому циклопентенону **17**.

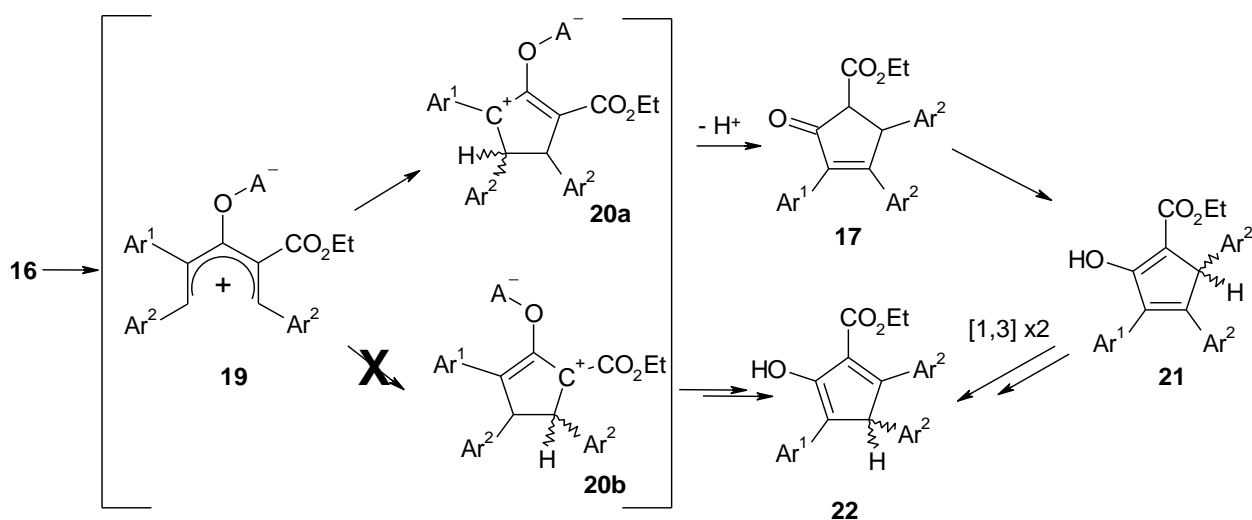


Схема 66. Механизм реакции Назарова.

Представленный механизм позволяет объяснить различную реакционную способность исходных дивинилкетонов в зависимости от природы ароматических заместителей. Когда заместитель (Ar¹) проявляет электронодонорные (тиенил, бензотиенил и тиазол-5-ил) или слабоакцепторные свойства (фенил) свойства, интермедиат **20a** относительно стабилен, что обеспечивает региоселективное образование нормального продукта реакции Назарова с выходами 42-75%. Когда заместителем (Ar¹) является электронодефицитный оксазол-4-ил или тиазол-4-ил, наблюдается более сложная картина: либо реакция замедляется, либо протекает неселективно и образуется множество побочных продуктов. Так, дивинилкетон **16c** с фенильным заместителем в качестве Ar² вступает в реакцию Назарова с образованием нормального продукта **17c** с выходом 47% (кипячение реакционной смеси в течение 12 часов). В то же время, циклизация дивинилкетона **16h** на основе оксазола и тиофена или **16i** – тиазола и тиофена, приводит к сложной смеси продуктов, из которой целевые структуры выделить не удалось. В последнем случае взамен триарилциклопентенона было получено производное циклопентадиена **22a**. Аналогичный продукт был выделен также при циклизации дивинилкетона **16a**, однако в этом случае наряду с основным продуктом (выходы кетона **17a** – 42% и циклопентадиена **22b** – 25% соответственно). Строение полученных соединений было доказано с помощью спектральных методов (ЯМР, ¹H и ¹³C, ИК, масс-спектрометрия высокого разрешения), а для производного циклопентадиена **22b** было проведено полное отнесение с помощью двумерных ЯМР экспериментов NOESY, COSY, HMBS и HSQS (см. Приложение 1). В спектрах ЯМР ¹H соединений **22** содержатся характерные синглеты гидроксильных группы в слабом поле при 12.82-13.13 м.д. и синглеты протонов «мостика» при 5.00-5.33 м.д.

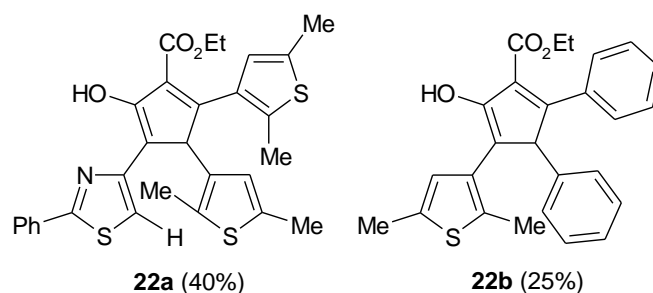


Рисунок 50. Побочные продукты реакции Назарова.

Механизм образования производных циклопентадиена приведен на Схеме 66. Ключевой стадией является енолизация с двумя последующими [1,3]-сигматропными перегруппировками, образование соединений **22** из карбокатиона **20b** маловероятно, поскольку эта частица менее стабильна.

С целью исключения енолизации при изучении фотохромных свойств для ряда триарилциклопентенонов **17** проведено омыление и декарбоксилирование, приводящее к фотохромам **18** (Схема 65). Реакция протекает *in one pot* без выделения соответствующей кислоты, в случае **17a,f,g** целевые диарилэтены были получены с умеренными выходами (выходы на две стадии составили 45-60%) при кипячении в водно-щелочном растворе, а для **17j** лучшие результаты достигнуты при кипячении в концентрированной соляной кислоте (70%).

Структуры полученных соединений были подтверждены с помощью ЯМР ^1H и ^{13}C , ИК-спектроскопии, масс-спектрометрии и масс-спектрометрии высокого разрешения. В спектрах ЯМР ^1H соединений **17** характерными сигналами являются два дублета этенового «мостика» при 3.0-4.5 и 5.0-5.5 м.д. Анализ спектра ЯМР ^1H соединения **17a** показал наличие двух квартетов этоксикарбонильной группы ($\delta = 4.27$ и 4.30 м.д.) в соотношении 1:1, что вероятнее всего обусловлено образованием двух диастереомеров **17a'** и **17a''**. В пользу этого свидетельствует также один набор сигналов от атомов углерода алифатических групп в сильном поле спектра ЯМР ^{13}C (Приложение 2).

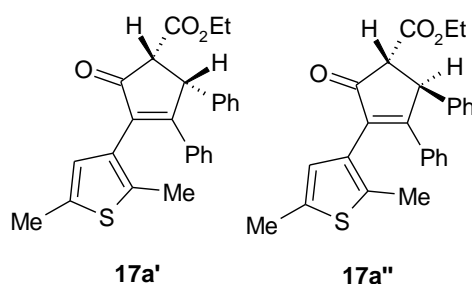


Рисунок 51. Диастереомеры соединения **17**.

III.1.4. Синтез диарилэтенов на основе циклогексенона

Большинство известных фотохромных диарилэтенов построены на основе пятичленных карбо- и гетероциклических систем. Весьма мало изучены диарилэтены циклогексенового ряда. Кроме того, малоизученным аспектом остается взаимосвязь между размером и (или) геометрией этенового «мостика» и их спектрально-кинетическими свойствами. По этой причине в данной работе нами были синтезированы фотохромные диарилэтены на основе производных циклогексенона, циклогексена и фенола, изучены их фотопереклюаемые свойства, а также проведен сравнительный анализ спектральных характеристик пяти- и шестикарбоциклических фотохромных систем, содержащие аналогичные арильные остатки.

Из литературы известно, что эффективным способом получения производных циклогекс-2-ен-1-она является реакция Робинсона между замещенными кетонами и халконами. В частности, хорошо изучен процесс конденсации ацетоуксусного эфира с халконами, который приводит к образованию 3,5-диарилзамещенных циклогексенонов.^[230-232] В то же время, отсутствуют данные по использованию в этой реакции этил-4-арил-3-кетобутаноатов, конденсация которых с халконами должна приводить к 2,3,5-триарилзамещенным циклогексенонам, являющимся потенциальными фотохромами.

Нами были изучены условия синтеза триарилциклопентенонов в присутствии различных оснований (KOH, EtONa, пиперидин, поташ) в этаноле. Лучшие результаты были достигнуты при проведении реакции в водном этаноле в присутствии гидроксида калия (Схема 67, Таблица 6). Метод получения 2,3,5-триарилциклогекс-2-ен-1-онов оказался универсальным и позволил синтезировать широкий ряд не описанных ранее арил(гетарил)замещенных циклогексенонов.

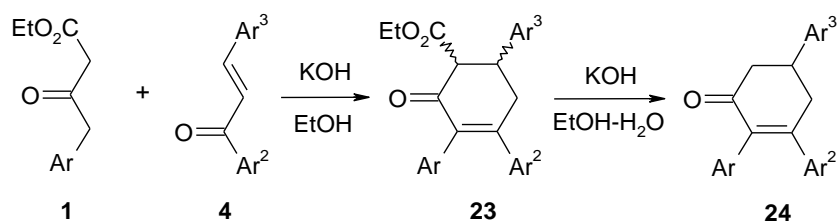


Схема 67. Синтез диарилэтенов с циклогексеноновым «мостиком».

Таблица 6. Строеение и выходы производных циклогексенона **23** и **24**.

№ п/п	Структура			Выход 23 , %	Выход 24 , %	
	№	Ar	Ar ²			Ar ³
1	a				70%	73%
2	b				63%	61%
3	c				43%	68%
4	d				32%	47%
5	e				60%*	39%
6	f				-†	20%
7	g				37%	51%
8	h				62%	31%
9	i				40%	-‡
10	j				34%	-‡
11	k				39%	-‡
12	l				47%	-‡
13	m				34%	-‡
15	n				45%	-‡

* Этилат натрия в качестве основания;

† Полупродукт **23f** не выделяли, выход **24f** – на две стадии

‡ Не проводили реакцию омыления/декарбоксилирования

Структуры данных соединений были доказаны с помощью ЯМР ^1H и ^{13}C спектроскопии, ИК-спектроскопии, масс-спектрометрии и масс-спектрометрии высокого разрешения. Анализ ЯМР ^1H спектра (400 МГц) соединения **23a** показал наличие двух квартетов этоксикарбонильной группы ($\delta = 4.08$ и 4.11 м.д.) в соотношении 1:1, что вероятнее всего свидетельствует об образовании двух диастереомеров **23a'** и **23a''** (Рисунок 52), аналогично продукту реакции Назарова **17a** (Рисунок 51). Косвенным доказательством является наличие в сильном поле спектра ЯМР ^{13}C одного набора сигналов для атомов углерода алифатических групп (см. Приложение 3).

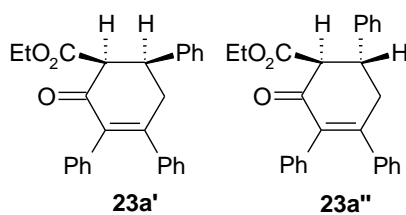


Рисунок 52. Диастереомеры соединения **23**.

Для ряда соединений **23** было проведено омыление и декарбоксилирование в водно-спиртовом растворе щелочи. Реакция протекает в одну стадию с умеренными выходами (Схема 6, Таблица 4).

Сравнение спектров ЯМР ^1H диарилэтенов на основе циклогексенонового «мостика» и их циклопентеновых аналогов позволило выявить следующие закономерности, свидетельствующие о существенном значении размера «мостика». На Рисунке 53 представлены спектры ЯМР ^1H (300 МГц, CDCl_3) диарилэтенов, содержащих остатки тиофена и оксазола – производного циклопентенона **6a**, изомерных диарилэтенов циклогексенонового ряда **24b** и **24c**, а также имидазолзамещенного соединения **24e**.

В спектрах этих диарилэтенов в области 6.5 м.д. проявляются синглеты протона тиофенового кольца. В случае диарилэтенов **24b** и **24e** на основе циклогексенона с тиофеновым остатком во положении 2, в отличие от изомерных соединений (например, **24c**), сигнал атома водорода тиофенового кольца сильно уширен, причиной чего, вероятно, является затрудненное вращение тиофенового цикла относительно циклогексенонового фрагмента из-за наличия близко расположенной карбонильной группы. В случае **6a** отсутствие данного эффекта вероятно связано с меньшим размером «мостика», что обуславливает большее расстояние между карбонильной группой и тиофеновым остатком.

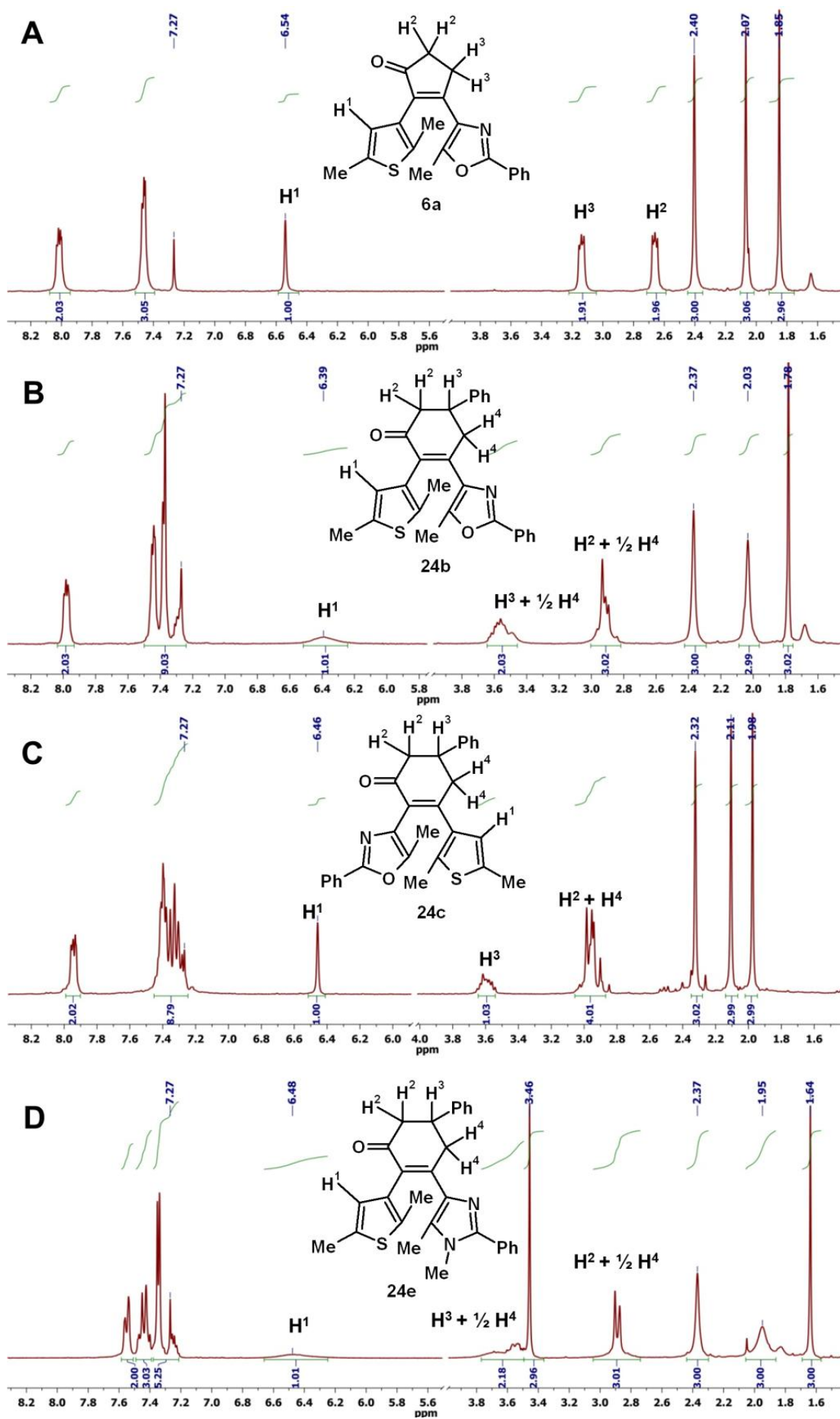
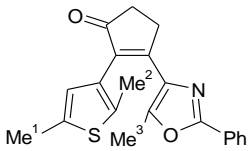
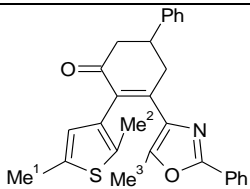
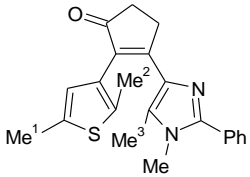
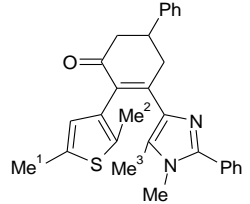


Рисунок 53. Спектры ЯМР ¹H (300 МГц, CDCl₃) ряду производных циклогексенона.

Другой характерной особенностью спектра диарилэтена **24b** является уширение сигналов метильных групп (2.37 и 2.03 м.д., Рисунок 53). Такой эффект не наблюдается для изомера **24c**, однако в спектре имидазолсодержащего диарилэтена **24e**, аналога **24b**, также присутствуют два уширенных синглета (2.37 и 1.95 м.д.). Для определения того, к каким именно метильным группам принадлежат эти сигналы, нами были проанализированы протонные спектры в ряду диарилэтенон на основе тиофена, оксазола и имидазола (Таблица 7), в том числе **8a**, для которого сигналы метилов были соотнесены с использованием двумерных методик ЯМР (подробнее см. Приложение 4).

Таблица 7. Сигналы метильных протонов диарилэтенон.

№	Строение	Положение сигналов CH ₃ групп (м.д.)	№	Строение	Положение сигналов CH ₃ групп (м.д.)
6a		1.85 (Me ³); 2.07 (Me ²); 2.41 (Me ¹)	24b		1.78 (Me ³); 2.03 (Me ²); 2.37 (Me ¹)
8a		1.68 (Me ³); 2.02 (Me ²); 2.40 (Me ¹)*	24e		1.64 (Me ³); 1.95 (Me ²); 2.37 (Me ¹)

* Проведено отнесение сигналов ЯМР с помощью двумерных методик

Анализ спектров показал, что уширенные сигналы относятся к метильным остаткам тиофеновых заместителей, при этом наиболее уширены сигналы, метильных групп в положении 2 тиофенового кольца. Таким образом, данный эффект имеет ту же природу, что и уширение сигнала протона тиофенового остатка.

Изменение геометрии «мостика» при переходе от **6a** к **24b** приводит и к изменению положения сигналов протонов метиленовой группы при двойной связи циклоалкена. В случае **6a** эти сигналы практически эквивалентны и имеют вид мультиплета около 3.15 м.д. (Рисунок 53). В спектре же диарилэтена **24b** протоны метиленовой группы H4 магнитно неэквивалентны и проявляются отдельно в области 2.9 м.д. (совместно с сигналами от H2) и 3.5 м.д. (совместно с H3). Данный эффект нельзя объяснить наличием фенильной группы в соседнем положении «мостика», поскольку в случае изомера **24c** сигналы от H4 проявляются приблизительно в одной области спектра. Возможным объяснением является наличие внутримолекулярной водородной связи между атомом азота оксазола и одним из протонов H4. В соединении **6a** этот эффект не проявляется, вероятнее всего, из-за большего расстояния между оксазолом и метиленовой группой.

III.1.5. Синтез полиарилзамещенных фенолов

Синтезированные триарилциклогексеноны были использованы также для получения ряда ранее неизвестных полиарилзамещенных фенолов. Эти соединения представляют интерес в качестве перспективных «строительных блоков» фоточувствительных соединений (флуоресцентные материалы, мономеры для солнечных фотоэлементов и т.д.), в том числе фотохромных веществ.

Основным подходом для превращения циклогексенонов в соответствующие фенолы является бромирование/дегидробромирование в присутствии основания (как правило, пиридин).^[233,234] В качестве модельного соединения для изучения окисления мы использовали трифенилциклогексенон **23a**. Кипячение этого соединения с молекулярным бромом в хлороформе приводит в отсутствие основания к фенолу **25a** с выходом 74% (Схема 68). Ранее нами было показано, что для бромирования соединений, содержащих чувствительные к бромов заместители (например, тиофен) более предпочтительным является использование бромида меди(II) в спиртах.^[235] Бромирование **23a** CuBr_2 в изоамиловом спирте привело к бромкетону **26** с выходом 80%, а обработка последнего пиридином позволила получить фенол **25a** с выходом 72% на две стадии. Используя данный синтетический протокол, мы синтезировали ряд фенолов **25b-g** с различными заместителями – фенильным, тиенильным, нафтильным и оксазолильным – с хорошими выходами на две стадии.

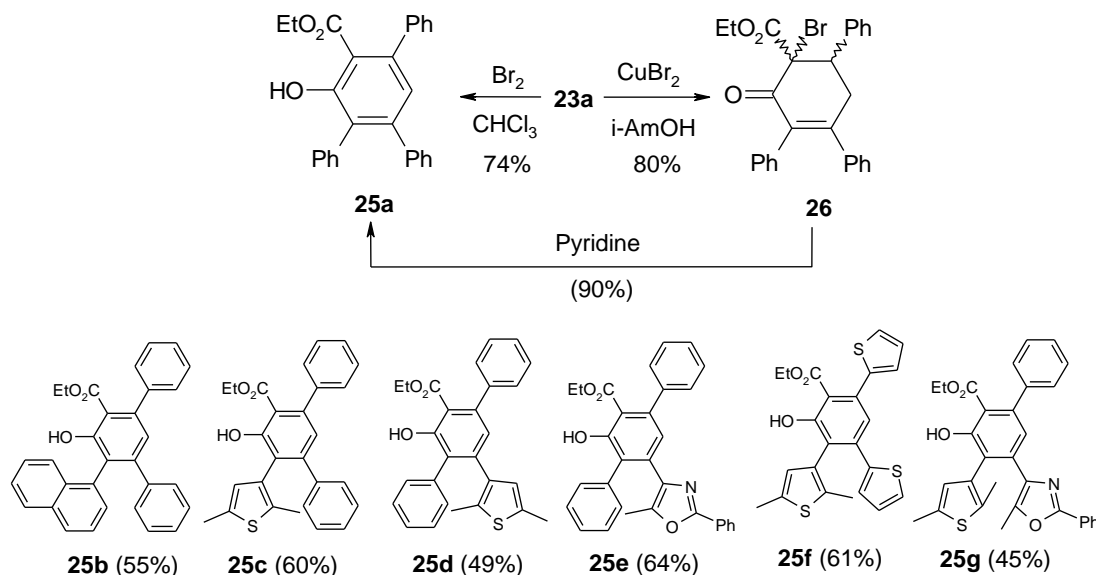


Схема 68. Синтез арилзамещенных фенолов.

Строение полученных фенолов было доказано с помощью комплекса спектральных методов, включая ^1H -ЯМР, ^{13}C -ЯМР и ИК-спектроскопию, а также масс-спектрометрию, в том числе, высокого разрешения. В спектрах ЯМР ^1H фенолов содержатся характерные синглеты в слабом поле в области 11 м.д, относящиеся к протонам гидроксильной группы. Такой слабopольный сдвиг по сравнению с аналогичным сигналом незамещенного фенола ($\delta = 5.7$

м.д.) объясняется образованием внутримолекулярной водородной связи с карбонильным фрагментом соседней сложноэфирной группы.^[236]

Альтернативным способом получения фенолов является конденсация декарбоксилированного соединения **24a** с бензальдегидом в водно-спиртовом растворе гидроксида натрия (Схема 69). Реакция идет через образование промежуточного бензилиденового производного **27**, которое в условиях реакции претерпевает изоароматизацию в ранее не известный фенол **28**. Скромный выход в данной реакции (30%) свидетельствует о значительном осмолении. Метиленовая группа соединения **28** имеет характерные сигналы в ¹H- (синглет 4.13 м.д.) ¹³C- (синглет 33.3 м.д.) спектрах ЯМР. Не связанный водородной связью протон гидроксильной группы, в отличие от фенолов **25**, проявляется в ЯМР-спектре при 5.34 м.д.

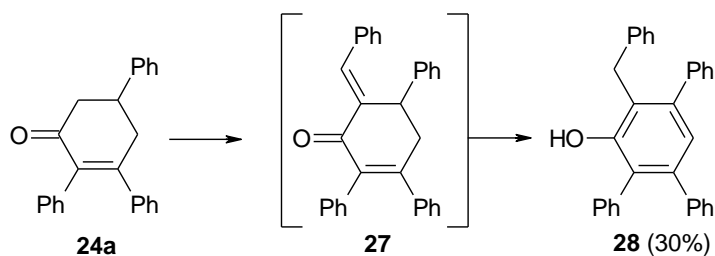


Схема 69. Альтернативный способ получения фенолов.

На примере соединения **25a** было показано, что возможен удобный синтез триарилфенолов исходя из ацетофенона без дополнительной очистки промежуточных соединений. Первые три стадии (получение халкона, конденсация по Робинсону и бромирование) проводили *in one-pot*, дальнейшее дегидробромирование проводили в пиридине. Общий выход составил 25% (Схема 70).

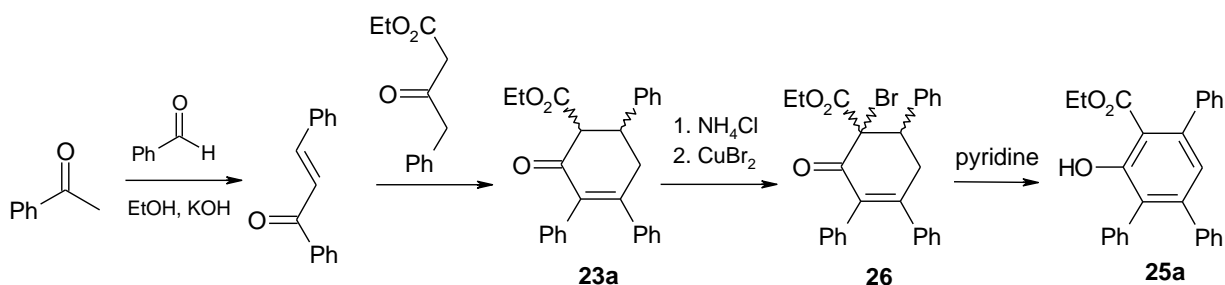


Схема 70. Двухстадийный вариант синтеза фенола **25a**.

Таким образом, нами предложен эффективный синтетический протокол для получения ранее неизвестных триарилзамещенных фенолов.

III.1.6. Синтез фотохромных диарилэтенов на основе циклоалкенов

Эффективность реакции фотоциклизации диарилэтенов как известно сильно зависит от геометрии этенового «мостика». Карбонильная группа циклопентенонового или циклогексенонового «мостиков» не только оказывает электроноакцепторное воздействие, но и благодаря сопряжению между карбонильным фрагментом и центральной двойной связью гексаatriеновой системы влияет на конформацию этих карбоциклов, что отражается на спектрально-кинетических характеристиках соответствующих фотохромов. В связи с этим представлялось интересным синтезировать фотохромные диарилэтенy на основе циклоалкенов и провести сравнительное исследование фотохромных свойств этих соединений.

Выбор метода для полного восстановления карбонильной группы в арилзамещенных циклопентенонах и циклогексенонах был продиктован строением этих структур, а именно наличием гетероциклических систем, чувствительных к разным агрессивным условиям. Анализ научной литературы и тестирование некоторых известных синтетических методов (различные вариации метода Кижнера-Вольфа) показали, что наиболее приемлемым является восстановление карбонильной группы реакцией ионного гидрирования^[237,238] триэтилсиланом в присутствии трифторметансульфокислоты^[239] (Схема 71, Таблица 8).

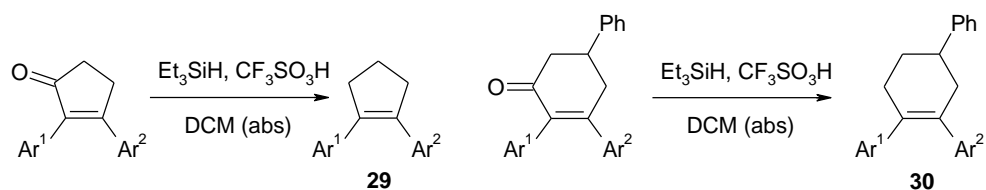


Схема 71. Синтез производных циклоалкенов.

Таблица 8. Строение и выходы полученных производных циклоалкенов.

№	Ar ¹	Ar ²	Выход	№	Ar ¹	Ar ²	Выход
29a			71%	29f			40%
29b			65%	29g			57%
29c			61%	29h			48%
29d			60%	30a			51%
29e			50%	30b			58%

Был синтезирован широкий ряд ранее не известных арилзамещенных циклопентенов **29** и циклогексенов **30**. Наши исследования показали, что сильное влияние на процесс восстановления имеет природа арильного остатка в β -положении к карбонильной группе. Восстановление циклоалкенонов, содержащих в 3-ом положении азольные остатки, протекает гладко и с хорошими выходами. Восстановление производных оксазолил- и тиазолилзамещенных циклоалкенонов протекает при комнатной температуре, в то время как для восстановления имидазолил-, имидазопиридил- и имидазотиазолилзамещенных требуется кипячение. Данный факт, возможно, объясним большей основностью производных имидазола, приводящей к протонированию исходных диарилэтенон в условиях реакции.

В то же время нам не удалось в этих условиях восстановить дитиенильное производное **31** (Схема 72). Даже при продолжительном кипячении реакционной смеси не наблюдается конверсия диарилэтена (при обработке выделяется исходный циклопентенон). Объяснить данный факт можно, рассмотрев механизм реакции, который включает двухступенчатое протонирование/восстановление. По всей видимости, при протонировании **31** образуется стабилизированный карбокатион **32a**, который не вступает в дальнейшее превращение. Подобный пример был описан ранее, когда в ряду замещенных бензофенонов в условиях данной реакции не происходило восстановление соединений с электронодонорными заместителями.^[239]

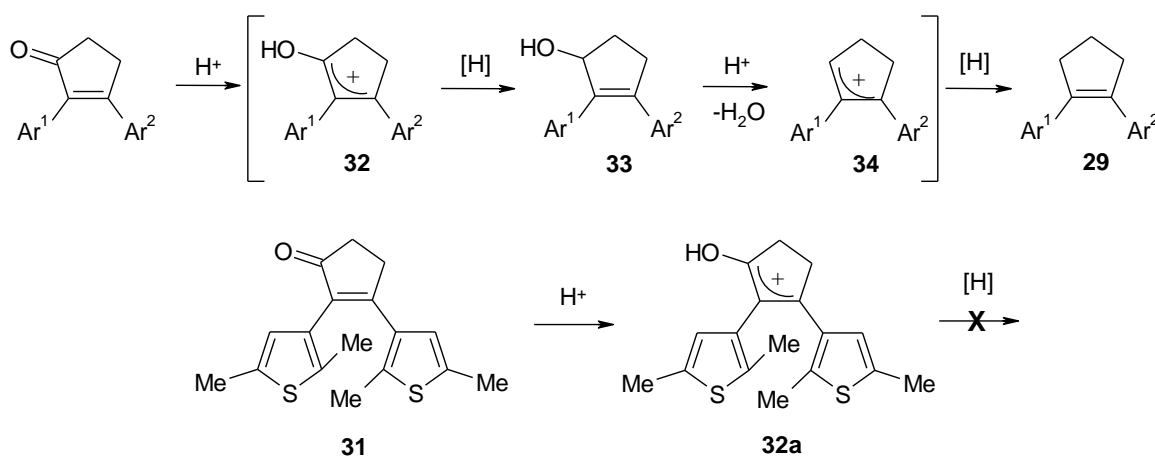


Схема 72. Механизм реакции восстановления.

При восстановлении **12a** нами был выделен наряду с целевым побочный продукт **35** с выходом 10% (Схема 73). Его образование можно объяснить [1,3]-сигматропным сдвигом атома водорода в **29a** в условиях реакции.

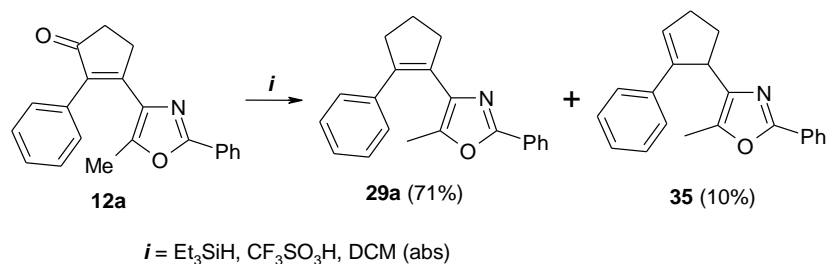


Схема 73. Продукты восстановления **12a**.

Структуры всех соединений были подтверждены с помощью ^1H и ^{13}C спектроскопии ЯМР, ИК-спектроскопии, масс-спектрометрии и масс-спектрометрии высокого разрешения. В спектре ЯМР ^1H соединений **29** содержатся характерные протоны циклопентенового фрагмента, которые имеют вид двух близко расположенных триплетов в области 2.71-3.12 м.д. и мультиплета в более сильном поле. В спектрах производных циклогексена **30a,b**, в отличие от соответствующих производных циклогексенона **24b,e**, синглет тиофенового кольца не является уширенным, что свидетельствует о свободном вращении гетероциклического остатка (на рисунке 54 приведен спектр ЯМР ^1H диарилэтена **30b**). В то же время, в спектрах этих соединений наблюдается та же закономерность, что и для **24b,e**, связанная с неэквивалентностью протонов метиленовой группы «мостика» при азольном остатке. Как видно из рисунка, из алифатических протонов «мостика» сильнее всего в слабое поле сдвинуты два сигнала (3.00-3.20 м.д.). Один из них относится к протону H3 при фенильном остатке, второй, учитывая вышеописанную закономерность для производных циклогексенона, относится к одному из протонов H4.

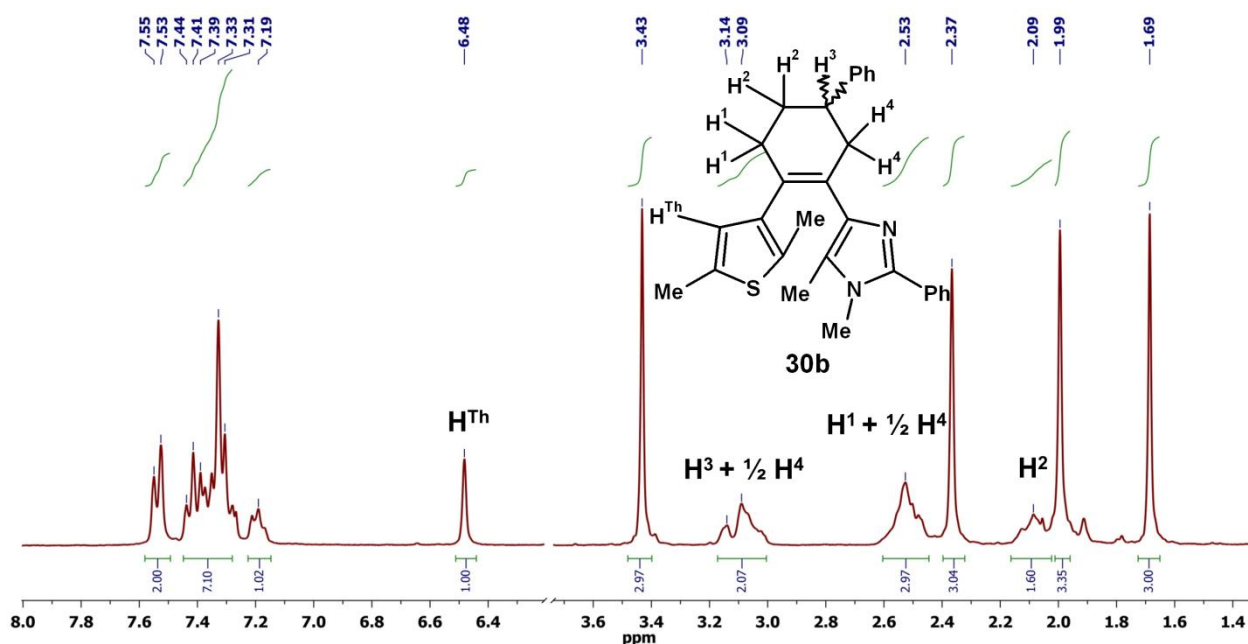


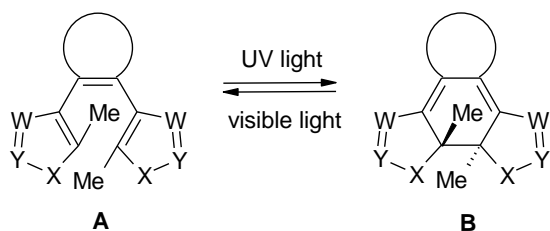
Рисунок 54. Спектр ЯМР ^1H (300 МГц, CDCl_3) диарилэтена **30b**.

Следует отметить, что диарилэтены на основе циклопентенового «мостика» активно используются в настоящее время для создания различных функциональных фотопереключаемых устройств.^[240-242] В то же время, легкодоступными являются только симметричные (одинаковые арильные остатки) фотохромы на основе тиафена и бензотиафена,^[23,24,27,111] а также несколько примеров несимметричных соединений.^[25,241] Причиной этого является как сложность вовлечения азольных производных в реакцию Мак-Мурри (основной метод синтеза циклопентенов^[243]), так и труднодоступность исходных функционально замещенных азолов. Предложенный нами подход к получению 1,2-диарилциклопентенов является перспективным, поскольку позволяет эффективно получать несимметричные диарилэтены на основе различных азолов.

III.2. Спектрально-кинетические характеристики и фотоперегруппировка диарилэтенов

Фотохромизм диарилэтенов обусловлен фотопереключением 1,3,5-гексатриеновой системы формы **A** в циклогексадиеновую систему фотоиндуцированной формы **B** и, наоборот, под действием УФ- и видимого света соответственно (Схема 74).

Схема 74



Синтез широкого ряда ранее неизвестных диарилэтенов азольного ряда позволил перейти к изучению их спектральных свойств (максимумы полос поглощения, молярные коэффициенты экстинкции открытой и циклической форм), термической стабильности фотоиндуцированной

формы и квантовых выходов обеих фотореакций. Особое внимание уделялось влиянию природы азольных заместителей на термическую стабильность, взаимосвязи между геометрией этенового «мостика» и квантовым выходом прямой реакции, а также корреляциям между спектральными характеристиками и симметрией фотохромной молекулы.

В данной работе нами впервые было подробно изучено влияние следующих структурных факторов на физико-химические свойства диарилэтенов:

1) **Симметрия молекулы.** «Сборка» диарилэтена из несимметричного «мостика» (циклопент-2-ен-1-она) и различных арильных остатков позволяет получить изомерные фотохромы и изучить зависимость их свойств от симметрии молекулы. До нашей работы такой аспект в химии диарилэтенов не был изучен.

2) **Природа азола как заместителя при двойной связи.** Синтез диарилэтенов с различными азольными остатками (при этом впервые были получены производные имидазола и имидазотиазола, а также расширен ряд известных производных оксазола и имидазопиридина)

позволил широко исследовать влияние природы азола на спектрально-кинетические свойства фотохромов.

3) **Природа заместителей в азольном остатке.** Большое количество работ было посвящено изучению влияния заместителей в тиафеновых и бензотиафеновых остатках фотохромных диарилэтенон, но в то же время абсолютно неизученным является это влияние для азолсодержащих ДАЭ.

4) **Геометрия этенового «мостика».** Малоизученным остается вопрос о влиянии конформации этенового «мостика» на спектральные свойства. В данной работе исследовано влияние различных структурных факторов (внутримолекулярная водородная связь, объемные заместители в «мостике», размер карбоциклического «мостика») на физико-химические свойства диарилэтенон.

III.2.1. Определение молярного коэффициента экстинкции фотоиндуцированной формы

Важными характеристиками фотохромных соединений являются максимумы полос поглощения форм **A** и **B** и молярные коэффициенты экстинкции этих форм. Наличие спектров поглощения исходной и фотоиндуцированной форм позволяет определять максимумы полос поглощения и экстинкцию только исходной формы. Трудности определения молярного коэффициента экстинкции фотоиндуцированной формы связаны с тем, что при фотопереключении из-за наступления фотостационарного состояния невозможно достижение полной (100%-ной) конверсии. Для решения данной задачи необходимо знать конверсию превращения. Известны несколько подходов определения экстинкции фотоиндуцированной формы: метод кинетического моделирования,^[244] упрощенные методы расчета с использованием ряда допущений,^[32] самым распространенным является подход с использованием ВЭЖХ (HPLC).^[26,95]

В данной работе нами был разработан альтернативный метод вычисления экстинкции циклической формы, где ключевой параметр – конверсию фотопревращения – определяли с помощью спектроскопии ЯМР ¹H. Метод является эффективным и простым в исполнении, включает облучение раствора вещества УФ-светом до достижения определенной конверсии (20-50%, контроль по ТСХ), отгонку растворителя, регистрацию спектров поглощения и ¹H ЯМР, определение конверсии фотопревращения путем интегрирования характерных сигналов исходной и фотоиндуцированной форм, и, наконец, вычисление экстинкции.

Достоинством предложенного нами метода является легкость определения конверсии, поскольку в спектрах ЯМР ¹H изомеров всегда имеются сильно различающиеся по химическому сдвигу сигналы, принадлежащие метильным заместителям, протонам тиафенового кольца или протонам ароматических заместителей при азольных группах.

На рисунке 55 изображены ЯМР ^1H спектры изомерных диарилэтенов **6a** и **6i** до и после облучения УФ светом. Наиболее характерным изменением в данных спектрах является сдвиг протона тиофенового кольца. В случае **6i** имеет место сильнополюсный сдвиг (с 6.65 до 5.77 м.д.), что объясняется потерей ароматичности тиофена. Однако в случае изомера **6a** происходит аномальный сдвиг синглета в слабое поле (с 6.54 до 6.84 м.д.). Данный факт объясняется магнитной анизотропией близко расположенной (для **6a**) карбонильной группой «мостика». Данный эффект имеет место только в случае фотоиндуцированной формы благодаря жесткости молекулы, но не наблюдается для исходной формы **A** вследствие свободного вращения тиофенового фрагмента вокруг одинарной связи С-С. Другой характерной особенностью в данных спектрах является сильнополюсный сдвиг всех синглетов метильных групп для диарилэтенов **6a** и **6i**. Например, при фотоциклизации **6a** происходит сдвиг синглетов с 1.85, 2.07 и 2.41 м.д. до 1.72, 1.75 и 2.30 м.д.

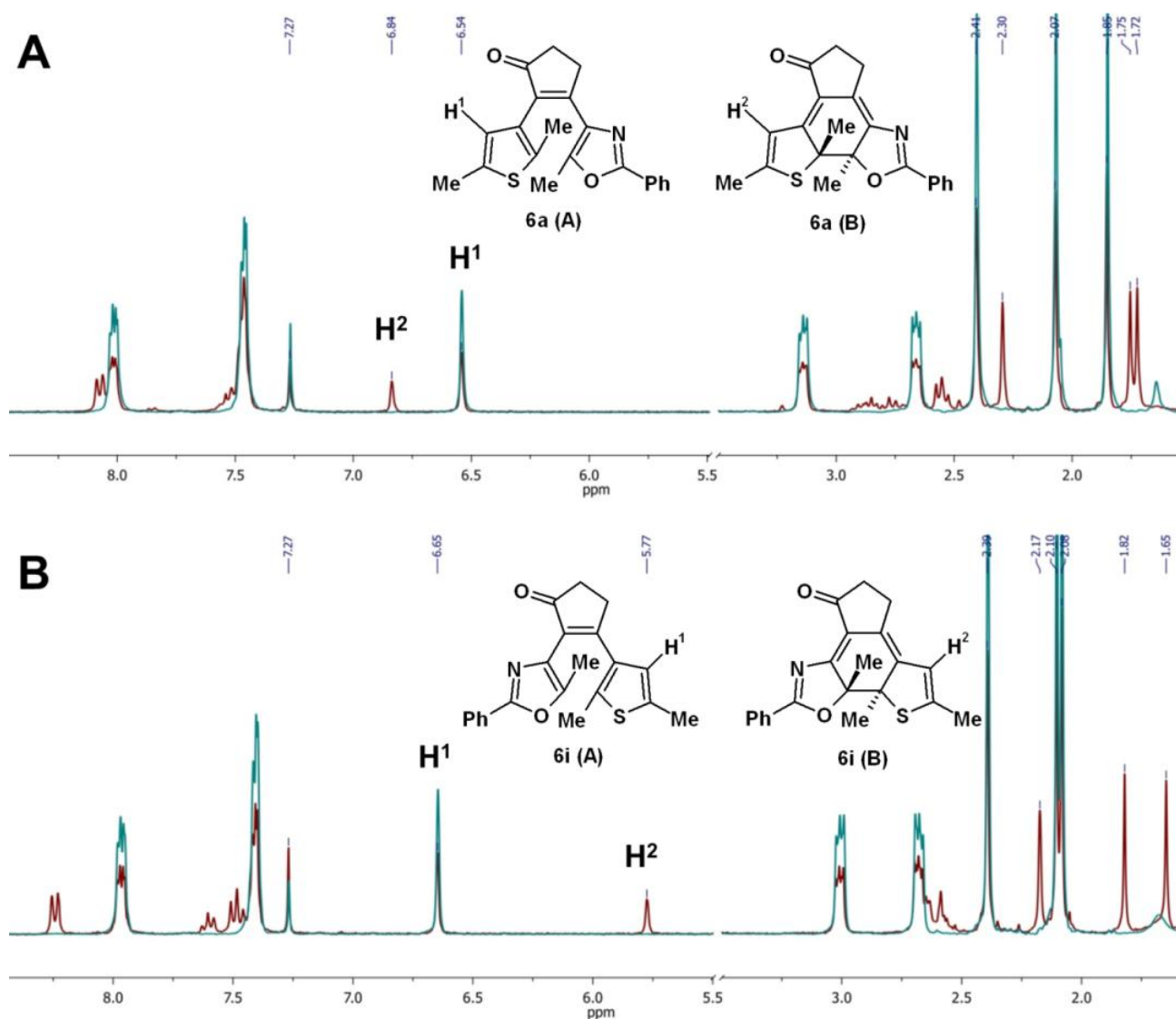
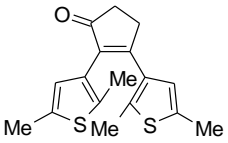
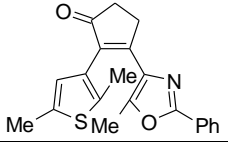
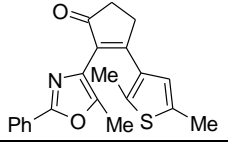
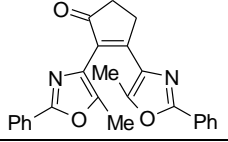
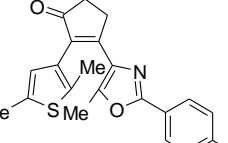
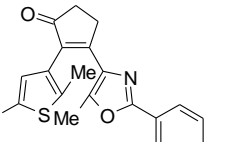
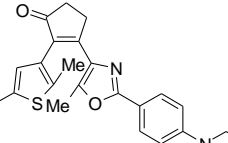
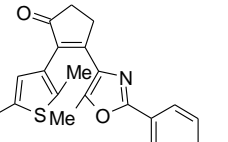


Рисунок 55. Спектры ЯМР ^1H (300 МГц) соединений **6a** (сверху) и **6i** (снизу) до (зеленые линии) и после (красные линии) облучения УФ светом 313 нм в CDCl_3 (фотостационарное состояние не было достигнуто, характерные сигналы тиофеновых протонов обозначены как $\text{H}^{1,2}$).

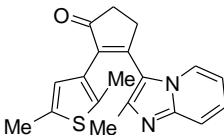
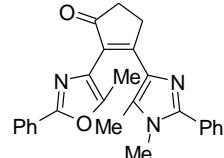
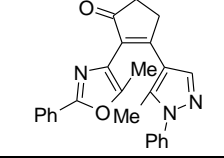
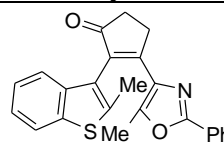
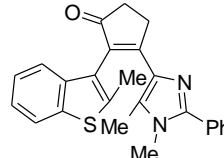
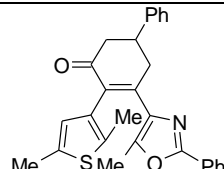
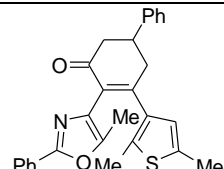
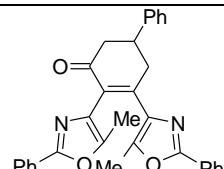
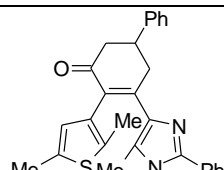
III.2.2. Спектральные свойства

В работе было подробно изучено влияние различных структурных факторов на спектральные свойства диарилэтенон. Главное внимание уделялось установлению взаимосвязи между спектральными характеристиками и такими структурными особенностями как симметрия молекулы, природа азольных остатков, геометрия этенового «мостика» и заместители в ароматических остатках. В таблице 9 представлены данные спектрально-кинетических исследований.

Таблица 9. Результаты спектрально-кинетических исследований.

№	Шифр	Структура	λ_{\max}^A , нм (ϵ , $M^{-1}cm^{-1}$)*	λ_{\max}^B , нм (ϵ , $M^{-1}cm^{-1}$)*	Φ_{AB}^\dagger	Φ_{BA}^\ddagger
1	31		309 (9400)	547 (4600)	0.23	0.089
Производные оксазола						
2	6a		298 (26000)	523 (7600)	0.22	0.166
3	6i		284 (24300)	549 (6000)	0.20	0.012
4	6k		283 (40200)	505 (8700)	0.27	0.041
5	6b		293 (18500)	517 (8300)	0.23	0.109
6	6c		308 (21100)	522 (7600)	0.22	0.138
7	6d		326 (30000)	528 (9300)	0.15	0.084
8	6f		293 (28600)	515 (8600)	0.23	0.098

№	Шифр	Структура	$\lambda_{\max}^A, \text{нм}$ ($\epsilon, \text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$)*	$\lambda_{\max}^B, \text{нм}$ ($\epsilon, \text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$)*	Φ_{AB}^\dagger	Φ_{BA}^\ddagger
9	6g		312 (22900)	524 (8100)	0.40	- ^{††}
Производные тиазола						
10	7a		343 (22000)	501 (4300)	0.29	0.32
11	7c		313 (19700)	490 (3000)	0.31	0.70
12	7b		360 (17600)	490 (4000)	0.09	- ^{††}
Производные имидазола						
13	8a		329 (24500)	555 (5900)	0.40	0.25
14	8d		327 (20700)	558 (5800)	0.40	- ^{††}
15	8c		327 (20000)	559 (5900)	0.41	- ^{††}
16	8e		325 (23400)	565 (6700)	0.37	0.24
2,3-Диарилциклопент-2-ен-1-оны с другими азолами и «гибриды»						
17	9a		304 (23700)	567 (4000)	0.08	0.19
18	9b		346 (15100)	540 (4500)	0.12	0.23

№	Шифр	Структура	$\lambda_{\max}^A, \text{нм}$ ($\epsilon, \text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$)*	$\lambda_{\max}^B, \text{нм}$ ($\epsilon, \text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$)*	Φ_{AB}^\dagger	Φ_{BA}^\ddagger
19	9c		359 (13300)	565 (4500)	0.12	0.20
20	10a		286 (19200), 317 плечо	564 (7900)	0.19	0.10
21	10b		289 (27200)	579	_††	_††
Производные бензотиофена						
22	11a		281 (22400)	508 (8000)	0.44	0.22
23	11b		329 (17900)	556 (7100)	0.39	0.28
2,3,5-Триарилциклогекс-2-ен-1-оны						
24	24b		291 (18400)	504 (6700)	0.41	0.10
25	24c		284 (18300)	524 (4400)	0.30	0.006
26	24d		285 (24000)	493 (7500)	0.28	0.035
27	24e		342 (10100)	539 (4700)	0.37	0.23

№	Шифр	Структура	λ_{\max}^A , нм ($\epsilon, M^{-1}cm^{-1}$)*	λ_{\max}^B , нм ($\epsilon, M^{-1}cm^{-1}$)*	Φ_{AB}^\dagger	Φ_{BA}^\ddagger
28	24g		287 (21800), 324 плечо	549 (7000)	0.31	0.06
29	24f		305 (16400)	544 (4500)	0.34	0.18
Производные циклоалкенов						
30	29b		290 (16500)	452 (8900)	0.40	0.10
31	29e		293 (16600)	460 (7000)	0.31	0.11
32	29f		296 (13900)	481 (7100)	0.34	- ^{††}
33	29d		325 (16000)	420 (4500)	0.07	0.40
34	29g		284 (9000)	424 (4000)	0.05	0.40
35	29h		304 (7300)	500 (4400)	0.11	0.24
36	30a		293 (17600)	457 (8000)	0.43	- ^{††}
37	30b		292 (14800)	462 (5600)	0.64	0.09

№	Шифр	Структура	$\lambda_{\max}^A, \text{нм}$ ($\epsilon, \text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$)*	$\lambda_{\max}^B, \text{нм}$ ($\epsilon, \text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$)*	Φ_{AB}^\dagger	Φ_{BA}^\ddagger
Спирты и оксимы						
38	47a		297 (25800)	492 (7700)	0.41 (MeCN) 0.49 (гексан)	0.144 (MeCN) 0.142 (гексан)
39	47b		290 (21600)	500 (5200)	0.32 (MeCN) 0.36 (гексан)	<0.010 (MeCN) <0.010 (гексан)
40	47c		290 (36900)	477 (8000)	0.23 (MeCN) 0.24 (гексан)	0.051 (MeCN) 0.070 (гексан)
41	48a		289 (20000)	457 (7200)	0.53 (MeCN) 0.47 (гексан)	0.17 (MeCN) 0.21 (гексан)
42	48b		293 (14200)	457 (7200)	0.46 (MeCN) 0.61 (гексан)	0.055 (MeCN) 0.040 (гексан)
43	48c		289 (28600)	447 (9100)	0.52 (MeCN) 0.57 (гексан)	0.080 (MeCN) 0.057 (гексан)

* Максимумы поглощения форм **A** и **B** диарилэтеннов (молярный коэффициент экстинкции)

† Квантовый выход прямой фотохромной реакции при облучении УФ светом $\lambda = 313 \text{ нм}$

‡ Квантовый выход обратной фотохромной реакции при облучении УФ светом $\lambda = 436$ или 517 нм

†† Величина не измерялась

Симметрия молекулы. Фотохромные диарилэтенны могут быть разделены на три группы по симметрии молекулы: к первому типу относятся соединения с симметричным этеновым «мостиком» и одинаковыми ароматическими заместителями при двойной связи (тип **VIII**, Рисунок 56). Представители второй группы (структуры **IX** и **X**) имеют симметричный «мостик» и различные заместители при двойной связи или несимметричный «мостик» и одинаковые заместители. К третьему типу принадлежат соединения с несимметричным «мостиком» и различными заместителями, при этом в данном случае возможно существование двух изомеров **XIa** и **XIb**.

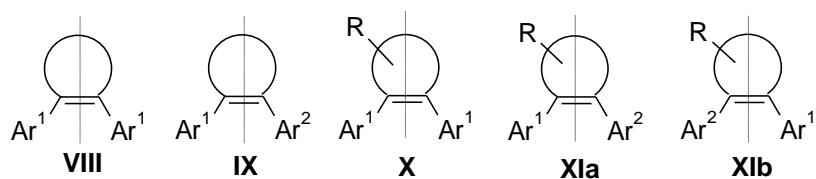


Рисунок 56. Классификация диарилэтеннов по симметрии.

В то время как представители первых двух групп хорошо изучены, в научной литературе отсутствуют примеры исследований изомерных соединений типа **XI**. В нашей работе впервые получены три пары таких диарилэтенов (Соединения **6a** и **6i**, **7a** и **7c**, **12a** и **12b**, Таблица 9). Они построены на основе несимметричного циклопентенонового «мостика» и различных по природе заместителей, один из которых – азол.

Как и ожидалось, симметрия «мостика» оказывает большое влияние на спектральные свойства ДАЭ. Пары несимметричных ДАЭ на основе тиофена и оксазола (тиазола) имеют различные спектральные свойства. Например, максимумы полос форм **A** и **B** поглощения **6a** и **6i** различаются на 15 и 23 нм, соответственно, при этом существенно различаются и коэффициенты экстинкции (Рисунок 57). Аналогичные результаты наблюдались и для пары **7a** и **7c**.

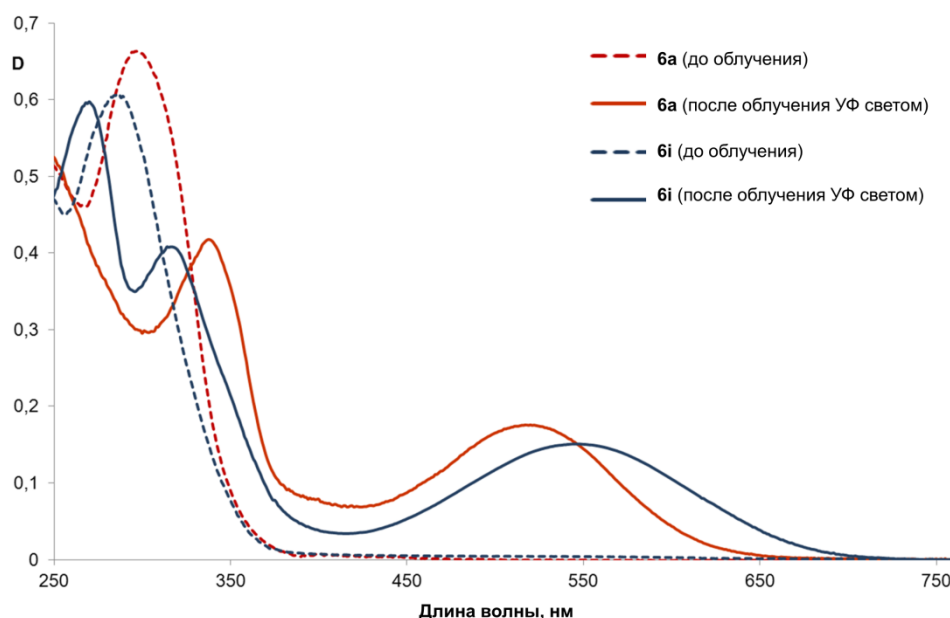


Рисунок 57. Спектры поглощения диарилэтенов **6a** и **6i** до облучения и после облучения УФ светом (313 нм) в фотостационарном состоянии в ацетонитриле ($C \approx 2 \times 10^{-5}$ М) при 293 К

В случае производных бензола **12a,b** различия в спектральных свойствах изомеров кардинально иные. В то время как ДАЭ с фенилом во втором положении «мостика» **12b** при облучении УФ светом образует фотоиндуцированную форму с максимумом 540 нм, раствор его изомера **12a** остается бесцветным в ацетонитриле, гексане и метаноле. Отличия в спектральных свойствах изомерных 1,2-диарилциклопент-2-ен-1-онов обусловлены различием между хромофорными системами, вследствие разного влияния карбонильной группы на центральный гексадиеновый (гексадиеновый) фрагмент этих молекул.

Влияние природы азола. Целью данной части работы было исследование того, как природа азола влияет на спектральные свойства диарилэтенов. Универсальность метода синтеза

2,3-диарилциклопент-2-ен-1-она позволила синтезировать несимметричные диарилэтены с широким рядом азольных заместителей: оксазолильным, имидазолильным, тиазолильным, пиразолильным, имидазо[2,1-*b*]тиазолильным и имидазо[1,2-*a*]пиридильным.

Удобным подходом к выявлению корреляций «структура–свойства» в ряду несимметричных ДАЭ является сравнение характеристик ряда диарилэтенов, в которых один ароматический заместитель остается постоянным, а второй варьируется. На рисунке 58 изображен ряд диарилэтенов с зафиксированным расположением тиофена во втором положении «мостика» и различными ароматическими заместителями в третьем положении. Условно эти диарилэтены можно разделить на две группы – нормальные (фотоциклизация приводит к удлинению хромофорной системы: **31**, **6a**, **8a**, **9a**, см. также рисунок 13) и инверсные (фотоциклизация приводит к укорачиванию хромофорной системы: **7a**, **9b**, **9c**).

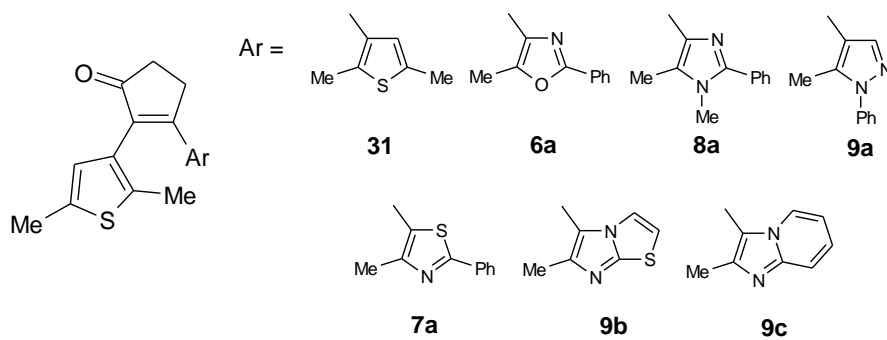


Рисунок 58. Варьирование гетероциклических остатков.

Положение максимума поглощения формы **A** изменяется при введении азолов вместо тиофена в 3-положении «мостика». Все «инверсные» заместители при центральной двойной связи (диарилэтены **7a**, **9b**, **9c**) способствуют довольно сильному батохромному сдвигу максимума поглощения 32-50 нм, причиной чего является удлинение цепочки сопряжения. В случае «нормальных» диарилэтенов зависимость более сложная. Электроноакцепторные оксазолил (**6a**) и пиразолил (**9a**) приводят к гипсохромному сдвигу полосы поглощения, а имидазолил (**8a**) – к сдвигу в красное поле 20 нм. Введение в β -положение к карбонильной группе остатков различных азолов (как «нормальных», так и «инверсных») приводит к увеличению коэффициента экстинкции максимума полосы поглощения формы **A** в 1,5-2,5 раза.

Замена тиенила на «нормальные» оксазолил и имидазолил, как и в случае формы **A**, приводит к увеличению коэффициента экстинкции фотоиндуцированной формы. Введение же остатков пиразола и инверсных азолов уменьшает данную величину, что связано с отсутствием фенильного заместителя (в случае пиразолила) и с укорачиванием цепочки сопряжения в фотоиндуцированной форме.

Для фотоиндуцированной формы «нормальных» диарилэтенов, в общем, наблюдаются те же закономерности, что и для формы **A**. Замена тиенила (**31**, 547 нм) на оксазолил приводит к гипсохромному сдвигу 24 нм (523 нм), на имидазолил – к батохромному сдвигу 8 нм (555 нм). Однако и введение пиразолила приводит к диарилэтену с длинноволновым максимумом 567 нм, что, очевидно, связано с наличием в цепочке сопряжения специфического фрагмента –C=N–N–Ph. В случае инверсного ДАЭ **7a** укорачивание цепочки формы **B** ожидаемо приводит к гипсохромному сдвигу до 501 нм. Инверсные диарилэтены с аннелированным имидазольным циклом (**9b** и **9c**) имеют по сравнению с **7a** более длинноволновые максимумы поглощения 540 и 565 нм, что свидетельствует о значительном влиянии природы sp^2 -гетероатома (сера или азот). Также необходимо отметить довольно сильное различие между ДАЭ **9b** и **9c** что, вероятно, связано с наличием различающихся конкурирующих хромофорных цепочек в тиазольном и пиридиновом фрагментах.

Также был проведен анализ влияния азолов в ряду производных циклопентена (Рисунок 59). До нашей работы был исследован диарилэтен **29i**, особенностью фотохромного превращения, которого является отсутствие четкой полосы поглощения фотоиндуцированной формы в видимой области спектра.^[24] В отличие от **29i**, все полученные производные циклопентена имеют четкие максимумы поглощения формы **B** в области от 400 до 500 нм, то есть по сравнению с соответствующими циклопентенонами наблюдается гипсохромный сдвиг максимума поглощения, связанный с отсутствием электроноакцепторной карбонильной группы. Касательно относительного расположения максимумов поглощения, сохраняются те же закономерности, что и для производных циклопентенена – наиболее коротковолновый максимум имеет производное тиазола **29d** (420 нм), наиболее длинноволновый – производное имидазопиридина **29h** (500 нм).

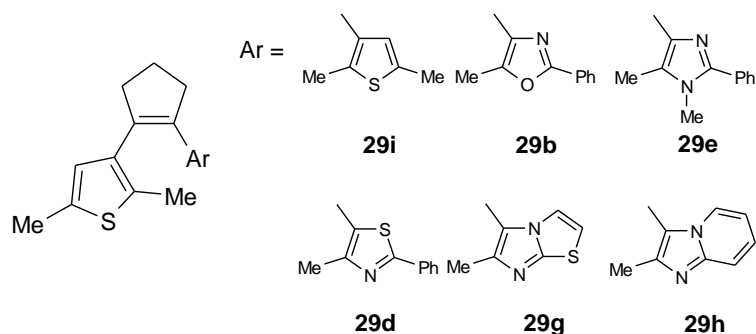


Рисунок 59. Варьирование гетероциклических остатков.

Природа заместителей в азольном остатке. Большое количество работ было посвящено изучению влияния заместителей в тиофеновых^[21,39,57,58] и бензотиофеновых^[245,246] фрагментах фотохромных диарилэтенов, но в то же время абсолютно неизученным является это

влияние для азолилзамещенных ДАЭ. Эффект ароматических заместителей был изучен нами для производных оксазолилзамещенного диарилэтена **6a**.

Повышению коэффициентов экстинкции формы **A** способствует введение электронодонорных заместителей в *para*-положение фенильного остатка (**6d,f**). Напротив, введение трифторметильной группы (**6c**) и атома фтора (**6b**) приводит к гипсохромному сдвигу. Замена фенильной группы на 2-тиенильный остаток также способствует уменьшению коэффициента экстинкции. Максимумы полос поглощения слабо зависят от заместителей, за исключением диарилэтена **6d** с диалкиламиногруппой (батохромный сдвиг 27 нм).

Наличие в *para*-положении фенильного кольца заместителей с неподеленной электронной парой приводит к увеличению коэффициента экстинкции фотоиндуцированной формы с $7600 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ (**6a**) до $8100\text{-}9300 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ (**6b,d,f**). К аналогичному эффекту приводит замена фенила на тиенил (**6g**). Как и для формы **A**, заместители в оксазольном кольце слабо влияют на максимумы полосы поглощения.

В рамках данной работы нами было изучено также влияние заместителей в структуре имидазолилзамещенных фотохромов **8a,c-e**. Алкильные и фенильные заместители незначительно влияют на спектральные свойства фотоизомеров. Существенное изменение свойств формы **B** происходит при замене фенильного остатка в **8d** на остаток пиридина – батохромный сдвиг на 10 нм и увеличение коэффициента экстинкции.

В то же время, в ряду производных циклопентена заместитель при атоме азота имидазольного кольца оказывает существенное влияние на спектральные свойства формы **B**. Если аналоги с циклопентеноновым «мостиком» **8a** и **8d** имеют практически одинаковые свойства, то максимумы поглощения продуктов их восстановления **29e** и **29f** существенно различаются (460 и 481 нм).

Влияние размера этенового «мостика». До нашей работы практически неизученным являлся вопрос о влиянии размера этенового «мостика» на спектральные свойства ДАЭ. Лишь на примере представителей производных перфторциклоалкенов было показано, что увеличение цикла «мостика» приводит к гипсохромному сдвигу максимума поглощения фотоиндуцированной формы.^[20]

Синтез широкого ряда парных циклоалкенонов с одинаковыми арильными остатками (**6a/24b**, **6i/24c**, **6k/24d**, **8a/24e**, **8e/24f**, **10a/24g**) позволил выявить некоторые закономерности, связанные с размером «мостика». В первую очередь необходимо отметить, что пары диарилэтенон имеют абсолютно идентичные хромофорные системы, различие заключается только в конформации этенового «мостика», конкретнее, в степени сопряжения карбонильной группы с остальной системой сопряженных двойных связей.

В случае формы **A** установить однозначные корреляции между спектральными свойствами и размером «мостика» весьма сложно. В то же время, для формы **B** существуют четкие закономерности, причиной чего, вероятно, является более жесткая структура фотоизомера по сравнению с формой **A**. Расширение «мостика» приводит к гипсохромному сдвигу максимума поглощения фотоиндуцированной формы 12-25 нм. Данный эффект может быть объяснен большим нарушением планарности молекулы в случае циклогексенонов, что уменьшает эффективность сопряжения в хромофорной системе. По этой же причине происходит уменьшение коэффициентов экстинкции формы **B** на $900\text{-}2200\text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ при увеличении размера «мостика».

Фотохромизм фенолов. В литературе описано небольшое количество диарилэтенов, содержащих бензольный цикл в качестве этенового «мостика». Часть из них проявляет фотохромизм,^[106-108] часть - нет. В частности, описаны производные нафталин-1,4-диола, которые не являются фотохромами.^[105] В данной работе впервые получены диарилэтены на основе фенольного «мостика».

Нами был изучен фотохромизм фенола **25g**. Данное соединение оказалось фотохромом, при облучении УФ светом оно образует фотоиндуцированную форму с широким диапазоном поглощения в видимой области (Рисунок 60).

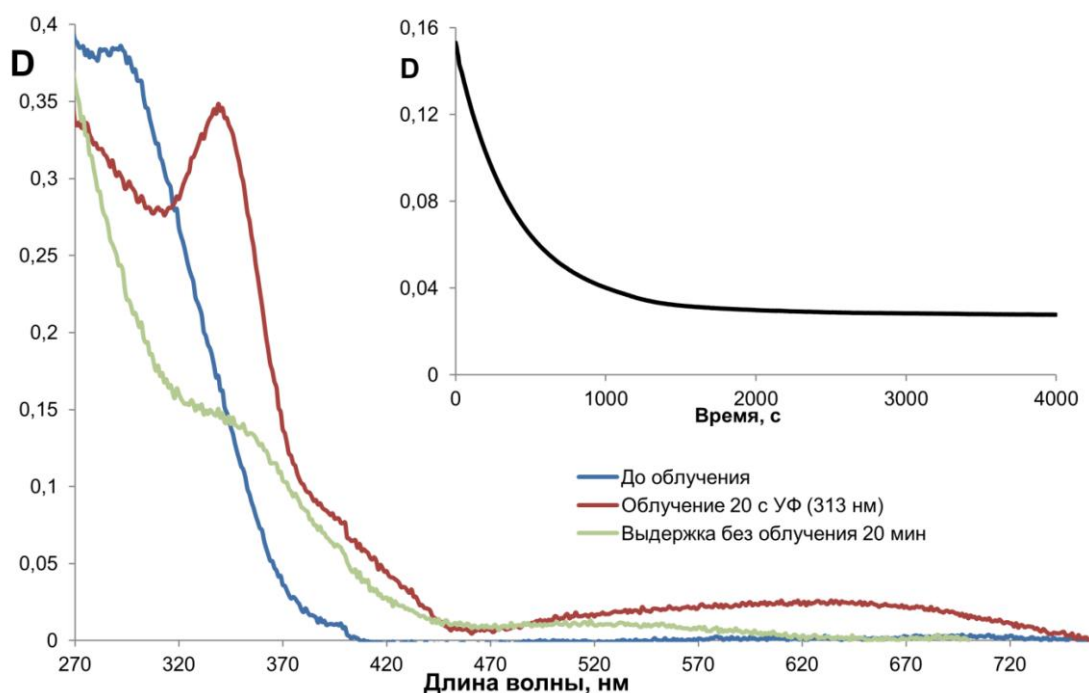


Рисунок 60. Спектры поглощения раствора диарилэтена **25g** в ацетонитриле ($C \approx 2 \times 10^{-5}\text{ M}$) до, после облучения УФ светом ($\lambda = 313\text{ нм}$, 20 с) и после выдержки полученного раствора в течение 20 мин в темноте. На вставке изображена кривая термического обесцвечивания фотоиндуцированной формы **25 g** ($C \approx 2 \times 10^{-4}\text{ M}$, облучение УФ светом 20 сек), зафиксированная на длине волны 550 нм при 293 К.

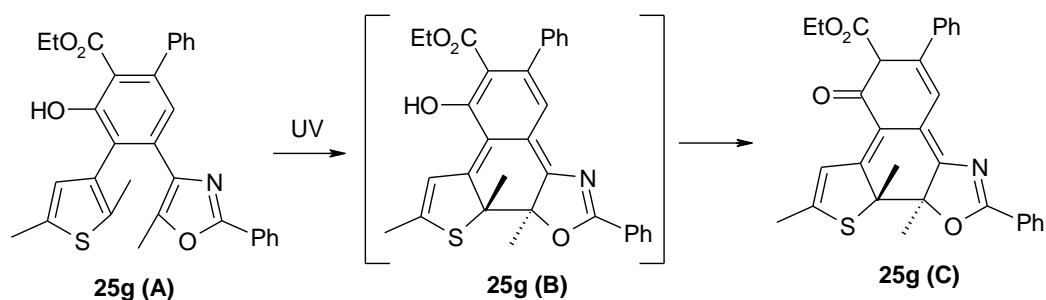


Схема 75. Фотохромизм фенола **25g**.

Поскольку в ходе фотохромного превращения фенола должна нарушаться ароматичность трех циклов, мы ожидали низкую термическую стабильность фотоиндуцированной формы. Действительно, при выдерживании в темноте раствора **25g** после облучения происходит быстрое обесцвечивание формы **B**, что ясно видно по соответствующей кривой (Рисунок 60, вставка). Однако мониторинг обесцвечивания на длине волны 550 нм не показал полного снижения поглощения **D** до 0, то есть, происходит образование нового соединения с поглощением в видимой области. Также это видно по изменению спектра фотоиндуцированной формы после выдерживания в течение 20 минут – происходит образование продукта с максимумом поглощения около 520 нм.

Недавно японскими учеными было показано,^[247] что фотоиндуцированная форма диарилэтен с гидроксифенилом в качестве ароматического заместителя претерпевает быструю изомеризацию из енола в кетон. По всей видимости, в нашем случае мы наблюдаем аналогичное превращение. На схеме 75 показано, что фотоизомер **25g** представляет собой енол, и, следовательно, наблюдаемое нами с помощью электронной спектроскопии быстрое превращение представляет собой изомеризацию **25g (B)** в кетон **25g (C)**.

Таким образом, нами было показано, что диарилэтены с фенольным этеновым «мостиком» представляют собой пример динамической системы с нестабильной фотоиндуцированной формой.

III.2.3. Фотоперегруппировка диарилэтен, содержащих оксазолильные и фенильные остатки

При изучении спектральных свойств нами была выявлена необычная закономерность, оказалось, что раствор диарилэтена **6a** в отличие от своего изомера **6b** при облучении УФ-светом не образует окрашенную форму. Более детальное исследование спектров поглощения показало, что облучение ацетонитрильного раствора **12b** УФ-светом приводит к образованию фотоиндуцированной формы с максимумом поглощения в видимой области 540 нм, которая, однако, является неустойчивой и практически полностью обесцвечивается за 10 минут (Рисунок

61). Такая высокая скорость термического разложения может быть вызвана как превращением в исходную форму, так и побочными процессами.

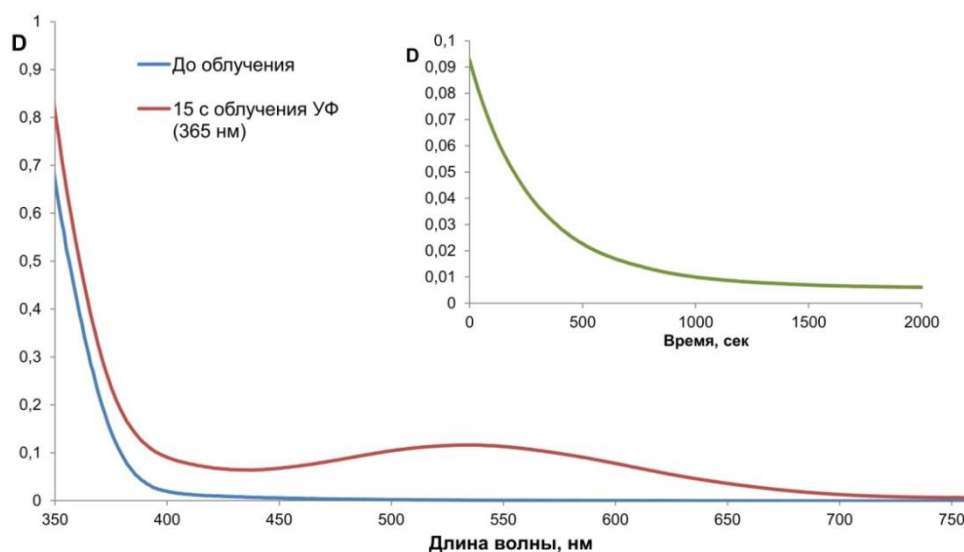


Рисунок 61. Спектры поглощения раствора диарилэтена **12b** в ацетонитриле ($C \approx 3 \times 10^{-4}$ М) до и после облучения УФ светом ($\lambda = 365$ нм) и кривая термического обесцвечивания фотоиндуцированной формы, зафиксированная на длине волны 540 нм при 293 К (на вставке).

Облучение раствора **12a** УФ светом не приводит к появлению окраски. В то же время, более детальное исследование спектров поглощения показало, что облучение раствора **12a** УФ-светом, действительно, не приводит к образованию полосы поглощения в видимой области, однако наблюдается изменение спектра в УФ-области, причем наличие изобестической точки при 266 нм четко свидетельствует об образовании одного продукта (Рисунок 62). Аналогичная картина наблюдалась нами при облучении **12a** в других растворителях, таких как гексан, метанол и хлороформ.

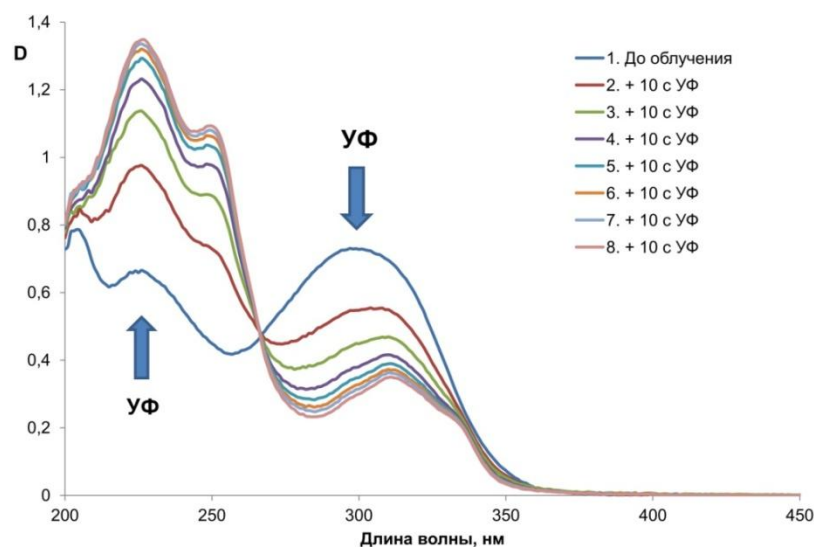
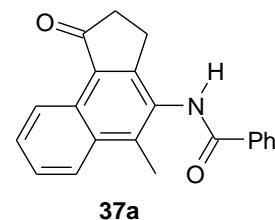


Рисунок 62. Изменения в спектре поглощения раствора соединения **12a** в ацетонитриле ($C = 3.2 \times 10^{-5}$ М) при последовательном облучении УФ светом (365 нм).

Для определения структуры образующегося продукта мы провели фотореакцию с препаративной загрузкой: облучали раствор 100 мг **12a** в 3 мл хлороформа в кварцевой кювете (4 x 1 x 1 см), источник света: 6W лампа с длиной волны 365 нм. После 4 часов облучения в присутствии кислорода воздуха с помощью ТСХ была зафиксирована полная конверсия **12a** и образование нового продукта. По результатам спектроскопии ЯМР ^1H и ^{13}C , масс- и ИК- спектрометрии, а также масс-спектрометрии высокого разрешения продукту была присвоена структура **37a**, содержащая аннелированный с циклопентаном нафталиновый фрагмент, несущий метильный и амидный заместители. В спектре ЯМР ^1H (ДМСО- d_6) данного соединения содержится синглет протона амидной группы при 10.3 м.д., еще одним характерным сигналом является дублет атома водорода, находящегося в *peri*-положении нафталина, который из-за магнитной анизотропии близко расположенной карбонильной группы циклопентанона наблюдается в слабом поле при 9.13 м.д.



После препаративной реакции **37a** был нами выделен с выходом 80%, что свидетельствует о высокой эффективности обнаруженного фотопревращения. Дополнительным подтверждением этого является результат проведенного ЯМР мониторинга фотореакции (Рисунок 63). Как видно из рисунка, фотоперегруппировка проходит практически без образования побочных продуктов.

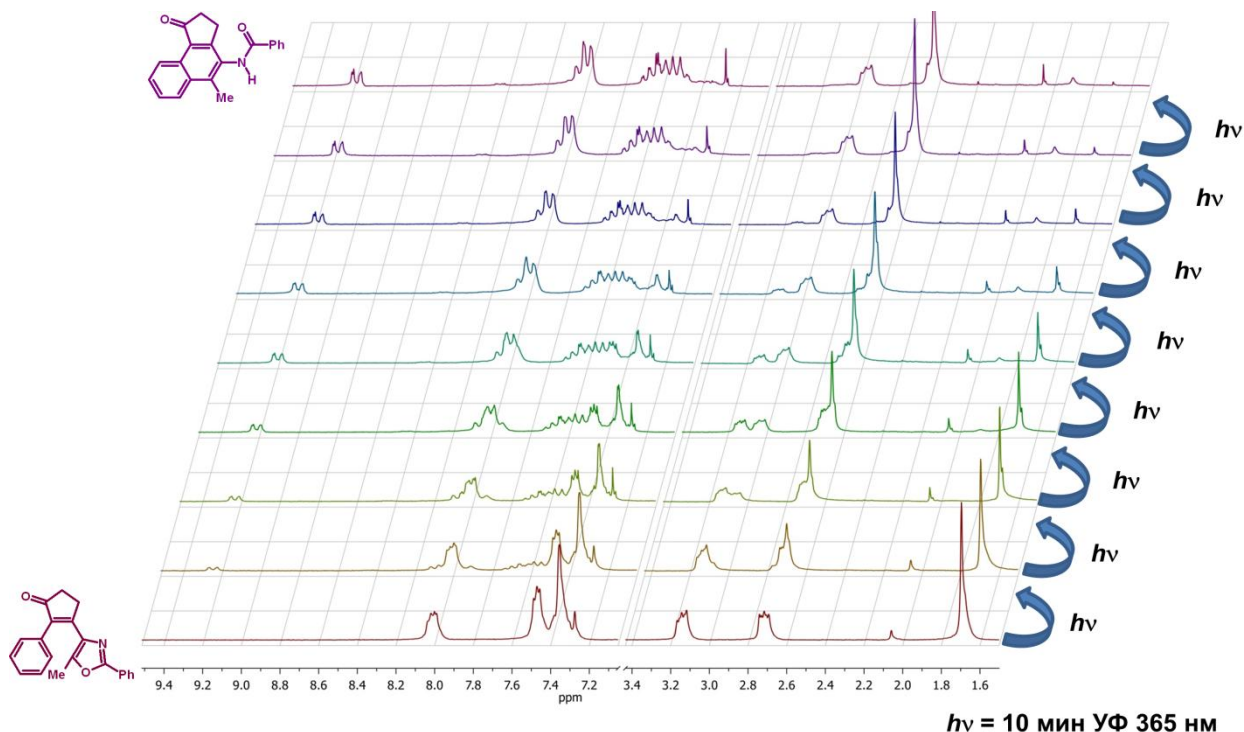


Рисунок 63. ^1H ЯМР (200 МГц) мониторинг фотореакции диарилэтена **12a** (10 мг в 0.5 мл CDCl_3) во время облучения УФ светом (365 нм, лампа 6W) при 298 К (облучение проводили в стандартной ампуле для ЯМР).

С целью установления границ применимости обнаруженной фотоперегруппировки в реакцию были вовлечены различные диарилэтены (Рисунок 64).

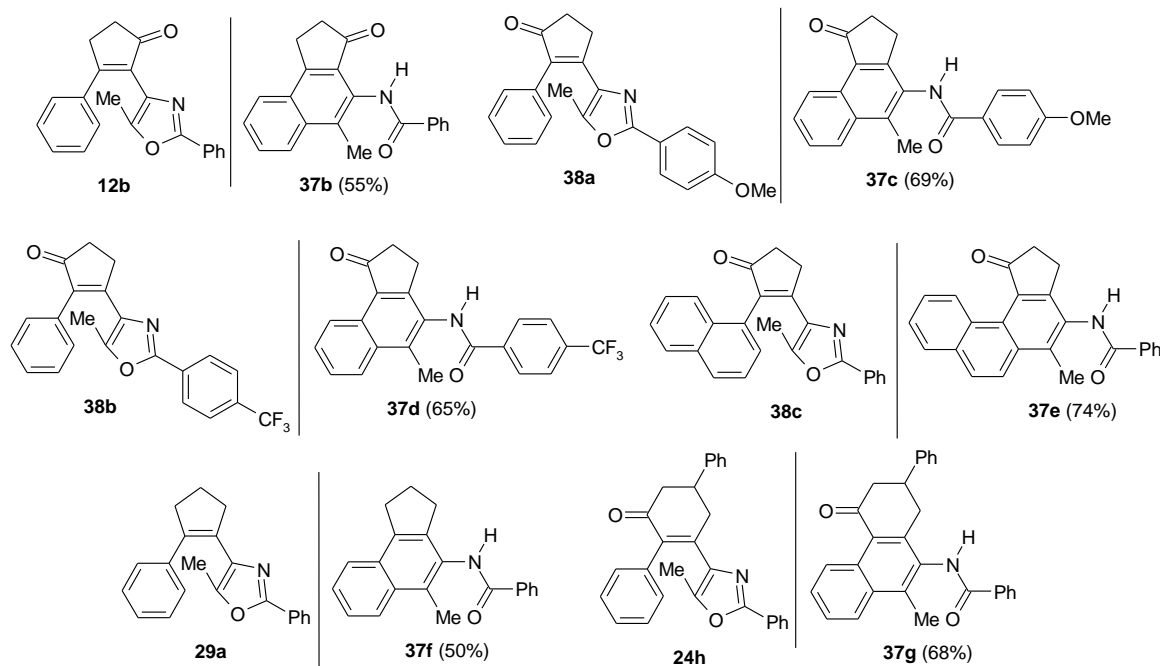


Рисунок 64. Структуры диарилэтенных и продуктов их фотоперегруппировки.

На примере соединения **18e** была также показана возможность синтеза производных фенантрена. Интересно отметить, что при длительном облучении подвергается фотоперегруппировке с формированием нафталина **37b** также диарилэтен **12b**, который образует окрашенную форму и обладает фотохромизмом с ограниченным числом циклов. Для определения синтетического потенциала данного фотопревращения нами был получен нециклический аналог диарилэтенных – стильбен **40** из доступной оксазолуксусной кислоты **39** и бензальдегида (Схема 76). Фотореакция этого соединения привела к ожидаемому продукту **41** с выходом 45%. Таким образом, можно заключить, что обнаруженная фотоперегруппировка носит общий характер и является эффективным методом получения полиароматических соединений.

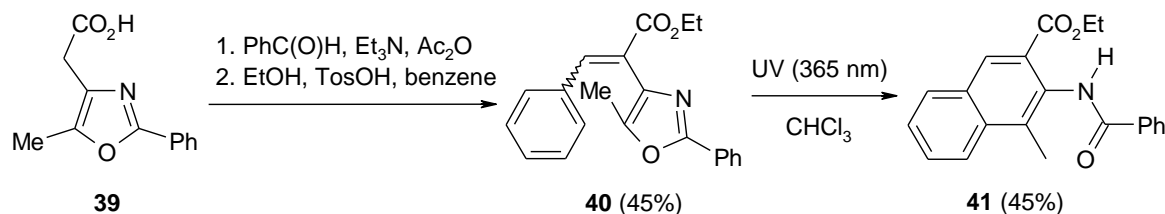


Схема 76. Синтез и фотоперегруппировка диарилэтена **40**.

Полученные фотопродукты были полностью охарактеризованы с использованием физико-химических методов анализа. В спектрах ЯМР ^1H этих соединений содержатся

характерные синглеты амидной группы при 9.07 - 9.41 м.д. (исключением является нафталин **37f**, в спектре которого синглет амидной группы проявляется при 7.72 м.д., что объясняется отсутствием электроноакцепторных заместителей в нафталиновом фрагменте; в случае **37g** наблюдается динамический эффект ЯМР, связанный с затрудненным вращением амидного фрагмента, подробнее см. Приложение 5). В ИК-спектрах соединений содержатся характерные уширенные полосы в области 3200 - 3350 см^{-1} , относящиеся к валентным колебаниям связи N-H. Общей особенностью фотопродуктов **37a,c-e,g** является дублет атома водорода ароматической системы, находящийся в области магнитной анизотропии карбонильной группы при 9.07 - 9.41 м.д.

Строение трех фотопродуктов (**37a,b,f**) было дополнительно подтверждено полным соотносением ЯМР сигналов с использованием двумерных методик (HSQC, HMBC, NOESY, COSY). На рисунке 65 приведены значимые NOE корреляции для данных соединений (подробнее см. Приложение 6).

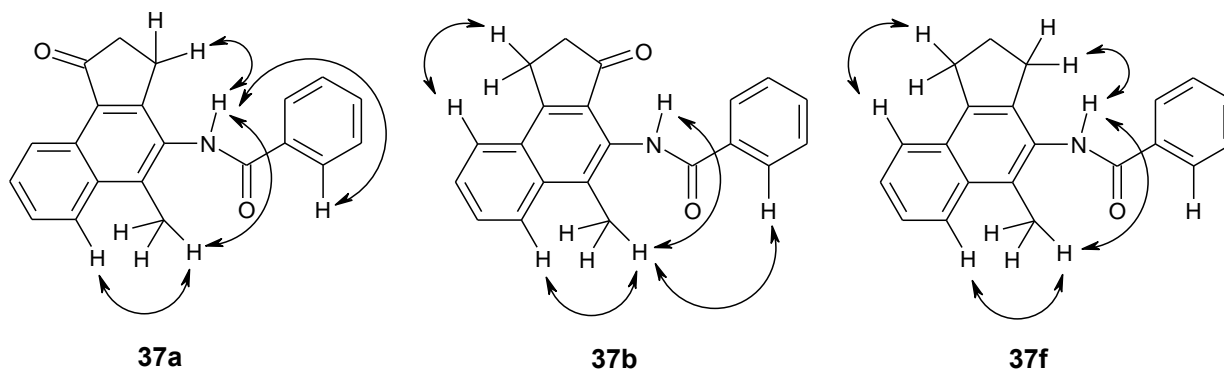


Рисунок 65. Структурно значимые NOE корреляции некоторых фотопродуктов.

Структура продуктов была доказана также химически. Восстановление соединения **37a** литийалюминийгидридом приводит с выходом 51% к нафталину **42**, содержащему бензиламино-группу (Схема 77). В ^1H ЯМР спектре этого соединения содержится характерный синглет метиленовой группы при 4.30 м.д., протоны циклопентанового фрагмента обнаруживаются в виде двух триплетов (3.01 и 3.28 м.д.) и мультиплета при 2.15-2.30 м.д.

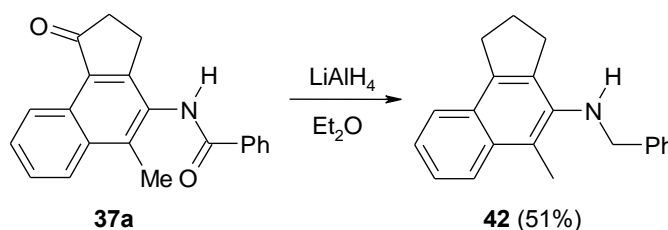


Схема 77. Восстановление соединения **37a**.

Предполагаемый механизм данной фотоперегруппировки представлен на Схеме 78. Первой стадией процесса является образование фотоиндуцированной формы **43**, в которой присутствие метильной группы исключает окисление с образованием производного

фенантрена. Последующие сигматропные [1,9] и [1,3] сдвиги приводят к дигидронафталину **45**. На финальной стадии процесса происходит раскрытие оксазолинового цикла с образованием амида **37**.

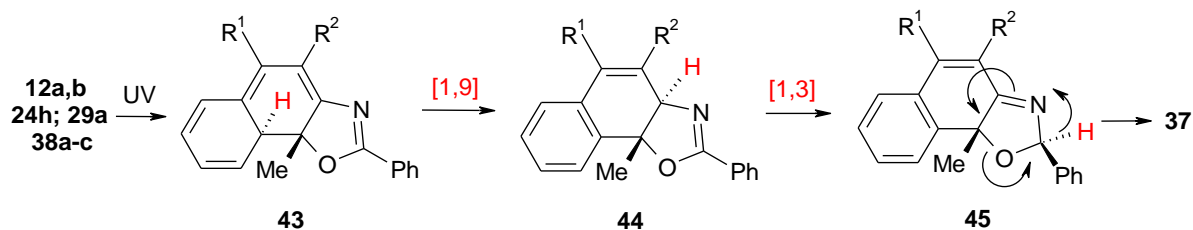


Схема 78. Предполагаемый механизм фотоперегруппировки.

Движущей силой перегруппировки является восстановление ароматичности бензольного, затем и нафталинового циклов. Также нами была обнаружена критическая роль карбонильной группы в этеновом «мостике». В тех случаях, когда она находится в геминальном положении к фенильной группе, процесс переноса протона ускоряется, что приводит к повышению выходов фотореакции. Стоит отметить, что возможность такой перегруппировки обусловлена структурой исходных диарилэтен, а именно, наличием атома водорода в *орто*-положении бензольного кольца и метильной группы в положении 5 оксазола, которая предотвращает окисление фотоизомера в фенантrenoидную структуру.^[248] Другим важным фактором является нестабильность оксазолинового цикла, который образуется в ходе первичного фотопроцесса.^[249]

При облучении диарилэтена **29a** нами, как и в случае **12b**, было зафиксировано образование окрашенного интермедиата с максимумом поглощения 470 нм, что является прямым подтверждением предложенного выше механизма. В случае других диарилэтен окрашенные интермедиаты зафиксированы нами не были, что объясняется эффектом карбонильной группы, которая способствует водородному сдвигу за счет кето-енольной таутомерии. В соответствие с этим нами предложен альтернативный механизм, учитывающий влияние карбонильной группы (Схема 79).

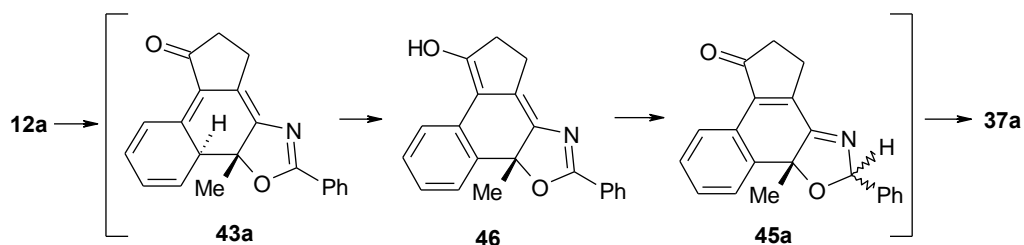


Схема 79. Альтернативный механизм фотоперегруппировки, учитывающий влияние карбонильной группы.

III.2.4. Термическая стабильность фотоиндуцированной формы

Термическая стабильность фотоиндуцированной формы является важнейшим параметром фотохромных соединений, определяющим область их применения. Традиционно диарилэтены с гетероциклическими заместителями рассматриваются как фотохромы с термически стабильной фотоиндуцированной формой. В то же время, широкое применение на практике в качестве светофильтров различного назначения находят фотохромы с низкой термической стабильностью (Т-типа). По сравнению с известными представителями термически обратимых фотохромов (хромены, спиропираны, спироксазины и т.д.) диарилэтены отличаются отсутствием поляризации фотоиндуцированной формы и незначительным изменением геометрии молекулы при фотоциклизации. Предварительные квантово-химические расчеты (Таблица 3) показали, что вводя остатки различных азолов в качестве ароматических заместителей, можно управлять термической стабильностью в широких пределах.

Наши исследования показали, что экспериментальные результаты (Таблица 10) хорошо коррелируют с данными квантово-химических расчетов. Действительно, введение оксазолила вместо тиенила в любое положение «мостика» **31** приводит к значительному увеличению термической стабильности (с 940 до 3200 часов для **6a** и до 1900 часов для **6i**). Диарилэтен с двумя оксазольными остатками показал наибольшее значение 9600 часов (**6k**).

Введение азолильных заместителей с более высокой энергией ароматической стабилизации приводит к резкому снижению термической стабильности. Так, диарилэтен **9a** с пиазолильным заместителем имеет период полупревращения фотоиндуцированной формы 66 часов, а для имидазольных производных **8a** и **8d** в зависимости от заместителя при атоме азота, соответственно 31 и 175 часов. Замена метильной группы (**8a**) на н-додецильную (**8c**) ожидаемо не сказывается на величине термической стабильности, однако введение бензильного фрагмента увеличивает данную величину почти вдвое.

Расширение цикла этенового «мостика» приводит к увеличению термической стабильности фотоиндуцированной формы (соединения **8a** и **24e**). Данный факт, вероятно, связан с относительно бóльшим стерическим напряжением циклопентанового цикла по сравнению с циклогексановым. Ранее похожее влияние стерического напряжения на термическую стабильность было показано в ряду диарилэтенев с арильными остатками, ковалентно связанными между собой алкильными цепочками различной длины.^[68,69]

Восстановление карбонильной группы в циклопентановом кольце до гидроксильной кардинально меняет картину, и спирты **48a** и **48b** показывают самые высокие значения $\tau_{1/2}^B$ – 14200 ч и 15700 ч, соответственно.

Таблица 10. Термическая стабильность диарилэтенов азольного ряда*

№	Шифр	Структура	$\tau_{1/2}^B, \text{ч}^\dagger$	№	Шифр	Структура	$\tau_{1/2}^B, \text{ч}$
1	31		940	9	8с		30
2	6a		3200	10	24e		207
3	6i		1900	11	48b		15700
4	6k		9600	12	48a		14200
5	8a		31	13	6с		500
6	9a		66	14	6d		4700
7	8d		175	15	6b		2500
8	8b		61	16	6f		700

* Все характеристики получены в ацетонитрильном растворе при 20 °С

† Период термического полупревращения фотоиндуцированной формы в темноте

Было найдено, что на термическую стабильность сильно влияет даже заместитель в периферийном бензольном кольце азольного остатка. Мы выяснили, что замена атома водорода в **6a** на диалкиламиногруппу (**6d**) приводит к значительному увеличению периода темного полупревращения (с 3200 часов до 4700 часов). В то же время, введение прочих заместителей приводит к ухудшению термической стабильности, вплоть до 500 часов в случае диарилэтена **6с**. Можно сделать вывод, что только сильный электронодонорный заместитель в *para*-положении бензольного кольца приводит к увеличению термической стабильности.

Термическое обесцвечивание всех изученных диарилэтенов подчиняется уравнению первого порядка. На рисунке 6б представлена линейная зависимость логарифма концентрации

формы **В** фотохрома **8с** (выражаемой в виде поглощения раствора в максимуме полосы поглощения) от времени.

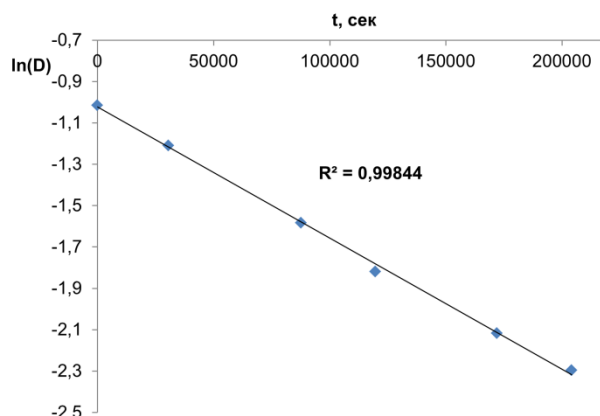


Рисунок 66. Кривая термического обесцвечивания **8с**, подчиняющегося уравнению первого порядка.

III.2.5. Квантовые выходы фотореакций

Квантовые выходы характеризуют эффективность использования световой энергии во время фотохромной реакции.^[1,75] Повышение квантовых выходов диарилэтенов является актуальной задачей, и ее решению посвящено большое количество работ.^[85,86,90] Влияние строения фотохромной молекулы, в частности конформации молекулы, заместителей при центральной двойной связи, природы арильных остатков на квантовые выходы диарилэтенов весьма существенно, однако установление прямой зависимости от одного определенного параметра осложняется кооперативным влиянием нескольких факторов. Поэтому для направленного синтеза целевых фотохромных структур с улучшенными характеристиками, сочетающих высокие квантовые выходы и заданную термическую стабильность, нами изучены квантовые выходы прямой и обратной реакций широкого спектра фотохромных диарилэтенов и установлены корреляции между структурой и этими параметрами.

Прямая фотохромная реакция. Квантовые выходы прямой реакции циклизации сильно зависят от геометрии молекулы: конформации исходной формы и заместителей влияющих на эту конформацию.

Несимметричные диарилэтены на основе оксазола **6а** и тиофена **6i** и на основе тиазола **7а** и тиофена **7с** (Таблица 9) имеют практически одинаковые квантовые выходы прямой реакции циклизации 0.20-0.22 и 0.29-0.31, соответственно. Это, по всей видимости, свидетельствует об одинаковой геометрии этих молекул, несмотря на различные хромофорные системы. Введение объемных (2,5-диметилтиофен-3-ильных) заместителей в положение 4 циклопентенонового «мостика» приводит к увеличению квантового выхода циклизации

(Рисунок 67). Для пары **31/18a** увеличение составляет с 0.23 до 0.31, для пары **6i/18b** - с 0.20 до 0.29, для пары **7c/18c** с 0.31 до 0.43. Такой эффект от введения объемного заместителя в «мостик» обусловлен стабилизацией геометрии молекулы, поскольку вращение арильного остатка в 3 положении циклопентенона затрудняется.^[95]

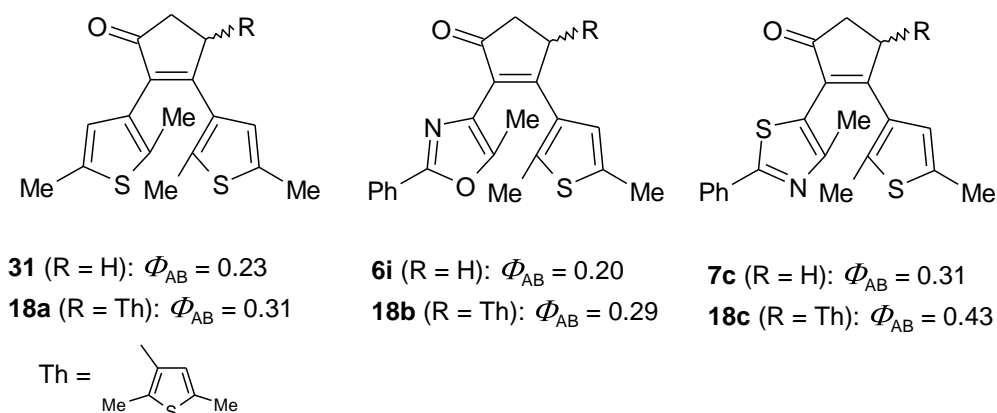


Рисунок 67. Влияние объемной группы в «мостике» на эффективность фотоциклизации.

С целью повышения квантового выхода прямой реакции циклизации были синтезированы диарилэтенy, содержащие в этеновом «мостике» гидроксильную (**47**) и оксимную (**48**) группы, способные стабилизировать геометрию молекулы за счет образования внутримолекулярной водородной связи с sp^2 -атомом азота оксазола (Схема 80).

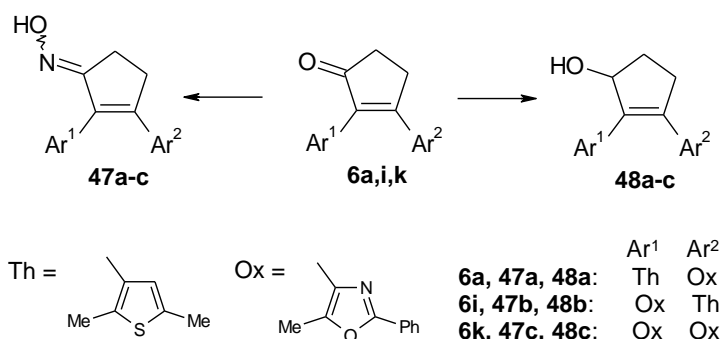


Схема 80. Модификация этенового «мостика».

Наличие водородной связи было доказано с помощью ИК- и ¹H-ЯМР-спектроскопии. На рисунке 68 приведены фрагменты ИК-спектров полученных спиртов и оксимов в области валентных колебаний гидроксильной группы. Все спектры содержат характерные узкие полосы свободных (не участвующих в образовании водородной связи) гидроксильных групп (3550-3600 cm^{-1}). В то же время, спектры диарилэтенy, в которых гидроксильная группа и оксазольное кольцо расположены по одну сторону молекулы (**47b** и **48b**), содержат дополнительную уширенную полосу, характеризующую связанные водородной связью гидроксильные группы.

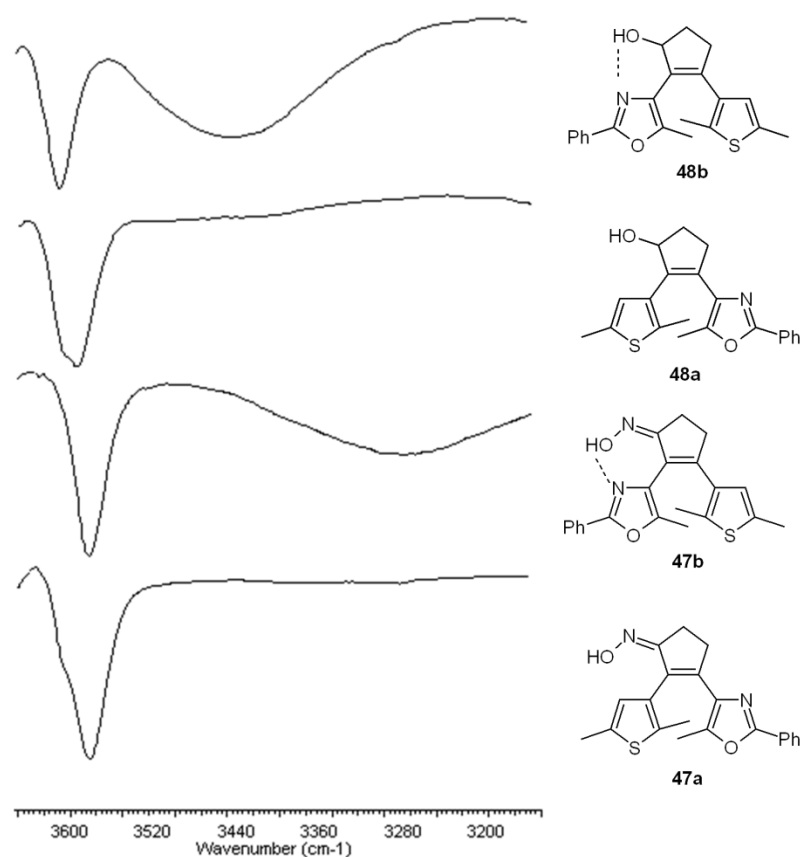


Рисунок 68. Фрагменты ИК спектров ДАЭ **47** и **48** в хлороформе ($C = 0.005\text{ M}$)

Дополнительное подтверждение существования внутримолекулярной водородной связи в структуре **48b** в отличие от **48a** было получено с помощью анализа спектров ЯМР ^1H этих соединений после облучения УФ светом (Схема 81). Облучение раствора **48a** приводит к образованию двух фотопродуктов в соотношении 44:56. Последующее облучение видимым светом приводит к восстановлению исходного спектра формы **A** диарилэтена. Это, а также тот факт, что фотопродукты образуются приблизительно в соотношении 1:1 позволяет сделать вывод, что в ходе циклизации образуются диастереомеры **48a'** и **48a''**. Небольшой избыток одного из диастереомеров может быть объяснен большим содержанием **48a'**, в котором нет пространственного взаимодействия между гидроксильной группой и атомом водорода дигидротиофенового остатка. Облучение раствора **48b** также приводит к образованию двух фотопродуктов, но в соотношении 76:24. Этот процесс также обратим. Высокая селективность образования одного из фотопродуктов (**48b'**) объяснима внутримолекулярной водородной связью между гидроксильной группой и оксазольным циклом, которая закрепляет определенную конформацию диарилэтена и контролирует таким образом процесс циклизации. Эти результаты находятся в хорошем соответствии с литературными данными для аналогичных диастереоселективных реакций диарилэтенa с внутримолекулярными водородными связями.^[91,105]

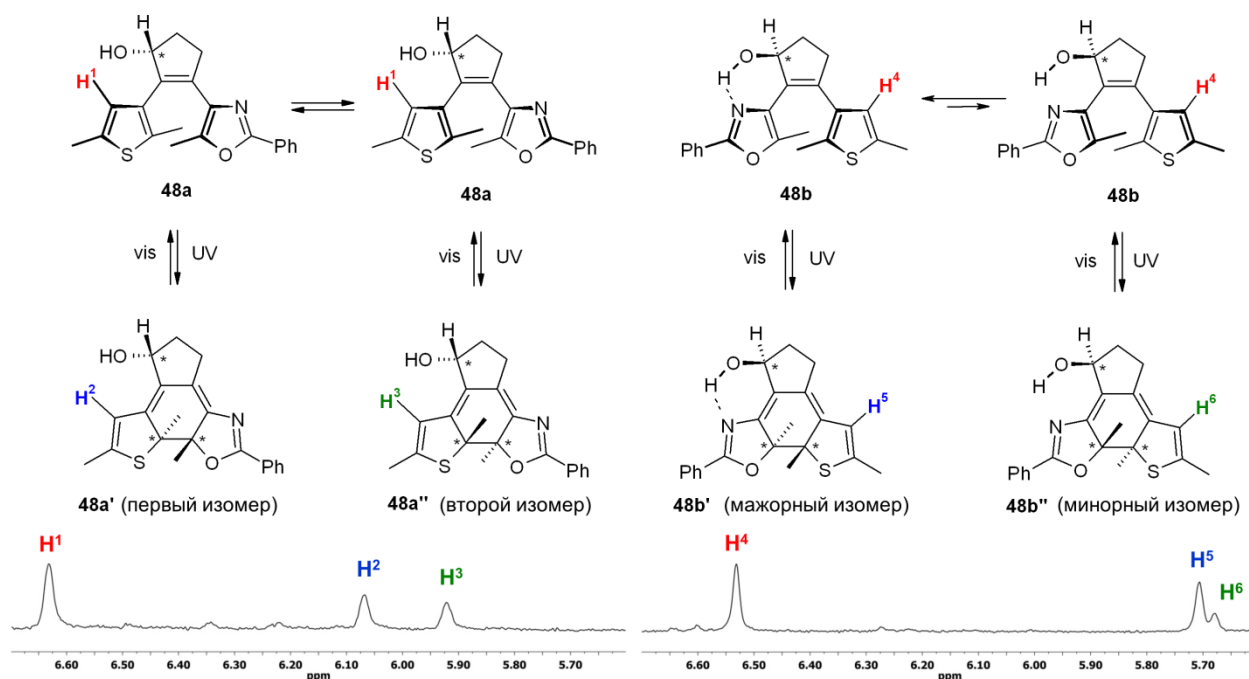


Схема 81. Диастереоселективность процесса электроциклизации спиртов **48**.

Сравнительное исследование квантовых выходов соединений **47b**, **48b** и их структурных изомеров (оксазольное кольцо в β -положении к функциональному заместителю) в гексане и ацетонитриле показало, что квантовые выходы в неполярном гексане повышаются для соединений с внутримолекулярным нековалентным взаимодействием. При этом квантовые выходы гидроксильного соединения **23a** (61% в гексане) значительно выше, чем у оксимного производного **24** (36%), что может быть объяснено размером цикла, включающего водородную связь. В случае оксимов образуется семичленный цикл, в случае спиртов – шестичленный, последний имеет более жесткую структуру. Следует отметить, что другие производные циклопентена, как спирт без водородной связи **23b**, так и циклопентен **29b**, также характеризуются относительно (по сравнению с исходным фотохромом **6a**) высокими значениями квантового выхода циклизации (строки 2,11 и 18, Таблица 9). Несомненно, в данном случае играет роль изменение конформации «мостика» при восстановлении карбонильной группы.

Различие между оксимами и спиртами с внутримолекулярной водородной связью заключается в различном размере цикла, включающего водородную связь. В случае оксимов образуется семичленный цикл, в случае спиртов – шестичленный. Как известно, последние имеют более жесткую структуру, чем и объясняется существенное влияние водородной связи в случае спиртов в неполярной среде (Рисунок 69).

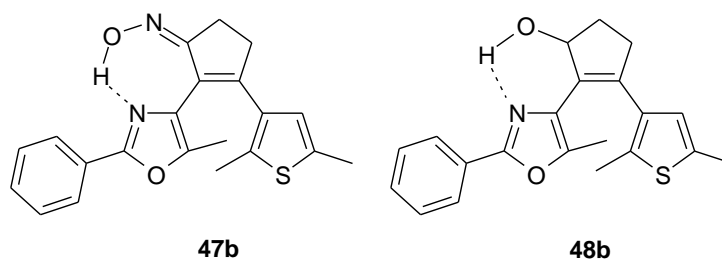


Рисунок 69. Внутримолекулярная водородная связь диарилэтенон **47b** и **48b**.

Гидроксильные производные **48** показывают также высокую термическую стабильность, причем на порядок выше, чем исходные производные циклопентенона **6a,i**, таким образом, нами решена задача улучшения двух практически важных характеристик химической модификацией этенового «мостика».

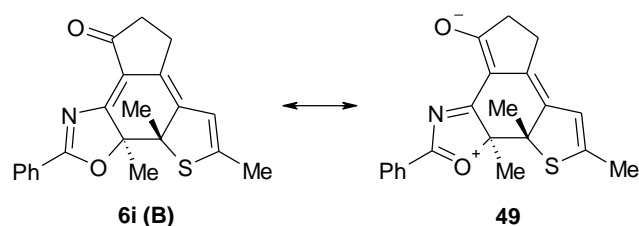
Влияние размера этенового мостика на квантовые выходы фотореакций диарилэтенон ранее практически не было изучено. Нами проведено сравнительное исследование квантовых выходов прямой реакции фотохромов на основе производных циклопентенона и циклогексенона, содержащих одинаковые арильные остатки. В ряду циклоалкенонов увеличение размера цикла «мостика» приводит к различным результатам в зависимости от ароматических заместителей. В ряде случаев (**6a/24b**, **6i/24c**, **10a/24g**) происходит увеличение квантового выхода на 10-19%. Напротив, для пар ДАЭ **6k/24d**, **8a/24e** и **8e/24f** квантовые выходы практически не изменяются. Такие результаты свидетельствуют о сложном влиянии таких факторов, как размер цикла «мостика» и затрудненное вращение арильных остатков в тех случаях, когда в третьем положении циклогексенона находится азольная группа.

В ряду циклоалкеновых производных (**29b,e** и **30a,b**) также происходит увеличение квантового выхода реакции циклизации. В случае несимметричных диарилэтенон на основе тиофена и оксазола квантовый выход незначительно увеличивается с 40 до 43% (строки 30 и 36, Таблица 9), однако при переходе от производного тиофена к производному имидазола квантовый выход претерпевает значительное увеличение с 31 до 64% (строки 31 и 37, Таблица 9). Выше было показано, что в соединениях на основе циклогексенона/циклогексена возможно существование внутримолекулярной водородной связи между метиленовой группой «мостика» и азольным остатком. Довольно высокий квантовый выход **30b** вероятно обусловлен эффективной стабилизацией конформации молекулы за счет такого взаимодействия имидазольного остатка.

Обратная фотохромная реакция. Квантовые выходы обратной реакции в ряду диарилэтенон существенно ниже по сравнению с реакцией циклизации. Основными факторами, влияющими на эффективность обратной фотохромной реакции диарилэтенон, являются природа и протяженность хромофорной системы молекулы.^[75] По этой причине квантовые выходы обратной реакции в изомерных диарилэтенах циклопентенонового ряда отличаются и сильно зависят от относительного расположения карбонильной группы в хромофорной системе. Квантовые выходы обратной реакции для оксазолилзамещенных изомерных диарилэтенон различаются более чем на порядок (0.166 для **6a** и 0.012 для **6i**). По всей видимости, данный факт обусловлен специфическим взаимодействием между карбонильной группой и оксазолиновым

фрагментом фотоиндуцированной формы **6i**, в ходе которого происходит частичный перенос заряда с образованием мероцианинового состояния, препятствующего рециклизации (Рисунок 70).

Рисунок 70



Косвенным подтверждением данной гипотезы является низкий квантовый выход рециклизации ДАЭ **6k** (0.041), также содержащего данную систему. Для пары изомерных производных циклогексенон наблюдаются аналогичные закономерности (**24b,c**).

Для обратных квантовых выходов оксимов наблюдается та же закономерность, что и для соответствующих кетонов. Наибольший квантовый выход у диарилэтена **47a** с тиенилом во втором положении «мостика» (14%), наименьший – у его изомера **47b** (менее 1%). Диоксазольное производное имеет промежуточное значение обратного выхода. Для спиртов диарилэтен без водородной связи **48a** показал наибольшее значение выхода 17% в ацетонитриле, что более чем в два раза выше, чем для спиртов с внутримолекулярным взаимодействием (**48b,c**).

Из литературы хорошо известно, что квантовые выходы обратной реакции рециклизации инверсных фотохромных диарилэтенон (фотоциклизация приводит к укорачиванию хромофорной системы) значительно выше, чем у нормальных фотохромон (фотоциклизация приводит к удлинению хромофорной системы) и колеблется в пределах 20-30%.^[7,75] Нами были исследованы квантовые выходы обратной реакции для широкого ряда инверсных фотохромных диарилэтенон (соединения **7a**, **7c**, **9b**, **9c**, **29d**, **29g** и **29h**, в Таблице 9) и было найдено, что у всех диарилэтенон данный показатель, действительно, весьма высок и колеблется от 24 до 70%. Весьма интересные результаты были получены для тиазольных изомеров **7a** и **7c**, у этих соединений высоки показатели не только для обратной реакции, но и для реакции циклизации (для **7a**: $\Phi_{AB} = 0.29$; $\Phi_{BA} = 0.31$ и для **7c**: $\Phi_{AB} = 0.31$; $\Phi_{BA} = 0.70$).

Сочетание относительно высоких квантовых выходов обеих фотореакций для **7c** является одним из лучших среди всех известных фотохромных диарилэтенев.

Среди других факторов, влияющих на квантовые выходы обратной реакции, следует отметить эффект природы арильного остатка. Замена тиенила в третьем положении «мостика» в **31** на оксазолил (соединение **6a**) способствует увеличению эффективности обратной реакции почти в два раза. Введение имидазолила также приводит к значительному увеличению квантового выхода обратной реакции (соединение **8a**: $\Phi_{\text{BA}} = 0.25$), причем увеличивается также эффективность прямой реакции (с 23% для **31** до 40% для **8a**). Соединение **8a** отличается не только относительно высокими квантовыми выходами обеих реакций, но и весьма низкой термической стабильностью.

Нами было обнаружено, что увеличение размера этенового «мостика» приводит к уменьшению обратного квантового выхода производных циклоалкенонов, например для **6a/24b** квантовый выход уменьшается с 16.6% до 10%, для **6i/24c** выход уменьшается с 1.2 % до 0.6%, для **8a/24e** с 25 до 23%, для **6k/24d** – с 0.041 до 0.035, для **8e/24f** – с 0.24 до 0.18. Ранее было показано, что уменьшение размера цикла с пятичленного до четырехчленного в ряду диарилэтенев с перфторциклоалкеновыми «мостиками» приводит к увеличению обратного квантового выхода.^[99] На основе этих данных можно сделать вывод, что стерическое напряжение в этеновом «мостике» (которое зависит от его размера) оказывает существенное влияние на квантовые выходы рециклизации.

Таким образом, предложен новый класс фотохромных диарилэтенев на основе различных азольных систем (оксазол, имидазол, тиазол и пиразол), разработаны эффективные методы их синтеза, изучены спектрально-кинетические характеристики полученных соединений и установлены некоторые корреляции между структурой и эксплуатационными характеристиками.

IV. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Общая часть. Спектры ЯМР ^1H и ^{13}C регистрировались на приборах Bruker AM300 (300 и 75 МГц, соответственно), Bruker AV400 (400 и 101 МГц, соответственно), Bruker AV600 (600 и 151 МГц, соответственно) и Bruker AC200 (200 МГц) с использованием дейтерированных растворителей (CDCl_3 и DMSO-d_6). Масс-спектры регистрировали на приборе Kratos (70 eV) с прямым вводом образца в ионный источник, масс-спектры высокого разрешения – на приборе Bruker maXis методом электрораспылительной ионизации (ESI). Температуры плавления измеряли на нагревательном столике Voetius и не корректировали. Инфракрасные спектры снимали на спектрометре Specord M82 в таблетках KBr или растворах абс. CHCl_3 . Элементный анализ проводили на автоматическом анализаторе PerkinElmer 2400 Series II CHNS/O Elemental Analyzer.

В работе использовали коммерчески доступные реагенты и растворители зарубежного и отечественного производства. Ход реакций контролировали методом ТСХ (Merck Silicagel 60 F_{254}), проявление осуществляли УФ светом. Колоночную хроматографию проводили на силикагеле марки Merck (0.060–0.200).

Теоретические вычисления. Расчет энергий основного состояния соединений произведен методом DFT с применением уровня теории B3LYP/6-31G(d). Расчеты выполнены с помощью программного пакета Firefly QC,^[250] который частично основан на коде пакета GAMESS (US).^[251]

Фотохимические исследования. Работу с фоточувствительными соединениями проводили в затемненном помещении без прямого доступа солнечных лучей. Спектры поглощения и флуоресценции регистрировались на спектрофлуориметре Флюорат-02 Панорама в кварцевых кюветах (длина оптического пути 1 см). Растворители (ацетонитрил и гексан) перед использованием были абсолютированы с использованием стандартных методик и не были дегазированы. В качестве источника УФ света использовалась лампа VL-6.LM (свет 313 и 365 нм) фирмы Vilber Lourmat (Франция) мощностью 6 Вт. В качестве источника видимого света использовалась ртутная лампа высокого давления, из сплошного спектра которой нужные участки выделялись с помощью светофильтров 436 и 517 нм.

Нахождение коэффициента экстинкции фотоиндуцированной формы в максимуме полосы поглощения. Данную величину для диарилэтенон определяли следующим образом: раствор соединения (10-15 мг) в 3 мл растворителя (дихлорметан или бензол) облучали в кварцевой кювете (оптический путь 1 см) УФ светом (313 нм) до содержания фотоиндуцированной формы В 20-50% (ТСХ контроль). Полученный интенсивно окрашенный раствор упаривали в вакууме в темноте и сушили остаток под вакуумом (водоструйный насос)

до постоянной массы. Полученное твердое вещество анализировали одновременно с использованием ЯМР ^1H спектроскопии и УФ-видимой спектроскопии. Коэффициент экстинкции определяли по формуле:

$\epsilon_B = \frac{D_{\max}}{\text{conv} \times c_0}$; где ϵ_B – коэффициент экстинкции формы **B** в максимуме полосы поглощения, D – поглощение спектра в максимуме полосы поглощения формы **B**, conv – конверсия формы **A** диарилэтена в форму **B** (определяется с помощью ЯМР спектра), c_0 – полная концентрация диарилэтена в растворе.

Определение квантовых выходов фотореакций. Квантовые выходы фотореакций определялись с использованием выражения для скорости появления (исчезновения) формы **B**, которое (в случае прямой реакции) учитывает вклад конкурирующего процесса рециклизации, приводящего к фотостационарному состоянию:^[252]

$\frac{dC_B}{dt} = 10^3 \times I_0 \times (\Phi_{AB} \times (1 - 10^{-\epsilon_A \times C_A}) - \Phi_{BA} \times (1 - 10^{-\epsilon_B \times C_B}))$, для прямой фотохромной реакции;

$-\frac{dC_B}{dt} = 10^3 \times I_0 \times \Phi_{BA} \times (1 - 10^{-\epsilon_B \times C_B})$, для обратной фотохромной реакции;

Интегрирование данных выражений (при условии, что $\epsilon_B \times C_B$ меньше 0.2) приводит к следующим формулам, по которым после последовательного облучения образцов строились графики и определялись квантовые выходы по наклону соответствующих прямых:

$\ln \frac{D_{PSS} - D_0}{D_{PSS} - D_t} = 2.303 \times 10^3 \times I_0 \times \epsilon_A \times \Phi_{AB} \times t \times \left(\frac{1}{\text{conv}}\right)$, для прямой реакции;

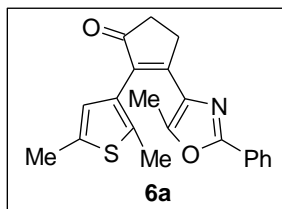
$\ln \frac{D_0}{D_t} = 2.303 \times 10^3 \times I_0 \times \epsilon_B \times \Phi_{BA} \times t$, для обратной реакции;

где D_0 , D_t и D_{PSS} – поглощение формы **B** в максимуме поглощения в начальные момент времени (до облучения), после облучения в течение периода времени t и в фотостационарном состоянии, соответственно. I_0 – интенсивность света (измерялась с помощью фотохрома с заведомо известными квантовыми выходами), conv – конверсия формы **A** в фотостационарном состоянии, Φ_{AB} и Φ_{BA} – квантовые выходы прямой и обратной фотохромных реакций, соответственно.

Для определения интенсивности света использовались химические актинометры: 1,2-бис(2-метил-1-бензотиофен-3-ил)перфторциклопентен в гексановом растворе^[26] (длины волн 313 и 517 нм) и азобензол в метанольном растворе (длина волны 436 нм).^[253,254]

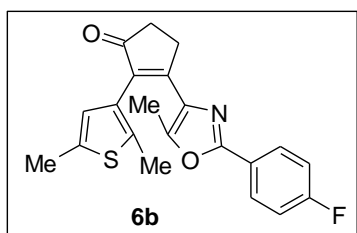
IV.1. Синтез 2,3-диарилциклопент-2-ен-1-онов

2,3-Диарилциклопент-2-ен-1-оны 6-12 (общая методика). К раствору кетоэфира **1** (2.5 ммоль) в абс. бензоле (10 мл) прибавляли натрий (60 мг, 2.63 ммоль), полученную смесь выдерживали 3 часа, прибавляли бромкетон **2** (2.5 ммоль) и оставляли на 24 ч при комнатной температуре. Реакционную смесь выливали в воду (100 мл), экстрагировали этилацетатом (3×30 мл). Объединенные органические фазы промывали водой (2×100 мл), растворитель отгоняли в вакууме. Остаток растворяли в этаноле (12 мл), прибавляли раствор КОН (0.7 г, 12.5 ммоль) в воде (9.3 мл), реакцию кипятили 2-4 часа (ТСХ контроль), охлаждали, выливали в воду (100 мл), экстрагировали этилацетатом (3×40 мл), объединенные органические фазы промывали водой (2×100 мл), сушили над хлоридом кальция и упаривали. Остаток очищали колоночной хроматографией и перекристаллизовывали из этанола.



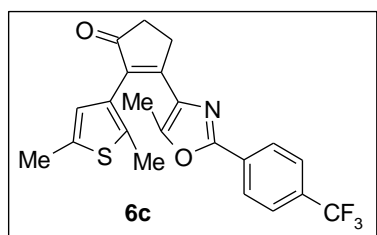
2-(2,5-Диметилтиофен-3-ил)-3-(5-метил-2-фенил-1,3-оксазол-4-ил)циклопент-2-ен-1-он (6a). Выход 0.35 г (40%), белый порошок, т. пл. 174-176 °С. ^1H ЯМР (300 МГц, CDCl_3): δ = 1.85 (с, 3H, CH_3), 2.07 (с, 3H, CH_3), 2.41 (с, 3H, CH_3), 2.63-2.70 (м, 2H, CH_2), 3.10-3.18 (м, 2H, CH_2), 6.54 (с, 1H, $\text{H}^{\text{тиофен}}$), 7.43-7.52 (м, 3H, $\text{H}^{\text{аром}}$), 7.98-8.07 (м, 2H, $\text{H}^{\text{аром}}$). ^{13}C ЯМР (75 МГц, CDCl_3): δ = 11.2, 14.4, 15.3, 29.3, 34.5, 126.2, 126.8, 127.1, 128.8, 129.0, 130.4, 133.3, 135.2, 135.5, 136.3, 149.0, 160.4, 161.4, 207.8. ИК (KBr), cm^{-1} : 3061, 2920, 2859, 1696, 1630, 1580, 1561, 1482, 1447, 1404, 1380, 1263, 1188, 1143. Масс-спектр (EI, 70 eV): m/z (%) = 349 (70) $[\text{M}]^+$, 334 (20), $[\text{M}-\text{CH}_3]^+$. Вычислено для $\text{C}_{21}\text{H}_{19}\text{NO}_2\text{S}$: C, 72.18; H, 5.48; N, 4.01. Найдено: C, 72.03; H, 5.36; N, 4.06.

2-(2,5-Диметилтиофен-3-ил)-3-[2-(4-фторфенил)-5-метил-1,3-оксазол-4-ил]циклопент-2-ен-



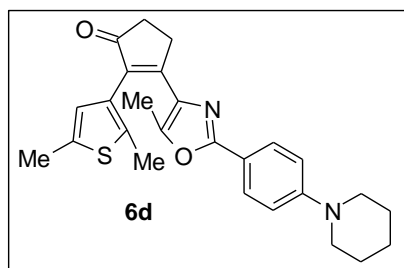
1-он (6b). Выход 0.24 г (26%), белые кристаллы, Т. пл. 187-188 °С. ^1H ЯМР (300 МГц, CDCl_3): δ = 1.85 (с, 3H, CH_3), 2.07 (с, 3H, CH_3), 2.40 (с, 3H, CH_3), 2.61-2.71 (м, 2H, CH_2), 3.08-3.17 (м, 2H, CH_2), 6.53 (с, 1H, $\text{H}^{\text{тиофен}}$), 7.15 (дд, J = 8.4, 8.4 Гц, 2H, $\text{H}^{\text{аром}}$), 8.00 (дд, J = 5.1, 8.4 Гц, 2H, $\text{H}^{\text{аром}}$). ^{13}C ЯМР (75 МГц, CDCl_3): δ = 11.17, 14.36, 15.26, 29.32, 34.51, 115.89, 115.97, 116.19, 123.48, 123.52, 126.85, 128.34, 128.45, 128.98, 133.36, 135.20, 135.62, 136.36, 149.01, 159.57, 161.16, 162.49, 165.82, 207.68. ИК (KBr), cm^{-1} : 3059, 2924, 2856, 1694, 1629, 1500, 1225, 1187, 1151. Масс-спектр, m/z (%): 367 (100, $[\text{M}]^+$), 352 (70, $[\text{M}-\text{CH}_3]^+$). Масс-спектр высокого разрешения (ESI-TOF) m/z : $[\text{M}+\text{H}]^+$ вычислено для $\text{C}_{21}\text{H}_{19}\text{FNO}_2\text{S}$: 368.1115; найдено: 368.1108.

2-(2,5-Диметилтиофен-3-ил)-3-{5-метил-2-[4-(трифторметил)фенил]-1,3-оксазол-4-ил}циклопент-2-ен-1-он (6с).



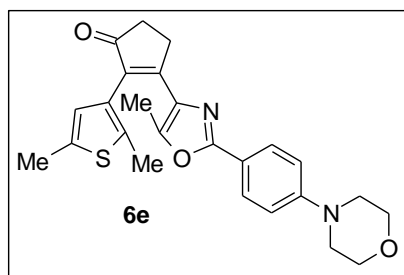
Выход 0.36 г (35%), белые кристаллы, Т. пл. 122-124 °С. ^1H ЯМР (300 МГц, CDCl_3): δ 1.88 (с, 3H, CH_3), 2.07 (с, 3H, CH_3), 2.41 (с, 3H, CH_3), 2.64-2.71 (м, 2H, CH_2), 3.10-3.19 (м, 2H, CH_2), 6.54 (с, 1H, $\text{H}^{\text{тиофен}}$), 7.73 (д, $J = 8.2$ Гц, 2H, $\text{H}^{\text{аром}}$), 8.13 (д, $J = 8.2$ Гц, 2H, $\text{H}^{\text{аром}}$). ^{13}C NMR (75 МГц, CDCl_3): δ 11.24, 14.36, 15.25, 29.38, 34.50, 125.80, 125.90, 126.49, 126.79, 128.86, 128.90, 130.24, 133.84, 135.26, 135.95, 135.98, 136.48, 149.78, 160.75, 207.57. ИК (KBr), cm^{-1} : 2921, 2859, 1700, 1621, 1325, 1164, 1124, 1074. Масс-спектр, m/z (%): 417 (10, $[\text{M}]^+$), 402 (10, $[\text{M}-\text{CH}_3]^+$), 173 (100). Масс-спектр высокого разрешения (ESI-TOF) m/z : $[\text{M}+\text{H}]^+$ вычислено для $\text{C}_{22}\text{H}_{19}\text{F}_3\text{NO}_2\text{S}$: 418.1083; найдено: 418.1073.

2-(2,5-Диметилтиофен-3-ил)-3-{5-метил-2-[4-пиперидин-1-илфенил]-1,3-оксазол-4-ил}циклопент-2-ен-1-он (6d).

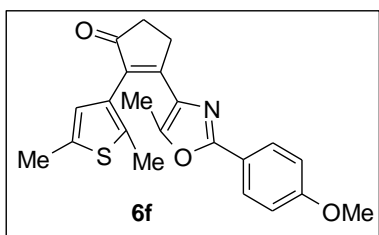


Выход 0.26 г (24%), желтый порошок, Т. пл. 82-83 °С. ^1H ЯМР (300 МГц, CDCl_3): δ 1.59-1.75 (м, 6H, $(\text{CH}_2)_3$), 1.82 (с, 3H, CH_3), 2.06 (с, 3H, CH_3), 2.40 (с, 3H, CH_3), 2.61-2.68 (м, 2H, CH_2), 3.08-3.16 (м, 2H, CH_2), 3.24-3.33 (м, 4H, $(\text{CH}_2)_2$), 6.54 (с, 1H, $\text{H}^{\text{тиофен}}$), 6.94 (д, $J = 8.8$ Гц, 2H, $\text{H}^{\text{аром}}$), 7.86 (д, $J = 8.8$ Гц, 2H, $\text{H}^{\text{аром}}$). ^{13}C ЯМР (75 МГц, CDCl_3): δ 11.17, 14.40, 15.29, 24.39, 25.55, 29.43, 34.56, 49.43, 115.05, 116.74, 126.93, 127.53, 129.13, 132.92, 135.13, 136.20, 147.97, 153.14, 161.06, 162.01, 207.96. ИК (KBr), cm^{-1} : 2922, 2853, 1698, 1611, 1505, 1440, 1385, 1262, 1239, 1183, 1127, 1023. Масс-спектр, m/z (%): 432 (40, $[\text{M}]^+$), 188 (100). Масс-спектр высокого разрешения (ESI-TOF) m/z : $[\text{M}+\text{H}]^+$ вычислено для $\text{C}_{26}\text{H}_{29}\text{N}_2\text{O}_2\text{S}$: 433.1944; найдено: 433.1940.

2-(2,5-Диметилтиофен-3-ил)-3-{5-метил-2-[4-морфолин-1-илфенил]-1,3-оксазол-4-ил}циклопент-2-ен-1-он (6е).



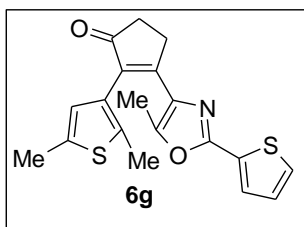
Выход 0.25 г (22%), желтое аморфное вещество. ^1H ЯМР (300 МГц, CDCl_3): δ 1.81 (с, 3H, CH_3), 2.05 (с, 3H, CH_3), 2.38 (с, 3H, CH_3), 2.58-2.69 (м, 2H, CH_2), 3.05-3.15 (м, 2H, CH_2), 3.20-3.29 (м, 4H, CH_2), 3.80-3.90 (м, 4H, CH_2), 6.52 (с, 1H, $\text{H}^{\text{тиофен}}$), 6.92 (д, $J = 8.8$ Гц, 2H, $\text{H}^{\text{аром}}$), 7.88 (д, $J = 8.8$ Гц, 2H, $\text{H}^{\text{аром}}$). ^{13}C ЯМР (75 МГц, CDCl_3): δ 11.1, 14.3, 15.2, 29.3, 34.5, 48.2, 66.6, 114.7, 118.0, 126.8, 127.1, 127.5, 123.9, 135.0, 135.2, 136.1, 148.1, 152.5, 160.6, 161.7, 207.8. ИК (KBr), cm^{-1} : 2964, 1292, 1096, 1021, 801. Масс-спектр, m/z (%): 434 (15, $[\text{M}]^+$), 190 (100). Масс-спектр высокого разрешения (ESI-TOF) m/z : $[\text{M}+\text{H}]^+$ вычислено для $\text{C}_{25}\text{H}_{27}\text{N}_2\text{O}_3\text{S}$: 435.1737; найдено: 435.1755.



2-(2,5-Диметилтиофен-3-ил)-3-[2-(4-метоксифенил)-5-метил-1,3-оксазол-4-ил]циклопент-2-ен-1-он (6f). Выход 0.24 г (25%), белый порошок, Т. пл. 111-112 °С. ¹Н ЯМР (300 МГц, CDCl₃): δ 1.84 (с, 3Н, CH₃), 2.08 (с, 3Н, CH₃), 2.41 (с, 3Н, CH₃), 2.61-2.69 (м, 2Н, CH₂), 3.08-3.17 (м, 2Н, CH₂), 3.87 (с, 3Н, OCH₃), 6.54 (с, 1Н, Н^{тиофен}), 6.98 (д, *J* = 8.8 Гц, 2Н, Н^{аром}), 7.95 (д, *J* = 8.8 Гц, 2Н, Н^{аром}).

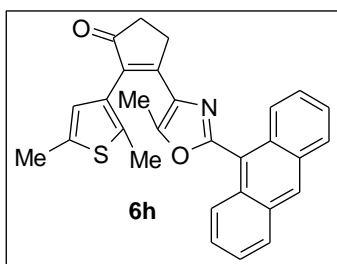
¹³С ЯМР (75 МГц, CDCl₃): δ 11.11, 14.30, 15.19, 29.30, 34.45, 55.38, 114.22, 119.84, 126.83, 127.86, 128.08, 129.01, 133.02, 135.08, 135.27, 136.17, 148.37, 160.39, 161.43, 207.72. ИК (KBr), см⁻¹: 2966, 2922, 2842, 1696, 1612, 1502, 1439, 1331, 1256, 1168, 1022. Масс-спектр, *m/z* (%): 379 (50, [M]⁺), 378 (100, [M-H]⁺), 363 (50, [M-CH₄]⁺), 173 (100). Масс-спектр высокого разрешения (ESI-TOF) *m/z*: [M+H]⁺ вычислено для C₂₂H₂₂NO₃S: 380.1315; найдено: 380.1318.

2-(2,5-Диметилтиофен-3-ил)-3-(5-метил-2-тиофен-2-ил-1,3-оксазол-4-ил)циклопент-2-ен-1-он (6g). Выход 0.21 г (24%), желтый порошок, Т. пл. 143-144 °С. ¹Н ЯМР (300 МГц, CDCl₃): δ 1.81 (с, 3Н, CH₃), 2.07 (с, 3Н, CH₃), 2.40 (с, 3Н, CH₃), 2.61-2.67 (м, 2Н, CH₂), 3.08-3.14 (м, 2Н, CH₂), 6.52 (с, 1Н, Н^{тиофен}), 7.09-7.14 (м, 1Н, Н^{тиофен}), 7.42-7.46 (м, 1Н, Н^{тиофен}), 7.62-7.66 (м, 1Н, Н^{тиофен}).

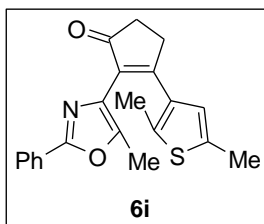


¹³С ЯМР (75 МГц, CDCl₃): δ 11.1, 14.4, 15.3, 29.4, 34.5, 126.8, 127.8, 128.0, 128.4, 128.9, 129.6, 133.2, 135.2, 135.7, 136.4, 148.4, 156.7, 161.1, 207.7. ИК (KBr), см⁻¹: 3081, 2914, 1693, 1627, 1422, 1262, 1191, 731. Масс-спектр, *m/z* (%): 355 (55, [M]⁺), 340 (30, [M-CH₃]⁺). Масс-спектр высокого разрешения (ESI-TOF) *m/z*: [M+H]⁺ вычислено для C₁₉H₁₈NO₂S₂: 356.0773; найдено: 356.0734.

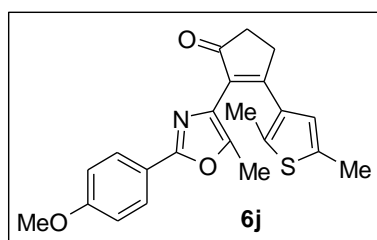
3-(2-Антрацен-9-ил-5-метил-1,3-оксазол-4-ил)-2-(2,5-диметилтиофен-3-ил)циклопент-2-ен-1-он (6h). Выход 0.17 г (15%), желтые кристаллы. Т. пл. 100-103 °С. ¹Н ЯМР (300 МГц, CDCl₃): δ 1.98 (с, 3Н, CH₃), 2.22 (с, 3Н, CH₃), 2.46 (с, 3Н, CH₃), 2.68-2.75 (м, 2Н, CH₂), 3.22-3.29 (м, 2Н, CH₂), 6.69 (с, 1Н, Н^{тиофен}), 7.47-7.58 (м, 4Н, Н^{аром}), 7.93-8.11 (м, 2Н, Н^{аром}), 8.62 (с, 1Н, Н^{аром}).



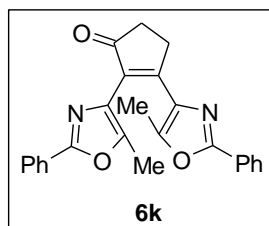
¹³С ЯМР (75 МГц, CDCl₃): 11.2, 14.4, 15.3, 29.4, 34.6, 125.3, 125.4, 125.6, 126.9, 127.3, 127.4, 127.5, 128.7, 128.8, 129.1, 130.5, 131.2, 131.4, 133.2, 135.1, 136.7, 149.9, 159.1, 161.3, 207.9. ИК (KBr), см⁻¹: 3051, 2917, 2853, 1699, 1626, 1443, 1167, 1138, 733. Масс-спектр, *m/z* (%): 449 (75, [M]⁺), 434 (25, [M-CH₃]⁺), 205 (100). Масс-спектр высокого разрешения (ESI-TOF) *m/z*: [M+H]⁺ вычислено для C₂₉H₂₄NO₂S: 450.1522; найдено: 450.1511.



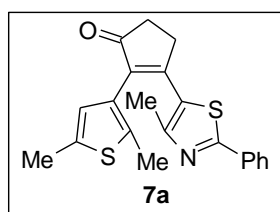
3-(2,5-Диметилтиофен-3-ил)-2-(5-метил-2-фенил-1,3-оксазол-4-ил)циклопент-2-ен-1-он (6i). Выход 0.28 г (32%), серые кристаллы. Т. пл. 176-178 °С. ^1H NMR (300 МГц, CDCl_3): δ = 2.07 (с, 3H, CH_3), 2.09 (с, 3H, CH_3), 2.38 (с, 3H, CH_3), 2.62-2.71 (м, 2H, CH_2), 2.94-3.04 (м, 2H, CH_2), 6.64 (с, 1H, $\text{H}^{\text{тиофен}}$), 7.34-7.44 (м, 3H, $\text{H}^{\text{аром}}$), 7.90-8.00 (м, 2H, $\text{H}^{\text{аром}}$). ^{13}C NMR (75 МГц, CDCl_3): δ = 11.1, 15.0, 15.1, 31.5, 35.0, 125.3, 126.3, 127.7, 128.6, 129.0, 129.9, 131.9, 133.4, 136.8, 137.3, 147.5, 160.2, 167.8, 206.8. ИК (KBr), cm^{-1} : 2960, 2908, 2853, 1701, 1639, 1595, 1556, 1483, 1434, 1323, 1260, 1120, 1063. Масс-спектр (EI, 70 eV): m/z (%) = 349 (25) $[\text{M}]^+$, 244 (100). Масс-спектр высокого разрешения (ESI-TOF) m/z : $[\text{M}+\text{H}]^+$ вычислено для $\text{C}_{21}\text{H}_{20}\text{NO}_2\text{S}$: 350.1209; найдено: 350.1207.



3-(2,5-Диметилтиофен-3-ил)-2-[2-(4-метоксифенил)-5-метил-1,3-оксазол-4-ил]циклопент-2-ен-1-он (6j). Выход 0.28 г (30%), белый порошок, Т. пл. 149-150.5 °С. ^1H ЯМР (300 МГц, CDCl_3): δ 2.07 (с, 3H, CH_3), 2.08 (с, 3H, CH_3), 2.38 (с, 3H, CH_3), 2.63-2.72 (м, 2H, CH_2), 2.96-3.05 (м, 2H, CH_2), 3.84 (с, 3H, OCH_3), 6.64 (с, 1H, $\text{H}^{\text{тиофен}}$), 6.92 (д, J = 8.8 Гц, 2H, $\text{H}^{\text{аром}}$), 7.90 (д, J = 8.8 Гц, 2H, $\text{H}^{\text{аром}}$). ^{13}C ЯМР (75 МГц, CDCl_3): δ 11.0, 15.0, 15.1, 31.5, 35.0, 55.4, 114.1, 120.5, 125.3, 127.9, 128.5, 131.8, 133.4, 136.8, 137.3, 146.8, 160.3, 161.1, 167.8, 207.0. ИК (KBr), cm^{-1} : 2963, 2919, 1702, 1051, 1259, 1025, 801. Масс-спектр, m/z (%): 379 (45, $[\text{M}]^+$). Масс-спектр высокого разрешения (ESI-TOF) m/z : $[\text{M}+\text{H}]^+$ вычислено для $\text{C}_{22}\text{H}_{22}\text{NO}_3\text{S}$: 380.1315; найдено: 380.1326.



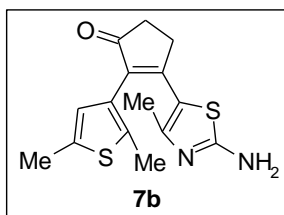
2,3-Бис(5-метил-2-фенил-1,3-оксазол-4-ил)циклопент-2-ен-1-он (6k). Выход 0.33 г (33%), светло-красные кристаллы. Т. пл. 142-144 °С. ^1H ЯМР (300 МГц, CDCl_3): δ = 2.12 (с, 3H, CH_3), 2.30 (с, 3H, CH_3), 2.67-2.74 (м, 2H, CH_2), 3.16-3.23 (м, 2H, CH_2), 7.38-7.49 (м, 6H, $\text{H}^{\text{аром}}$), 7.94-8.03 (м, 4H, $\text{H}^{\text{аром}}$). ^{13}C ЯМР (75 МГц, CDCl_3): δ = 11.5, 12.3, 29.7, 34.6, 126.2, 126.3, 127.1, 127.6, 128.7, 128.8, 128.8, 130.0, 130.4, 131.2, 133.1, 147.7, 149.3, 160.1, 160.3, 163.3, 206.9. ИК (KBr), cm^{-1} : 3066, 2912, 2852, 1697, 1650, 1601, 1559, 1487, 1333, 1203, 1065, 1023. Масс-спектр (EI, 70 eV): m/z (%) = 396 (100), $[\text{M}]^+$, 381 (30), $[\text{M}-\text{CH}_3]^+$. Масс-спектр высокого разрешения (ESI-TOF) m/z : $[\text{M}+\text{H}]^+$ вычислено для $\text{C}_{25}\text{H}_{21}\text{N}_2\text{O}_3$: 397.1547; найдено: 397.1541.



2-(2,5-Диметилтиофен-3-ил)-3-(4-метил-2-фенил-1,3-тиазол-5-ил)циклопент-2-ен-1-он (7a). Выход 0.30 г (32%), светло-красные кристаллы, т. пл. 142-144 °С. ^1H ЯМР (300 МГц, CDCl_3): δ = 2.04 (с, 3H, CH_3), 2.33 (с, 3H, CH_3), 2.42 (с, 3H, CH_3), 2.65-2.74 (м, 2H, CH_2), 3.07-3.20

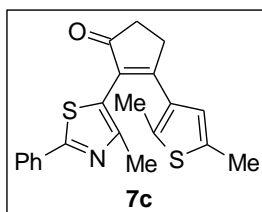
(м, 2H, CH₂), 6.45 (с, 1H, H^{тиофен}), 7.37-7.50 (м, 3H, H^{аром}), 7.83-7.94 (м, 2H, H^{аром}). ¹³C ЯМР (75 МГц, CDCl₃): δ = 14.3, 15.4, 18.1, 31.6, 34.8, 126.2, 126.7, 128.1, 128.4, 129.1, 130.6, 133.1, 136.2, 136.9, 137.1, 154.5, 160.0, 168.8, 206.6. ИК (KBr), см⁻¹: 2919, 1690, 1606, 1374, 1287, 1188, 763, 692. Масс-спектр (EI, 70 eV): *m/z* (%) = 365 (100, [M]⁺), 350 (60, [M-CH₃]⁺). Масс-спектр высокого разрешения (ESI-TOF) *m/z*: [M+H]⁺ вычислено для C₂₁H₂₀NOS₂: 366.0981; найдено: 366.0971.

3-(2-Амино-4-метил-1,3-тиазол-5-ил)-2-(2,5-диметилтиофен-3-ил)циклопент-2-ен-1-он (7b).



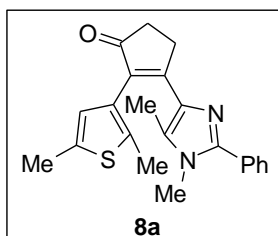
Выход 0.12 г (16%), желтый порошок. Т. пл. 199-202 °С (разл.). ¹H ЯМР (300 МГц, CDCl₃): δ = 2.09 (с, 3H, CH₃), 2.38 (с, 3H, CH₃), 2.42 (с, 3H, CH₃), 2.59-2.67 (м, 2H, CH₂), 3.08-3.17 (м, 2H, CH₂), 5.29 (уш с, 2H, NH₂), 6.38 (с, 1H, H^{тиофен}). ¹³C ЯМР (75 МГц, CDCl₃): δ = 14.0, 15.4, 18.6, 30.7, 34.5, 117.6, 126.8, 128.8, 133.0, 136.6, 136.9, 152.9, 161.3, 169.7, 206.5. ИК (KBr), см⁻¹: 3327, 3291, 3110, 2758, 1672, 1520, 1489, 1370, 1287, 1195, 995. Масс-спектр (EI, 70 eV): *m/z* (%) = 304 (100, [M]⁺), 289 (80, [M-CH₃]⁺). Масс-спектр высокого разрешения (ESI-TOF) *m/z*: [M+H]⁺ вычислено для C₁₅H₁₇N₂OS₂: 305.0777; найдено: 305.0768.

3-(2,5-Диметилтиофен-3-ил)-2-(4-метил-2-фенил-1,3-тиазол-5-ил)циклопент-2-ен-1-он (7c).



Выход 0.20 г (26%), желтые кристаллы, т. пл. 161-163 °С. ¹H ЯМР (300 МГц, CDCl₃): δ = 1.98 (с, 6H, CH₃), 2.40 (с, 3H, CH₃), 2.64-2.77 (м, 2H, CH₂), 2.96-3.09 (м, 2H, CH₂), 6.61 (с, 1H, H^{тиофен}), 7.32-7.48 (м, 3H, H^{аром}), 7.85-8.00 (м, 2H, H^{аром}). ¹³C ЯМР (75 МГц, CDCl₃): δ = 15.0, 15.1, 16.6, 31.3, 34.6, 124.7, 126.3, 126.4, 126.5, 128.8, 128.9, 129.8, 133.6, 133.7, 137.5, 151.9, 167.1, 206.3. ИК (KBr), см⁻¹: 2964, 2903, 1700, 1607, 1434, 1311, 1281, 1119, 1003, 764, 694. Масс-спектр (EI, 70 eV): *m/z* (%) = 365 (100, [M]⁺), 350 (35, [M-CH₃]⁺). Масс-спектр высокого разрешения (ESI-TOF) *m/z*: [M+H]⁺ вычислено для C₂₁H₂₀NOS₂: 366.0981; найдено: 366.0977.

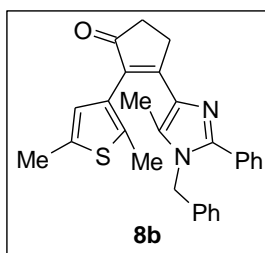
3-(1,5-Диметил-2-фенил-1H-имидазол-4-ил)-2-(2,5-диметилтиофен-3-ил)циклопент-2-ен-1-он (8a).



Выход 0.19 г (21%), белые кристаллы, т. пл. 189-191 °С. ¹H ЯМР (300 МГц, CDCl₃): δ = 1.68 (с, 3H, CH₃), 2.02 (с, 3H, CH₃), 2.40 (с, 3H, CH₃), 2.59-2.68 (м, 2H, CH₂), 3.17-3.26 (м, 2H, CH₂), 3.55 (с, 3H, NCH₃), 6.57 (с, 1H, H^{тиофен}), 7.42-7.55 (м, 3H, H^{аром}), 7.59-7.67 (м, 2H, H^{аром}). ¹³C ЯМР (75 МГц, CDCl₃): δ = 9.7, 14.3, 15.2, 29.9, 32.0, 34.6, 125.4, 127.0, 127.6, 128.3, 128.6, 128.9, 129.0, 129.3, 133.2, 134.2, 134.5, 135.7, 148.3, 165.5, 208.3. ИК (KBr), см⁻¹: 2961, 2917, 1687, 1615, 1564, 1398, 1256, 698. Масс-спектр (EI, 70 eV): *m/z* (%) = 362 (80,

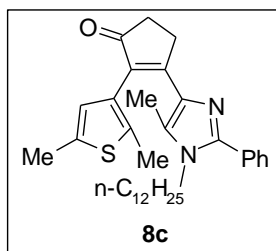
[M]⁺, 347 (100, [M-CH₃]⁺). Масс-спектр высокого разрешения (ESI-TOF) m/z: [M+H]⁺ вычислено для C₂₂H₂₃N₂OS: 363.1526; найдено: 363.1525.

3-(1-Бензил-5-метил-2-фенил-1*H*-имидазол-4-ил)-2-(2,5-диметилтиофен-3-ил)циклопент-2-ен-1-он (8b).



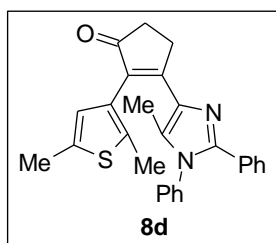
Выход 0.27 г (25%), желтое масло. ¹H ЯМР (300 МГц, CDCl₃): δ = 1.51 (с, 3H, CH₃), 2.06 (с, 3H, CH₃), 2.33 (с, 3H, CH₃), 2.59-2.69 (м, 2H, CH₂), 3.19-3.27 (м, 2H, CH₂), 5.13 (с, 2H, CH₂), 6.52 (с, 1H, H^{тиофен}), 6.93 (д, J = 6.8 Гц, 2H, H^{аром}), 7.30-7.44 (м, 6H, H^{аром}), 7.49-7.57 (м, 2H, H^{аром}). ¹³C ЯМР (75 МГц, CDCl₃): δ = 9.8, 14.4, 15.3, 30.0, 34.7, 48.1, 125.6, 127.0, 127.9, 128.8, 128.9, 129.2, 129.4, 129.9, 130.0, 134.1, 134.8, 135.9, 136.2, 148.8, 208.7. ИК (KBr), см⁻¹: 2919, 2855, 1690, 1618, 1561, 1453, 1403, 1254, 1142, 810, 731, 697. Масс-спектр (EI, 70 eV): m/z (%) = 438 (40, [M]⁺), 423 (70, [M-CH₃]⁺). Масс-спектр высокого разрешения (ESI-TOF) m/z: [M+H]⁺ вычислено для C₂₈H₂₇N₂OS: 439.1839; найдено: 439.1833.

3-(1-Додecil-5-метил-2-фенил-1*H*-имидазол-4-ил)-2-(2,5-диметилтиофен-3-ил)циклопент-2-ен-1-он (8c).



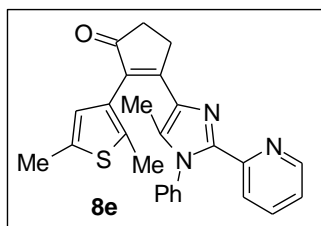
Выход 0.28 г (22%), желтое масло. ¹H ЯМР (300 МГц, CDCl₃): δ = 0.89 (т, J = 6.5 Гц, 3H, CH₃), 1.07-1.37 (м, 18H, (CH₂)₉), 1.46-1.59 (м, 2H, CH₂), 1.65 (с, 3H, CH₃), 2.00 (с, 3H, CH₃), 2.40 (с, 3H, CH₃), 2.58-2.68 (м, 2H, CH₂), 3.15-3.24 (м, 2H, CH₂), 3.85 (т, J = 7.5 Гц, 2H, CH₂), 6.58 (с, 1H, H^{тиофен}), 7.42-7.53 (м, 3H, H^{аром}), 7.54-7.61 (м, 2H, H^{аром}). ¹³C ЯМР (75 МГц, CDCl₃): δ = 9.9, 14.2, 14.4, 15.3, 22.8, 26.4, 29.0, 29.4, 29.5, 29.7, 30.0, 30.4, 32.0, 34.8, 44.6, 127.2, 128.8, 129.2, 129.4, 134.7, 135.9, 148.2, 208.3. ИК (KBr), см⁻¹: 2923, 2853, 1694, 1619, 1565, 1444, 1404, 1254, 1142, 1078, 772, 699. Масс-спектр (EI, 70 eV): m/z (%) = 516 (35, [M]⁺), 501 (100, [M-CH₃]⁺). Масс-спектр высокого разрешения (ESI-TOF) m/z: [M+H]⁺ вычислено для C₃₃H₄₅N₂OS: 512.3247; найдено: 512.3246.

2-(2,5-Диметилтиофен-3-ил)-3-(1,2-дифенил-5-метил-1*H*-имидазол-4-ил)-циклопент-2-ен-1-он (8d).

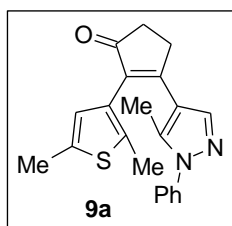


Выход 0.37 г (35%), белые кристаллы, т. пл. 176-177 °С. ¹H ЯМР (300 МГц, CDCl₃): δ = 1.46 (с, 3H, CH₃), 2.06 (с, 3H, CH₃), 2.40 (с, 3H, CH₃), 2.64-2.72 (м, 2H, CH₂), 3.22-3.34 (м, 2H, CH₂), 6.61 (с, 1H, H^{тиофен}), 7.08-7.14 (м, 2H, H^{аром}), 7.20-7.26 (м, 3H, H^{аром}), 7.32-7.40 (м, 2H, H^{аром}), 7.41-7.48 (м, 3H, H^{аром}). ¹³C ЯМР (75 МГц, CDCl₃): δ = 10.4, 14.5, 15.3, 29.9, 34.8, 127.2, 127.9, 128.3, 128.4, 128.5, 128.6, 129.2, 129.8, 130.2, 131.3, 133.9, 134.7, 134.9, 135.9, 136.9, 147.5, 165.1, 208.4. ИК (KBr), см⁻¹: 2962, 2915, 1692, 1618, 1497, 1444, 1396, 1262, 1096, 1076, 1025, 802, 696. Масс-спектр (EI, 70 eV): m/z (%) = 424 (65, [M]⁺), 409 (100, [M-

CH₃)⁺). Масс-спектр высокого разрешения (ESI-TOF) m/z : [M+H]⁺ вычислено для C₂₇H₂₅N₂OS: 425.1682; найдено: 425.1671.

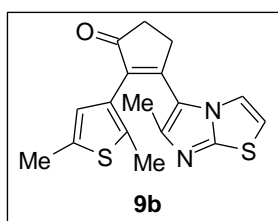


2-(2,5-Диметилтиофен-3-ил)-3-(5-Диметил-2-пиридин-2-ил-1-фенил-1H-имидазол-4-ил)циклопент-2-ен-1-он (8e). Выход 0.38 г (36%), желтые кристаллы, т. пл. 186 °С. ¹H ЯМР (300 МГц, CDCl₃): δ = 1.45 (с, 3H, CH₃), 2.06 (с, 3H, CH₃), 2.38 (с, 3H, CH₃), 2.63-2.72 (м, 2H, CH₂), 3.25-3.33 (м, 2H, CH₂), 6.58 (с, 1H, H^{тиофен}), 7.06-7.16 (м, 3H, H^{аром}), 7.37-7.45 (м, 3H, H^{аром}), 7.60-7.67 (м, 1H, H^{пиридин}), 7.79 (д, J = 7.9 Гц, 1H, H^{пиридин}), 8.29 (д, J = 4.6 Гц, 1H, H^{пиридин}). ¹³C ЯМР (75 МГц, CDCl₃): δ = 10.4, 14.5, 15.3, 29.9, 34.8, 122.8, 123.3, 127.2, 127.6, 128.6, 129.3, 129.8, 132.5, 134.2, 134.8, 135.1, 135.9, 136.3, 137.6, 146.2, 148.9, 149.3, 164.9, 208.3. ИК (KBr), см⁻¹: 2916, 1697, 1620, 1586, 1498, 1437, 1268, 1139, 699. Масс-спектр (EI, 70 eV): m/z (%) = 425 (35, [M]⁺), 410 (100, [M-CH₃]⁺). Масс-спектр высокого разрешения (ESI-TOF) m/z : [M+H]⁺ вычислено для C₂₆H₂₄N₃OS: 426.1635; найдено: 426.1613.



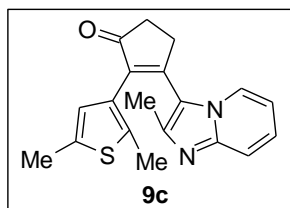
2-(2,5-Диметилтиофен-3-ил)-3-(5-метил-1-фенил-1H-пиразол-4-ил)циклопент-2-ен-1-он (9a). Выход 0.18 г (21%), белые иглы, т. пл. 119-122 °С. ¹H ЯМР (300 МГц, CDCl₃): δ = 2.00 (с, 3H, CH₃), 2.05 (с, 3H, CH₃), 2.41 (с, 3H, CH₃), 2.63-2.70 (м, 2H, CH₂), 3.02-3.10 (м, 2H, CH₂), 6.50 (с, 1H, H^{тиофен}), 7.34-7.53 (м, 5H, H^{аром}), 7.59 (с, 1H, H^{пиразол}). ¹³C ЯМР (75 МГц, CDCl₃): δ = 12.5, 14.3, 15.3, 30.2, 34.5, 118.0, 125.4, 126.7, 128.5, 129.3, 129.5, 134.3, 134.8, 136.6, 138.3, 139.1, 139.8, 162.2, 207.2. ИК (KBr), см⁻¹: 2962, 2918, 2852, 1692, 1597, 1501, 1278, 1142, 766, 696. Масс-спектр (EI, 70 eV): m/z (%) = 348 (100, [M]⁺), 333 (90, [M-CH₃]⁺), 315 (75). Масс-спектр высокого разрешения (ESI-TOF) m/z : [M+H]⁺ вычислено для C₂₁H₂₁N₂OS: 349.1369; найдено: 349.1369.

2-(2,5-Диметилтиофен-3-ил)-3-(6-метилимидазо[2,1-b][1,3]тиазол-5-ил)циклопент-2-ен-1-он



(9b). Выход 0.16 г (20%), желтый порошок, т. пл. 157-158 °С. ¹H ЯМР (300 МГц, CDCl₃): δ = 1.72 (с, 3H, CH₃), 2.36 (с, 3H, CH₃), 2.50 (с, 3H, CH₃), 2.58-2.75 (м, 2H, CH₂), 3.06-3.23 (м, 2H, CH₂), 6.44 (д, J = 4.2 Гц, 1H, H^{имидазотиазол}), 6.53 (д, J = 4.2 Гц, 1H, H^{имидазотиазол}), 6.61 (с, 1H, H^{тиофен}). ¹³C ЯМР (75 МГц, CDCl₃): δ = 13.8, 15.2, 16.5, 29.7, 34.6, 111.1, 119.8, 126.2, 128.9, 132.1, 136.0, 137.2, 147.8, 151.5, 156.0, 206.4. ИК (KBr), см⁻¹: 3114, 2920, 2855, 1692, 1602, 1502, 1450, 1391, 1253, 1187, 978, 752. Масс-спектр (EI, 70 eV): m/z (%) = 328 (100, [M]⁺), 313 (15, [M-CH₃]⁺). Масс-спектр высокого разрешения (ESI-TOF) m/z : [M+H]⁺ вычислено для C₁₇H₁₇N₂OS₂: 329.0777; найдено: 329.0775.

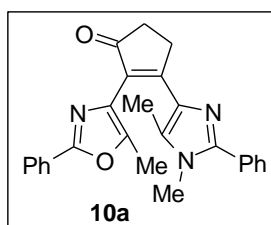
2-(2,5-Диметилтиофен-3-ил)-3-(2-метилимидазо[1,2-а]пиридин-3-ил)циклопент-2-ен-1-он



(9c). Выход 0.27 г (34%), желтый порошок, т. пл. 161-163 °С. ^1H ЯМР (300 МГц, CDCl_3): δ = 1.54 (с, 3H, CH_3), 2.30 (с, 3H, CH_3), 2.55 (с, 3H, CH_3), 2.67-2.77 (м, 2H, CH_2), 3.12-3.26 (м, 2H, CH_2), 6.45-6.57 (м, 2H, $\text{H}^{\text{тиофен}} + \text{H}^{\text{пиридин}}$), 7.15 (м, 1H, $\text{H}^{\text{пиридин}}$), 7.30 (д, $J = 6.9$ Гц, 1H, $\text{H}^{\text{пиридин}}$), 7.50 (д, $J = 8.9$ Гц, 1H, $\text{H}^{\text{пиридин}}$). ^{13}C ЯМР (75 МГц, CDCl_3): δ = 13.7, 15.1,

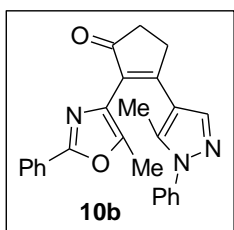
15.8, 30.0, 34.9, 111.8, 116.5, 118.5, 125.3, 125.5, 125.6, 128.9, 134.3, 136.1, 136.9, 145.6, 146.0, 156.1, 206.5. ИК (KBr), cm^{-1} : 2920, 2855, 1682, 1600, 1410, 1345, 1245, 1235, 1140, 752, 741. Масс-спектр (EI, 70 eV): m/z (%) = 322 (100, $[\text{M}]^+$), 307 (35, $[\text{M}-\text{CH}_3]^+$). Масс-спектр высокого разрешения (ESI-TOF) m/z : $[\text{M}+\text{H}]^+$ вычислено для $\text{C}_{19}\text{H}_{19}\text{N}_2\text{OS}$: 323.1213; найдено: 323.1211.

3-(1,5-Диметил-2-фенил-1H-имидазол-4-ил)-2-(5-метил-2-фенил-1,3-оксазол-4-ил)циклопент-2-ен-1-он (10a).



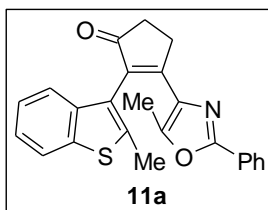
циклопент-2-ен-1-он (10a). Выход 0.23 г (26%), желтый порошок, т. пл. 122-125 °С. ^1H ЯМР (300 МГц, CDCl_3): δ = 1.89 (с, 3H, CH_3), 2.21 (с, 3H, CH_3), 2.61-2.72 (м, 2H, CH_2), 3.20-3.30 (м, 2H, CH_2), 3.53 (с, 3H, NCH_3), 7.36-7.48 (м, 6H, $\text{H}^{\text{аром}}$), 7.53-7.63 (м, 2H, $\text{H}^{\text{аром}}$), 7.96-8.05 (м, 2H, $\text{H}^{\text{аром}}$). ^{13}C ЯМР (75 МГц, CDCl_3): δ = 10.8, 11.3, 22.6, 29.3, 31.9, 126.1, 127.7, 128.5,

128.6, 129.0, 129.4, 129.6, 129.7, 129.8, 130.4, 130.5, 147.2, 148.3, 159.9, 167.3, 207.4. ИК (KBr), cm^{-1} : 2961, 2924, 2854, 1693, 1578, 1465, 1261, 1097, 1023, 802. Масс-спектр (EI, 70 eV): m/z (%) = 409 (90, $[\text{M}]^+$), 304 (100). Масс-спектр высокого разрешения (ESI-TOF) m/z : $[\text{M}+\text{H}]^+$ вычислено для $\text{C}_{26}\text{H}_{24}\text{N}_3\text{O}_2$: 410.1863; найдено: 410.1851.



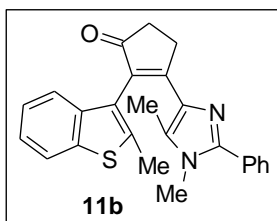
2-(5-Метил-2-фенил-1,3-оксазол-4-ил)-3-(5-метил-1-фенил-1H-пиразол-4-ил)циклопент-2-ен-1-он (10b). Выход 0.21 г (21%), желтый порошок, т. пл. 170-172 °С. ^1H ЯМР (300 МГц, CDCl_3): δ = 2.22 (с, 3H, CH_3), 2.32 (с, 3H, CH_3), 2.64-2.74 (м, 2H, CH_2), 3.10-3.21 (м, 2H, CH_2), 7.33-7.50 (м, 8H, $\text{H}^{\text{аром}}$), 7.79 (с, 1H, $\text{H}^{\text{пиразол}}$), 7.95-8.03 (м, 2H, $\text{H}^{\text{аром}}$). ^{13}C ЯМР (75 МГц, CDCl_3): δ =

11.4, 13.0, 30.4, 34.4, 117.2, 125.5, 126.1, 127.5, 128.5, 128.6, 129.2, 129.4, 130.0, 138.6, 138.9, 140.5, 147.6, 160.3, 164.5, 205.9. ИК (KBr), cm^{-1} : 3058, 2921, 1691, 1659, 1584, 1503, 1449, 1402, 1245, 766, 697. Масс-спектр (EI, 70 eV): m/z (%) = 395 (20, $[\text{M}]^+$), 380 (15, $[\text{M}-\text{CH}_3]^+$), 290 (100). Масс-спектр высокого разрешения (ESI-TOF) m/z : $[\text{M}+\text{H}]^+$ вычислено для $\text{C}_{25}\text{H}_{22}\text{N}_3\text{O}_2$: 396.1707; найдено: 396.1714.

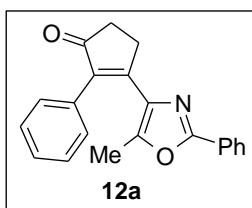


2-(2-Метил-1-бензотиофен-3-ил)-3-(5-метил-2-фенил-1,3-оксазол-4-ил)циклопент-2-ен-1-он (11a). Выход 0.25 г (26%), красные кристаллы, т. пл. 158-160 °С. ^1H ЯМР (300 МГц, CDCl_3): $\delta = 1.62$ (с, 3H, CH_3), 2.36 (с, 3H, CH_3), 2.70-2.85 (м, 2H, CH_2), 3.25-3.38 (м, 2H, CH_2), 7.15-7.29 (м, 3H, $\text{H}^{\text{аром}}$), 7.40-7.50 (м, 3H, $\text{H}^{\text{аром}}$), 7.74 (д, $J = 7.1$ Гц, 1H, $\text{H}^{\text{аром}}$), 7.90-8.00 (м, 2H, $\text{H}^{\text{аром}}$). ^{13}C ЯМР (75 МГц, CDCl_3): $\delta = 11.4, 15.2, 29.8, 34.7, 122.0, 122.4, 123.8, 124.2, 125.0, 126.3, 127.0, 128.9, 130.5, 133.2, 138.3, 139.1, 149.5, 160.3, 163.9, 207.3$. ИК (KBr), cm^{-1} : 3058, 2916, 1690, 1631, 1433, 1196, 1061, 1023, 693. Масс-спектр (EI, 70 eV): m/z (%) = 385 (100, $[\text{M}]^+$), 370 (50, $[\text{M}-\text{CH}_3]^+$). Масс-спектр высокого разрешения (ESI-TOF) m/z : $[\text{M}+\text{H}]^+$ вычислено для $\text{C}_{24}\text{H}_{20}\text{NO}_2\text{S}$: 386.1209; найдено: 386.1194.

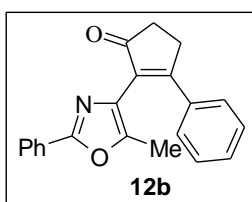
3-(1,5-Диметил-2-фенил-1H-имидазол-4-ил)-2-(2-Метил-1-бензотиофен-3-ил)циклопент-2-



ен-1-он (11b). Выход 0.40 г (40%), красные кристаллы, т. пл. 179-180 °С. ^1H ЯМР (300 МГц, CDCl_3): $\delta = 1.41$ (с, 3H, CH_3), 2.32 (с, 3H, CH_3), 2.67-2.80 (м, 2H, CH_2), 3.30-3.44 (м, 5H, $\text{CH}_2 + \text{NCH}_3$), 7.12-7.30 (м, 3H, $\text{H}^{\text{аром}}$), 7.42-7.51 (м, 3H, $\text{H}^{\text{аром}}$), 7.53-7.57 (м, 2H, $\text{H}^{\text{аром}}$), 7.70 (д, $J = 7.5$ Гц, 1H, $\text{H}^{\text{аром}}$). ^{13}C ЯМР (75 МГц, CDCl_3): $\delta = 9.8, 15.3, 30.4, 32.1, 34.8, 121.8, 122.7, 123.6, 123.9, 125.9, 128.8, 129.1, 129.2, 129.4, 130.6, 133.4, 138.3, 138.7, 139.2, 148.2, 207.5$. ИК (KBr), cm^{-1} : 3056, 2948, 2911, 1688, 1617, 1556, 1433, 1399, 1249, 1021, 761, 701. Масс-спектр (EI, 70 eV): m/z (%) = 398 (70, $[\text{M}]^+$), 383 (100, $[\text{M}-\text{CH}_3]^+$). Масс-спектр высокого разрешения (ESI-TOF) m/z : $[\text{M}+\text{H}]^+$ вычислено для $\text{C}_{25}\text{H}_{23}\text{N}_2\text{OS}$: 399.1526; найдено: 399.1511.



3-(5-Метил-2-фенил-1,3-оксазол-4-ил)-2-фенилциклопент-2-ен-1-он (12a). Выход 0.28 г (35%), желтые кристаллы, т. пл. 210-212 °С. ^1H ЯМР (300 МГц, CDCl_3): $\delta = 1.70$ (с, 3H, CH_3), 2.63-2.79 (м, 2H, CH_2), 3.06-3.20 (м, 2H, CH_2), 7.27-7.58 (м, 8H, $\text{H}^{\text{аром}}$), 7.94-8.08 (м, 2H, $\text{H}^{\text{аром}}$). ^{13}C ЯМР (75 МГц, CDCl_3): $\delta = 11.6, 29.2, 34.7, 126.1, 127.0, 127.7, 128.5, 128.8, 129.1, 130.4, 132.4, 132.9, 139.4, 148.0, 160.5, 160.9, 207.3$. ИК (KBr), cm^{-1} : 3068, 1697, 1636, 1600, 1158, 698. MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 315 (100) $[\text{M}]^+$, 300 (15) $[\text{M}-\text{CH}_3]^+$, 286 (25). Масс-спектр высокого разрешения (ESI-TOF) m/z : $[\text{M}+\text{H}]^+$ вычислено для $\text{C}_{21}\text{H}_{18}\text{NO}_2$: 316.1332; найдено: 316.1323.

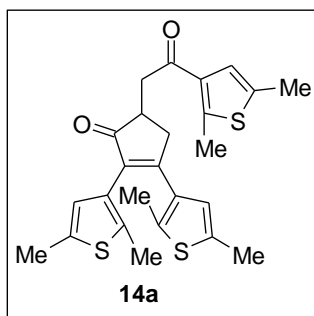


2-(5-Метил-2-фенил-1,3-оксазол-4-ил)-3-фенилциклопент-2-ен-1-он (12b). Выход 0.21 (27%), желтые кристаллы, т. пл. 148-150 °С. ^1H ЯМР (300 МГц, CDCl_3): $\delta = 2.15$ (с, 3H, CH_3), 2.66-2.79 (м, 2H, CH_2), 3.08-3.20 (м, 2H, CH_2), 7.31-7.48 (м, 6H, $\text{H}^{\text{аром}}$), 7.50-7.63 (м, 2H, $\text{H}^{\text{аром}}$), 7.92-8.07 (м, 2H, $\text{H}^{\text{аром}}$). ^{13}C ЯМР (75 МГц, CDCl_3): $\delta = 11.1, 29.7, 34.6, 126.1, 127.6, 128.0,$

128.3, 128.4, 128.6, 129.9, 130.4, 131.8, 135.2, 147.2, 160.4, 170.8, 206.8. ИК (KBr), cm^{-1} : 2919, 1700, 1557, 1444, 1373, 929. Масс-спектр (EI, 70 eV): m/z (%) = 315 (100) $[\text{M}]^+$, 286 (20). Масс-спектр высокого разрешения (ESI-TOF) m/z : $[\text{M}+\text{H}]^+$ вычислено для $\text{C}_{21}\text{H}_{18}\text{NO}_2$: 316.1332; найдено: 316.1337.

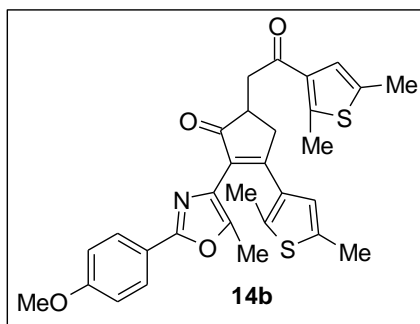
Дикетоны 14a,b. Первая стадия аналогична реакции алкилирования кетоэфиров **1** бромкетонами **2** в синтезе 2,3-диарилциклопент-2-ен-1-онов **6-12**. После завершения реакции прибавляли второй эквивалент натрия (60 мг, 2.63 ммоль), полученную смесь выдерживали 1 час, прибавляли второй эквивалент бромкетона **2** (2.5 ммоль) и оставляли на 24 ч при комнатной температуре. Дальнейшая обработка аналогична синтезу диарилэтенов **6-12**.

2,3-Бис(2,5-диметилтиофен-3-ил)-5-[2-(2,5-диметилтиофен-3-ил)-2-оксоэтил]циклопент-2-ен-1-он (14a).



Выход 0.26 (23%), желтое аморфное вещество. ^1H ЯМР (300 МГц, CDCl_3): δ = 1.92 (с, 6H, CH_3), 2.37 (с, 3H, CH_3), 2.38 (с, 3H, CH_3), 2.40 (с, 3H, CH_3), 2.60-2.74 (м, 4H, $\text{CH}+\text{CH}_3$), 2.91 (дд, J = 10.1, 17.5 Гц, 1H, $\frac{1}{2}$ CH_2), 3.05-3.15 (м, 1H, $\frac{1}{2}$ CH_2), 3.32 (дд, J = 6.9, 17.7 Гц, 1H, $\frac{1}{2}$ CH_2), 3.55 (дд, J = 2.3, 17.5 Гц, 1H, $\frac{1}{2}$ CH_2), 6.49 (с, 1H, $\text{H}^{\text{тиофен}}$), 6.55 (с, 1H, $\text{H}^{\text{тиофен}}$), 7.05 (с, 1H, $\text{H}^{\text{тиофен}}$). ^{13}C ЯМР (75 МГц, CDCl_3): δ = 14.2, 14.7, 15.0, 15.1, 15.3, 16.1, 38.9, 41.6, 43.7, 125.2, 126.1, 126.6, 129.2, 133.8, 134.8, 135.2, 135.4, 135.7, 136.6, 137.4, 147.6, 164.4, 194.3, 208.8. Масс-спектр (EI, 70 eV): m/z (%) = 454 (100) $[\text{M}]^+$.

3-(2,5-Диметилтиофен-3-ил)-5-[2-(2,5-диметилтиофен-3-ил)-2-оксоэтил]-2-[2-(4-



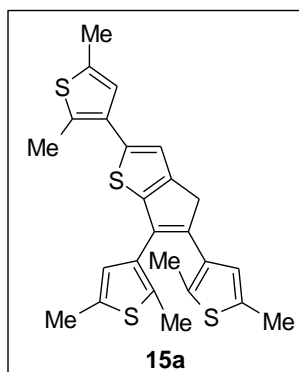
метоксифенил)-5-метил-1,3-оксазол-4-ил]циклопент-2-ен-1-он (14b).

Выход 0.33 (25%), желтое аморфное вещество. ^1H ЯМР (250 МГц, CDCl_3): δ = 2.10 (с, 6H, CH_3), 2.37 (с, 3H, CH_3), 2.41 (с, 3H, CH_3), 2.61-2.80 (м, 4H, $\text{CH}+\text{CH}_3$), 2.94 (дд, J = 10.3, 17.2 Гц, 1H, $\frac{1}{2}$ CH_2), 3.08-3.24 (м, 1H, $\frac{1}{2}$ CH_2), 3.39 (дд, J = 6.7, 18.6 Гц, 1H, $\frac{1}{2}$ CH_2), 3.52-3.67 (м, 1H, $\frac{1}{2}$ CH_2), 3.85 (с, 3H, OCH_3), 6.65 (с, 1H, $\text{H}^{\text{тиофен}}$), 6.93 (д, J = 8.1 Гц, 2H, $\text{H}^{\text{аром}}$), 7.05 (с, 1H, $\text{H}^{\text{тиофен}}$), 7.91 (д, J = 8.1 Гц, 2H, $\text{H}^{\text{аром}}$). ^{13}C ЯМР (75 МГц, CDCl_3): δ = 11.1, 15.0, 15.1, 15.2, 16.1, 39.3, 41.8, 43.5, 55.4, 114.1, 120.4, 125.6, 127.9, 128.6, 129.4, 130.6, 133.2, 135.1, 135.4, 136.6, 137.7, 146.9, 147.7, 160.2, 161.2, 166.6, 194.2, 208.1. Масс-спектр (EI, 70 eV): m/z (%) = 531 (100) $[\text{M}]^+$.

Получение диарилэтенов 15. К раствору соединения **14** (0.2 ммоль) в безводном толуоле (2 мл) прибавляли реагент Лавессона (100 мг, 0.24 ммоль) и кипятили до завершения реакции (1-2

часа, ТСХ контроль). Реакционную массу упаривали и очищали с помощью флэш-хроматографии в системе петролейный эфир-этилацетат 6:1.

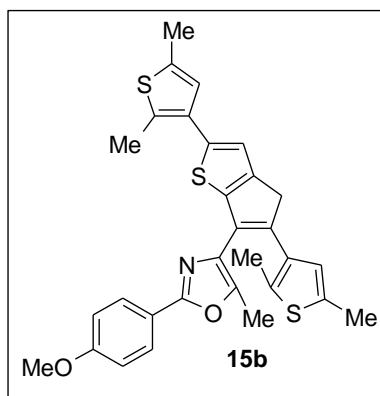
2,5,6-Трис(2,5-диметилтиофен-3-ил)-4*H*-циклопента[*b*]тиофен (15a). Выход 77 мг (85%),



желтый порошок, т. пл. 250 °С (разл.). ^1H ЯМР (300 МГц, CDCl_3): δ = 1.97 (с, 6H, CH_3), 2.40 (с, 3H, CH_3), 2.44 (с, 3H, CH_3), 2.45 (с, 3H, CH_3), 2.56 (с, 3H, CH_3), 3.66 (с, 2H, CH_2), 6.53 (с, 1H, $\text{H}^{\text{тиофен}}$), 6.75 (с, 1H, $\text{H}^{\text{тиофен}}$), 6.82 (с, 1H, $\text{H}^{\text{тиофен}}$), 7.08 (с, 1H, $\text{H}^{\text{тиофен}}$). ^{13}C ЯМР (75 МГц, CDCl_3): δ = 14.2, 14.4, 14.9, 15.1, 15.3, 15.4, 40.1, 120.0, 125.8, 126.7, 126.7, 126.8, 130.9, 131.8, 132.2, 132.6, 134.2, 134.7, 135.4, 135.6, 136.3, 138.1, 139.2, 145.1, 147.1. Масс-спектр (EI, 70 eV): m/z (%) = 452 (100)

$[\text{M}]^+$. Масс-спектр высокого разрешения (ESI-TOF) m/z : $[\text{M}+\text{H}]^+$ вычислено для $\text{C}_{25}\text{H}_{25}\text{S}_4$: 453.0834; найдено: 453.0847.

4-[2,5-Бис(2,5-диметилтиофен-3-ил)-4*H*-циклопента[*b*]тиофен-6-ил]-2-(4-метоксифенил)-5-

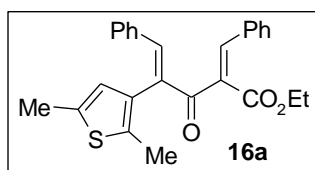


метил-1,3-оксазол (15b). Выход 85 мг (80%), желтый порошок, т. пл. 220-221 (разл.). ^1H ЯМР (300 МГц, CDCl_3): δ = 1.87 (с, 3H, CH_3), 2.15 (с, 3H, CH_3), 2.44 (с, 6H, CH_3), 2.57 (с, 3H, CH_3), 3.69 (с, 2H, CH_2), 3.89-3.66 (с, 3H, OCH_3), 6.64 (с, 1H, $\text{H}^{\text{тиофен}}$), 6.86 (с, 1H, $\text{H}^{\text{тиофен}}$), 7.00 (д, J = 8.8 Гц, 2H, $\text{H}^{\text{аром}}$), 7.07 (с, 1H, $\text{H}^{\text{тиофен}}$), 8.05 (д, J = 8.8 Гц, 2H, $\text{H}^{\text{аром}}$). ^{13}C ЯМР (75 МГц, CDCl_3): δ = 10.7, 14.5, 14.7, 15.0, 15.1, 40.4, 55.3, 114.1, 119.5, 120.5, 126.8, 126.9, 127.7, 128.0, 128.7, 132.5, 135.3, 135.8, 137.0, 140.2, 145.2, 145.5, 159.6, 161.0.

Масс-спектр (EI, 70 eV): m/z (%) = 529 (100) $[\text{M}]^+$. Масс-спектр высокого разрешения (ESI-TOF) m/z : $[\text{M}+\text{H}]^+$ вычислено для $\text{C}_{30}\text{H}_{28}\text{NO}_2\text{S}_3$: 530.1277; найдено: 530.1260.

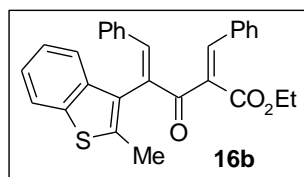
IV.2. Синтез 2,3,4-триарилциклопент-2-ен-1-онов по реакции Назарова

Синтез дивинилкетонов 16. К раствору кетозфира **1** (2 ммоль) в безводном бензоле (10 мл) прибавляли соответствующий альдегид (4 ммоль), пиперидин (0.4 ммоль, 0.04 мл) и уксусную кислоту (2 ммоль, 0.11 мл) и кипятили с насадкой Дина-Старка. После завершения реакции (ТСХ контроль) реакционную массу упаривали в вакууме и очищали колоночной хроматографией.

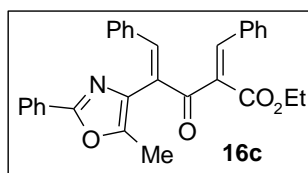


Этил-(2*Z*,4*E*)-2-бензилиден-4-(2,5-диметилтиофен-3-ил)-3-оксо-5-фенилпент-4-еноат (16a). Выход 0.54 г (65%), желтое масло. ^1H ЯМР (300 МГц, CDCl_3): δ = 1.31 (т, J = 7.1 Гц, 3H, CH_3), 1.89 (с, 3H, CH_3),

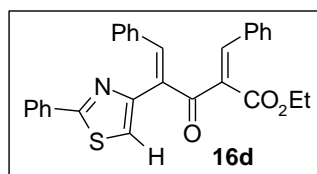
2.44 (с, 3H, CH₃), 4.30 (кв, $J = 7.1$ Гц, 2H, CH₂), 6.37 (с, 1H, H^{тиофен}), 7.07 (д, $J = 7.3$ Гц, 2H, H^{аром}), 7.17-7.26 (м, 3H, H^{аром}), 7.31-7.36 (м, 3H, H^{аром}), 7.43-7.50 (м, 2H, H^{аром}), 7.63 (с, 1H, CH), 7.88 (с, 1H, CH). ¹³C ЯМР (75 МГц, CDCl₃): $\delta = 13.4, 13.9, 14.2, 15.4, 61.6, 126.3, 128.5, 128.8, 129.5, 129.6, 129.9, 130.1, 130.3, 130.4, 130.8, 132.2, 133.0, 133.4, 134.7, 135.4, 136.8, 141.7, 142.2, 144.5, 165.1, 196.5$. ИК (KBr), см⁻¹: 2956, 2919, 1719, 1658, 1621, 1448, 1253, 1197, 1033, 756, 693. Масс-спектр (EI, 70 eV): m/z (%) = 416 (100) [M]⁺, 370 (45). Масс-спектр высокого разрешения (ESI-TOF) m/z : [M+H]⁺ вычислено для C₂₆H₂₅O₃S: 417.1519; найдено: 417.1506.



Этил-(2Z,4E)-2-бензилиден-4-(2-метил-1-бензотиофен-3-ил)-3-оксо-5-фенилпент-4-еноат (16b). Выход 0.39 г (43%), желтое масло. ¹H ЯМР (300 МГц, CDCl₃): $\delta = 1.37$ (т, $J = 7.1$ Гц, 3H, CH₃), 2.20 (с, 3H, CH₃), 4.35 (кв, $J = 7.1$ Гц, 2H, CH₂), 6.97 (д, $J = 7.6$ Гц, 2H, H^{аром}), 7.06-7.55 (м, 11H, H^{аром}), 7.80 (д, $J = 7.8$ Гц, 1H, H^{аром}), 7.89 (с, 1H, CH), 8.00 (с, 1H, CH). ¹³C ЯМР (75 МГц, CDCl₃): $\delta = 14.3, 14.5, 61.8, 122.1, 122.4, 123.9, 124.1, 126.7, 128.6, 128.7, 129.0, 129.6, 130.2, 130.3, 130.4, 130.5, 132.2, 133.5, 134.2, 134.3, 138.6, 138.8, 139.3, 142.1, 147.1, 165.2, 195.7$. ИК (KBr), см⁻¹: 3058, 2980, 2919, 1716, 1655, 1620, 1251, 1196, 755, 690. Масс-спектр (EI, 70 eV): m/z (%) = 452 (55) [M]⁺, 406 (40), 249 (100). Масс-спектр высокого разрешения (ESI-TOF) m/z : [M+H]⁺ вычислено для C₂₉H₂₅O₃S: 453.1519; найдено: 453.1515.

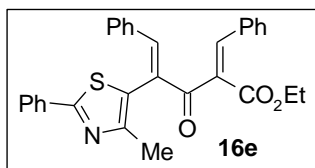


Этил-(2Z,4E)-2-бензилиден-4-(5-метил-2-фенил-1,3-оксазол-4-ил)-3-оксо-5-фенилпент-4-еноат (16c). Выход 0.75 г (81 %), желтое масло. ¹H ЯМР (300 МГц, CDCl₃): $\delta = 1.35$ (т, $J = 7.1$ Гц, 3H, CH₃), 1.87 (с, 3H, CH₃), 4.36 (кв, $J = 7.1$ Гц, 2H, CH₂), 7.20-7.57 (м, 11H, H^{аром}), 7.83 (д, $J = 4.5$ Гц, 2H, H^{аром}), 7.92-8.03 (м, 2H, H^{аром}). ¹³C ЯМР (75 МГц, CDCl₃): $\delta = 10.5, 14.3, 61.7, 126.2, 127.5, 127.6, 128.0, 128.4, 128.6, 129.0, 129.5, 130.0, 130.4, 130.8, 131.6, 132.1, 132.6, 133.0, 134.7, 142.0, 145.5, 147.1, 160.3, 165.0, 170.4, 195.6$. ИК (KBr), см⁻¹: 2978, 1719, 1254, 1199, 1046, 692. Масс-спектр (EI, 70 eV): m/z (%) = 463 (20) [M]⁺. Масс-спектр высокого разрешения (ESI-TOF) m/z : [M+H]⁺ вычислено для C₃₀H₂₆NO₄: 464.1856; найдено: 464.1848.



Этил-(2Z,4E)-2-бензилиден-3-оксо-5-фенил-4-(2-фенил-1,3-тиазол-4-ил)пент-4-еноат (16d). Выход 0.47 г (50%), коричневое масло. ¹H ЯМР (300 МГц, CDCl₃): $\delta = 1.33$ (т, $J = 7.1$ Гц, 3H, CH₃), 4.32 (кв, $J = 7.1$ Гц, 2H, CH₂), 7.10-7.60 (м, 14H, H^{аром}), 7.77-7.92 (м, 4H, CH+H^{аром}). ¹³C ЯМР (75 МГц, CDCl₃): $\delta = 14.3, 61.6, 119.2, 126.6, 126.8, 128.3, 128.7, 128.9, 129.4, 129.7, 130.0, 130.4, 130.5, 130.8, 132.1, 133.6, 134.3, 142.2, 144.7, 149.8, 165.0, 167.7, 195.5$. ИК (KBr), см⁻¹: 3060, 2980, 1718, 1656, 1618, 1446, 1251, 1197, 759, 689. Масс-спектр (EI, 70 eV): m/z (%) =

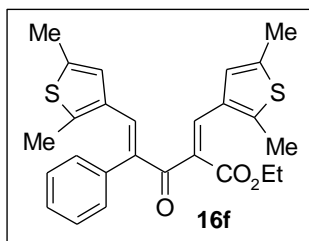
466 (10) $[M]^+$. Масс-спектр высокого разрешения (ESI-TOF) m/z : $[M+H]^+$ вычислено для $C_{29}H_{24}NO_3S$: 466.1471; найдено: 466.1471.



Этил-(2Z,4E)-2-бензилиден-4-(4-метил-2-фенил-1,3-тиазол-5-ил)-3-оксо-5-фенилпент-4-еноат (16e). Выход 0.51 г (53%), желтое масло.

1H ЯМР (300 МГц, $CDCl_3$): δ = 1.34 (т, J = 7.1 Гц, 3H, CH_3), 1.98 (с, 3H, CH_3), 4.34 (кв, J = 7.1 Гц, 2H, CH_2), 7.12-7.50 (м, 13H, $H^{аром}$), 7.81 (с, 1H, CH), 7.92-8.00 (м, 3H, $CH+H^{аром}$). ^{13}C ЯМР (75 МГц, $CDCl_3$): δ = 14.3, 15.7, 61.8, 123.6, 126.5, 128.4, 128.9, 129.0, 129.8, 130.1, 130.6, 130.7, 131.5, 133.1, 133.6, 134.0, 142.6, 146.9, 152.1, 164.8, 168.2, 195.5. ИК (KBr), cm^{-1} : 3060, 2979, 2922, 1720, 1661, 1618, 1448, 1367, 1252, 1197, 1042, 1002, 760, 689. Масс-спектр (EI, 70 eV): m/z (%) = 479 (20) $[M]^+$. Масс-спектр высокого разрешения (ESI-TOF) m/z : $[M+H]^+$ вычислено для $C_{30}H_{26}NO_3S$: 480.1628; найдено: 480.1644.

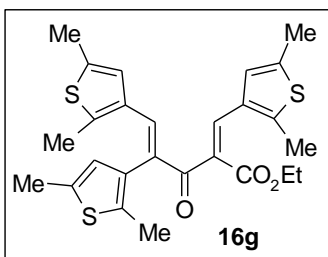
Этил-(2Z,4E)-5-(2,5-диметилтиофен-3-ил)-2-[(2,5-диметил-3-тиенил)метилен]-3-оксо-4-



фенилпент-4-еноат (16f). Выход 0.28 г (31%), желтое масло. 1H ЯМР

(300 МГц, $CDCl_3$): δ = 1.31 (т, J = 7.1 Гц, 3H, CH_3), 2.12 (с, 3H, CH_3), 2.33 (с, 3H, CH_3), 2.36 (с, 3H, CH_3), 2.48 (с, 3H, CH_3), 4.26 (кв, J = 7.1 Гц, 2H, CH_2), 5.62 (с, 1H, $H^{тиофен}$), 6.71 (с, 1H, $H^{тиофен}$), 7.10-7.19 (м, 2H, $H^{аром}$), 7.34-7.43 (м, 3H, $H^{аром}$), 7.63 (с, 1H, CH), 7.73 (с, 1H, CH). ^{13}C ЯМР (75 МГц, $CDCl_3$): δ = 13.5, 14.3, 15.1, 15.2, 61.3, 125.3, 125.4, 128.0, 128.4, 128.5, 128.7, 129.5, 130.0, 131.1, 132.7, 133.3, 135.1, 135.6, 136.0, 136.5, 137.7, 143.5, 165.9, 197.0. ИК (KBr), cm^{-1} : 2979, 2919, 1714, 1656, 1610, 1245, 1223, 701. Масс-спектр (EI, 70 eV): m/z (%) = 450 (25) $[M]^+$, 237 (100). Масс-спектр высокого разрешения (ESI-TOF) m/z : $[M+H]^+$ вычислено для $C_{26}H_{27}O_3S_2$: 451.1396; найдено: 451.1383.

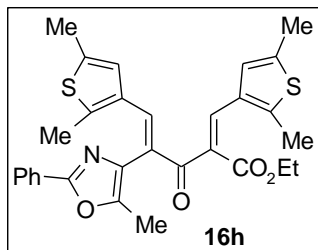
Этил-(2Z,4E)-4,5-бис(2,5-диметилтиофен-3-ил)-2-[(2,5-диметил-3-тиенил)этилен]-3-



оксопент-4-еноат (16g). Выход 0.34 г (35%), желтое масло. 1H ЯМР

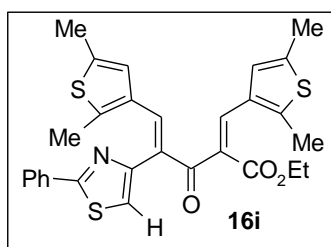
(300 МГц, $CDCl_3$): δ = 1.29 (т, J = 7.1 Гц, 3H, CH_3), 2.02 (с, 3H, CH_3), 2.23 (с, 3H, CH_3), 2.30 (с, 3H, CH_3), 2.33 (с, 3H, CH_3), 2.45 (с, 3H, CH_3), 2.51 (с, 3H, CH_3), 4.26 (кв, J = 7.1 Гц, 2H, CH_2), 5.88 (с, 1H, $H^{тиофен}$), 6.39 (с, 1H, $H^{тиофен}$), 6.67 (с, 1H, $H^{тиофен}$), 7.61 (с, 1H, CH), 7.77 (с, 1H, CH). ^{13}C ЯМР (75 МГц, $CDCl_3$): δ = 13.4, 13.5, 14.0, 14.3, 15.1, 15.2, 15.4, 61.3, 124.7, 125.3, 126.8, 128.8, 131.2, 131.6, 132.6, 133.0, 135.0, 136.2, 136.3, 136.6, 143.3, 165.9, 184.3, 196.9. ИК (KBr), cm^{-1} : 2918, 1714, 1654, 1608, 1444, 1245, 1224, 1154. Масс-спектр (EI, 70 eV): m/z (%) = 484 (15) $[M]^+$. Масс-спектр высокого разрешения (ESI-TOF) m/z : $[M+H]^+$ вычислено для $C_{26}H_{29}O_3S_3$: 485.1273; найдено: 485.1272.

Этил-(2*Z*,4*E*)-5-(2,5-диметилтиофен-3-ил)-2-[(2,5-диметил-3-тиенил)метилен]-4-(5-метил-2-



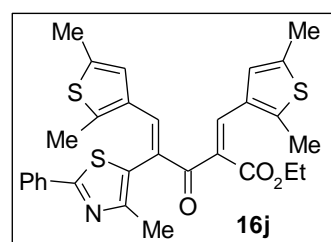
фенил-1,3-оксазол-4-ил)-3-оксопент-4-еноат (16h). Выход 0.60 г (57%), желтое масло. ^1H ЯМР (300 МГц, CDCl_3): δ = 1.31 (т, J = 7.1 Гц, 3H, CH_3), 2.13 (с, 3H, CH_3), 2.22 (с, 3H, CH_3), 2.34 (с, 3H, CH_3), 2.40 (с, 3H, CH_3), 2.48 (с, 3H, CH_3), 4.29 (кв, J = 7.1 Гц, 2H, CH_2), 6.30 (с, 1H, $\text{H}^{\text{тиофен}}$), 6.81 (с, 1H, $\text{H}^{\text{тиофен}}$), 7.35-7.50 (м, 3H, $\text{H}^{\text{аром}}$), 7.76 (с, 2H, CH), 7.94-8.12 (м, 2H, $\text{H}^{\text{аром}}$). ^{13}C ЯМР (75 МГц, CDCl_3): δ = 10.8, 13.5, 13.6, 14.1, 15.1, 15.2, 61.3, 125.0, 125.5, 126.2, 127.4, 127.9, 128.2, 128.7, 129.1, 130.2, 130.7, 131.1, 132.5, 133.4, 136.1, 137.7, 143.6, 144.3, 147.6, 160.0, 165.8, 196.1. ИК (KBr), cm^{-1} : 2919, 1713, 1604, 1247, 1225, 700. Масс-спектр (EI, 70 eV): m/z (%) = 531 (10) $[\text{M}]^+$, 354 (100). Масс-спектр высокого разрешения (ESI-TOF) m/z : $[\text{M}+\text{H}]^+$ вычислено для $\text{C}_{30}\text{H}_{30}\text{NO}_4\text{S}_2$: 532.1611; найдено: 532.1603.

Этил-(2*Z*,4*E*)-5-(2,5-диметилтиофен-3-ил)-2-[(2,5-диметилтиофен-3-ил)метилен]-3-оксо-4-(2-фенил-1,3-тиазол-4-ил)пент-4-еноат (16i). Выход 0.48 г (45%), желтое масло. ^1H ЯМР (300



МГц, CDCl_3): δ = 1.30 (т, J = 7.1 Гц, 3H, CH_3), 2.18 (с, 3H, CH_3), 2.34 (с, 3H, CH_3), 2.43 (с, 3H, CH_3), 2.47 (с, 3H, CH_3), 4.27 (кв, J = 7.1 Гц, 2H, CH_2), 5.96 (с, 1H, $\text{H}^{\text{тиофен}}$), 6.87 (с, 1H, $\text{H}^{\text{тиофен}}$), 7.22 (с, 1H, $\text{H}^{\text{тиазол}}$), 7.35-7.50 (м, 3H, $\text{H}^{\text{аром}}$), 7.72 (с, 1H, CH), 7.78 (с, 1H, CH), 7.85-7.95 (м, 2H, $\text{H}^{\text{аром}}$). ^{13}C ЯМР (75 МГц, CDCl_3): δ = 13.5, 13.7, 14.3, 15.1, 15.3, 61.3, 119.3, 125.0, 125.4, 125.5, 126.7, 128.5, 128.9, 129.0, 130.0, 131.2, 131.4, 132.5, 133.4, 133.8, 135.6, 136.5, 136.6, 143.8, 144.4, 150.5, 165.8, 167.2, 196.2. ИК (KBr), cm^{-1} : 2919, 1711, 1606, 1246, 1224. Масс-спектр (EI, 70 eV): m/z (%) = 533 (30) $[\text{M}]^+$, 324 (100). Масс-спектр высокого разрешения (ESI-TOF) m/z : $[\text{M}+\text{H}]^+$ вычислено для $\text{C}_{30}\text{H}_{30}\text{NO}_4\text{S}_2$: 534.1226; найдено: 534.1220.

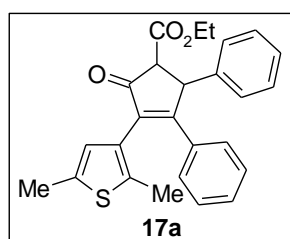
Этил-(2*Z*,4*E*)-5-(2,5-диметилтиофен-3-ил)-2-[(2,5-диметил-3-тиенил)иетилен]-4-(4-метил-2-фенил-1,3-тиазол-5-ил)-3-оксопент-4-еноат (16j). Выход 0.67 г



(61%), желтое масло. ^1H ЯМР (300 МГц, CDCl_3): δ = 1.31 (т, J = 7.1 Гц, 3H, CH_3), 2.14 (с, 3H, CH_3), 2.21 (с, 3H, CH_3), 2.33 (с, 3H, CH_3), 2.37 (с, 3H, CH_3), 2.52 (с, 3H, CH_3), 4.29 (кв, J = 7.1 Гц, 2H, CH_2), 6.07 (с, 1H, $\text{H}^{\text{тиофен}}$), 6.62 (с, 1H, $\text{H}^{\text{тиофен}}$), 7.40-7.48 (м, 3H, $\text{H}^{\text{аром}}$), 7.78 (с, 1H, CH), 7.83 (с, 1H, CH), 7.92-8.01 (м, 2H, $\text{H}^{\text{аром}}$). ^{13}C ЯМР (75 МГц, CDCl_3): δ = 13.6, 14.3, 15.2, 15.6, 61.5, 124.1, 125.0, 126.5, 127.3, 127.9, 130.0, 131.0, 132.3, 133.7, 135.0, 136.8, 136.9, 138.9, 144.0, 145.2, 152.4, 165.6, 167.9, 196.1. ИК (KBr), cm^{-1} : 2918, 1714, 1655, 1604, 1245, 1224. Масс-спектр (EI, 70 eV): m/z (%) = 547 (40) $[\text{M}]^+$. Масс-спектр высокого разрешения (ESI-TOF) m/z : $[\text{M}+\text{H}]^+$ вычислено для $\text{C}_{30}\text{H}_{30}\text{NO}_4\text{S}_2$: 548.1382; найдено: 548.1382.

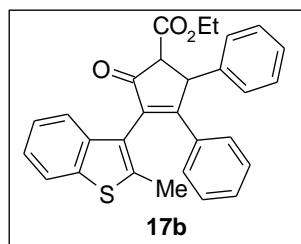
Получение соединений 17 (реакция Назарова). К раствору дивинилкетона **16** (0.5 ммоль) в безводном дихлорметане (4 мл) прибавляли SnCl₄ (1.0 ммоль, 0.12 мл). В случае дивинилкетонов **16с,i** реакционную массу кипятили, во всех остальных случаях – выдерживали при комнатной температуре. После завершения реакции (ТСХ контроль) реакционную массу выливали в ледяную воду (75 мл), экстрагировали дихлорметаном (2 x 30 мл), объединенные органические фазы промывали 5% (масс.) раствором NaHCO₃ (2 x 75 мл), водой, высушивали над безводным MgSO₄ и упаривали в вакууме. Остаток очищали колоночной хроматографией. В случае дивинилкетона **16h** после упаривания остаток использовали без очистки в реакции омыления-декарбоксилирования.

Этил-3-(2,5-диметилтиофен-3-ил)-2-оксо-4,5-дифенилциклопент-3-ен-1-карбоксилат (17a).



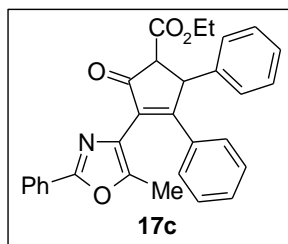
Выход 87 мг (42%), желтые кристаллы, т. пл. 146-146.5 °С. ¹H ЯМР (300 МГц, CDCl₃): δ = 1.33 (т, *J* = 7.1 Гц, 3H, CH₃), 1.98 (с, 3H, CH₃), 2.42 (с, 3H, CH₃), 3.59 (д, *J* = 2.7 Гц, 1H, CH), 4.27 и 4.30 (кв, *J* = 7.1 Гц, 2H, CH₂), 5.06 (д, *J* = 2.7 Гц, 1H, CH), 6.54 (с, 1H, H^{тиофен}), 7.16-7.30 (м, 10H, H^{аром}). ¹³C ЯМР (75 МГц, CDCl₃): δ = 14.1, 14.3, 15.3, 50.7, 61.9, 62.3, 126.5, 127.1, 127.3, 127.8, 128.4, 128.7, 129.0, 129.5, 130.2, 131.0, 133.0, 134.4, 135.3, 136.6, 141.0, 168.4, 169.6, 199.7. ИК (KBr), см⁻¹: 2978, 2917, 1727, 1708, 1164, 699. Масс-спектр (EI, 70 eV): *m/z* (%) = 416 (90) [M]⁺, 343 (100). Масс-спектр высокого разрешения (ESI-TOF) *m/z*: [M+H]⁺ вычислено для C₂₆H₂₅O₃S: 417.1519; найдено: 417.1531.

Этил-3-(2-метил-1-бензотиофен-3-ил)-2-оксо-4,5-дифенилциклопент-3-ен-1-карбоксилат



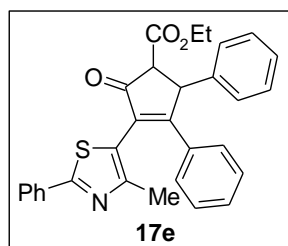
(17b). Выход 142 мг (63%), коричневое аморфное вещество. ¹H ЯМР (250 МГц, CDCl₃): δ = 1.22-1.40 (м, 3H, CH₃), 2.53 (с, 3H, CH₃), 3.59-3.76 (м, 1H, CH), 4.21-4.40 (м, 2H, CH₂), 5.13-5.29 (м, 1H, CH), 7.00-7.54 (м, 14H, H^{аром}). ¹³C ЯМР (75 МГц, CDCl₃): δ = 14.6, 15.3, 51.0, 51.2, 62.1, 121.9, 122.2, 123.8, 124.5, 127.6, 128.4, 128.6, 129.0, 129.6, 130.4, 130.5, 133.9, 134.4, 138.2, 138.8, 139.5, 139.7, 140.8, 141.0, 168.5, 171.6, 199.3. ИК (KBr), см⁻¹: 2922, 1703, 1170, 1153, 762, 698. Масс-спектр (EI, 70 eV): *m/z* (%) = 452 (100) [M]⁺, 343 (100). Масс-спектр высокого разрешения (ESI-TOF) *m/z*: [M+H]⁺ вычислено для C₂₉H₂₅O₃S: 453.1519; найдено: 453.1519.

Этил-3-(5-метил-2-фенил-1,3-оксазол-4-ил)-2-оксо-4,5-дифенилциклопент-3-ен-1-



карбоксилат (17с). Выход 109 мг (47%), белый порошок 166-169 °С. ^1H ЯМР (300 МГц, CDCl_3): $\delta = 1.33$ (т, $J = 7.1$ Гц, 3H, CH_3), 2.09 (с, 3H, CH_3), 3.64 (д, $J = 3.1$ Гц, 1H, CH), 4.24-4.35 (м, 2H, CH_2), 5.13 (д, $J = 3.1$ Гц, 1H, CH), 7.14-7.30 (м, 8H, $\text{H}^{\text{аром}}$), 7.37-7.45 (м, 5H, $\text{H}^{\text{аром}}$), 7.94-8.03 (м, 2H, $\text{H}^{\text{аром}}$). ^{13}C ЯМР (75 МГц, CDCl_3): $\delta = 11.2, 14.2, 51.1, 61.6, 62.4, 124.7, 127.3, 127.5, 128.1, 128.4, 128.7, 128.8, 129.1, 130.1, 130.7, 131.5, 133.1, 133.8, 140.4, 147.9, 168.4, 170.4, 172.4, 198.9$. ИК (KBr), cm^{-1} : 2963, 2925, 1735, 1708, 1261, 1096, 1024, 802, 696. Масс-спектр (EI, 70 eV): m/z (%) = 463 (100) $[\text{M}]^+$. Масс-спектр высокого разрешения (ESI-TOF) m/z : $[\text{M}+\text{H}]^+$ вычислено для $\text{C}_{30}\text{H}_{26}\text{NO}_4\text{S}$: 464.1856; найдено: 464.1870.

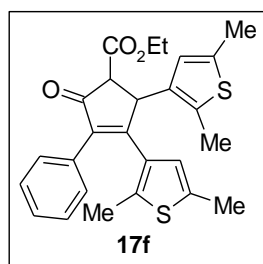
Этил-3-(4-метил-2-фенил-1,3-тиазол-5-ил)-2-оксо-4,5-дифенилциклопент-3-ен-1-



карбоксилат (17е). Выход 132 мг (55%), желтые кристаллы, 118-120 °С. ^1H ЯМР (300 МГц, CDCl_3): $\delta = 1.34$ (т, $J = 7.1$ Гц, 3H, CH_3), 2.03 (с, 3H, CH_3), 3.65 (д, $J = 2.3$ Гц, 1H, CH), 4.23-4.27 (м, 2H, CH_2), 5.09 (д, $J = 2.3$ Гц, 1H, CH), 7.14-7.34 (м, 10H, $\text{H}^{\text{аром}}$), 7.39-7.46 (м, 3H, $\text{H}^{\text{аром}}$), 7.89-7.98 (м, 2H, $\text{H}^{\text{аром}}$). ^{13}C ЯМР (75 МГц, CDCl_3): $\delta = 14.3, 16.6, 51.3, 62.2, 120.7, 126.5, 127.6, 127.7, 128.6, 128.8, 129.0, 129.3, 130.1, 130.5, 130.9, 133.6,$

134.0, 140.4, 152.6, 168.0, 168.2, 172.1, 198.6. ИК (KBr), cm^{-1} : 3058, 2982, 2918, 1704, 1460, 1243, 1177, 1006, 762, 700. Масс-спектр (EI, 70 eV): m/z (%) = 479 (10) $[\text{M}]^+$. Масс-спектр высокого разрешения (ESI-TOF) m/z : $[\text{M}+\text{H}]^+$ вычислено для $\text{C}_{30}\text{H}_{26}\text{NO}_3\text{S}$: 480.1628; найдено: 480.1616.

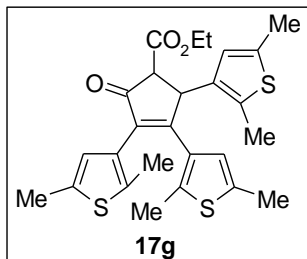
Этил-2,3-бис(2,5-диметилтиофен-3-ил)-5-оксо-4-фенилциклопент-3-ен-1-карбоксилат (17f).



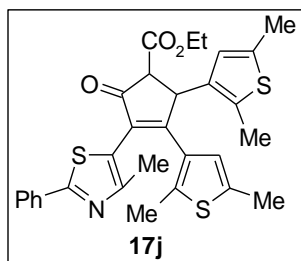
Выход 135 мг (60%), коричневый порошок 135-137 °С. ^1H ЯМР (300 МГц, CDCl_3): $\delta = 1.32$ (т, $J = 7.1$ Гц, 3H, CH_3), 1.70 (с, 3H, CH_3), 2.30 (с, 6H, CH_6), 2.32 (с, 3H, CH_3), 3.59 (д, $J = 2.3$ Гц, 1H, CH), 4.21-4.32 (м, 2H, CH_2), 4.74 (д, $J = 2.3$ Гц, 1H, CH), 6.24 (с, 1H, $\text{H}^{\text{тиофен}}$), 6.32 (с, 1H, $\text{H}^{\text{тиофен}}$), 7.24-7.35 (м, 5H, $\text{H}^{\text{аром}}$). ^{13}C ЯМР (75 МГц, CDCl_3): $\delta = 12.9, 14.3, 15.2, 15.2, 15.3, 45.6, 61.0, 61.9, 123.7, 124.7, 128.0, 128.3, 128.4, 129.0, 129.1, 131.7, 132.0, 132.9,$

135.0, 136.4, 136.7, 136.9, 137.6, 168.4, 168.7, 199.5. ИК (KBr), cm^{-1} : 2918, 1726, 1698, 1618, 1443, 1163, 1123, 1023, 697. Масс-спектр (EI, 70 eV): m/z (%) = 450 (100) $[\text{M}]^+$. Масс-спектр высокого разрешения (ESI-TOF) m/z : $[\text{M}+\text{H}]^+$ вычислено для $\text{C}_{26}\text{H}_{27}\text{O}_3\text{S}_2$: 451.1396; найдено: 451.1407.

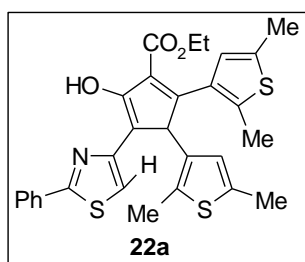
Этил-2,3,4-трис(2,5-диметилтиофен-3-ил)-5-оксоциклопент-3-ен-1-карбоксилат (17g).



Выход 169 мг (70%), светло-коричневый порошок, 123-125 °С. ^1H ЯМР (300 МГц, CDCl_3): δ = 1.31 (т, J = 7.1 Гц, 3H, CH_3), 1.79 (с, 3H, CH_3), 1.94 (с, 3H, CH_3), 2.30 (с, 3H, CH_3), 2.31 (с, 6H, CH_3), 2.36 (с, 3H, CH_3), 3.49 (д, J = 2.8 Гц, 1H, CH), 4.20-4.30 (м, 2H, CH_2), 4.75 (д, J = 2.8 Гц, 1H, CH), 6.19 (с, 1H, $\text{H}^{\text{тиофен}}$), 6.29 (с, 1H, $\text{H}^{\text{тиофен}}$), 6.45 (с, 1H, $\text{H}^{\text{тиофен}}$). ^{13}C ЯМР (75 МГц, CDCl_3): δ = 12.9, 14.2, 14.3, 15.1, 15.2, 15.3, 45.5, 60.8, 61.8, 123.7, 124.5, 126.5, 128.2, 132.5, 132.6, 135.4, 135.9, 136.0, 136.5, 136.7, 137.7, 167.8, 168.7, 199.6. ИК (KBr), cm^{-1} : 2917, 1735, 1704, 1441, 1248, 1220, 1143, 1021. Масс-спектр (EI, 70 eV): m/z (%) = 484 (100) $[\text{M}]^+$. Масс-спектр высокого разрешения (ESI-TOF) m/z : $[\text{M}+\text{H}]^+$ вычислено для $\text{C}_{26}\text{H}_{29}\text{O}_3\text{S}_3$: 485.1273; найдено: 485.1271.

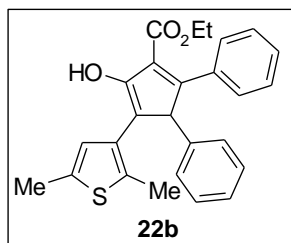


Этил-2,3-бис(2,5-диметилтиофен-3-ил)-4-(4-метил-2-фенил-1,3-тиазол-5-ил)-5-оксопент-3-ен-1-карбоксилат (17j). Выход 205 мг (75%), желтые кристаллы 160-163 °С. ^1H ЯМР (300 МГц, CDCl_3): δ = 1.32 (т, J = 7.1 Гц, 3H, CH_3), 1.89 (с, 3H, CH_3), 2.04 (с, 3H, CH_3), 2.33 1.89 (с, 9H, CH_3), 3.58 (д, J = 2.6 Гц, 1H, CH), 4.22-4.34 (м, 2H, CH_2), 4.83 (д, J = 2.6 Гц, 1H, CH), 6.21 (с, 1H, $\text{H}^{\text{тиофен}}$), 6.31 (с, 1H, $\text{H}^{\text{тиофен}}$), 7.37-7.48 (м, 3H, $\text{H}^{\text{аром}}$), 7.87-7.96 (м, 2H, $\text{H}^{\text{аром}}$). ^{13}C ЯМР (75 МГц, CDCl_3): δ = 13.0, 14.3, 14.7, 15.2, 15.3, 16.8, 45.8, 60.6, 62.1, 121.2, 123.5, 124.4, 126.5, 128.4, 129.0, 130.0, 130.2, 132.1, 133.0, 133.6, 134.7, 137.1, 137.4, 138.2, 152.9, 167.9, 168.3, 169.4, 198.5. ИК (KBr), cm^{-1} : 2960, 2917, 1726, 1704, 1612, 1435, 1156, 1018, 762, 691. Масс-спектр (EI, 70 eV): m/z (%) = 547 (10) $[\text{M}]^+$, 308 (100). Масс-спектр высокого разрешения (ESI-TOF) m/z : $[\text{M}+\text{H}]^+$ вычислено для $\text{C}_{30}\text{H}_{30}\text{NO}_3\text{S}_3$: 548.1382; найдено: 548.1374.



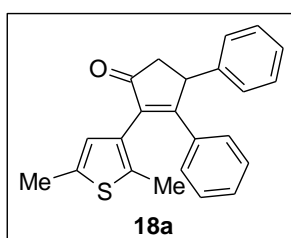
Этил-2,3-бис(2,5-диметилтиофен-3-ил)-5-гидрокси-4-(2-фенил-1,3-тиазол-4-ил)циклопента-1,4-диен-1-карбоксилат (22a). Выход 107 мг (40%), желтые кристаллы 171-172 °С. ^1H ЯМР (300 МГц, CDCl_3): δ = 1.22 (т, J = 6.8 Гц, 3H, CH_3), 2.29 (с, 3H, CH_3), 2.49 (с, 6H, CH_3), 2.52 (с, 3H, CH_3), 4.11-4.30 (м, 2H, CH_2), 5.33 (с, 1H, CH), 6.29 (с, 1H, $\text{H}^{\text{тиофен}}$), 7.30-7.45 (м, 3H, $\text{H}^{\text{аром}}$), 7.65 (с, 1H, $\text{H}^{\text{тиофен}}$), 7.75-7.88 (м, 2H, $\text{H}^{\text{аром}}$), 13.12 (с, 1H, OH). ^{13}C ЯМР (75 МГц, CDCl_3): δ = 12.9, 14.1, 14.2, 15.2, 15.3, 34.7, 61.0, 99.7, 121.2, 123.2, 125.0, 126.4, 128.8, 129.2, 129.9, 130.0, 132.8, 133.7, 133.8, 135.7, 136.0, 139.3, 139.6, 146.0, 165.8, 166.4, 172.3. ИК (KBr), cm^{-1} : 2917, 2856, 1642, 1611, 1373, 1337, 1233, 830, 688. Масс-спектр (EI, 70 eV): m/z (%) = 533 (40) $[\text{M}]^+$, 460 (100). Масс-спектр высокого разрешения (ESI-TOF) m/z : $[\text{M}+\text{H}]^+$ вычислено для $\text{C}_{29}\text{H}_{28}\text{NO}_3\text{S}_3$: 534.1226; найдено: 534.1219.

Этил-4-(2,5-диметилтиофен-3-ил)-5-гидрокси-2,3-дифенилциклопента-1,4-диен-1-

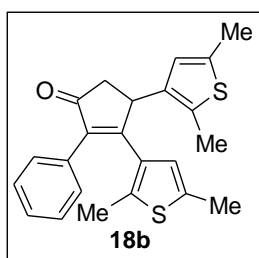


карбоксилат (22b). Выход 52 мг (25%), белый порошок 165-166 °С. ¹Н ЯМР (400 МГц, CDCl₃): δ = 1.35 (т, J = 7.1 Гц, 3Н, CH₃), 1.75 (с, 3Н, CH₃), 2.37 (с, 3Н, CH₃), 4.28 (кв, J = 7.1 Гц, 2Н, CH₂), 5.04 (с, 1Н, CH), 7.16-7.21 (м, 1Н, H^{аром}), 7.24-7.30 (м, 3Н, H^{аром}), 7.32-7.38 (м, 2Н, H^{аром}), 4.40 (д, J = 7.5 Гц, 2Н, CH₂), 7.46-7.51 (м, 3Н, H^{аром} + H^{тиофен}), 12.87 (с, 1Н, OH). ¹³С ЯМР (75 МГц, CDCl₃): δ = 12.9, 14.3, 16.1, 40.9, 61.0, 101.9, 126.3, 127.8, 128.2, 128.6, 128.7, 129.0, 130.5, 132.4, 136.5, 137.7, 144.4, 170.0, 172.4. ИК (KBr), см⁻¹: 2971, 2912, 1638, 1584, 1406, 1276, 1264, 1036, 841, 694. Масс-спектр (EI, 70 eV): m/z (%) = 416 (100) [M]⁺. Масс-спектр высокого разрешения (ESI-TOF) m/z : [M+H]⁺ вычислено для C₂₆H₂₅O₃S: 417.1519; найдено: 417.1534.

Декарбоксилирование-омыление. Триарилциклопентенон **17** (0.2 ммоль) растворяли в этаноле (1 мл), прибавляли раствор KOH (56 мг, 1.0 ммоль) в воде (1 мл) и кипятили. После завершения реакции (ТСХ контроль) реакционную массу охлаждали, выливали в воду (75 мл), экстрагировали этилацетатом (3x40 мл), объединенные органические фазы промывали водой, сушили над безводным MgSO₄ и очищали колоночной хроматографией.

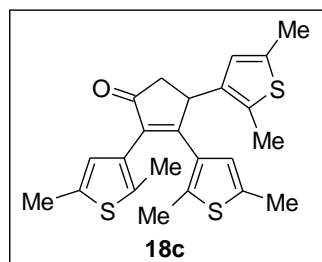


2-(2,5-Диметитиофен-3-ил)-3,4-дифенилциклопент-2-ен-1-он (18a). Выход 31 мг (45%), серый порошок, т. пл. 160-161 °С. ¹Н ЯМР (250 МГц, CDCl₃): δ = 1.94 (с, 3Н, CH₃), 2.43 (с, 3Н, CH₃), 2.58 (дд, J = 1.9, 18.9 Гц, 1Н, ½ CH₂), 3.22 (дд, J = 7.3, 18.9 Гц, 1Н, ½ CH₂), 4.64 (дд, J = 1.9, 7.3 Гц, 1Н, CH), 6.56 (с, 1Н, H^{тиофен}), 7.09-7.36 (м, 10Н, H^{аром}). ¹³С ЯМР (75 МГц, CDCl₃): δ = 14.2, 15.4, 44.1, 45.9, 126.6, 127.0, 127.4, 128.4, 128.5, 129.1, 129.5, 157.0, 205.5. ИК (KBr), см⁻¹: 3024, 2921, 1699, 1445, 1218, 758, 699. Масс-спектр (EI, 70 eV): m/z (%) = 344 (100) [M]⁺. Масс-спектр высокого разрешения (ESI-TOF) m/z : [M+H]⁺ вычислено для C₂₃H₂₁OS: 345.1308; найдено: 345.1318.



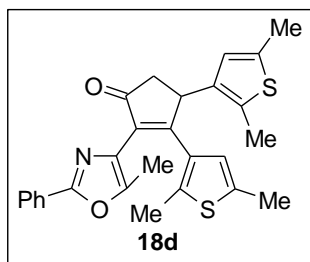
3,4-Бис(2,5-диметилтиофен-3-ил)-2-фенилциклопент-2-ен-1-он (18b). Выход 42 мг (55%), серый порошок, т.пл. 151-163 °С. ¹Н ЯМР (300 МГц, CDCl₃): δ = 1.63 (с, 3Н, CH₃), 2.25 (с, 3Н, CH₃), 2.33 (с, 3Н, CH₃), 2.34 (с, 3Н, CH₃), 2.60 (дд, J = 2.1, 18.8 Гц, 1Н, ½ CH₂), 3.10 (дд, J = 7.3, 18.8 Гц, 1Н, ½ CH₂), 4.30 (дд, J = 2.1, 7.3 Гц, 1Н, CH), 6.26 (с, 1Н, H^{тиофен}), 6.29 (с, 1Н, H^{тиофен}), 7.24-7.31 (м, 5Н, H^{аром}). ¹³С ЯМР (75 МГц, CDCl₃): δ = 12.8, 14.0, 15.1, 15.2, 41.5, 44.2, 123.7, 124.7, 127.7, 128.2, 128.3, 128.9, 129.0, 131.7, 132.1, 132.5, 136.3, 136.4, 136.6, 139.5, 168.4, 206.6. ИК (KBr), см⁻¹: 2915, 1695, 1442, 1299, 1144, 849, 702. Масс-

спектр (EI, 70 eV): m/z (%) = 378 (100) $[M]^+$. Масс-спектр высокого разрешения (ESI-TOF) m/z : $[M+H]^+$ вычислено для $C_{23}H_{23}OS_2$: 379.1184; найдено: 379.1180.



2,3,4-Трис(2,5-диметилтиофен-3-ил)циклопент-2-ен-1-он (18c).

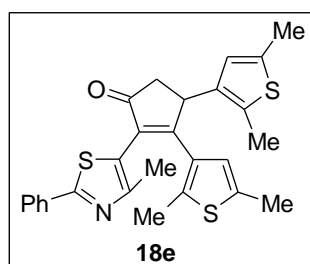
Выход 50 мг (60%), светло-коричневый порошок, т. пл. 145-146 °С. 1H ЯМР (300 МГц, $CDCl_3$): δ = 1.75 (с, 3H, CH_3), 1.91 (с, 3H, CH_3), 2.30 (с, 3H, CH_3), 2.32 (с, 6H, CH_3), 2.39 (с, 3H, CH_3), 2.45-2.56 (м, 1H, $\frac{1}{2} CH_2$), 3.00-3.13 (м, 1H, $\frac{1}{2} CH_2$), 4.30-4.37 (м, 1H, CH), 6.24 (с, 1H, $H^{тиофен}$), 6.26 (с, 1H, $H^{тиофен}$), 6.50 (с, 1H, $H^{тиофен}$). ^{13}C ЯМР (75 МГц, $CDCl_3$): δ = 12.9, 14.2, 14.3, 15.2, 15.3, 41.6, 44.0, 123.7, 124.4, 126.5, 128.6, 131.4, 133.1, 135.4, 135.8, 136.3, 136.4, 136.8, 137.0, 168.1, 207.0. ИК (KBr), cm^{-1} : 2917, 2855, 1702, 1440, 1283, 1143, 823. Масс-спектр (EI, 70 eV): m/z (%) = 412 (10) $[M]^+$, 287 (20). Масс-спектр высокого разрешения (ESI-TOF) m/z : $[M+H]^+$ вычислено для $C_{23}H_{25}OS_3$: 413.1062; найдено: 413.1059.



3,4-Бис(2,5-диметилтиофен-3-ил)-2-(5-метил-2-фенил-1,3-оксазол-4-ил)циклопент-2-ен-1-он (18d).

Выход 7%, из расчета на исходный дивинилкетон, белый порошок, т. пл. 167-168 °С. 1H ЯМР (300 МГц, $CDCl_3$): δ = 1.92 (с, 3H, CH_3), 2.03 (с, 3H, CH_3), 2.30 (с, 3H, CH_3), 2.32 (с, 3H, CH_3), 2.33 (с, 3H, CH_3), 2.50-2.66 (м, 1H, $\frac{1}{2} CH_2$), 3.03-3.20 (м, 1H, $\frac{1}{2} CH_2$), 4.33-4.50 (м, 1H, CH), 6.32 (с, 2H, $H^{тиофен}$), 7.39-7.46 (м, 3H, $H^{аром}$), 7.95-8.01 (м, 2H, $H^{аром}$). Масс-спектр (EI, 70 eV): m/z (%) = 459 (100) $[M]^+$. Масс-спектр высокого разрешения (ESI-TOF) m/z : $[M+H]^+$ вычислено для $C_{27}H_{26}NO_2S_2$: 460.1399; найдено: 460.1400.

Циклопентенон 18e. Соединение **17j** (109 мг, 0.2 ммоль) суспендировали в конц. HCl (2 мл) и кипятили 30 минут. Реакционную массу выливали в воду (50 мл), экстрагировали этилацетатом (3x20 мл), объединенные органические фазы промывали водой, сушили над безводным $MgSO_4$ и очищали флэш-хроматографией (элюент петролейный эфир-этилацетат 3:1).



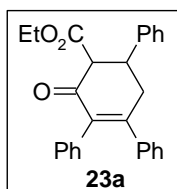
3,4-Бис(2,5-диметилтиофен-3-ил)-2-(4-метил-2-фенил-1,3-тиазол-5-ил)циклопент-2-ен-1-он (18e).

Выход 67 мг (70%), оранжевый порошок, т. пл. 130-134 °С. 1H ЯМР (300 МГц, $CDCl_3$): δ = 1.82 (с, 3H, CH_3), 1.99 (с, 3H, CH_3), 2.31 (с, 3H, CH_3), 2.33 (с, 6H, CH_3), 2.60 (д, J = 19.0 Гц, 1H, $\frac{1}{2} CH_2$), 3.13 (дд, J = 7.2, 19.0 Гц, 1H, $\frac{1}{2} CH_2$), 4.40 (д, J = 7.2 Гц, 1H, CH), 6.26 (с, 1H, $H^{тиофен}$), 6.27 (с, 2H, $H^{тиофен}$), 7.34-7.49 (м,

3H, H^{аром}), 7.85-8.02(м, 2H, H^{аром}). ИК (KBr), см⁻¹: 2917, 2857, 1703, 1602, 1436, 763, 690. Масс-спектр (EI, 70 eV): m/z (%) = 475 (30) [M]⁺. Масс-спектр высокого разрешения (ESI-TOF) m/z : [M+H]⁺ вычислено для C₂₇H₂₆NOS₃: 476.1171; найдено: 476.1157.

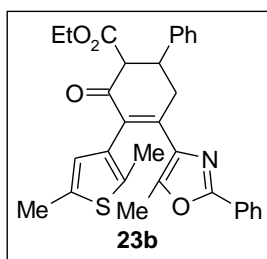
IV.3. Синтез диарилэтенов на основе циклогексенона и фенола

Диарилэтены 23. К раствору кетозэфира **1** (2 ммоль) в этаноле (10 мл) прибавляли халкон **4** (2 ммоль) и КОН (56 мг, 1 ммоль) и полученную суспензию перемешивали при комнатной температуре. После завершения реакции (ТСХ контроль) выпавший осадок продукта отфильтровывали, промывали водой (100 мл), этанолом (10 мл) и сушили на воздухе. Дополнительное количество продукта **23** выделяли после обработки (экстракция и колоночная хроматография) фильтрата.



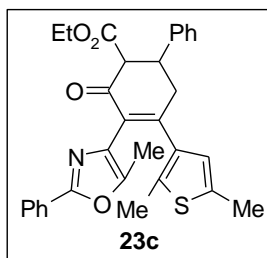
Этил-2-оксо-3,4,6-трифенилциклогекс-3-ен-1-карбоксилат (23a). Выход 0.55 г (70%), прозрачные кристаллы, т. пл. 160 °С. ¹H ЯМР (300 МГц, CDCl₃): δ = 1.10 (т, J = 7.1 Гц, 3H, CH₃), 3.05-3.19 (м, 2H, CH₂), 3.92-4.16 (м, 4H, CH+CH+CH₂), 6.91-7.43 (м, 15H, H^{аром}). ¹³C ЯМР (75 МГц, CDCl₃): δ = 14.1, 40.4, 43.4, 60.2, 61.0, 127.2, 127.3, 127.5, 127.7, 128.1, 128.2, 128.3, 128.9, 131.1, 134.7, 136.8, 139.9, 141.2, 156.7, 169.3, 193.3. ИК (KBr), см⁻¹: 3024, 2993, 1741, 1664, 1256, 1032, 697. Масс-спектр (EI, 70 eV): m/z (%) = 396 (60) [M]⁺, 323 (100) [M-CO₂Et]⁺. Масс-спектр высокого разрешения (ESI-TOF) m/z : [M+H]⁺ вычислено для C₂₇H₂₅O₃: 397.1798; найдено: 397.1782

Этил-3-(2,5-диметилтиофен-3-ил)-4-(5-метил-2-фенил-1,3-оксазол-4-ил)-2-оксо-6-



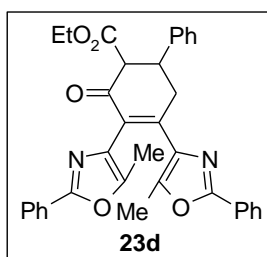
фенилциклогекс-3-ен-1-карбоксилат (23b). Выход 0.64 г (63%), светло-красные кристаллы, т. пл. 170 °С. ¹H ЯМР (300 МГц, CDCl₃): δ = 1.09 (т, J = 7.1 Гц, 3H, CH₃), 1.78 (с, 3H, CH₃), 2.04 (с, 3H, CH₃), 2.36 (с, 3H, CH₃), 2.88-3.06 (м, 1H, ½ CH₂), 3.46-3.62 (м, 1H, ½ CH₂), 3.85-4.15 (м, 4H, CH+CH+CH₂), 6.40 (с, 1H, H^{тиофен}), 7.23-7.48 (м, 8H, H^{аром}), 7.92-8.02 (м, 2H, H^{аром}). ¹³C ЯМР (75 МГц, CDCl₃): δ = 11.2, 14.1, 15.2, 38.1, 43.1, 60.6, 61.0, 126.2, 127.1, 127.4, 127.8, 128.8, 130.4, 130.9, 135.0, 135.3, 141.2, 147.7, 149.0, 160.0, 169.3. ИК (KBr), см⁻¹: 2978, 1740, 1672, 1145, 697. Масс-спектр (EI, 70 eV): m/z (%) = 511 (100) [M]⁺. Масс-спектр высокого разрешения (ESI-TOF) m/z : [M+H]⁺ вычислено для C₃₁H₃₀NO₄S: 512.1890; найдено: 512.1880.

Этил-4-(2,5-диметилтиофен-3-ил)-3-(5-метил-2-фенил-1,3-оксазол-4-ил)-2-оксо-6-



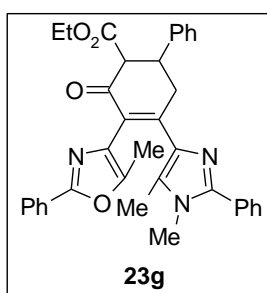
фенилциклогекс-3-ен-1-карбоксилат (23c). Выход 0.44 г (43%), фиолетовые кристаллы, т. пл. 167-169 °С. ¹Н ЯМР (300 МГц, CDCl₃): δ = 1.08 (т, *J* = 7.1 Гц, 3Н, CH₃), 2.03 (с, 3Н, CH₃), 2.10 (с, 3Н, CH₃), 2.32 (с, 3Н, CH₃), 2.91-3.06 (м, 2Н, CH₂), 3.85-4.14 (м, 4Н, CH+CH+CH₂), 6.49 (с, 1Н, Н^{тиофен}), 7.21-7.48 (м, 8Н, Н^{аром}), 7.85-7.97 (м, 2Н, Н^{аром}). ¹³С ЯМР (75 МГц, CDCl₃): δ = 11.1, 14.1, 14.4, 15.1, 40.7, 43.3, 60.3, 61.0, 125.3, 126.2, 127.3, 127.5, 127.7, 128.6, 128.7, 128.9, 129.8, 130.6, 134.2, 136.2, 136.7, 141.0, 147.1, 156.3, 159.3, 169.1, 192.2. ИК (KBr), см⁻¹: 2970, 2914, 1742, 1672, 1269, 694. Масс-спектр (EI, 70 eV): *m/z* (%) = 511 (45) [M]⁺ 496 (40) [M-CH₃]⁺, 406 (100). Масс-спектр высокого разрешения (ESI-TOF) *m/z*: [M+H]⁺ вычислено для C₃₁H₃₀NO₄S: 512.1890; найдено: 512.1887.

Этил-3,4-бис(5-метил-2-фенил-1,3-оксазол-4-ил)-2-оксо-6-фенилциклогекс-3-ен-1-



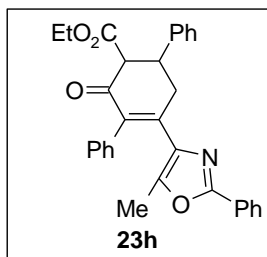
карбоксилат (23d). Выход 0.36 г (32%), красные кристаллы, т. пл. 192-194 °С. ¹Н ЯМР (300 МГц, CDCl₃): δ = 1.07 (т, *J* = 7.1 Гц, 3Н, CH₃), 1.96 (с, 3Н, CH₃), 2.13 (с, 3Н, CH₃), 2.87-3.04 (м, 1Н, ½ CH₂), 3.54-3.67 (м, 1Н, ½ CH₂), 3.88-4.13 (м, 4Н, CH+CH+CH₂), 7.29-7.50 (м, 11Н, Н^{аром}), 7.90-8.02 (м, 4Н, Н^{аром}). ¹³С ЯМР (75 МГц, CDCl₃): δ = 11.3, 11.8, 14.0, 38.4, 43.0, 60.4, 61.0, 126.2, 127.0, 127.5, 127.6, 127.8, 128.7, 128.8, 130.0, 130.4, 130.7, 134.9, 141.1, 147.2, 147.4, 151.0, 159.8, 160.3, 169.1, 192.5. ИК (KBr), см⁻¹: 2981, 2919, 1734, 1679, 1449, 1025, 694. Масс-спектр (EI, 70 eV): *m/z* (%) = 558 (100) [M]⁺. Масс-спектр высокого разрешения (ESI-TOF) *m/z*: [M+H]⁺ вычислено для C₃₅H₃₁N₂O₅: 559.2227; найдено: 559.2222.

Этил-4-(1,5-диметил-2-фенил-1H-имидазол-4-ил)-3-(5-метил-2-фенил-1,3-оксазол-4-ил)-2-



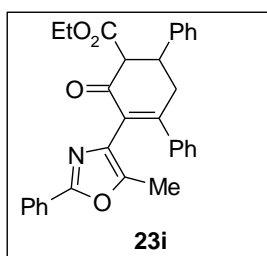
охо-6-фенилциклогекс-3-ен-1-карбоксилат (23g). Выход 0.42 г (37%), фиолетовые кристаллы, т. пл. 150-151 °С. ¹Н ЯМР (300 МГц, CDCl₃): δ = 1.06 (т, *J* = 7.1 Гц, 3Н, CH₃), 1.83 (с, 3Н, CH₃), 2.00 (с, 3Н, CH₃), 2.81-2.99 (м, 1Н, ½ CH₂), 3.45 (с, 3Н, NCH₃), 3.70-4.12 (м, 5Н, CH+CH+CH₂+½ CH₂), 7.20-7.56 (м, 13Н, Н^{аром}), 7.92-8.04 (м, 2Н, Н^{аром}). ¹³С ЯМР (75 МГц, CDCl₃): δ = 10.7, 11.0, 14.1, 32.0, 39.6, 42.9, 60.4, 60.8, 126.2, 127.2, 127.5, 127.9, 128.5, 128.6, 128.7, 128.8, 129.0, 129.2, 129.3, 129.8, 141.4, 141.5, 146.9, 169.3, 193.0. ИК (KBr), см⁻¹: 2997, 2955, 1728, 1674, 1590, 694. Масс-спектр (EI, 70 eV): *m/z* (%) = 571 (100) [M]⁺. Масс-спектр высокого разрешения (ESI-TOF) *m/z*: [M+H]⁺ вычислено для C₃₆H₃₄N₃O₄: 572.2565; найдено: 572.2544.

Этил-4-(5-метил-2-фенил-1,3-оксазол-4-ил)-2-оксо-3,6-дифенилциклогекс-3-ен-1-

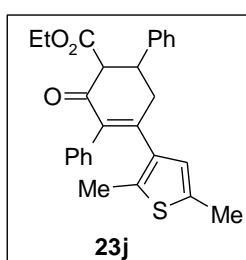


карбоксилат (23h). Выход 0.59 г (62%), желтый порошок, т. пл. 131-134 °С. ^1H ЯМР (300 МГц, CDCl_3): $\delta = 1.08$ (т, $J = 7.1$ Гц, 3H, CH_3), 1.57 (с, 3H, CH_3), 2.93-3.06 (м, 1H, $\frac{1}{2}$ CH_2), 3.46-3.59 (м, 1H, $\frac{1}{2}$ CH_2), 3.91-4.11 (м, 4H, $\text{CH}+\text{CH}+\text{CH}_2$), 7.13-7.47 (м, 13H, $\text{H}^{\text{аром}}$), 7.90-8.00 (м, 2H, $\text{H}^{\text{аром}}$). ^{13}C ЯМР (75 МГц, CDCl_3): $\delta = 11.3, 14.1, 38.4, 43.0, 60.6, 61.0, 126.1, 127.1, 127.4, 128.1, 128.8, 130.4, 130.9, 134.8, 135.0, 136.7, 141.2, 146.8, 148.3, 160.2, 169.3, 193.1$. ИК (KBr), cm^{-1} : 2978, 1731, 1668, 1261, 1136, 696. Масс-спектр (EI, 70 eV): m/z (%) = 477 (80) $[\text{M}]^+$, 404 (100) $[\text{M}-\text{CO}_2\text{Et}]^+$. Масс-спектр высокого разрешения (ESI-TOF) m/z : $[\text{M}+\text{H}]^+$ вычислено для $\text{C}_{31}\text{H}_{28}\text{NO}_4$: 478.2013; найдено: 478.2005.

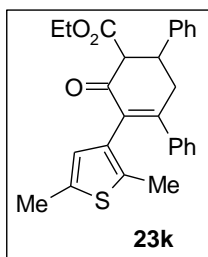
Этил-3-(5-метил-2-фенил-1,3-оксазол-4-ил)-2-оксо-4,6-дифенилциклогекс-3-ен-1-



карбоксилат (23i). Выход 0.38 г (40%), желтые кристаллы, т. пл. 129-130 °С. ^1H ЯМР (300 МГц, CDCl_3): $\delta = 1.08$ (т, $J = 7.1$ Гц, 3H, CH_3), 1.89 (с, 3H, CH_3), 3.03-3.21 (м, 2H, CH_2), 3.94-4.17 (м, 4H, $\text{CH}+\text{CH}+\text{CH}_2$), 7.16-7.46 (м, 13H, $\text{H}^{\text{аром}}$), 7.85-8.01 (м, 2H, $\text{H}^{\text{аром}}$). ^{13}C ЯМР (75 МГц, CDCl_3): $\delta = 10.7, 14.1, 40.4, 43.4, 60.1, 61.0, 126.2, 127.3, 127.6, 127.7, 127.8, 128.0, 128.3, 128.6, 128.9, 129.8, 130.5, 139.5, 141.0, 146.8, 159.6, 160.3, 169.1, 192.7$. ИК (KBr), cm^{-1} : 2981, 1734, 1681, 1266, 1256, 698. Масс-спектр (EI, 70 eV): m/z (%) = 477 (60) $[\text{M}]^+$, 404 (100) $[\text{M}-\text{CO}_2\text{Et}]^+$. Масс-спектр высокого разрешения (ESI-TOF) m/z : $[\text{M}+\text{H}]^+$ вычислено для $\text{C}_{31}\text{H}_{28}\text{NO}_4$: 478.2013; найдено: 478.2025.



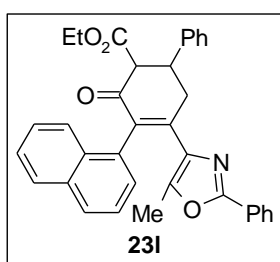
Этил-4-(2,5-диметилтиофен-3-ил)-2-оксо-3,6-дифенилциклогекс-3-ен-1-карбоксилат (23j). Выход 0.29 г (34%), желтое аморфное вещество. ^1H ЯМР (300 МГц, CDCl_3): $\delta = 1.10$ (т, $J = 7.1$ Гц, 3H, CH_3), 1.81 (с, 3H, CH_3), 2.33 (с, 3H, CH_3), 2.91-3.00 (м, 2H, CH_2), 3.86-4.13 (м, 4H, $\text{CH}+\text{CH}+\text{CH}_2$), 6.46 (с, 1H, $\text{H}^{\text{тиофен}}$), 7.00-7.09 (м, 2H, $\text{H}^{\text{аром}}$), 7.14-7.40 (м, 8H, $\text{H}^{\text{аром}}$). ^{13}C ЯМР (75 МГц, CDCl_3): $\delta = 14.1, 14.2, 15.1, 40.6, 43.3, 60.5, 61.0, 125.4, 127.1, 127.3, 127.5, 128.3, 128.7, 128.9, 130.4, 130.7, 133.7, 134.8, 136.4, 136.9, 137.3, 141.2, 153.2, 169.4, 193.0$. ИК (KBr), cm^{-1} : 2914, 1737, 1663, 1258, 766, 698. Масс-спектр (EI, 70 eV): m/z (%) = 430 (100) $[\text{M}]^+$, 357 (95) $[\text{M}-\text{CO}_2\text{Et}]^+$. Масс-спектр высокого разрешения (ESI-TOF) m/z : $[\text{M}+\text{H}]^+$ вычислено для $\text{C}_{28}\text{H}_{31}\text{O}_3\text{S}$: 431.1675; найдено: 431.1669.



Этил-3-(2,5-диметилтиофен-3-ил)-2-охо-4,6-дифенилциклогекс-3-ен-1-карбоксилат (23к). Выход 0.33 г (39%), желтые кристаллы, т. пл. 117-118 °С.

^1H ЯМР (300 МГц, CDCl_3): $\delta = 1.11$ (т, $J = 7.1$ Гц, 3H, CH_3), 1.81 (с, 3H, CH_3), 2.34 (с, 3H, CH_3), 3.03-3.20 (м, 2H, CH_2), 3.89-4.16 (м, 4H, $\text{CH}+\text{CH}+\text{CH}_2$), 6.38 (с, 1H, $\text{H}^{\text{тиофен}}$), 7.05-7.41 (м, 10H, $\text{H}^{\text{аром}}$). ^{13}C ЯМР (75 МГц, CDCl_3): $\delta = 13.9$, 14.1, 15.3, 39.9, 43.5, 60.2, 61.0, 127.3, 127.5, 127.8, 127.9, 128.1, 128.3, 128.6,

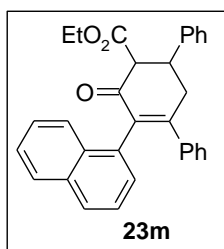
128.7, 128.9, 130.7, 131.8, 134.4, 135.1, 140.0, 141.2, 157.2, 169.3, 193.4. ИК (KBr), cm^{-1} : 2917, 1732, 1662, 1147, 754, 702. Масс-спектр (EI, 70 eV): m/z (%) = 430 (20) $[\text{M}]^+$, 357 (35) $[\text{M}-\text{CO}_2\text{Et}]^+$. Масс-спектр высокого разрешения (ESI-TOF) m/z : $[\text{M}+\text{H}]^+$ вычислено для $\text{C}_{28}\text{H}_{31}\text{O}_3\text{S}$: 431.1675; найдено: 431.1663.



Этил-4-(5-метил-2-фенил-1,3-оксазол-4-ил)-3-(1-нафтил)-2-оксо-6-фенилциклогекс-3-ен-1-карбоксилат (23л). Выход 0.50 г (47%), светло-красный порошок, т. пл. 210-211 °С.

^1H ЯМР (300 МГц, CDCl_3): $\delta = 1.07$ и 1.12 (т, $J = 7.1$ Гц, 3H, CH_3),⁶ 1.27 и 1.34 (с, 3H, CH_3), 3.07-3.19 и 3.25-3.37 (м, 1H, $\frac{1}{2}$ CH_2), 3.41-3.49 и 3.64-3.74 (м, 1H, $\frac{1}{2}$ CH_2), 4.02-4.17 (м, 4H, $\text{CH}+\text{CH}+\text{CH}_2$), 7.20-7.92 (м, 17H, $\text{H}^{\text{аром}}$). ^{13}C ЯМР (75 МГц, CDCl_3): $\delta =$

11.8, 14.1, 38.1, 38.4, 43.5, 60.6, 60.6, 61.0, 61.1, 125.3, 125.5, 125.6, 125.7, 126.1, 126.4, 127.0, 127.5, 128.3, 128.4, 128.5, 128.7, 128.8, 128.9, 129.1, 130.3, 132.1, 132.7, 133.1, 133.7, 134.9, 135.9, 136.5, 141.2, 146.9, 147.1, 150.0, 150.3, 159.8, 159.9, 169.2, 192.8, 193.0. ИК (KBr), cm^{-1} : 3059, 2980, 1737, 1672, 1254, 1139, 776, 696. Масс-спектр (EI, 70 eV): m/z (%) = 527 (65) $[\text{M}]^+$, 454 (100) $[\text{M}-\text{CO}_2\text{Et}]^+$. Масс-спектр высокого разрешения (ESI-TOF) m/z : $[\text{M}+\text{H}]^+$ вычислено для $\text{C}_{35}\text{H}_{30}\text{NO}_4$: 528.2169; найдено: 528.2167.

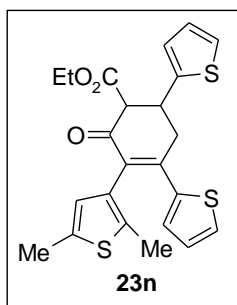


Этил-3-(1-нафтил)-2-оксо-4,6-дифенилциклогекс-3-ен-1-карбоксилат (23м). Выход 0.30 г (34%), светло-красный порошок, т. пл. 225-226 °С.

^1H ЯМР (300 МГц, CDCl_3): $\delta = 1.09$ и 1.13 (т, $J = 7.1$ Гц, 3H, CH_3),¹ 3.10-3.38 (м, 2H, CH_2), 4.00-4.20 (м, 4H, $\text{CH}+\text{CH}+\text{CH}_2$), 6.92-7.89 (м, 17H, $\text{H}^{\text{аром}}$). ^{13}C ЯМР (75 МГц, CDCl_3): $\delta = 14.1$, 40.0, 40.4, 43.7, 43.8, 60.1, 61.1, 61.2, 125.2, 125.4,

125.5, 125.7, 125.9, 126.1, 126.2, 126.7, 126.8, 127.1, 127.3, 127.4, 127.6, 127.9, 128.0, 128.1, 128.4, 128.5, 128.6, 128.8, 128.9, 129.0, 132.6, 132.9, 133.3, 133.4, 136.0, 136.1, 139.7, 139.8, 141.1, 141.2, 158.2, 158.3, 169.2, 169.4, 193.0, 193.2. ИК (KBr), cm^{-1} : 3056, 1734, 1667, 1315, 1142, 779, 701. Масс-спектр (EI, 70 eV): m/z (%) = 446 (80) $[\text{M}]^+$, 373 (100) $[\text{M}-\text{CO}_2\text{Et}]^+$. Масс-спектр высокого разрешения (ESI-TOF) m/z : $[\text{M}+\text{H}]^+$ вычислено для $\text{C}_{31}\text{H}_{27}\text{O}_3$: 447.1955; найдено: 447.1952.

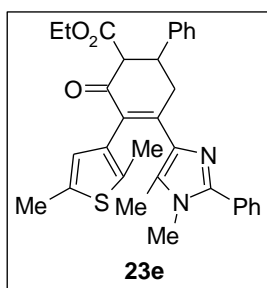
⁶ Наблюдается двойной набор сигналов, связанный с затрудненным вращением нафталинового остатка.



Этил-3-(2,5-диметилтиофен-3-ил)-2-оксо-4,6-ди-2-тиенилциклогекс-3-ен-1-карбоксилат (23n). Выход 0.40 г (45%), серый порошок, т. пл. 110-114 °С. ^1H ЯМР (300 МГц, CDCl_3): $\delta = 1.19$ (т, $J = 7.1$ Гц, 3H, CH_3), 1.99 и 2.08 (с, 3H, CH_3), 2.43 (с, 3H, CH_3), 3.11-3.34 (м, 1H), 3.43-3.61 (м, 1H), 3.76-3.93 (м, 1H), 4.03-4.30 (м, 1H, $\text{CH}+\text{CH}_2$), 6.31 (с, 1H, $\text{H}^{\text{тиофен}}$), 6.90-7.09 (м, 3H, $\text{H}^{\text{тиофен}}$), 7.17-7.50 (м, 3H, $\text{H}^{\text{тиофен}}$). ^{13}C ЯМР (75 МГц, CDCl_3): $\delta = 13.5, 14.2, 15.4, 38.2, 61.0, 61.3, 124.2, 125.0, 126.4, 126.8, 127.0, 130.4, 130.8, 132.3, 136.3, 137.4, 140.9, 144.8, 169.1$. ИК (KBr), cm^{-1} : 3096, 2915, 1734, 1656, 1371, 1277, 1150, 707. Масс-спектр (EI, 70 eV): m/z (%) = 442 (100) $[\text{M}]^+$, 369 (75) $[\text{M}-\text{CO}_2\text{Et}]^+$. Масс-спектр высокого разрешения (ESI-TOF) m/z : $[\text{M}+\text{H}]^+$ вычислено для $\text{C}_{23}\text{H}_{23}\text{O}_3\text{S}_3$: 443.0804; найдено: 443.0792.

Диарилэтен 23e. К раствору кетоэфира **1a** (480 мг, 2 ммоль) в безводном этаноле (7 мл) прибавляли натрий (46 мг, 2 ммоль). После окончания выделения газа к полученной суспензии прибавляли халкон (600 мг, 2 ммоль) и кипятили. После завершения реакции (ТСХ контроль) реакционную массу охлаждали, выливали в воду (100 мл), экстрагировали этилацетатом (3 x 50 мл), объединенные органические фазы промывали водой (2 x 100 мл), сушили над безводным MgSO_4 и упаривали в вакууме. Остаток очищали колоночной хроматографией.

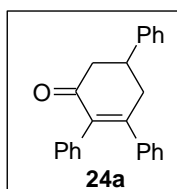
Этил-4-(1,5-диметил-2-фенил-1H-имидазол-4-ил)-3-(2,5-диметилтиофен-3-ил)-2-оксо-6-



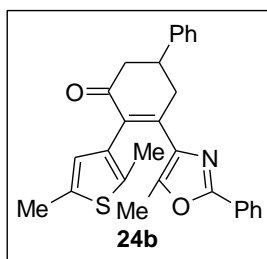
фенилциклогекс-3-ен-1-карбоксилат (23e). Выход 0.63 г (60%), золотистое аморфное вещество. ^1H ЯМР (300 МГц, CDCl_3): $\delta = 1.06$ (т, $J = 7.1$ Гц, 3H, CH_3), 1.65 (с, 3H, CH_3), 1.97 (с, 3H, CH_3), 2.36 (с, 3H, CH_3), 2.84-3.00 (м, 1H, $\frac{1}{2}$ CH_2), 3.47 (с, 3H, NCH_3), 3.55-4.16 (м, 5H, $\text{CH}+\text{CH}+\text{CH}_2+\frac{1}{2}$ CH_2), 6.47 (с, 1H, $\text{H}^{\text{тиофен}}$), 7.17-7.63 (м, 10H, $\text{H}^{\text{аром}}$). ^{13}C ЯМР (75 МГц, CDCl_3): $\delta = 10.1, 14.1, 14.5, 15.3, 32.0, 40.0, 45.3, 60.7, 60.8,$

126.8, 127.0, 127.1, 127.5, 128.4, 128.5, 128.6, 128.7, 128.9, 131.7, 134.1, 134.2, 134.7, 141.5, 143.7, 147.5, 169.6. ИК (KBr), cm^{-1} : 2917, 1737, 1660, 1371, 1260, 1148, 731, 699. Масс-спектр (EI, 70 eV): m/z (%) = 524 (10) $[\text{M}]^+$, 509 (20) $[\text{M}-\text{CH}_3]^+$. Масс-спектр высокого разрешения (ESI-TOF) m/z : $[\text{M}+\text{H}]^+$ вычислено для $\text{C}_{32}\text{H}_{33}\text{N}_2\text{O}_3\text{S}$: 525.2206; найдено: 525.2190.

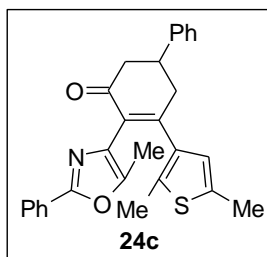
Диарилэтены 24. Соединение **23** (0.4 ммоль) растворяли в этаноле (2 мл), прибавляли раствор КОН (112 мг, 2.0 ммоль) в воде (2 мл) и кипятили. После завершения реакции (ТСХ контроль) реакционную массу охлаждали, вылили в воду (75 мл), экстрагировали этилацетатом (3x40 мл), объединенные органические фазы промывали водой, сушили над безводным MgSO_4 и очищали колоночной хроматографией.



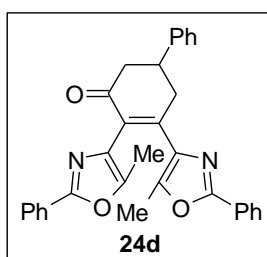
2,3,5-Трифенилциклогекс-2-ен-1-он (24a). Выход 95 мг (73%), прозрачные кристаллы, т. пл. 184-186 °С ^1H ЯМР (300 МГц, CDCl_3): $\delta = 2.89-3.14$ (м, 4H, CH_2+CH_2), 3.57-3.71 (м, 1H, CH), 6.94-7.46 (м, 15H, $\text{H}^{\text{аром}}$). ^{13}C ЯМР (75 МГц, CDCl_3): $\delta = 40.4, 40.8, 44.8, 126.8, 126.9, 127.1, 127.7, 128.0, 128.2, 128.5, 128.8, 129.7, 130.2, 130.5, 131.0, 135.3, 137.6, 140.5, 143.1, 157.0, 198.1$. ИК (KBr), cm^{-1} : 3057, 3028, 1669, 1492, 751, 697. Масс-спектр (EI, 70 eV): m/z (%) = 324 (40) $[\text{M}]^+$, 220 (100). Масс-спектр высокого разрешения (ESI-TOF) m/z : $[\text{M}+\text{H}]^+$ вычислено для $\text{C}_{24}\text{H}_{21}\text{O}$: 325.1587; найдено: 325.1590.



2-(2,5-Диметилтиофен-3-ил)-3-(5-метил-2-фенил-1,3-оксазол-4-ил)-5-фенилциклогекс-2-ен-1-он (24b). Выход 107 мг (61%), светло-красные кристаллы, т. пл. 188-189 °С. ^1H ЯМР (300 МГц, CDCl_3): $\delta = 1.78$ (с, 3H, CH_3), 2.03 (с, 3H, CH_3), 2.37 (с, 3H, CH_3), 2.83-3.00 (м, 3H, $\text{CH}_2 + \frac{1}{2}\text{CH}_2$), 3.45-3.65 (м, 2H, $\text{CH} + \frac{1}{2}\text{CH}_2$), 6.39 (уш с, 1H, $\text{H}^{\text{тиофен}}$), 7.24-7.49 (м, 8H, $\text{H}^{\text{аром}}$), 7.92-8.02 (м, 2H, $\text{H}^{\text{аром}}$). ^{13}C ЯМР (75 МГц, CDCl_3): $\delta = 11.1, 14.5, 15.3, 38.5, 40.1, 45.3, 126.2, 126.9, 127.0, 127.2, 127.9, 128.8, 130.3, 131.4, 134.6, 135.1, 135.4, 143.3, 147.3, 149.1, 159.9, 206.9$. ИК (KBr), cm^{-1} : 3031, 2916, 1666, 1598, 1448, 1429, 1280, 694. Масс-спектр (EI, 70 eV): m/z (%) = 439 (100) $[\text{M}]^+$, 424 (60) $[\text{M}-\text{CH}_3]^+$. Масс-спектр высокого разрешения (ESI-TOF) m/z : $[\text{M}+\text{H}]^+$ вычислено для $\text{C}_{28}\text{H}_{26}\text{NO}_2\text{S}$: 440.1679; найдено: 440.1671.

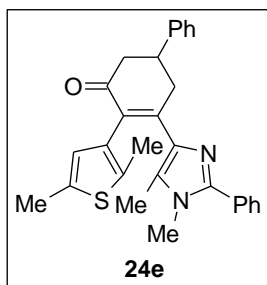


3-(2,5-Диметилтиофен-3-ил)-2-(5-метил-2-фенил-1,3-оксазол-4-ил)-5-фенилциклогекс-2-ен-1-он (24c). Выход 119 мг (68%), фиолетовые кристаллы. ^1H ЯМР (300 МГц, CDCl_3): $\delta = 1.98$ (с, 3H, CH_3), 2.11 (с, 3H, CH_3), 2.32 (с, 3H, CH_3), 2.86-3.06 (м, 4H, $\text{CH}_2 + \text{CH}_2$), 3.54-3.65 (м, 1H, CH), 6.46 (с, 1H, $\text{H}^{\text{тиофен}}$), 7.23-7.50 (м, 8H, $\text{H}^{\text{аром}}$), 7.89-7.99 (м, 2H, $\text{H}^{\text{аром}}$). ^{13}C ЯМР (75 МГц, CDCl_3): $\delta = 11.0, 14.4, 15.1, 40.3, 40.8, 45.0, 125.4, 126.1, 126.2, 126.7, 126.8, 127.1, 127.9, 128.5, 128.6, 128.8, 128.9, 129.6, 129.8, 131.1, 133.8, 136.5, 136.8, 143.0, 146.8, 156.5, 159.4, 197.1$. ИК (KBr), cm^{-1} : 2919, 2854, 1666, 1444, 1262, 692. Масс-спектр (EI, 70 eV): m/z (%) = 439 (10) $[\text{M}]^+$, 424 (15) $[\text{M}-\text{CH}_3]^+$, 334 (100). Масс-спектр высокого разрешения (ESI-TOF) m/z : $[\text{M}+\text{H}]^+$ вычислено для $\text{C}_{28}\text{H}_{26}\text{NO}_2\text{S}$: 440.1679; найдено: 440.1667.

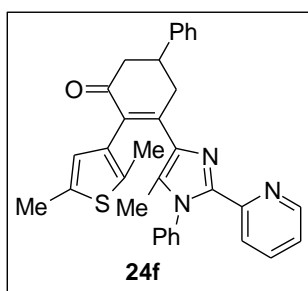


2,3-Бис(5-метил-2-фенил-1,3-оксазол-4-ил)-5-фенилциклогекс-2-ен-1-он (24d). Выход 91 мг (47%), красные кристаллы, т. пл. 173-175 °С. ^1H ЯМР (300 МГц, CDCl_3): $\delta = 1.97$ (с, 3H, CH_3), 2.10 (с, 3H, CH_3), 2.84-3.05 (м, 3H, $\text{CH}_2 + \frac{1}{2}\text{CH}_2$), 3.44-3.73 (м, 2H, $\text{CH} + \frac{1}{2}\text{CH}_2$), 7.19-7.59 (м, 11H,

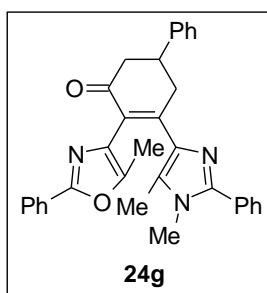
$H^{аром}$), 7.86-8.08 (м, 4H, $H^{аром}$). ^{13}C ЯМР (75 МГц, $CDCl_3$): $\delta = 11.1, 11.7, 38.6, 40.0, 45.1, 126.2, 126.3, 126.9, 127.1, 127.5, 128.7, 128.8, 130.0, 130.4, 143.1, 146.9, 151.3, 159.8, 160.2, 197.2$. ИК (KBr), cm^{-1} : 2960, 2921, 1678, 1262, 1025, 693. Масс-спектр (EI, 70 eV): m/z (%) = 486 (100) $[M]^+$, 471 (15) $[M-CH_3]^+$. Масс-спектр высокого разрешения (ESI-TOF) m/z : $[M+H]^+$ вычислено для $C_{32}H_{27}N_2O_3$: 487.2016; найдено: 487.2010.



3-(1,5-Диметил-2-фенил-1H-имидазол-4-ил)-2-(2,5-диметилтиофен-3-ил)-5-фенилциклогекс-2-ен-1-он (24e). Выход 70 мг (39%), золотистые кристаллы, т. пл. 169-173 °С. 1H ЯМР (300 МГц, $CDCl_3$): $\delta = 1.64$ (с, 3H, CH_3), 1.95 (с, 3H, CH_3), 2.37 (с, 3H, CH_3), 2.82-2.97 (м, 3H, $CH_2 + \frac{1}{2}CH_2$), 3.46 (с, 1H, NCH_3), 3.47-3.77 (м, 2H, $CH + \frac{1}{2}CH_2$), 6.48 (уш с, 1H, $H^{тиофен}$), 7.23-7.59 (м, 10H, $H^{аром}$). ^{13}C ЯМР (75 МГц, $CDCl_3$): $\delta = 10.1, 14.5, 15.3, 32.0, 39.7, 40.1, 45.4, 126.8, 127.0, 128.4, 128.5, 128.7, 128.9, 130.8, 132.3, 134.1, 136.6, 143.7, 147.6, 152.9$. ИК (KBr), cm^{-1} : 2952, 2917, 1664, 1274, 1024, 768, 699. Масс-спектр (EI, 70 eV): m/z (%) = 452 (55) $[M]^+$, 437 (100) $[M-CH_3]^+$. Масс-спектр высокого разрешения (ESI-TOF) m/z : $[M+H]^+$ вычислено для $C_{29}H_{29}N_2OS$: 453.1995; найдено: 453.2011.

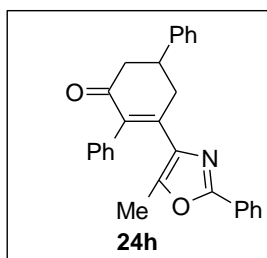


2-(2,5-Диметилтиофен-3-ил)-3-(5-метил-2-фенил-2-пиридин-2-ил-1H-имидазол-4-ил)-5-фенилциклогекс-2-ен-1-он (24f). Выход 20% (исходя из кетоэфира), золотистые кристаллы, т. пл. 200-201 °С. 1H ЯМР (300 МГц, $CDCl_3$): $\delta = 1.40$ (с, 3H, CH_3), 2.01 (с, 3H, CH_3), 2.37 (с, 3H, CH_3), 2.85-3.07 (м, 3H, $CH_2 + \frac{1}{2}CH_2$), 3.52-3.91 (м, 2H, $CH + \frac{1}{2}CH_2$), 6.43 (уш с, 1H, $H^{тиофен}$), 7.00-7.51 (м, 11H, $H^{аром}$), 7.55-7.71 (м, 2H, $H^{аром}$), 8.26-8.32 (м, 1H, $H^{аром}$). ^{13}C ЯМР (75 МГц, $CDCl_3$): $\delta = 10.7, 14.7, 15.3, 39.5, 40.2, 45.4, 122.6, 123.2, 126.8, 127.0, 127.5, 127.7, 128.5, 128.7, 128.9, 129.2, 129.3, 134.3, 136.3, 137.6, 143.7, 148.9, 152.2$. ИК (KBr), cm^{-1} : 3059, 2916, 1666, 1586, 1496, 1281, 1138, 728, 696. Масс-спектр (EI, 70 eV): m/z (%) = 515 (100) $[M]^+$, 500 (40) $[M-CH_3]^+$. Масс-спектр высокого разрешения (ESI-TOF) m/z : $[M+H]^+$ вычислено для $C_{33}H_{30}N_3OS$: 516.2104; найдено: 516.2098.



3-(1,5-Диметил-2-фенил-1H-имидазол-4-ил)-2-(5-метил-2-фенил-1,3-оксазол-4-ил)-5-фенилциклогекс-2-ен-1-он (24g). Выход 102 мг (51%), фиолетовые кристаллы, т. пл. 167-169.5 °С. 1H ЯМР (300 МГц, $CDCl_3$): $\delta = 1.84$ (с, 3H, CH_3), 1.98 (с, 3H, CH_3), 2.84-3.04 (м, 3H, $CH_2 + \frac{1}{2}CH_2$), 3.46 (с, 1H, NCH_3), 3.47-3.78 (м, 2H, $CH + \frac{1}{2}CH_2$), 7.23-7.62 (м, 13H, $H^{аром}$), 7.95-8.11 (м, 2H, $H^{аром}$). ^{13}C ЯМР (75 МГц, $CDCl_3$): $\delta = 10.7, 10.9, 29.8, 32.0, 39.8, 45.2, 126.2, 126.9, 127.0, 127.9, 128.6, 128.7, 128.8, 129.0, 129.8, 143.5, 146.6, 159.5, 197.9$.

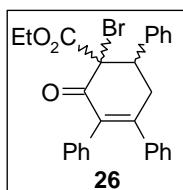
ИК (KBr), cm^{-1} : 2924, 1722, 1670, 1266, 772, 698. Масс-спектр (EI, 70 eV): m/z (%) = 499 (100) $[\text{M}]^+$. Масс-спектр высокого разрешения (ESI-TOF) m/z : $[\text{M}+\text{H}]^+$ вычислено для $\text{C}_{33}\text{H}_{30}\text{N}_3\text{O}_2$: 500.2333; найдено: 500.2320.



3-(5-Метил-2-фенил-1,3-оксазол-4-ил)-2,5-дифенилциклогекс-2-ен-1-он (24h). Выход 50 мг (31%), желтый порошок, т. пл. 130-132 °С. ^1H ЯМР (300 МГц, CDCl_3): δ = 1.58 (с, 3H, CH_3), 2.84-3.05 (м, 3H, $\text{CH}_2 + \frac{1}{2}\text{CH}_2$), 3.44-3.72 (м, 2H, $\text{CH} + \frac{1}{2}\text{CH}_2$), 7.13-7.51 (м, 13H, $\text{H}^{\text{аром}}$), 7.92-8.03 (м, 2H, $\text{H}^{\text{аром}}$). ^{13}C ЯМР (75 МГц, CDCl_3): δ = 11.2, 38.7, 39.9, 45.2, 126.1, 126.8, 127.0, 127.1, 127.2, 127.9, 128.7, 128.8, 130.2, 130.8, 135.2, 135.4, 137.6,

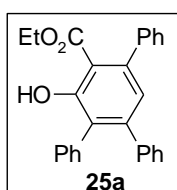
143.2, 146.3, 148.2, 160.0, 197.5. ИК (KBr), cm^{-1} : 3058, 3029, 2920, 1737, 1672, 1492, 1448, 1289, 1200, 759, 696. Масс-спектр (EI, 70 eV): m/z (%) = 405 (100) $[\text{M}]^+$, 390 (35) $[\text{M}-\text{CH}_3]^+$. Масс-спектр высокого разрешения (ESI-TOF) m/z : $[\text{M}+\text{H}]^+$ вычислено для $\text{C}_{28}\text{H}_{24}\text{NO}_2$: 406.1802; найдено: 406.1806.

Фенолы 25 (общая методика). Циклогексенон **23** (0.3 ммоль) растворяли в изоамиловом спирте (2 мл), прибавляли CuBr_2 (168 мг, 0.75 ммоль) и перемешивали при 80 °С 5 часов. Реакционную массу выливали в воду (75 мл), экстрагировали этилацетатом (3 x 40 мл), объединенные органические фазы промывали водой (5 x 75 мл), сушили над безводным MgSO_4 и упаривали в вакууме. (Для выделения бромкетона **26** остаток перекристаллизовали из этанола). Остаток растворяли в пиридине (2 мл), перемешивали при 90 °С 1 час, упаривали и очищали с помощью флэш-хроматографии (элюент петролейный эфир-этилацетат 20:1).



Этил-1-бром-2-оксо-3,4,6-трифенилциклогекс-3-ен-1-карбоксилат (26).

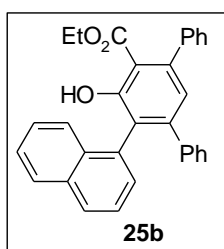
Выход 114 мг (80%), светло-серый порошок, т. пл. 222-225 °С. ^1H ЯМР (300 МГц, CDCl_3): δ = 1.25 (т, J = 7.0 Гц, 3H, CH_3), 3.06 (дд, J = 4.3, 19.2 Гц, $\frac{1}{2}\text{CH}_2$), 3.43 (дд, J = 10.7, 19.2 Гц, $\frac{1}{2}\text{CH}_2$), 4.17-4.28 (м, 3H, $\text{CH}+\text{CH}_2$), 7.00-7.54 (м, 15H, $\text{H}^{\text{аром}}$). ^{13}C ЯМР (75 МГц, CDCl_3): δ = 14.1, 37.6, 47.2, 63.3, 72.6, 127.4, 127.8, 128.2, 128.3, 128.4, 128.5, 129.0, 130.9, 134.1, 134.6, 137.2, 139.6, 157.4, 166.0, 188.5. ИК (KBr), cm^{-1} : 3057, 3029, 2981, 1756, 1730, 1670, 1263, 1221, 698. Масс-спектр (EI, 70 eV): m/z (%) = 396 (90) $[\text{M}+\text{H}-\text{Br}]^+$, 349 (85), 323 (100). Масс-спектр высокого разрешения (ESI-TOF) m/z : $[\text{M}+\text{H}]^+$ вычислено для $\text{C}_{27}\text{H}_{24}\text{BrO}_3$: 475.0903 (^{79}Br), 477.0884 (^{81}Br); найдено: 475.0892 (^{79}Br), 477.0873 (^{81}Br).



Этил-5'-гидрокси-6'-(1-фенил)-1,1':3,1''-терфенил-4'-карбоксилат (25a).

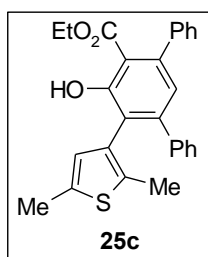
Выход 85 мг (72%), белый порошок, т. пл. 173-176 °С. ^1H ЯМР (300 МГц, CDCl_3): δ = 0.80 (т, J = 7.1 Гц, 3H, CH_3), 4.04 (кв, J = 7.1 Гц, 2H, CH_2), 6.96 (с, 1H,

$H^{аром}$), 7.07-7.44 (м, 15H, $H^{аром}$), 11.12 (с, 1H, OH). ^{13}C ЯМР (75 МГц, $CDCl_3$): $\delta = 13.1, 61.2, 111.2, 124.3, 126.9, 127.1, 127.5, 127.7, 127.8, 128.2, 128.3, 128.9, 129.6, 129.8, 130.0, 130.5, 130.9, 131.2, 135.9, 140.4, 142.9, 143.8, 146.3, 159.1, 171.2$. ИК (KBr), cm^{-1} : 3058, 2989, 1651, 1379, 1303, 1224, 755, 696. Масс-спектр (EI, 70 eV): m/z (%) = 394 (70) $[M]^+$, 348 (100) $[M-EtOH]^+$. Масс-спектр высокого разрешения (ESI-TOF) m/z : $[M+H]^+$ вычислено для $C_{27}H_{23}O_3$: 395.1642; найдено: 395.1636.



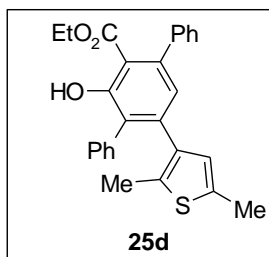
Этил-5'-гидрокси-6'-(1-нафтил)-1,1':3,1''-терфенил-4'-карбоксилат (25b). Выход 73 мг г (55%), прозрачные кристаллы, т. пл. 195-196 °С. 1H ЯМР (300 МГц, $CDCl_3$): $\delta = 0.84$ (т, $J = 7.1$ Гц, 3H, CH_3), 4.07 (кв, $J = 7.1$ Гц, 2H, CH_2), 7.00-7.11 (м, 5H, $H^{аром}$), 7.19 (д, $J = 7.0$ Гц, 1H, $H^{аром}$), 7.33-7.51 (м, 9H, $H^{аром}$), 7.19 (д, $J = 7.8$ Гц, 2H, $H^{аром}$), 7.83-7.92 (м, 1H, $H^{аром}$), 11.01 (с, 1H, OH).

^{13}C ЯМР (75 МГц, $CDCl_3$): $\delta = 13.1, 61.3, 111.2, 124.3, 125.4, 125.7, 126.1, 126.2, 126.6, 127.0, 127.2, 127.7, 127.9, 128.4, 128.7, 128.8, 132.9, 133.4, 134.3, 140.3, 143.0, 144.2, 147.4, 159.6, 171.2$. ИК (KBr), cm^{-1} : 3055, 3036, 2958, 2927, 1657, 1602, 1377, 1223, 1129, 778, 700. Масс-спектр (EI, 70 eV): m/z (%) = 444 (90) $[M]^+$, 398 (100) $[M-EtOH]^+$. Масс-спектр высокого разрешения (ESI-TOF) m/z : $[M+H]^+$ вычислено для $C_{31}H_{25}O_3$: 445.1798; найдено: 445.1798.



Этил-6'-(2,5-диметилтиофен-3-ил)-5'-гидрокси-1,1':3,1''-терфенил-4'-карбоксилат (25c). Выход 77 г (60%), желтый аморфный порошок. 1H ЯМР (300 МГц, $CDCl_3$): $\delta = 0.80$ (т, $J = 7.1$ Гц, 3H, CH_3), 1.93 (с, 3H, CH_3), 2.40 (с, 3H, CH_3), 4.04 (кв, $J = 7.1$ Гц, 2H, CH_2), 6.51 (с, 1H, $H^{тиофен}$), 6.95 (с, 1H, $H^{аром}$), 7.12-7.41 (м, 10H, $H^{аром}$), 11.06 (с, 1H, OH). ^{13}C ЯМР (75 МГц, $CDCl_3$): $\delta = 13.1, 13.9, 15.4, 61.2, 111.2, 123.1, 124.0, 126.9, 127.3, 127.5, 127.7, 127.9, 128.1,$

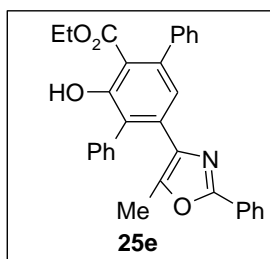
128.3, 128.8, 129.0, 129.2, 129.4, 131.6, 134.4, 135.4, 140.2, 140.5, 143.0, 143.8, 146.9, 159.7, 171.2. ИК (KBr), cm^{-1} : 2957, 2919, 1731, 1657, 1599, 1375, 1261, 1142, 699. Масс-спектр (EI, 70 eV): m/z (%) = 428 (75) $[M]^+$, 382 (100) $[M-EtOH]^+$. Масс-спектр высокого разрешения (ESI-TOF) m/z : $[M+H]^+$ вычислено для $C_{27}H_{25}O_3S$: 429.1519; найдено: 429.1520.



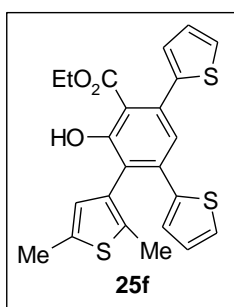
Этил-5'-(2,5-диметилтиофен-3-ил)-3'-гидрокси-1,1':4,1''-терфенил-2'-кабоксилат (25d). Выход 63 мг (49%), желтый аморфный порошок. 1H ЯМР (300 МГц, $CDCl_3$): $\delta = 0.80$ (т, $J = 7.1$ Гц, 3H, CH_3), 2.02 (с, 3H, CH_3), 2.28 (с, 3H, CH_3), 4.04 (кв, $J = 7.1$ Гц, 2H, CH_2), 6.28 (с, 1H, $H^{тиофен}$), 6.85 (с, 1H, $H^{аром}$), 7.18-7.42 (м, 10H, $H^{аром}$), 11.13 (с, 1H, OH). ^{13}C ЯМР (75 МГц, $CDCl_3$): $\delta = 13.1, 13.9, 15.0, 61.2, 124.7, 126.8, 126.9, 127.6, 127.7, 128.3,$

128.4, 129.0, 130.8, 135.2, 135.9, 143.4, 159.0. ИК (KBr), cm^{-1} : 2958, 2924, 1741, 1658, 1601, 1378,

1251, 1177, 699. Масс-спектр (EI, 70 eV): m/z (%) = 428 (90) $[M]^+$, 382 (100) $[M-EtOH]^+$. Масс-спектр высокого разрешения (ESI-TOF) m/z : $[M+H]^+$ вычислено для $C_{27}H_{25}O_3S$: 429.1519; найдено: 429.1511.

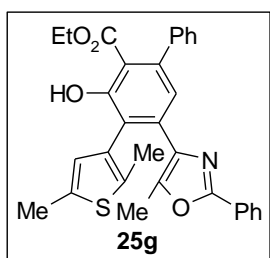


Этил-3'-гидрокси-5'-(5-метил-2-фенил-1,3-оксазол-4-ил)-1,1':4',1''-терфенил-2'-карбоксилат (25e). Выход 91 мг (64%), желтые кристаллы, т. пл. 189-191 °С. 1H ЯМР (300 МГц, $CDCl_3$): δ = 0.80 (т, J = 7.1 Гц, 3H, CH_3), 1.74 (с, 3H, CH_3), 4.03 (кв, J = 7.1 Гц, 2H, CH_2), 7.16 (с, 1H, $H^{аром}$), 7.22-7.45 (м, 14H, $H^{аром}$), 7.91-8.00 (м, 2H, $H^{аром}$), 11.20 (с, 1H, OH). ^{13}C ЯМР (75 МГц, $CDCl_3$): δ = 10.8, 13.0, 61.3, 111.9, 121.2, 124.5, 126.1, 127.1, 127.3, 127.7, 128.1, 128.3, 129.8, 130.0, 130.3, 131.0, 132.6, 134.1, 135.0, 135.7, 136.8, 139.4, 141.9, 143.4, 145.8, 159.1, 159.6, 171.3, 172.9. ИК (KBr), cm^{-1} : 3059, 2978, 2927, 1656, 1598, 1374, 1244, 698. Масс-спектр (EI, 70 eV): m/z (%) = 475 (100) $[M]^+$. Масс-спектр высокого разрешения (ESI-TOF) m/z : $[M+H]^+$ вычислено для $C_{31}H_{26}NO_4$: 476.1856; найдено: 476.1846.



Этил-3-(2,5-диметилтиофен-3-ил)-2-гидрокси-4,6-ди-2-тиенилбензоат (25f). Выход 80 мг (61%), коричневое масло. 1H ЯМР (300 МГц, $CDCl_3$): δ = 0.98 (т, J = 7.1 Гц, 3H, CH_3), 2.07 (с, 3H, CH_3), 2.46 (с, 3H, CH_3), 4.13 (кв, J = 7.1 Гц, 2H, CH_2), 6.49 (с, 1H, $H^{тиофен}$), 6.90-6.95 (м, 1H, $H^{аром}$), 6.97-7.09 (м, 3H, $H^{аром}$), 7.25-7.30 (м, 2H, $H^{аром}$), 7.33-7.37 (м, 1H, $H^{аром}$), 10.76 (с, 1H, OH). ^{13}C ЯМР (75 МГц, $CDCl_3$): δ = 13.3, 13.6, 61.5, 112.3, 123.0, 123.7, 125.2, 126.1, 126.2, 126.7, 126.9, 127.4, 127.5, 127.8, 128.0, 131.3, 135.8, 136.6, 138.9, 141.5, 143.4, 159.7, 170.6. ИК (KBr), cm^{-1} : 2957, 2917, 1655, 1599, 1396, 1257, 689. Масс-спектр (EI, 70 eV): m/z (%) = 440 (100) $[M]^+$. Масс-спектр высокого разрешения (ESI-TOF) m/z : $[M+H]^+$ вычислено для $C_{23}H_{21}O_3S_3$: 441.0647; найдено: 441.0636.

Этил-4-(2,5-диметилтиофен-3-ил)-3-гидрокси-5-(5-метил-2-фенил-1,3-оксазол-4-

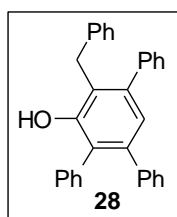


ил)бифенил-2-карбоксилат (25g). Выход 69 мг (45%), светло-красные кристаллы, т. пл. 190-192 °С. 1H ЯМР (300 МГц, $CDCl_3$): δ = 0.80 (т, J = 7.1 Гц, 3H, CH_3), 1.92 (с, 3H, CH_3), 2.18 (с, 3H, CH_3), 2.40 (с, 3H, CH_3), 4.03 (кв, J = 7.1 Гц, 2H, CH_2), 6.51 (с, 1H, $H^{тиофен}$), 7.17 (с, 1H, $H^{аром}$), 7.30-7.47 (м, 8H, $H^{аром}$), 7.93-8.94 (м, 2H, $H^{аром}$), 11.15 (с, 1H, OH). ^{13}C ЯМР (75 МГц, $CDCl_3$): δ = 10.7, 13.1, 14.4, 15.3, 61.3, 111.7, 123.7, 124.1, 126.1, 126.9, 127.6, 127.7, 128.1, 128.4, 128.7, 130.0, 131.7, 134.9, 135.0, 135.2, 137.6, 142.9, 143.8, 146.3, 159.4, 159.6, 171.3. ИК (KBr), cm^{-1} : 2955, 2918, 1667, 1374, 1253, 934, 778, 692. Масс-спектр (EI, 70 eV):

m/z (%) = 509 (100) $[M]^+$. Масс-спектр высокого разрешения (ESI-TOF) m/z : $[M+H]^+$ вычислено для $C_{31}H_{28}NO_4S$: 510.1734; найдено: 510.1733.

Альтернативный способ получения фенола 25a. Циклогексенон **23a** (119 мг, 0.3 ммоль) растворили в безводном хлороформе (2 мл), прибавили Br_2 (16 мкл, 0.3 ммоль) и кипятили 3 часа. Реакционную массу вылили в воду (50 мл), экстрагировали этилацетатом (3 x 30 мл), объединенные органические фазы промыли водой (50 мл), сушили над безводным $MgSO_4$ и упарили в вакууме. Остаток очистили с помощью флэш-хроматографии (элюент петролейный эфир-этилацетат 20:1) и получили 87 мг фенола **25a** в виде белого порошка с выходом 74%.

Получение фенола 28. Циклогексенон **24a** (0.2 ммоль) растворили в этаноле (1 мл), прибавили бензальдегид (мл, ммоль), раствор $NaOH$ (56 мг, 1.0 ммоль) в воде (1 мл) и кипятили. После завершения реакции (ТСХ контроль) реакционную массу охладил, вылили в воду (75 мл), экстрагировали этилацетатом (3x40 мл), объединенные органические фазы промыли водой, сушили над безводным $MgSO_4$ и очистили колоночной хроматографией.

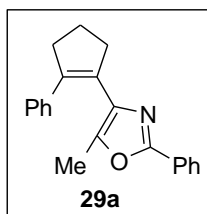


2-Бензил-1,1':4',1''-терфенил-3'-ол (28). Выход 25 мг (30%), белый порошок, т. пл. 210-211.5 °С. 1H ЯМР (300 МГц, $CDCl_3$): δ = 4.13 (с, 2H, CH_2), 5.34 (с, 1H, OH), 7.05 (с, 1H, $H^{аром}$), 7.11-7.42 (м, 20H, $H^{аром}$). ^{13}C ЯМР (75 МГц, $CDCl_3$): δ = 33.4, 123.8, 124.0, 125.6, 126.5, 127.2, 127.6, 127.7, 127.9, 128.1, 128.3, 128.4, 129.2, 129.4, 129.8, 131.2, 141.0, 141.5, 143.5, 151.5. ИК (KBr), cm^{-1} : 3530, 3056, 3025, 2923, 1599, 1493, 1392, 1262, 756, 700. Масс-спектр (EI, 70 eV): m/z (%) = 412 (100) $[M]^+$. Масс-спектр высокого разрешения (ESI-TOF) m/z : $[M+H]^+$ вычислено для $C_{31}H_{24}O$: 413.1900; найдено: 413.1885.

Двухстадийный вариант получения фенола 25a. К раствору ацетофенона (200 мг, 1.67 ммоль) в этаноле (10 мл) прибавили бензальдегид (0.17 мл, 1.70 ммоль), KOH (103 мг, 1.84 ммоль) и перемешивали при комнатной температуре 2 часа. К полученной суспензии прибавили кетоэфир **1b** (344 мг, 1.67 ммоль) и оставили на ночь. На следующий день к реакционной массе прибавили хлорид аммония (110 мг, 2 ммоль), перемешивали 2 ч, прибавили $CuBr_2$ (0.86 мг, 3.84 ммоль) и перемешивали при 80 °С 5 часов. Реакционную массу вылили в воду (100 мл), экстрагировали этилацетатом (3 x 50 мл), объединенные органические фазы промыли водой (2 x 50 мл), сушили над безводным $MgSO_4$ и упарили в вакууме. Остаток растворили в пиридине (5 мл), перемешивали при 90 °С 1 час, упарили и очистили с помощью флэш-хроматографии (элюент петролейный эфир-этилацетат 20:1). Выход фенола 164 мг (25%) в расчете на исходный ацетофенон.

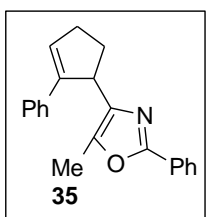
IV.4. Синтез фотохромных диарилэтенов на основе циклоалкенов

Циклоалкены 28 и 29 (общая методика). К раствору исходного кетона (0.6 ммоль) в безводном дихлорметане (2 мл) в инертной атмосфере добавляли по каплям одновременно растворы триэтилсилана (140 мг, 1.2 ммоль) и трифторметансульфокислоты (180 мг, 1.2 ммоль) в дихлорметане (по 2 мл) в течение 30 минут. Полученный раствор перемешивали при комнатной температуре (восстановление **6a**, **6h**, **7a**, **12a**, **24b**) или кипятили (восстановление **8a**, **8d**, **9b**, **9c**, **24e**) до полной конверсии исходного кетона (ТСХ контроль). Реакционную массу выливали в 5% (масс.) раствор NaHCO_3 в воде (50 мл), отделяли органическую фазу, экстрагировали водную часть дихлорметаном (2 x 30 мл), объединенные органические фазы промывали водой (2 x 50 мл), сушили над безводным MgSO_4 и упаривали в вакууме. Остаток очищали с помощью колоночной хроматографии.



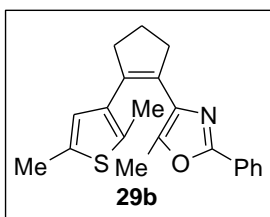
5-Метил-2-фенил-4-(2-фенилциклопент-1-ен-1-ил)-1,3-оксазол (29a).

Выход 128 мг (71%), светло-желтые кристаллы, т. пл. 81-83 °С. ^1H ЯМР (300 МГц, CDCl_3): δ = 1.76 (м, 3H, CH_3), 2.03-2.18 (м, 2H, CH_2), 2.84-3.02 (м, 4H, CH_2), 7.11-7.33 (м, 5H, $\text{H}^{\text{аром}}$), 7.38-7.50 (м, 3H, $\text{H}^{\text{аром}}$), 7.99-8.08 (м, 2H, $\text{H}^{\text{аром}}$). ^{13}C ЯМР (75 МГц, CDCl_3): δ = 10.9, 22.3, 38.0, 126.0, 126.6, 127.4, 127.8, 128.1, 128.6, 129.2, 129.7, 133.9, 138.3, 140.1, 144.2, 159.6. ИК (KBr), cm^{-1} : 2951, 2842, 1602, 1493, 1447, 1333, 770, 691. Масс-спектр (EI, 70 eV): m/z (%) = 301 (40) $[\text{M}]^+$, 196 (10), 155 (35). Масс-спектр высокого разрешения (ESI-TOF) m/z : $[\text{M}+\text{H}]^+$ вычислено для $\text{C}_{21}\text{H}_{20}\text{NO}$: 302.1539; найдено: 302.1533.



5-Метил-2-фенил-4-(2-фенилциклопент-2-ен-1-ил)-1,3-оксазол (35).

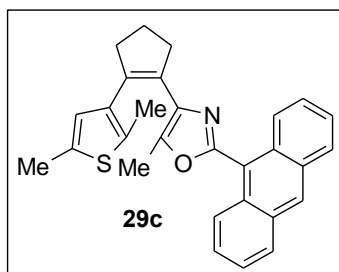
Выход 18 мг (10%), желтое аморфное вещество. ^1H ЯМР (300 МГц, CDCl_3): δ = 2.05-2.19 (м, 1H, $\frac{1}{2}\text{CH}_2$), 2.20 (с, 3H, CH_3), 2.48-2.80 (м, 3H, $\text{CH}_2 + \frac{1}{2}\text{CH}_2$), 4.31-4.43 (с, 1H, CH), 7.12-7.46 (м, 8H, $\text{H}^{\text{аром}}$), 7.91-8.02 (м, 2H, $\text{H}^{\text{аром}}$). ^{13}C ЯМР (75 МГц, CDCl_3): δ = 10.6, 32.2, 32.7, 42.5, 126.1, 126.8, 127.2, 128.4, 129.0, 129.6, 131.2, 135.7, 142.5, 144.2, 159.2. ИК (KBr), cm^{-1} : 3048, 2921, 1638, 1492, 691. Масс-спектр (EI, 70 eV): m/z (%) = 301 (100) $[\text{M}]^+$, 286 (95). Масс-спектр высокого разрешения (ESI-TOF) m/z : $[\text{M}+\text{H}]^+$ вычислено для $\text{C}_{21}\text{H}_{20}\text{NO}$: 302.1539; найдено: 302.1539.



4-[2-(2,5-Диметилтиофен-3-ил)циклопент-1-ен-1-ил]-5-метил-2-фенил-1,3-оксазол (29b).

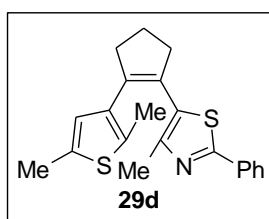
Выход 130 мг (65%), желтые кристаллы, 99-103 °С. ^1H ЯМР (300 МГц, CDCl_3): δ = 1.80 (с, 3H, CH_3), 2.02-2.12 (м, 2H, CH_2), 2.03 (с, 3H, CH_3), 2.38 (с, 3H, CH_3), 2.78 (т, $J = 7.4$ Гц, 2H, CH_2), 2.93 (т, $J = 7.4$ Гц, 2H, CH_2), 6.48 (с, 1H, $\text{H}^{\text{тиофен}}$), 7.48-7.47 (м, 3H, $\text{H}^{\text{аром}}$), 7.97-8.04 (м, 2H,

$H^{аром}$). ^{13}C ЯМР (75 МГц, $CDCl_3$): $\delta = 10.6, 14.3, 15.1, 22.7, 36.8, 38.9, 126.0, 126.2, 127.7, 128.6, 129.7, 130.1, 132.0, 133.9, 135.2, 135.5, 135.8, 145.0, 159.2$. ИК (KBr), cm^{-1} : 2935, 2910, 2841, 1603, 1557, 1436, 771, 692. Масс-спектр (EI, 70 eV): m/z (%) = 335 (35) $[M]^+$, 320 (30) $[M-CH_3]^+$, 214 (100). Масс-спектр высокого разрешения (ESI-TOF) m/z : $[M+H]^+$ вычислено для $C_{21}H_{22}NOS$: 336.1417; найдено: 336.1419.



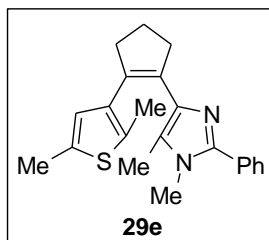
2-(9-Антралил)-4-[2-(2,5-диметилтиофен-3-ил)циклопент-1-ен-1-ил]-5-метил-1,3-оксазол (29с). Выход 159 мг (61%), золотистый порошок, т. пл. 137-138 °С. 1H ЯМР (300 МГц, $CDCl_3$): $\delta = 1.95$ (с, 3H, CH_3), 2.05-2.17 (м, 2H, CH_2), 2.21 (с, 3H, CH_3), 2.43 (с, 3H, CH_3), 2.81 (т, $J = 7.4$ Гц, 2H, CH_2), 3.06 (т, $J = 7.4$ Гц, 2H, CH_2), 6.60 (с, 1H, $H^{тиофен}$), 7.41-7.52 (м, 4H, $H^{аром}$), 8.00-8.10 (м, 4H, $H^{аром}$), 8.58 (с, 1H,

$H^{аром}$). ^{13}C ЯМР (75 МГц, $CDCl_3$): $\delta = 10.7, 14.4, 15.2, 22.8, 29.4, 37.0, 39.0, 122.2, 125.3, 125.7, 126.2, 126.8, 126.9, 128.5, 128.6, 129.8, 130.3, 131.2, 131.3, 131.9, 133.9, 135.4, 135.8, 136.0, 145.7, 157.7$. ИК (KBr), cm^{-1} : 2951, 2917, 2849, 1443, 1166, 1142, 733. Масс-спектр (EI, 70 eV): m/z (%) = 435 (100) $[M]^+$, 420 (60) $[M-CH_3]^+$. Масс-спектр высокого разрешения (ESI-TOF) m/z : $[M+H]^+$ вычислено для $C_{29}H_{26}NOS$: 436.1730; найдено: 436.1720.



5-[2-(2,5-Диметилтиофен-3-ил)циклопент-1-ен-1-ил]-4-метил-2-фенил-1,3-тиазол (29d). Выход 126 мг (60%), желтые кристаллы, т. пл. 130-131 °С. 1H ЯМР (300 МГц, $CDCl_3$): $\delta = 2.00$ (с, 3H, CH_3), 2.03-2.13 (м, 2H, CH_2), 2.10 (с, 3H, CH_3), 2.38 (с, 3H, CH_3), 2.75-2.95 (м, 4H, CH_2), 6.46 (с, 1H, $H^{аром}$), 7.35-7.46 (м, 3H, $H^{аром}$), 7.80-7.92 (м, 2H, $H^{аром}$). ^{13}C ЯМР (75

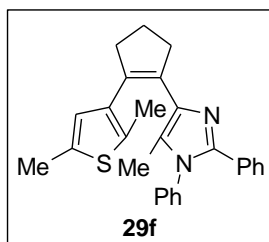
МГц, $CDCl_3$): $\delta = 14.3, 15.3, 16.6, 23.0, 39.0, 39.6, 125.8, 126.3, 128.9, 129.1, 129.6, 129.9, 133.0, 133.9, 134.6, 136.0, 138.1, 149.9, 164.9$. ИК (KBr), cm^{-1} : 2950, 2917, 2843, 1457, 1437, 762, 690. Масс-спектр (EI, 70 eV): m/z (%) = 351 (100) $[M]^+$. Масс-спектр высокого разрешения (ESI-TOF) m/z : $[M+H]^+$ вычислено для $C_{21}H_{22}NS_2$: 352.1188; найдено: 352.1179.



4-[2-(2,5-Диметилтиофен-3-ил)циклопент-1-ен-1-ил]-1,5-диметил-2-фенил-1H-имидазол (29e). Выход 104 мг (50%), желтое аморфное вещество. 1H ЯМР (300 МГц, $CDCl_3$): $\delta = 1.65$ (с, 3H, CH_3), 1.95 (с, 3H, CH_3), 1.97-2.09 (м, 2H, CH_2), 2.37 (с, 3H, CH_3), 2.71-2.83 (м, 2H, CH_2), 2.90-3.01 (м, 2H, CH_2), 3.48 (с, 3H, NCH_3), 6.49 (с, 1H, $H^{аром}$), 7.34-7.65 (м, 5H,

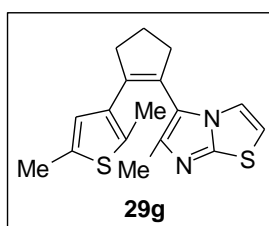
$H^{аром}$). ^{13}C ЯМР (75 МГц, $CDCl_3$): $\delta = 9.4, 14.3, 15.2, 22.9, 31.9, 37.7, 38.9, 125.8, 126.5, 126.9, 128.3, 128.5, 128.7, 129.0, 131.3, 131.7, 133.1, 133.5, 134.9, 135.5, 136.2, 146.6$. ИК (KBr), cm^{-1} : 2961, 2919, 2855, 1692, 1656, 1444, 1260, 1024, 699. Масс-спектр (EI, 70 eV): m/z (%) = 348 (100)

[M]⁺. Масс-спектр высокого разрешения (ESI-TOF) m/z : [M+H]⁺ вычислено для C₂₂H₂₄N₂S: 349.1733; найдено: 349.1179.



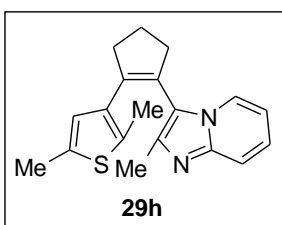
4-[2-(2,5-Диметилтиофен-3-ил)циклопент-1-ен-1-ил]-5-метил-1,2-дифенил-1H-имидазол (29f). Выход 98 мг (40%), желтое аморфное вещество. ¹H ЯМР (300 МГц, CDCl₃): δ = 1.44 (с, 3H, CH₃), 2.03 (с, 3H, CH₃), 2.03-2.13 (м, 2H, CH₂), 2.37 (с, 3H, CH₃), 2.74-2.86 (м, 2H, CH₂), 2.99-3.12 (м, 2H, CH₂), 6.52 (с, 1H, H^{аром}), 7.04-7.44 (м, 10H, H^{аром}). ¹³C ЯМР (75 МГц, CDCl₃): δ = 10.1, 14.4, 15.2, 23.0, 37.5, 38.8, 126.6, 127.1, 127.7, 127.9, 128.0, 128.3, 128.5, 129.5, 130.9, 131.7, 133.2, 133.9, 135.0, 136.0, 136.1, 137.7, 145.8. ИК (KBr), см⁻¹: 2949, 2916, 1598, 1497, 1396, 770, 730, 697. Масс-спектр (EI, 70 eV): m/z (%) = 410 (40) [M]⁺, 395 (100) [M-CH₃]⁺. Масс-спектр высокого разрешения (ESI-TOF) m/z : [M+H]⁺ вычислено для C₂₂H₂₄N₂S: 411.1889; найдено: 411.1879.

5-[2-(2,5-Диметилтиофен-3-ил)циклопент-1-ен-1-ил]-6-метилимидазо[2,1-b][1,3]тиазол (29g)

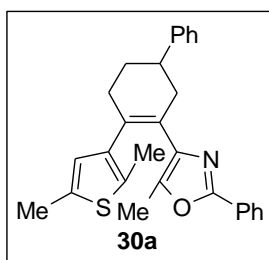


Выход 107 мг (57%), светло-коричневое аморфное вещество. ¹H ЯМР (300 МГц, CDCl₃): δ = 1.73 (с, 3H, CH₃), 2.00-2.13 (м, 2H, CH₂), 2.22 (с, 3H, CH₃), 2.34 (с, 3H, CH₃), 2.74-2.94 (м, 4H, CH₂), 6.41-6.53 (м, 2H, H^{тиофен}+H^{имидазотиазол}), 6.67 (д, J = 4.4 Гц, 1H, H^{имидазотиазол}). ¹³C ЯМР (75 МГц, CDCl₃): δ = 13.8, 15.1, 23.1, 37.0, 38.2, 110.6, 118.6, 125.3, 126.7, 133.1, 134.4, 136.2, 136.3, 147.4. ИК (KBr), см⁻¹: 2961, 2918, 1699, 1455, 1260, 1095, 1024, 802, 731, 657. Масс-спектр (EI, 70 eV): m/z (%) = 314 (100) [M]⁺. Масс-спектр высокого разрешения (ESI-TOF) m/z : [M+H]⁺ вычислено для C₁₇H₁₉N₂S₂: 315.0984; найдено: 315.0972.

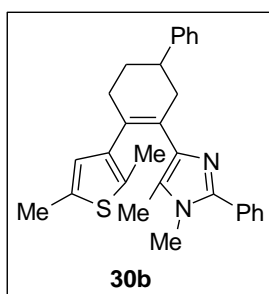
3-[2-(2,5-Диметилтиофен-3-ил)циклопент-1-ен-1-ил]-2-метилимидазо[1,2-a]пиридин (29h)



Выход 88 мг (48%), желтое аморфное вещество. ¹H ЯМР (300 МГц, CDCl₃): δ = 1.64 (с, 3H, CH₃), 2.07-2.18 (м, 2H, CH₂), 2.25 (с, 3H, CH₃), 2.28 (с, 3H, CH₃), 2.80-2.94 (м, 4H, CH₂), 6.39 (с, 1H, H^{тиофен}), 6.51-6.60 (м, 1H, H^{имидазопиридин}), 6.99-7.09 (м, 1H, H^{имидазопиридин}), 7.45 (д, J = 9.0 Гц, 1H, H^{имидазопиридин}), 7.56 (д, J = 6.9 Гц, 1H, H^{имидазопиридин}). ¹³C ЯМР (75 МГц, CDCl₃): δ = 13.9, 14.4, 15.1, 23.4, 36.7, 38.2, 111.2, 116.4, 119.3, 123.3, 124.1, 125.1, 126.2, 133.1, 134.5, 135.9, 139.0, 141.2, 144.4. ИК (KBr), см⁻¹: 2918, 2848, 1698, 1499, 1438, 1342, 752, 737. Масс-спектр (EI, 70 eV): m/z (%) = 308 (100) [M]⁺. Масс-спектр высокого разрешения (ESI-TOF) m/z : [M+H]⁺ вычислено для C₁₉H₂₁N₂S: 309.1420; найдено: 309.1422.



4-[2-(2,5-Диметилтиофен-3-ил)-5-фенилциклогекс-1-ен-1-ил]-5-метил-2-фенил-1,3-оксазол (30a). Выход 130 мг (51%), желтый порошок, т. пл. 137-139 °С. ^1H ЯМР (300 МГц, CDCl_3): δ = 1.81 (с, 3H, CH_3), 2.07 (с, 3H, CH_3), 2.12-2.66 (м, 8H, $\text{CH}_3 + 2\times\text{CH}_2 + \frac{1}{2}\text{CH}_2$), 2.94-3.16 (м, 2H, $\text{CH} + \frac{1}{2}\text{CH}_2$), 6.45 (с, 1H, $\text{H}^{\text{тиофен}}$), 7.17-7.52 (м, 8H, $\text{H}^{\text{аром}}$), 7.91-8.03 (м, 2H, $\text{H}^{\text{аром}}$). ^{13}C ЯМР (75 МГц, CDCl_3): δ = 10.7, 14.2, 15.2, 30.1, 32.4, 37.6, 40.4, 125.2, 126.0, 126.5, 126.6, 126.7, 127.0, 127.2, 127.8, 128.0, 128.5, 128.8, 129.5, 129.8, 131.3, 132.3, 135.2, 136.5, 137.0, 137.5, 139.1, 144.5, 145.3, 159.4. ИК (KBr), cm^{-1} : 2917, 2855, 1449, 756, 694. Масс-спектр (EI, 70 eV): m/z (%) = 425 (100) $[\text{M}]^+$. Масс-спектр высокого разрешения (ESI-TOF) m/z : $[\text{M}+\text{H}]^+$ вычислено для $\text{C}_{28}\text{H}_{28}\text{NOS}$: 426.1886; найдено: 426.1890.

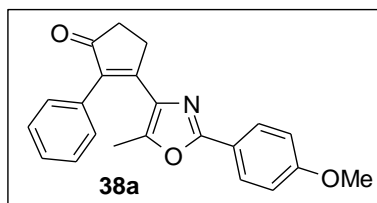


4-[2-(2,5-Диметилтиофен-3-ил)-5-фенилциклогекс-1-ен-1-ил]-1,5-диметил-2-фенил-1H-имидазол (30b). Выход 152 мг (58%), белые кристаллы, т. пл. 127.5-128 °С. ^1H ЯМР (300 МГц, CDCl_3): δ = 1.69 (с, 3H, CH_3), 1.88-2.16 (м, 5H, $\text{CH}_3 + \text{CH}_2$), 2.37 (с, 3H, CH_3), 2.43-2.62 (м, 3H, $\text{CH}_2 + \frac{1}{2}\text{CH}_2$), 2.98-3.19 (м, 2H, $\text{CH} + \frac{1}{2}\text{CH}_2$), 3.43 (с, 3H, CH_3), 6.48 (с, 1H, $\text{H}^{\text{тиофен}}$), 7.15-7.58 (м, 10H, $\text{H}^{\text{аром}}$). ^{13}C ЯМР (75 МГц, CDCl_3): δ = 9.7, 14.2, 15.2, 30.3, 31.8, 32.5, 38.7, 40.7, 125.1, 125.9, 127.1, 128.2, 128.3, 128.4, 128.9, 129.9, 130.4, 131.3, 131.5, 134.2, 138.6, 139.9, 146.1, 147.1. ИК (KBr), cm^{-1} : 2911, 2877, 1473, 1428, 759, 701. Масс-спектр (EI, 70 eV): m/z (%) = 438 (70) $[\text{M}]^+$, 423 (100) $[\text{M}-\text{CH}_3]^+$. Масс-спектр высокого разрешения (ESI-TOF) m/z : $[\text{M}+\text{H}]^+$ вычислено для $\text{C}_{29}\text{H}_{31}\text{N}_2\text{S}$: 439.2202; найдено: 439.2186.

IV.5. Фотоперегруппировка диарилэтенов, содержащих оксазолильные и фенильные остатки

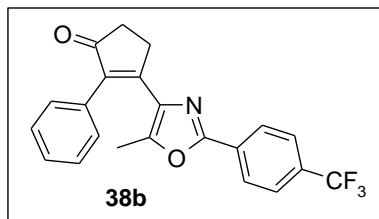
Диарилэтены **38a-c** синтезированы аналогично соединениям **6-12**.

3-[2-(4-Метоксифенил)-5-метил-1,3-оксазол-4-ил]-2-фенилциклопент-2-ен-1-он (38a).



Выход 40%, желтые кристаллы, т. пл. 150-152 °С. ^1H ЯМР (300 МГц, CDCl_3): δ = 1.68 (с, 3H, CH_3), 2.65-2.74 (м, 2H, CH_2), 3.07-3.17 (м, 2H, CH_2), 6.98 (д, $J = 8.8$ Гц, 2H, $\text{H}^{\text{аром}}$), 7.27-7.41 (м, 5H, $\text{H}^{\text{аром}}$), 7.94 (д, $J = 8.8$ Гц, 2H, $\text{H}^{\text{аром}}$). ^{13}C ЯМР (75 МГц, CDCl_3): δ = 11.6, 29.2, 34.7, 55.4, 114.2, 119.8, 127.7, 127.8, 128.4, 129.1, 132.5, 132.7, 139.2, 147.4, 160.5, 161.1, 161.4, 207.4. ИК (KBr), cm^{-1} : 2931, 1694, 1627, 1505, 1259, 1154, 1030. Масс-спектр (EI, 70 eV): m/z (%) = 345 (100) $[\text{M}]^+$, 330 (17) $[\text{M}-\text{CH}_3]^+$, 316 (25). Масс-

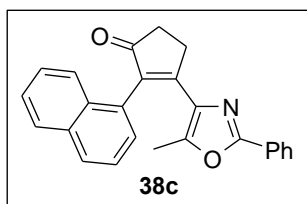
спектр высокого разрешения (ESI-TOF) m/z : $[M+H]^+$ вычислено для $C_{22}H_{20}NO_3$: 346.1438; найдено: 346.1436.



3-{5-Метил-2-[4-(трифторметил)фенил]-1,3-оксазол-4-ил}-2-фенилциклопент-2-ен-1-он (38b). Выход 27%, оранжевые кристаллы, т. пл. 168-170 °С. 1H ЯМР (300 МГц, $CDCl_3$): δ = 1.73 (с, 3H, CH_3), 2.68-2.75 (м, 2H, CH_2), 3.09-3.19 (м, 2H, CH_2), 7.29-7.41 (м, 5H, $H^{аром}$), 7.73 (д, J = 8.1 Гц, 2H, $H^{аром}$), 8.12 (д, J = 8.1 Гц,

2H, $H^{аром}$). ^{13}C ЯМР (75 МГц, $CDCl_3$): δ = 11.7, 29.2, 34.7, 125.8, 126.4, 127.9, 128.5, 128.7, 129.1, 129.4, 130.2, 132.3, 133.4, 139.8, 148.8, 159.1, 160.2, 207.2. ИК (KBr), cm^{-1} : 3054, 1697, 1621, 1326, 1166, 1073. Масс-спектр (EI, 70 eV): m/z (%) = 383 (100) $[M]^+$, 368 (50) $[M-CH_3]^+$, 354 (45). Масс-спектр высокого разрешения (ESI-TOF) m/z : $[M+H]^+$ вычислено для $C_{22}H_{17}F_3NO_2$: 384.1206; найдено: 384.1203.

3-(5-Метил-2-фенил-1,3-оксазол-4-ил)-2-(1-нафтил)циклопент-2-ен-1-он (38с). Выход 26%, желтые кристаллы, т. пл. 224-226 °С. 1H ЯМР (300 МГц, $CDCl_3$): δ =

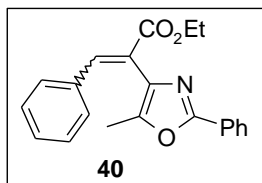


1.34 (с, 3H, CH_3), 2.78-2.88 (м, 2H, CH_2), 3.28-3.39 (м, 2H, CH_2), 7.31-7.56 (м, 7H, $H^{аром}$), 7.64 (д, J = 8.2 Гц, 1H, $H^{аром}$), 7.80-7.97 (м, 4H, $H^{аром}$). ^{13}C ЯМР (75 МГц, $CDCl_3$): δ = 11.5, 29.5, 34.7, 125.4, 125.5, 125.8, 126.0, 126.1, 126.9, 127.8, 128.4, 128.5, 128.7, 130.3, 130.7, 131.4, 132.9, 133.7,

138.7, 149.0, 160.0, 162.8, 207.6. ИК (KBr), cm^{-1} : 3046, 1687, 1628, 1191, 1155, 775. Масс-спектр (EI, 70 eV): m/z (%) = 365 (80) $[M]^+$, 262 (30), 219 (100). Масс-спектр высокого разрешения (ESI-TOF) m/z : $[M+H]^+$ вычислено для $C_{25}H_{20}NO_2$: 366.1489; найдено: 366.1485.

Получение соединения 40. К раствору кислоты **39** (400 мг, 1.84 ммоль) в смеси триэтиламина (2 мл) и уксусного ангидрида (2 мл) прибавили бензальдегид (0.2 мл, 2.03 ммоль) и кипятили 5 часов. Охлажденную реакционную массу вылили в воду (100 мл), экстрагировали этилацетатом (2 x 50 мл), промыли водой (2 x 100 мл) и упарили в вакууме. Полученную смесь без дополнительной очистки растворили в бензоле (5 мл), прибавили этанол (0.1 мл, 2.17 ммоль), *пара*-толуолсульфокислоту (*p*-TsOH, 19 мг, 0.11 ммоль) и кипятили с насадкой Дина-Старка до полной конверсии фотохромной кислоты. Полученный раствор упарили в вакууме и очистили колоночной хроматографией. Получили 250 мг (45%) диарилэтена **40** в виде желтого масла.

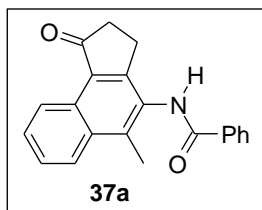
Этил-2-(5-метил-2-фенил-1,3-оксазол-4-ил)-3-фенилпроп-2-еноат (40). ^1H ЯМР (300 МГц,



CDCl_3): $\delta = 1.33$ (т, $J = 7.1$ Гц, 3H, CH_3), 2.01 (с, 3H, CH_3), 4.31 (кв, $J = 7.1$ Гц, 2H, CH_2), 7.21-7.33 (м, 5H, $\text{H}^{\text{аром}}$), 7.40-7.49 (м, 3H, $\text{H}^{\text{аром}}$), 7.99 (с, 1H, CH), 8.01-8.10 (м, 2H, $\text{H}^{\text{аром}}$). ^{13}C ЯМР (75 МГц, CDCl_3): $\delta = 10.6, 14.3, 61.3, 123.3, 126.2, 127.7, 128.4, 128.6, 129.4, 130.0, 131.0, 134.6, 143.9, 146.2, 160.1, 166.9$. ИК (KBr), cm^{-1} : 2982, 1713, 1251, 1035, 694. Масс-спектр (EI, 70 eV): m/z (%) = 333 (70) $[\text{M}]^+$, 287 (40) $[\text{M}-\text{EtOH}]^+$, 259 (55). Масс-спектр высокого разрешения (ESI-TOF) m/z : $[\text{M}+\text{H}]^+$ вычислено для $\text{C}_{21}\text{H}_{20}\text{NO}_3$: 334.1438; найдено: 334.1434.

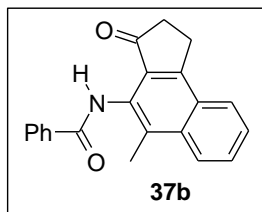
Фотопродукты 37 и 41 (общая процедура). Раствор исходного диарилэтена (0.3 ммоль) в CHCl_3 (3 мл) облучали в стандартной кварцевой кювете ($1 \times 1 \times 4 \text{ см}^3$) с помощью УФ лампы ($\lambda = 365 \text{ нм}$, 6W) до полной конверсии диарилэтена (ТСХ контроль). После завершения реакции раствор упаривали в вакууме, остаток очищали колоночной хроматографией (соединения **37b,f, 45**) или перекристаллизацией из небольшого количества смеси дихорметан/петролейный эфир 1:1 (соединения **37a,c-e,g**).

N-(5-Метил-1-оксо-2,3-дигидро-1H-циклопента[а]нафталин-4-ил)бензамид (37a). Время



облучения 4 ч. Выход 76 мг (80%), белые кристаллы, т. пл. 248-250 °С. ^1H ЯМР (400 МГц, $\text{DMSO}-d_6$): $\delta = 2.65$ (с, 3H, CH_3), 2.72-2.78 (м, 2H, CH_2), 3.06-3.13 (м, 2H, CH_2), 7.56-7.77 (м, 5H, $\text{H}^{\text{аром}}$), 8.09 (д, $J = 7.2$ Гц, 2H, $\text{H}^{\text{аром}}$), 8.23 (д, $J = 8.3$ Гц, 1H, $\text{H}^{\text{аром}}$), 9.13 (д, $J = 8.0$ Гц, 1H, $\text{H}^{\text{аром}}$), 10.30 (с, 1H, NH). ^{13}C ЯМР (101 МГц, $\text{DMSO}-d_6$): $\delta = 15.0, 24.4, 36.7, 123.6, 125.7, 127.2, 127.9, 128.2, 128.8, 129.0, 129.6, 132.2, 132.3, 132.5, 134.4, 140.1, 157.8, 166.2, 207.1$. ИК (KBr), cm^{-1} : 3294 (NH), 1703, 1638, 1505, 1484, 1279. Масс-спектр (EI, 70 eV): m/z (%) = 315 (60) $[\text{M}]^+$, 210 (20) $[\text{M}-\text{PhCO}]^+$, 105 (100). Масс-спектр высокого разрешения (ESI-TOF) m/z : $[\text{M}+\text{H}]^+$ вычислено для $\text{C}_{21}\text{H}_{18}\text{NO}_2$: 316.1332; найдено: 316.1332.

N-(5-Метил-3-оксо-2,3-дигидро-1H-циклопент[а]нафталин-4-ил)бензамид (37b). Время

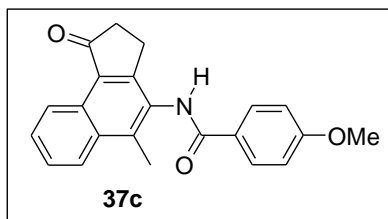


облучения 15 ч. Выход 52 мг (55%), белые кристаллы, т. пл. 174-176 °С. ^1H ЯМР (400 МГц, CDCl_3): $\delta = 2.60$ (с, 3H, CH_3), 2.83-2.87 (м, 2H, CH_2), 3.38-3.43 (м, 2H, CH_2), 7.52-7.60 (м, 3H, $\text{H}^{\text{аром}}$), 7.60-7.64 (м, 1H, $\text{H}^{\text{аром}}$), 7.73-7.79 (м, 1H, $\text{H}^{\text{аром}}$), 8.04 (д, $J = 7.6$ Гц, 1H, $\text{H}^{\text{аром}}$), 8.13 (д, $J = 6.8$ Гц, 2H, $\text{H}^{\text{аром}}$), 8.20 (д, $J = 8.5$ Гц, 1H, $\text{H}^{\text{аром}}$), 10.05 (с, 1H, NH). ^{13}C ЯМР (101 МГц, CDCl_3): $\delta = 15.7, 23.8, 36.4, 124.7, 125.7, 126.1, 127.2, 127.7, 128.3, 128.5, 128.8, 129.8, 129.9, 131.9, 134.4, 137.1, 155.7, 165.8, 208.3$. ИК (KBr), cm^{-1} : 2925, 1686, 1487, 1412, 1265, 1027, 706. ИК (CHCl_3), cm^{-1} : 3340 (NH). Масс-спектр (EI, 70 eV): m/z (%) = 315 (10) $[\text{M}]^+$, 210 (100) $[\text{M}-$

PhCO]⁺. Масс-спектр высокого разрешения (ESI-TOF) m/z : $[M+H]^+$ вычислено для C₂₁H₁₈NO₂: 316.1332; найдено: 316.1330.

N-(5-Метил-1-оксо-2,3-дигидро-1H-циклопента[а]нафталин-4-ил)-4-метокси-бензамид

(37c). Время облучения 4 ч. Выход 71 мг (69%), желтые кристаллы, т. пл. 225-227 °С. ¹H ЯМР

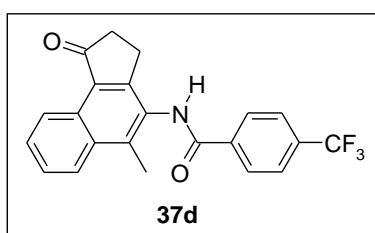


(300 МГц, DMSO-d₆): δ = 2.62 (с, 3H, CH₃), 2.65-2.75 (м, 2H, CH₂), 3.00-3.13 (м, 2H, CH₂), 3.85 (с, 3H, CH₃), 7.10 (д, J = 8.2 Гц, 2H, H^{аром}), 7.60-7.78 (м, 2H, H^{аром}), 8.06 (д, J = 8.2 Гц, 2H, H^{аром}), 8.20 (д, J = 7.9 Гц, 1H, H^{аром}), 9.11 (д, J = 7.9 Гц, 1H, H^{аром}), 10.13 (с, 1H, NH). ¹³C ЯМР (75 МГц, DMSO-d₆): δ = 15.0, 24.3, 36.7, 55.9,

114.2, 123.6, 125.6, 126.5, 127.2, 128.1, 128.7, 129.5, 130.1, 132.5, 140.0, 157.9, 162.5, 165.6, 207.0.

ИК (KBr), см⁻¹: 3204 (NH), 1692, 1629, 1606, 1495, 1260, 1174. Масс-спектр (EI, 70 eV): m/z (%) = 345 (45) [M]⁺, 135 (100). Масс-спектр высокого разрешения (ESI-TOF) m/z : $[M+H]^+$ вычислено для C₂₂H₂₀NO₃: 346.1438; найдено: 346.1433.

N-(5-Метил-1-оксо-2,3-дигидро-1H-циклопента[а]нафталин-4-ил)-4-(трифторметил)бензамид (37d). Время облучения 8 ч. Выход 75 мг (65%), т. пл.

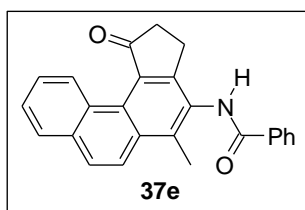


305-307 °С. ¹H ЯМР (300 МГц, DMSO-d₆): δ = 2.64 (с, 3H, CH₃), 2.69-2.80 (м, 2H, CH₂), 3.02-3.16 (м, 2H, CH₂), 7.62-7.80 (м, 2H, H^{аром}), 7.90-8.02 (м, 2H, H^{аром}), 8.17-8.34 (м, 3H, H^{аром}), 9.07-9.16 (м, 1H, H^{аром}), 10.54 (с, 1H, NH). ¹³C ЯМР (75 МГц, DMSO-d₆): δ =

15.0, 24.3, 36.7, 123.6, 125.7, 126.0, 126.0, 127.3, 128.2, 128.9, 129.1, 129.7, 131.8, 132.4, 138.2, 140.0, 157.5, 165.1, 207.0. ИК (KBr), см⁻¹: 3231 (NH), 1698, 1648, 1522, 1499, 1327, 1163, 1118.

Масс-спектр (EI, 70 eV): m/z (%) = 383 (40) [M]⁺, 210 (35), 173 (100). Масс-спектр высокого разрешения (ESI-TOF) m/z : $[M+H]^+$ вычислено для C₂₂H₁₇F₃NO₂: 384.1206; найдено: 384.1199.

N-(5-Метил-1-оксо-2,3-дигидро-1H-циклопента[с]фенантрен-4-ил)бензамид (37e). Время

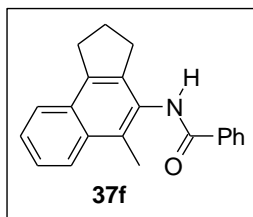


облучения 4 ч. Выход 81 мг (74%), белые кристаллы, т. пл. 263-265 °С. ¹H ЯМР (300 МГц, DMSO-d₆): δ = 2.69 (с, 3H, CH₃), 2.78-2.91 (м, 2H, CH₂), 3.07-3.22 (м, 2H, CH₂), 7.51-7.45 (м, 5H, H^{аром}), 7.95-8.20 (м, 5H, H^{аром}), 9.16 (д, J = 8.1 Гц, 1H, H^{аром}), 10.34 (с, 1H, NH). ¹³C ЯМР (75 МГц, DMSO-d₆): δ = 15.6, 23.9, 36.9, 123.4, 125.4, 127.7, 127.9, 128.1,

128.2, 128.4, 128.5, 129.0, 130.5, 132.1, 132.3, 133.0, 134.4, 140.2, 156.5, 166.2, 205.0. ИК (KBr), см⁻¹: 3351 (NH), 1687, 1665, 1509, 1481, 1278. Масс-спектр (EI, 70 eV): m/z (%) = 365 (100) [M]⁺,

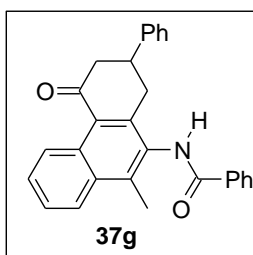
260 (30) [M-PhCO]⁺. Масс-спектр высокого разрешения (ESI-TOF) m/z : $[M+H]^+$ вычислено для C₂₅H₂₀NO₂: 366.1489; найдено: 366.1475.

N-(5-Метил-2,3-дигидро-1H-циклопента[а]нафталин-4-ил)бензамид (37f). Время облучения



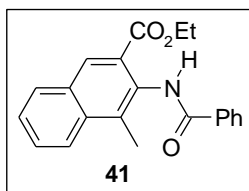
9 ч. Выход 45 мг (50%), белые кристаллы, т. пл. 243-245 °С. ¹H ЯМР (600 МГц, CDCl₃): δ = 2.21-2.28 (м, 2H, CH₂), 2.62 (с, 3H, CH₃), 3.08 (т, J = 7.3 Гц, 2H, CH₂), 3.32 (т, J = 7.4 Гц, 2H, CH₂), 7.49-7.55 (м, 4H, H^{аром}), 7.58-7.62 (м, 1H, H^{аром}), 7.72 (с, 1H, NH), 7.82 (д, J = 8.3 Гц, 1H, H^{аром}), 7.99 (д, J = 7.3 Гц, 2H, H^{аром}), 8.07 (д, J = 7.3 Гц, 1H, H^{аром}). ¹³C ЯМР (151 МГц, CDCl₃): δ = 13.8, 24.0, 31.7, 32.4, 124.9, 125.1, 125.2, 125.6, 127.3, 128.8, 128.8, 129.6, 129.8, 131.8, 132.5, 134.6, 138.6, 138.9, 166.1. ИК (KBr), см⁻¹: 3289 (NH), 1639, 1509, 1486, 1281. Масс-спектр (EI, 70 eV): m/z (%) = 301 (40) [M]⁺, 196 (60) [M-PhCO]⁺, 180 (35), 105 (100). Масс-спектр высокого разрешения (ESI-TOF) m/z: [M+H]⁺ вычислено для C₂₁H₂₀NO: 302.1539; найдено: 302.1539.

N-(10-Метил-5-оксо-7-фенил-5,6,7,8-тетрагидрофенантрен-9-ил)бензамид (37g). Время



облучения 12 ч. Выход 83 мг (68%), белые кристаллы, т. пл. 259-261 °С. В спектрах наблюдается двойной набор некоторых сигналов, что обусловлено динамическим эффектом ЯМР (см. Приложение 5). ¹H ЯМР (600 МГц, DMSO-d₆): δ = 2.61, 2.64 (с, 3H, CH₃), 2.85-2.94 (м, 1H, ½ CH₂), 3.04-3.21 (м, 2H, CH₂), 3.41-3.51 (м, 2H, CH + ½ CH₂), 7.22 (т, J = 7.3 Гц, 1H, H^{аром}), 7.29-7.34 (м, 2H, H^{аром}), 7.35-7.39 (м, 2H, H^{аром}), 7.51-7.56 (м, 2H, H^{аром}), 7.58-7.62 (м, 1H, H^{аром}), 7.62-7.67 (м, 1H, H^{аром}), 7.68-7.72 (м, 1H, H^{аром}), 8.04 (д, J = 7.2 Гц, 2H, H^{аром}), 8.21 (д, J = 8.3, 1H, H^{аром}), 9.41 (д, J = 8.7 Гц, 1H, H^{аром}), 10.17, 10.23 (с, 1H, NH). ¹³C ЯМР (75 МГц, DMSO-d₆): δ = 15.3, 15.4, 34.4, 34.7, 47.0, 47.3, 125.3, 126.7, 127.1, 127.3, 128.0, 128.7, 129.0, 130.0, 132.0, 132.3, 132.6, 134.1, 139.5, 139.8, 144.1, 145.0, 166.1, 199.8. ИК (KBr), см⁻¹: 3233 (NH), 1665, 1637, 1503, 1485, 1287. Масс-спектр (EI, 70 eV): m/z (%) = 405 (100) [M]⁺, 300 (15) [M-PhCO]⁺. Масс-спектр высокого разрешения (ESI-TOF) m/z: [M+H]⁺ вычислено для C₂₈H₂₄NO₂: 406.1802; найдено: 406.1803.

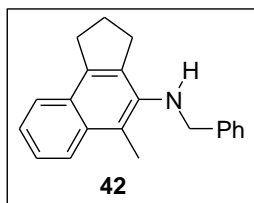
Этил-4-метил-3-[(фенилкарбонил)амино]нафталин-2-карбоксилат (41). Время облучения 13



ч. Выход 45 мг (45%), белые кристаллы, т. пл. 75-76 °С. ¹H ЯМР (300 МГц, CDCl₃): δ = 1.42 (т, J = 7.0 Гц, 3H, CH₃), 2.62 (с, 3H, CH₃), 4.40 (кв, J = 7.0 Гц, 2H, CH₂), 7.49-7.60 (м, 4H, H^{аром}), 7.63-7.70 (м, 1H, H^{аром}), 7.92 (д, J = 8.1 Гц, 1H, H^{аром}), 8.05-8.16 (м, 3H, H^{аром}), 8.47 (с, 1H, H^{аром}), 10.32 (с, 1H, NH). ¹³C ЯМР (75 МГц, CDCl₃): δ = 14.2, 15.6, 61.6, 122.2, 124.7, 126.0, 127.6, 128.7, 129.6, 130.3, 130.9, 131.1, 131.5, 131.8, 134.6, 135.4, 165.4, 167.9. ИК (KBr), см⁻¹: 3331 (NH), 2987, 1696, 1512, 1478, 1296, 1272, 1208, 1024. Масс-спектр (EI, 70 eV): m/z (%) = 333 (14) [M]⁺, 228 (30) [M-PhCO]⁺, 105 [PhCO]⁺. Масс-спектр высокого разрешения (ESI-TOF) m/z: [M+H]⁺ вычислено для C₂₁H₂₀NO₃: 334.1438; найдено: 334.1442.

Восстановление фотопродукта 37a. Соединение **37a** (100 мг, 0.32 ммоль) суспендировали в безводном диэтиловом эфире (5 мл), прибавили LiAlH_4 (122 мг, 3.2 ммоль) и кипятили 10 ч с эффективным обратным холодильником. Реакционную смесь охладили до 0 °С ледяной водой и осторожно погасили этилацетатом (10 мл). Образовавшуюся суспензию вылили в ледяную воду (100 мл) и экстрагировали этилацетатом (2 x 20 мл). Объединенные органические фазы промыли водой, пропустили через тонкий слой силикагеля (толщиной 2 см) и упарили в вакууме. Остаток очистили флэш-хроматографией (петролейный эфир - этилацетат, 20:1) и получили 47 мг (51 %) соединения **42** в виде желтого масла.

N-Бензил-5-метил-2,3-дигидро-1H-циклопента[а]нафталин-4-амин (42). ^1H ЯМР (300 МГц,

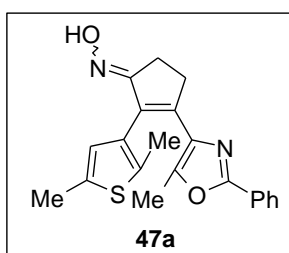


CDCl_3): δ = 2.15-2.30 (м, 2H, CH_2), 3.01 (т, J = 7.1 Гц, 2H, CH_2), 3.28 (т, J = 7.3 Гц, 2H, CH_2), 4.30 (с, 2H, CH_2), 7.27-7.50 (м, 7H, $\text{H}^{\text{аром}}$), 7.75 (д, J = 8.0 Гц, 1H, $\text{H}^{\text{аром}}$), 7.95 (д, J = 8.4 Гц, 1H, $\text{H}^{\text{аром}}$). ^{13}C ЯМР (75 МГц, CDCl_3): δ = 13.2, 24.4, 31.6, 32.4, 53.6, 119.4, 123.2, 124.0, 124.8, 124.9, 127.0, 127.3, 127.9, 128.6, 133.4, 135.2, 138.7, 140.5, 142.1. ИК (KBr), cm^{-1} : 2950, 2926,

1588, 1453, 1384, 1188, 1116, 751, 699. Масс-спектр (EI, 70 eV): m/z (%) = 287 (100) $[\text{M}]^+$, 272 (25) $[\text{M}-\text{CH}_3]^+$, 196 (95) $[\text{M}-\text{C}_7\text{H}_7]^+$. Масс-спектр высокого разрешения (ESI-TOF) m/z : $[\text{M}+\text{H}]^+$ вычислено для $\text{C}_{21}\text{H}_{22}\text{N}$: 288.1747; найдено: 288.1744.

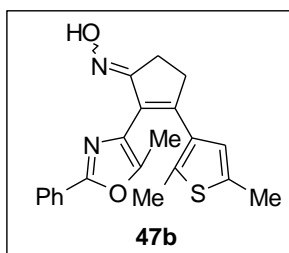
IV.6. Диарилэтены с внутримолекулярной водородной связью

Оксимы 47. Смесь кетона **6** (2.0 ммоль), гидрохлорида гидроксиламина (0.40 г, 6.0 ммоль) и безводного ацетата натрия (0.64 г, 6.0 ммоль) в этаноле (7 мл) кипятили 3 ч и выливали в воду (70 мл). Выпавший осадок отфильтровывали, промывали водой (2 x 30 мл) и перекристаллизовывали из этанола.

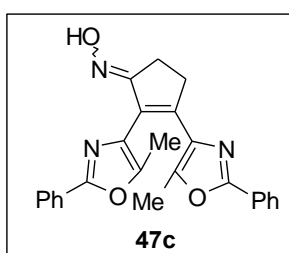


N-Гидрокси- 2-(2,5-диметилтиофен-3-ил)-3-(5-метил-2-фенил-1,3-оксазол-4-ил)циклопент-2-ен-1-имин (47a). Выход 0.65 г (90%), желтый порошок, т. пл. 95-97 °С. ^1H ЯМР (300 МГц, CDCl_3): δ = 1.83 (с, 3H, CH_3), 2.06 (с, 3H, CH_3), 2.41 (с, 3H, CH_3), 1.85-1.97 (м, 2H, CH_2), 3.00-3.17 (м, 2H, CH_2), 6.59 (с, 1H, $\text{H}^{\text{тиофен}}$), 7.40-7.53 (м, 3H, $\text{H}^{\text{аром}}$), 7.93-8.06 (м, 2H, $\text{H}^{\text{аром}}$). ^{13}C ЯМР (75 МГц, CDCl_3): δ = 10.9, 14.3, 15.3, 24.6, 32.5,

126.2, 126.3, 127.0, 127.4, 128.8, 130.0, 130.1, 131.7, 133.3, 134.5, 136.2, 145.7, 146.9, 159.8, 168.4. ИК (KBr), cm^{-1} : 3273, 2917, 1701, 1628, 1488, 1448, 1193, 867, 692. Масс-спектр (EI, 70 eV): m/z (%) = 364 (25), $[\text{M}]^+$, 347 (100), $[\text{M}-\text{OH}]^+$. Масс-спектр высокого разрешения (ESI-TOF) m/z : $[\text{M}+\text{H}]^+$ вычислено для $\text{C}_{21}\text{H}_{21}\text{N}_2\text{O}_2\text{S}$: 365.1318; найдено: 365.1299

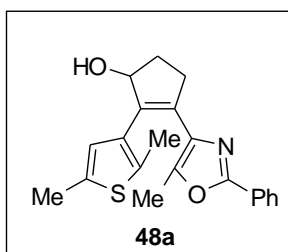


N-Гидрокси-3-(2,5-диметилтиофен-3-ил)-2-(5-метил-2-фенил-1,3-оксазол-4-ил)циклопент-2-ен-1-имин (47b). Выход 0.62 г (85%), желтый порошок, т. пл. 165-166 °С. ^1H ЯМР (300 МГц, CDCl_3): δ = 1.85 (с, 3H, CH_3), 2.03 (с, 3H, CH_3), 2.38 (с, 3H, CH_3), 2.82-2.99 (м, 4H, CH_2), 6.52 (с, 1H, $\text{H}^{\text{тиофен}}$), 7.34-7.51 (м, 3H, $\text{H}^{\text{аром}}$), 7.99 (уш с, 1H, OH), 8.05-8.15 (м, 2H, $\text{H}^{\text{аром}}$). ^{13}C ЯМР (75 МГц, CDCl_3): δ = 10.6, 14.7, 12.2, 25.0, 34.3, 125.6, 126.1, 126.6, 127.3, 127.7, 128.5, 129.8, 130.0, 133.8, 134.5, 136.5, 146.8, 151.2, 160.1, 166.6. ИК (KBr), cm^{-1} : 3262, 2917, 1643, 1555, 1488, 1448, 1334, 1143, 963, 775, 693. Масс-спектр (EI, 70 eV): m/z (%) = 364 (15), $[\text{M}]^+$, 347 (30), $[\text{M-OH}]^+$. Масс-спектр высокого разрешения (ESI-TOF) m/z : $[\text{M+H}]^+$ вычислено для $\text{C}_{21}\text{H}_{21}\text{N}_2\text{O}_2\text{S}$: 365.1318; найдено: 365.1315



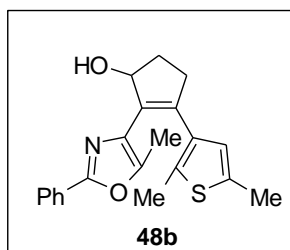
N-Гидрокси-2,3-бис(5-метил-2-фенил-1,3-оксазол-4-ил)-2-циклопент-2-ен-1-имин (47c). Выход 0.72 г (87%), желтый порошок, т. пл. 190-192 °С. ^1H ЯМР (300 МГц, CDCl_3): δ = 2.02 (с, 3H, CH_3), 2.07 (с, 3H, CH_3), 2.90-3.02 (м, 2H, CH_2), 3.04-3.14 (м, 2H, CH_2), 7.34-7.48 (м, 6H, H^{phenyl}), 7.93-8.00 (м, 2H, $\text{H}^{\text{аром}}$), 8.05-8.12 (м, 2H, $\text{H}^{\text{аром}}$). ^{13}C ЯМР (75 МГц, CDCl_3): δ = 11.2, 11.7, 24.7, 32.8, 126.2, 126.5, 127.4, 127.6, 128.6, 128.8, 130.0, 130.2, 133.1, 146.7, 146.8, 160.1, 160.3, 167.0. Масс-спектр (EI, 70 eV): m/z (%) = 411 (55) $[\text{M}]^+$, 394 (100), $[\text{M-OH}]^+$. ИК (KBr), cm^{-1} : 3283, 3055, 2914, 1615, 1488, 1449, 1334, 1196, 991, 867, 690. Масс-спектр высокого разрешения (ESI-TOF) m/z : $[\text{M+H}]^+$ вычислено для $\text{C}_{25}\text{H}_{22}\text{N}_3\text{O}_3$: 412.1656; найдено: 412.1644.

Спирты 48. Кетон **6** (0.5 ммоль) растворяли в метаноле (3 мл) и прибавляли NaBH_4 (0.095 г, 2.5 ммоль) по частям. Полученный раствор перемешивали 2 ч при комнатной температуре, выливали в воду (100 мл) и экстрагировали этилацетатом (3 × 20 мл). Объединенные органические фазы промывали водой (100 мл), сушили над безводным MgSO_4 и упаривали в вакууме.

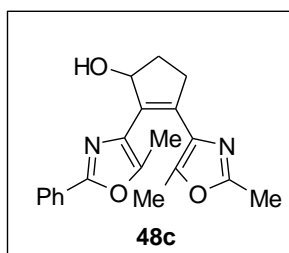


2-(2,5-Диметилтиофен-3-ил)-3-(5-метил-2-фенил-1,3-оксазол-4-ил)циклопент-2-ен-1-ол (48a). Выход 0.16 г (93%), желтый порошок, т. пл. 115-117 °С. ^1H ЯМР (300 МГц, CDCl_3): δ = 1.83 (с, 3H, CH_3), 1.92-2.03 (м, 4H), 2.35-2.52 (м, 4H), 2.66-2.81 (м, 1H), 3.09-3.23 (м, 1H), 5.04-5.13 (м, 1H, CH), 6.63 (с, 1H, $\text{H}^{\text{тиофен}}$), 7.38-7.51 (м, 3H, $\text{H}^{\text{аром}}$), 7.93-8.04 (м, 2H, $\text{H}^{\text{аром}}$). ^{13}C ЯМР (75 МГц, CDCl_3): δ = 10.8, 14.3, 15.3, 32.7, 33.6, 80.8, 126.1, 127.6, 128.7, 129.9, 132.7, 133.4, 133.5, 133.9, 136.3, 137.2, 145.8, 159.5. ИК (KBr), cm^{-1} : 2918, 1704, 1604, 1556, 1448, 1448, 1380, 1083, 825, 689. Масс-спектр (EI, 70 eV): m/z (%) = 351 (40) $[\text{M}]^+$, 333 (30), $[\text{M}$

H_2O^+ . Масс-спектр высокого разрешения (ESI-TOF) m/z : $[\text{M}+\text{H}]^+$ вычислено для $\text{C}_{21}\text{H}_{22}\text{NO}_2\text{S}$: 352.1366; найдено: 352.1361.



3-(2,5-Диметилтиофен-3-ил)-2-(5-метил-2-фенил-1,3-оксазол-4-ил)циклопент-2-ен-1-ол (48b). Выход 0.16 г (93%), желтый порошок, т. пл. 149-150 °С. ^1H ЯМР (300 МГц, CDCl_3): δ = 1.77 (с, 3H, CH_3), 1.96-2.10 (м, 4H), 2.37-2.51 (м, 4H), 2.74-3.85 (м, 2H, CH_2), 4.33 (с, 1H, OH), 5.20-5.27 (м, 1H, CH), 6.54 (с, 1H, $\text{H}^{\text{тиофен}}$), 7.40-7.51 (м, 3H, $\text{H}^{\text{аром}}$), 7.96-8.05 (м, 2H, $\text{H}^{\text{аром}}$). ^{13}C ЯМР (75 МГц, CDCl_3): δ = 10.6, 14.3, 15.2, 29.8, 31.2, 36.4, 80.2, 126.1, 127.3, 128.8, 130.2, 131.2, 132.8, 133.1, 134.6, 136.3, 137.8, 145.9, 159.4. ИК (KBr), cm^{-1} : 3331, 2917, 2852, 1554, 1488, 1449, 1143, 1072, 693. Масс-спектр (EI, 70 eV): m/z (%) = 351 (10), $[\text{M}]^+$, 333 (30), $[\text{M}-\text{H}_2\text{O}]^+$. Масс-спектр высокого разрешения (ESI-TOF) m/z : $[\text{M}+\text{H}]^+$ вычислено для $\text{C}_{21}\text{H}_{22}\text{NO}_2\text{S}$: 352.1366; найдено: 352.1363.



2,3-Бис (5-метил-2-фенил-1,3-оксазол-4-ил)циклопент-2-ен-1-ол (48c). Выход 0.19 г (95%), желтый порошок, т. пл. 180-181 °С. ^1H ЯМР (300 МГц, CDCl_3): δ = 1.94 (с, 3H, CH_3), 1.98-2.09 (м, 4H), 2.45-2.54 (м, 1H), 2.94-3.02 (м, 2H, CH_2), 5.15-5.25 (м, 1H, CH), 7.41-7.49 (м, 6H, $\text{H}^{\text{аром}}$), 7.97-8.05 (м, 4H, $\text{H}^{\text{аром}}$). ^{13}C ЯМР (75 МГц, CDCl_3): δ = 11.5, 29.8, 31.2, 34.8, 80.4, 126.2, 126.2, 127.3, 127.5, 128.8, 128.8, 130.2, 130.3, 131.9, 132.7, 133.5, 145.6, 145.7, 159.78, 160.0. ИК (KBr), cm^{-1} : 3307, 2912, 2852, 1625, 1553, 1484, 1449, 1086, 1025, 721, 693. Масс-спектр (EI, 70 eV): m/z (%) = 398 (15), $[\text{M}]^+$, 380 (60), $[\text{M}-\text{H}_2\text{O}]^+$. Масс-спектр высокого разрешения (ESI-TOF) m/z : $[\text{M}+\text{H}]^+$ вычислено для $\text{C}_{25}\text{H}_{23}\text{N}_2\text{O}_3$: 399.1703; найдено: 399.1696.

V. ВЫВОДЫ

1. Разработаны удобные методы получения диарилэтенон на основе различных азолов (оксазол, тиазол, пиразол и имидазол), содержащие в качестве этеновых “мостиков” 5- и 6-ти членные карбоциклические системы, и синтезирован широкий ряд ранее неизвестных фотохромных диарилэтенон.
2. Изучены спектрально-кинетические свойства широкого ряда фотохромных диарилэтенон на основе различных азолов и установлена корреляция между структурой и важными фотопереключаемыми характеристиками.
3. Обнаружена новая фотоперегруппировка в ряду диарилэтенон, содержащих оксазольный и бензольный остатки в качестве арильных заместителей, и на ее основе разработан альтернативный метод синтеза полиароматических соединений, включая нафталиновую систему.
4. Предложен эффективный подход к синтезу полиарил(гетарил)замещенных фенолов на основе коммерчески доступных исходных соединений, включающий стадию конденсации по Робинсону.
5. Исследование спектральных свойств и установление корреляции “структура–свойства” позволили провести направленный синтез фотохромных диарилэтенон, сочетающих в одной молекуле две улучшенные практически важные характеристики (высокие квантовые выходы и повышенную термическую стабильность).
6. Предложен альтернативный метод синтеза арил(гетарил) производных циклопентена и циклогексена, ключевой стадией в котором является полное восстановление карбонильной группы в соответствующих циклопентенонх и циклогексенонх по реакции ионного гидрирования.
7. Разработаны первые представители фотохромных диарилэтенон с низкой термической стабильностью (на основе производных имидазола и пиразола), представляющие интерес в качестве эффективных светофильтров различного назначения.

VI. СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Irie, M. Diarylethenes for memories and switches // *Chem. Rev.* – **2000**. – V. 100. – P. 1685-1716.
2. Myles, A. J., Branda, N. R. 1,2-Dithienylethene photochromes and non-destructive erasable memory // *Adv. Funct. Mater.* – **2002**. – V. 12. – P. 167-173.
3. Барачевский, В. А., Краюшкин, М. М. Фотохромные органические соединения для оптической памяти // *Изв. АН, Сер. хим.* – **2008**. – P. 853-861.
4. Минкин, В. И. Бистабильные органические, металлоорганические и координационные соединения для молекулярной электроники и спинтроники // *Изв. АН, Сер. хим.* – **2008**. – P. 673-703.
5. Xiang, D., Jeong, H., Lee, T., Mayer, D. Mechanically controllable break junctions for molecular electronics // *Adv. Mater.* – **2013**. – V. 25. – P. 4845-4867.
6. Orgiu, E., Samori, P. Organic electronics marries photochromism: generation of multifunctional interfaces, materials, and devices // *Adv. Mater.* – **2014**. – V. 26. – P. 1827-1845.
7. Irie, M. Photochromism of diarylethene single molecules and single crystals // *Photochem. Photobiol. Sci.* – **2010**. – V. 9. – P. 1535-1542.
8. Neilson, B. M., Bielawski, C. W. Illuminating photoswitchable catalysis // *ACS Catal.* – **2013**. – V. 3. – P. 1874-1885.
9. Yun, C., You, J., Kim, J., Huh, J., Kim, E. Photochromic fluorescence switching from diarylethenes and its applications // *J. Photochem. Photobiol. C Photochem. Rev.* – **2009**. – V. 10. – P. 111-129.
10. Raymo, F. M. Photoactivatable synthetic fluorophores // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – **2013**. – V. 15. – P. 14840-14850.
11. Szymanski, W., Beierle, J. M., Kistemaker, H. A. V., Velema, W. A., Feringa, B. L. Reversible photocontrol of biological systems by the incorporation of molecular photoswitches // *Chem. Rev.* – **2013**. – V. 113. – P. 6114-6178.
12. Zhang, J., Wang, J., Tian, H. Taking orders from light: progress in photochromic bio-materials // *Mater. Horiz.* – **2014**. – V. 1. – P. 169-184.
13. Ширинян, В. З., Лоншаков, Д. В., Львов, А. Г., Краюшкин, М. М. Флуоресцентные фотохромы диарилэтенного ряда: синтез и свойства // *Успехи Химии* – **2013**. – V. 86. – P. 511-537.
14. Guerchais, V., Ordroneau, L., Le Bozec, H. Recent developments in the field of metal complexes containing photochromic ligands: Modulation of linear and nonlinear optical properties // *Coord. Chem. Rev.* – **2010**. – V. 254. – P. 2533-2545.

15. Hasegawa, Y., Nakagawa, T., Kawai, T. Recent progress of luminescent metal complexes with photochromic units // *Coord. Chem. Rev.* – **2010**. – V. 254. – P. 2643-2651.
16. Bianchi, A., Delgado-Pinar, E., Garcia-Espana, E., Giorgi, C., Pina, F. Highlights of metal ion-based photochemical switches // *Coord. Chem. Rev.* – **2014**. V. 260. – P. 156-215.
17. Wigglesworth, T. J., Myles, A. J., Branda, N. R. High-content photochromic polymers based on dithienylethenes // *Eur. J. Org. Chem.* – **2005**. – P. 1233–1238.
18. Luo, Q., Cheng, H., Tian, H. Recent progress on photochromic diarylethene polymers // *Polym. Chem.* – **2011**. – V. 2. – P. 2435-2443.
19. Logtenberg, H., Browne, W. R. Electrochemistry of dithienylethenes and their application in electropolymer modified photo- and redox switchable surfaces // *Org. Biomol. Chem.* – **2013**. – V. 11. – P. 233-243.
20. Hanazawa, M., Sumiya, R., Horikawa, Y., Irie, M. Thermally irreversible photochromic systems. Reversible photocyclization of 1,2-bis(2-methylbenzo[b]thiophen-3-yl)perfluorocycloalkene derivatives // *J. Chem. Soc. Chem. Comm.* – **1992**. – P. 206-207.
21. Irie, M., Sakemura, K., Okinaka, M., Uchida, K. Photochromism of dithienylethenes with electron-donating substituents // *J. Org. Chem.* – **1995**. – V. 60. – P. 8305-8309.
22. Irie, M., Mohri, M. Thermally irreversible photochromic systems. Reversible photocyclization of diarylethene derivatives // *J. Org. Chem.* – **1988**. – V. 53. – P. 803-808.
23. Lucas, L. N., de Jong, J. J. D., van Esch, J. H., Kellogg, R. M., Feringa, B. L. Syntheses of dithienylcyclopentene optical molecular switches // *Eur. J. Org. Chem.* – **2003**. – P. 155-166.
24. Lucas, L. N., van Esch, J., Kellogg, R. M., Feringa, B. L. A new class of photochromic 1,2-diarylethenes; synthesis and switching properties of bis(3-thienyl)cyclopentenones // *Chem. Commun.* – **1998**. – P. 2313-2314.
25. Migulin, V. A., Krayushkin, M. M., Barachevsky, V. A., Kobeleva, O. I., Valova, T. M., Lyssenko, K. A. Synthesis and characterization of nonsymmetric cyclopentene-based dithienylethenes // *J. Org. Chem.* – **2012**. – V. 77. – P. 332-340.
26. Uchida, K., Tsuchida, E., Aoi, Y., Nakamura, S., Irie, M. Substitution effect on the coloration quantum yield of a photochromic bisbenzothienylethene // *Chem. Lett.* – **1999**. – P. 63-64.
27. Huang, Z.-N., Hu, B.-A., Jin, S., Fan, M.-G. Facile synthesis of novel photochromic 1,2-diheteroaryl-substituted cycloalkenes by titanium-induced intramolecular coupling reaction // *Synthesis*. – **1998**. – P. 1092-1094.
28. Chen, Y., Zeng, D. X., Xie, N., Dang, Y. Z. Study on photochromism of diarylethenes with a 2,5-dihydropyrrole bridging unit: a convenient preparation of 3,4-diarylpyrroles from 3,4-diaryl-2,5-dihydropyrroles // *J. Org. Chem.* – **2005**. – V. 70. – P. 5001-5005.

29. Zhang, J., Jin, J., Zhang, J., Zou, L. An optic/proton dual-controlled fluorescence switch based on novel photochromic bithienylethene derivatives // *Chin. J. Chem.* – **2012**. – V. 30. – P. 1741-1747.
30. Jin, J., Zou, L. Efficient one-step synthesis and properties of photochromic diarylethenes having an indene bridging unit // *Chin. J. Chem.* – **2011**. – V. 29. – P. 2445-2450.
31. Barachevsky, V. A., Stokach, Yu. P., Puankov, Yu. A., Krayushkin, M. M. Thermally irreversible organic photochromic compounds for optical memory // *J. Phys. Org. Chem.* – **2007**. – V. 20. – P. 1007-1020.
32. Shirinian, V. Z., Shimkin, A. A., Lonshakov, D. V., Lvov, A. G., Krayushkin, M. M. Synthesis and spectral properties of a novel family of photochromic diarylethenes-2,3-diarylcyclopent-2-en-1-ones // *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* – **2012**. – V. 233. – P. 1-15.
33. Shirinian, V. Z., Lonshakov, D. V., Lvov, A. G., Shimkin, A. A., Krayushkin, M. M. Synthesis and photochromic properties of oxime derivatives of 2,3-diarylcyclopent-2-en-1-ones // *Photochem. Photobiol. Sci.* – **2013**. – V. 12. – P. 1717-1725.
34. Lonshakov, D. V., Shirinian, V. Z., Lvov, A. G., Krayushkin, M. M. Synthesis and spectral properties of photochromic cyclopentenone diarylethenes with an additional π system in the ethene bridge // *Mendeleev Commun.* – **2013**. – V. 23. – P. 268-270.
35. Краюшкин, М. М., Иванов, С. Н., Мартынкин, А. Ю., Личицкий, Б. В., Дудинов, А. А., Ужинов, Б. М. Фотохромные дигетарилэтены 7. Синтез бис(тиенил)азолов, фотохромных аналогов диарилэтенов // *Изв. АН, Сер. Хим.* – **2001**. – V. 50. – P. 113-117.
36. Kawai, T., Iseda, T., Irie, M. Photochromism of triangle terthiophene derivatives as molecular re-router // *Chem. Commun.* – **2004**. – P. 72-73.
37. Uchida, K., Ishikawa, T., Takeshita, M., Irie, M. Thermally irreversible photochromic systems. Reversible photocyclization of 1,2-bis(thiazolyl)perfluorocyclopentenes // *Tetrahedron.* – **1998**. – V. 54. – P. 6627-6638.
38. Kuroki, L., Takami, S., Shibata, K., Irie, M. Photochromism of single crystals composed of dioxazolylethene and dithiazolylethene // *Chem. Commun.* – **2005**. – P. 6005-6007.
39. Uchida, K., Matsuoka, T., Kobatake, S., Yamaguchi, T., Irie, M. Substituent effect on the photochromic reactivity of bis(2-thienyl)perfluorocyclopentenes // *Tetrahedron.* – **2001**. – V. 57. – P. 4559-4565.
40. Shibata, K., Kuroki, L., Fukaminato, T., Irie, M. Fluorescence switching of a diarylethene derivative having oxazole rings // *Chem. Lett.* – **2008**. – V. 37. – P. 832-833.
41. Shibata, K., Kobatake, S., Irie, M. Extraordinarily low cycloreversion quantum yields of photochromic diarylethenes with methoxy substituents // *Chem. Lett.* – **2001**. – P. 618-619.

42. Takami, S., Kawai, T., Irie, M. Photochromism of dithiazolylenes having methoxy groups at the reaction centers // *Eur. J. Org. Chem.* – **2002**. – P. 3796-3800.
43. Morimitsu, K., Kobatake, S., Nakamura, S., Irie, M. Efficient photocycloreversion reaction of diarylethenes by introduction of cyano substituents to the reactive carbons // *Chem. Lett.* – **2003**. – V. 32. – P. 858-859.
44. Higashiguchi, K., Matsuda, K., Asano, Y., Murakami, A., Nakamura, S., Irie, M. Photochromism of dithienylethenes containing fluorinated thiophene rings // *Eur. J. Org. Chem.* – **2005**. – P. 91-97.
45. Uchida, K., Irie, M. A photochromic dithienylethene that turns yellow by UV irradiation // *Chem. Lett.* – **1995**. – V. 11. – P. 969-970.
46. Fukaminato, T., Tanaka, M., Kuroki, L., Irie, M. Invisible photochromism of diarylethene derivatives // *Chem. Commun.* – **2008**. – P. 3924-3926.
47. Nakamura, S., Irie, M. Thermally irreversible photochromic systems: a theoretical study // *J. Org. Chem.* – **1988**. – V. 53. – P. 6136-6138.
48. Liu, Y., Wang, Q., Liu, Y., Yang, X.-Z. Thermal irreversibility study on the electrocyclic reaction of diaryl maleic anhydrides by density functional calculations // *Chem. Phys. Lett.* – **2003**. – V. 373. – P. 338-343.
49. Irie, M. Photochromism of diarylethene molecules and crystals // *Proc. Jpn. Acad., Ser. B* – **2010**. – V. 86. – P. 472-483.
50. Takeshita, M., Ogawa, M., Miyata, K., Yamato, T. Synthesis and photochromic reaction of 1,2-diphenylperfluorocyclopentenes // *J. Phys. Org. Chem.* – **2003**. – V. 16. – P. 148-151.
51. Smimmo, P., Optica, F., Mazzucato, U., Favaro, G., Heynderickx, A., Moustrou, C., Samat, A. Photophysics and photochemistry of some dipyrrolylperfluorocyclopentenenes // *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* – **2005**. – V. 430. – P. 267-272.
52. Wang, R., Pu, S., Liu, G., Cui, S., Li, H. The effects of heteroaryl ring on the photochromism of diarylethenes with a naphthalene moiety // *Tetrahedron Lett.* – **2013**. – V. 54. – P. 5307-5310.
53. Liu, G., Pu, S., Wang, R. Photochromism of asymmetrical diarylethenes with a pyrrole unit: effects of aromatic stabilization energies of aryl rings // *Org. Lett.* – **2013**. – V. 15. – P. 980-983.
54. Liu, G., Pu, S., Wang, X. Photochromism of new 3,5-position hybrid diarylethene derivatives bearing both thiophene and thiazole moieties // *Tetrahedron.* – **2010**. – V. 66. – P. 8862-8871.
55. Pu, S., Yan, P., Liu, G., Miao, W., Liu, W. New photochromic diarylethenes bearing a pyridine moiety // *Tetrahedron Lett.* – **2001**. – V. 52. – P. 143-147.
56. Wang, R., Pu, S., Liu, G., Cui, S., Liu, W. Synthesis and photochromism of isomeric unsymmetrical diarylethenes bearing both naphthalene and thiophene moieties // *J. Photochem. Photobiolog. A Chem.* – **2012**. – V. 243. – P. 47-55.

57. Liu, G., Liu, M., Pu, S., Fan, C., Cui, S. Photochromism of new unsymmetrical isomeric diarylethenes bearing a pyridine group // *Tetrahedron*. – **2012**. – V. 68. – P. 2267-2275.
58. Zheng, C., Pu, S., Pang, Z., Chen, B., Liu, G., Dai, Y. Syntheses and photochromism of new isomeric diarylethenes bearing an indole moiety // *Dyes Pigm.* – **2013**. – V. 98. – P. 565-574
59. Sun, Z., Li, H., Liu, G., Fan, C., Pu, S. Photochromism of new unsymmetrical diarylethenes based on the hybrid of azaindole and thiophene moieties // *Dyes Pigm.* – **2014**. – V. 106. – P. 94-104.
60. Лоншаков, Д. В., Ширинян, В. З., Львов, А. Г., Краюшкин, М. М. Новые термически стабильные фотохромные ди(гет)арилэтены циклопентенонового ряда // *Изв. АН Сер. Хим.* – **2012**. – V. 61. – P. 1753-1759.
61. Nakashima, T., Atsumi, K., Kawai, S., Nakagawa, T., Hasegawa, Y., Kawai, T. Photochromism of thiazole-containing triangle terarylenes // *Eur. J. Org. Chem.* – **2007**. – P. 3212-3218.
62. Chan, J. C.-H., Lam, W. H., Wong, H.-L., Wong, W.-T., Yam, V. W.-W. Tunable photochromism in air-stable, robust dithienylethene-containing phospholes through modifications at the phosphorus center // *Angew. Chem. Int. Ed.* – **2013**. – V. 52. – P. 11504-11508.
63. Yang, Y., Xie, Y., Zhang, Q., Nakatani, K., Tian, H., Zhu, W. Aromaticity-controlled thermal stability of photochromic systems based on a six-membered ring as ethene bridges: photochemical and kinetic studies // *Chem. Eur. J.* – **2012**. – V. 18. – P. 11685-11694.
64. Jeong, Y.-C., Gao, C., Lee, I. S., Yang, S. I., Ahn, K.-H. The considerable photostability improvement of photochromic terarylene by sulfone group // *Tetrahedron Lett.* – **2009**. – V. 50. – P. 5288-5290.
65. Kobatake, S., Uchida, K., Tsuchida, E., Irie, M. Photochromism of diarylethenes having isopropyl groups at the reactive carbons. Thermal cycloreversion of the closed-ring isomers // *Chem. Lett.* – **2000**. – P. 1340-1341.
66. Morimitsu, K., Shibata, K., Kobatake, S., Irie, M. Dithienylethenes with a novel photochromic performance // *J. Org. Chem.* – **2002**. – V. 67. – P. 4574-4578.
67. Kitagawa, D., Sasaki, K., Kobatake, S. Correlation between steric substituent constants and thermal cycloreversion reactivity of diarylethene closed-ring isomers // *Bull. Chem. Soc. Jpn.* – **2011**. – V. 84. – P. 141-147.
68. Takeshita, M., Yamato, T. Synthesis and photochromic properties of 1,2-dicyano[2.n]metacyclophan-1-enes // *Tetrahedron Lett.* – **2001**. – V. 42. – P. 4345-4347.
69. Takeshita, M., Tanaka, C., Miyazaki, T., Fukushima, Y., Nagai, M. Synthesis and photochromic properties of thiophenophan-1-enes containing a polyether bridge // *New J. Chem.* – **2009**. – V. 33. – P. 1433-1438.

70. Kawai, S., Nakashima, T., Atsumi, K., Sakai, T., Harigai, M., Imamoto, Y., Kamikubo, H., Kataoka, M., Kawai, T. Novel photochromic molecules based on 4,5-dithienyl thiazole with fast thermal bleaching rate // *Chem. Mater.* – **2007**. – V. 19. – P. 3479-3483.
71. Yamaguchi, T., Hosaka, M., Ozeki, T., Morimoto, M., Irie, M. Photochromism of diarylethene derivatives bearing a benzo[b]silole unit // *Tetrahedron Lett.* – **2011**. – V. 52. – P. 5601-5604.
72. Gilat, S. L., Kawai, S. H., Lehn, J.-M. Light-triggered molecular devices: photochemical switching of optical and electrochemical properties in molecular wire type diarylethene species // *Chem. Eur. J.* – **1995**. – V. 1. – P. 275-284.
73. Heynderickx, A., Kaou, A. M., Moustrou, C., Samat, A., Guglielmetti, R. Synthesis and photochromic behaviour of new dipyrrolylperfluorocyclopentenes // *New J. Chem.* – **2003**. – V. 27. – P. 1425-1432.
74. Kobatake, S., Terakawa, Y. Acid-induced photochromic system switching of diarylethene derivatives between P- and T-types // *Chem. Commun.* – **2007**. – P. 1698–1700.
75. Nakamura, S., Uchida, K., Hatakeyama, M. Potential energy surfaces and quantum yields for photochromic diarylethene reactions // *Molecules* – **2013**. – V. 18. – P. 5091-5103.
76. Kobatake, S., Uchida, K., Tsuchida, E., Irie, M. Single-crystalline photochromism of diarylethenes: reactivity-structure relationship // *Chem. Comm.* – 2002. – P. 2804-2805.
77. Irie, M., Miyatake, O., Uchida, K., Eriguchi, T. Photochromic diarylethenes with intralocking arms // *J. Am. Chem. Soc.* – **1994**. – V. 116. – P. 9894-9900.
78. Wu, Y., Chen, S., Yang, Y., Zhang, Q., Xie, Y., Tian, H., Zhu, W. A novel gated photochromic reactivity controlled by complexation/dissociation with BF₃ // *Chem. Commun.* – **2012**. – V. 48. – P. 528–530.
79. Liu, K., Wen, Y., Shi, T., Li, Y., Li, F., Zhao, Y., Huang, C., Yi, T. DNA gated photochromism and fluorescent switch in a thiazole orange modified diarylethene // *Chem. Commun.* – **2014**. – V. 50. – P. 9141-9144.
80. Uchida, K., Kido, Y., Yamaguchi, T., Irie, M. Thermally irreversible photochromic systems. Reversible photocyclization of 2-(1-benzothiophene-3-yl)-3-(2 or 3-thienyl)maleimide derivatives // *Bull. Chem. Soc. Jpn.* – **1998**. – V. 71. – P. 1101-1108.
81. Shirinian, V. Z., Krayushkin, M. M., Nabatov, B. V., Kuznetsova, O. Yu., Shimkin, A. A. Synthesis and spectral properties of fluorescent dithienylmaleimides // *Bull. Chem. Soc. Jpn.* – **2006**. – V. 79. – P. 889-893.
82. Краюшкин, М. М., Воронцова, Л. Г., Шимкин, А. А., Старикова, З. А. Специфическое внутримолекулярное взаимодействие в производном бис(2-тиенил)малеимида // *Изв. АН Сер. Хим.* – **2011**. – P. 582-584.

83. Li, X., Ma, Y., Wang, B., Li, G. "Lock and key control" of photochromic reactivity by controlling the oxidation/reduction state // *Org. Lett.* – **2008**. – V. 10. – P. 3639-3642.
84. Kitai, J., Kobayashi, T., Uchida, W., Hatakeyama, M., Yokojima, S., Nakamura, S., Uchida, K. Photochromism of a diarylethene having an azulene ring // *J. Org. Chem.* – **2012**. – V. 77. – P. 3270-3276.
85. Morinaka, K., Ubukata, T., Yokoyama, Y. Structurally versatile novel photochromic bisarylindenone and its acetal: achievement of large cyclization quantum yield // *Org. Lett.* – **2009**. – V. 11. – P. 3890-3893.
86. Fukumoto, S., Nakashima, T., Kawai, T. Photon-quantitative reaction of a dithiazolylarylene in solution // *Angew. Chem. Int. Ed.* – **2011**. – V. 50. – P. 1565-1568.
87. Fukumoto, S., Nakashima, T., Kawai, T. Intramolecular hydrogen bonding in a triangular dithiazolyl-azaindole for efficient photoreactivity in polar and nonpolar solvents // *Eur. J. Org. Chem.* – **2011**. – P. 5047-5053.
88. Fukumoto, S., Nakashima, T., Kawai, T. Synthesis and photochromic properties of a dithiazolylindole // *Dyes Pigm.* – **2012**. – V. 92. – P. 868-871.
89. Nakashima, T., Fujii, R., Kawai, T. Regulation of folding and photochromic reactivity of terarylenes through a host-guest interaction // *Chem. Eur. J.* – **2011**. – V. 17. – P. 10951-10957.
90. Pu, S., Zheng, C., Sun, Q., Liu, G., Fan, C. Enhancement of cyclization quantum yields of perfluorodiarylethenes via weak intramolecular interactions // *Chem. Comm.* – **2013**. – V. 49. – P. 8036-8038.
91. Ogawa, H., Takagi, K., Ubukata, T., Okamoto, A., Yonezawa, N., Delbaere, S., Yokoyama, Y. Bisarylindenols: fixation of conformation leads to exceptional properties of photochromism based on 6π -electrocyclization // *Chem. Comm.* – **2012**. – V. 48. – P. 11838-11840.
92. Erko, F. G., Berthet, J., Ogawa, H., Yokoyama, Y., Delbaere, S. NMR analysis of photochromism of bisthiazolylindenols // *Tetrahedron Lett.* – **2013**. – V. 54. – P. 6366-6369.
93. Краюшкин, М. М., Иванов, С. Н., Личицкий, Б. В., Дудинов, А. А., Воронцова, Л. Г., Старикова, З. А., Мартынкин, А. Ю. Фотохромные дигетарилэтены XX. Синтез и фотохромные свойства дитиенилэтенов с зафиксированной конформацией // *Журн. Орг. Хим.* – **2004**. – V. 40. – P. 88-93.
94. Dinescu, L., Wang, Z. Y. Synthesis and photochromic properties of helically locked 1,2-dithienylethenes // *Chem. Comm.* – **1999**. – P. 2497-2498.
95. Gostl, R., Kobin, B., Grubert, L., Patzel, M., Hecht, S. Sterically crowding the bridge of dithienylcyclopentenes for enhanced photoswitching performance // *Chem. Eur. J.* – **2012**. – V. 18. – P. 14282-14285.

96. Fukumoto, S., Nakagawa, T., Kawai, S., Nakashima, T., Kawai, T. Syntheses and photochromic properties of diaryl acenaphthylene derivatives // *Dyes Pigm.* – **2011.** – V. 89. – P. 297-304.
97. Li, W., Jiao, C., Li, X., Xie, Y., Nakatani, K., Tian, H., Zhu, W. Separation of photoactive conformers based on hindered diarylethenes: efficient modulation in photocyclization quantum yields // *Angew. Chem. Int. Ed.* – **2014.** – V. 53. – P. 4603-4607.
98. Hohlneicher, G., Muller, M., Demmer, M., Penn, J. H., Gan, L.-X., Loesel, P. D. 1,2-Diphenylcycloalkenes: electronic and geometric structures in the gas phase, solution, and solid state // *J. Am. Chem. Soc.* – **1988.** – V. 110. – P. 4483-4494.
99. Sysoiev, D., Yushchenko, T., Scheer, E., Groth, U., Steiner, U. E., Exner, T. E., Huhn, T. Pronounced effects on switching efficiency of diarylcycloalkenes upon cycloalkene ring contraction // *Chem. Commun.* – **2012.** – V. 48. – P. 11355-11357.
100. Ширинян, В. З., Краюшкин, М. М., Беленький, Л. И., Воронцова, Л. Г., Старикова, З. А., Мартынкин, А. Ю., Иванов, В. Л., Ужинов, Б. М. Фотохромные дигетарилэтены. 8. Новый подход к синтезу 3,4-бис(2,5-диметил-3-тиенил)фуран-2,5-диола как потенциального фотохрома // *Хим. Гетероцикл. Соед.* – **2001.** – P. 81-88.
101. Krayushkin, M. M., Shirinian, V. Z., Belen'kii, L. I., Shadronov, A. Yu., Martynkin, A. Yu., Uzhinov, B. M. Synthesis of photochromic derivatives of cyclobutene-1,2-dione // *Mendeleev Commun.* – **2002.** – V. 12. – Issue 4. – P. 141-143.
102. Краюшкин, М. М., Яровенко, В. Н., Семенов, С. Л., Ширинян, В. З., Мартынкин, А. Ю., Ужинов, Б. М. Фотохромные дигетарилэтены. XVI. Синтез 1,2-дигетарилэтенон на основе тиено[3,2-*b*]пиррола // *Журн. Орг. Хим.* – **2002.** – V. 38. – P. 1386-1389.
103. Kuhni, J., Belser, P. Gated photochromism of 1,2-diarylethenes // *Org. Lett.* – **2007.** – V. 9. – P. 1915-1918.
104. Yuan, K., Boixel, J., Le Bozec, H., Boucekkine, A., Doucet, H., Guerchais, V., Jacquemin, D. Perfluorocyclohexene bridges in inverse diarylethenes: synthesis through Pd-catalysed C–H bond activation, experimental and theoretical studies on their photoreactivity // *Chem. Commun.* – **2013.** – V. 49. – P. 7896-7898.
105. Kose, M., Sekerci, C. Y., Suzuki, K., Yokoyama, Y. Synthesis of photochromic 2,3-bis(5-methyl-2-phenyl-4-thiazolyl)-1,4-naphthoquinone derivatives // *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* – **2011.** – V. 219. – P. 58-61.
106. Zhang, Q., Li, J. M., Niu, L. H., Chen, Z. H., Yang, L., Zhang, S. M., Cao, L. C., Zhang, F. S. A rapid response photochromic diarylethene material for rewritable holographic data storage // *Chin. Sci. Bull.* – **2013.** – V. 58. – P. 74-78.
107. Walko, M., Feringa, B. L. The isolation and photochemistry of individual atropisomers of photochromic diarylethenes // *Chem. Commun.* – **2007.** – P. 1745-1747.

108. Yam, V. W.-W., Ko, C.-C., Zhu, N. Photochromic and luminescence switching properties of a versatile diarylethene-containing 1,10-phenanthroline ligand and its rhenium(I) complex // *J. Am. Chem. Soc.* – **2004**. – V. 126. – P. 12734-12735.
109. Irie, M., Sayo, K. Solvent effects on the photochromic reactions of diarylethene derivatives // *J. Phys. Chem.* – **1992**. – V. 96. – P. 7671-7674.
110. Ohsumi, M., Hazama, M., Fukaminato, T., Irie, M. Photocyclization reaction of a diarylmaleimide derivative in polar solvents // *Chem. Commun.* – **2008**. – P. 3281-3283.
111. Herder, M., Utecht, M., Manicke, N., Grubert, L., Patzel, M., Saalfrank, P., Hecht, S. Switching with orthogonal stimuli: electrochemical ring-closure and photochemical ring-opening of bis(thiazolyl)maleimides // *Chem. Sci.* – **2013**. – V. 4. – P. 1028-1040.
112. Spangenberg, A., Perez, J. A. P., Patra, A., Piard, J., Brosseau, A., Metivier, R., Nakatani, K. Probing photochromic properties by correlation of UV-visible and infra-red absorption spectroscopy: a case study with cis-1,2-dicyano-1,2-bis(2,4,5-trimethyl-3-thienyl)ethene // *Photochem. Photobiol. Sci.* – **2010**. – V. 9. – P. 188-193.
113. Uchida, K., Nakayama, Y., Irie, M. Thermally irreversible photochromic systems. Reversible photocyclization of 1,2-bis(benzo[b]thiophene-3-yl)ethene derivatives // *Bull. Chem. Soc. Jpn.* – **1990**. – V. 63. – P. 1311-1315.
114. Nakayama, Y., Hayashi, K., Irie, M. Thermally irreversible photochromic systems. Reversible photocyclization of 1,2-diselenenylethene and 1,2-diindolyethene derivatives // *J. Org. Chem.* – **1990**. – V. 55. – P. 2592-2596.
115. Nakayama, Y., Hayashi, K., Irie, M. Thermally irreversible photochromic systems. Reversible photocyclization of non-symmetric diarylethene derivatives // *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1991**. - 64, 789-795.
116. Nakayama, Y., Hayashi, K., Irie, M. Thermally irreversible photochromic systems. Photoreaction of diarylethene derivatives with imidazo[1,2-a]pyridine rings // *Bull. Chem. Soc. Jpn.* – **1991**. – V. 64. – P. 202-207.
117. Takeshita, M., Mizukami, E., Murakami, K., Wada, Y., Matsuda, Y. Syntheses and photochromic properties of diarylethenes with a naphthalene and a thiophene ring // *Eur. J. Org. Chem.* – **2014**. – P. 3784-3787.
118. Morimitsu, K., Kobatake, S., Irie, M. Control of cycloreversion quantum yields of diarylethenes by introduction of substituents at the reactive carbons // *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* – **2005**. – V. 431. – P. 151-154.
119. Liu, H.-H., Zhang, X., Gao, Z., Chen, Y. Photoconversion of a protonated diarylethene derivative // *J. Phys. Chem. A* – **2012**. – V. 116. – P. 9900-9903.

120. Conti, M. Cyclopentenone: a special moiety for anticancer drug design // *Anti-Cancer Drugs*. – **2006**. – V. 17. – P. 1017-1022.
121. Santoro, M. G. Antiviral activity of cyclopentenone prostanoids // *Trends Microbiol.* – **1997**. – V. 5. – P. 276-281.
122. Straus, D. S., Glass, C. K. Cyclopentenone Prostaglandins: New Insights on Biological Activities and Cellular Targets // *Med. Res. Rev.* – **2001**. – V. 21. – P. 185–210.
123. Koch, T., Bandemer, K., Boland, W. Biosynthesis of cis-Jasmone: a pathway for the inactivation and the disposal of the plant stress hormone jasmonic acid to the gas phase? // *Helv. Chim. Acta* – **1997**. – V. 80. – P. 838-850.
124. Diaz-Maroto, M. C., Perez-Coello, M. S., Vinas, M. A. G., Cabezudo, M. D. Influence of drying on the flavor quality of spearmint (*Mentha spicata* L). – *J. Agric. Food. Chem.* – **2003**. – V. 51. – P. 1265-1269.
125. Santelli-Rouvier, C., Santelli, M. The Nazarov Cyclisation // *Synthesis* – **1983**. – P. 429-442.
126. Denmark, S. E. In *Comprehensive Organic Synthesis* / L. A. Paquette, Ed. // Pergamon: Oxford - **1991**. – V. 5. – P. 751-784.
127. Habermas, K. L.; Denmark, S. E. The Nazarov cyclization // *Org. React.* – **1994**. – V. 45. – P. 1-35.
128. Piancatelli, G., D’Auria, M., D’Onofrio, F. Synthesis of 1,4-dicarbonyl compounds and cyclopentenones from furans // *Synthesis*. – **1994**. – P. 867-889.
129. Piutti, C., Quartieri, F. The Piancatelli rearrangement: new applications for an intriguing reaction // *Molecules* – **2013**. – V. 18. - P. 12290-12312.
130. Brummond, K. M., Kent, J. L. Recent advances in the Pauson–Khand reaction and related [2+2+1]-cycloadditions // *Tetrahedron*. – **2000**. – V. 56. – P. 3263–3283.
131. Shimada, N., Stewart, C., Tius, M. A. Asymmetric Nazarov cyclizations // *Tetrahedron*. – **2011**. – V. 67. – P. 5851-5870.
132. Denmark, S. E., Jones, T. K. Silicon-directed Nazarov cyclization // *J. Am. Chem. Soc.* – **1982**. – V. 104. – P. 2642-2645.
133. Prandi, C., Ferrali, A., Guarna, A., Venturello, P., Occhiato, E. G. New synthetic approach to cyclopenta-fused heterocycles based upon a mild nazarov reaction. 2. Further studies on the yorquoselectivity // *J. Org. Chem.* – **2004**. – V. 69. – P. 7705-7709.
134. Ichikawa, J., Miyazaki, S., Fujiwara, M., Minami, T. Fluorine-directed nazarov cyclizations: a controlled synthesis of cross-conjugated 2-cyclopenten-1-ones // *J. Org. Chem.* – **1995**. – V. 60. – P. 2320-2321.
135. Назаров, И. Н. Механизм гидратации и циклизации диенинов. Новый метод синтеза циклопентенонов // *Успехи Химии* – **1951**. – V. 20. - P. 71-103.

136. Leitich, J., Heise, I., Rust, J., Schaffner, K. The photo-Nazarov cyclization of 1-cyclohexenyl(phenyl)methanone revisited – trapping of the 2-oxyallyl intermediates by olefins // *Eur. J. Org. Chem.* – **2001**. – P. 2719-2726.
137. Leitich, J., Heise, I., Schaffner, K. The photo-Nazarov cyclisation of 1-cyclohexenyl-phenyl-methanone revisited: II: Reaction between primary and secondary key intermediates // *J. Photochem. Photobiol., A Chem.* – **2001**. – V. 140. – P. 207-213.
138. Douelle, F., Tal, L., Greaney, M. F. Reagent-free Nazarov cyclisations // *Chem. Commun.* – **2005**. – P. 660-662.
139. Pellissier, H. Recent developments in the Nazarov process // *Tetrahedron* – **2005**. – V. 61. – P. 6479-6517.
140. Tius, M. A. Some New Nazarov Chemistry // *Eur. J. Org. Chem.* – **2005**. – P. 2193–2206.
141. Spencer, W. T., Vaidya, T., Frontier, A. J. Beyond the divinyl ketone: innovations in the generation and Nazarov cyclization of pentadienyl cation intermediates // *Eur. J. Org. Chem.* – **2013**. – P. 3621-3633.
142. Grant, T. N., Rieder, C. J., West, F. G. Interrupting the Nazarov reaction: domino and cascade processes utilizing cyclopentenyl cations // *Chem. Commun.* – **2009**. – P. 5676–5688.
143. Frontier, A. J., Collison, C. The Nazarov cyclization in organic synthesis. Recent advances // *Tetrahedron* – **2005**. – V. 61. – P. 7577-7606.
144. Janka, M., He, W., Frontier, A. J., Eisenberg, R. Efficient catalysis of Nazarov cyclization using a cationic iridium complex possessing adjacent labile coordination sites // *J. Am. Chem. Soc.* – **2004**. – V. 126. – P. 6864-6865.
145. Wang, Y., Schill, B. D., Arif A. M., West, F. G. Formal intermolecular 4+4 approach to cyclooctanoids: 4+3 capture of the Nazarov oxyallyl intermediate with simple 1,3-dienes // *Org. Lett.* – **2003**. – V. 5. – P. 2747-2750.
146. Rostami, A., Wang, Y., Arif, A. M., McDonald, R., West, F. G. Intramolecular azide trapping of the Nazarov intermediate: formation of peroxy-bridged indolizidinones via a deep-seated rearrangement and aerobic oxidation // *Org. Lett.* – **2007**. – V. 9. – P. 703-706.
147. Fujiwara, M., Kawatsura, M., Hayase, S., Nanjo, M., Itoh, T. Iron(III) salt-catalyzed Nazarov cyclization/Michael addition of pyrrole derivatives // *Adv. Synth. Catal.* – **2009**. – V. 351. – P. 123-128.
148. He, W., Sun, X. F., Frontier, A. J. Polarizing the Nazarov cyclization: efficient catalysis under mild conditions // *J. Am. Chem. Soc.* – **2003**. – V. 125. P. 14278-14279.
149. Browder, C. C., Marmalter, F. P., West, F. G. Highly efficient trapping of the Nazarov intermediate with substituted arenes // *Org. Lett.* – **2001**. – V. 3. – P. 3033-3035.

150. Park, S. K. A novel photoreaction of 1-o-hydroxyphenyl-2-(pentamethyldisilanyl)ethyne // *J. Photochem. Photobiol., A Chem.* – **2001**. – V. 144. – P. 167-174.
151. Browder, C. C., Marmsäter, F. P., West, F. G. Efficient construction of benzohydrindenones from aryltrienones via domino Nazarov electrocyclization and electrophilic aromatic substitution // *Can. J. Chem.* – **2004**. – V. 82. – P. 375-385.
152. Balczewski, P., Mikolajczyk, M. An expeditious synthesis of (\pm)-desepoxy-4,5-didehydromethylenomycin A methyl ester // *Org. Lett.* – **2000**. – V. 2. – P. 1153-1155.
153. Liang, G., Gradl, S. N., Trauner, D. Efficient Nazarov cyclizations of 2-alkoxy-1,4-pentadien-3-ones // *Org. Lett.* – **2003**. – V. 5. – P. 4931-4934.
154. Kerr, D. J., Metje, C., Flynn, B. L. A convenient two step protocol for the synthesis of cyclopentenones and indanones, including an asymmetric variant // *Chem. Commun.* – **2003**. – P. 1380-1381.
155. Ichikawa, J., Fujivara, M., Okauchi, T., Minami, T. Fluorine-directed Nazarov cyclizations 2: regioselective synthesis of 5-trifluoromethyl-2-cyclopentenones // *Synlett.* – **1998**. – P. 927-929.
156. Bee, C., Leclerc, E., Tius, M. A. The palladium(II)-catalyzed Nazarov reaction // *Org. Lett.* – **2003**. – V. 5. – P. 4927-4930.
157. Aggarwal, V. K., Belfield, A. J. Catalytic asymmetric Nazarov reactions promoted by chiral lewis acid complexes // *Org. Lett.* – **2003**. – V. 5. – P. 5075-5078.
158. Shindo, M., Yaji, K., Kita, T., Shishido, K. Acid-catalyzed Nazarov reaction controlled by β -alkoxy groups // *Synlett.* – **2007**. – P. 1096-1100.
159. Chiu, P., Li, S. An expeditious Nazarov cyclization strategy toward the hydroazulene core of guanacastepene A // *Org. Lett.* – **2004**. – V. 6. – P. 613-616.
160. Malona, J. A., Cariou, K., Spencer, W. T., Frontier, A. J. Total synthesis of (\pm)-rocaglamide via oxidation-initiated Nazarov cyclization // *J. Org. Chem.* – **2012**. – V. 77. – P. 1891-1908.
161. Berger, G. O., Tius, M. A. Total synthesis of (\pm)-terpestacin and (\pm)-11-epi-terpestacin // *J. Org. Chem.* – **2007**. – V. 72. – P. 6473-6480.
162. Occhiato, E. G., Prandi, C., Ferrali, A., Guarna, A. Remote stereocontrol in the Nazarov reaction: a new approach to the core of roseophilin // *J. Org. Chem.* – **2005**. – V. 70. – P. 4542-4545.
163. Liang, G., Trauner, D. Enantioselective Nazarov reactions through catalytic asymmetric proton transfer // *J. Am. Chem. Soc.* – **2004**. – V. 126. – P. 9544-9545.
164. Walz, I., Togni, A. Ni(II)-catalyzed enantioselective Nazarov cyclizations // *Chem. Commun.* – **2008**. – P. 4315-4317.

165. Kawatsura, M., Kajita, K., Hayase, S., Itoh, T. Iron- or cobalt-catalyzed Nazarov cyclization: asymmetric reaction and tandem cyclization–fluorination reaction // *Synlett* – **2010**. – P. 1243-1246.
166. Jolit, A., Vazquez-Rodriguez, S., Yap, G. P. A., Tius, M. A. Diastereospecific Nazarov cyclization of fully substituted dienones: generation of vicinal all-carbon-atom quaternary stereocenters // *Angew. Chem. Int. Ed.* – **2013**. – V. 52. – P. 11102-11105.
167. Harrington, P. E., Li, L., Tius, M. A. Difluorocyclopentenone synthesis // *J. Org. Chem.* – **1999**. – V. 64. – P. 4025-4029.
168. Tius, M. A. Cationic cyclopentannulation of allene ethers // *Acc. Chem. Res.* – **2003**. – V. 36. – P. 284-290.
169. Tius, M. A. Allene ether Nazarov cyclization // *Chem. Soc. Rev.* – **2014**. – V. 43. – P. 2979-3002.
170. Dhoro, F., Tius, M. A. Interrupted Nazarov cyclization on silica gel // *J. Am. Chem. Soc.* – **2005**. – V. 127. – P. 12472-12473.
171. Geis, O., Schmalz, H.-G. New developments in the Pauson–Khand reaction // *Angew. Chem. Int. Ed.* – **1998**. – V. 37. – P. 911-914.
172. Gibson, S. E., Stevenazzi, A. The Pauson–Khand reaction: the catalytic age is here! // *Angew. Chem. Int. Ed.* – **2003**. – V. 42. – P. 1800-1810.
173. Pérez-Castells, J. Cascade reactions involving Pauson–Khand and related processes // *Top Organomet. Chem.* – **2006**. – V. 19. – P. 207-257.
174. Khand, I. U., Knox, G. R., Pauson, P. L., Watts, W. E., Foreman, M. I. J. Organocobalt complexes. Part II. Reaction of acetylenehexacarbonyldicobalt complexes, $(R^1C_2R^2)Co_2(CO)_6$, with norbornene and its derivatives // *Chem. Soc., Perkin Trans. 1* – **1973**. – P. 977-981.
175. Khand, I. U., Pauson, P. L. Synthesis of conjugated dienes using cobalt acetylene complexes // *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* – **1974**. – P. 379.
176. Khand, I. U., Pauson, P. L. Organocobalt complexes. Part VIII. Specificity of the cyclopentenone synthesis from acetylenehexacarbonyldicobalt complexes and norbornene derivatives // *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* – **1976**. – P. 30-32.
177. Gibson, S. E., Mainolfi, N. The intermolecular Pauson–Khand reaction // *Angew. Chem. Int. Ed.* – **2005**. – V. 44. – P. 3022-3037.
178. Blanco-Urgoiti, J., Añorbe, L., Pérez-Serrano, L., Domínguez, G., Pérez-Castells, J. The Pauson–Khand reaction, a powerful synthetic tool for the synthesis of complex molecules // *Chem. Soc. Rev.* – **2004**. V. 33. – P. 32-42.
179. Smit, W. A., Gybin, A. S., Shashkov, A. S. New route to the synthesis of polycyclic compounds based on a stepwise AdE-reaction of dicobalt hexacarbonyl complexes of conjugated enynes

- with a subsequent intramolecular Khand-Pauson type reaction // *Tetrahedron Lett.* – **1986.** – V. 27. – P. 1241-1244.
180. Kitagaki, S., Inagaki, F., Mukai, C. [2+2+1] Cyclization of allenes // *Chem. Soc. Rev.* – **2014.** – V. 43. – P. 2956-2978.
181. Itami, K., Mitsudo, K., Fujita, K., Ohashi, Y., Yoshida, J-I. Catalytic intermolecular Pauson–Khand-type reaction: Strong directing effect of pyridylsilyl and pyrimidylsilyl groups and isolation of Ru-complexes relevant to catalytic reaction // *J. Am. Chem. Soc.* – **2004.** – V. 126. – P. 11058-11066.
182. Itami, K., Mitsudo, K., Yoshida, J. A pyridylsilyl group expands the scope of catalytic intermolecular Pauson-Khand reactions // *Angew. Chem. Int. Ed.* – **2002.** – V. 41. – P. 3481-3484.
183. Adrio, J., Rodriguez Rivero, M., Carretero, J. C. Mild and efficient molybdenum-mediated Pauson-Khand-type reaction // *Org. Lett.* – **2005.** – V. 7. – P. 431-434.
184. Adrio, J., Rodriguez Rivero, M., Carretero, J. C. The phenylsulfonyl group as an endo stereochemical controller in intramolecular Pauson–Khand reactions of 3-oxygenated 1,6-enynes // *Angew. Chem. Int. Ed.* – **2000.** – V. 39. – P. 2906-2909.
185. Adrio, J., Rodriguez Rivero, M., Carretero, J. C. Endo-selective intramolecular Pauson-Khand reactions of γ -oxygenated- α,β -unsaturated phenylsulfones // *Chem. Eur. J.* – **2001.** – V. 7. – P. 2435-2448.
186. Rodriguez Rivero, M., de la Rosa, J. C., Carretero, J. C. Asymmetric intermolecular Pauson–Khand reactions of unstrained olefins: the (o-dimethylamino)phenylsulfinyl group as an efficient chiral auxiliary // *J. Am. Chem. Soc.* – **2003.** – V. 125. – P. 14992-14993.
187. Park, K. H., Jung, I. G., Chung, Y. K. A Pauson-Khand type reaction between alkynes and olefinic aldehydes catalyzed by rhodium/cobalt heterobimetallic nanoparticles: an olefinic aldehyde as an olefin and CO source // *Org. Lett.* – **2004.** – V. 6. – P. 1183-1186.
188. Pérez-Serrano, L., Domínguez, G., Pérez-Castells, J. New approach to indole alkaloids based on the intramolecular Pauson–Khand reaction // *J. Org. Chem.* – **2004.** – V. 69. – P. 5413-5418.
189. Inagaki, F., Mukai, C. Rhodium(I)-catalyzed intramolecular Pauson–Khand-type [2+2+1] cycloaddition of allenenes // *Org. Lett.* – **2006.** – V. 8. – P. 1217-1220.
190. Yeh, M-C. P., Tsao, W-C., Ho, J-S., Tai, C-C., Chiou, D-Y., Tu, L-H. Rhodium(I)-catalyzed intramolecular cyclohexadienyl Pauson–Khand reaction: facile approach to tricyclobutanes // *Organometallics.* – **2004.** – V. 23. – P. 792-799.
191. Huang, J., Fang, L., Long, R., Shi, L-L., Shen, H-J., Li, C-C., Yang, Z. Asymmetric total synthesis of (+)-Fusarisetin A via the intramolecular Pauson–Khand reaction // *Org. Lett.* – **2013.** – V. 15. – P. 4018-4021.

192. Aiguabella, N., Pesquer, A., Verdaguer, X., Riera, A. Pauson-Khand adducts of N-Boc-propargylamine: A new approach to 4,5-disubstituted cyclopentenones // *Org. Lett.* – **2013**. – V. 15. – P. 2696-2699.
193. Quintal, M. M., Closser, K. D., Shea, K. M. Tandem intramolecular Nicholas and Pauson-Khand reactions for the synthesis of tricyclic oxygen-containing heterocycles // *Org. Lett.* – **2004**. – V. 6. – P. 4949-4952.
194. Brummond, K. M. An allenic [2+2+1] cycloaddition // In *Advances in Cycloaddition Chemistry* / M. Harmata, Ed. // Jai Press Inc.: Stamford, Connecticut – **1999**. – V. 6. – P. 211-237.
195. Cao, H., Flippen-Anderson, J., Cook, J. M. The synthesis of a dicyclopenta[a,e]pentalene via a molybdenum hexacarbonyl-mediated tandem allenic Pauson-Khand reaction // *J. Am. Chem. Soc.* – **2003**. – V. 125. – P. 3230-3231.
196. Fustero, S., Lázaro, R., Aiguabella, N., Riera, A., Simón-Fuentes, A., Barrio, P. Asymmetric allylation/Pauson-Khand reaction: a simple entry to polycyclic amines. Application to the synthesis of aminosteroid analogues // *Org. Lett.* – **2014**. – V. 16. – P. 1224-1227.
197. Barluenga, A. J., Alvarez-Fernandez, A. L., Suarez-Sobrinó, M. T. Regio- and stereoselective synthesis of cyclopentenones: intermolecular pseudo-Pauson-Khand cyclization // *Angew. Chem. Int. Ed.* – **2012**. – V. 51. – P. 183-186.
198. Piancatelli, G., Scettri, A., Barbadoro, S. A useful preparation of 4-substituted 5-hydroxy-3-oxocyclopentene // *Tetrahedron Lett.* – **1976**. – P. 3555-3558.
199. Habermas, K. L., Denmark, S. E., Jones, T. K. The Nazarov cyclization // In *Organic reactions* // L.A. Paquette, Ed. // John Wiley & Sons, Inc.: New York, USA – **2004**. – V. 45. – P. 1-158.
200. Davis, R. L., Tantillo, D. J. Theoretical studies on pentadienyl cation electrocyclizations // *Curr. Org. Chem.* – **2010**. – V. 14. – P. 1561-1577.
201. Palmer, L. I., Read de Alaniz, J. Direct and highly diastereoselective synthesis of azaspirocycles by a dysprosium(III) triflate catalyzed aza-Piancatelli rearrangement // *Angew. Chem. Int. Ed.* – **2011**. – V. 50. – P. 7167-7170.
202. Palmer, L. I., Read de Alaniz, J. Rapid and stereoselective synthesis of spirocyclic ethers via the intramolecular Piancatelli rearrangement // *Org. Lett.* – **2013**. – V. 15. – P. 476-479.
203. Veits, G. K., Wenz, D. R., Read de Alaniz, J. Versatile method for the synthesis of 4-aminocyclopentenones: dysprosium(III) triflate catalyzed aza-Piancatelli rearrangement // *Angew. Chem. Int. Ed.* – **2010**. – V. 49. – P. 9484-9487.
204. Wenz, D. R., Read de Alaniz, J. Aza-Piancatelli rearrangement initiated by ring opening of donor-acceptor cyclopropanes // *Org. Lett.* – **2013**. – V. 15. – P. 3250-3253.
205. Rautenstrauch, V. 2-Cyclopentenones from 1-ethynyl-2-propenyl acetates // *J. Org. Chem.* – **1984**. – V. 49. – P. 950-952.

206. Caruana, P. A., Frontier, A. J.. Palladium(II)- and mercury(II)-catalyzed rearrangements of propargyl acetates // *Tetrahedron*. – **2007**. – V. 63. – P. 10646-10656.
207. Shi, X., Gorin, D. J., Toste, F. D. Synthesis of 2-cyclopentenones by gold(I)-catalyzed Rautenstrauch rearrangement // *J. Am. Chem. Soc.* – **2005**. – V. 127. – P. 5802-5803.
208. Li, Z., Moser, W. H., Deng, R., Sun, L. Synthesis of polysubstituted cyclopentenones via [4+1] reactions of TIPS-vinylketenes // *J. Org. Chem.* – **2007**. – V. 72. – P. 10254-10257.
209. Barluenga, J., Vicente, R., Lopez, L. A., Rubio, E., Tomas, M., Alvarez-Rua, C. New Fischer carbene complexes of rhodium(I): preparation and 2-cyclopentenone ring synthesis by annelation to alkynes // *J. Am. Chem. Soc.* – **2004**. – V. 126. – P. 470-471.
210. Davie, C. P., Danheiser, R. L. Stereoselective synthesis of highly substituted cyclopentenones through [4+1] annulations of trialkylsilyl vinyl ketenes with α -benzotriazolyl organolithium compounds // *Angew. Chem. Int. Ed.* – **2005**. – V. 44. – P. 5867-5870.
211. Rigby, J. H., Wang, Z. Synthesis of highly substituted cyclopentenones via the [4+1] cycloaddition of nucleophilic carbenes and vinyl ketenes // *Org. Lett.* – **2003**. – V. 5. – P. 263-264.
212. Gagnier, S. V., Larock, R. C. Palladium-catalyzed carbonylative cyclization of unsaturated aryl iodides and dienyl triflates, iodides, and bromides to indanones and 2-cyclopentenones // *J. Am. Chem. Soc.* – **2003**. – V. 125. – P. 4804-4807.
213. Barluenga, J., Barrio, P., Riesgo, L., Lopez, L. A., Tomas, M. A General and regioselective synthesis of cyclopentenone derivatives through nickel(0)-mediated [3+2] cyclization of alkenyl Fischer carbene complexes and internal alkynes // *J. Am. Chem. Soc.* – **2007**. – V. 129. – P. 14422-14426.
214. Takahashi, T., Huo, S., Hara, R., Noguchi, Y., Nakajima, K., Sun, W.-H. Reaction of zirconacyclopentadienes with CO in the presence of n-BuLi. Selective formation of cyclopentenone derivatives from two alkynes and CO // *J. Am. Chem. Soc.* – **1999**. – V. 121. – P. 1094-1095.
215. Sato, K., Nishihara, Y., Huo, S., Xi, Z., Takahashi, T. Preparation and reactions of monocyclic bis(cyclopentadienyl)titanacyclopentenes and pentadienes // *J. Organometallic Chem.* – **2001**. – V. 633. – P. 18-26.
216. Nam, N., Kim, Y., You, Y., Hong, D., Kim, H., Ahn, B. Synthesis and antitumor activity of novel combretastatins: combretocyclopentenones and related analogues // *Bioorg. Med. Chem. Lett.* – **2002**. – V. 12. – P. 1955-1958.
217. Yan, B., Spilling, C. D. Synthesis of cyclopentenones via intramolecular HWE and the palladium-catalyzed reactions of allylic hydroxy phosphonate derivatives // *J. Org. Chem.* – **2008**. – V. 73. – P. 5385-5396.

218. Davis, F. A., Wu, Y. Asymmetric synthesis of the carbocyclic nucleoside building block (R)-(+)-4-aminocyclopentenone using δ -amino- β -ketophosphonates and ring-closing metathesis (RCM) // *Org. Lett.* – **2004.** - V. 6. – P. 1269-1272.
219. Toueg, J., Prunet, J. α -EWG-Substituted enones: suitable substrates for ring-closing metathesis // *Synlett.* – **2006.** – P. 2807-2811.
220. Schelwies, M., Dubon, P., Helmchen, G. Enantioselective modular synthesis of 2,4-disubstituted cyclopentenones by iridium-catalyzed allylic alkylation // *Angew. Chem. Int. Ed.* – **2006.** – V. 45. – P. 2466-2469.
221. Singh, G., Meyer, A., Aube, J. Stereodivergent synthesis of enantioenriched 4-hydroxy-2-cyclopentenones // *J. Org. Chem.* – **2014.** – V. 79. - P. 452-458.
222. Jose, A., Lakshmi, K. C. S., Suresh, E., Nair, V. Phosphine-mediated reaction of 3-alkyl allenolates and diaryl 1,2-diones: efficient diastereoselective synthesis of fully substituted cyclopentenones // *Org. Lett.* – **2013.** – V. 15. - P. 1858-1861.
223. Smith, A. G., Davies, H. M. L. Rhodium-catalyzed enantioselective vinylogous addition of enol ethers to vinyl diazoacetates // *J. Am. Chem. Soc.* – **2012.** – V. 134. – P. 18241-18244.
224. Tang, J.-M., Liu, T.-A., Liu, R.-S. Gold-catalyzed hydrative carbocyclization of 1,5- and 1,6-dien-3-ones via an oxygen transfer process // *J. Org. Chem.* – **2008.** – V. 73. – P. 8479-8483.
225. Oh, C. H., Karmakar, S. Au(I)-catalyzed hydrative rearrangement of 1,1-diethynylcarbinol acetates to functionalized cyclopentenones and allenones // *J. Org. Chem.* – **2009.** – V. 74. – P. 370-374.
226. Zhao, D., Xu, F., Chen, C., Tillyer, R., Grabowski, E., Reider, P., Black, C. W., Ouimet, N., Prasad, P. Efficient syntheses of 2-(3,5-difluorophenyl)-3-[4-(methylsulfonyl)phenyl]-2-cyclopenten-1-one, a potent COX-2 inhibitor // *Tetrahedron.* – **1999.** – V. 55. – P. 6001-6018.
227. Xu, Y., McLaughlin, M., Chen, C., Reamer, R. A., Dormer, P. G., Davies, I. W. A general method for the synthesis of 3,5-diarylcyclopentenones via Friedel–Crafts acylation of vinyl chlorides // *J. Org. Chem.* – **2009.** – V. 74. – P. 5100-5103.
228. Liu, B., Zheng, G., Liu, X., Xu, C., Liu, J., Wang, M. Regio- and stereoselective synthesis of 2-cyclopentenones via a hydrogenolysis-terminated Heck cyclization of β -alkylthio dienones // *Chem. Commun.* – **2013.** – V. 49. – P. 2201-2203
229. Pu, S., Yang, T., Xu, J., Chen, B. Syntheses and properties of new photochromic diarylethene derivatives having a pyrazole unit // *Tetrahedron Lett.* – **2006.** - V. 47. – P. 6473-6477
230. Li, J.-T., Cui, Y., Chen, G.-F., Cheng, Z.-L., Li, T.-S. Michael addition catalyzed by potassium hydroxide under ultrasound // *Synthetic Commun.* – **2003.** – V. 33. - P. 353-360.
231. Garcia-Raso, A., Garcia-Raso, J., Campaner, B., Mestres, R., Sinisterra, J. V. An improved procedure for the Michael reaction of chalcones // *Synthesis.* – **1982.** – V. 12. – P. 1037-1041.

232. Iglesias, M., Marinas, J. M., Sinisterra, J. V. Ba(OH)₂ as catalyst in organic reactions : Part XVI- Contribution to the study of the Michael addition mechanism to chalcone in interfacial solid-liquid conditions // *Tetrahedron*. – **1987**. – V. 43. – Issue 10. – P. 2335-2342.
233. Chardonnens, L., Hammer, W. Syntheses dans la serie des bis-indeno-fluorenes // *Helv. Chim. Acta*. – **1968**. – V. 51. – Issue 8. – P. 2044-2047.
234. Maurel, R., Boquet, J. M., Germain, J. E. Ethyl meta-terphenyls // *Bull. Soc. Chim. Fr.* – **1966**. – P. 1012-1020.
235. Shirinian, V. Z., Lonshakov, D. V., Kachala, V. V., Zavarzin, I. V., Shimkin, A. A., Lvov, A. G., Krayushkin, M. M. Regio- and chemoselective bromination of 2,3-diarylcyclopent-2-en-1-ones // *J. Org. Chem.* - **2012**. – V. 77. – P. 8112-8123.
236. Dunn, G. E., Penner, T. L. Effect of intramolecular hydrogen bonding on the relative acidities of substituted salicylic acids in benzene solution // *Can. J. Chem.* – **1967**. – V. 23. – P. 1699-1706.
237. Курсанов, Д. Н., Парнес, З. Н. Ионное гидрирование // *Успехи Химии* – **1969**. – V. 38. – P. 1783-1801.
238. Kursanov, D. N., Parnes, Z. N., Loim, N. M. Applications of ionic hydrogenation to organic syntheses // *Synthesis*. – **1974**. – P. 633-651.
239. Olah, G. A., Arvanaghi, M., Ohannesian, L. Synthetic methods and reactions; 126. trifluoromethanesulfonic acid/triethylsilane: a new ionic hydrogenation reagent for the reduction of diaryl and alkyl aryl ketones to hydrocarbons // *Synthesis*. - **1986**. - P. 770-772.
240. Orgiu, E., Crivillers, N., Herder, M., Grubert, L., Patzel, M., Frisch, J., Pavlica, E., Duong, D. T., Bratina, G., Salleo, A., Koch, N., Hecht, S., Samori, P. Optically switchable transistor via energy-level phototuning in a bicomponent organic semiconductor // *Nature Chem.* – **2012**. – V. 4. – P. 675–679.
241. Cahova, H., Jaschke, A. Nucleoside-based diarylethene photoswitches and their facile incorporation into photoswitchable DNA // *Angew. Chem. Int. Ed.* – **2013**. – V. 52. – P. 3186-3190.
242. Castellanos, S., Vieira, A. A., Illescas, B. M., Sacchetti, V., Schubert, C., Moreno, J., Guldi, D. M., Hecht, S., Martin, N. Gating charge recombination rates through dynamic bridges in tetrathiafulvalene–fullerene architectures // *Angew. Chem. Int. Ed.* – **2013**. – V. 52. – P. 13985-13990.
243. Краюшкин, М. М., Калик, М. А., Мигулин, В. А. Реакция МакМурри в синтезе фотохромных дигетарилэтиленов // *Успехи Химии* – **2009**. – V. 78. – P. 355-363.
244. Micheau, J.-C., Coudret, C., Kobeleva, O. I., Barachevsky, V. A., Yarovenko, V. N., Ivanov, S. N., Lichitsky, B. V., Krayushkin, M. M. Quantitative study of photochromic transformations of

- diarylethene derivatives with either perhydrocyclopentene or oxazolone or lactone units // *Dyes Pigm.* – **2014**. – V. 106. – P. 32-38.
245. Bogacheva, A. M., Yarovenko, V. N., Levchenko, K. S., Kobeleva, O. I., Valova, T. M., Barachevsky, V. A., Struchkova, M. I., Shmelin, P. S., Krayushkin, M. M., Charushin, V. N. A convenient method for the preparation of mono- and bis-substituted photochromic bis(benzothienyl)perfluorocyclopentenes via regioselective Friedel–Crafts acylation // *Tetrahedron Lett.* – **2012**. – V. 53. – P. 5948–5951.
246. Krayushkin, M. M., Migulin, V. A., Yarovenko, V. N., Barachevskii, V. A., Vorontsova, L. G., Starikova, Z. A., Zavarzin, I. V., Bulgakova, V. N. Synthesis and characterisation of 1,2-dihetarylethenes containing chlorobenzothiophene moieties // *Mendeleev Commun.* – **2007**. – V. 17. – P. 125-127.
247. Yamaguchi, T., Kamihashi, Y., Ozeki, T., Uyama, A., Kitai, J., Kasuno, M., Sumaru, K., Kimura, Y., Yokojima, S., Nakamura, S., Morimoto, M., Uchida, K. Photochromic reaction of diarylethenes having phenol moiety as an aryl ring // *Bull. Chem. Soc. Jpn.* – **2014**. – V. 87. - Issue 4. – P. 528-538.
248. Jorgensen, K. B. Photochemical oxidative cyclisation of stilbenes and stilbenoids—the Mallory reaction // *Molecules* – **2010**. – V. 15. – P. 4334-4358.
249. Frump, J. A. Oxazolines. Their preparation, reactions, and applications // *Chem. Rev.* – **1971**. – V. 71. – P. 483-505.
250. Granovsky, A. A. Firefly, version 8.0; <http://classic.chem.msu.su/gran/firefly/index.html>.
251. Schmidt, M. W., Baldridge, K. K., Boatz, J. A., Elbert, S. T., Gordon, M. S., Jensen, J. H., Koseki, S., Matsunaga, N., Nguyen, K. A., Su, S., Windus, T. L., Dupuis, M., Montgomery, J. A. General atomic and molecular electronic structure system // *J. Comput. Chem.* – **1993**. – V. 14. – P. 1347-1363.
252. Nakashima, H., Irie, M. Synthesis of silsesquioxanes having photochromic dithienylethene pendant groups // *Macromol. Chem. Phys.* – **1999**. – V. 200. – P. 683-692.
253. Gauglitz, G., Hubig, S. Chemical actinometry in the UV by azobenzene in concentrated solution: a convenient method // *J. Photochem.* – **1985**. – V. 30. – P. 121-125.
254. Gauglitz, G., Hubig, S. Azobenzene as a convenient actinometer: evaluation values for UV mercury lines and for the N₂ laser line // *J. Photochem.* – **1981**. – V. 15. – P. 255-257.

VII. ПРИЛОЖЕНИЯ

Приложение 1. Установление структуры соединения 22b

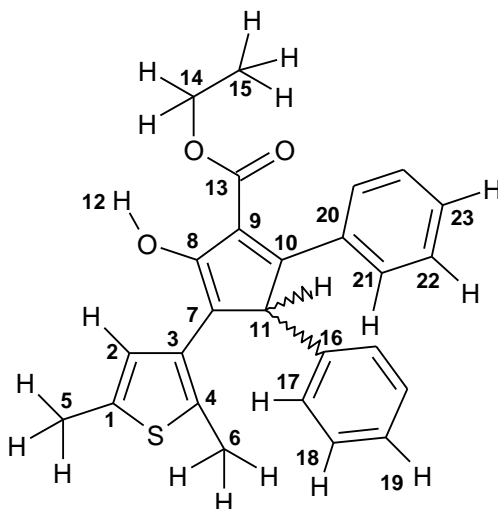
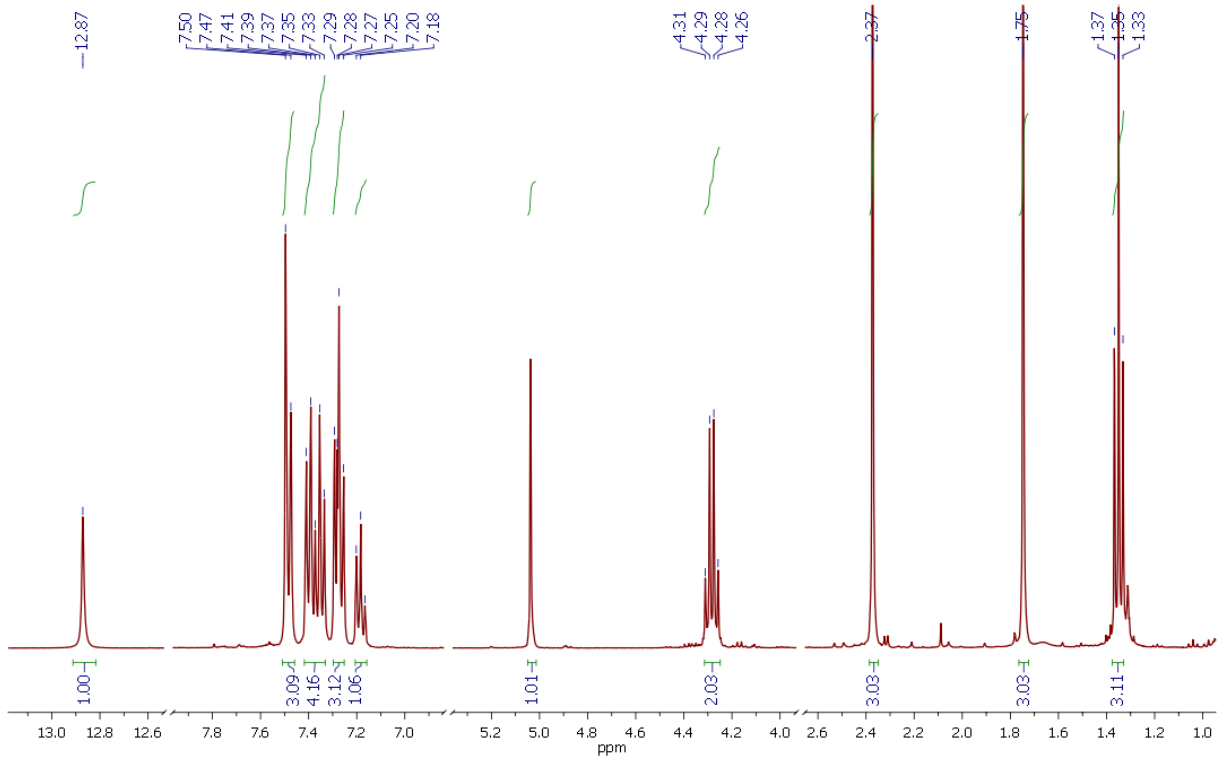


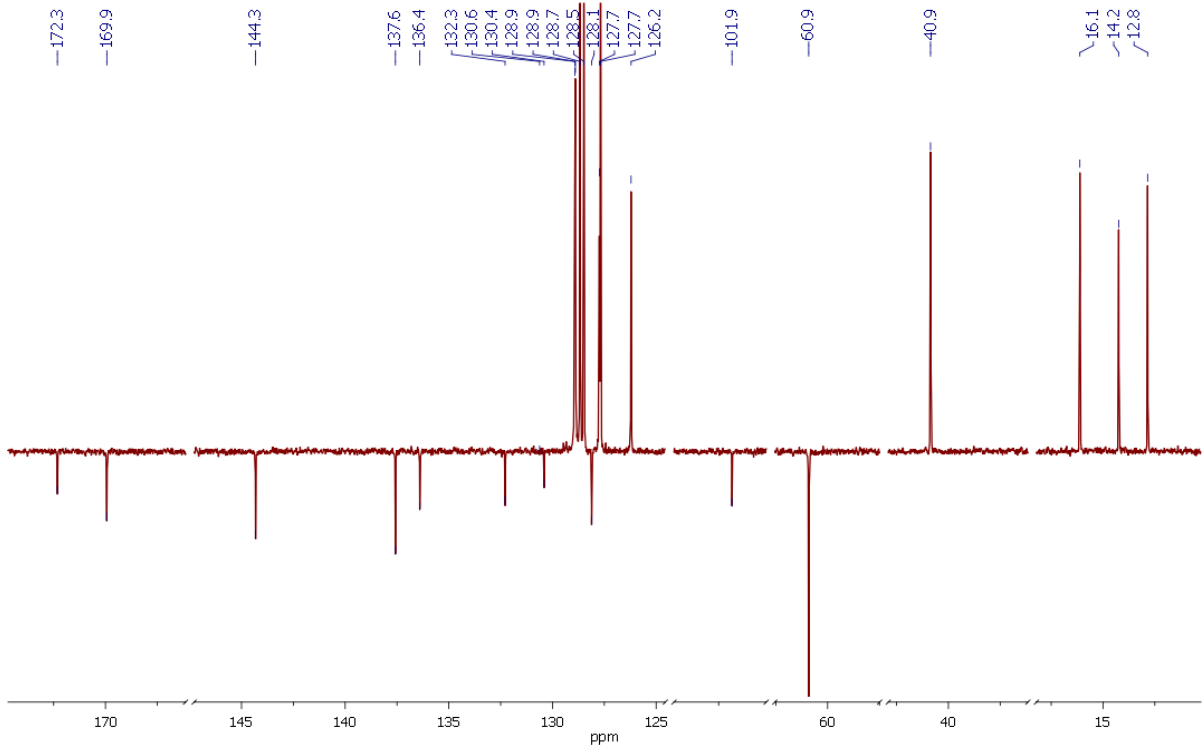
Таблица S1. Соотнесение ЯМР сигналов соединения 22b.

Номер атома	¹ H (м.д.)	¹³ C (м.д.)	HMBC { ¹ H- ¹³ C} корреляции	Выбранные NOESY корреляции
1	-	132.4	1, 5	-
2	7.50	128.9	1, 6, 8	5
3	-	136.4	6, 11	-
4	-	130.6	6	-
5	1.75	16.1	1	2
6	2.37	12.8	2, 3, 4	17
7	-	101.9	11, 12	-
8	-	169.9	2, 11, 12	-
9	-	128.1	11, 12	-
10	-	130.4	11, 21	-
11	5.04	40.9	3, 7, 8, 9, 10, 13, 16, 17	17
12	12.87		7, 8, 9	-
13	-	172.3	11, 14	-
14	4.28 (кв, $J = 7.1$ Гц)	60.9	13, 15	-
15	1.35 (т, $J = 7.1$ Гц)	14.2	14	-
16	-	144.3	11, 18	-
17	7.40 (д, $J = 7.4$ Гц)	127.7	11, 19	6, 11
18	7.24-7.30 (м)	128.5	16	-
19	7.16-7.21 (м)	127.2	17	-
20	-	137.6	22	-
21	7.48 (д, $J = 7.5$ Гц)	128.9	10, 23	-
22	7.32-7.38 (м)	128.7	20	-
23	7.24-7.30 (м)	127.7	21	-

^1H ЯМР спектр (400.16 МГц; CDCl_3)

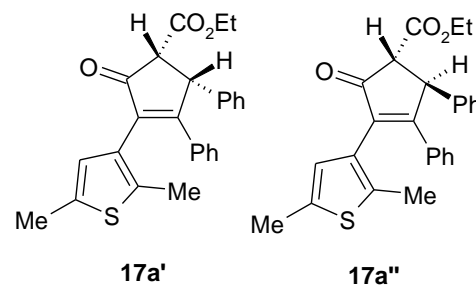


^{13}C DEPTQ ЯМР спектр (100.62 МГц; CDCl_3)

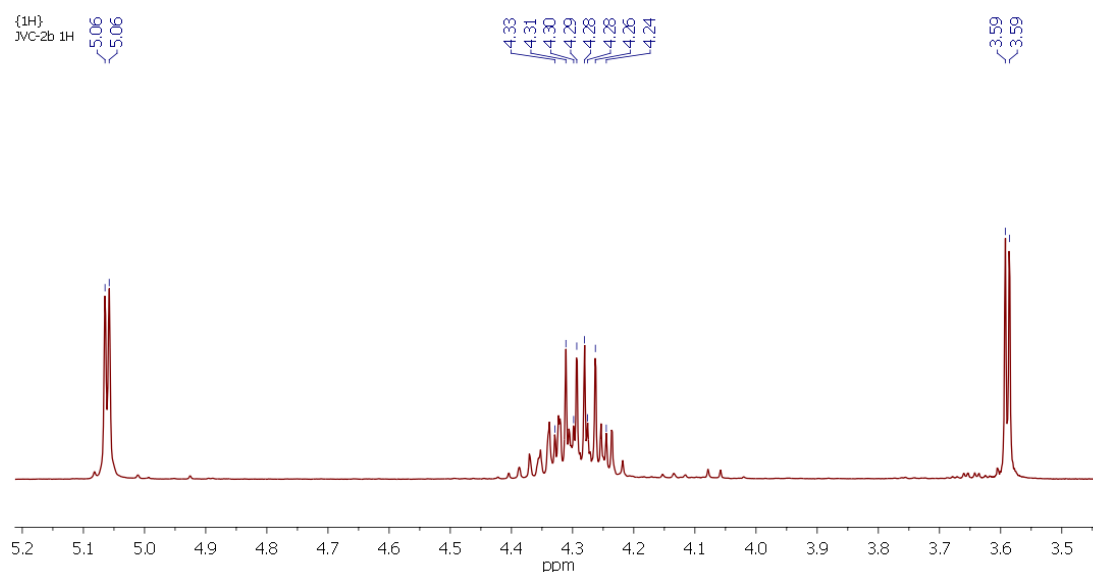


Приложение 2. ЯМР спектры соединения 17.

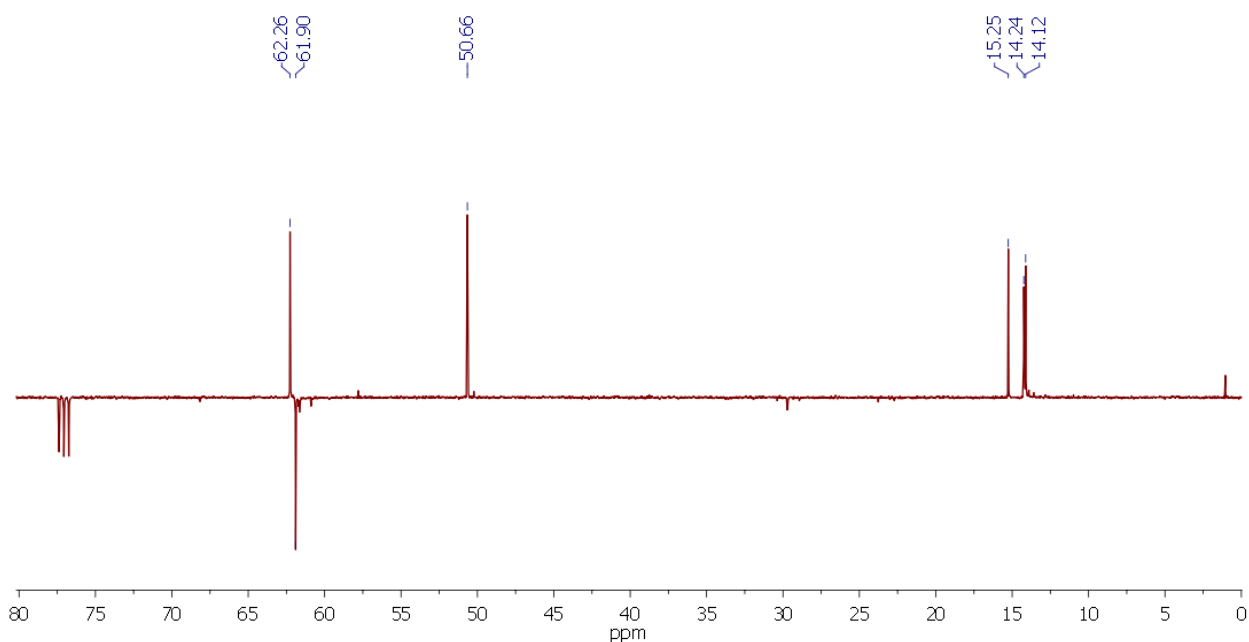
В ^1H ЯМР спектре соединения **17** наблюдаются характерные дуплеты СН групп при 3.59 и 5.06 м.д. и два квартета карбоксиэтильной группы (4.27 и 4.30 м.д.). В ^{13}C ЯМР спектре присутствует один набор от атомов углерода алифатических групп в сильном поле. Эти данные свидетельствуют, что соединение представляет собой двух диастереомеров **17a'** и **17a''**.



^1H ЯМР (400 МГц, CDCl_3)

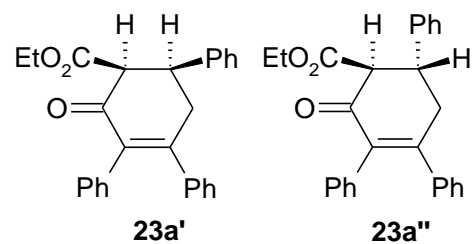


^{13}C DEPTQ (400 МГц, CDCl_3)

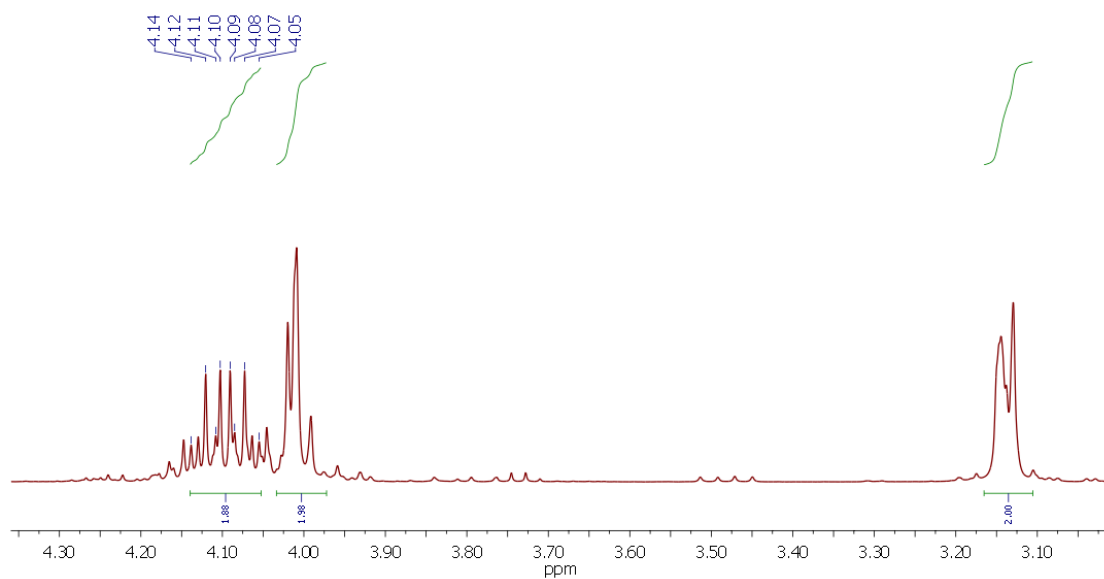


Приложение 3. ЯМР спектры соединения 23а.

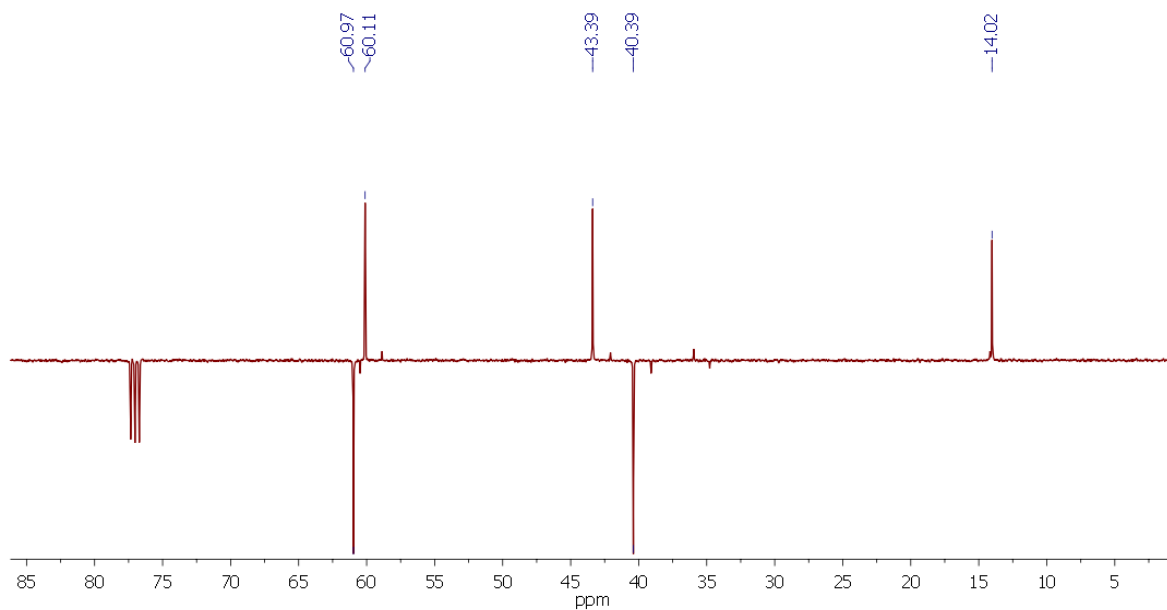
В ^1H ЯМР спектре соединения **23а** наблюдаются два квартета карбоксиэтильной группы (4.08 и 4.11 м.д.). В ^{13}C ЯМР спектре присутствует один набор от атомов углерода алифатических групп в сильном поле. Эти данные свидетельствуют, что соединение представляет собой двух диастереомеров **23а'** и **23а''**.



^1H ЯМР (400 МГц, CDCl_3)

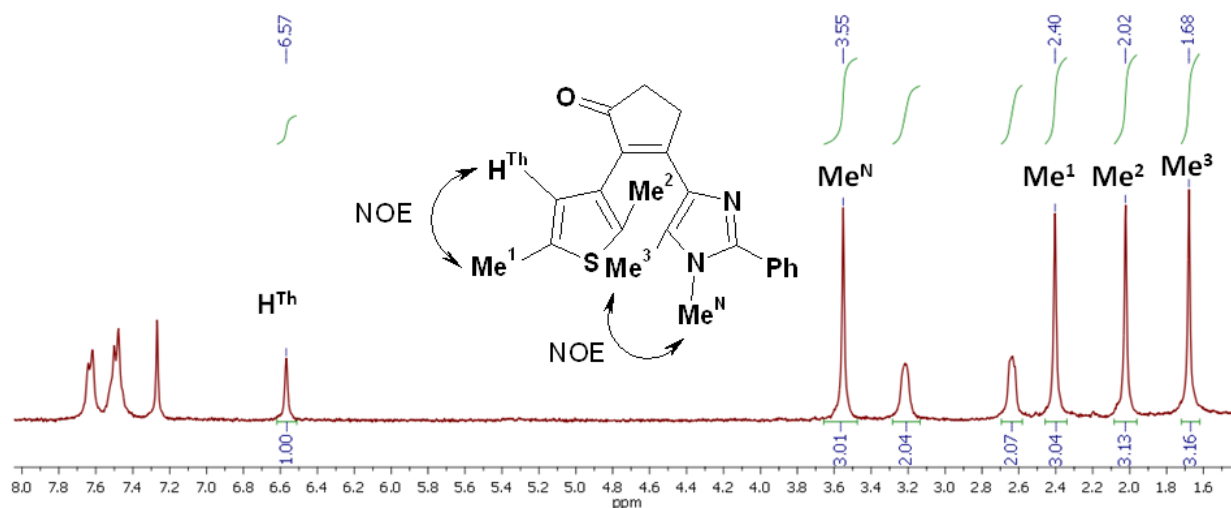


DEPTQ (400 МГц, CDCl_3)



Приложение 4. Соотнесение ЯМР сигналов метильных групп диарилэтена **8a**

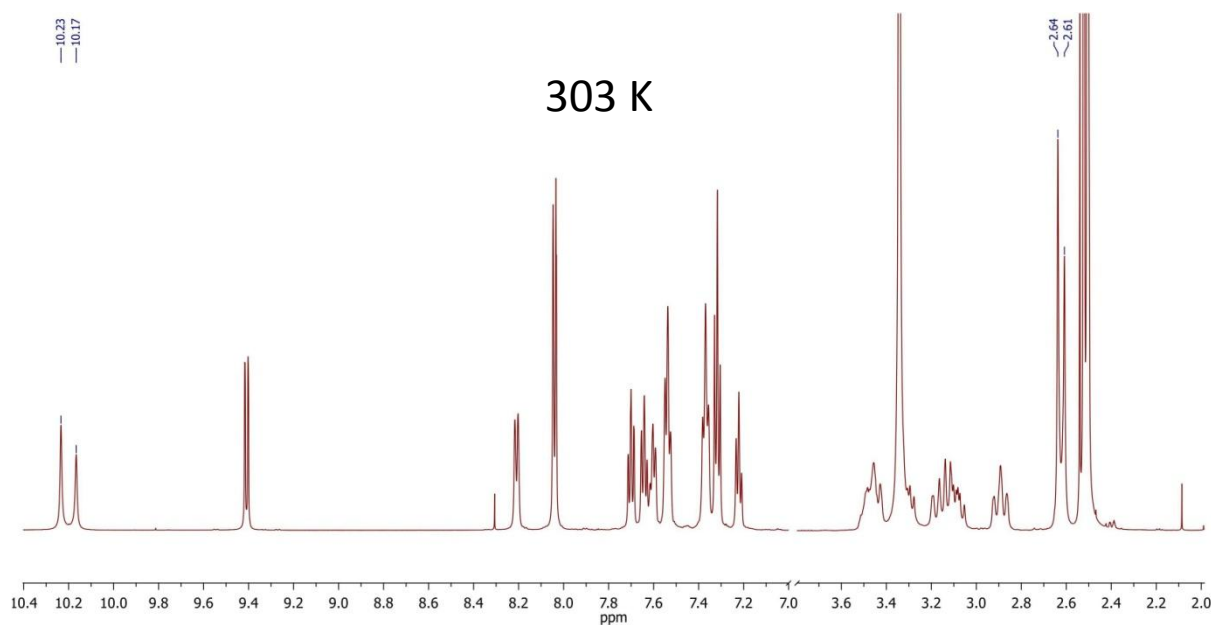
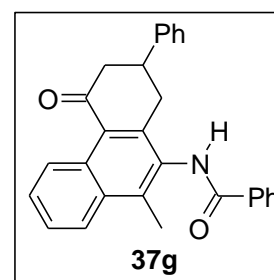
Соотнесение сигналов метильных группы в ^1H ЯМР спектре диарилэтена **8a** было проведено с помощью метода NOESY 2D. NOE корреляция между протоном тиофенового кольца (H^{Th}) при 6.57 м.д. и одной из метильных групп ($\delta = 2.40$ м.д.) позволила определить химический сдвиг сигнала от Me^1 . Расположение сигнала от Me^3 было выявлено благодаря корреляции между группой Me^{N} ($\delta = 3.55$ м.д.) и метилом с $\delta = 1.68$ м.д.



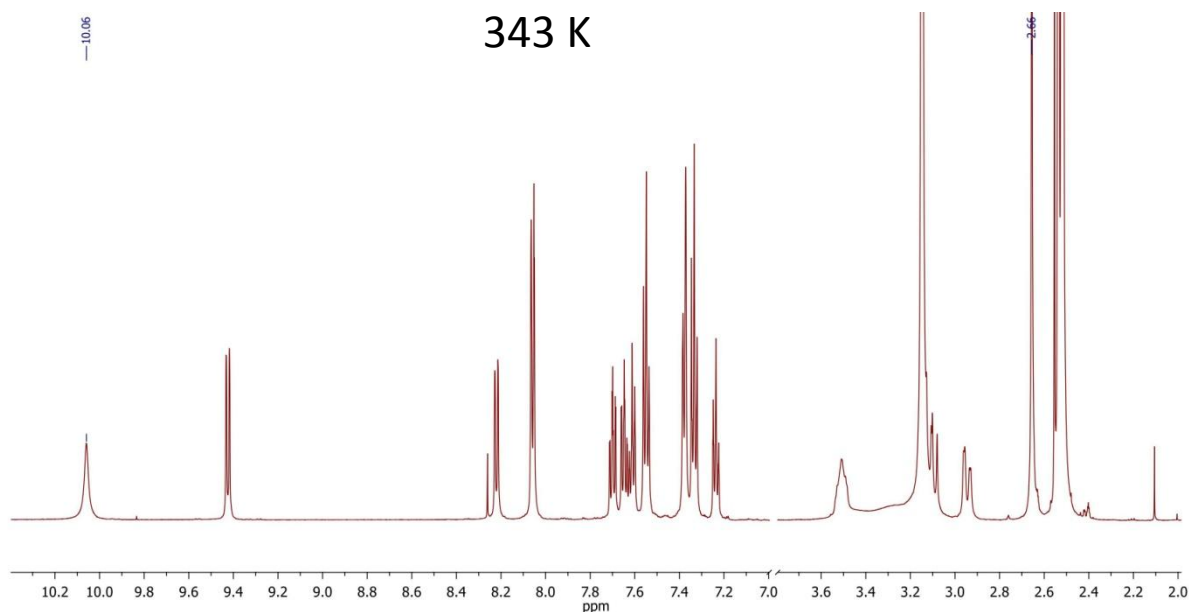
^1H ЯМР (CDCl_3 , 300МГц) спектр диарилэтена **8a** с соотнесенными сигналами метильных групп и выявленные структурно значимые NOE корреляции.

Приложение 5. Динамический эффект в ^1H ЯМР спектре фотопродукта **37g**

Нафталин **37g** показал два набора сигналов, принадлежащих метильной (2.61 и 2.64 м.д.) и амидной (10.17 и 10.23 м.д.) группам, в ^1H ЯМР спектре при 303 К. При 343 К наблюдался только один набор сигналов (2.66 и 10.06 м.д.), что четко свидетельствует о динамическом эффекте ЯМР, связанном с затрудненным вращением амидного остатка.



^1H ЯМР (600.13 МГц) спектр соединения **37g** в ДМСО- d_6 при 303 К.



^1H ЯМР (600.13 МГц) спектр соединения **37g** в ДМСО- d_6 при 343 К.

Приложение 6. Установление структуры продуктов фотоперегруппировки.

N-(5-Метил-1-оксо-2,3-дигидро-1*H*-циклопента[*a*]нафталин-4-ил)бензамид (37а)

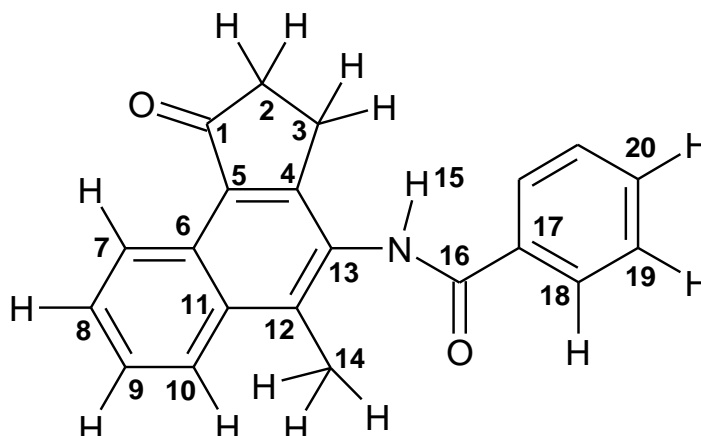
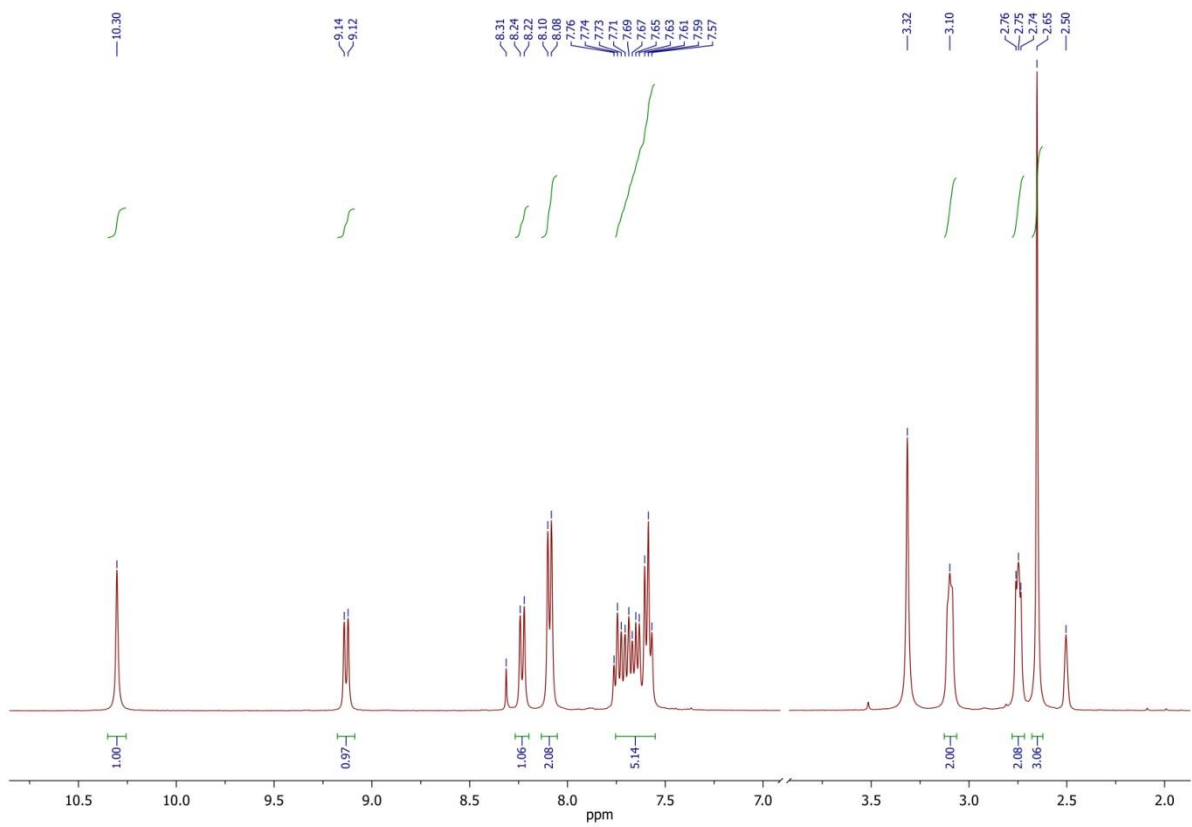


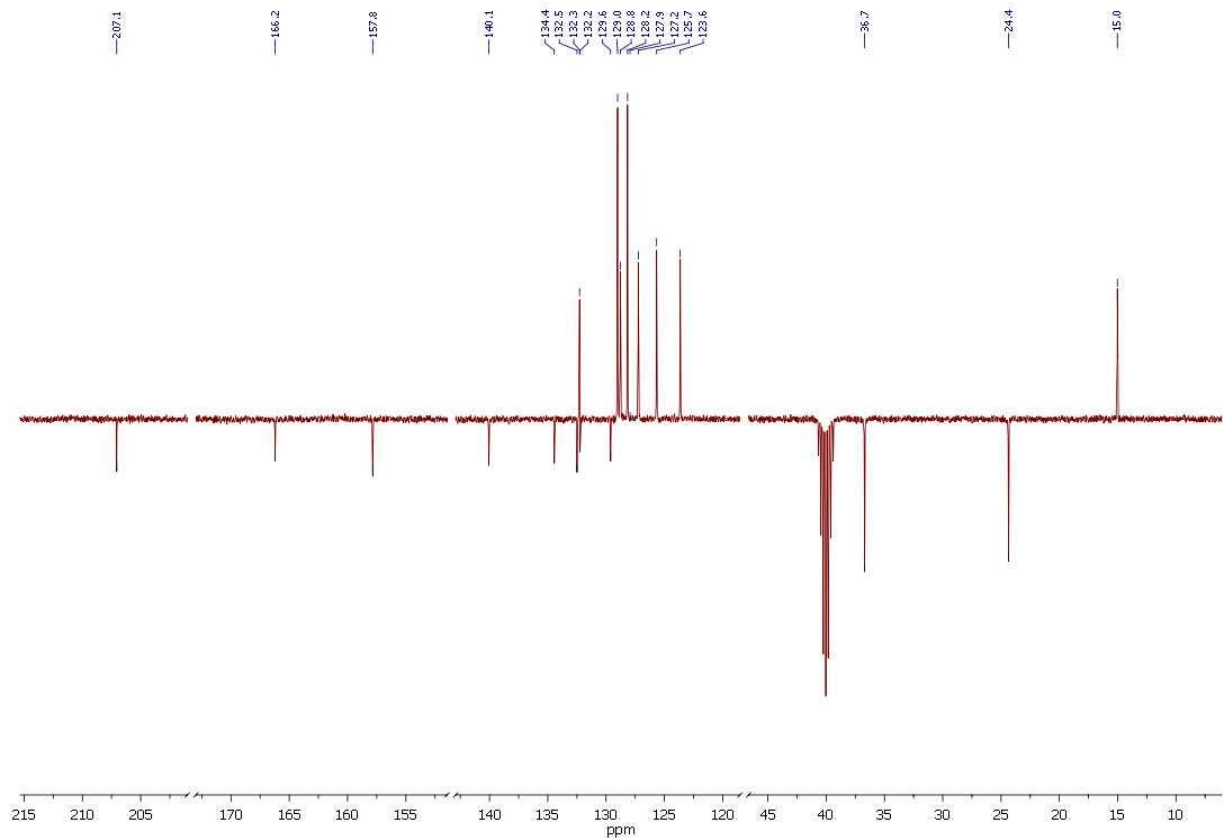
Таблица S1. Соотнесение ЯМР сигналов соединения **37а**

Номер атома	¹ H (м.д.)	¹³ C (м.д.)	NOESY { ¹ H- ¹ H}	HMBC { ¹ H- ¹³ C}
1	-	207.1	-	2, 3
2	2.72-2.78 (м)	36.7	3	1, 3, 4
3	3.06-3.13 (м)	24.4	2, 15	1, 2, 4, 5, 13
4	-	157.9	-	2, 3, 14, 15
5	-	129.6	-	3, 7
6	-	128.0	-	8
7	9.13 (д, <i>J</i> = 8.0 Гц)	123.7	-	5, 9, 11
8	7.72-7.77 (м)	128.8	-	6, 10
9	7.66-7.72 (м)	127.3	-	7, 11
10	8.23 (д, <i>J</i> = 8.3 Гц)	125.7	14	8, 12
11	-	132.5	-	7, 9, 14
12	-	140.1	-	10, 14, 15
13	-	132.2	-	3, 14
14	2.65 (с)	15.0	10, 15	4, 11, 12, 13
15	10.3 (с)	-	3, 14, 18	4, 12, 16
16	-	166.2	-	15, 18
17	-	134.5	-	19
18	8.09 (д, <i>J</i> = 7.2 Гц)	128.2	15	16, 20
19	7.56-7.62 (м)	129.0	-	17
20	7.62-7.66 (м)	132.3	-	18

^1H ЯМР спектр (400.16 МГц; ДМСО- d_6)



^{13}C DEPTQ ЯМР спектр (100.62 МГц; ДМСО- d_6)



N-(5-Метил-3-оксо-2,3-дигидро-1H-циклопента[а]нафталин-4-ил)бензамид (**37b**)

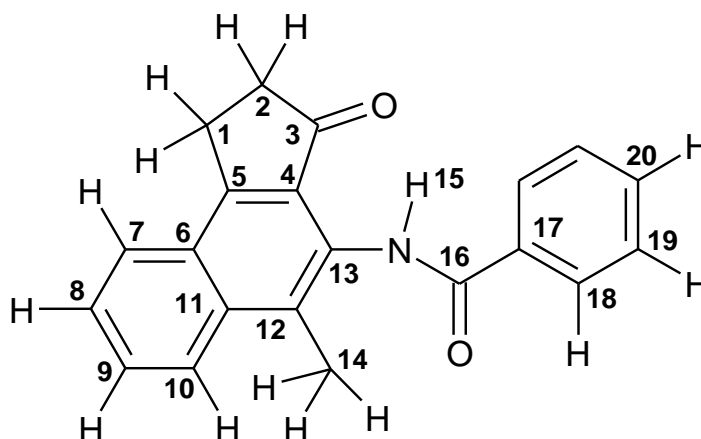
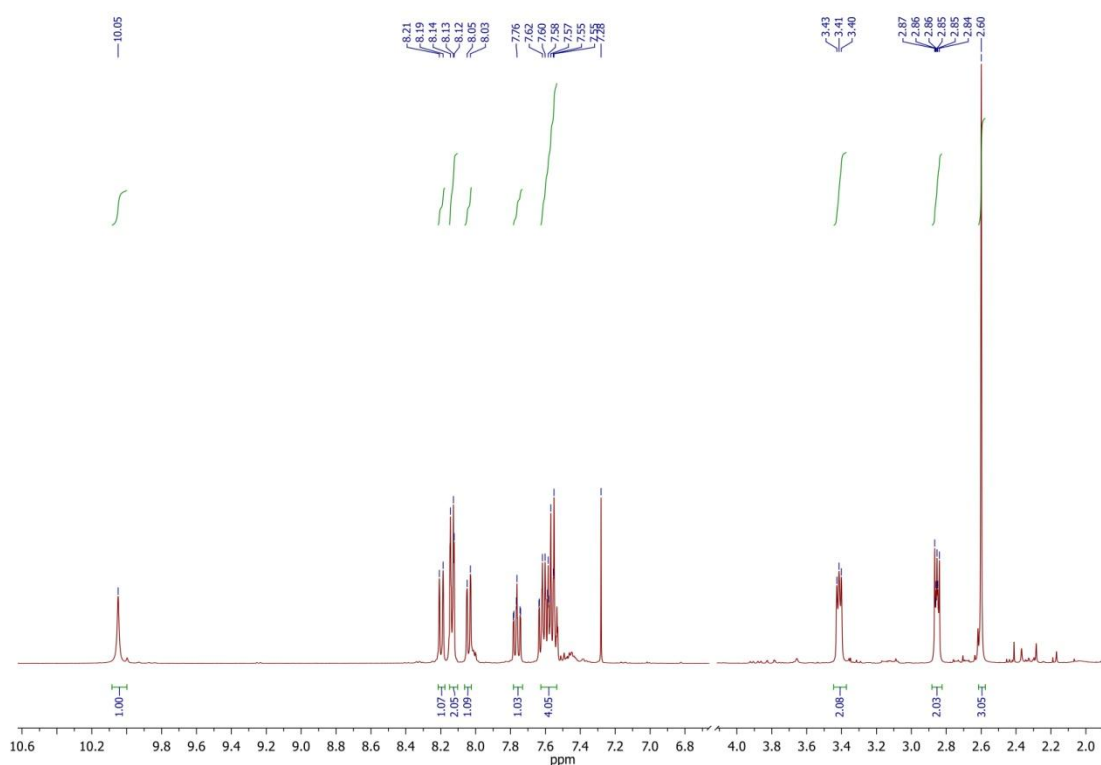


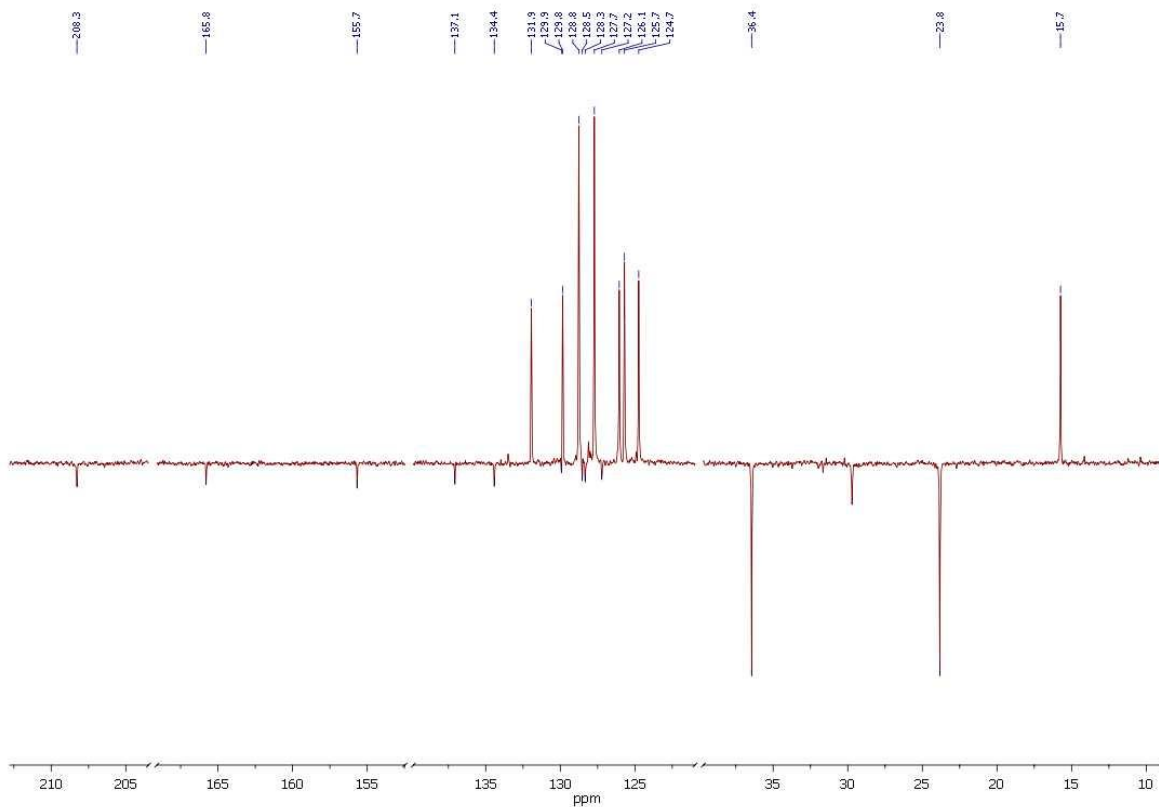
Таблица S2. Соотнесение ЯМР сигналов соединения **37b**

Номер атома	^1H (м.д.)	^{13}C (м.д.)	NOESY { ^1H - ^1H }	HMBC { ^1H - ^{13}C }
1	3.38-3.43 (м)	23.8	2, 7	2, 3, 4, 5, 6, 13
2	2.83-2.87 (м)	36.4	1	1, 3, 4, 5
3	-	208.3	-	1, 2
4	-	127.2	-	1, 2
5	-	155.7	-	1, 2, 7
6	-	128.3	-	1, 8, 10
7	8.04 ($J = 7.6$ Гц)	124.7	1	5, 9, 11
8	7.60-7.64 (м)	126.1	-	6, 10
9	7.73-7.79 (м)	129.8	-	7, 11
10	8.20 ($J = 8.5$ Гц)	125.7	14	6, 8, 12
11	-	137.1	-	7, 9, 14
12	-	128.5	-	10, 14, 15
13	-	129.9	-	1, 14
14	2.60 (с)	15.7	10, 15, 18	11, 12, 13
15	10.05 (с)	-	14, 18	12
16	-	165.8	-	18
17	-	134.4	-	19
18	8.13 ($J = 6.8$ Гц)	127.7	14, 15	16, 20
19	7.52-7.60 (м)	128.8	-	17
20	7.52-7.60 (м)	131.9	-	18

^1H ЯМР спектр (400.16 МГц; CDCl_3)



^{13}C DEPTQ ЯМР спектр (100.62 МГц; CDCl_3)



N-(5-Метил-2,3-дигидро-1*H*-циклопента[*a*]нафталин-4-ил)бензамид (**37f**)

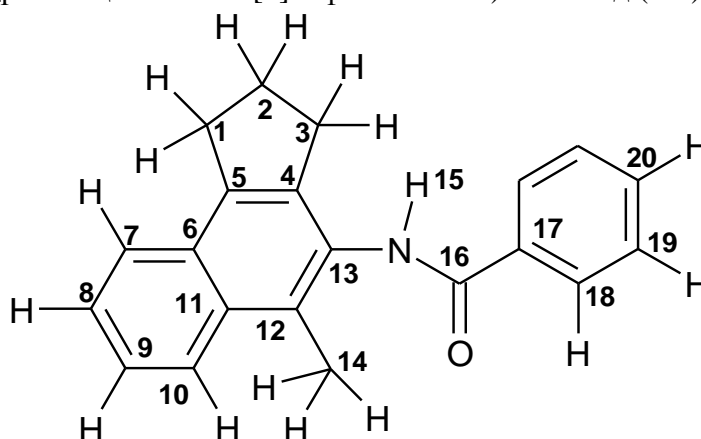
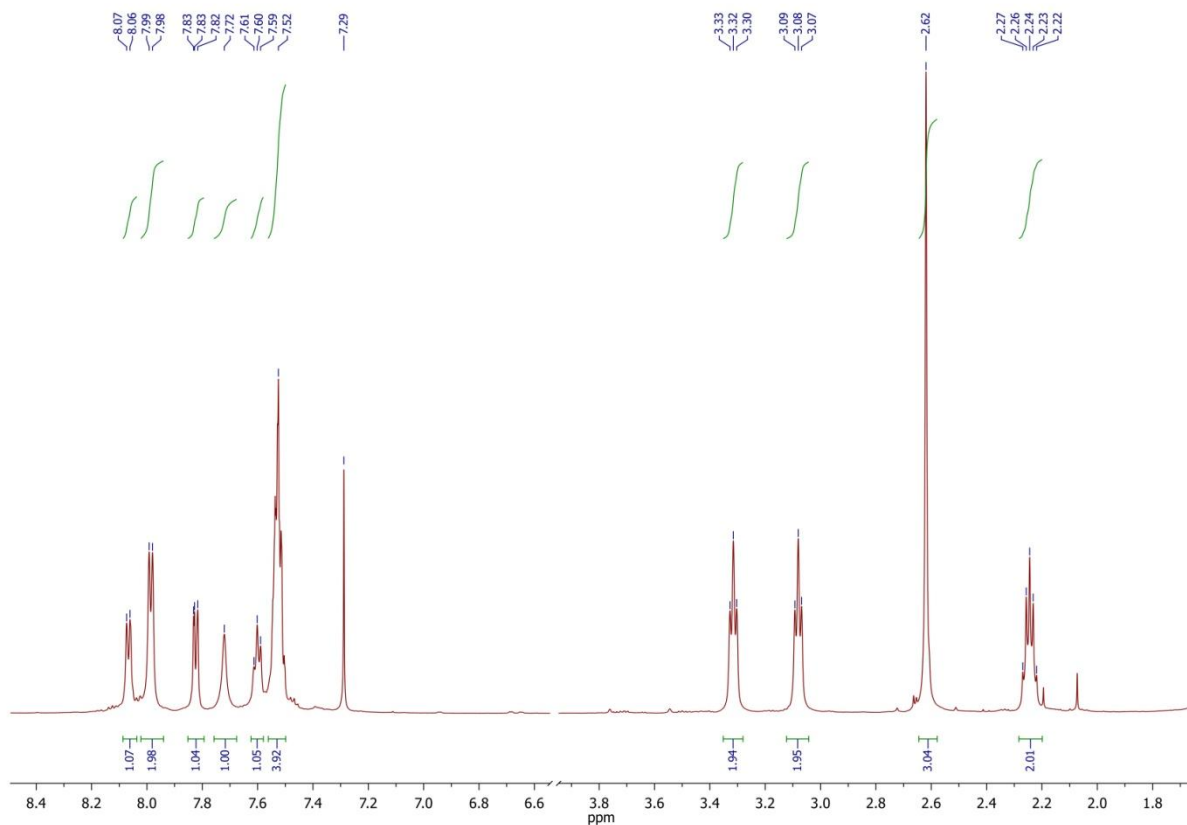


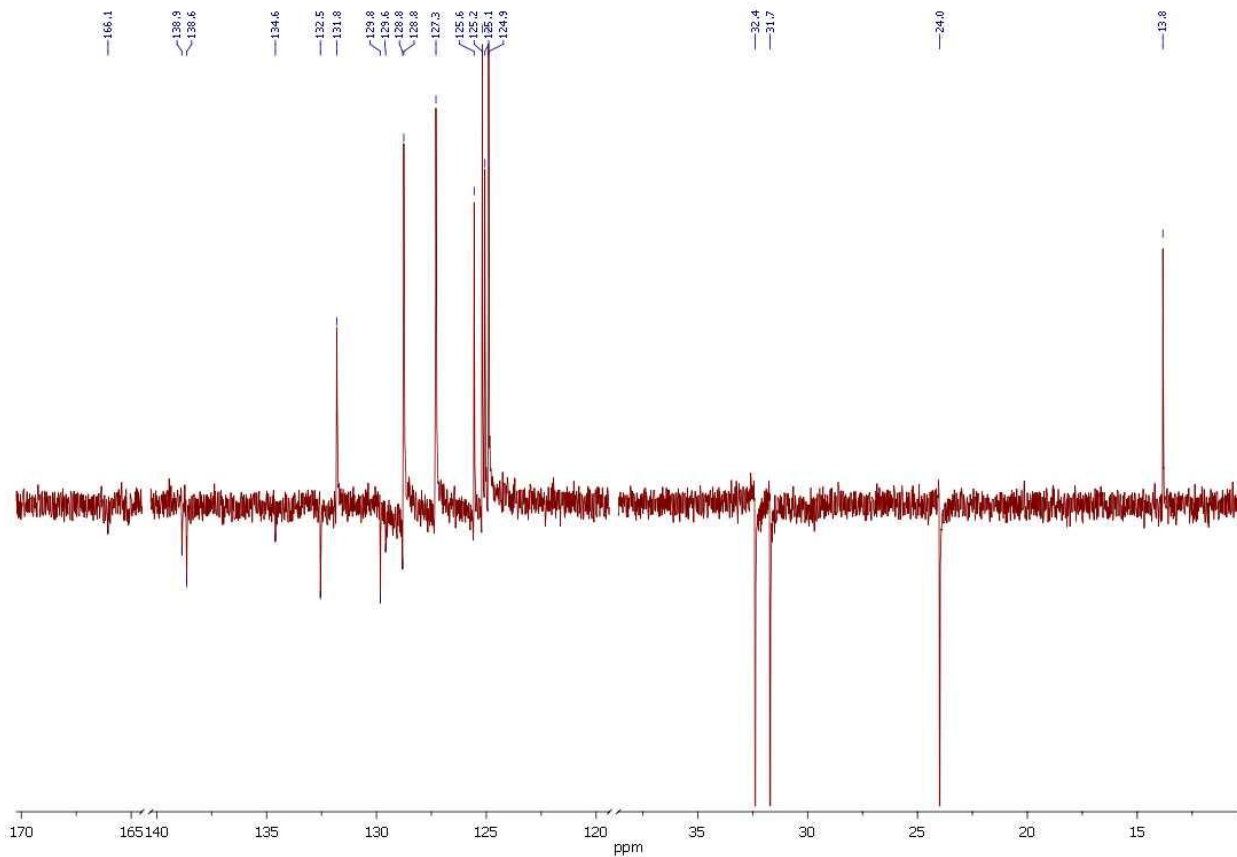
Таблица S3. Соотнесение ЯМР сигналов соединения **37f**

Номер атома	¹ H (м.д.)	¹³ C (м.д.)	NOESY { ¹ H- ¹ H}	HMBC { ¹ H- ¹³ C}
1	3.32 (т, <i>J</i> = 7.4 Гц)	31.7	7	2, 3, 4, 5, 13
2	2.21-2.28 (м)	24.0	-	1, 3, 4, 5
3	3.08 (т, <i>J</i> = 7.3 Гц)	32.4	15	1, 2, 4, 5, 13
4	-	138.6	-	1, 2, 3, 14
5	-	138.9	-	1, 2, 3, 7
6	-	129.8	-	7, 10
7	7.82 (д, <i>J</i> = 8.3 Гц)	124.9	1	5, 6, 9, 11
8	7.49-7.55 (м)	125.6	-	10
9	7.49-7.55 (м)	125.1	-	7
10	8.07 (д, <i>J</i> = 7.3 Гц)	125.2	14	6, 8, 11,
11	-	132.6	-	7, 10, 14
12	-	128.8	-	14
13	-	129.6	-	1, 3, 14
14	2.62 (с)	13.8	10, 15	4, 11, 12, 13
15	7.72 (с)	-	3, 14, 18	-
16	-	166.0	-	18
17	-	134.6	-	19
18	7.99 (д, <i>J</i> = 7.3 Гц)	127.3	15	16, 20
19	7.49-7.55 (м)	128.8	-	17
20	7.58-7.62 (м)	131.8	-	18

^1H ЯМР спектр (600.13 МГц; CDCl_3)



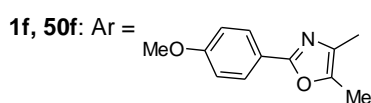
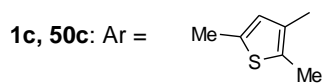
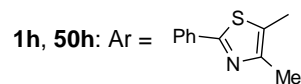
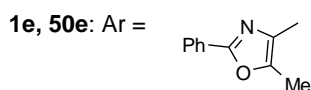
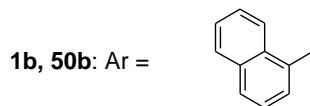
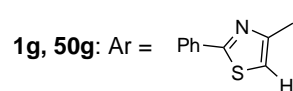
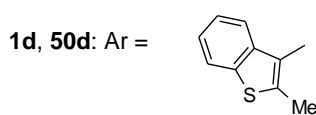
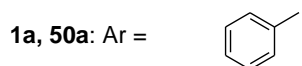
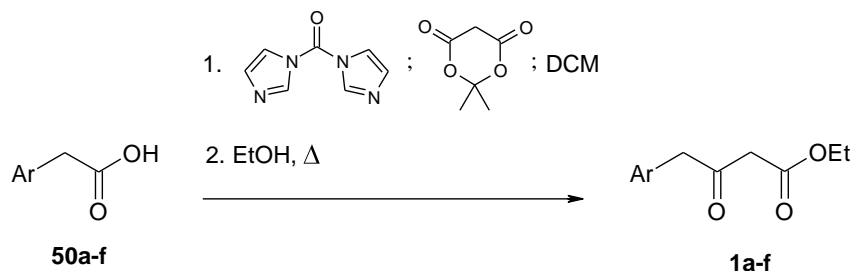
^{13}C DEPTQ ЯМР спектр (150.90 МГц; CDCl_3)



Приложение 7. Синтез исходных соединений

7.1. Синтез этил 4-арил-3-оксобутаноатов

Кетоэфиры **1a-d** были получены по описанной методике.⁷ Ранее не описанные кетоэфиры **1e-h** синтезированы из соответствующих арилукусусных кислот **50e-h** по аналогичной методике.⁷ Кислоты **50e**,⁸ **50g**⁹ и **50h**¹⁰ синтезированы по описанным процедурам. Ранее не описанная кислота **50f** синтезирована по методике⁸ и без дополнительной очистки использована в получении **1f**.

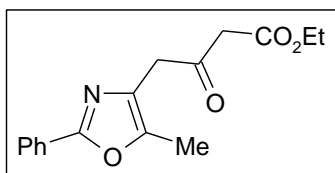


⁷ Шимкин, А. А., Ширинян, В. З., Маилян, А. К., Лоншаков, Д. В., Горохов, В. В., Краюшкин, М. М. Ацилирование кислоты Мельдрума имидазолидами арилукусусных кислот – удобный метод синтеза 4-арил-3-оксобутаноатов // Изв. АН, Сер. Хим. – **2011**. – V. 1. – P. 134-136.

⁸ Hulin, B., Clark, D. A., Goldstein, S. W., McDermott, R. E., Dambek, P. J., Kappeler, W. H., Lamphere, C. H., Lewis, D. M., Rizzi, J. P. Novel thiazolidine-2,4-diones as potent euglycemic agents // J. Med. Chem. – **1992**. – V. 35. – P. 1853-1864.

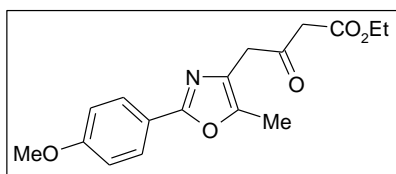
⁹ Cheruku, P., Paptchikhine, A., Ali, M., Neudörfel J.-M., Andersson, P. G. Development of new thiazole-based iridium catalysts and their applications in the asymmetric hydrogenation of trisubstituted olefins // Org. Biomol. Chem. – **2008**. – V. 6. – P. 366-373.

¹⁰ Beswick, P. J., Patel, V., Sierra, M. L. Thia- and oxazoles and their use as ppar activators // US Patent 2007/7196107 B2, **2007**.



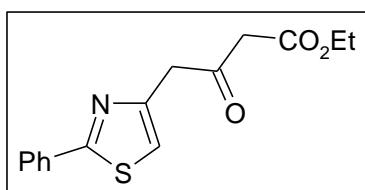
Этил-4-(5-метил-2-фенил-1,3-оксазол-4-ил)-3-оксобутаноат (1e).

Выход 65%, светло-коричневое масло. ^1H ЯМР (300 МГц, CDCl_3): δ = 1.25 (т, J = 7.1 Гц, 3H, CH_3), 2.33 (с, 3H, CH_3), 3.59 (с, 2H, CH_2), 3.72 (с, 3H, CH_3), 4.17 (кв, J = 7.1 Hz, 2H, CH_2), 7.39-7.44 (м, 3H, $\text{H}^{\text{аром}}$), 7.94-7.99 (м, 3H, $\text{H}^{\text{аром}}$). Масс-спектр (EI, 70 eV): m/z (%) = 287 (30) $[\text{M}]^+$, 241 (55) $[\text{M}-\text{EtOH}]^+$, 215 (70) $[\text{M}-\text{EtOCO}]^+$, 199 (35) $[\text{M}-\text{MeCOOEt}]^+$, 173 (90), 172 (100). Масс-спектр высокого разрешения (ESI-TOF) m/z : $[\text{M} + \text{H}]^+$ вычислено для $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{NO}_4$: 288.1230; найдено: 288.1217.



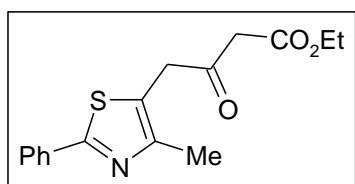
Этил-4-[2-(4-метоксифенил)-5-метил-1,3-оксазол-4-ил]-3-оксобутаноат (1f).

Выход 64%, светло-коричневое масло. ^1H ЯМР (300 МГц, CDCl_3): δ = 1.26 (т, J = 7.1 Гц, 3H, CH_3), 2.32 (с, 3H, CH_3), 3.59 (с, 2H, CH_2), 3.70 (с, 2H, CH_2), 3.85 (с, 3H, OCH_3), 4.18 (кв, J = 7.1 Hz, 2H, CH_2), 6.95 (д, J = 8.7 Hz, 2H, $\text{H}^{\text{аром}}$), 7.91 (д, J = 8.7 Hz, 2H, $\text{H}^{\text{аром}}$). Масс-спектр (EI, 70 eV): m/z (%) = 317 (55) $[\text{M}]^+$. Масс-спектр высокого разрешения (ESI-TOF) m/z : $[\text{M} + \text{H}]^+$ вычислено для $\text{C}_{17}\text{H}_{20}\text{NO}_5$: 318.1336; найдено: 318.1335.



Этил-3-оксо-4-(2-фенил-1,3-тиазол-4-ил)бутаноат (1g).

Выход 48%. Желтое аморфное вещество. ^1H ЯМР (300 МГц, CDCl_3): δ = 1.27 (т, J = 7.1 Гц, 3H, CH_3), 3.63 (с, 2H, CH_2), 4.07 (с, 2H, CH_2), 4.19 (кв, J = 7.1 Hz, 2H, CH_2), 7.16 (с, 1H, $\text{H}^{\text{тиазол}}$), 7.37-7.56 (м, 3H, $\text{H}^{\text{аром}}$), 7.88-8.02 (м, 2H, $\text{H}^{\text{аром}}$). Масс-спектр (EI, 70 eV): m/z (%) = 289 (15) $[\text{M}]^+$, 243 (65) $[\text{M}-\text{EtOH}]^+$, 201 (50), 175 (100). Масс-спектр высокого разрешения (ESI-TOF) m/z : $[\text{M} + \text{H}]^+$ вычислено для $\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{NO}_3\text{S}$: 290.0845; найдено: 290.0840.

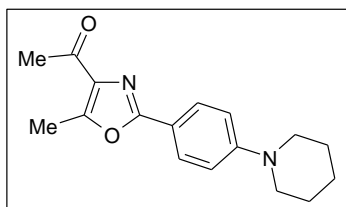
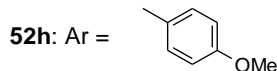
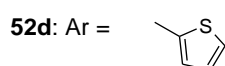
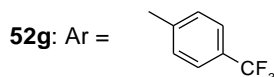
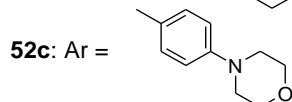
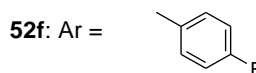
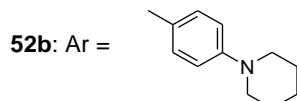
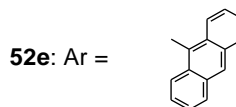
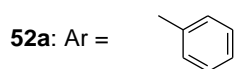
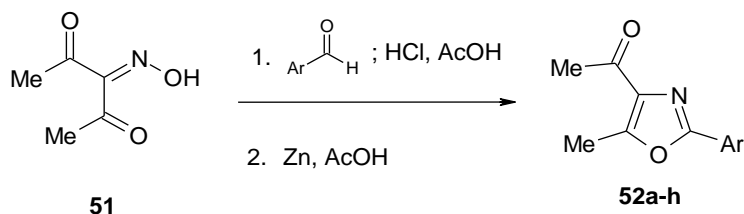


Этил-4-(4-метил-2-фенил-1,3-тиазол-5-ил)-3-оксобутаноат (1h).

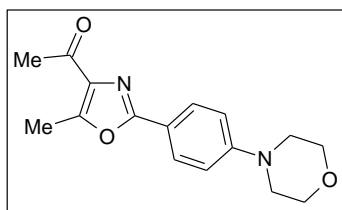
Выход 61%, оранжевое масло. ^1H ЯМР (300 МГц, CDCl_3): δ = 1.29 (т, J = 7.1 Гц, 3H, CH_3), 2.40 (с, 3H, CH_3), 3.54 (с, 2H, CH_2), 4.02 (с, 3H, CH_3), 4.21 (кв, J = 7.1 Hz, 2H, CH_2), 7.36-7.46 (м, 3H, $\text{H}^{\text{аром}}$), 7.44-7.97 (м, 3H, $\text{H}^{\text{аром}}$). Масс-спектр (EI, 70 eV): m/z (%) = 303 (15) $[\text{M}]^+$, 215 (55), 188 (100). Масс-спектр высокого разрешения (ESI-TOF) m/z : $[\text{M} + \text{H}]^+$ вычислено для $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{NO}_3\text{S}$: 304.1002; найдено: 304.0992.

7.2. Синтез 1-гетарилэтанонов

1-Гетарилэтаноны (ацилзамещенные гетероциклы) были использованы для синтеза 2-бром-1-гетарилэтанонов и халконов. Производные оксазола **52**, в том числе ранее неизвестные соединения (**52b-d,f-h**), были получены из 3-(гидроксимино)пентандиона **51** конденсацией с соответствующими альдегидами:¹¹



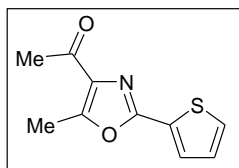
1-[5-Метил-2-(4-пиперидин-1-илфенил)-1,3-оксазол-4-ил]этанон (52b**)** Выход 70%, желтый порошок, Т. пл. 50-51 °С. ^1H ЯМР (300 МГц, CDCl_3): δ 1.61-1.74 (м, 6H, $(\text{CH}_2)_3$), 2.59 (с, 3H, CH_3), 2.67 (с, 3H, CH_3), 3.26-3.34 (м, 4H, $(\text{CH}_2)_2$), 6.94 (д, $J = 8.8$ Гц, 2H, $\text{H}^{\text{аром}}$), 7.88 (д, $J = 8.8$ Hz, 2H, $\text{H}^{\text{аром}}$). Масс-спектр, m/z (%): 284 $[\text{M}]^+$ (100). Вычислено для $\text{C}_{17}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_2$, %: С, 71.81; Н, 7.09; N, 9.85. Найдено, %: С, 71.91; Н, 7.55; N, 9.95.



1-[5-Метил-2-(4-пиперидин-1-илфенил)-1,3-оксазол-4-ил]этанон (52c**)**. Выход 15%, желтый порошок. ^1H ЯМР (300 МГц, CDCl_3): 2.59 (с, 3H, CH_3), 2.68 (с, 3H, CH_3), 3.20-3.32 (м, 4H, $(\text{CH}_2)_2$), 3.80-3.94 (м, 4H, $(\text{CH}_2)_2$), 6.94 (д, $J = 8.6$ Гц, 2H, $\text{H}^{\text{аром}}$), 7.92 (д, $J = 8.6$ Hz, 2H, $\text{H}^{\text{аром}}$). Масс-спектр, m/z (%): 286 $[\text{M}]^+$ (100). Вычислено для $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_3$, %: С, 67.12; Н, 6.34; N, 9.78. Найдено, %: С, 67.30; Н, 6.74; N, 9.80.

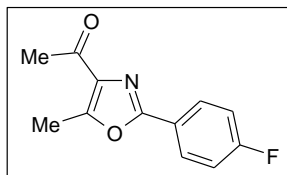
¹¹ Allan, A., Walter, B. The synthesis of some substituted 4-acetyl-oxazoles and the corresponding acids // J. Chem. Soc. – 1968. – P. 1397-1399.

1-(5-Метил-2-тиофен-2-ил-1,3-оксазол-4-ил)этанон (52d). Выход 75%. ЯМР (300 МГц,



CDCl₃): 2.58 (с, 3Н, CH₃), 2.67 (с, 3Н, CH₃), 7.09-7.15 (м, 1Н, Н^{тиофен}), 7.45 (д, $J = 4.9$ Гц, 1Н, Н^{тиофен}), 7.66 (д, $J = 3.6$ Гц, 1Н, Н^{тиофен}). Масс-спектр, m/z (%): 207 [M]⁺ (100). Вычислено для C₁₀H₉NO₂S, %: С, 57.95; Н, 4.38; N, 6.76; S,

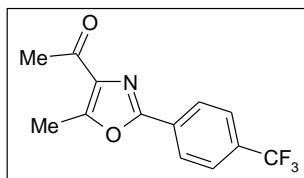
15.47. Найдено, %: С, 57.84; Н, 4.35; N, 6.95; S, 14.75.



1-[2-(4-Фторфенил)-5-метил-1,3-оксазол-4-ил]этанон (52f). Выход

60%, белые кристаллы, т. пл. 84-85 °С. ¹Н ЯМР (300 МГц, CDCl₃): δ 2.59 (с, 3Н, CH₃), 2.69 (с, 3Н, CH₃), 7.16 (дд, $J = 8.4, 8.4$ Гц, 2Н, Н^{аром}), 8.04 (дд, $J = 5.3, 8.4$ Гц, 2Н, Н^{аром}). MS, m/z (%): 220 [M+H]⁺ (30), 219 [M]⁺ (60), 204 [M-CH₃]⁺ (75).

Вычислено для C₁₂H₁₀FNO₂: С, 65.75; Н, 4.60. Найдено: С, 65.84; Н, 4.76.

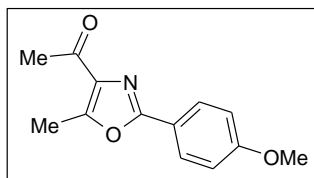


1-[5-Метил-2-[4-(трифторметил)фенил]-1,3-оксазол-4-ил} этанон

(52g). Выход 65%, белый порошок, т. пл. 81-82 °С. ¹Н ЯМР (300 МГц,

CDCl₃): δ 2.62 (с, 3Н, CH₃), 2.73 (с, 3Н, CH₃), 7.74 (д, $J = 8.2$ Гц, 2Н, Н^{аром}), 8.16 (д, $J = 8.2$ Гц, 2Н, Н^{аром}). Масс-спектр, m/z (%): 270 [M+H]⁺ (15), 269 [M]⁺ (50), 254 [M-CH₃]⁺ (60). Вычислено для C₁₃H₁₀F₃NO₂, %: С, 58.00; Н, 3.74; N, 5.20.

Найдено: С, 58.40; Н, 4.05; N, 5.40.



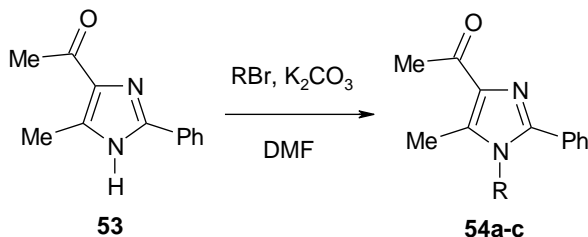
1-[2-(4-Метоксифенил)-5-метил-1,3-оксазол-4-ил]этанон (52h)

Выход 65%, белый порошок, т. пл. 92-94 °С. ¹Н ЯМР (300 МГц,

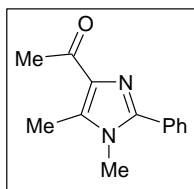
CDCl₃): δ 2.59 (с, 3Н, CH₃), 2.68 (с, 3Н, CH₃), 3.87 (с, 3Н, OCH₃), 6.97 (д, $J = 8.8$ Гц, 2Н, Н^{аром}), 7.97 (д, $J = 8.8$ Гц, 2Н, Н^{аром}). MS, m/z (%): 231 [M]⁺ (100), 216 [M-CH₃]⁺ (40). Вычислено для C₁₃H₁₃NO₃, %: С, 67.52; Н, 5.67; N, 6.06. Найдено,

%: С, 67.54; Н, 5.80; N, 6.04.

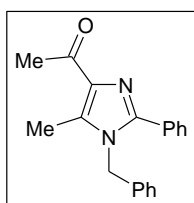
Ранее не известные имидазолы **54** были получены алкилированием имидазола **53**¹² соответствующими алкилбромидами в присутствии поташа.



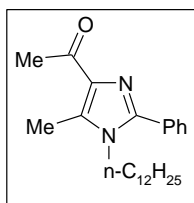
¹² Veronese, A. C., Cavicchioni, G., Servadio, G., Vecchiati, G. Syntheses of 2-arylimidazole derivatives through annelations employing benzylamines // J. Heterocycl. Chem. – 1980. – V. 17. – P. 1723-1725.



1-(1,5-Диметил-2-фенил-1H-имидазол-4-ил)этанон (54a). Выход 74%, желтые кристаллы т. пл. 77-80 °С. ¹Н ЯМР (300 МГц, CDCl₃): δ 2.60 (с, 3Н, CH₃), 2.62 (с, 3Н, CH₃), 3.57 (с, 3Н, NCH₃), 7.44-7.49 (м, 3Н, H^{аром}), 7.55-7.62 (м, 2Н, H^{аром}). Масс-спектр, *m/z* (%): 214 [M]⁺ (100), 199 [M-CH₃]⁺ (40). Вычислено для C₁₃H₁₄N₂O, %: С, 72.87; Н, 6.59; N, 13.07. Найдено, %: С, 72.80; Н, 6.73; N, 13.03.

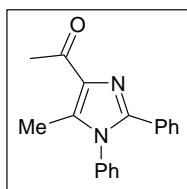
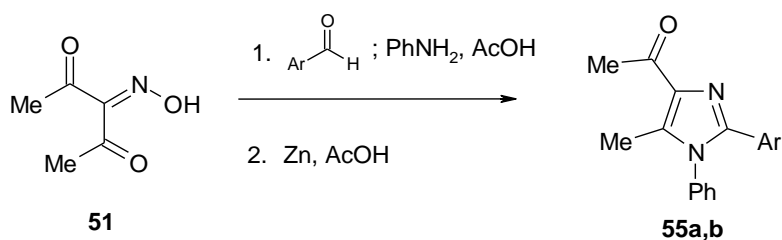


1-(1-Бензил -5-метил-2-фенил-1H-имидазол-4-yl)этанон (54b). Выход 71%, светло-коричневое масло. ¹Н ЯМР (300 МГц, CDCl₃): δ 2.49 (с, 3Н, CH₃), 2.66 (с, 3Н, CH₃), 5.18 (с, 2Н, CH₂), 6.97 (д, *J* = 6.8 Гц, 2Н, H^{аром}), 7.29-7.43 (м, 6Н, H^{аром}), 7.47-7.53 (м, 2Н, H^{аром}). Масс-спектр, *m/z* (%): 290 [M]⁺ (100), 275 [M-CH₃]⁺ (10), 199 (10). Масс-спектр высокого разрешения (ESI-TOF) *m/z*: [M+H]⁺ вычислено для C₁₉H₁₉N₂O: 291.1492; найдено: 291.1480.



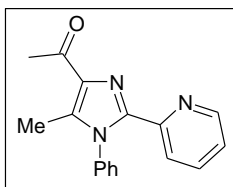
1-(1-Додecil-5-метил-2-фенил-1H-имидазол-4-ил)этанон (54c). Выход 48%, желтое масло. ¹Н ЯМР (300 МГц, CDCl₃): δ = 0.81-0.97 (м, 3Н, CH₃), 1.11-1.35 (м, 18Н, (CH₂)₉), 1.52-1.68 (м, 2Н, CH₂), 2.60 (с, 3Н, CH₃), 2.63 (с, 3Н, CH₃), 3.89 (т, *J* = 7.6 Гц, 2Н, CH₂), 7.41-7.61 (м, 5Н, H^{аром}). Масс-спектр, *m/z* (%): 368 [M]⁺ (100), 353 [M-CH₃]⁺ (30), 339 (5), 325 (10), 311 (10), 297 (10), 283 (10), 269 (20), 255 (20), 241 (20), 227 (30), 213 (35), 200 (50), 185 (45). Масс-спектр высокого разрешения (ESI-TOF) *m/z*: [M+H]⁺ вычислено для C₂₄H₃₇N₂O: 369.2900; найдено: 369.2887.

Ранее неизвестные имидазолы **55a,b** были получены конденсацией оксима **51** с анилином и соответствующими альдегидами.¹³



1-(5-Метил-1,2-дифенил-1H-имидазол-4-ил)этанон (55a). Выход 38%, желтые кристаллы т. пл. 91-92 °С. ¹Н ЯМР (300 МГц, CDCl₃): δ = 2.43 (с, 3Н, CH₃), 2.70 (с, 3Н, CH₃), 7.16-7.26 (м, 5Н, H^{аром}), 7.33-7.38 (м, 2Н, H^{аром}), 7.45-7.51 (м, 3Н, H^{аром}). Масс-спектр, *m/z* (%): 276 [M]⁺ (100), 261 [M-CH₃]⁺ (20). Вычислено для C₁₈H₁₆N₂O, %: С, 78.24; Н, 5.84; N, 10.14. Найдено, %: С, 78.19; Н, 6.09; N, 10.06.

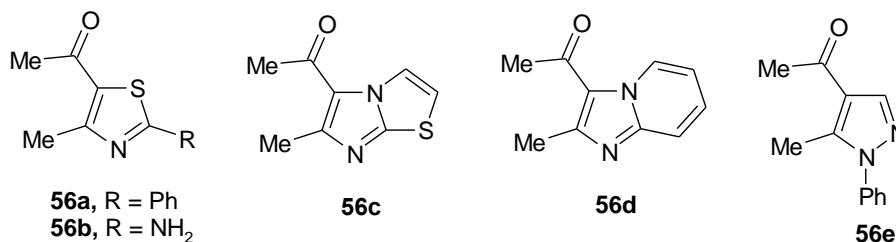
¹³ Lettau, H. Imidazole N-oxides. IV. Simple synthesis of substituted imidazoles // Z. Chem. **1970**. – V. 11. – P. 10-11.



1-(5-Метил-1-фенил-2-пиридин-2-ил-1H-имидазол-4-ил)этанон (55b).

Выход 41%, прозрачные кристаллы т. пл. 99-100 °С. ¹H ЯМР (300 МГц, CDCl₃): δ 2.41 (с, 3H, CH₃), 2.70 (с, 3H, CH₃), 7.06-7.25 (м, 3H, H^{аром}), 7.39-7.50 (м, 3H, H^{аром}), 7.63 (т, *J* = 7.7 Гц, 1H, H^{пиридин}), 7.77 (д, *J* = 7.7 Гц, 1H, H^{пиридин}), 8.30 (д, *J* = 4.7 Гц, 1H, H^{пиридин}). Масс-спектр высокого разрешения (ESI-TOF) *m/z*: [M + H]⁺ вычислено для C₁₇H₁₆N₃O: 278.1288; найдено: 278.1294. Вычислено для C₁₇H₁₅N₃O, %: C, 73.63; H, 5.45; N, 15.15. Найдено, %: C, 73.63; H, 5.65; N, 15.07.

2-Арилэтаноны на основе других азолов **56a**,¹⁴ **56b**,¹⁵ **56c**,¹⁶ **56d**¹⁶ и **56e**¹⁷ были синтезированы по известным методикам.



¹⁴ Milinkevich, K. A., Ye, L., Kurth, M. J. Synthesis of 5-(thiazol-5-yl)-4,5-dihydroisoxazoles from 3-chloropentane-2,4-dione // J. Comb. Chem. – **2008**. – V. 10. – P. 521-525.

¹⁵ Robert, J. F., Xicluna, A., Panouse, J. J. Derivatives of imidazo[2,1-b]thiazole. II. Synthesis of imidazo[2,1-b]thiazoles with carbonyl side chains from 2-aminothiazoles // Eur. J. Med. Chem. – **1975**. – V. 10. – P. 59-64.

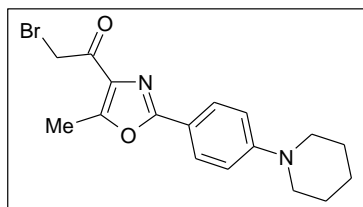
¹⁶ Anderson, M., Beattie, J. F., Breault, G. A., Breed, J., Byth, K. F., Culshaw, J. D., Ellston, R. P. A., Green, S., Minshull, C. A., Norman, R. A., Paupit, R. A., Stanway, J., Thomas, A. P., Jewsbury, P. J. Imidazo[1,2-a]pyridines: a potent and selective class of cyclin-dependent kinase inhibitors identified through structure-based hybridization // Bioorg. Med. Chem. Lett. – **2003**. – V. 13. – P. 3021-3026.

¹⁷ Schenone, P., Mosti, L., Menozzi, G. Reaction of 2-dimethylaminomethylene-1,3-diones with dinucleophiles. I. Synthesis of 1,5-disubstituted 4-acylpyrazoles // J. Heterocycl. Chem. – **1982**. – V. 19. – P. 1355-1361.

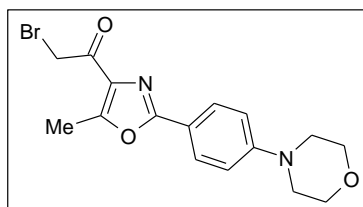
7.3. Синтез 2-бром-1-гетарилэтанонов

Оксазольные производные:

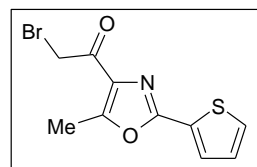
Бромкетоны **57** (в том числе ранее неизвестные **57b-h**) на основе оксазола были получены взаимодействием соответствующих 2-арилэтанонов **52** с Br₂ в хлороформе.¹⁸



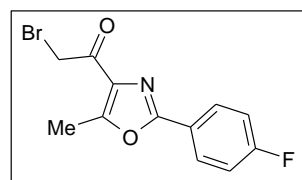
2-Бром-1-[5-метил-2-(4-пиперидин-1-илфенил)-1,3-оксазол-4-ил]этанон (57b). Выход 94%, коричневый порошок, т. пл. 64-65 °С. ¹Н ЯМР (300 МГц, CDCl₃): δ 1.57-1.81 (м, 6Н, (CH₂)₃), 2.78 (с, 3Н, CH₃), 4.23-4.37 (с, 6Н, CH₂), 7.09-7.23 (м, 4Н, H^{аром}). Масс-спектр, *m/z* (%): 362, 364 [M]⁺ (15), 282 [M-HBr]⁺ (40). Вычислено для C₁₇H₁₉BrN₂O₂, %: С, 56.21; Н, 5.27; N, 7.71. Найдено, %: С, 56.19; Н, 5.35; N, 7.80.



2-Бром-1-[5-метил-2-(4-морфолин-1-илфенил)-1,3-оксазол-4-ил]этанон (57c). Выход 40%, коричневый порошок, т. пл. 71-73 °С. ¹Н ЯМР (300 МГц, CDCl₃): δ 2.71 (с, 3Н, CH₃), 3.41-3.53 (м, 4Н, (CH₂)₂), 4.05-4.26 (м, 4Н, (CH₂)₂), 4.58 (с, 2Н, CH₂), 6.93 (д, *J* = 8.6 Гц, 2Н, H^{аром}), 7.91 (д, *J* = 8.6 Нз, 2Н, H^{аром}). Масс-спектр, *m/z* (%): 364, 366 [M]⁺ (35). Масс-спектр высокого разрешения (ESI-TOF) *m/z*: [M + H]⁺ вычислено для C₁₆H₁₈⁷⁹BrN₂O₃: 365.0495; найдено: 365.0485.

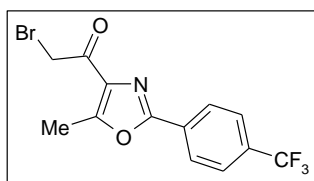


2-Бром-1-(5-метил-2-тиофен-2-ил-1,3-оксазол-4-ил)этанон (57d). Выход 78%, коричневое масло. ЯМР (300 МГц, CDCl₃): 2.71 (с, 3Н, CH₃), 4.58 (с, 2Н, CH₂), 7.10-7.15 (м, 1Н, H^{тиофен}), 7.45 (д, *J* = 4.9 Гц, 1Н, H^{тиофен}), 7.67 (д, *J* = 3.6 Гц, 1Н, H^{тиофен}). Масс-спектр, *m/z* (%): 285, 287 (50) [M]⁺. Масс-спектр высокого разрешения (ESI-TOF) *m/z*: [M + H]⁺ вычислено для C₁₀H₉⁷⁹BrNO₂S: 285.9532; найдено: 285.9528.

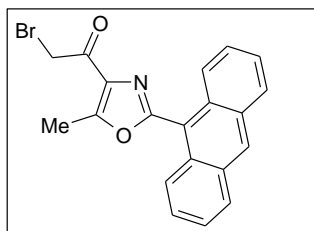


2-Бром-1-[2-(4-фторфенил)-5-метил-1,3-оксазол-4-ил]этанон (57e). Выход 95%, белый порошок, т. пл. 120-121 °С. ¹Н ЯМР (300 МГц, CDCl₃): δ 2.73 (с, 3Н, CH₃), 4.58 (с, 2Н, CH₂), 7.17 (дд, *J* = 8.6, 8.6 Гц, 2Н, H^{аром}), 8.04 (дд, *J* = 5.3, 8.6 Гц, 2Н, H^{аром}). Масс-спектр, *m/z* (%): 297, 299 [M]⁺ (10), 218 [M-Br]⁺ (100). Вычислено для C₁₂H₉BrFNO₂, %: С, 44.35; Н, 3.04; N, 4.70. Найдено, %: С, 44.33; Н, 3.01; N, 4.78.

¹⁸ Sohda, T., Mizuno, K., Momose, Y., Ikeda, H., Fujita, T., Meguro, K. Studies on antidiabetic agents. 11. Novel thiazolidinedione derivatives as potent hypoglycemic and hypolipidemic agents // J. Med. Chem. – 1992. – V. 35. – P. 2617-2626.

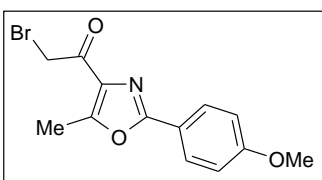


2-Бром-1-{5-метил-2-[4-(трифторметил)фенил]-1,3-оксазол-4-ил}этанон (57f). Выход 98%, белый порошок, т. пл. 86-87 °С. ¹Н ЯМР (300 МГц, CDCl₃): δ 2.76 (с, 3Н, CH₃), 4.58 (с, 2Н, CH₂), 7.74 (д, *J* = 8.0 Гц, 2Н, H^{аром}), 8.16 (дд, *J* = 8.0 Гц, 2Н, H^{аром}). Масс-спектр, *m/z* (%): 347, 349 [M]⁺ (15), 268 [M-Br]⁺ (80), 254 [M-CH₂Br]⁺ (100). Вычислено для C₁₃H₉BrF₃NO₂, %: С, 44.85; Н, 2.61; N, 4.02. Найдено, %: С, 44.88; Н, 2.58; N, 4.12.

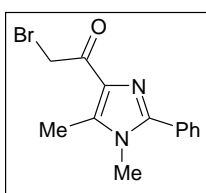


1-(2-Антрацен-9-ил-5-метил-1,3-оксазол-4-ил)-2-бромэтанон (57g). Выход 92%, золотистый порошок, т. пл. 145-148 °С. ¹Н ЯМР (300 МГц, CDCl₃): δ 2.86 (с, 3Н, CH₃), 4.67 (с, 2Н, CH₂), 7.46-7.62 (м, 4Н, H^{аром}), 7.91-8.14 (м, 4Н, H^{аром}), 8.65 (с, 1Н, H^{аром}). Масс-спектр, *m/z* (%): 379, 381 [M]⁺ (10), 300 [M-Br]⁺ (100). Вычислено для C₂₀H₁₄BrNO₂, %: С, 63.18; Н, 3.71; N, 3.68. Найдено, %: С, 63.22; Н, 4.16; N, 3.78.

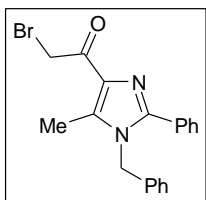
2-Бром-1-[2-(4-метоксифенил)-5-метил-1,3-оксазол-4-ил]этанон (57h). Выход 89%, белый порошок, т. пл. 112-113 °С. ¹Н ЯМР (300 МГц, CDCl₃): δ 2.70 (с, 3Н, CH₃), 3.87 (с, 3Н, OCH₃), 4.59 (с, 2Н, CH₂), 6.98 (д, *J* = 8.9 Гц, 2Н, H^{аром}), 7.96 (д, *J* = 8.9 Гц, 2Н, H^{аром}). Масс-спектр, *m/z* (%): 309, 311 [M]⁺ (30), 230 [M-Br]⁺ (100). Вычислено для C₁₃H₁₂BrNO₃, %: С, 50.34; Н, 3.90; N, 4.52. Найдено, С, 50.28; Н, 3.95; N, 4.61.



Бромкетоны **58** (неизвестные ранее) на основе имидазола были получены взаимодействием соответствующих 2-арилэтанонов с Br₂ в среде 40% раствора бромоводорода в уксусной кислоте.¹⁹



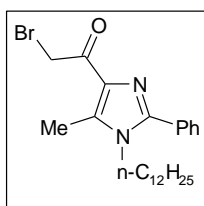
2-Бром-1-(1,5-диметил-2-фенил-1H-имидазол-4-ил)этанон (58a). Выход %, желтые кристаллы т. пл. 130-131 °С. ¹Н ЯМР (300 МГц, CDCl₃): δ = 2.64 (с, 3Н, CH₃), 3.60 (с, 3Н, NCH₃), 4.71 (с, 2Н, CH₂Br), 7.41-7.64 (м, 5Н, H^{аром}).



2-Бром-1-(1-бензил-5-метил-2-фенил-1H-имидазол-4-ил)этанон (58b). Выход %, желтые кристаллы т. пл. 134-137 °С. ¹Н ЯМР (300 МГц, CDCl₃): δ = 2.51 (с, 3Н, CH₃), 4.80 (с, 3Н, CH₂Br), 5.21 (с, 2Н, NCH₃), 6.90-7.04 (м, 2Н,

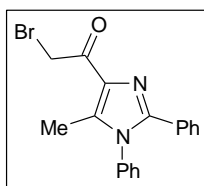
¹⁹ Hayakawa, M., Kaizawa, H., Kawaguchi, K., Ishikawa, N., Koizumi, T., Ohishi, T., Yamano, M., Okada, M., Ohta, M., Tsukamoto, S., Raynaud, F. I., Waterfield, M. D., Parker, P., Workman, P. Synthesis and biological evaluation of imidazo[1,2-a]pyridine derivatives as novel PI3 kinase p110α inhibitors // Bioorg. Med. Chem. – 2007. – V. 15. – P. 403-412.

H^{apom}), 7.29-7.56 (м, 8H, H^{apom}). Масс-спектр, m/z (%): 368, 370 [M]⁺ (100).



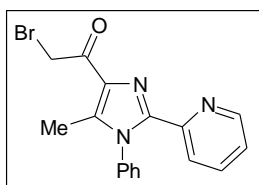
2-Бром-1-(1-додecil-5-метил-2-фенил-1H-имидазол-4-ил)этанон (58c).

Выход 90 %, желтое масло °С. ¹H ЯМР (300 МГц, CDCl₃): δ = 0.89 (т, J = 6.7 Гц, 3H, CH₃), 1.12-1.40 (м, 18H, CH₂), 1.55-1.70 (м, 2H, CH₂), 2.65 (с, 3H, CH₃), 3.93 (т, J = 7.7 Гц, 2H, CH₂), 4.74 (с, 2H, CH₂Br), 7.45-7.61 (м, 5H, H^{apom}). Масс-спектр, m/z (%): 446, 448 [M]⁺ (100). Масс-спектр высокого разрешения (ESI-TOF) m/z : [M + H]⁺ вычислено для C₂₄H₃₆⁷⁹BrN₂O: 447.4732; найдено: 447.4720.



2-Бром-1-(5-метил-1,2-дифенил-1H-имидазол-4-ил)этанон (58d).

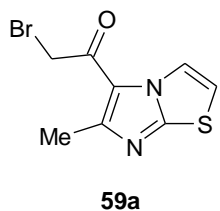
Выход %, желтые кристаллы т. пл. 118-120. ¹H ЯМР (300 МГц, CDCl₃): δ = 2.44 (с, 3H, CH₃), 4.79 (с, 2H, CH₂Br), 7.11-7.56 (м, 10H, H^{apom}). Масс-спектр, m/z (%): 354, 356 [M]⁺ (100).



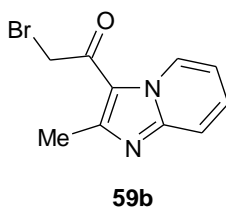
2-Бром-1-(5-метил-1-фенил-2-пиридин-2-ил-1H-имидазол-4-ил)этанон (58e).

Выход %, желтые кристаллы т. пл. 122-124. ¹H ЯМР (300 МГц, CDCl₃): δ = 2.44 (с, 3H, CH₃), 4.81 (с, 2H, CH₂Br), 7.08-8.37 (м, 14H, H^{apom}). Масс-спектр, m/z (%): 355, 357 [M]⁺ (100).

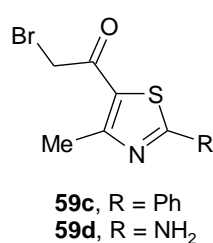
2-Бром-1-гетарилэтаноны (59a,b,¹⁹ 59c,²⁰ 59d,¹⁹ 59e²¹) синтезированы согласно известным методикам.



59a

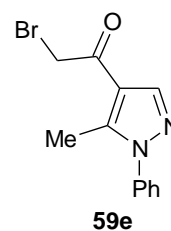


59b



59c, R = Ph

59d, R = NH₂



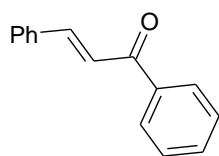
59e

²⁰ Сыч, Е. Д., Смазная-Ильина, Е. Д. Тиазолоцианины. IX. Синтез тиазолоцианинов из производных тиазола с гетероциклическими остатками в качестве заместителей // Ж. Общ. Хим. – 1962. – V. 32. – P. 984-990.

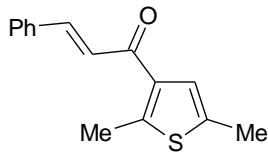
²¹ Goddard, C. J. Antiinflammatory 1-phenylpyrazolyl-4-heteroarylalkanoic acids // J. Heterocycl. Chem. – 1991. – V. 28. – P. 1607-1612.

7.4. Синтез халконов

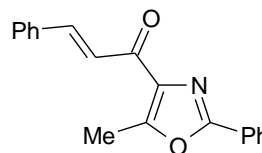
Халконы **60a,b,f**, а также их ранее неизвестные аналоги **60c-e** были получены взаимодействием соответствующих 2-арилэтанонов с бензальдегидом в водно-спиртовом растворе гидроксида калия.²²



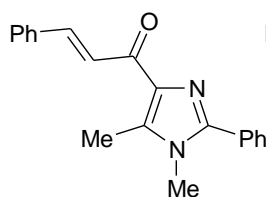
60a



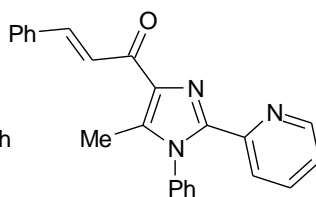
60b



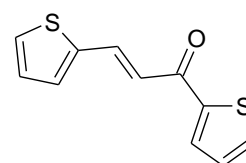
60c



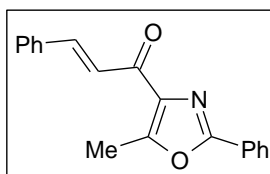
60d



60e

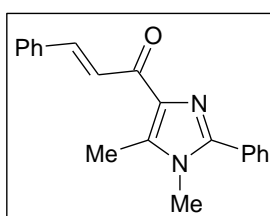


60f

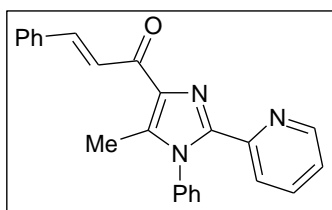


[M]⁺ (100).

(E)-1-(5-Метил-2-фенил-1,3-оксазол-4-ил)-3-фенилпроп-2-ен-1-он (60c). Выход 95%, желтый порошок, т. пл. 121-124 °С. ¹Н ЯМР (300 МГц, CDCl₃): δ = 2.80 (с, 3Н, CH₃), 7.36-7.54 (м, 6Н, H^{аром}), 7.68-7.78 (м, 2Н, H^{аром}), 7.91 (с, 2Н, CH), 8.05-8.15 (м, 2Н, H^{аром}). Масс-спектр, *m/z* (%): 289



(E)-1-(1,5-Диметил-2-фенил-1H-имидазол-4-ил)-3-фенилпроп-2-ен-1-он (60d). Выход 80%, желтый порошок, т. пл. 111-112 °С. ¹Н ЯМР (300 МГц, CDCl₃): δ = 2.73 (с, 3Н, CH₃), 3.63 (с, 3Н, NCH₃), 7.33-7.75 (м, 10Н, H^{аром}), 7.82 (д, *J* = 16.0 Гц, 1Н, CH), 8.10 (д, *J* = 16.0 Гц, 1Н, CH). Масс-спектр, *m/z* (%): 302 [M]⁺ (100).



(E)-1-(5-Метил-1-фенил-2-пиридин-2-ил-1H-имидазол-4-ил)-3-фенилпроп-2-ен-1-он (60e). Выход 85%, желтый порошок, т. пл. 119-120 °С. ¹Н ЯМР (300 МГц, CDCl₃): δ = 2.51 (с, 3Н, CH₃), 7.10-7.19 (м, 1Н, H^{аром}), 7.20-7.25 (м, 2Н, H^{аром}), 7.36-7.52 (м, 6Н, H^{аром}), 7.64-7.78 (м, 3Н, H^{аром}), 7.88 (д, *J* = 17.0 Гц, 1Н, CH), 7.89-7.95 (м, 1Н, H^{аром}), 8.20 (д, *J* = 17.0 Гц, 1Н, CH), 8.27-8.35 (м, 1Н, H^{аром}). Масс-спектр, *m/z* (%): 365 [M]⁺ (100).

²² Shadakshari, U., Nayak, S. K. Enantioselective conjugate addition of diethylzinc to chalcones catalysed by N-trityl aziridine-2-(S)-(diphenyl)methanol and Ni(acac)₂ // Tetrahedron – **2001**. – V. 57. – P. 8185-8188.