

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки

Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского

Российской академии наук

(ИОХ РАН)

На правах рукописи



Захаров Алексей Владимирович

ФОТОИНДУЦИРОВАННАЯ ПЕРЕГРУППИРОВКА

1,2-ГЕТАРИЛФЕНИЛЭТЕНОВ

Диссертация на соискание ученой степени

кандидата химических наук

02.00.03 – органическая химия

Научный руководитель:

в.н.с. д.х.н. Ширинян В.З.

Москва – 2018 г.

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	3
ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР.....	5
I. Необратимые реакции фотоциклизации 1,2-диарилэтанов.	5
I.1.1. Фотоциклизация/окисление.....	6
I.1.2. Модификация Каца.	17
I.2. Фотоциклизация/элиминирование.	22
I.3. Фотоциклизация/перегруппировка.	33
ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ.	46
II.1. Дизайн и синтез исходных соединений.....	46
II.1.2. Разработка метода синтеза гетарилэтанонов на основе оксазола и имидазола (хемоселективная дезоксидация N-оксидов).....	47
II.1.3. Синтез 2,3-диарилциклопент-2-енонов.	54
II.1.4. Синтез и модификация 3,4-диарилфуран-2(5H)-онон.	55
ФОТОИНДУЦИРОВАННАЯ ПЕРЕГРУППИРОВКА ДИАРИЛЭТАНОВ. ...	57
II.2.1. Фотоциклизация диарилциклопентенонов с различными пятичленными гетероциклами.	57
II.2.2. Влияние заместителей в бензольном кольце на процесс фотоиндуцированной перегруппировки.	62
II.2.3. Спектрально-кинетические исследования фотоиндуцированной перегруппировки диарилэтанов.	65
II.2.4. Механизм фотоиндуцированной перегруппировки диарилэтанов.	73
II.3. Исследование фотоперегруппировки 1,2-диарилэтанов в аэробных условиях в присутствии третичных аминов.	81
II.4. Фотостабилизация фотохромных диарилэтанов и спиропиранов.	88
ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ.....	93
III.1. Синтез производных 1-(5-метил-2-фенилоксазол-4-ил)этанонов.	94
III.2. Синтез 2,3-диарилциклопент-2-енонов.	100
III.3. Синтез 3,4-диарилфуран-2(5H)-онон.....	104
III.4. Фотоиндуцированная перегруппировка диарилэтанов	110
ВЫВОДЫ.....	122
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	124
ПРИЛОЖЕНИЕ	146

ВВЕДЕНИЕ

Фотохимические реакции широко применяются в тонком органическом синтезе и в промышленности для получения веществ, которые сложно или просто невозможно получить с помощью химических реакций в основном состоянии. Кроме того, фотохимические превращения активно исследуются для создания практически важных материалов и устройств различного назначения, в частности элементов оптической памяти, молекулярных переключателей, солнечных батарей и т.д.

Одним из важных разделов данной области химии является бл-электроциклизация стильбенов (1,2-диарилэтенев). Фотоциклизация 1,2-диарилэтенев активно исследуется как с точки зрения теоретических аспектов, так и практических целей. Данная реакция, исследованная в сотнях работ, чрезвычайно активно используется для получения полиароматических соединений, в том числе, биологически активных веществ, органических полупроводников, гелиценов, графенов, флуорофоров, ДНК-интеркаляторов, и т.д. С момента открытия фотоциклизации/окисления стильбена с образованием фенантрена данное направление превратилось в обширную область исследований, включающую два основных вектора работ: использование фотоциклизации 1,2-диарилэтенев в органическом синтезе и изучение фотохромизма диарилэтенев (синтез, изучение свойств, создание фотоуправляемых материалов).

Недавно в нашей лаборатории была обнаружена новая фотоиндуцированная перегруппировка 1,2-диарилэтенев, содержащих в качестве арильных остатков производные оксазола и бензола.¹ Оказалось, что 1,2-гетарилфенилэтены (диарилэтены) при облучении УФ светом подвергаются скелетной перегруппировке, образуя производные нафталина. Было показано, что в реакцию вступают диарилэтены с различными этеновыми линкерами, включая нециклические (стильбены). В настоящей работе проведено изучение синтетического потенциала фотоиндуцированной перегруппировки 1,2-гетарилфенилэтенев (диарилэтенев), оценка границы

применимости реакции и исследование некоторых механистических аспектов данного превращения.

В соответствии с целью работы были поставлены и решены следующие задачи:

- Дизайн и синтез широкого ряда диарилэтенов на основе фуранона и циклопентенона, содержащих в качестве гетарильного остатка производные оксазола, имидазола, тиазола, тиофена, индола и т.д.;
- исследование границы применимости фотоиндуцированной перегруппировки диарилэтенов, содержащих в качестве арильного остатка производные пятичленных гетероциклических соединений;
- изучение влияния природы и положения заместителей в фенильном остатке на процесс фотоиндуцированной перегруппировки 1,2-гетарилфенилэтенов;
- исследование с помощью спектральных методов (ЯМР- и УФ-спектроскопия) и квантово-химических расчетов некоторых механистических аспектов реакции фотоиндуцированной перегруппировки;
- определение спектрально-кинетических характеристик исходных фотоактивных соединений, фотопродуктов и оценка эффективности процесса фотоциклизации диарилэтенов;
- изучение фотоиндуцированной перегруппировки диарилэтенов в различных растворителях в присутствии аминов в качестве гасителей синглетного кислорода с целью предотвращения побочных окислительных процессов.

ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

I. Необратимые реакции фотоциклизации 1,2-диарилэтенов.

Фотохимическая $\beta\lambda$ -электроциклизация 1,2-диарилэтенов активно исследуется как с точки зрения теоретических аспектов, так и практических целей.² Одним из важных разделов данной области химии является получение поли(гетеро)ароматических соединений.^{3,4} Инструментарий фотохимии позволяет довольно успешно решать эту проблему благодаря конструированию полиароматических соединений $\beta\lambda$ -электроциклизацией диарилэтенов (стильбенов) и их гетероциклических аналогов. Фотоциклизация с последующим окислением или элиминированием стала классическим методом получения фенантронов и их аналогов.^{5,6,7}

Фотохимическую $\beta\lambda$ -электроциклизацию 1,2-диарилэтенов формально можно разделить на три типа тандемных реакций: фотоциклизация/окисление (или элиминирование) - реакция Мэллори; фотоциклизация/перегруппировка, и третий тип - фотоциклизация/рециклизация (фотохромизм).

Первый тип тандемных реакций диарилэтенов включает два превращения: процесс фотоциклизации с образованием метастабильного изомера 4a,4b-дигидрофенантрена **II** и последующее окисление (или элиминирование), приводящее к образованию фенантрена или его изостерных аналогов **III**. Данное превращение (реакция Мэллори) активно используется для синтеза широкого спектра полиароматических соединений различного назначения.

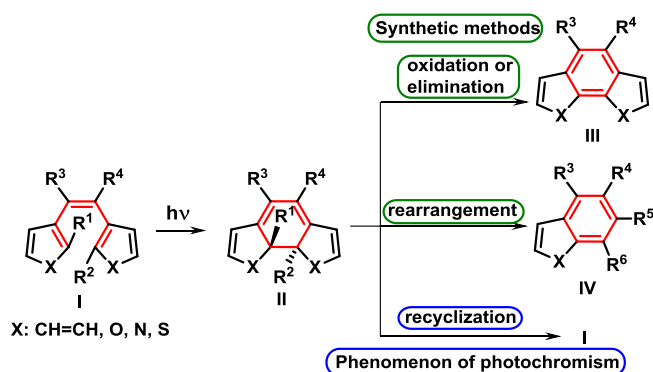


Схема 1. Фотохимическая $\beta\lambda$ -электроциклизация 1,2-диарилэтенов.

Второй тип тандемного превращения также состоит из двух стадий: 6π-электроциклизация и дальнейшая сигматропная перегруппировка с раскрытием одного из ароматических колец. Механизм этого тандемного превращения представляет собой каскадный процесс - фотоциклизация/[1,n]-H сдвиг/рециклизация, который, в отличие от классической реакции, приводит к образованию нафталинов или его изостерных аналогов.

И, наконец, третья тандемная реакция, которая включает 6π-электроциклизацию/рециклизацию диарилэтенон (процесс фотохромизма) берет начало с конца 80-х годов прошлого столетия. Благодаря большому интересу к созданию на основе фотохромных диарилэтенон молекулярных устройств для фотоники и оптоэлектроники, включая элементы 3D оптической памяти и молекулярных переключателей, данное направление за последние два десятилетия активно развивается. Диарилэтенон, содержащиеся в качестве арильных остатков пятичленные гетероциклы относятся к термически необратимым фотохромам (P-типа), поскольку их фотоиндуцированная форма подвергается обратной реакции рециклизации только при облучении видимым светом. Данное превращение в отличие от первых двух является обратимым процессом, и количество циклов прямой/обратной реакций может достигать до 10^4 .

В настоящей работе обобщены и систематизированы данные по необратимым реакциям фотоциклизации 1,2-ди(гет)арилэтенон (стильбенон) за последние 10-15 лет.

I.1.1. Фотоциклизация/окисление.

Окислительная фотоциклизация 1,2-диарилэтенон (ДАЭ) первоначально была обнаружена при исследовании фотохимической изомеризации стильбенон.⁸ Оказалось, что стильбены с различными функциональными группами (хлор, бром, метокси, метил, карбокси и др.) подвергаются фотохимическому превращению в соответствующие фенантрены. Однако данная фотореакция не нашла широкого применения в синтезе пока Ф.Б.

Мэллори в 1964 году не обнаружил, что йод может катализировать реакцию увеличивая скорость и выход целевого продукта.⁹ Данное открытие дало толчок для применения реакции окислительной фотоциклизации в промышленном синтезе.

Реакция Мэллори, как уже отмечалось выше, включает два типа тандемных реакций: фотоциклизация/окисление и фотоциклизация/элиминирование (Схема 2). В обоих случаях первая реакция это фотоциклизация гексатриеновой системы 1,2-диарилэтенон (стильбенон), приводящая к образованию дигидрофенантрена **VI/VII**. В случае отсутствия заместителей при реакционных центрах (R=H) дигидрофенантрен **VI** подвергается окислению (O₂, I₂), давая феноантрены и их аналоги.

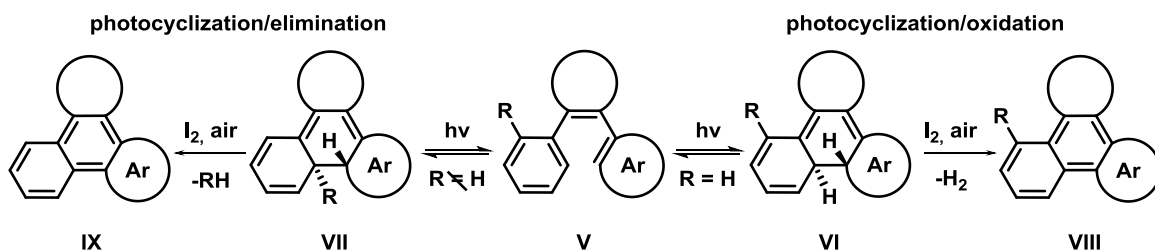


Схема 2. Реакция Мэллори.

Другая тандемная реакция ДАЭ - фотоциклизация/элиминирование, свойственна диарилэтенам, содержащим, хотя бы один легкоуходящий заместитель в *орто*-положении (при реакционном центре). В качестве таких заместителей чаще всего выступают галогены, метокси-, тозилъная-группы, реже метильный, гидроксильный и *O*-ацетильный фрагменты. В этом случае процесс ароматизации происходит посредством формального отщепления **RH** и образованием **IX**.

Начиная с середины 60-х годов прошлого столетия, реакция Мэллори активно развивается как с точки зрения исследования механистических аспектов, так и практического применения в органическом синтезе: разработка биологически активных соединений для медицины¹⁰⁻¹³ и умных материалов для науки и техники.¹⁴⁻¹⁷ Лучшим примером может служить синтез гелиценов,¹⁸⁻²³ полициклических ароматических соединений,²⁴⁻²⁶ сложных гетероциклических соединений²⁷⁻²⁹ и молекулярных устройств.^{30,31}

Существуют множество различных методологий окислительной фотоциклизации диарилэтенов (окислительный вариант реакции Мэллори). Классический вариант предполагает использование каталитических количеств молекулярного йода. Реакция протекает в присутствии кислорода воздуха. Механизм фотоциклизации 1,2-диарилэтенов (*цис*-стильбенов) под действием УФ-облучения в присутствии каталитических количеств йода включает несколько стадий: на первой стадии имеет место циклизация гексатриеновой системы, приводящая к образованию циклогексадиеновой системы, которая взаимодействует с йод-радикалом, давая циклогексадиен-радикал (Схема 3).³²⁻³⁴ Реакция последнего с кислородом воздуха приводит к ароматизации циклогексадиеновой системы и образованию пероксидного радикала. Завершает цикл реакция пероксидного радикала с йодистоводородной кислотой, давая перекись водорода и йод-радикал.

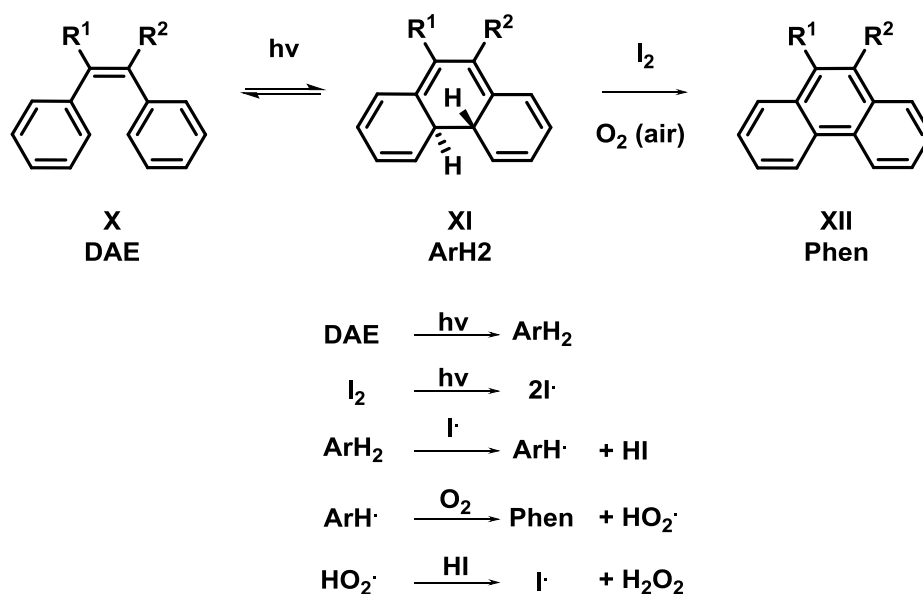


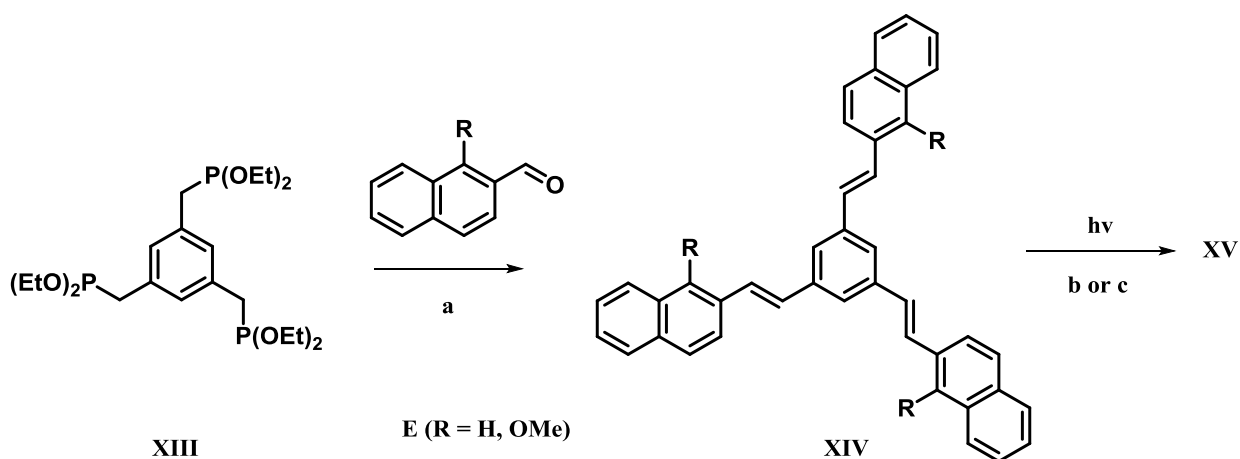
Схема 3. Механизм тандемной реакции фотоциклизация/окисление.

Однако использование каталитических количеств молекулярного йода не всегда обеспечивает хорошие выходы целевых продуктов. По этой причине часто используют эквимольное количество йода, но увеличение концентрации йода приводит к накоплению в реакционной смеси йодистоводородной кислоты. Проблема HI заключается в том, что, будучи сильной кислотой, она ограничивает использование субстратов, содержащих

чувствительные к кислотам функциональные группы. Кроме того, в условиях реакции Мэллори йодистоводородная кислота способствует протеканию различных реакций, в том числе восстановления двойных связей.

Реакция Мэллори была подробно освещена в большой главе книги «Органические реакции» в 1984г.⁶ Кроме того, различные аспекты по данной реакции, включая применение в органическом синтезе и получение новых веществ для химии материалов обобщены в ряде обзорных работ.^{7,8,14}

В работе³⁵ для синтеза гелиценов были разработаны два протокола на основе данной реакции: фотоциклизация/окисление и фотоциклизация/элиминирование (Схема 4). Обе реакции протекали при УФ-облучении, а в качестве окислителя был использован молекулярный йод, тогда как процесс фотоциклизации/элиминирования проводили в присутствии серной кислоты. Выходы составили 67% и 37% соответственно.



Conditions: a) *KOtBu*, *THF*; b) *R = OMe*, *H₂SO₄* (3 equiv), 450 W high-pressure mercury lamp, benzene; c) *R = H*, *I₂*, 450 W high-pressure mercury lamp, benzene

Схема 4. Синтез гелиценов по реакции Мэллори.

После хроматографической очистки была выделена смесь диастереомеров. РРМ(РММ)-изомеры при комнатной температуре постепенно превращались в термодинамически более стабильные РРР(МММ)-изомеры (Рисунок 1).

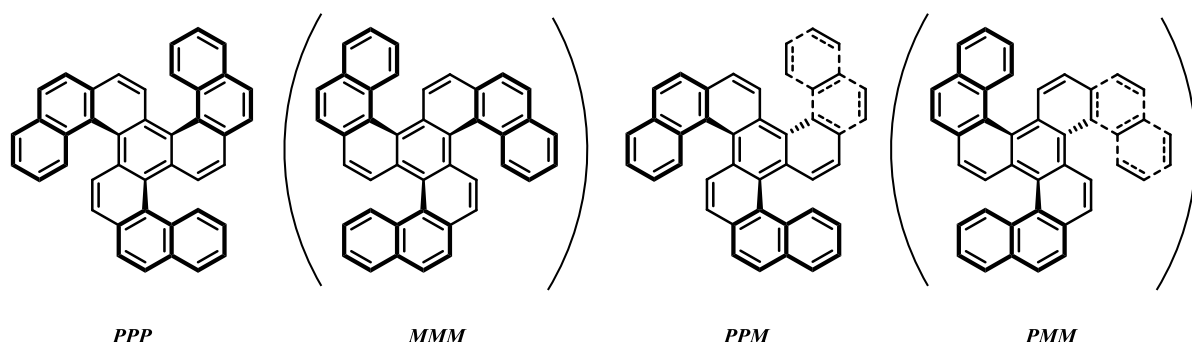


Рисунок 1. Диастереомеры [5]гелицена XV вместе с их энантиомерами.

В работе³⁶ исследована фотоциклизация 1,2-диарилэтенон с различными фенантреновыми заместителями в качестве арильных остатков. Фенантреновые остатки были присоединены по трем положениям (1, 3 и 9-положениям фенантренового кольца) к этеновому линкеру, что позволило синтезировать фенацены различного строения, содержащие семь конденсированных бензольных колец, включая [7]гелицены (Схема 5).

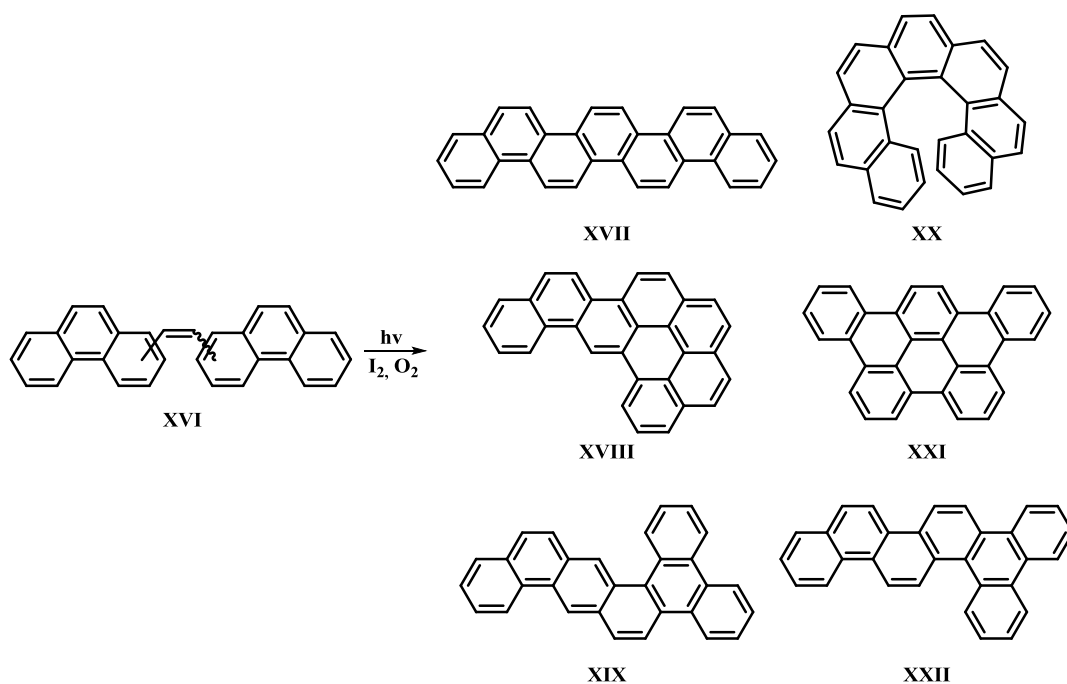


Схема 5. Синтез фенаценов различного строения.

Наряду с продуктами фотоциклизации 1,2-диарилэтенон были выделены соединения вторичной фотоциклизации. В работе показаны возможности использования фотореакции диарилэтенон для синтеза самых различных полиароматических соединений. Тандемная реакция фотоциклизация/окисление 1,2-диарилэтенон широко используется для синтеза различных *орто*-конденсированных полиароматических систем,

включая [n]гелицены,³⁷ фенацены^{38,39} и другие нелинейно конденсированные соединения. В качестве арильных остатков используются различные полиароматические соединения.⁴⁰⁻⁴³

В работе⁴⁴ фотоциклизацией диарилэтенон перфторциклопентенонового ряда, с последующей полимеризацией по реакции кросс-сочетания Сузуки-Мияура были синтезированы фторсодержащие полимеры с сопряженной π -системой вдоль основной цепи полимера (Схема 6). Такие материалы представляют большой интерес в качестве органических полупроводников n -типа для электронных и оптических устройств благодаря их высокой химической стабильности, низкой поляризуемости и низкой энергии связи С-Ф.^{45,46} В случае 3-бромзамещенного дифенилэтена **XXIII**, фотоциклизация протекала только по *para*-положению к броматому. Авторы отмечают, что образование продуктов *ortho*-замещения не наблюдалось. Данный подход позволил получить высокомолекулярные сополимеры фенантрена с высокими выходами.

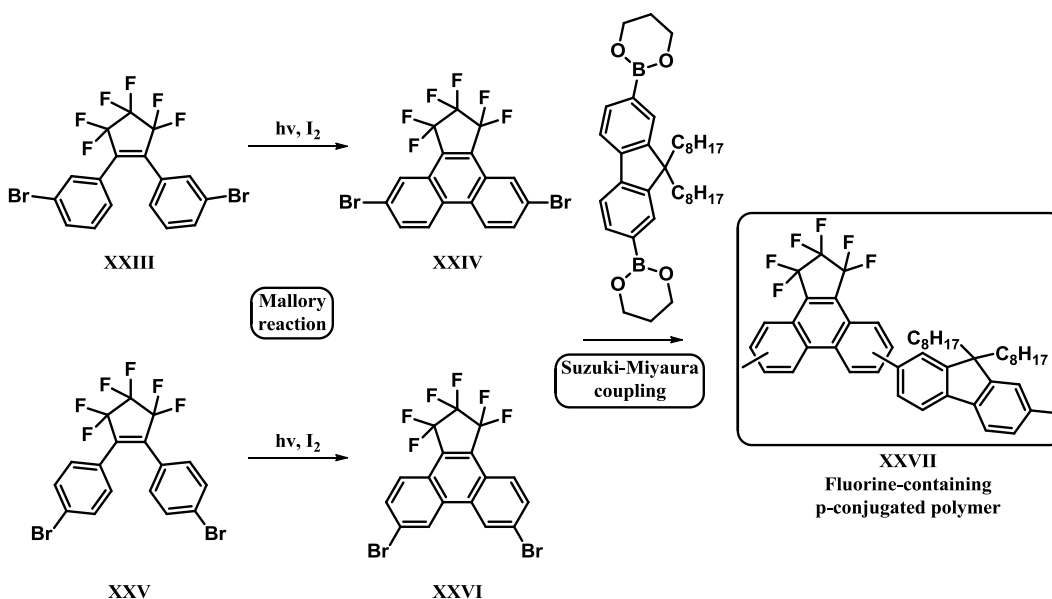


Схема 6. Синтез фторсодержащих полимеров с сопряженной π -системой.

Фтор-замещенные полиароматические соединения активно исследуются в качестве основы для создания солнечных ячеек, органических полевых транзисторов и других материалов для оптоэлектроники. В работе⁴⁷ исследована окислительная фотоциклизация 1,2-диарилфторэтенон **XXIX**, которые были синтезированы с помощью олефинирования по методу Жулии-

Кочински. Фотоциклизация/окисление полученных диарилэтенов позволило синтезировать широкий ряд региоспецифично замещенных монофторполиароматических соединений (Схема 7).

Введение фторного заместителя в этеновый мостик 1,2-диарилфторэтена сильно замедляет фотоциклизацию по сравнению с незамещенными стильбенами, однако разбавление раствора ускоряет реакцию. В качестве арильных остатков были использованы производные бензола, нафталина и фенантрена. Разработанный подход, в особенности стадия олефинирования может быть использована для синтеза полиароматических соединений различного строения, в том числе $[n]$ -гелиценов. Впервые было показано, что введение фторного заместителя в фенацены влияет на планарность этих структур.

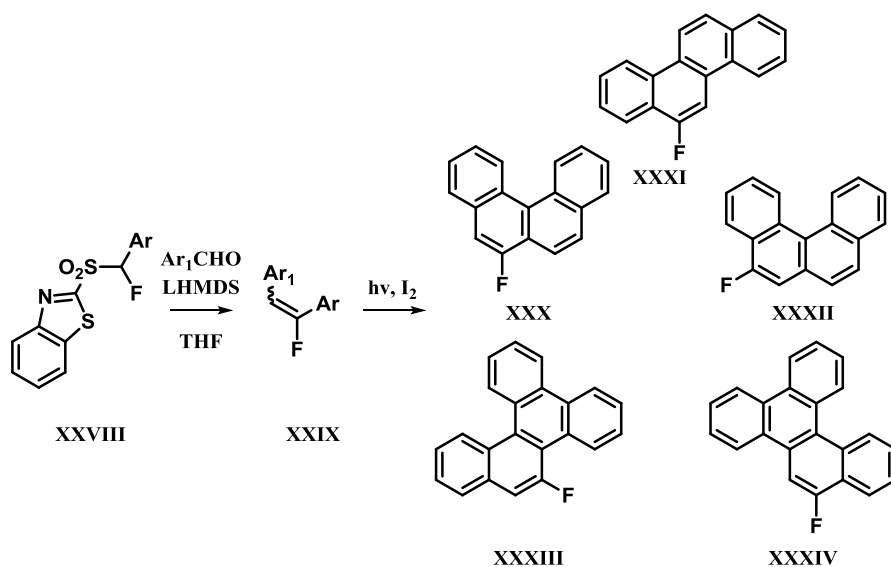


Схема 7. Синтез фторзамещенных фенаценов различного строения.

Весьма интересные исследования были проведены японскими учеными. Они исследовали фотохимические свойства полиенов на основе производных тиофена XXXV (Схема 8). Уникальность этих соединений заключается в том, что они содержат двойную сопряженную гексатриеновую систему. Были изучены фотохимические реакции двух соединений: первое из них не содержало при реакционных центрах заместителей, такие диарилэтенy подвергаются фотоциклизации/окислению. Во втором соединении в каждом из гексатриеновых систем только один из реакционных центров содержал

метильную группу.⁴⁸ Большинство известных диарилэтенов, содержащих хотя бы один метильный заместитель в *орто*-положении не вступают в реакцию Мэллори (фотоциклизация/окисление или фотоциклизация/элиминирование), а проявляют фотохромные свойства (фотоциклизация/рециклизация). Однако в данной работе было показано, что эти соединения, в независимости от заместителя (R = H или Me) при реакционных центрах способны подвергаться реакции Мэллори. Один из редких примеров, когда фотоциклизация сопровождается элиминированием метана. Фотолиз проводили в присутствии различных фотосенсибилизаторов (*p*-CA, *o*-CA, AQ)^a в C₆D₆ или в CDCl₃.

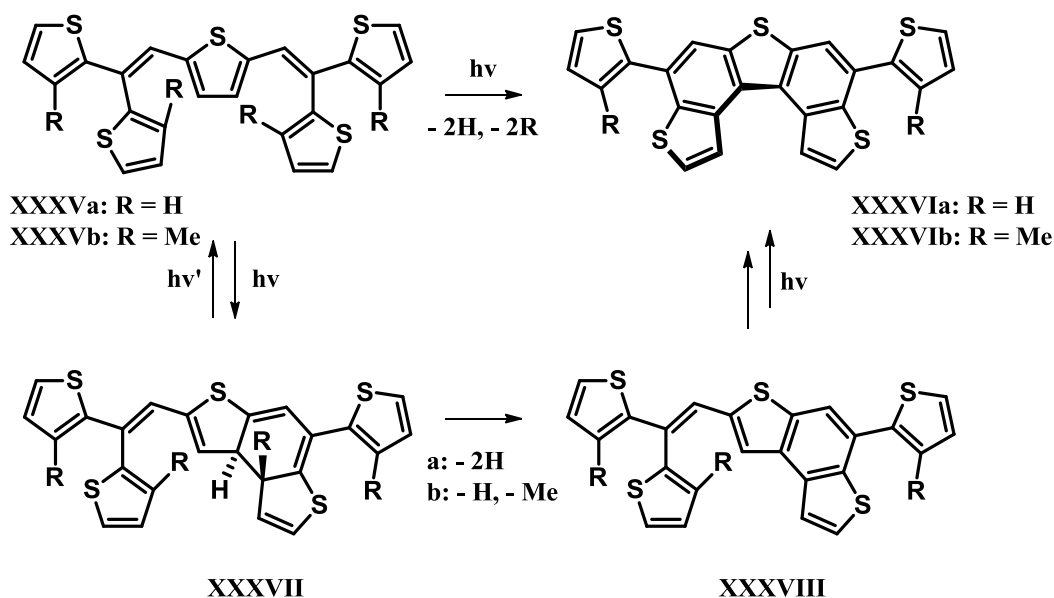


Схема 8. Фотоциклизация пентатиенилэтенев в условиях реакции Мэллори.

Лучшие результаты были получены при проведении реакции в CDCl₃ в присутствии *p*-CA. Причем, как ни странно, но фотоциклизация субстрата с метильными заместителями протекала лучше, чем для незамещенного аналога (выходы выше). Следует отметить, что соединения, содержащие метильные группы при обоих реакционных центрах не вступают в реакцию фотоциклизации/элиминирования, а проявляют только фотохромные переключения. Важным достижением данной работы является то, что авторам удалось провести фотоциклизацию *бис*-гексатриеновой системы и

^a *p*-CA – *пара*-Кумаровая кислота, *o*-CA – *орто*-Кумаровая кислота, AQ – Афлоквалон.

показать возможность протекания тандемной реакции фотоциклизации/элиминирования для субстратов, содержащих метильную группу при реакционном центре.

Исследована окислительная фотоциклизация 1,2-диарилэтенон **XXXIX**, содержащих различные заместители в бензольном кольце одного из арильных остатков.⁴⁹ Были тестированы различные медиаторы окислительной фотоциклизации (KI, CuI, CsI, NaI и LiI), реакцию проводили в трех растворителях – циклогексан, толуол и бензол, хорошие выходы были получены для KI в циклогексане (Схема 9).

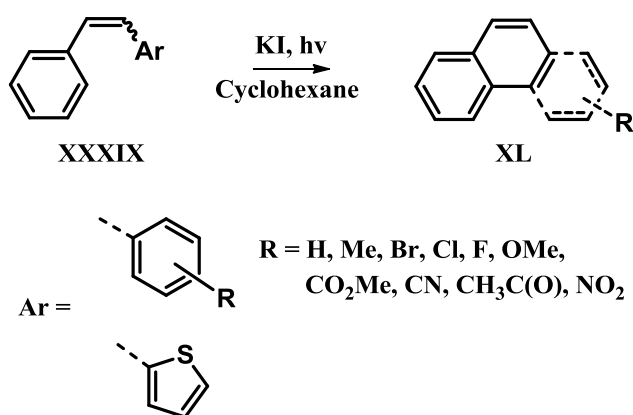


Схема 9. Фотоциклизация диарилэтенон в циклогексане в присутствии йодида калия.

Оптимизация условий циклизации позволила синтезировать замещенные фенантрены с достаточно хорошими выходами из соответствующих стильбенов, исключение составили ацетил- и циано-производные, которые показали средние значения. Нитрозамещенный стильбен в этих условиях циклизовать не удалось, хотя, как было показано ранее, под действием молекулярного йода в присутствии ТГФ целевой продукт образуется с выходом 31%.⁵⁰ Авторы сравнили разработанный синтетический протокол с методом Каца, где для связывания йодистоводородной кислоты используется пропиленоксид. Выходы целевых фенантронов в циклогексане оказались существенно выше. Чтобы подтвердить или опровергнуть радикальный механизм данного процесса была исследована окислительная фотоциклизация *cis*-стильбена **XXXIX** (R=H) в присутствии различных ловушек радикалов – ВРО (бензоилпероксид), AIBN, TEMPO и ВНТ

(бутилгидрокситолуол). Предполагалось, что добавление этих допантов приведет к уменьшению выхода целевого фенантрена. Однако исследования показали, что только в случае ВНТ фенантрен не образуется, остальные допанты, наоборот, ускоряют процесс фотоциклизации. В случае ТЕМРО выходы достигали количественных значений. Такое различие в поведении этих радикал-ловушек может быть объяснено тем, что ВНТ выступает в качестве донора протона в радикальном процессе, тогда как остальные допанты способствуют генерации радикала.

Китайскими исследователями был разработан эффективный синтетический протокол для получения замещенных фенантронов из легкодоступных стиролов и аренов (Схема 10).⁵¹

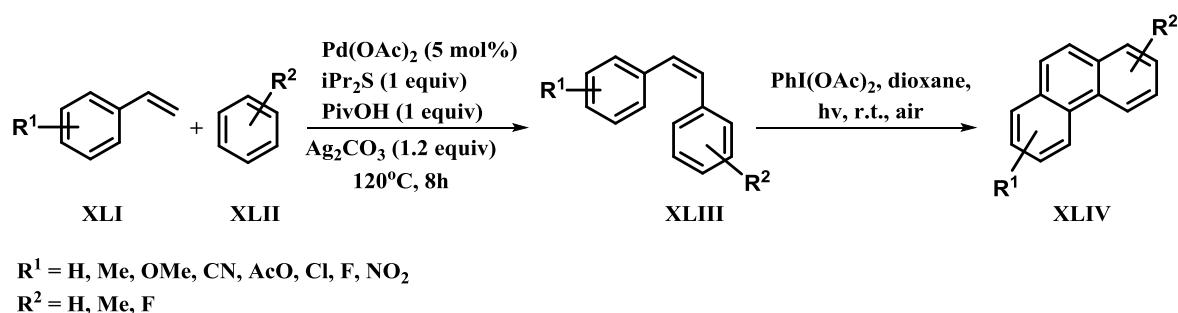


Схема 10. Однореакторный синтез фенантронов из производных стирола.

Данный подход включает две стадии, выполненные по *one-pot* протоколу. На первой стадии из стирола по реакции Хека получают производные стильбенов (1,2-диарилэтеннов), с последующей циклизацией последних по реакции Мэллори (окислительная фотоциклизация). Оптимизированная методология позволила синтезировать широкий ряд замещенных фенантронов с выходами 20-60% на две стадии. Найдено, что добавление ловушек свободных радикалов (ТЕМРО и АІВN) приводит к существенному снижению выходов целевых фенантронов.

Наряду с фундаментальными исследованиями и разработке эффективных методов синтеза полиароматических систем, реакция Мэллори активно используется в направленном синтезе функциональных смарт-материалов для оптоэлектроники и фотоники, а также биоактивных и природных соединений. С целью сокращения стадий полного синтеза

метоксатина (methoxatin)⁵² был предложен эффективный метод получения аналогов 9,10-фенантренхинона по реакции фотоциклизации бензоинов. Реакцию фотоциклизации проводили в бензоле и в качестве мягкого окислителя был использован дифенилдиселенид (Схема 11).⁵³ Гидролиз **XLVII** в водном метаноле под действием основания привело к образованию только 9,10-фенантренхинона **XLVIII**, 1,2-диолпроизводного фенантрена даже в следовых количествах обнаружено не было. Возможно, процесс окисления протекает существенно быстрее гидролиза.

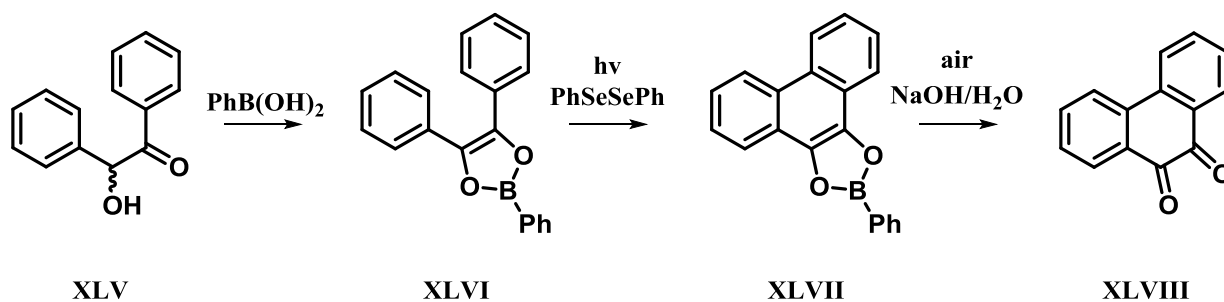


Схема 11. Синтез 9,10-фенантренхинона по реакции Мэллори.

В последние годы фоторедокс катализ широко применяется в органической химии для активации малых молекул.⁵⁴ Данный подход основан на способности комплексов металлов и органических красителей преобразовывать видимый свет в химическую энергию. В работе⁵⁵ фоторедокс метод циклизации 1,2-динафтилэтанов также был применен для синтеза [5]-гелиценов (Схема 12). Отмечается преимущество фоторедокс реакции по сравнению с обычной фотоциклизацией под действием УФ-облучения, в том числе возможность стереоконтроля, отсутствие необходимости использования кварцевых реакторов, необходимости сильного разбавления реакционной смеси и т.д. В качестве сенсбилизатора был использован фотоактивный комплекс меди. Разработанный метод позволил исключить образование стереоизомера **LII** и продукта перекисного окисления **LI**, а целевой гелицен был получен с выходом 57%.

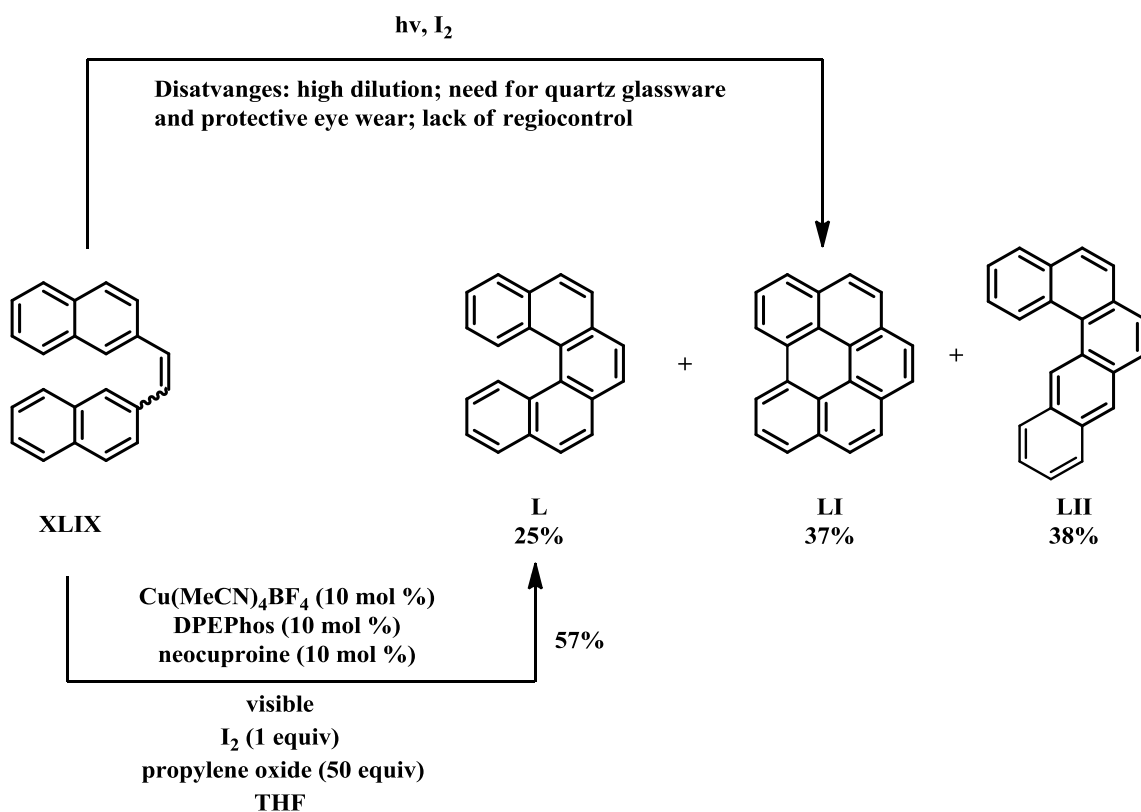


Схема 12. Синтез полиароматических соединений под действием видимого света.

I.1.2. Модификация Каца.

Одним из усовершенствованных методов синтеза аналогов фенантрена по тандемной реакции фотоциклизации/окисления, позволяющим получать полиароматические соединения с хорошими выходами является синтетический протокол, предложенный Т. Кацом и сотр. (Схема 13)⁵⁶ Метод включает использование производных оксиранов (пропиленоксид, бутиленоксид и т.д.) для нейтрализации образующейся в процессе реакции йодистоводородной кислоты. Хотя эта методология была использована и ранее,⁵⁷ но более подробно была изучена в данной работе. Разработанный синтетический протокол позволил синтезировать целевые фенантрены с различными функциональными группами с достаточно высокими выходами, значительно превосходящими выходы по классической реакции Мэллори. Метод Каца в отличие от классического протокола предполагает использование эквимольного количества йода и проведение реакции в анаэробных условиях.

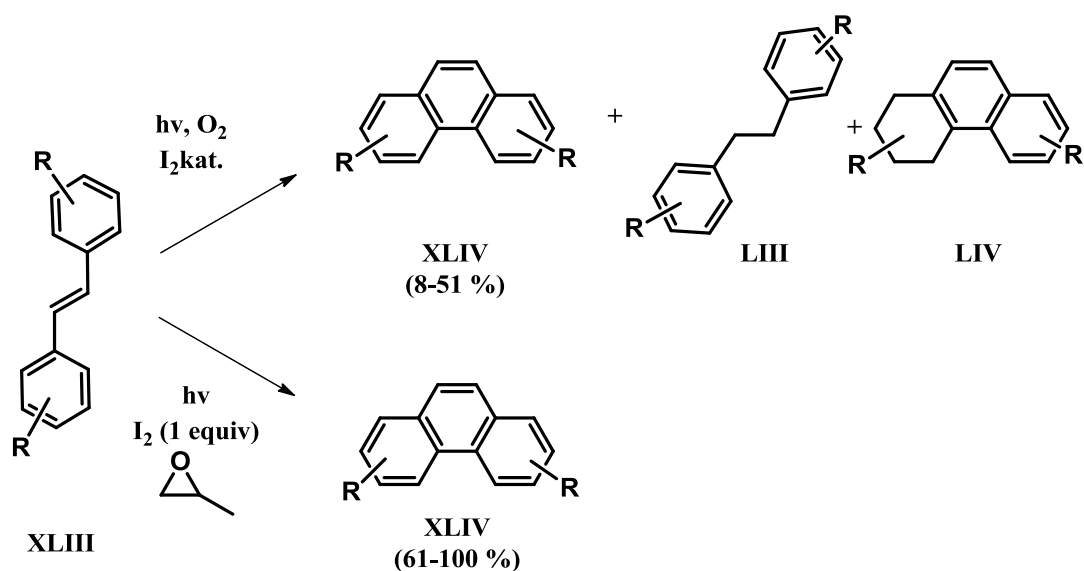


Схема 13. Метод Каца.

Метод Каца в дальнейшем широко применялся для синтеза полиароматических соединений.⁵⁸⁻⁶² В работе⁶³ для получения 1-,2-,3- и 4-хризонолов был применен двухстадийный метод, включающий реакцию Виттига (синтез стильбенов) и фотоокислительную циклизацию. Фотоциклизацию проводили под действием УФ-облучения в присутствии эквимольного количества йода. Для нейтрализации образующейся в процессе фотоциклизации йодистоводородной кислоты был использован бутиленоксид. Выходы целевых хризонолов составили 42-80%.

Аналогичная стратегия синтеза была использована для получения производного 5-метилхризена (Схема 14).⁶⁴ Последний является относительно мощным канцерогеном и содержится в сигаретном дыме. Реакцию фотоциклизации проводили в присутствии бутиленоксида и 5-метилхризен **LX** был получен с выходом 92%.

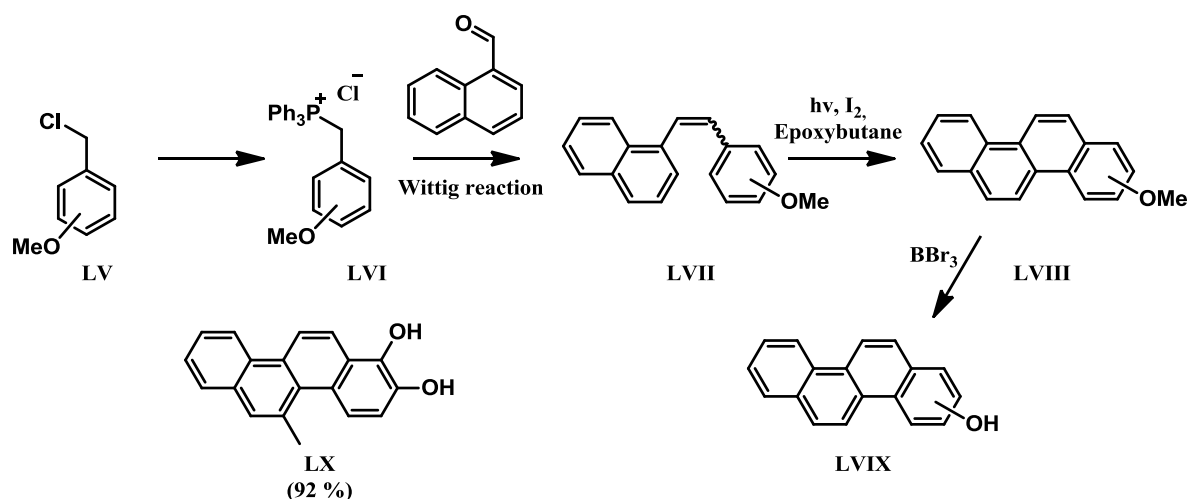


Схема 14. Синтез 5-метилхризена **LX** по методу Каца.

В дальнейшем были предложены и другие модификации метода Каца, в том числе использование тетрагидрофурана вместо оксиранов.^{65,66} Метод синтеза производных фенантрена с использованием тетрагидрофурана для нейтрализации йодистоводородной кислоты был разработан в работе⁶⁶ (Схема 15). Основным достижением данного метода является использование ТГФ как в качестве растворителя, так и акцептора йодистого водорода. В данной работе было показано, что проведение фотоциклизации в присутствии молекулярного йода в тетрагидрофуране не требует использования дополнительного акцептора йодистого водорода. В оптимизированном протоколе реакцию проводили в толуоле в присутствии тетрагидрофурана. В дальнейшем разработанный метод авторы использовали для синтеза различных карбо- и гетероциклических гелиценов.⁶⁷

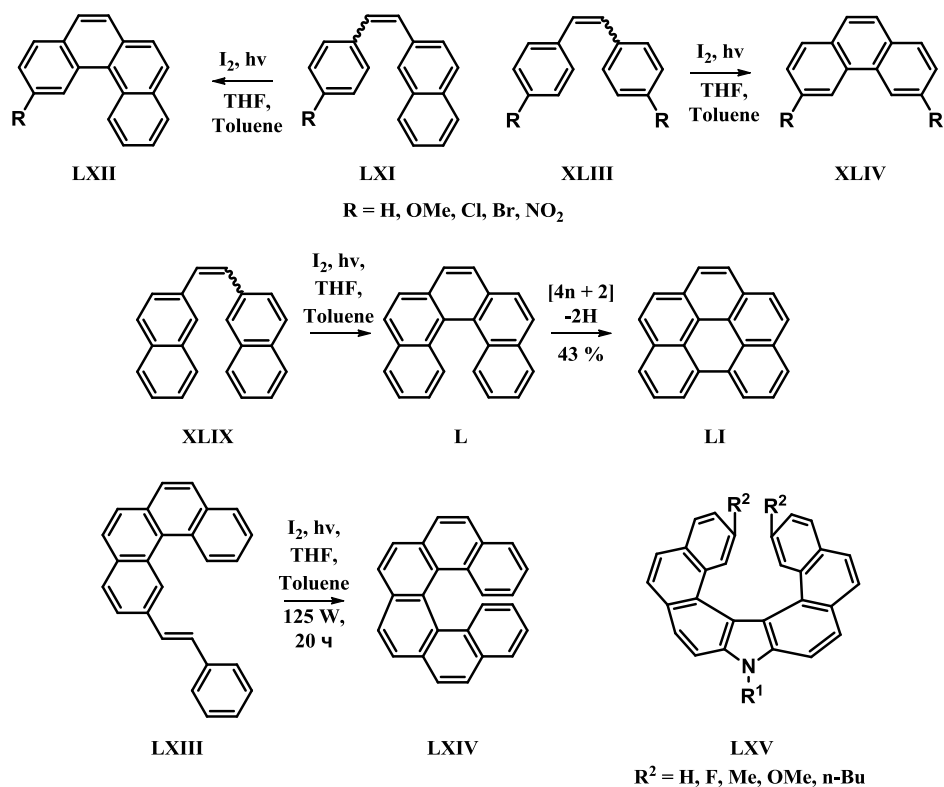


Схема 15. Синтез гелиценов в присутствии ТГФ.

Группа из Японии применила данный синтетический протокол (I₂/THF) для получения хиральных [6]гелиценовых производных 1,8-нафталинимиды (Схема 16).⁶⁸ Проведена двойная фотоциклизация бис(арилвинил)арена **LXX** в гелицен **LXXII** и энантиомеры были разделены с помощью ВЭЖХ (HPLC) на хиральной колонке. Лучшие результаты (55%) были получены при использовании проточного микрореактора.

В работе⁶⁹ для препаративного синтеза производных фенантрена и гелиценов с различным числом конденсированных бензольных колец (от четырех до шести колец) был предложен проточный метод. Разработанный протокол позволил получать целевые функциональнозамещенные полиароматические соединения в мульти-граммовых количествах с хорошими выходами. Были протестированы различные вариации метода Каца (в качестве акцептора йодистого водорода - пропиленоксид, тетрагидрофуран и циклогексен). Высокие выходы были получены для пропиленоксида (99%) и ТГФ (94%).

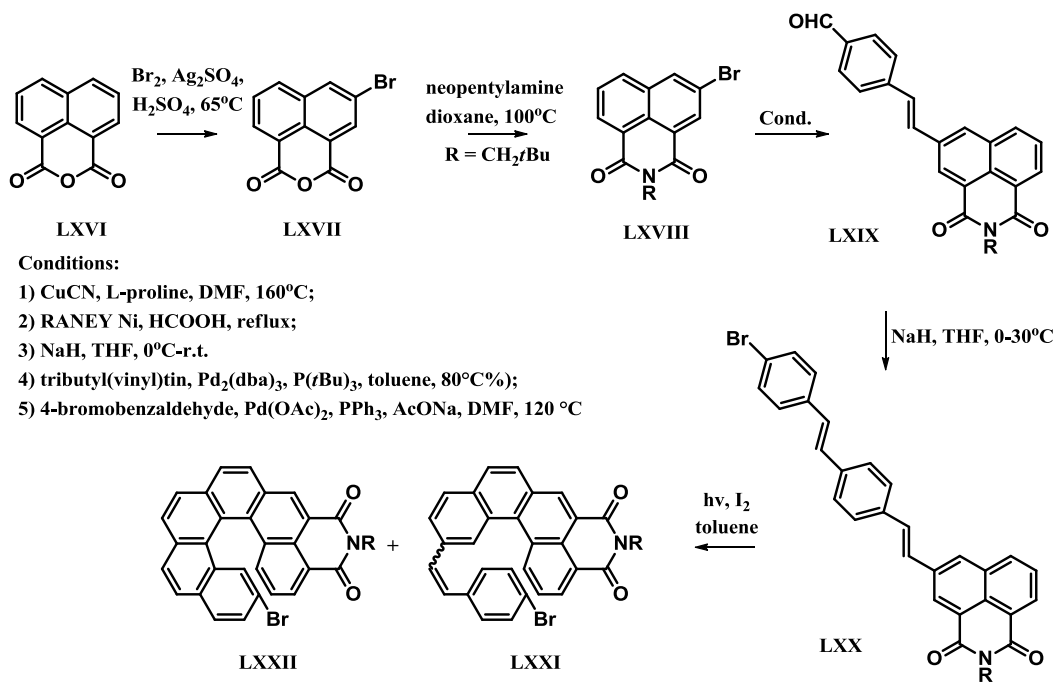
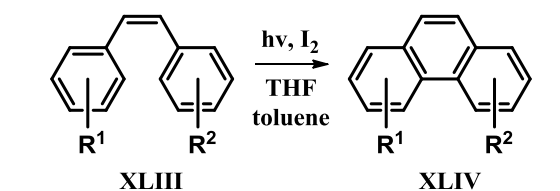


Схема 16.

Синтез гелиценов на основе фталимида.

Для синтеза производных фенантрена и гелицена с различными функциональными группами (Схема 17) был предложен усовершенствованный метод, включающий фотоокислительную циклизацию замещенных стильбенов в присутствии ТГФ.⁵⁰ По предложенному методу с хорошими выходами были получены хлор, бром, метил, нитро-замещенные фенантрены, а также гекса- и гепта-гелицены. Авторы сравнили разработанный метод с классической реакцией Каца (пропиленоксид). Выходы продуктов фотоциклизации в случае тетрагидрофурана оказались существенно выше.



R^1 and $R^2 = H, Me, OMe, Cl, Br, NO_2$

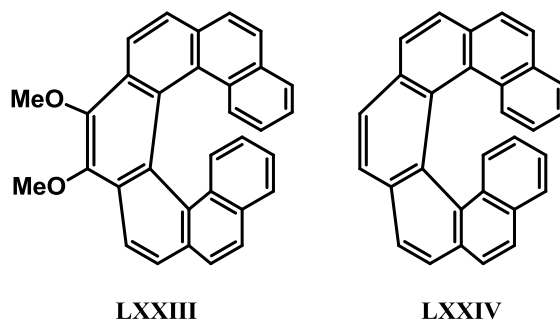


Схема 17. Синтез производных фенантрена и гелиценов в присутствии ТГФ.

Недавно была предложена новая модификация метода Каца, где пропиленоксид был заменен на поташ (Схема 18).⁷⁰ Исследования, проведенные на производных каликсарена показали, что применение поташа в качестве акцептора йодистоводородной кислоты существенно увеличивает выходы целевого продукта и сводит на нет протекание побочных процессов. Без поташа целевые продукты были выделены с низкими выходами, поскольку образующаяся в процессе реакции йодистоводородная кислота способствовала раскрытию каликсаренового цикла.

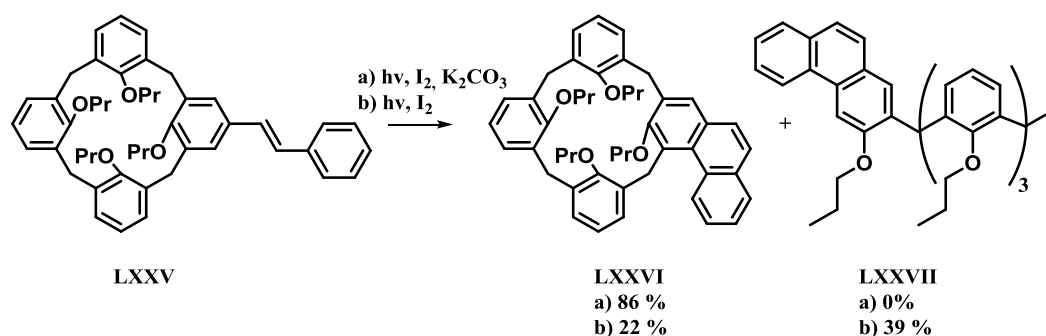


Схема 18. Фотоциклизация каликсаренов в присутствии поташа.

I.2. Фотоциклизация/элиминирование.

Наличие легко уходящей группы в *орто*-положении арильного остатка диарилэтена способствует протеканию конкурентной тандемной реакции фотоциклизации/элиминирования. Данная тандемная реакция встречается

реже по сравнению с фотоциклизацией/окислением из-за труднодоступности исходных диарилэтенон (стильбенон). Описана фотоциклизация диарилэтенон с различными легкоходящими группами, включая алкокси-, тозилъная-, гидроксигруппы и галогены.

Как отмечалось выше, за последние десятилетия диарилэтенон активно исследуются для создания элементов 3D оптической памяти, в том числе архивной (одноразово-записываемой) памяти.⁷¹⁻⁷⁶ Для разработки элементов архивной памяти (фотореакция необратимая – одноразовая запись, после считывание информации с помощью флуоресценции) Т. Каваи с сотр. синтезировали терарилены, содержащие при реакционном центре легкоходящую метокси-группу, и исследовали их фотолиз (Схема 19).⁷⁷

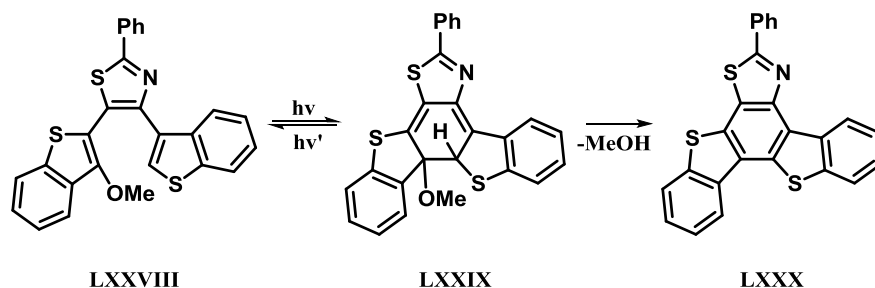


Схема 19. Реакция фотоциклизации/элиминирования терариленов.

Было показано, что после отщепления метанола образующиеся продукты реакции показывают флуоресценцию с высокими квантовыми выходами, и эти соединения представляют интерес для создания на их основе элементов архивной оптической памяти. Более того, с помощью УФ-спектроскопии было показано, что добавление кислоты (трифторуксусной кислоты) приводит к ускорению элиминирования, а именно, исчезновению окраски интермедиата **LXXIX** (полосы поглощения с максимумом при 530 нм) в процессе реакции. Это свидетельствует о том, что кислота способствует отщеплению метокси-группы с образованием полиароматической системы.

В продолжение этой работы авторы исследовали фотоциклизацию терариленов с различными заместителями при реакционных центрах (Схема 20).⁷⁸

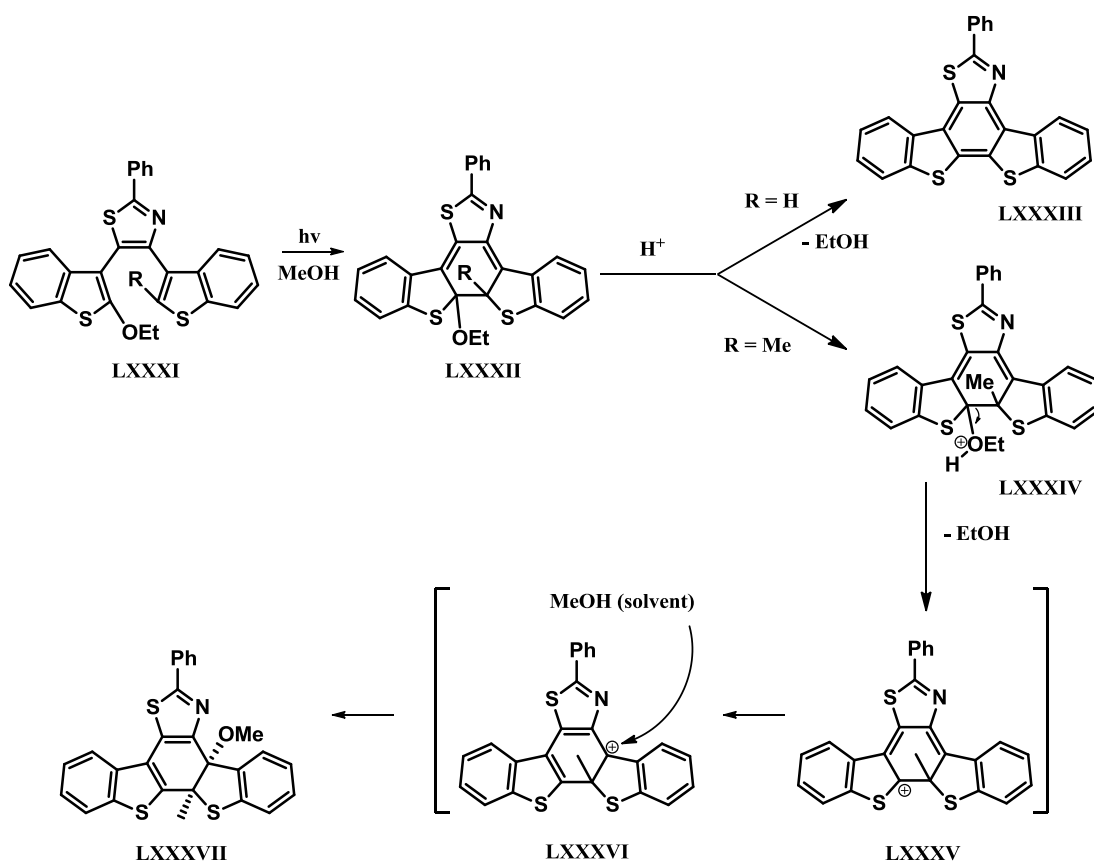


Схема 20. Фотоциклизация терариленов с различными заместителями при реакционных центрах.

В случае, когда в качестве заместителей выступали этокси-группа и атом водорода, также имеет место отщепление этанола (под действием трифторуксусной кислоты) и ароматизация дигидрофенантриеновой системы **LXXXII**. Замещение атома водорода при реакционном центре на метильную группу привело к образованию соединения **LXXXVII**. Предполагаемый механизм образования данного соединения включает стадию фотоциклизации, с дальнейшим элиминированием EtO-группы, вероятно, также под действием кислоты, образующийся карбкатион на последней стадии “захватывает” внешний нуклеофил - метокси-группу (MeOH - растворитель). Следует отметить, что все эти соединения подвергаются тандемной реакции фотоциклизация/элиминирование только под действием сильной кислоты (трифторуксусная кислота), в нейтральной же среде наблюдается только процесс фотохромизма (фотоциклизация/рециклизация).

С целью создания новых эффективных фотопереключателей, Т. Каваи с сотр. синтезировали диарилэтен **LXXXVIII**, содержащий при реакционных

центрах метокси- и ацетильную-группу и изучили их конкурентное элиминирование в процессе фотоциклизации (Схема 21).⁷⁹

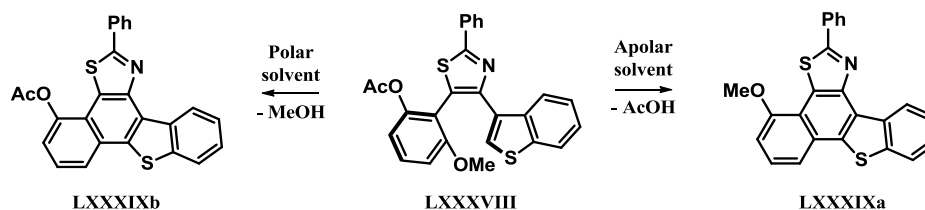


Схема 21. Фотоциклизация метокси- и ацетил-замещенных диарилэтенов.

Исследования показали, что в независимости от условий реакций отщепление ацетильного остатка предпочтительнее, чем метокси-группы. В менее полярных растворителях (толуол, 1,4-диоксан и ТГФ) расщепление связи затрудняется, тогда как в полярных (метанол и ацетонитрил), наоборот облегчается. В средах с низкой и средней полярностью небольшое предпочтение имеет реакция, сопровождающаяся с отщеплением уксусной кислоты, за исключением 1,4-диоксана, где лучше элиминируется метанол. Интересные результаты были получены для ДМФА и ДМСО, в этих растворителях в особенности в ДМСО, сильно доминирует процесс отщепления AcOH. В работе также обсуждается механизм данного процесса, который, по мнению авторов, включает три стадии: 1) фотоциклизация гексатриеновой системы; 2) [1,5]-протонный сдвиг и 3) стадия элиминирования.

Был разработан удобный синтетический протокол для получения фенантрен-конденсированных триазолопиримидинов.⁸⁰ Метод включает две стадии, где ключевой является фотоциклизация диарилэтенов с элиминированием воды (Схема 22). Исходные диарилэтены **XCI** были получены также из изофлавонов под действием аминотриазола в ДМСО при микроволновом облучении. Для стадии фотоциклизации/элиминирования лучшие выходы были достигнуты при проведении реакции в сильно разбавленном *трет*-бутаноле (концентрация $\approx 10^{-3}$ М).

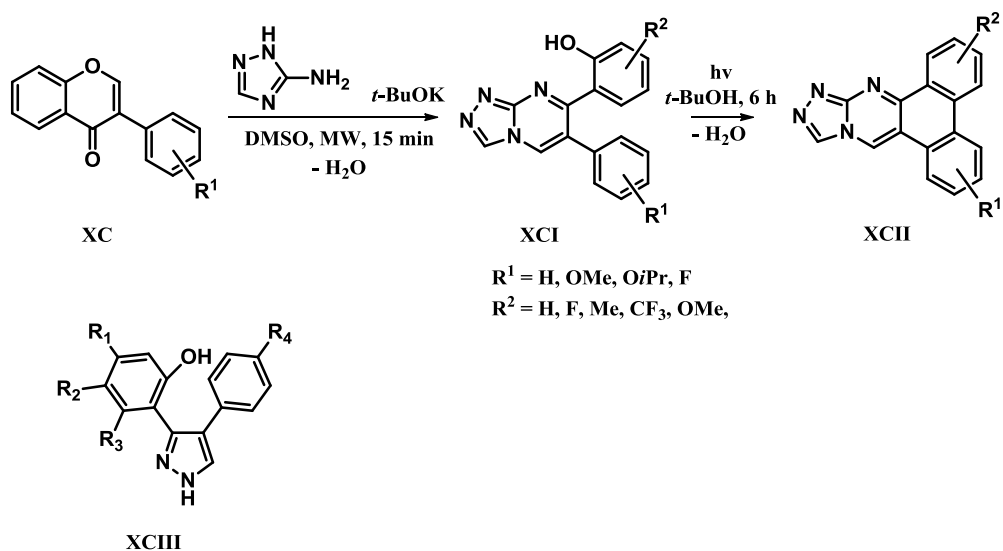


Схема 22. Синтез фенантрена-аннелированных триазолопиримидинов.

Аналогично протекает фотоциклизация диарилпиразола **XCIII**, который также был получен из соответствующих изофлавонов, но уже под действием гидразин-гидрата. Синтез диарилпиразолов и их фотоциклизацию проводят по *one-pot* протоколу, как и в случае триазолопиримидинов реакция сопровождается элиминированием воды.⁸¹

Реакция фотоциклизации/элиминирования, с отщеплением HX (X = Cl, Br или I) известна давно, но реже используется для синтеза полиароматических соединений.⁸²⁻⁸⁷ Причиной этому, вероятно, является труднодоступность исходных диарилэтенон и невысокие выходы целевых фенаценов. Реакция в основном протекает под действием основания и сопровождается множеством побочных процессов. В работе⁸⁸ впервые разработан эффективный метод синтеза фторированных фенаценов с хорошими выходами (Схема 23).

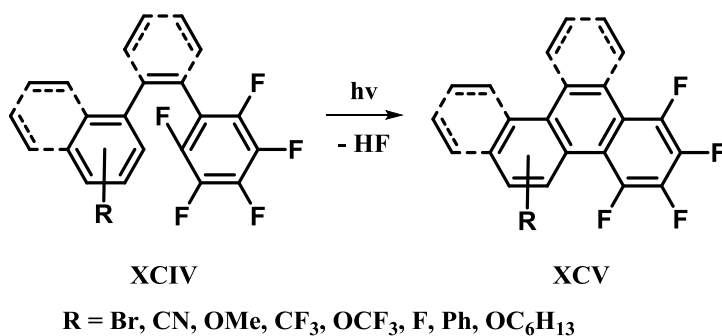


Схема 23. Синтез фторированных фенаценов.

Были тестированы два типа диарилэтенон: производные стильбенов и *o*-терфенилы, где в качестве одного из арильных заместителей выступал перфторбензольный остаток. В случае *o*-терфенилов выходы оказались существенно выше, чем для стильбенов, вероятно, причиной является *E/Z*-изомеризация. С целью предотвращения побочных окислительных процессов реакцию проводили в инертных условиях. Разработанный фотохимический метод может быть рассмотрен в качестве альтернативного подхода к синтезу фторсодержащих полиароматических соединений, поскольку толерантен к ряду функциональных групп и позволяет синтезировать соединения с контролем положения и количества фторного заместителя в молекуле.

Х. Окамото (Н. Okamoto) с сотр. был предложен эффективный метод синтез фенаценов различного строения с использованием проточного протокола. Метод основан на двухстадийном синтезе, который включает конденсацию по Виттигу и тандемную реакцию – фотоциклизация/окисление (Схема 24).⁸⁹ Целевые продукты **XCIX** были получены с хорошими выходами, за исключением нитропроизводных. В этом случае образуется сложная смесь неидентифицируемых продуктов. Промежуточные диарилэтенны были использованы на последующей стадии без дополнительной очистки.

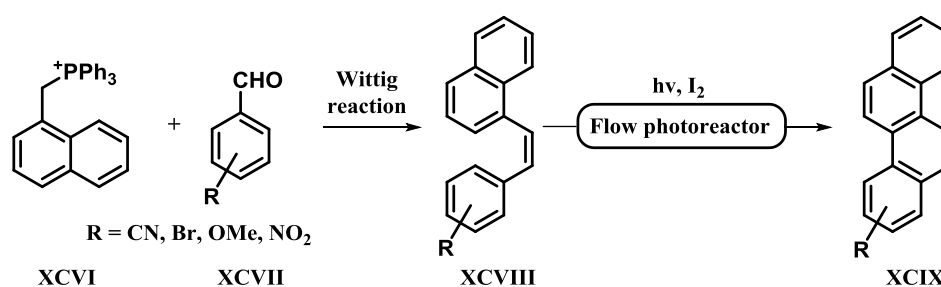


Схема 24. Синтез фенаценов по проточному протоколу.

Важным достижением данной работы, на наш взгляд является не разработка эффективного метода синтеза фенаценов, а исследование реакции 3-бромзамещенного диарилэтена. Оказалось, что в случае данного субстрата образуется незамещенный фенацен, а бромзамещенного продукта выделить не удалось. Авторы, с учетом, в том числе исследований нашей научной

группы, предложили механизм образования незамещенного фенацена, согласно которому такой продукт может образоваться благодаря сигматропной перегруппировке после стадии фотоциклизации (интермедиат **СИ**), дальнейшее элиминирование бромистого водорода приводит к образованию целевого продукта (Схема 25).

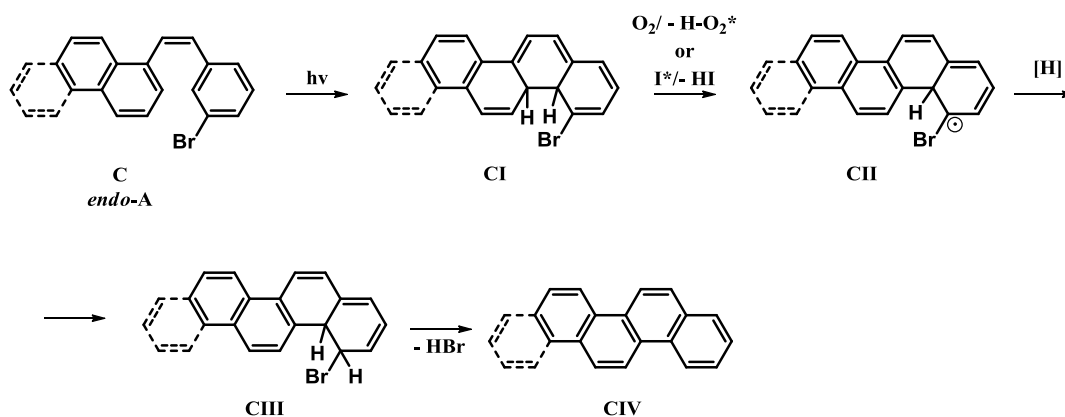


Схема 25. Фотоциклизация *мета*-бром-замещенного диарилэтенев.

Проведенные квантово-химические расчеты показали, что из двух возможных сигматропных перегруппировок ([1,9]-H-сдвиг либо двойной [1,5]-H-сдвиг) энергетически более выгодна двойная [1,5]-сигматропная перегруппировка. Однако ссылаясь на работу Мэллори о невозможности протекания [1,5]-сигматропной перегруппировки в реакции фотоциклизации диарилэтенев (стильбенов)⁶ и учитывая энергии диссоциации разрывающихся и образующихся связей,^{90,91} предпочтение было отдано радикальному пути образования незамещенного фенацена.

Г. Тожо с сотр. разработали удобный метод синтеза фенантрена и его гетероциклических аналогов по тандемной реакции - фотоциклизация/элиминирование, где в качестве уходящей группы выступал тозилый остаток в этеновом мостике и протон одного из арильных остатков (Схема 26).²⁸

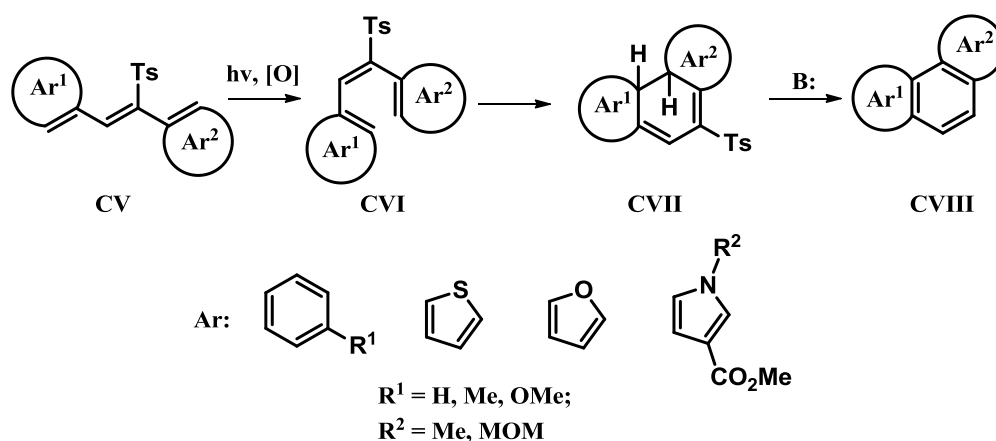
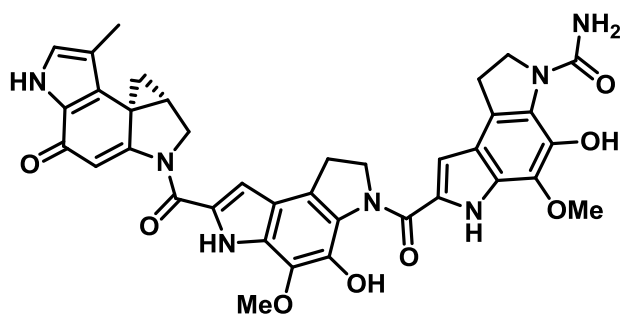


Схема 26. Фотоциклизация диарилэтенев с тозилным остатком в этеновом линкере.

Были протестированы различные растворители (ТГФ, бензол, хлористый метилен, или MeOH) и основания (DBU, CaCO₃, или триэтиламин), лучшие выходы были получены при проведении реакции в ТГФ в присутствии DBU. Для расширения возможности данного метода авторы в работе⁹² более детально исследовали фотоциклизацию тозилзамещенных диарилэтенев. В качестве арильных остатков были использованы производные бензола, пиррола, фурана и тиафена. Были протестированы различные условия, в том числе в присутствии оснований и окислителей.

При проведении реакции в условиях Каца (эквимольное количество йода в присутствии пропиленоксида) были получены тозилзамещенные производные фенантрена (тозилная группа сохраняется), тогда, как в присутствии основания (Et₃N, DBU, CaCO₃, KtBuO) тозилная группа отщепляется с образованием незамещенных производных фенантрена. Высокие выходы (86-99%) были получены при проведении реакции в ТГФ в присутствии DBU. Полученные результаты свидетельствуют о том, что лимитирующей стадией является не фотоциклизация, а реакция детоцилирования под действием основания, приводящая к дальнейшей ароматизации с образованием производного фенантрена. Разработанный метод синтеза фенантронов и его гетероциклических аналогов в дальнейшем был использован для получения противоопухолевого препарата СС-1065 (Рисунок 2).⁹³



XIX

Рисунок 2. Противоопухолевый препарат СС-1065.

Тандемная реакция фотоциклизации/элиминирования была использована не только для построения различных поли(гетеро)ароматических систем, но также широко исследовалась для создания новых смарт-материалов и устройств различного назначения. Среди них особое место занимают генераторы фотокислот (ГФК - Photoacid generators - PAG), соединения, способные генерировать кислоты при облучении светом. Подобные вещества представляют большой интерес как для микролитографии (микроэлектроника),⁹⁴ так и для катионной полимеризации.⁹⁵ Кроме того, в последние годы ГФК были использованы в фотодинамической терапии⁹⁶ и для фотоконтроля ферментативной активности.⁹⁷ Впервые идея использования реакции фотоциклизации диарилэтинов для генерации кислот была предложена Т. Каваи с сотр.,⁹⁸ хотя до этой пионерской работы фотохромные диарилэтины⁹⁹⁻¹⁰⁰ и спиропираны¹⁰¹⁻¹⁰³ использовались для фотоконтроля pH-среды.

В работе⁹⁸ Т. Каваи с сотр. синтезировали терарилены на основе бензотиофена в качестве этенового линкера, содержащие при реакционном центре различные заместители, в том числе остаток метансульфо кислоты, связанный через кислородный линкер (Схема 27).

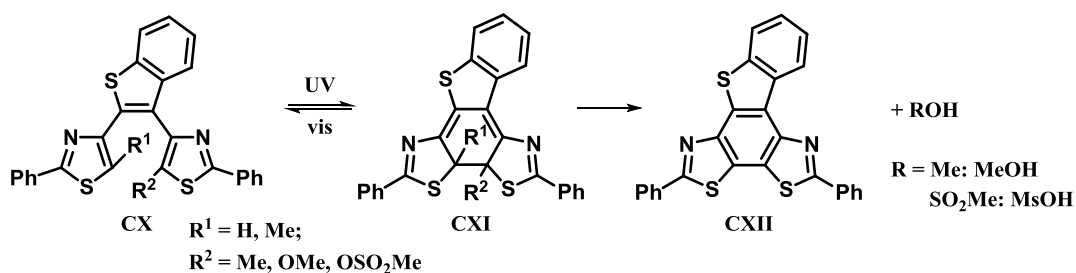


Схема 27. Фотоциклизация терариленов бензотиофенового ряда.

Терарилен с мезилатным остатком, показывающий достаточно высокий квантовый выход (0.52), был применен в качестве генератора фотокислоты (метансульфоновой кислоты) в фотополимеризации циклогексен оксида. Таким образом, впервые было показано, что диарилэтены могут быть применены в качестве эффективных генераторов кислот.

В работе¹⁰⁴ эти исследования были продолжены. Были изучены терарилены **CXIII** (Схема 28), содержащие при реакционном центре остатки различных кислот (толуолсульфокислота, метансульфокислота, уксусная кислота и трифторметилбензолсульфокислота). Поскольку эффективность генераторов фотокислот сильно зависит от квантового выхода реакции фотоциклизации диарилэтенон, в работе большое внимание было уделено исследованию зависимости данного параметра от строения субстрата.

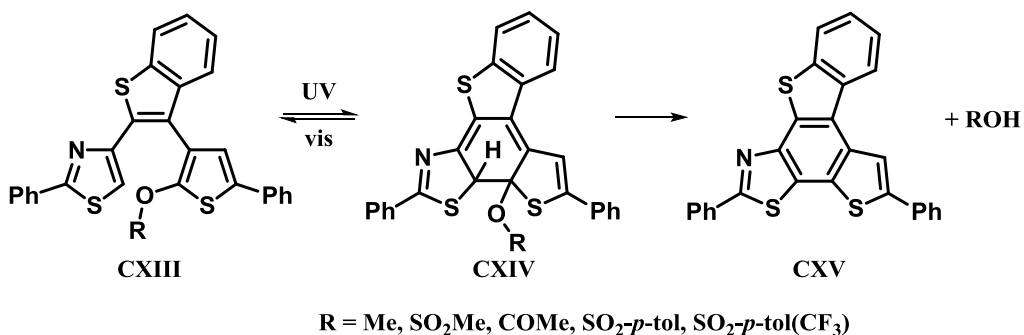


Схема 28. Фотоциклизация терариленов с элиминированием кислот.

Следует отметить, что только реакция циклизации гексатриеновой системы происходит под действием света, а стадия генерации кислоты – темновая. Исследования зависимости структура-активность позволили авторам достичь высоких квантовых выходов (до 70%). Была продемонстрирована эффективность этих ГФК в синтезе новолачных смол и в качестве фотокатализатора для химического усиления изображения в позитивных фоторезистах.

Для фотополимеризации негативного фоторезиста SU-8 и пропилен оксида были тестированы производные хинолина **CXVI**, содержащие при реакционном центре остаток трифторсульфокислоты (Схема 29).¹⁰⁵

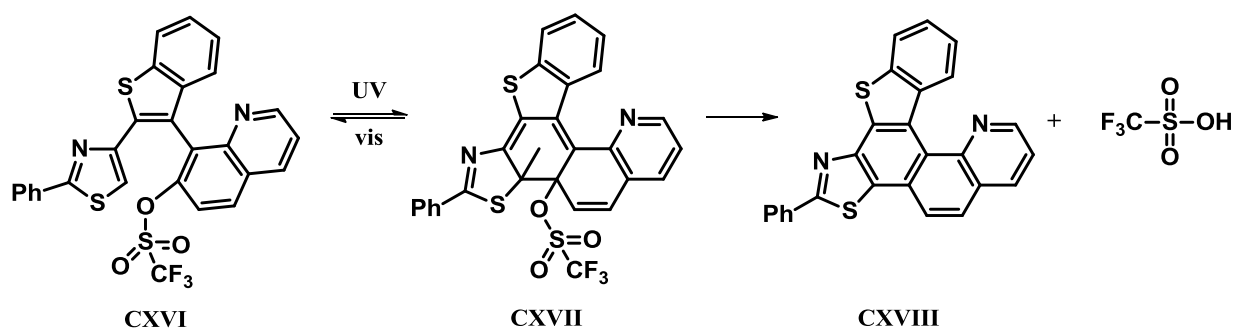


Схема 29. Фотоциклизация хинолиновых ГФК.

Было найдено, что терарилены с остатком трифторсульфо кислоты при реакционном центре обладают хорошими фотохимическими характеристиками, и генерация суперкислоты происходит весьма эффективно.

В последние годы развивается еще одно направление, имеющее также как химия ГФК практическую нацеленность - генерация фотооснований (ГФО).¹⁰⁶ Генераторы фотооснований были использованы в процессах фотополимеризации,¹⁰⁷⁻¹¹¹ в микролитографии,¹¹² в коллоидной химии¹¹³ и в качестве фотолabileй защитной группы в различных реакциях.¹¹⁴ В работе¹¹⁵ для разработки генераторов фотооснований был использован бензотиофеноиминофенилацетонитрил **CXIX**, который был получен из коммерчески доступного бензотиофена. На схеме 30 приведена тандемная реакция фотоциклизации/элиминирования **CXIX** под действием видимого света ($\lambda = 405$ нм).

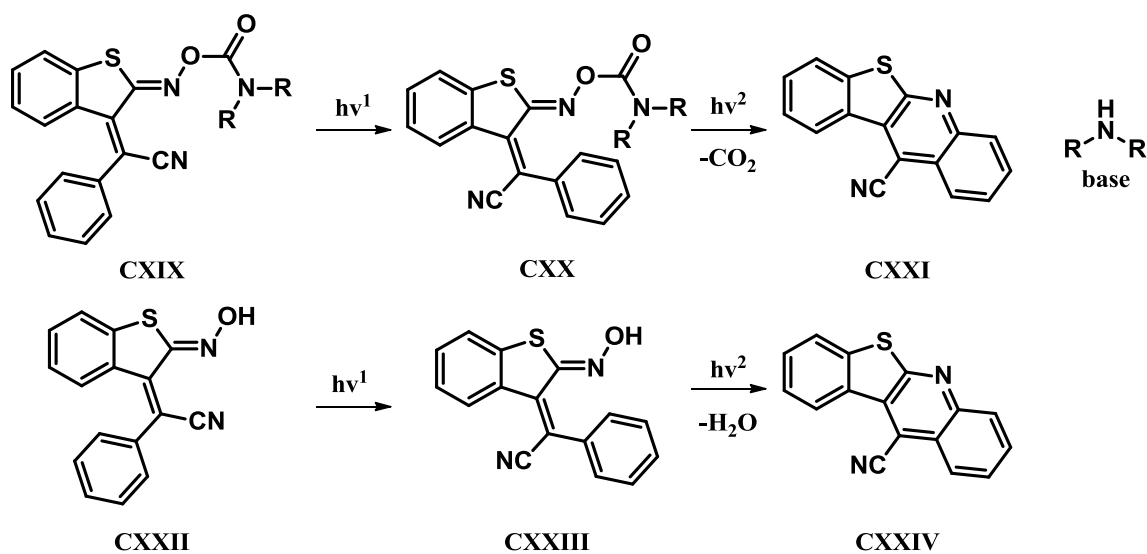


Схема 30. Фотоциклизация бензотиофеновых фотооснований.

В процессе фотоциклизации хромофора **CXIX**, наряду с образованием бензотиенохинолиновой системы элиминируется CO_2 и амин, тогда как реакция **CXXII** приводит к образованию полиароматической системы и воды. Авторы подробно исследовали с помощью ЯМР- и УФ-спектроскопии процесс фотоциклизации/элиминирования и было найдено, что реакция протекает без побочных процессов и с высокими выходами, о чем свидетельствует наличие в УФ-спектре нескольких изобестических точек. Разработанный хромофор был использован в пептидном синтезе в качестве защитной группы (синтез Меррифилда). Также следует отметить еще одно преимущество данного хромофора, реакция фотоциклизации протекает под действием видимого света ($\lambda=405$ нм), а не более разрушительного УФ-облучения.

I.3. Фотоциклизация/перегруппировка.

Впервые тандемная реакция фотоциклизации, сопровождающаяся сигматропной перегруппировкой с дальнейшим раскрытием одного из периферийных ароматических колец была обнаружена Т.-И. Но с соавторами¹¹⁶ на примерах 2-стирилфуранов и 2-стирилтиофенов. Было найдено, что при облучении в присутствии окислителей (кислород воздуха или йод) диарилэтены (стильбены) **CXXV** образуют стандартные продукты реакции – производные фенантрена **CXXVI**, тогда как в инертной атмосфере претерпевают перегруппировку в бутаденил-замещенные бензофураны и бензотиофены **CXXVII** (Схема 31).

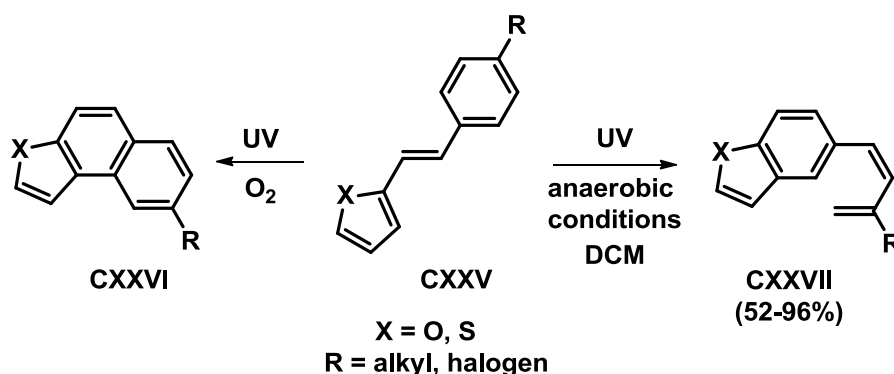


Схема 31. Фотоциклизация/перегруппировка фенилгетарилстильбенов.

Фотоциклизация диарилэтенон с алкильными и галогенными заместителями в бензольном кольце проходит с достаточно высокими выходами (несмотря на неполную конверсию для ряда субстратов), тогда как введение сильно донорных и акцепторных заместителей (нитро, диалкиламино-, циано-группы) не привело к продуктам реакции даже при длительном фотолизе (64 ч). Диарилэтенон с галогенными (хлор и фтор) заместителями показали средние выходы, падает также конверсия (~ 60%). Обсуждается механизм данного превращения, включающий стадии [1,9]-сигматропной перегруппировки и раскрытия бензольного кольца (Схема 32). Движущей силой перегруппировки является восстановление ароматичности гетероциклического кольца (фурана или тиафена).

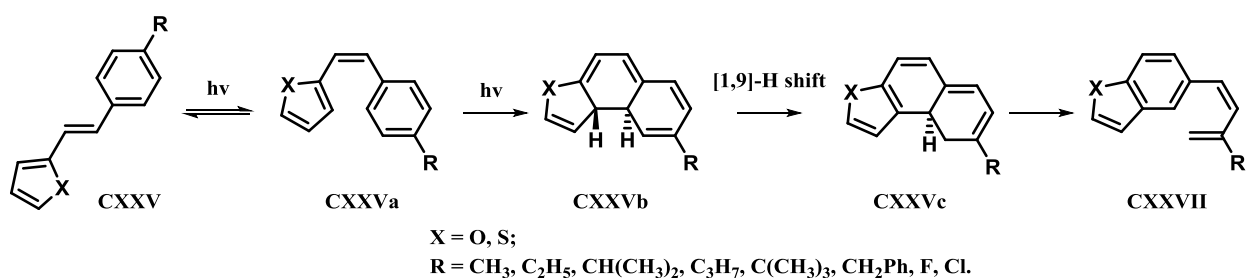


Схема 32. Предполагаемый механизм реакции фотоциклизация/перегруппировка.

Интересные результаты были получены при фотолизе диарилэтенон **CXXVIII**, содержащих в положении 4 бензольного кольца алкокси-группы (Схема 33). Было найдено, что в зависимости от условий фотолиза образуются различные продукты: в безводном бензоле реакция протекает с образованием винилэфиров **CXXIX**, причем выходы конечных продуктов весьма высокие (путь А).¹¹⁷ Замена бензола на дихлорметан приводит к гидролизу фотоиндуцированного интермедиата с образованием гетарилбут-3-ен-2-онов **CXXX** (путь В). Однако в безводном дихлорметане не наблюдается образование кетоэфира **CXXIX**, лишь только снижаются выходы **CXXX**.

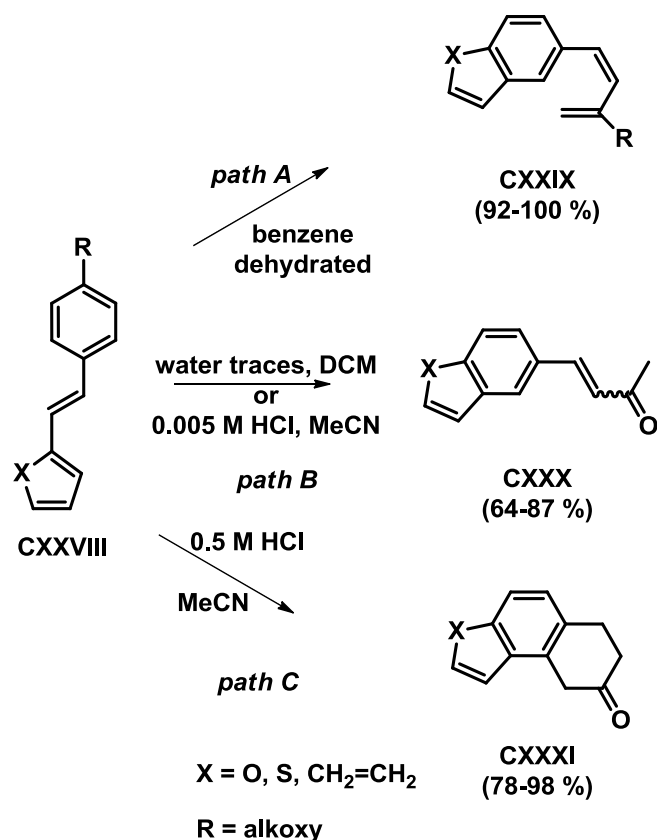


Схема 33. Фотолиз 4-алкокси-замещенных стибенов.

Проведение фотолиза в присутствии хлористоводородной кислоты привело к неожиданным результатам.^{118,119} Оказалось, что при высоких концентрациях (0.05 M HCl) образуется 1,2,4-тригидрофенантрен-3-он или его гетероциклические аналоги **CXXXI**. Тогда как, при низких концентрациях (0.0005 M HCl) наблюдается гидролиз с образованием **CXXX** аналогично реакции с водой. В дальнейшем были исследованы в аналогичных условиях *орто*-метоксизамещенные стибены.¹²⁰ Как и следовало ожидать, введение заместителя в *орто*-положение бензольного кольца накладывает свои негативные эффекты. Наряду с ожидаемыми продуктами был выделен широкий ряд побочных соединений (Рисунок 3). Все продукты реакции фотоциклизации были выделены с помощью препаративной хроматографии и охарактеризованы.

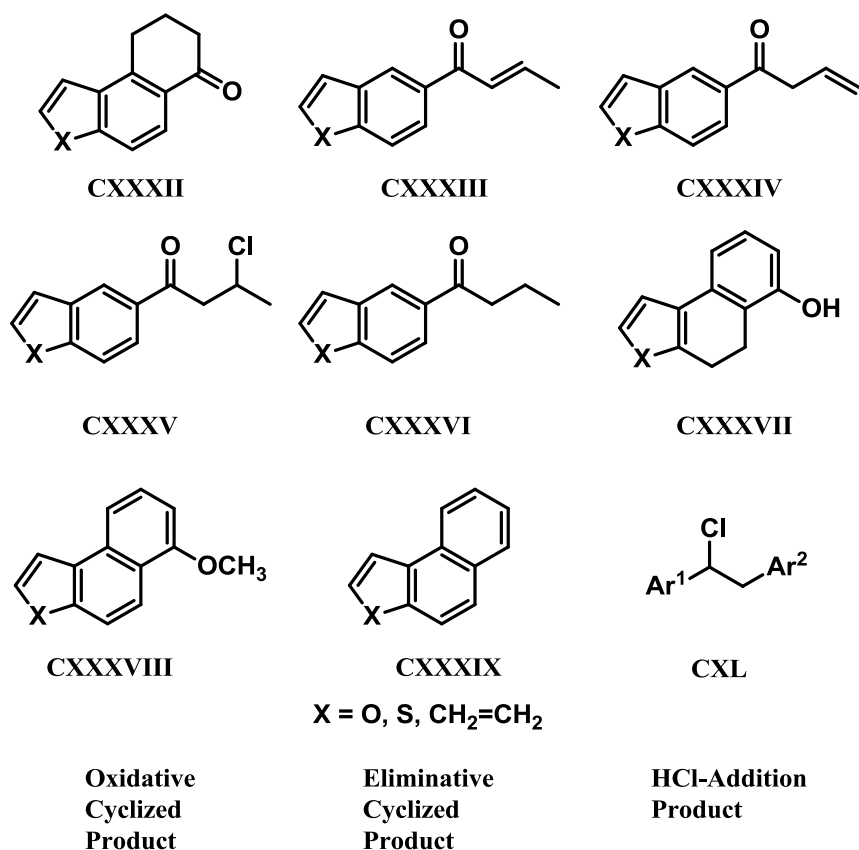


Рисунок 3. Побочные продукты фотолиза *орто*-метокси-замещенных стильбенов.

Замена метокси-группы в положении 4 бензольного кольца на галоген (хлор, бром и фтор) вносит некоторые особенности в протекании процесса фотоциклизации, фотолиз в присутствии хлористоводородной кислоты (0.5 М) приводит к образованию трех основных продуктов реакции (Схема 34).¹²¹

Первое, что следует отметить, это образование окисленного продукта в инертных условиях. Второй особенностью является то, что в отличие от метокси-замещенного галоген-производные не протонируются и трициклический продукт сохраняет галогеновый заместитель. Образование фенантренового аналога **CXXXVI** авторы объясняют окислительно-восстановительным превращением с участием хлористого водорода. Следует отметить, что высокие выходы фенантреновых аналогов наблюдаются для бромзамещенного стильбена, тогда как в случае фторпроизводного они весьма низки.

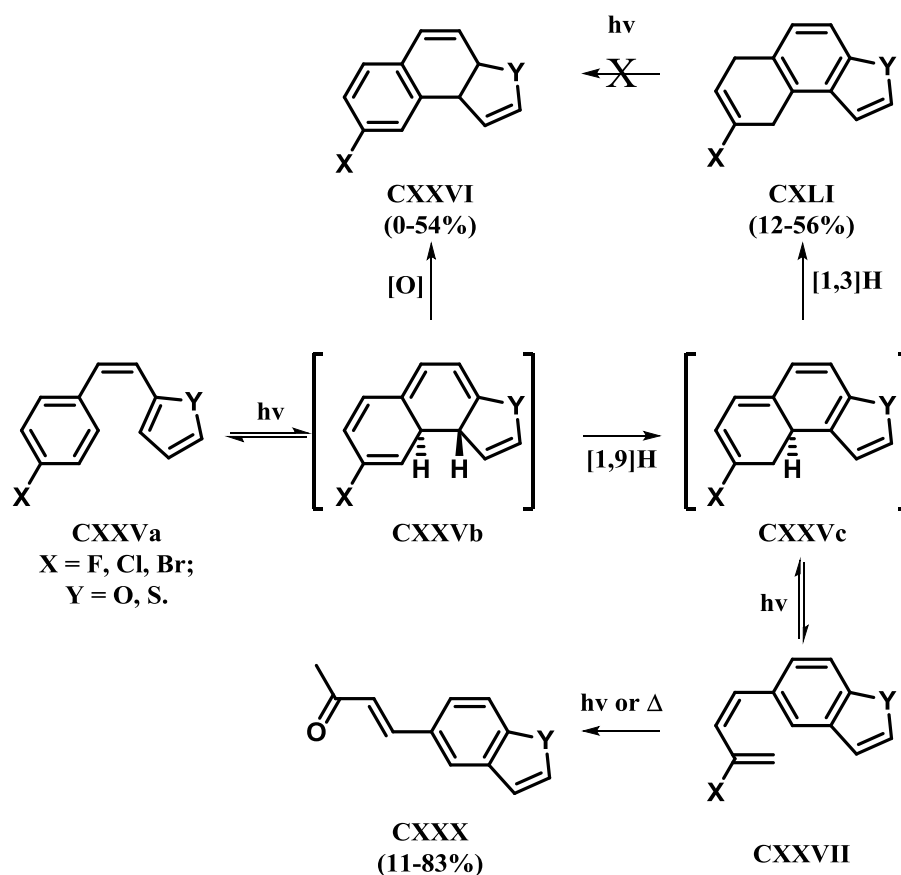


Схема 34. Фотолиз 4-галоген-замещенных стильбенов.

Для более детального исследования механизма данной тандемной реакции фотоциклизация/перегруппировка были изучены стильбены с мечеными атомами (Схема 35). Эксперименты показали, что в первом случае происходит миграция атома водорода с фуранового кольца соединения **CXLII** в крайнее положение бутadiенового остатка в продукте **CXLIII**, что формально свидетельствует о [1,9]-сдвиге.¹¹⁶ При облучении диарилэтена **CXLIV** в присутствии дейтерированной соляной кислоты по данным ЯМР спектроскопии образуется соединение **CXLV**, при выделении которого происходит частичный изотопный обмен с образованием продукта **CXLVI**.¹¹⁸ Этот результат косвенно подтверждает протекание данной реакции через стадии [1,9]- и [1,3]-водородных сдвигов.

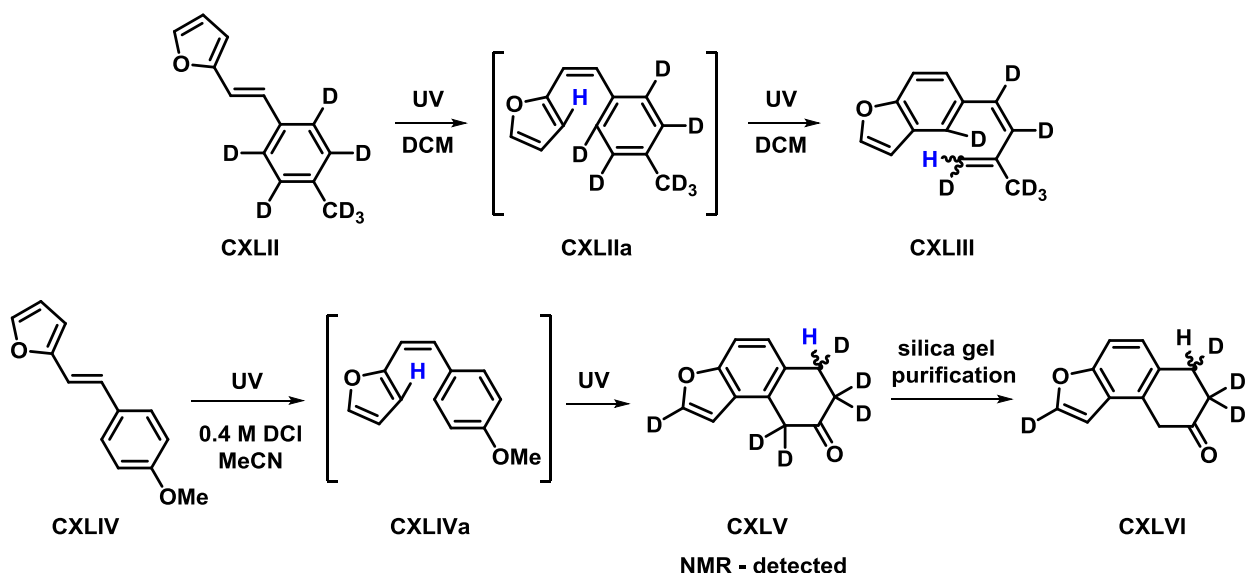
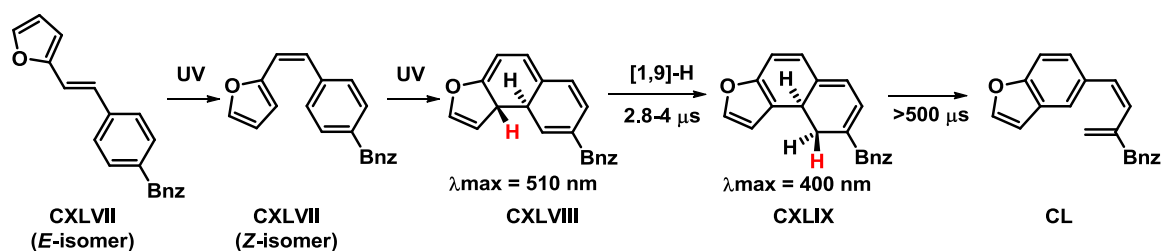


Схема 35. Фотоциклизация стильбенов с мечеными атомами водорода.

Дальнейшие исследования механизма реакции с помощью импульсного флэш-фотолиза полностью подтвердили эти результаты (Схема 36).¹²² Двухфотонный процесс *E*-изомера **CXLVII** приводит к интермедиату **CXLVIII**, имеющему максимум поглощения в видимой области спектра. Далее было зафиксировано быстрое превращение последнего в следующий интермедиат, отвечающий термическому [1,9]-сигматропному сдвигу. Важную роль в стадии перегруппировки играет восстановление ароматичности фуранового кольца. На последней стадии имеет место рециклизация периферийного циклогексадиеного цикла с образованием **CL**. В случае диарилэтиенов с метокси-группой в растворах с хлороводородом важную роль играет устойчивость интермедиата **CLIII**. При более высоких концентрациях HCl (в случае образования соединений типа **CLV**) происходит сравнительно быстрый гидролиз **CLIII** до **CLIV**, с последующим [1,3]-*H* сдвигом. При меньшей концентрации хлористого водорода реализуется альтернативный вариант, интермедиат **CLIII** до гидролиза претерпевает рециклизацию, вследствие чего образуется бензофуран **CLVII**.

Clean rearrangement:



Hydrolysis variants:

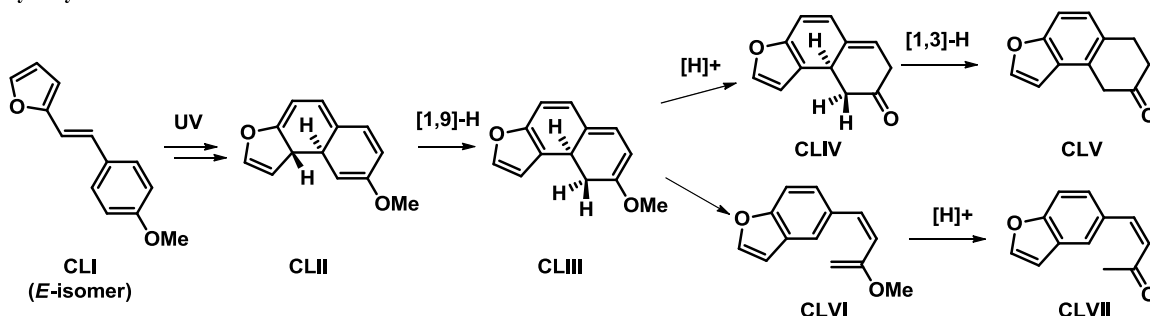


Схема 36. Предполагаемый механизм фотоперегруппировки стирилфуранонов.

Важный вклад в исследовании механизма реакции фотоциклизации диарилэтеннов (стильбенов) внесли С. Ванг с соавторами.¹²³ Впервые удалось выделить *транс*-4а,4b-дигидрофенантреновое производное, не содержащее заместителей при реакционных центрах (Схема 37). Такие соединения весьма неустойчивы, либо обратно изомеризуются в исходную форму, либо окисляются, давая фенантрены.

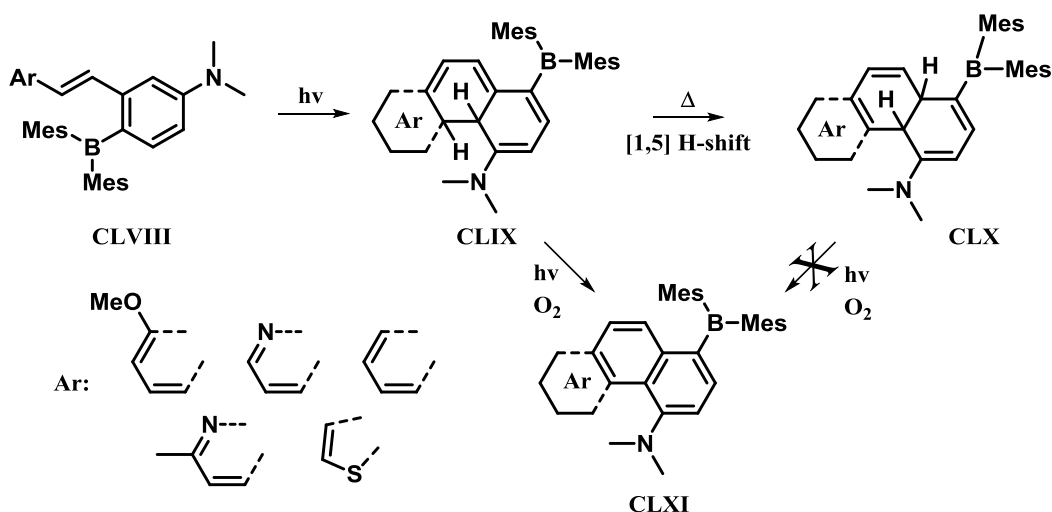


Схема 37. Синтез стабильного *транс*-4а,4b-дигидрофенантрена.

Достичь такого успеха удалось благодаря введению в один из арильных остатков аминогруппы и диарилборана. Далее было показано, что дигидрофенантрен при нагревании подвергается 1,5-сигматропной

перегруппировке. Продукт перегруппировки также был выделен и охарактеризован.

Реакция фотоциклизации/перегруппировки стирилфуранонов была использована для введения и селективного фотоуправляемого снятия защитных групп в первичных спиртах.¹²⁴ Метод включал две стадии: арилирование первичных спиртов диарилэтенами и кислотнo-катализируемая фотоперегруппировка (Схема 38). Следует отметить, что стадия снятия защиты (реакция фотоперегруппировки) не протекает в абсолютном ацетонитриле. Лучшие результаты были достигнуты при фотолизе в дихлорметане без катализатора, либо в ацетонитриле в присутствии хлористоводородной кислоты (5 ммоль HCl).

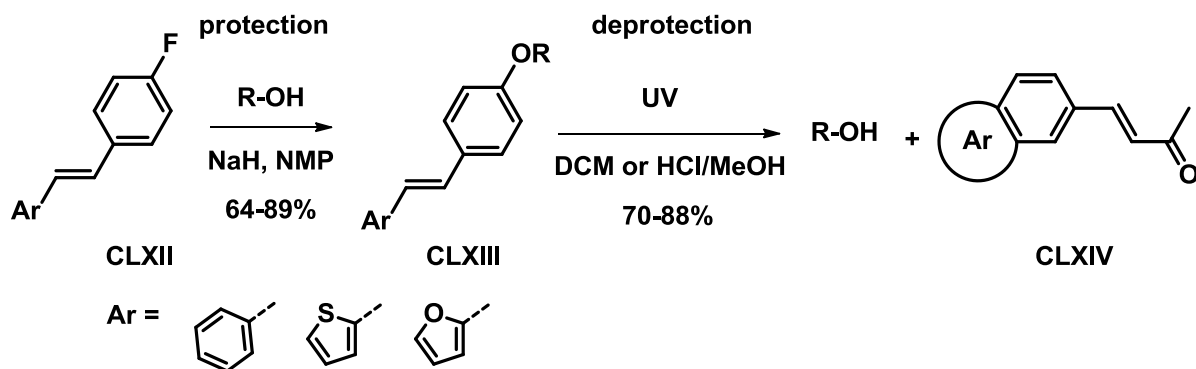


Схема 38. Фотоуправляемое введение/снятие защитной группы в первичных спиртах.

На основе реакции фотоциклизации с дальнейшим раскрытием фуранового кольца 3-стирилфуранонов был разработан метод синтеза широкого спектра полиароматических соединений. Были исследованы два синтетических протокола фотоциклизации: 1) в присутствии основания; 2) в присутствии основания и восстановителя (Схема 39).^{125,126} Следует отметить, что реакция фотоциклизация/перегруппировка не протекает без основания, наблюдается только *E/Z*-изомеризация. Добавление оснований (DBU или KOH) приводит к образованию различных производных метилнафталина CLXXI.

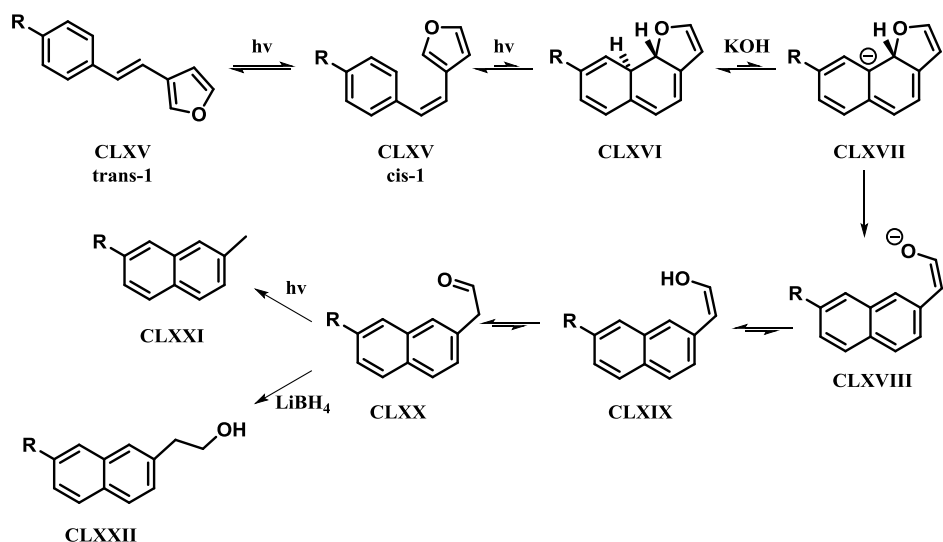


Схема 39. Фотоциклизация стирилфуранов в присутствии основания.

Фотоциклизация в присутствии основания (LiBH_4) и восстановителя приводит к нафталину **CLXXII**. Согласно приведенному в работе механизму, реакция протекает через стадию депротонирования под действием основания с дальнейшим раскрытием фуранового кольца без сигматропной перегруппировки. Однако, учитывая данные полученные в других работах этой научной группы, скорее всего и в присутствии оснований стадии раскрытия фуранового кольца предшествует сигматропный сдвиг.

Хехт с сотр. использовали тандемную реакцию фотоциклизации/перегруппировка с раскрытием одного из периферийных циклов для быстрого определения широкого спектра аминов в растворах и в газовой фазе.^{127,128} Для разработки эффективного сенсора на первичные амины исследован фотолиз трех типов диарилэтенон, содержащих альдегидный или ацетильный заместители в различных положениях ароматических остатков (Схема 40).

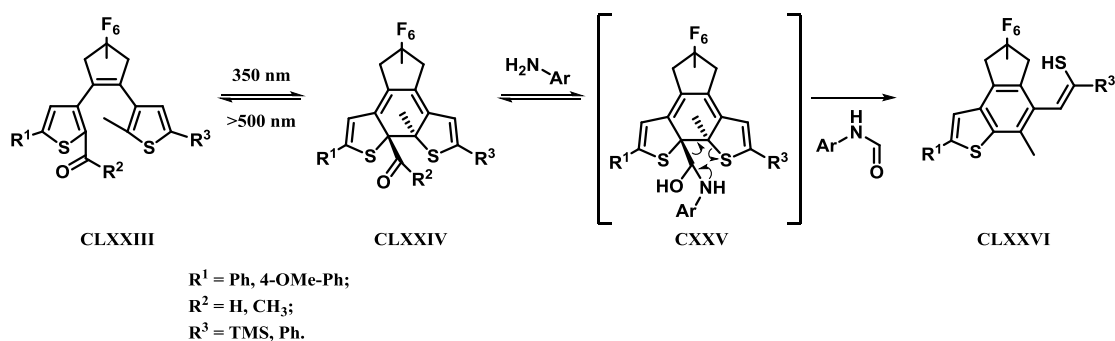


Схема 40. Фотоперегруппировка дитиенилэтенон, с карбонильным заместителем.

Лучшие показатели были получены для диарилэтенон, содержащих при реакционном центре альдегидный фрагмент, а в качестве второго арильного остатка производные тиофена. Такие сенсоры после фотоциклизации весьма чувствительны к первичным аминам. Принцип работы сенсора заключается в том, что ароматический альдегид (диарилэтенон в открытой форме) не реагирует с нуклеофилом (амином), тогда как образующийся после облучения алифатический альдегид (диарилэтенон в циклической форме) реагирует с амином, подвергаясь в дальнейшем перегруппировке с раскрытием одного из периферийных циклов (тиофенового кольца). Считывание информации (регистрация аминов) производится с помощью флуоресценции образующегося полиароматического соединения.

Изучена фотоциклизация 3,3'-бис(арилбензофуранов) **CLXXVII** в инертных условиях и в присутствии кислорода воздуха.¹²⁹ Было найдено, что в зависимости от условий реакции протекают два различных процесса: в инертных условиях имеет место элиминирование протона с последующей перегруппировкой и раскрытием одного из фурановых колец, а в присутствии TCNE после фотоциклизации гексатриеновой системы молекула подвергается [1,5]-протонному сдвигу с дальнейшим окислением (Схема 41). Хотя авторы предлагают различные механизмы протекания этих процессов, но, возможно, и в инертных условиях имеет место также [1,5]-сигматропная перегруппировка, с последующим раскрытием фуранового кольца.

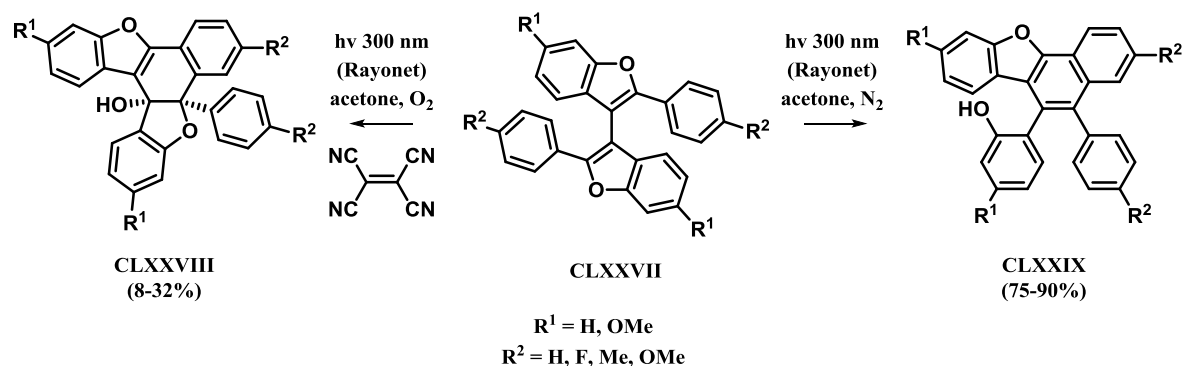


Схема 41. Фотоциклизация 3,3'-бис(арилбензофуранов).

Интересное исследование тандемной реакции фотоциклизации 2,3-ди(гетеро)арилхромен-4-ов было описано китайскими учеными (Схема 42).¹³⁰

Данная тандемная реакция включает три стадии: фотоциклизация гексатриеновой системы, сигматропный сдвиг и элиминирование молекулы водорода. Проведена оптимизация условий реакции, лучшие показатели (конверсия – 88%, выходы – 60%) были достигнуты при проведении процесса в водном этаноле (EtOH:H₂O=7:1). В дальнейшем авторы показали, что реакция носит общий характер и в нее вступают диарилхромен-4-оны, содержащие различные арильные остатки. По этой реакции с хорошими выходами были синтезированы производные дибензо[*a,c*]ксантенов¹³¹ и бензо[*e*]хромен[2,3-*g*]индол-13(1*H*)-онов.¹³² Однако, оказалось, что протеканию данного процесса способствует карбонильная группа хроменовой системы. Ее восстановление привело к потере реакционной способности диарилэтена.

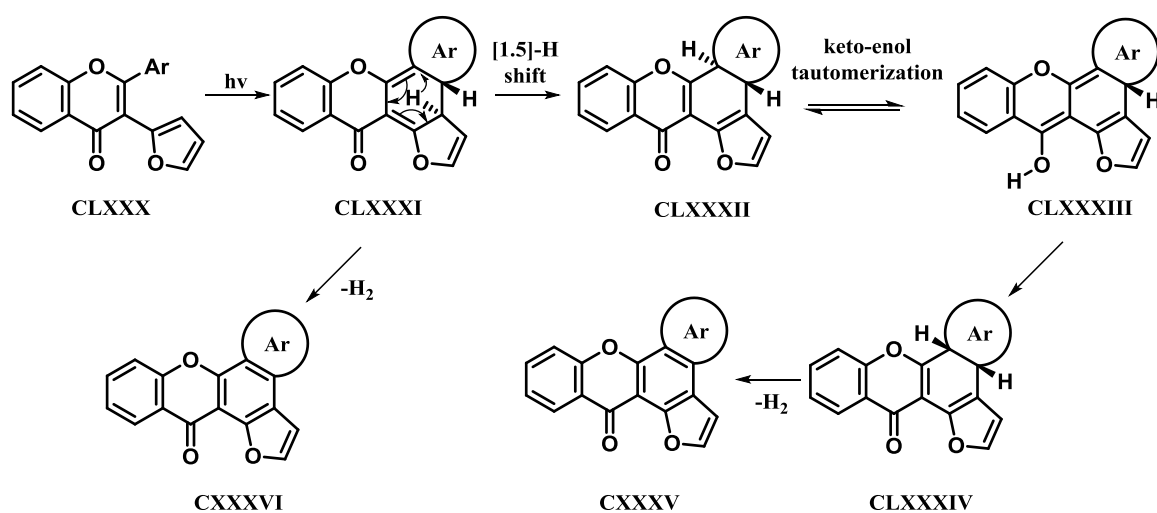


Схема 42. Фотолиз 2,3-ди(гетеро)арилхромен-4-ов.

С учетом исследований нашей научной группы, авторы предложили механизм для данной реакции фотоциклизации диарилэтенов, который включает стадию элиминирования молекулы водорода после 1,5-сигматропной перегруппировки в отсутствие окислителя, тогда как до этой работы существовало стойкое убеждение, что данная стадия протекает либо только в присутствии кислорода воздуха, либо дополнительного окислителя (I₂, I₂/CuCl₂, или TCNE).^{92,133,134}

В дальнейшем элиминирование водорода авторы доказали с помощью газовой хроматографии. Для этого были синтезированы диарилбутан-1,3-

дионы **CXXXVII** и исследована их фотоциклизация в атмосфере аргона (Схема 43).¹³⁵

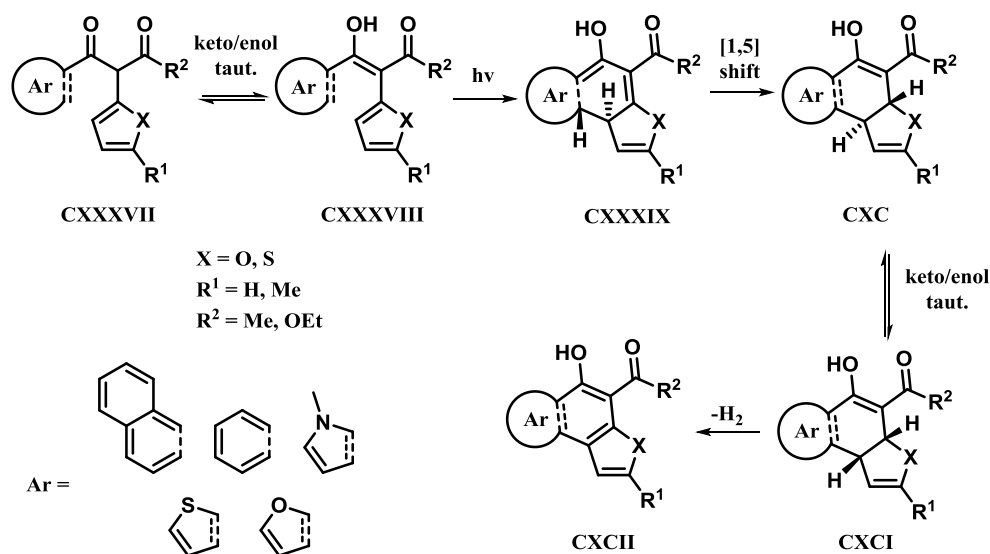


Схема 43. Фотоциклизация диарилбутан-1,3-дионов **CXCII**.

Следует отметить, что кето-форма данного соединения не содержит гексатреновой системы, она появляется после кето-енольной изомеризации. Фотоциклизация енольной формы **CXCIII** приводит к образованию дигидрофенантреновой системы **CXCIV**, которая и подвергается сигматропной перегруппировке с дальнейшей кето-енольной изомеризацией и элиминированием водорода. Впервые показано, что реакция фотоциклизации/ароматизации диарилэтенон, не содержащих заместителей при реакционных центрах, протекает в инертной атмосфере без окислителя и катализатора.

Фотолиз стильбенов, содержащих в качестве одного из арильных остатков хроменовый фрагмент протекает не с элиминированием водорода, а с раскрытием хроменового цикла (разрыва более слабой углерод-кислород связи).¹³⁶ На основе данной реакции был разработан эффективный метод синтеза широкого спектра полиароматических соединений, в том числе 2*H*-фенантро[9,10-*c*]пиразолов, дибензо[*f,h*][1,2,4]-триазоло[3,4-*b*]хиназолинов, 7*a*-фенил-1*a*,7*a*-дигидробензопирано[2,3-*b*]азирин-7-онов и т.д. (Схема 44) Реакция также протекает по механизму, включающему 1,9-сигматропный сдвиг/раскрытие одного из периферийных циклов (хроменового цикла).

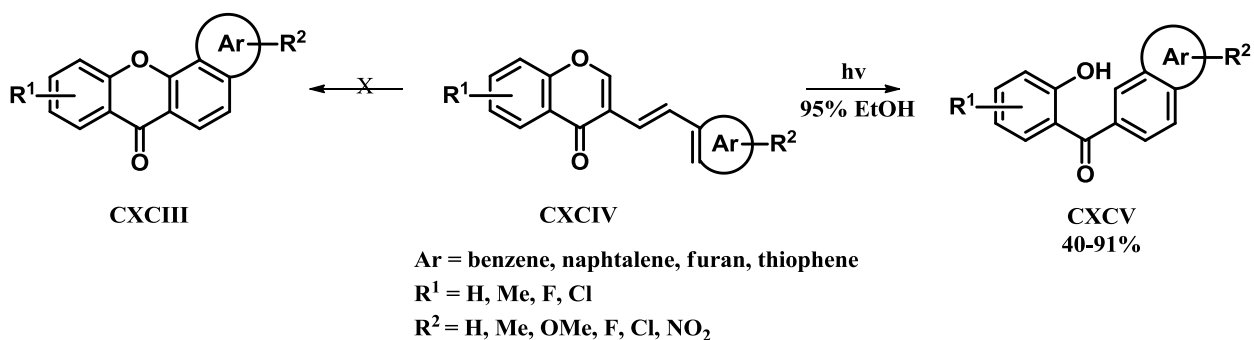


Схема 44. Фотолиз стирилхромонов.

Таким образом, проведённый анализ научной литературы показал, что продолжают интенсивные исследования реакции фотоциклизации 1,2-диарилэтенон, представляющих помимо теоретического, значительный практический интерес. Активно изучается tandemная реакция фотоциклизация/окисление для разработки эффективных методов синтеза полиароматических соединений различного строения, в первую очередь гелиценов. Также данная реакция используется в полном синтезе природных и биологически активных соединений. Особый интерес представляют работы, где реакция фотоциклизации применяется для синтеза структур, которые трудно получать с помощью химических реакций в основном состоянии.

Несмотря на существенный прогресс в изучении различных синтетических и механистических аспектов данного превращения, в общем, остается малоизученной реакция фотоциклизация/перегруппировка. К началу данной диссертационной перегруппировка диарилэтенон была изучена в основном для производных стирилфуранов и стирилтиофенов. Тем более не были известны примеры фотоперегруппировки диарилэтенон (фенилгетарилэтенон) с раскрытием гетероцикла. Также мало внимания было уделено изучению роли синглетного кислорода в процессе фотоциклизации диарилэтенон, в особенности соединений, содержащих гетероциклические остатки.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ.

II.1. Дизайн и синтез исходных соединений.

Ранее в нашей лаборатории была обнаружена новая фотоиндуцированная перегруппировка 1,2-диарилэтенон, содержащих в качестве арильных остатков производные оксазола и бензола.¹ Оказалось, что диарилэтенон **I** при облучении УФ светом образует производные нафталина **II**. Было показано, что в реакцию вступают диарилэтенон с различными этеновыми линкерами, включая нециклические (стильбены) (Схема 45). Особенности фотоперегруппировки являются высокие выходы и достаточно высокая концентрация реакционной смеси (что позволяет проводить препаративные синтезы).

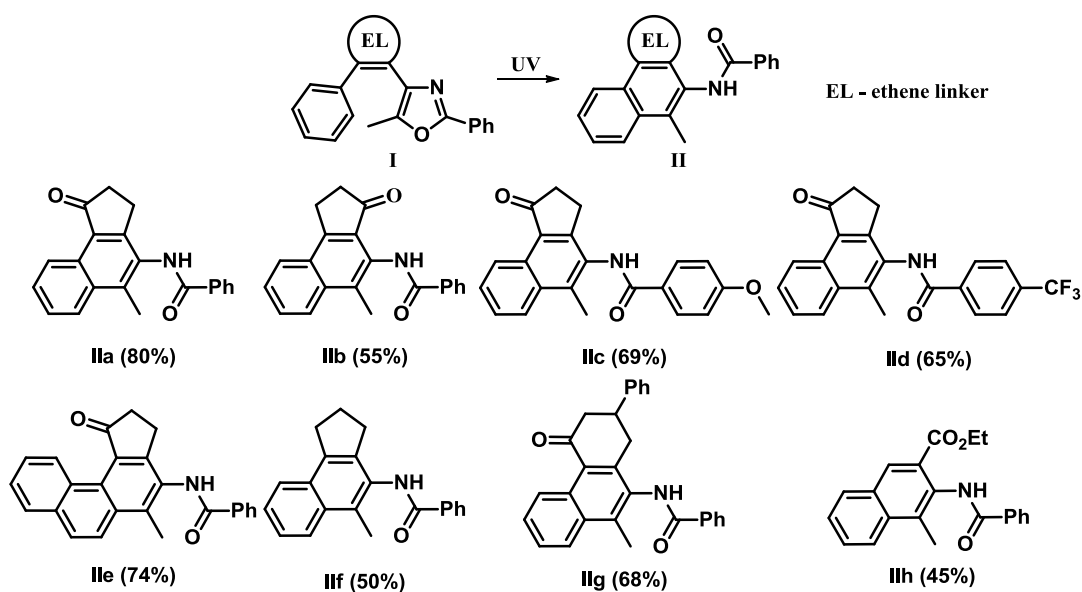


Схема 45. Фотоиндуцированная перегруппировка оксазольных диарилэтенон.

Целью настоящей работы явилось исследование синтетического потенциала фотоиндуцированной перегруппировки 1,2-гетарилфенилэтенон (диарилэтенон), оценка границы применимости реакции и исследование некоторых механистических аспектов данного превращения. В качестве ключевых соединений для исследования реакции фотоперегруппировки были выбраны 1,2-диарилэтенон на основе фуранона и циклопентенон (Схема 46). На схеме представлен общий двухстадийный синтез этих классов диарилэтенон, который включает конструирование диарилэтенон и их фотоциклизацию. Выбор исходных соединений был продиктован задачами

исследования, направленного на изучение влияния природы пятичленного гетероциклического остатка, заместителей в бензольном кольце, влияния природы растворителей и различных допантов на процесс фотоперегруппировки. Существенное значение, естественно, имела также синтетическая доступность соединений. Для осуществления поставленной задачи был получен широкий ряд диарилэтенов с фураноновым и циклопентеноновым «мостиками».

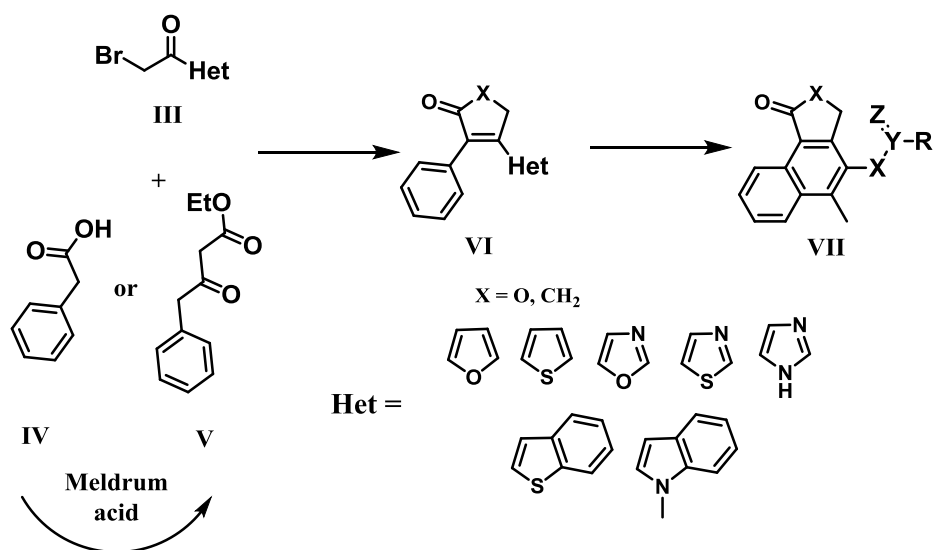


Схема 46. Синтез и фотоиндуцированная перегруппировка диарилэтенов.

В качестве исходных соединений для обоих фотоактивных классов диарилэтенов были использованы арил(гетарил)уксусные кислоты и гетарилэтаноны.

II.1.2. Разработка метода синтеза гетарилэтанонов на основе оксазола и имидазола (хемоселективная дезоксидация N-оксидов).

Ключевыми исходными соединениями для синтеза диарилэтенов фуранонового и циклопентенонового рядов являются гетарилбромкетоны, которые получают из соответствующих гетарилэтанонов хемоселективным бромированием. В работе был синтезирован широкий ряд гетарилэтанонов, включая производные тиофена, фурана, оксазола, имидазола и т.д. Большинство ацетилпроизводных пятичленных гетероциклических соединений (гетарилэтанонов) были получены по известным и

модифицированным методам. В работе был предложен удобный метод дезоксидации *N*-оксидов оксазолов и имидазолов, приводящий к образованию соответствующих гетарилэтанонов.

На ранних этапах работы для синтеза гетарилэтанонов на основе оксазола и имидазола был использован стандартный метод восстановления *N*-оксидов с помощью цинка в уксусной кислоте (Схема 47).¹³⁷⁻¹³⁹ Выходы колебались в пределах 30-50%. Недостатком данного метода является необходимость выдерживания низкой температуры при прибавлении цинка, в противном случае происходит неконтролируемый нагрев реакционной массы с образованием побочных продуктов, что сильно затрудняет очистку целевых соединений.

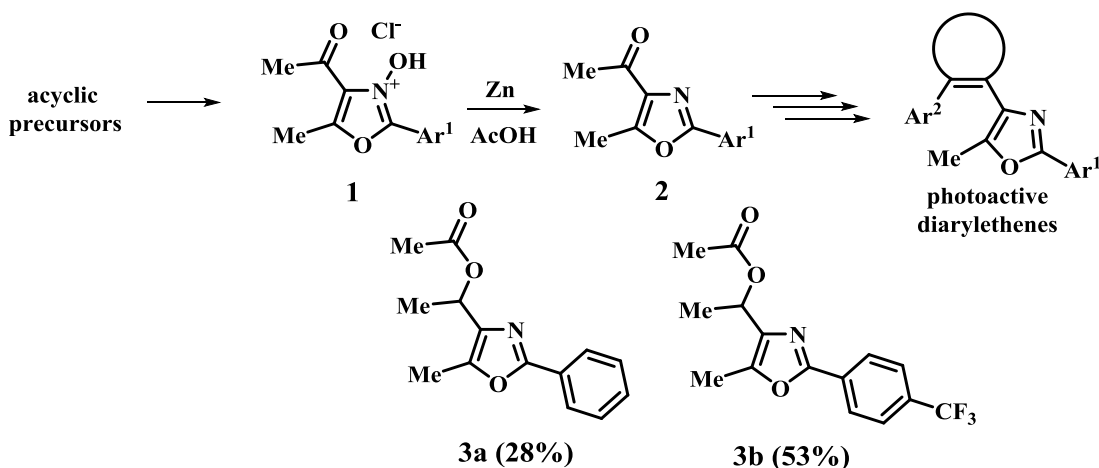


Схема 47. Оксазолы в синтезе фотоактивных диарилэтаненов.

Так, нами были выделены продукты восстановления карбонильной группы **3a,b** при неконтролируемом повышении температуры до 40 °С. Также недостатком цинка как восстановителя является чувствительность к некоторым функциональным группам в ароматическом кольце Ar^1 , в частности, к нитрогруппе. В связи с этим, возникла необходимость в разработке нового удобного метода дезоксидации солей *N*-оксида оксазола **1** с использованием альтернативного и более эффективного восстановителя.

Анализ научной литературы показал, что одним из эффективных хемоселективных реагентов для дезоксидации *N*-оксидов гетероциклических соединений, содержащих нитро-группу является трихлорид фосфора.^{140,141} В работе¹⁴⁰ было показано, что трихлорид фосфора способен хемоселективно

восстанавливать *N*-оксид пиридина, не затрагивая нитро-группу. Реакция протекает в мягких условиях с высокими выходами. С другой стороны, хорошо известны также хлорирующие свойства данного реагента.¹⁴²⁻¹⁴³ В частности в работе¹⁴⁴ было показано, что дезоксидация трихлоридом фосфора *N*-оксида оксазола, содержащего метильную группу в 4-том положении, сопровождается побочным хлорированием. Данный восстановитель, насколько нам известно, не был использован для восстановления оксазолов с ацетильной группой.

Нами было исследовано восстановление *N*-оксидов оксазолов трихлоридом фосфора. В качестве модельного соединения был использован *N*-оксид **1a** (Схема 48). Первоначально мы применили метод, описанный в работе,¹⁴⁴ где была проведена хемоселективная дезоксидация *N*-оксида пиридина с высоким выходом (92%), не затрагивая нитро-группу. Однако восстановление **1a** трихлоридом фосфора в аналогичных условиях привело к неудаче (Таблица 1, позиция 1). Целевой оксазол **2a** был выделен только в следовых количествах (не более 5%).

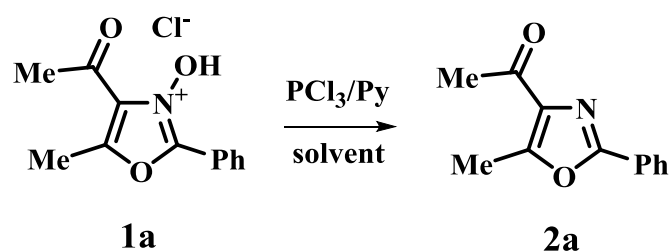


Схема 48. Модельная реакция.

Таблица 1. Оптимизация соотношения реагентов.

№ п/п	1:PCl ₃ :Py	Растворитель	Температура, °С	Выходы, %
1	1:2:0	толуол	50	~5
2	1:1:1	толуол	50	10
3	1:2:1	хлороформ	60	23
4	1:2:2	толуол	50	10
5	1:3:3	толуол	50	<5
6	1:5:10	толуол	50	0
7	1:6:4.5	толуол	80	10
8	1:4:2	толуол	50	25
9	1:6:3	толуол	50	42
10	1:8:4	толуол	50	30

Мы предположили, что причиной, возможно, является использование в этой реакции, в качестве субстрата гидрохлорида *N*-оксид оксазола, в отличие от реакции пиридина, где был использован свободный *N*-оксид. С целью получения свободного *N*-оксида мы использовали в качестве основания пиридин. Действительно, проведение реакции в присутствии пиридина привело, хотя и к незначительному, но увеличению выхода целевого продукта. Дальнейшие исследования показали, что выходы реакции сильно зависят от соотношения реагентов и оптимальным оказалось: субстрат:PCl₃:Py=1:2:1. Можно предположить, что в качестве восстанавливающего агента в данном процессе выступает не свободный трихлорид фосфора, а его аддукт, возможно, комплекс с пиридином. Анализ литературы показал, что комплекс пиридина с трихлоридом фосфора не описан, однако, были исследованы физико-химические характеристики комплекса пентахлорида фосфора с 2,2'-бипиридилем - [PCl₄*L]⁺Cl⁻ (1:1) и ([PCl₄*L]⁺PCl₆⁻ (2:1)).¹⁴⁵ Причем в растворе наиболее устойчивы комплексы в соотношении 2:1. Возможно, и в данном случае в качестве восстановителя выступает комплекс трихлорида фосфора с пиридином в соотношении ([PCl₂*Py]⁺PCl₄⁻ = 2:1. По всей вероятности, устойчивость такого комплекса сильно зависит от температуры и времени реакции. Поэтому длительное нагревание (выше 8 ч) реакционной смеси с одной порцией восстановителя (PCl₃:Py=2:1) не приводило к повышению выхода целевого продукта. Лучшие результаты были получены при добавлении порционно, каждые 2 часа трех порций в соотношении 2:1 (Таблица 1, позиция 9). Однако выходы также оказались невысокими и не превышали 35%. Мы предположили, что выходы зависят от устойчивости комплекса, а на последнюю может повлиять основность лиганда (пиридина). По этой причине с целью повышения устойчивости комплекса пиридин-трихлорид фосфора и повышения выходов продуктов восстановления, нами были тестированы 2,6-лутидин (2,6-диметилпиридин), 2,4,6-коллидин (2,4,6-триметилпиридин) и 2,6-дихлорпиридин (Таблица 2).

Таблица 2. Зависимость выходов продуктов дезоксидации от природы лиганда*

№ п/п	Лиганд	Растворитель	Выходы, %
1	Пиридин	Толуол	42
2	2,6-диметилпиридин (2,6-лутидин)	Толуол	49
3	2,4,6-триметилпиридин (2,4,6-коллидин)	Толуол	57
4	2,6-дихлорпиридин	Толуол	15

*соотношение PCl_3 :лиганд - 2:1, три порции через каждые 2 часа

Как видно из таблицы 2 замена пиридина на лутидин и коллидин привела к улучшению выхода конечного продукта. С дихлорпроизводным реакция идет весьма медленно, конверсия *N*-оксида после 20 часов нагрева не превышала 10-15%. Такие результаты могут быть объяснены тем, что введение метильных заместителей приводит к повышению основности пиридинового атома азота, а хлорные заместители, наоборот, ее снижают. Таким образом, нами было найдено, что относительно эффективным восстанавливающим агентом является комплекс трихлорида фосфора с 2,4,6-коллидином в соотношении 2:1.

Для дальнейшей оптимизации реакции восстановления *N*-оксидов оксазолов нами были тестированы различные растворители и температурные режимы (Таблица 3).

Таблица 3. Оптимизация температуры и растворителей*

№ п/п	Растворитель (температура)	Выходы, %
1	бензол (50°C)	55
2	дихлорметан (кипячение)	68
3	дихлорэтан (кипячение)	60
4	хлороформ (кипячение)	50
5	толуол (50°C)	57
6	толуол (r.t.)	30
7	толуол (кипячение)	22

* соотношение реагентов 2:1, количество порций - 3.

В качестве растворителей были использованы толуол, бензол, дихлорметан, дихлорэтан и хлороформ, а температура реакции варьировалась, в пределах 20–110°C. Исследования показали, что оптимальным растворителем для данного процесса является дихлорметан. Лучшие результаты были получены при кипячении (40°C) реакционной смеси и добавлении каждые 2 часа одной порции реагента в соотношении

2:1. Выходы целевого оксазола при этом превысили 68%. Было найдено, что оптимальной температурой процесса являлся диапазон 40-50°C, повышение температуры приводило к осмолению реакционной смеси, а понижение до комнатной сильно замедляло процесс. Время реакции составило 6-7 часов. Комплекс коллидин-трихлорид фосфора оказался устойчивым при температуре 40-50°C только в течение 2-3 часов (реакционная способность реагента после 3-х часов нагрева сильно падает). Дополнительные эксперименты показали, что данный комплекс оставался активным при комнатной температуре в течение 24 часов.

Разработанный метод восстановления был протестирован в качестве синтетического протокола для получения оксазолов с различными ароматическими заместителями во втором положении. В качестве заместителей в периферийном бензольном кольце были использованы различные функциональные группы, включая нитро-, диалкиламино-группы, а также галогены. Особо следует отметить хемоселективное восстановление нитропроизводных с высокими выходами. Выходы целевых оксазолов с применением в качестве восстановителя комплекса коллидин-трихлорид фосфора составили 54-86% (Схема 49).

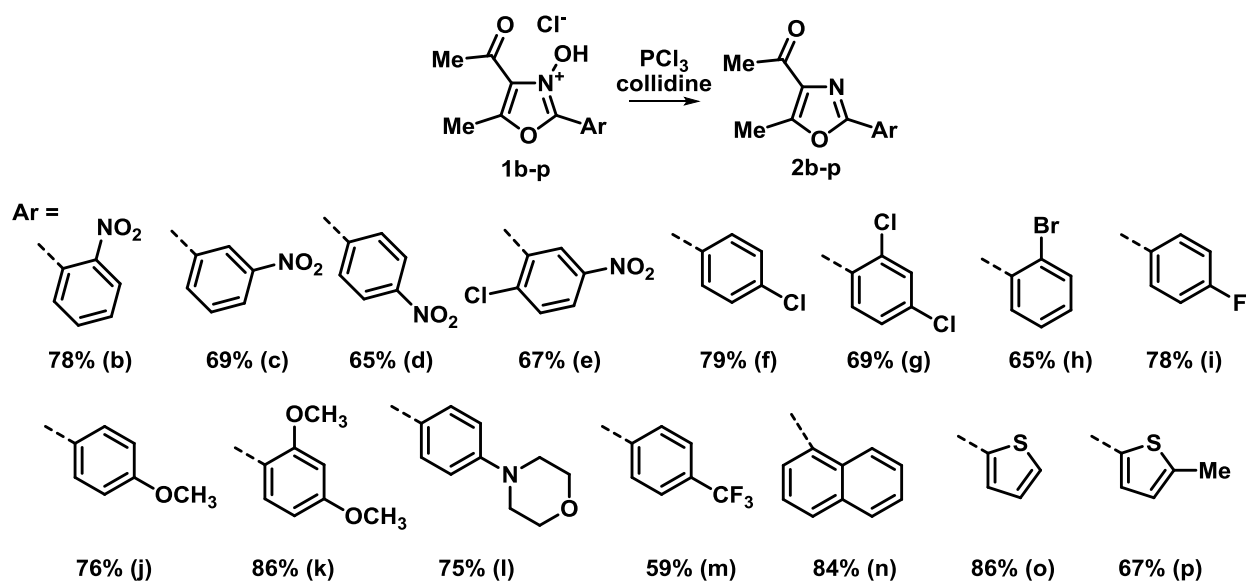


Схема 49. Дезоксидация *N*-оксидов оксазола.

Дезоксидация некоторых *N*-оксидов оксазола (4-CF₃C₆H₄, 3-NO₂-C₆H₄ и 4-NO₂C₆H₄) сопровождалась образованием побочного 4-хлорацетилоксазола **3c,d,m** (Рисунок 4).

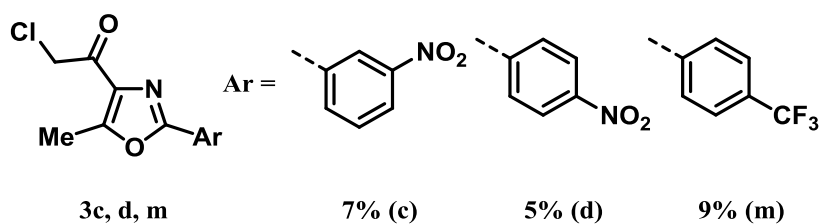


Рисунок 4. Побочные продукты в реакции дезоксидации *N*-оксидов оксазола.

Нам не удалось разделить целевой и побочный продукты с помощью колоночной хроматографии (они имеют близкие значения R_f). Для очистки целевых оксазолов от примеси побочного продукта реакционную смесь перед колоночной хроматографией обрабатывали морфолином. Таким образом, был разработан высокоэффективный восстановитель *N*-оксидов оксазолов – комплекс 2,4,6-коллидина с трихлоридом фосфора.

Для расширения границ применимости данного реагента разработанный метод дезоксидации был распространен на нитропроизводные имидазола. Оксиды нитрозамещенных имидазолов **4a-c** были также хемоселективно подвергнуты дезоксидации с хорошими выходами (Схема 50).

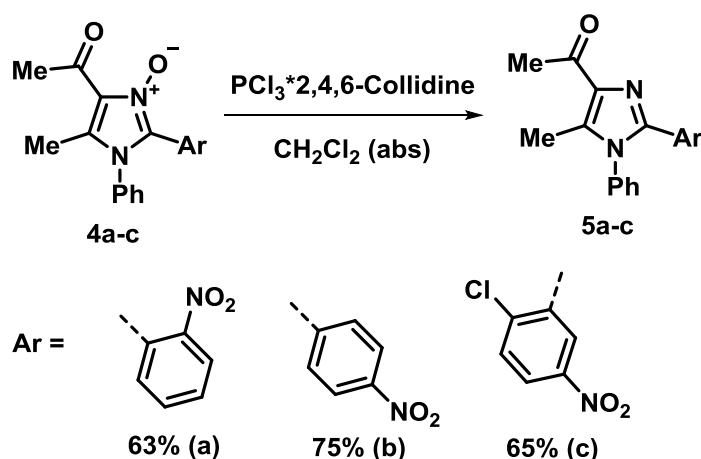


Схема 50. Дезоксидация производных имидазола.

Таким образом, нами был разработан препаративный и хемоселективный метод восстановления *N*-оксида оксазолов и имидазолов. Было найдено, что наиболее эффективным является комплекс с соотношением трихлорид фосфора – 2,4,6-коллидин равным 2:1. Полученные

результаты свидетельствуют о том, что метод дезоксидации толерантен ко многим функциональным группам (нитро-, метил- и ацетил- функции), а также может быть использован для дезоксидации *N*-оксидов других гетероциклических систем, включая тиазол, пиридин, хинолин и т.д.

II.1.3. Синтез 2,3-диарилциклопент-2-енонов.

Синтез 2,3-диарилциклопент-2-ен-1-онов был осуществлен по разработанному ранее в нашей лаборатории методу (Схема 51).¹⁴⁶ Данный синтетический протокол состоит из двух основных стадий: первая из них – *S*-алкилирование кетоэфиров **6** 2-бром-1-гетарилэтанонами **7**, вторая стадия является наиболее сложной и включает несколько процессов (гидролиз этоксикарбонильной группы, циклизация, приводящая к циклопентенонному циклу, и третья ступень – декарбоксилирование). Для получения кетоэфиров **6**¹⁴⁷ и бромкетонов **7a-j**^{146,148,149} были применены литературные методы их получения.

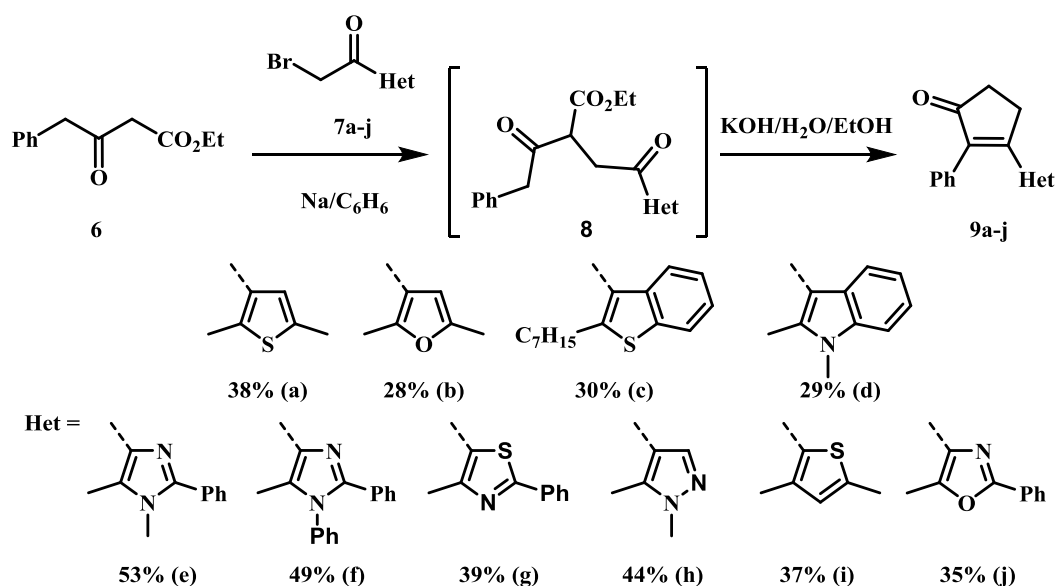


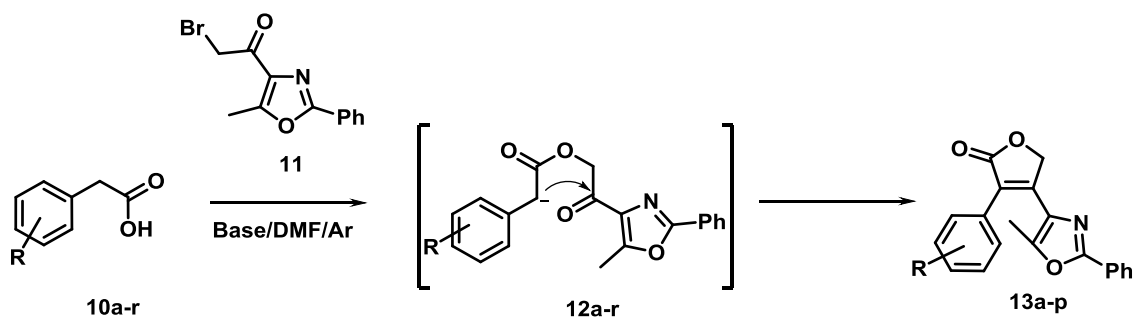
Схема 51. Синтез 2,3-диарилциклопент-2-енонов.

Выходы целевых диарилэненов на две стадии составили 28-53%. Несмотря на невысокие выходы целевых продуктов, метод оказался универсальным и позволил синтезировать широкий ряд несимметричных фотоактивных диарилэненов циклопентенонного ряда, содержащих в

качестве арильных групп остатки фурана, тиафена, оксазола, имидазола, тиазол, пиразол и т. д.

II.1.4. Синтез и модификация 3,4-диарилфуран-2(5*H*)-онов.

Для изучения влияния заместителей в бензольном кольце на процесс фотоперегруппировки нами были синтезированы диарилэтены фуранового ряда (Схема 52). Выбор диарилэтеней на основе фуранона был обусловлен несколькими факторами, прежде всего, легкостью их синтеза из коммерчески доступных соединений, позволяющих вводить различные заместители в фенильный остаток. Кроме того, ранее было показано, что фотохромные диарилэтены фуранового ряда обладают хорошими фотохимическими характеристиками, в частности квантовыми выходами.¹⁵⁰



(a) R=H, 70%; (b) R=4-MeO 56%; (c) R=3-MeO 58%; (d) 3,4,5-(MeO)₃ 68%; (e) R=2-Me 63%; (f) R=2-MeO 45%; (g) R=2-OH 94%; (h) R=4-OH 72%; (i) R=2-NO₂ 70%; (j) R=3-NO₂ 58%; (k) R=4-NO₂ 57%; (l) 2-Cl 79%; (m) 2-Br 49%; (n) R=2-I 35%; (o) R=4-Br 60%; (p) R=2-Br-5-MeO 88%.

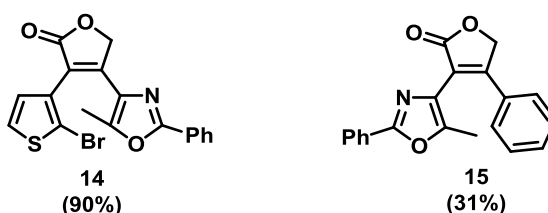


Схема 52. Синтез диарилэтеней фуранового ряда.

Целевые диарилэтены фуранового ряда были синтезированы по литературному методу.¹⁵¹ Реакцию проводили в безводном диметилформамиде в инертной атмосфере. В качестве оснований в большинстве случаев был использован поташ, однако только для синтеза нитропроизводных применили триэтиламин, поскольку в присутствии поташа наблюдается сильное осмоление реакционной смеси. Выходы синтезированных диарилэтеней составили 30-90%.

Орто-гидрокси-замещенный диарилфуранон **13g** был синтезирован из соответствующего метоксипроизводного **13f** под действием хлористого алюминия в безводном хлористом метиле.

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

ФОТОИНДУЦИРОВАННАЯ ПЕРЕГРУППИРОВКА ДИАРИЛЭТЕНОВ.

II.2.1. Фотоциклизация диарилциклопентенонов с различными пятичленными гетероциклами.

Для оценки границы применимости фотоиндуцированной перегруппировки диарилэтенон нами была исследована фотоциклизация 2-фенил-3-гетарилциклопент-2-енонов, содержащих в качестве гетарильного остатка различные пятичленные гетероциклы, такие как фуран, тиофен, тиазол, бензотиофен, индол, имидазол и пиразол (Схема 53).

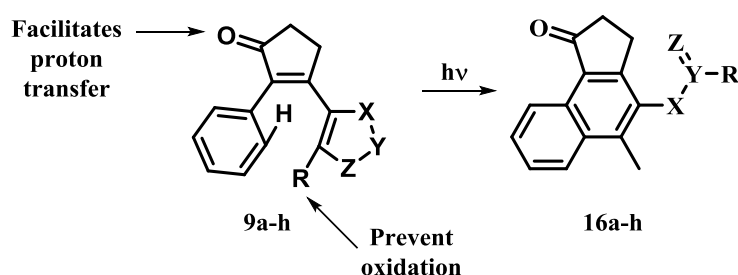


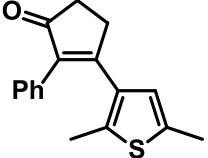
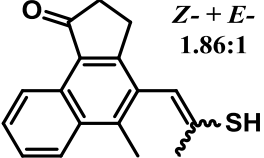
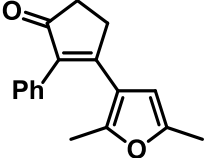
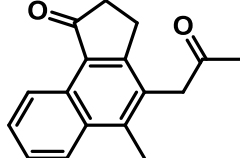
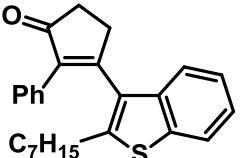
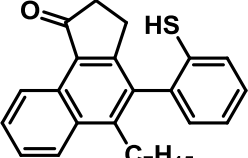
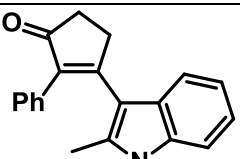
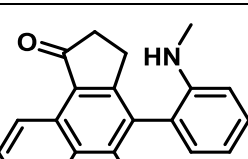
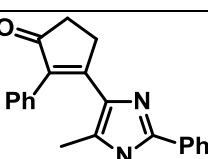
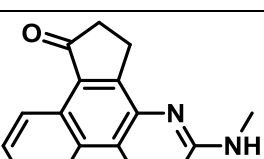
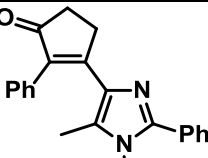
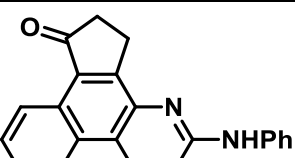
Схема 53. Общая схема фотоперегруппировки ДАЭ с различными гетероциклами.

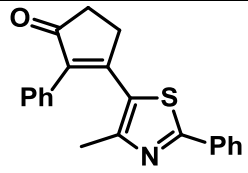
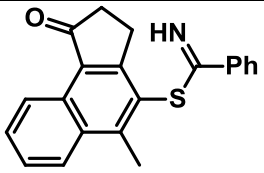
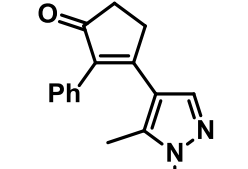
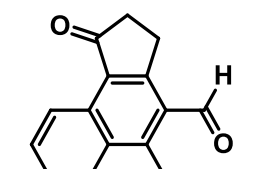
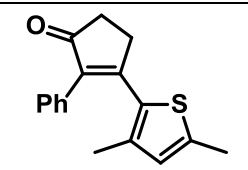
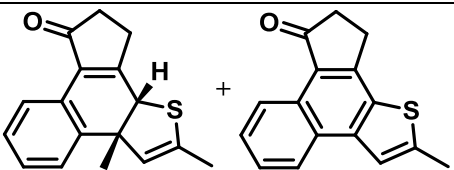
Выбор производных циклопентенона для исследования реакции фотоперегруппировки был обусловлен несколькими факторами. Во-первых, в первой работе было показано,¹ что диарилэтенны на его основе охотно подвергаются реакции фотоперегруппировки, более того наличие в геминальном положении к фенильному фрагменту карбонильной группы облегчает протекание данного процесса и повышает выходы целевых соединений. Другим немаловажным аргументом в пользу этих структур является их синтетическая доступность. И, наконец, третий фактор, что в большинстве случаев реакция фотоперегруппировки для диарилциклопентенонов поддается масштабированию и протекает в присутствии кислорода воздуха.

Фотоциклизацию диарилэтенон циклопентенонового ряда проводили в обычных стеклянных флаконах (виалах) объемом 15 мл (нами было показано, что флаконы из обычного стекла пропускают УФ-облучение в диапазоне от 320 до 380 нм, (см. рисунок S1 в Приложении) с перемешиванием в дихлорметане при облучении длиной волны 365 нм. В большинстве случаев

облучение растворов диарилэтенов приводило к образованию единственного продукта – производного 2,3-дигидро-1*H*-циклопента[*a*]нафталин-1-она с хорошими выходами (Таблица 4).

Таблица 4. Строение и выходы фотопродуктов.

№ п/п	Диарилэтены	Фотопродукты	Выходы, %
1	 <p>9a</p>	 <p>16a</p>	70
2	 <p>9b</p>	 <p>16b</p>	69
3	 <p>9c</p>	 <p>16c</p>	55
4	 <p>9d</p>	 <p>16d</p>	77
5	 <p>9e</p>	 <p>16e</p>	75
6	 <p>9f</p>	 <p>16f</p>	61

7	 <p>9g</p>	 <p>16g</p>	79
8	 <p>9h</p>	 <p>16h''</p>	71
9	 <p>9i</p>	 <p>16i' / 16i''</p>	20+45

Перегруппировка производных тиофена **9a** и бензотиофена **9c** (присоединенные к двойной связи диарилэтена по β -положению) привела к образованию соответствующих тиолов, в первом случае продукт фотореакции **16a** представляет собой смесь *E*- и *Z*- изомеров, что было подтверждено с помощью двумерного ЯМР эксперимента NOESY (см. рисунок S2 в Приложении). Фотореакция производного фурана **9b** приводит к нафталину **16b** с 2-оксопропильным остатком. По аналогии с производными бензотиофена диарилэтен на основе индола **9d** приводит к соответствующему амину. Фотоперегруппировка диарилэтен с азольными заместителями, также как и в случае пятичленных гетероциклов с одним гетероатомом также протекает с разрывом связи углерод-гетероатом и приводит к амидинам **16e,f** (в случае имидазола) и тioenиду **16g** (в случае тиазола).

Все реакции, как было отмечено выше, протекают с достаточно высокими выходами, в подтверждение этому нами был проведен ЯМР-мониторинг фотореакции для некоторых полученных диарилэтен (см. Рисунки S3-S10 в Приложении). На рисунке 5 приведен пример мониторинга

для диарилэтена **9e** на основе *N*-метилимидазола. Как видно из спектра, наблюдается практически количественное превращение исходного соединения в фотопродукт. Аналогичные результаты были получены для других диарилэтенон.

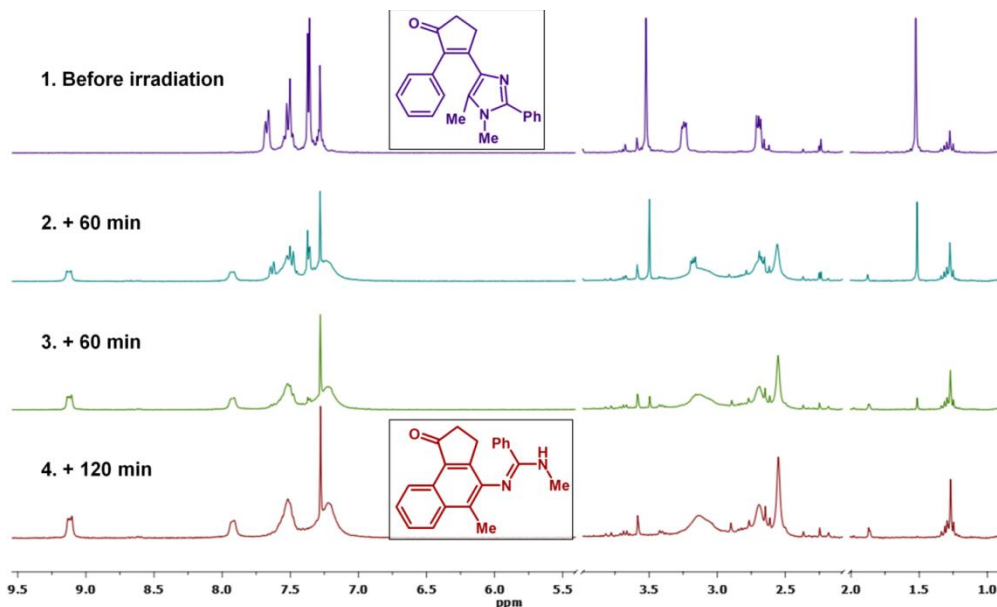


Рисунок 5. ^1H ЯМР мониторинг диарилэтена **9e**.

Интересные, но ожидаемые результаты были получены при фотооблучении диарилэтена с пиразольным фрагментом. Реакцию проводили в двух растворителях, в случае хлористого метилена выходы продуктов оказались весьма низкими (не превышают 15%) и наблюдается сильное осмоление, тогда как в толуоле перегруппировка протекает без осмолений с хорошим выходом (71%). Однако как в хлористом метиле, так и в толуоле взамен ожидаемого гидразона **16h'** (основания Шиффа) был выделен продукт гидролиза – нафтилальдегид **16h''** (Схема 54). Очистку продукта проводили с помощью колоночной хроматографии, носитель - силикагель.

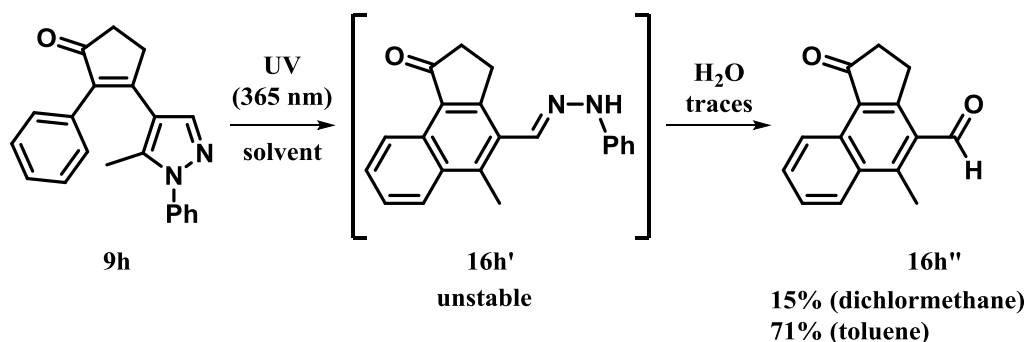


Схема 54. Фотореакция пиразольного производного.

Более сложная картина наблюдалась в случае α -замещенного производного тиофена **9i**. При облучении соединения **9i** нами были выделены два продукта: дигидронафталин **16i'** и нафто[2,1-*b*]тиофен **16i''** (Схема 55). Строение обоих соединений было доказано полным соотношением сигналов ЯМР, выполненных с помощью двумерных методик (см. Таблицу S1 и S2 в Приложении).

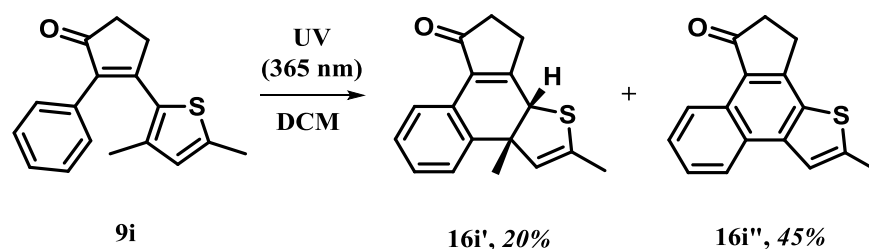


Схема 55. Фотореакция 2-тиенилдиарилэтена.

Большой потенциал описанной перегруппировки был продемонстрирован на примере реакции диарилэтенон **17** и **13a** (Схема 56). В первом случае образуется не нафталин, а его изостерный аналог - бензо[*b*]тиофен. Во втором случае в перегруппировку вступает производное фуран-2(5*H*)-она. В обоих случаях фотопродукты образуются с высокими выходами.

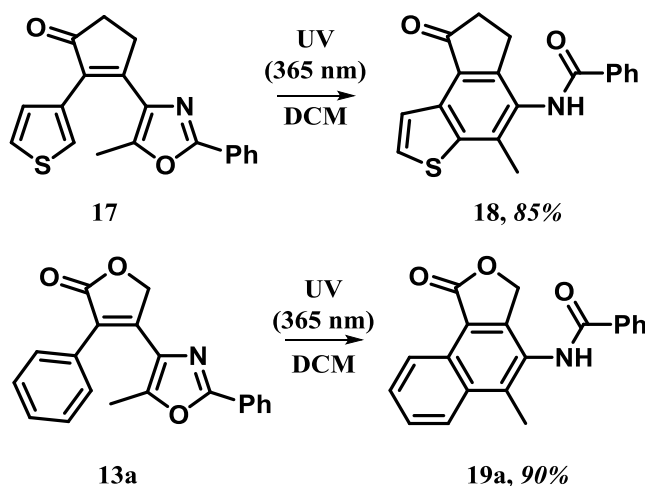


Схема 56. Различные продукты фотоперегруппировки

Структуры производных нафталина **16a-i**, **18**, **19a-p** были доказаны с помощью комплекса спектральных методов, включая ^1H и ^{13}C -ЯМР, ИК-спектроскопии и масс-спектрометрии. В спектре ^1H ЯМР характерным

сигналом является дублет в слабом поле (9.07-9.41 мд), относящийся к протону в *перу*-положении нафталинового кольца.

Для доказательства структур некоторых фотопродуктов были использованы двумерные эксперименты ЯМР (2D ЯМР для соединений **16a** и **16e** см. Рисунки S2 и S11 в Приложении). Кроме того, структура соединения **16g** была подтверждена с помощью рентгеноструктурного анализа (Рисунок б).

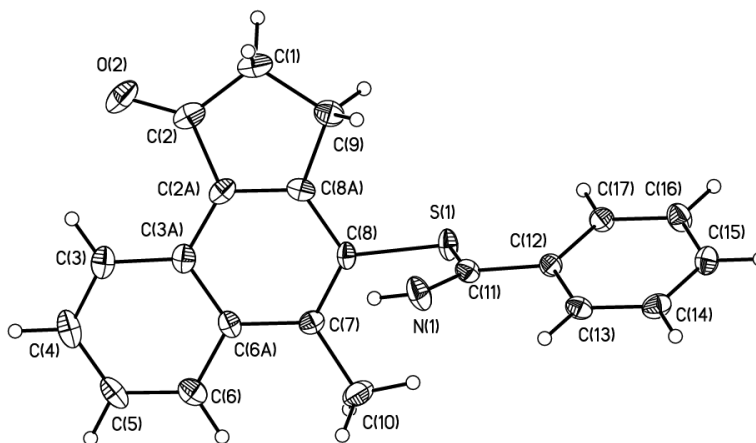


Рисунок б. Молекулярная структура фотопродукта **16g** согласно данным РСА.

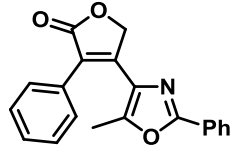
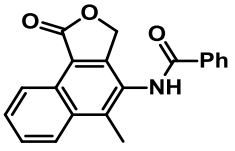
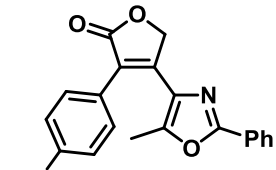
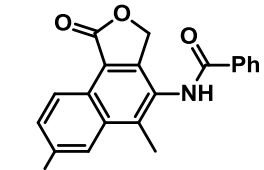
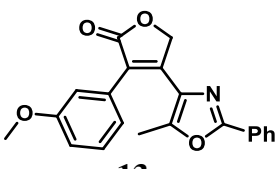
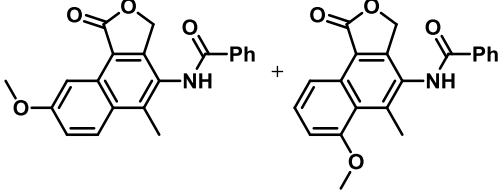
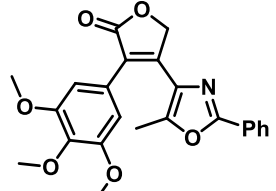
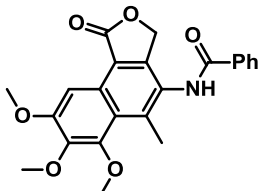
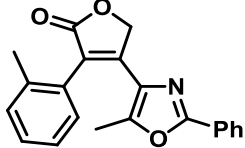
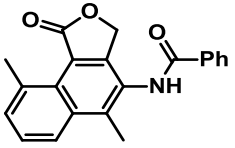
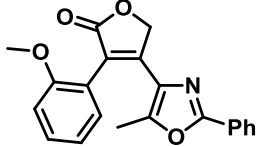
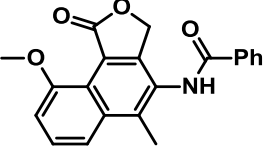
II.2.2. Влияние заместителей в бензольном кольце на процесс фотоиндуцированной перегруппировки.

В продолжение исследований по влиянию различных факторов на процесс фотоиндуцированной перегруппировки нами изучена вариация заместителей в фенильном фрагменте диарилэтен. Мы начали наши исследования с метокси-заместителя, поскольку сообщалось об их влиянии на эффективность фотоиницированных процессов.¹⁵² Кроме того, введение метокси-группы в структуру диарилэтен способно привести к новым реакциям, например, к гидролизу с последующей перегруппировкой¹¹⁷⁻¹¹⁹ или к элиминированию.⁷⁸ Нами преследовалась цель выяснить влияние метокси-заместителя на конкурирующие процессы наряду с фотоперегруппировкой, связанной с раскрытием оксазольного кольца.

Препаративное облучение диарилэтен **13a-f** проводили в хлористом метиле при комнатной температуре. Как видно из Таблицы 6 выходы

продуктов фотореакции **19a-f** колеблются от хороших до высоких, относительно низкие значения были получены для *орто*-замещенных диарилэтенов (59% для **19e**, 31% для **19f**).

Таблица 5. Структура и выходы фотопродуктов.

№ п/п	Диарилэтены	Фотопродукты	Выходы, %*
1	 13a	 19a	90
2	 13b	 19b	78
3	 13c	 19c' / 19c''	74
4	 13d	 19d	92
5	 13e	 19e	59
6	 13f	 19f	31

* Выходы приведены для препаративных реакций – 0.2 г в 10 мл хлористого метилена; фотопродукты были очищены с помощью колоночной хроматографии.

Высокая эффективность процесса фотоперегруппировки была продемонстрирована с помощью ^1H ЯМР мониторинга. На Рисунке 4 приведены результаты мониторинга для 3-метокси-замещенного диарилэтена **13c** (ЯМР мониторинги для остальных соединений приведены в Приложении, Рисунки S12–S15). Образование предполагаемых побочных продуктов, связанных с фотоциклизацией/элиминированием или фотоперегруппировкой/раскрытием бензольного кольца практически не наблюдается, что четко можно отслеживать изменением положения сигнала метокси-группы (Рисунок 7).

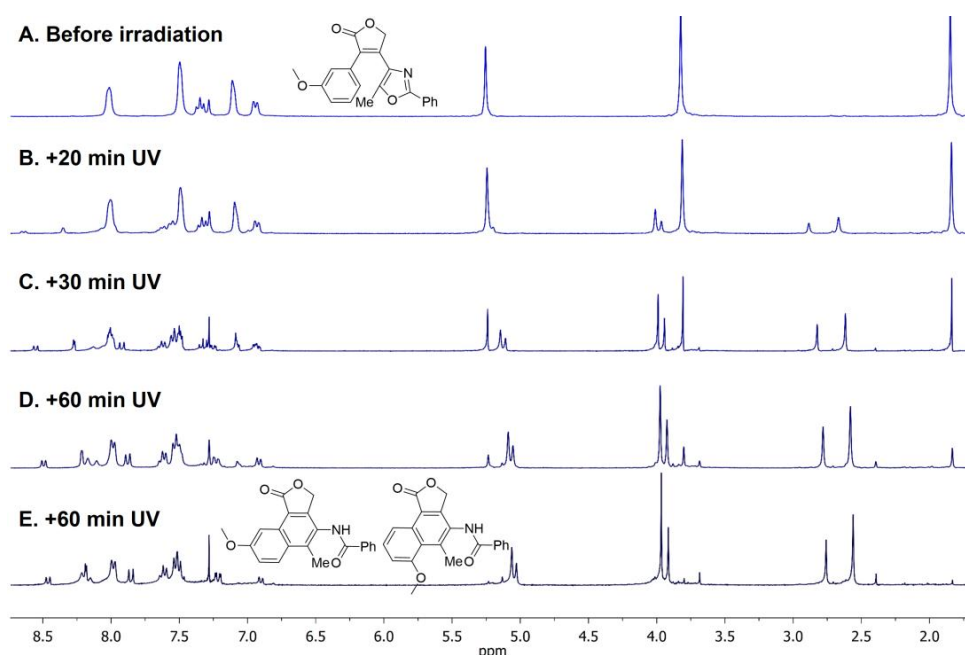


Рисунок 7. ^1H ЯМР мониторинг диарилэтена **13c**.

В случае 3-метокси-замещенного диарилэтена **13c** образуются два возможных структурных изомера: фотоциклизация может протекать как по *орто*-, так и по *пара*-положениям к метокси-группе (Таблица 6, Рисунок 4). Как видно из Рисунка 7 по мере исчезновения сигнала метокси-группы исходного диарилэтена (3.82 м.д.) наблюдается образование двух сигналов при 3.91 и 3.96 м.д. Соотношение этих изомеров составляет около 1:1.8 (*орто*-изомера к *пара*-изомеру).

Для фотореакции нами также были тестированы 4 растворителя - ацетонитрил, хлороформ, хлористый метилен и этиловый спирт. Наиболее приемлемым из этих растворителей является хлористый метилен. Исходный

диарилэтен хорошо растворим в хлористом метиле, в то время как растворимость продукта реакции весьма низкая, и по мере протекания реакции образующийся продукт выпадает в осадок, что упрощает его дальнейшую очистку. В ацетонитриле и этиловом спирте исходный диарилэтен растворим плохо. Для фотохимических исследований при низких концентрациях (1×10^{-5} М) эти растворители могут быть использованы, но они не пригодны для препаративных реакций. В хлороформе вещества растворимы хорошо, однако, при облучении наблюдается частичное разложение хлороформа, по этой причине его использование для препаративных нужд не целесообразно.

II.2.3. Спектрально-кинетические исследования фотоиндуцированной перегруппировки диарилэтенев.

Электронные спектры поглощения диарилэтенев **13a-f** в ацетонитриле характеризуются полосами длинноволнового поглощения с максимумами в области 282-290 нм. Значения молярных коэффициентов экстинкции в максимумах составляют 18800-31200 $\text{M} \cdot \text{cm}^{-1}$ (Таблица 6). Продукты необратимой фотоиндуцированной перегруппировки **19a-f** поглощают в более длинноволновой области спектра, чем исходные диарилэтены с максимумами длинноволновых полос при 300-346 нм и заметно более низкими молярными коэффициентами экстинкции – 3500-9200 $\text{M} \cdot \text{cm}^{-1}$. Установлено, что введение электронодонорной метокси-группы в фенильный фрагмент диарилэтенев приводит к существенному батохромному сдвигу максимумов полос длинноволнового поглощения продуктов **19**. Так, например, в случае метокси-замещенного продукта **19b** длинноволновое смещение максимума полосы поглощения, по сравнению с незамещенным **19a**, достигает 46 нм, а в случае метил-замещенного **19e** составляет 35 нм.

Таблица 6. Спектральные и фотохимические характеристики исследованных диарилэтенон в ацетонитриле (T=298).

№ п/п		λ , nm ($\varepsilon \cdot 10^{-3}$, mol·L ⁻¹ ·cm ⁻¹)	Φ_{AB} (313nm)
1	13a	218 (24.4); 290 (22.8)	0.34
	19a	225 (44.3); 240 (38.5); 300 (9.2)	
2	13b	282 (18.8)	0.49
	19b	222 (26.1); 241 (28.9); 297 (плечо) (6.6); 333 (3.7); 346 (3.5)	
3	13c	288 (19.8)	0.43
	19c	229 (34.3); 260 (36.53); 329 (5.9)	
4	13d	289 (21.1)	0.39
	19d	226 (31.4) 255 (32.0); 294 (5.3); 307 (5.2); 341 (5.6)	
5	13e	289 (21.4)	-
	19e	223 (34.7); 250 (37.3); 311 (7.5)	
6	13f	224 (28.4); 292 (31.2)	-
	19f	225 (31.8); 259 (26.3); 319 (5.36)	

Изучение фотохимической реакции **13**→**19** проводилось в ацетонитриле при облучении светом 313 нм. Экспозиция УФ светом инициирует превращение диарилэтенон в соответствующие структурные изомеры – продукты фотоиндуцированной перегруппировки **19a-f**, о чем свидетельствует сравнение спектров поглощения растворов, полученных во время облучения и препаративно синтезированных соединений **19**. На Рисунке 8 приведен спектр поглощения **13b** в процессе облучения УФ светом. Динамика спектральных изменений при облучении растворов диарилэтенон **13a-d** характеризуется наличием изобестических точек: одной в случае соединения **13a** при 263 нм, двух для соединения **13b** при 267 и 346 нм, трех для соединения **13c** (212, 269, и 333 нм) и **13d** (218, 273 и 339 нм, спектры поглощения для соединений **13a,c,d** приведены в Приложении, Рисунки S16-S18). Как видно из рисунка, во всех случаях присутствует изобестическая точка в области 263-273 нм (показана во вставках на рисунках). Наличие изобестических точек в спектрах поглощения соединений **13a-d** при облучении позволяет сделать вывод о высокой скорости 1,9-сигматропной перегруппировки и последующего процесса раскрытия оксазольного цикла, отсутствии вклада промежуточных соединений в регистрируемые стационарные спектры поглощения. Таким

образом, спектры поглощения при облучении диарилэтенон **13a-d**, являются суперпозицией только двух форм - исходной **13** и конечной **19**. Несмотря на то, что в случае диарилэтена **13c** образуются два структурных изомера **19c'** и **19c''** в спектре поглощения после облучения имеется четкая изобестическая точка, соответствующая превращению **13c** в **19c**. Такой факт может быть объяснен близостью экстинкции этих двух изомеров при данной длине волны.

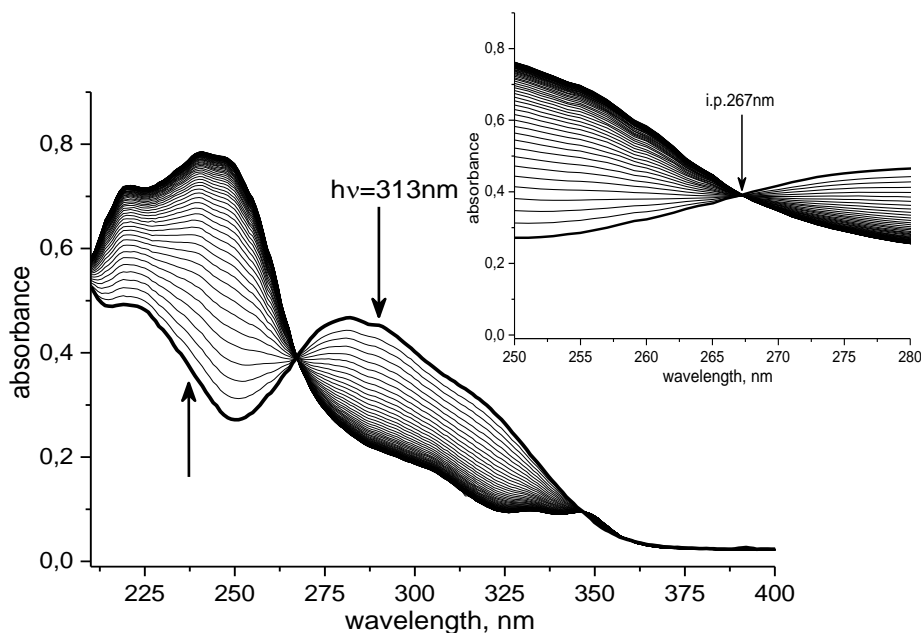


Рисунок 8. Спектры поглощения раствора **13b** в ацетонитриле при УФ-облучении ($\lambda_{irr} = 313 \text{ nm}$); $C = 2.483 \cdot 10^{-5} \text{ M}$; $T = 298 \text{ K}$; временной интервал между спектрами - 120 сек. Вставка: увеличенный фрагмент рисунка, демонстрирующий наличие изобестической точки.

В тоже время, в случае диарилэтенон **13e** и **13f** семейство спектров поглощения при облучении демонстрирует не только отсутствие четкой изобестической точки, но и наличие дополнительной полосы поглощения с максимумом при 508 нм, интенсивность, которой в начальный период времени возрастает, а затем постепенно снижается до нулевого уровня (Рисунок 9).

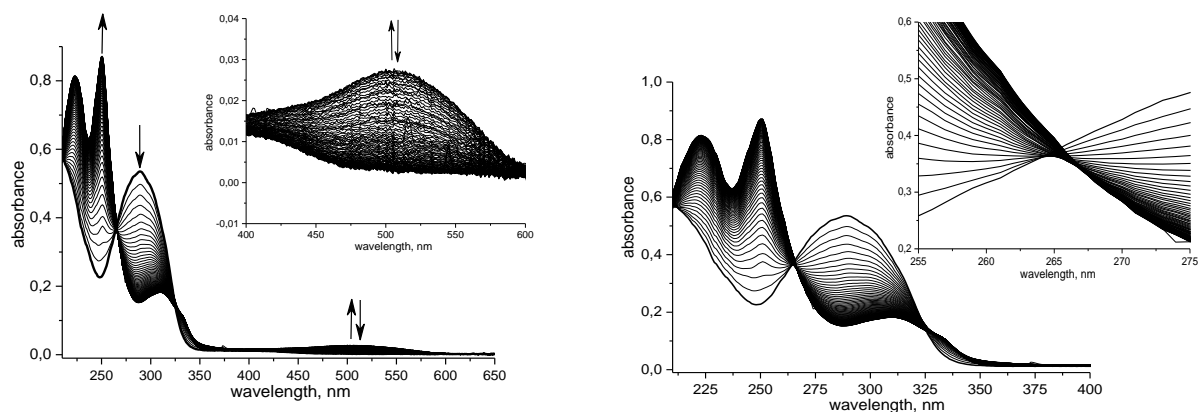


Рисунок 9. Спектры поглощения раствора **13e** в ацетонитриле при облучении УФ-светом ($\lambda_{\text{ит}} = 313 \text{ nm}$); $C = 2.55 \cdot 10^{-5} \text{ M}$; $T = 298 \text{ }^\circ\text{K}$; временной интервал между спектрами - 120 с.

Установлено, что исчезновение длинноволновой полосы поглощения обусловлено не термическим процессом, а фотохимической реакцией. При прекращении облучения во время существования длинноволнового поглощения спектральное распределение интенсивности поглощения остается неизменным в течение периода наблюдения превышающего $3.6 \cdot 10^3$ сек. При облучении в полосе поглощения с максимумом при 508 нм светом ртутной лампы 546 нм наблюдается ее падение и исчезновение. Такое поведение характерно для термически стабильных продуктов фотоциклизации диарилэтен^{71,72,146,153,154}.

Возникновение при облучении дополнительной полосы длинноволнового поглощения и, в связи с этим, отсутствие четкой изобестической точки для диарилфуранона **13e** связано с наличием *орто*-заместителя в бензольном кольце. Фотоциклизация диарилэтена **13e** протекает по двум возможным направлениям: по замещенному (путь А) и незамещенному (путь В) атомам углерода (Схема 57). В первом случае, образующаяся циклическая форма **13eВ** с максимумом полосы длинноволнового поглощения при 508 нм, подвергается фотохимической реакции рециклизации за счет возбуждения светом 313 нм, превращаясь в исходную форму **13e** (фотохромный процесс). Во втором случае циклическая форма **13eС** подвергается необратимой сигматропной перегруппировке, образуя нафталиновое производное **19e**. Таким образом, в системе, в которой реализуется два параллельных фотоиницированных процесса один из

которых обратимый ($13e \rightleftharpoons 13eB$), а другой необратимый ($13e \rightarrow 19e$), реакция завершается полным превращением исходного диарилэтена **13e** в нафталиновое производное **19e**.

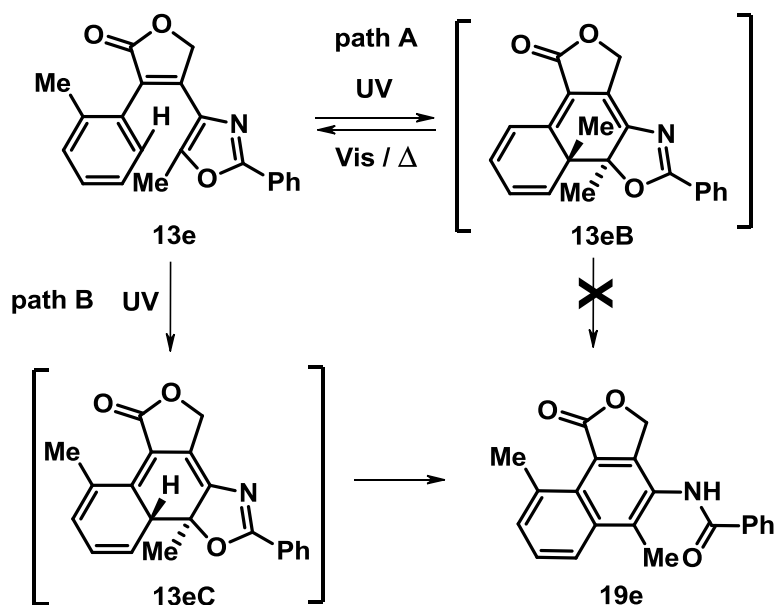


Схема 57. Необратимые и фотохромные превращения *орто*-замещенного диарилэтена.

Относительно низкие выходы продуктов препаративной фотореакции для *орто*-замещенных ДАЭ (31 и 59%, таблица 6) могут быть обусловлены протеканием альтернативного фотохромного превращения, подобная конкуренция между двумя реакционными центрами фотоциклизации наблюдалась ранее для ряда соединений.⁷⁹

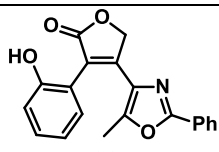
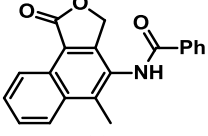
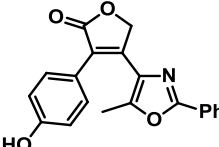
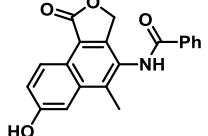
С целью оценки эффективности фотореакции нами были определены квантовые выходы диарилэтенов **13a-d**.^b Полученные значения квантовых выходов фотоиндуцированной перегруппировки для диарилэтенов **13a-d** достаточно высоки и имеют близкие значения, лежащие в интервале 0.34-0.49 (Таблица 7). Наибольшее значение (0.49) показало 4-метоксифенильное производное **13b** и наименьшее значение (0.34) было получено для незамещенного производного **13a**. Таким образом, можно сделать вывод, что введение электронодонорной метокси-группы в фенильный фрагмент

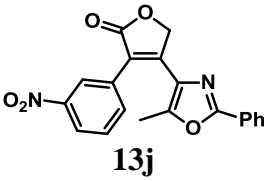
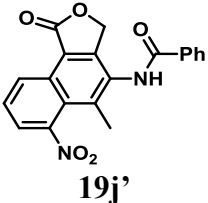
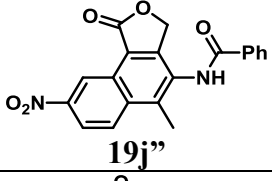
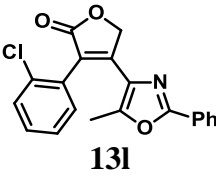
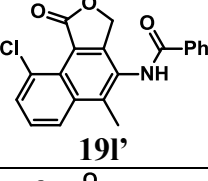
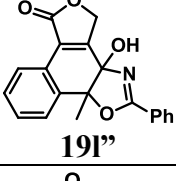
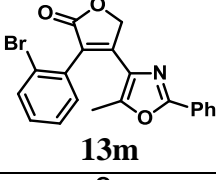
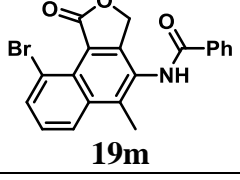
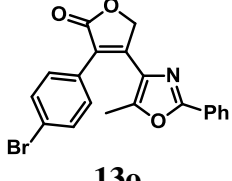
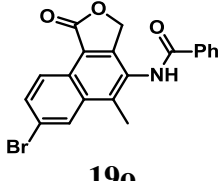
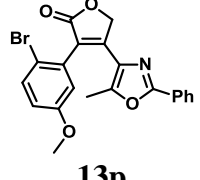
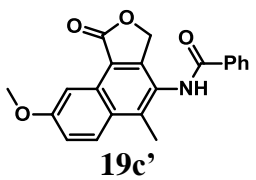
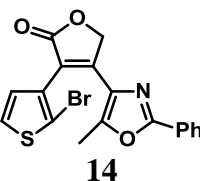
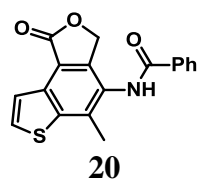
^b Квантовые выходы фотореакции **13**→**19** рассчитывались путем кинетического моделирования (численного интегрирования методом Рунге-Кутты с использованием итерационной процедуры с алгоритмом минимизации остаточной погрешности типа Пауэлла) кривых зависимостей оптических плотностей от времени, полученных при непрерывном облучении ($\lambda_{irr}=313$ nm) растворов исходных соединений **13a-d** в CH_3CN . Измерения проводились в Лаборатории Фотохимии ИФОХ ЮФУ (зав. лаб. д.х.н. Метелица А. В.).

приводит к увеличению эффективности процесса фотоциклизации диарилэтенон **13**, что, вероятно, связано с увеличением электронной плотности в реакционных центрах.

На следующем этапе наших исследований по влиянию заместителей на процесс фотоиндуцированной перегруппировки диарилэтенон мы изучили фотоциклизацию 4-оксазолил-3-арилфуран-2(5*H*)-онов **13g-q**, содержащих различные заместители в фенильном остатке. Основное внимание было уделено заместителям при реакционном центре (*орто*-заместителям), поскольку кроме стерического фактора они могут способствовать протеканию конкурирующих процессов. Была исследована фотоциклизация диарилфуранонон, содержащих в качестве заместителей в фенильном остатке гидрокси- и нитро-группы, а также галогены (Таблица 7). Фотолиз 4-гидроксизамещенного фуранона **13h** протекает с высокими выходами также как и в случае 4-метокси-производного, тогда как реакция 2-гидрокси-производного **13g** сопровождается сильным осмолением и целевой продукт удалось выделить только с весьма низкими выходами. Возможно, причиной является конкурирующая фотохромная реакция, а также образование водородной связи между атомом водорода гидрокси-группой и оксазолом, препятствующее образованию благоприятной для фотоциклизации антипараллельной конфигурации.

Таблица 7. Исходные диарилэтенны и их фотопродукты.

№ п/п	Диарилэтенны	Фотопродукты	Выходы, %
1	 <p>13g</p>	 <p>19a</p>	20*
2	 <p>13h</p>	 <p>19h</p>	97

3	 13j	 19j'	39/0**
		 19j''	61/85
4	 13l	 19l'	27
		 19l''	32
5	 13m	 19m	15
6	 13o	 19o	85
7	 13p	 19c'	43
8	 14	 20	65

* выходы рассчитаны по данным ^1H ЯМР спектру;

** растворитель $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{NMP}$.

В случае нитро-производных фотопродукты были выделены только для 3-нитрозамещенного ДАЭ. Реакции 2- и 4-нитропроизводных (соединения **13i** и **13k**) протекают с образованием сложной смеси трудноразделимых продуктов и выделить целевые соединения не удалось. Фотоциклизация **13j** в

хлористом метилена приводит к смеси двух ожидаемых изомеров (циклизация по второму и четвертому положениям бензольного кольца). Однако замена хлористого метилена на *N*-метилпирролидон (NMP) привело к образованию одного единственного изомера (циклизация по 4-му положению) с высокими выходами (85%). Возможно, причиной является сольватация нитрозамещенного ДАЭ в высокополярном NMP, а это, в свою очередь, может препятствовать фотоциклизации по второму положению фенильного остатка.

Весьма интересные результаты были получены для галоген-замещенных ДАЭ. Оказалось, что фотоциклизация 2-хлорпроизводного сильно отличается от бром- и йод-замещенных ДАЭ. Фотоциклизация ДАЭ **13I** приводит к образованию двух продуктов со средними выходами (позиция 4 в Таблице 8). Первый из них - нормальный продукт фотоперегруппировки (циклизация по 6-му незамещенному положению), второй - продукт циклизации по хлор-замещенному атому углерода, образуется производное дигидронафталина, не содержащее атом хлора. В случае 2-бром- и 2-йодпроизводных образуется сложная смесь продуктов, основным из которых согласно ¹H-ЯМР-мониторингу (см. Рисунки S19 и S20 в Приложении) это продукт циклизации по 6-му незамещенному положению. Сигналов, соответствующих продукту циклизации по бром(йод)-замещенному атому углерода не было зарегистрировано. По этой причине, чтобы исключить циклизацию по незамещенному атому углерода и изучить фотолиз по бром-замещенному атому углерода нами были синтезированы диарилэтены **13p** и **14**. Действительно, введение метокси-заместителя в 5-ое положение бензольного кольца затруднило циклизацию по незамещенному положению, но, к нашему удивлению, был выделен, хотя и с невысокими выходами (43 и 65%) нормальный продукт фотоперегруппировки, не содержащий атом брома. Аналог дигидронафталина даже с помощью ¹H-ЯМР-мониторинга зарегистрировать не удалось. Таким образом, найдено, что направление реакции фотоциклизации по галогензамещенному атому углерода сильно

зависит от природы галогенного заместителя: в случае хлорпроизводного образуется гидроксидигидронафталин **19i'**, не содержащий атом хлора, тогда как диарилэтены **13p** и **14** циклизуются, давая нормальные продукты фотоперегруппировки **19p** и **20** (предполагаемые механизмы этих превращений обсуждаются в разделе 2.2.4).

II.2.4. Механизм фотоиндуцированной перегруппировки диарилэтенон.

Из представленных выше результатов следует, что фотоперегруппировка является общей и ей подвержены диарилэтены, содержащие производные практически всех типов пятичленных гетероциклов. Мы предполагаем, что все диарилэтены претерпевают превращение по единому механизму, включающему каскадный процесс фотоциклизации / [1,n]-H сдвиг / рециклизации периферийного гетероцикла. На схеме 58 приведен механизм фотоиндуцированной перегруппировки на примере производных оксазола.

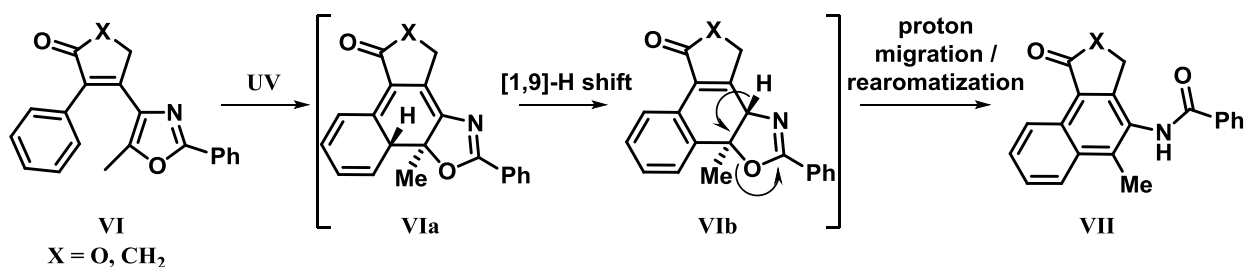


Схема 58. Предполагаемый механизм фотоиндуцированной перегруппировки диарилэтенон.

На первой стадии происходит π -электроциклическая конротаторная фотореакция, приводящая к циклической форме **VIa**. Эта реакция является первой стадией хорошо известной фотохромной изомеризации, характерная для диарилэтенон и отвечает за образование окрашенной формы.⁷¹ На следующей стадии мы предполагаем протекание [1,9]-сигматропного сдвига, который приводит к интермедиату **VIb**, при этом восстанавливается ароматичность одного бензольного кольца и происходит электроциклическое раскрытие пятичленного гетероцикла (оксазольного кольца). Данный механизм был предложен нами на основании литературных данных.¹¹⁷

Для подтверждения или отрицания гипотезы о влиянии карбонильной группы на устойчивость интермедиата **VI** нами был синтезирован структурный изомер **9a** - диарилэтен **21**, и изучен его фотолиз в аналогичных условиях. Облучение раствора **21** в хлористом метиле УФ-светом ($\lambda = 365$ нм) привело к образованию окрашенного метастабильного интермедиата **22** (Схема 59), который был зафиксирован с помощью электронной спектроскопии в видимом диапазоне спектра (Рисунок 10). Максимум поглощения интермедиата находится при 525 нм. Кинетические исследования показали высокую скорость обесцвечивания окрашенного интермедиата **22** в отсутствие облучения. Этот результат указывает на то, что перегруппировка протекает термически через супраповерхностный [1,9]-сигматропный сдвиг, что согласуется с правилом сохранения орбитальной симметрии Вудворда-Гофмана.¹⁵⁵ Согласно этому правилу [1,9]-H сдвиг разрешен термически в случае супраповерхностного сдвига и фотохимически только при наличии антароповерхностного сдвига.

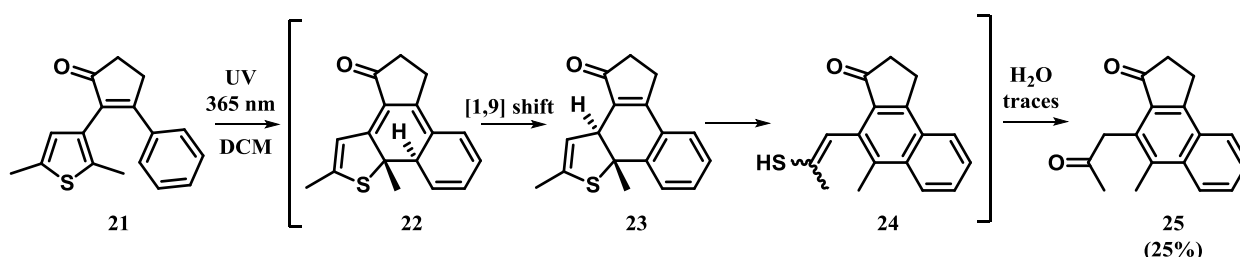


Схема 59. Фотореакция диарилэтена **21**.

Препаративная фотореакция **21** привела к образованию целевого нафталина **26** с выходом 25%, в то время как для изомерного диарилэтена **9a** выход составил 60%, то есть, наличие электроноакцепторной карбонильной группы способствует увеличению эффективности фотоперегруппировки за счет увеличения подвижности мигрирующего протона. В молекуле **22** отсутствует возможность кето-енольной изомеризации между карбонильной группой и протоном бензольного остатка, что стабилизирует фотоиндуцированную форму по сравнению с аналогами, где такая изомеризация допустима.

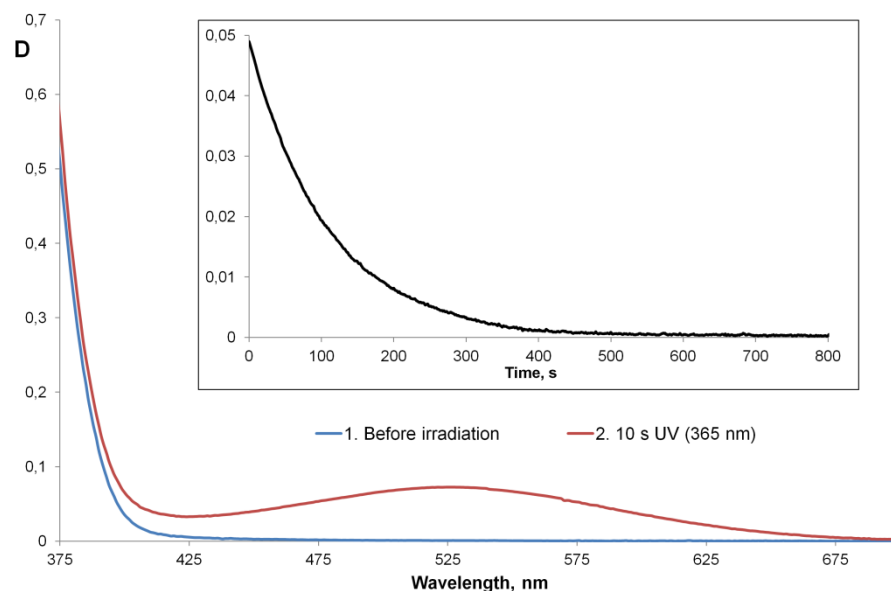


Рисунок 10. Спектр диарилэтена **21** до и после облучения светом (365 нм) 10 секунд в ацетонитриле. Термическое разложение окрашенного интермедиата **22** наблюдалось при 525 нм.

Аналогичные результаты были получены для диарилэтенон фуранонового ряда. В случае соединений **13a-d** циклическую форму регистрировать не удалось. Для дополнительного подтверждения протекания фотоиницированной перегруппировки через стадию образования циклической формы был синтезирован изомерный диарилэтен **15** и исследован его фотолиз (Схема 60).

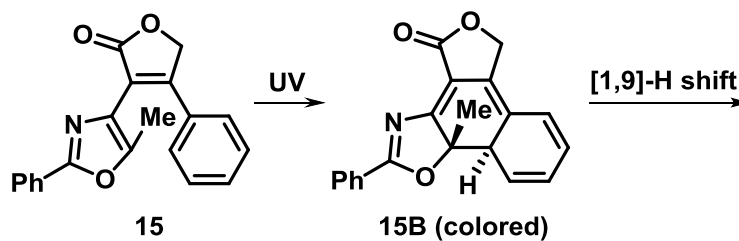


Схема 60. Фотолиз диарилэтена **15**.

И, действительно, для диарилэтена **15** был зафиксирован окрашенный интермедиат фотоперегруппировки **15B** (Рисунок 11), который подвергается быстрому обесцвечиванию за счет термического процесса [1,9]-сигматропного сдвига, характеризуемого периодом полупревращения около 100 с. В отличие от диарилэтена **13g**, в случае **13a-d**, как было показано выше, продукты фотоциклизации крайне нестабильны и зафиксировать окрашенный интермедиат невозможно (Схема 58). Данный факт может быть

объяснен протеканием 1,9-сигматропного сдвига с большой скоростью для соединений **13a-d** (оценочно, постоянная времени процесса менее 1с).

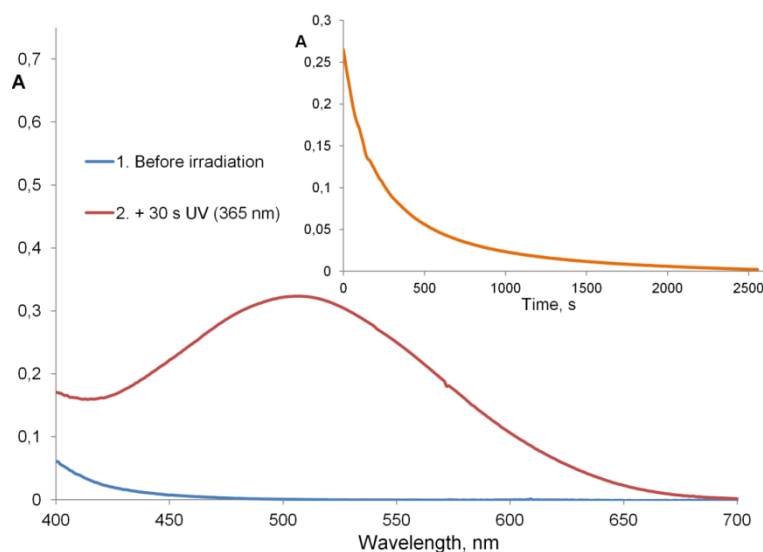


Рисунок 11. Спектр диарилэтена **15** до и после облучения УФ светом (365 нм) 10 секунд в ацетонитриле ($c = 1.1 \times 10^{-3}$ М). Термическое разложение окрашенного промежуточного продукта **15В** наблюдалось при 525 нм.

Для подтверждения данных электронной спектроскопии нами была проведена оптимизация структуры интермедиатов **13eВ** и **13eС** (Схема 14) с помощью теории функционала плотности (DFT), метод B3LYP/6-31G(d)¹⁵⁶⁻¹⁵⁷ и CAM-B3LYP/6-31G(d).¹⁵⁸ Эффект растворителя (ацетонитрил) был смоделирован в рамках модели поляризованного континуума (PCM).¹⁵⁹ Спектры поглощения были рассчитаны методом DFT с применением уровня теории TD-CAM-B3LYP.¹⁶⁰ Все результаты были получены с использованием программного пакета GAUSSIAN 09.¹⁶¹

На Рисунке 12 приведены рассчитанные спектры поглощения интермедиатов **13eВ** и **13eС**. Как видно, они имеют максимумы в видимой области (505 и 478 нм, соответственно) и в УФ части спектра (310 и 308 нм), однако, в случае **13eВ** величина хорошо согласуется с данным эксперимента, таким образом, мы подтвердили предложенный на Схеме 14 механизм. Очевидно, различие в спектрах этих интермедиатов при идентичной хромофорной системе обусловлено стерическим отталкиванием метильной группы и карбонила в **13eС**, что приводит к довольно существенной разнице $\lambda^{\max} = 27$ nm.

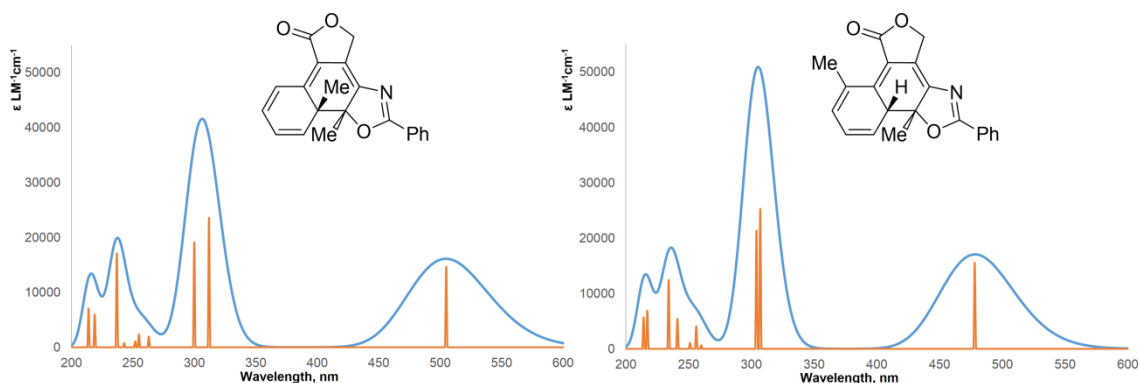


Рисунок 12. Рассчитанные спектры поглощения интермедиатов **13eB** (слева) и **13eC** (справа).

С целью получения дополнительной информации о механизме фотореакции и строении исходных диарилэтенов **13** и первичных интермедиатов фотоперегруппировки нами была проведена оптимизация структур диарилэтенов методом DFT on B3LYP/6-31G(d) level of theory. Ранее было показано, что этот метод довольно точно описывает структуру фотоактивных терариленов¹⁶²⁻¹⁶³ и диарилэтен¹⁶⁴. Расчеты показали, что для всех диарилэтен¹³ стабильной является антипараллельная фотоактивная конформация с расстоянием между реакционными центрами меньше чем 4.2 Å (3.49 Å для **13a**, Рисунок 13).¹⁶⁵ В этой работе мы впервые смогли оценить расстояние между атомом водорода в фотоиндуцированном изомере и атомом углерода, к которому он мигрирует в результате сигматропного сдвига. Для всех соединений **13** эта величина составила 2.67-2.73 Å, что меньше суммы ван-дер-ваальсовых радиусов углерода и водорода (2.9 Å).

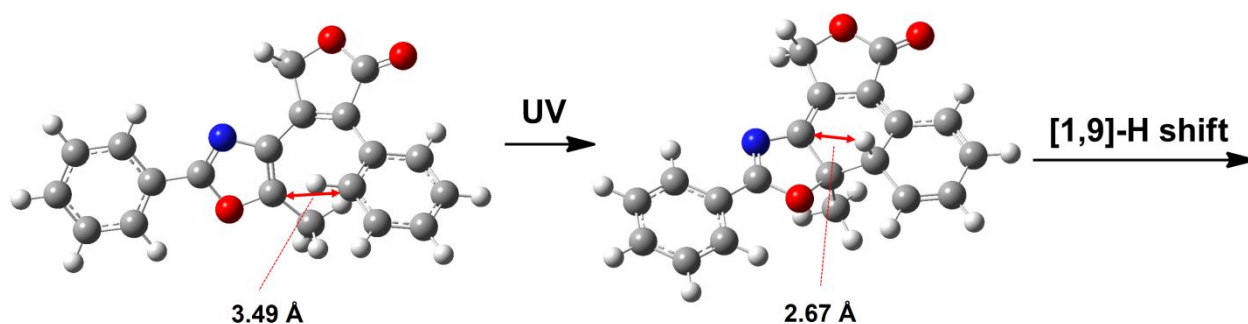


Рисунок 13. Строение диарилэтена **13a** и его первичного фотоизомера (DFT).

Второй интермедиат предполагаемого механизма нами также был зафиксирован при использовании в качестве диарилэтена - α -

тиенилпроизводного **9i**. Облучение раствора **9i** привело к образованию соединений **14i'** и **14i''** (Схема 61). Первыми двумя стадиями превращения **9i** также являются электроциклизация и [1,9]-сигматропный сдвиг атома водорода, приводящие к промежуточной частице **27**. Продукт **14i'** и интермедиат **27** являются диастериомерами, превращение последнего в **14i'** происходит в результате кето-енольной изомеризации, приводя к более стабильному *син*-изомеру. Подобный вид трансформаций был ранее описан сначала А. Шульцем, позднее Р. Курода для ряда других близких по структуре соединений.¹⁶⁶⁻¹⁶⁹ Следует отметить, что прямое образование **14i'** из **26** за счет 1,9-сигматропной перегруппировки является маловероятным, поскольку необходимо обращение конфигурации атома водорода. Соединение **14i''** вероятно образуется из **14i'** вследствие элиминирования молекулы метана. С помощью отдельного эксперимента было показано превращение **14i'** в **14i''** в аналогичных условиях, при облучении УФ светом.^c

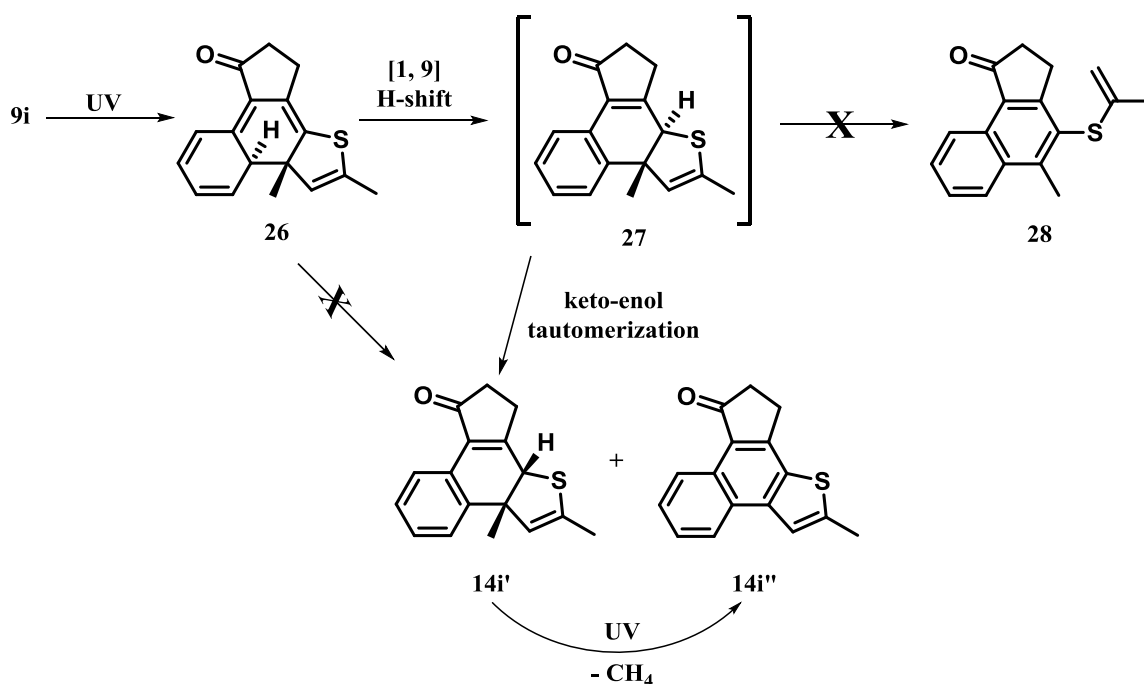


Схема 61. Фотореакция α -тиенилзамещенного диарилэтена **9i**.

Альтернативный механизм нами был предложен для фотоциклизации α -галогензамещенных ДАЭ (Схема 62). Как было отмечено выше, природа галогенного заместителя сильно влияет на направление реакции

^c ¹H ЯМР мониторинг превращения **14i'** в **14i''** приведен в Приложении (см. Рис. S8).

фотоциклизации. В случае хлорпроизводного образуется дигидронафталин **19I''**, тогда как бромзамещенный диарилэтен дает нормальный продукт фотореакции, не содержащий атом брома **19c'**. Мы предположили, что в обоих случаях реакция протекает через стадию элиминирования: хлор элиминируется в виде радикала, а во втором случае уходящей группой является бром-катион. Дальнейшее восстановление ароматичности бензола в случае хлорпроизводного и взаимодействие с молекулой воды приводит к образованию гидроксидигидронафталина **19I''**. Конечно, не исключается участие в радикальном процессе также кислорода воздуха. В случае бромпроизводного после элиминирования бром-катиона также имеет место восстановление ароматичности бензольного кольца и разрыв связи кислород-углерод с образованием карбаниона **XIV**. Взаимодействие последнего с молекулой воды приводит к образованию нормального продукта **XV**.

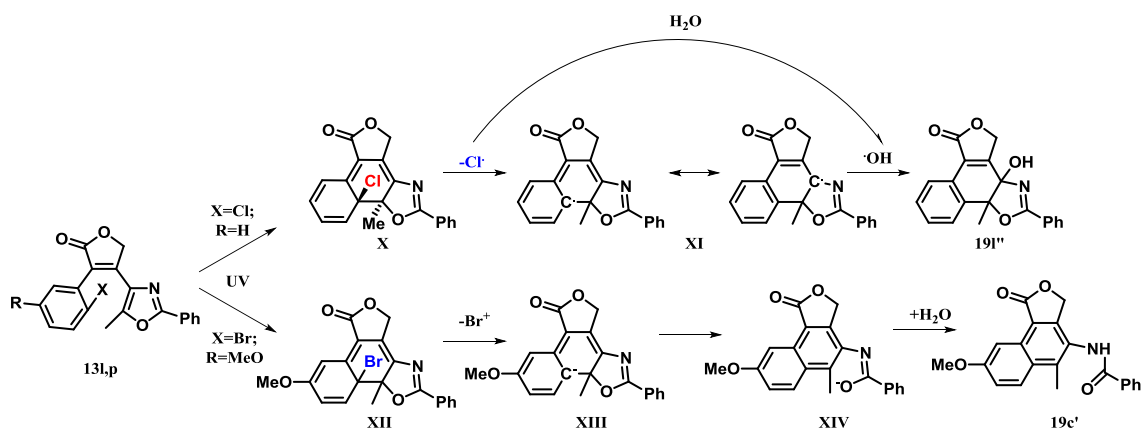


Схема 62. Предполагаемый механизм фотоциклизации α -галогензамещенных ДАЭ.

Косвенным подтверждением протекания фотоциклизации галогензамещенных ДАЭ через стадию элиминирования является бромирование индола в условиях этой реакции. На рисунке 14 приведены результаты ^1H ЯМР-мониторинга реакции бромирования индола с помощью образующегося в процессе фотоциклизации диарилэтена **13p** бромкатиона.

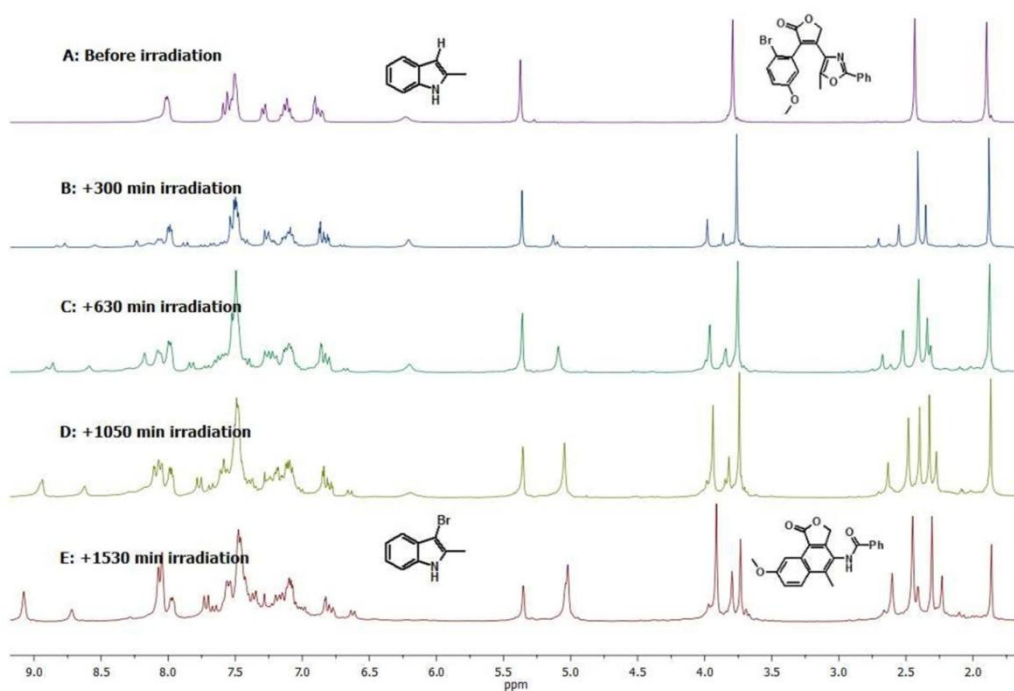


Рисунок 14. ^1H ЯМР мониторинг бромирования индола в процессе фотоциклизации диарилэтена **13p**.

3-Броминдол был выделен с выходом 47%. Однако провести хлорирование в аналогичных условиях при фотолизе 2-хлорзамещенного ДАЭ **13i** не удалось, причиной, возможно, является низкая концентрация хлор-радикала в реакционной смеси.

Таким образом, расширение границы применения фотоперегруппировки диарилэтенов и более детальное исследование ее отдельных стадий позволило прояснить некоторые аспекты механизма процесса. На первой стадии имеет место фотоциклизация гексатриеновой системы диарилэтена, приводящая к образованию дигидрофенантриеновой системы. Последняя подвергается 1,9-сигматропной перегруппировке с дальнейшим раскрытием гетероциклического кольца. Движущей силой данной фотореакции является восстановление ароматичности бензольного кольца, а затем нафталиновой системы благодаря раскрытию периферийного гетероциклического остатка с образованием термодинамически более стабильной структуры. Следует также отметить, что возникновение такой скелетной перегруппировки диктуется структурой диарилэтена, а именно наличием атома водорода в *орто*-положении бензольного кольца и метильной группы при реакционном

центре гетероциклов, что предотвращает окисления, приводящее к образованию фенантрена и его изостерных аналогов.

В случае α -галогензамещенных ДАЭ возможно реакция протекает через стадию элиминирования с дальнейшим раскрытием гетероциклического остатка (в случае бром-производного) или без раскрытия цикла с образованием дигидронафталинового производного (в случае хлорзамещенного диарилэтена).

II.3. Исследование фотоперегруппировки 1,2-диарилэтенон в аэробных условиях в присутствии третичных аминов.

Данная глава диссертационной работы посвящена исследованию реакции фотоперегруппировки 1,2-диарилэтенон в аэробных условиях в присутствии третичных аминов для предотвращения побочных процессов, промотируемых синглетным кислородом.

Нами было найдено, что фотоциклизация диарилэтенон, содержащих пятичленный гетероциклический остаток, сопровождается образованием побочных продуктов. При более детальном исследовании данной реакции было найдено, что в зависимости от условий реакции, в особенности при масштабировании (в препаративных реакциях), возможно протекание побочной реакции – взаимодействия гетероциклического остатка (оксазольного кольца) с синглетным кислородом по реакции [4+2]-циклоприсоединения, приводящая после ряда перегруппировок к триациламинам XVIII (Схема 63).¹⁷⁰⁻¹⁷¹ Синглетный кислород образуется за счет фотосенсибилизации. В качестве красителя сенсибилизирующего генерацию синглетного кислорода выступают сами диарилэтенон. В реакцию [4+2]-циклоприсоединения могут вступать не только диарилэтенон на основе оксазола,¹⁷²⁻¹⁷⁴ но и с другими гетероциклическими остатками (имидазола, тиазола, имидазола, фуран, тиофен и т.д.).^{171,175-181} В диеновом синтезе пятичленные гетероциклы выступают в качестве диена, а синглетный кислород - диенофила. Дальнейшие превращения продиктованы природой

гетероциклического остатка, в некоторых случаях реакция сопровождается с раскрытием гетероцикла, например азолы,¹⁸² или без раскрытия – фуран и тифен.¹⁸³⁻¹⁸⁵

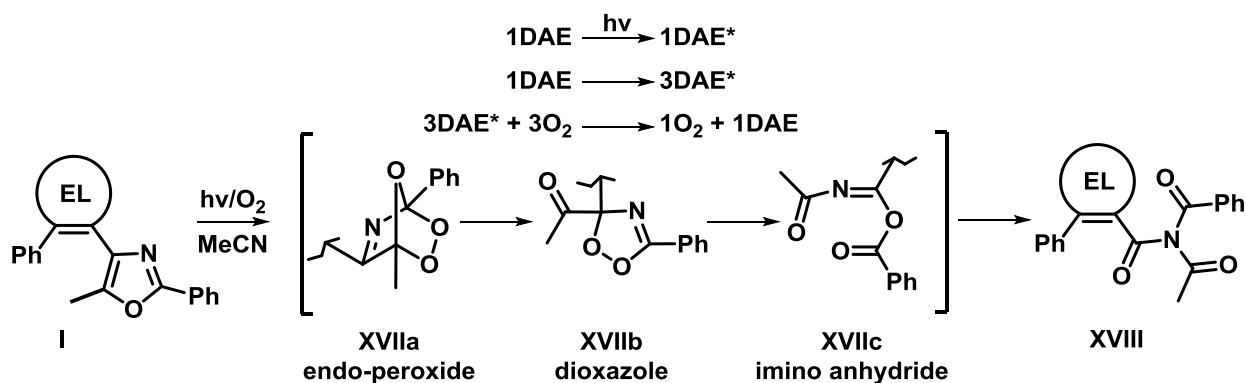


Схема 63. Реакция оксазольного ДАЭ с синглетным кислородом.

На схеме 19 приведен механизм образования триацетиламина взаимодействием синглетного кислорода с оксазольным остатком. На первой стадии имеет место [4+2]-циклоприсоединение (диеновый синтез), далее вследствие ряда перегруппировок, в том числе Байера-Виллигера, образуется триацетиламин.

Для оптимизации условий реакции фотоциклизации диарилэтенов и тушения образующегося синглетного кислорода мы исследовали влияние природы различных растворителей на данный процесс. В качестве модельных соединений для изучения фотохимической реакции и гашения синглетного кислорода нами были использованы производные фуранона **13a** и циклопентенона **9j**. Выбор двух модельных соединений был обусловлен тем, что процесс фотоперегруппировки сильно зависит от природы диарилэтена. Все реакции фотоциклизации проводили в реакторах из обычного стекла под действием УФ-облучения ($\lambda=365$ нм). Облучение растворов диарилэтенов **13a** и **9j** УФ-светом ($\lambda=365$ нм) приводит в большинстве случаев к образованию двух продуктов: мажорного продукта фотоиндуцированной 6π -электроциклизации **19a** и **14j**, и минорного продукта [4+2]-циклоприсоединения оксазольного остатка с синглетным кислородом **29a,b** (Схема 64 и Таблица 8). Структуры соединений **29a,b** были доказаны с

помощью ^1H , ^{13}C -ЯМР-спектроскопии и масс-спектрометрии, а также хорошо коррелируются с литературными данными.¹⁸⁶⁻¹⁸⁸

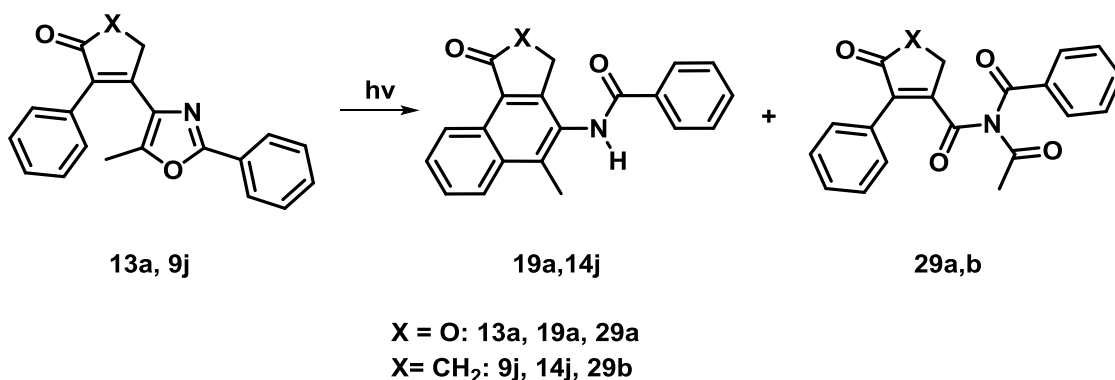


Схема 64. Фотолиз диарилэтенон.

Как видно из таблицы 8 в большинстве растворителей реакция для производного фуранона протекает с хорошими выходами, в то время как для диарилциклопентенонна выходы триациламина **29b** во многих случаях существенно выше. Поскольку, как было отмечено выше, в качестве фотосенсибилизатора для генерации синглетного кислорода в этих реакциях выступают сами диарилэтенны, то и образование триациламина **29** также зависит от фотохимических характеристик субстрата. В случае производного циклопентенонна наблюдается не только увеличение образования триациламина (этилацетат, ацетонитрил, толуол, ацетон), но и для полной конверсии требуется больше времени облучения. Особенно высокие выходы **29b** наблюдались в таких растворителях как толуол и ацетонитрил, 25 и 31% соответственно.

Таблица 8. Влияние растворителей на выходы фотопродуктов.^a

№ п/п	Растворители	Время облучения (ч)	Выходы, % ^b		Примечание	Время облучения (ч)	Выходы, %		Примечание
			19a	29a			14j	29b	
1	MeCN	10	87	12		17	56	31	побочные продукты (13%)
2	MeCN + имидазол	5	99	0	1 экв. имидазола	25	99	0	1 экв. имидазола
3	DMFA	3	97	3		5	81	19	
4	NMP	13	99	0		5	99	0	

5	CH ₂ Cl ₂	7	95	5		16	80	0	побочные продукты (20%)
6	CHCl ₃	10	93	7		5	76	10	побочные продукты (14%)
6	Ацетон	13	86	13		17	72	15	побочные продукты (13%)
7	Ацетон + нафталин	17	70	30	1 экв. нафталина	13	35	37	побочные продукты (28%)
8	EtOH	9	96	3		17	65	9	побочные продукты (26%)
9	EtOAc	6	88	10		8	34	23	побочные продукты (43%)
10	EtOAc + имидазол	-	-	-	1 экв. имидазола	25	99	0	1 экв. имидазола
11	CH ₃ NO ₂	17	80	5	побочные продукты (15%)	17	67	16	побочные продукты (17%)
12	Толуол	26	75	8	побочные продукты (17%)	27	55	25	побочные продукты (20%)

^a 0,04 г в 2 мл растворителя;

^b выходы были определены по ¹H ЯМР.

Лучшие выходы продуктов фотоперегруппировки для обоих субстратов (соединения **13a** и **9j**) были получены в *N*-метил-2-пирролидоне (NMP), где не наблюдалось образование каких-либо побочных продуктов, в том числе триамина. Природа растворителя влияет также на время фотопревращения. Однако время протекания реакции не является релевантным параметром для данного процесса, поскольку зависит также от многих других факторов, таких как концентрация, загрузка, скорость перемешивания, растворимость и т.д. Тем не менее, нами было найдено, что в неполярных растворителях реакция существенно замедляется. В частности, в ДМФА реакция при остальных одинаковых условиях протекает за 3 часа, тогда как в толуоле процесс длится 26 часов. Кроме того, в случае циклопентенона в большинстве растворителей наблюдается образование других побочных продуктов, строение которых установить не удалось из-за

образования сложной смеси трудноразделимых веществ. В этилацетате и этаноле выходы других побочных продуктов существенно выше, чем триациламина **29b**. По этой причине дальнейшие исследования по тушению синглетного кислорода аминами нами было проведено только для фуранонового производного **13a**.

Исследования по тушению синглетного кислорода нами проводилось в ацетоне в присутствии различных аминов. Для более точной оценки эффективности тушения синглетного кислорода аминами, в качестве модельной реакции была исследована фотоциклизация диарилэтена **13a** в присутствии дополнительного сенсibilизатора - нафталина. Предварительно нами была исследована фотоциклизация диарилэтен в присутствии различных фотосенсibilизаторов,¹⁸⁹⁻¹⁹³ в том числе нафталина и было найдено, что среди исследованных соединений нафталин более эффективно сенсibilизирует генерацию синглетного кислорода; выходы триациламина при этом составили 30% (см. Таблицу S3 в Приложении). Кроме того, выбор нафталина был продиктован еще одним фактором. Сигналы протонов нафталина в ¹H ЯМР спектре наблюдаются в виде двух мультиплетов в области 7.51 и 7.91 м.д. и они не перекрываются с сигналами продукта фотореакции. Следует отметить, что без нафталина выходы триациламина в ацетоне не превышали 13% (Таблица 8, позиция б).

С целью тушения синглетного кислорода и предотвращения образования побочного процесса – [4+2]-циклоприсоединения, нами было исследовано влияние природы различных коммерчески доступных аминов на процесс фотоперегруппировки (Таблица 9). Во всех случаях для предотвращения образования триациламина были использованы эквимольные количества аминов. Как видно из таблицы практически все амины за исключением пиридина, при использовании эквимольного соотношения полностью гасят синглетный кислород, и тем самым, предотвращая образование триациламина. И только в реакции с участием пиридина наблюдается

образование триациламина (12%), хотя в значительной степени меньше, по сравнению с реакцией без аминов в присутствии нафталина (30%).

Таблица 9. Влияние аминов на выходы фотопродуктов.*

	Амины **	Выходы, %		Примечание
		19a	29a	
1	n-Бутиламин	83	0	побочные продукты (17%)
2	Анилин	99	0	
3	Морфолин	73	0	побочные продукты (27%)
4	Пиперидин	60	0	побочные продукты (40%)
5	TEMP	99	0	
6	DBU	0	0	побочные продукты (99%)
7	Et ₃ N	99	0	
8	DAVCO	99	0	
9	Пиридин	88	12	
10	Имидазол	99	0	
11	1-Метилимидазол	99	0	1 экв 1-метилимидазола
		89	10	0,1 экв 1-метилимидазола
12	-	86	13	без амина и нафталина
13	-	70	30	без амина, но с нафталином

* 1 экв в 2 мл ацетона с добавлением 1 экв нафталина; ** 1 экв амина;

Применение вторичных и первичных аминов за исключением TEMP (позиции 1-4 в Таблице 9) приводит к образованию смеси трудноразделимых продуктов, включая целевой продукт (см. ¹H ЯМР-спектры реакционных смесей в Приложении), при этом продукт [4+2]-циклоприсоединения по ¹H ЯМР не был зарегистрирован. Вероятно, наряду с тушением синглетного кислорода и реакции фотоперегруппировки протекают и другие процессы с вовлечением аминов, поскольку наблюдается их расходование (вступают в реакцию). В случае DBU как продукта фотоперегруппировки, так и триациламина выделить не удалось, образуется сложная смесь трудноразделимых веществ. Возможно, вследствие сильных основных свойств DBU способствует протеканию других дополнительных побочных процессов. В случае триэтиламина наряду с целевым продуктом наблюдается образование соответствующего N-оксида, что свидетельствует, в том числе, о химическом тушении синглетного кислорода. Выделить в чистом виде N-оксид триэтиламина нам не удалось. Однако был зафиксирован сдвиг протонных сигналов в область слабого поля, что является косвенным подтверждением образования соответствующего N-оксида.¹⁹⁴ Аналогичная

картина наблюдается в случае DABCO, с одним отличием, что образование побочных продуктов наблюдается только при масштабировании. В случае DABCO также в ^1H ЯМР-спектре наблюдался слабополюсный сдвиг сигналов атомов водорода, что хорошо коррелируется с литературными данными.¹⁹⁵ И только в случае имидазола использование даже каталитических количеств (0,1 эквимоля) не приводит к образованию триацетилamina (обеспечивает полную дезактивацию синглетного кислорода). Более того, нами было показано, что использование имидазола в качестве аддитива в фотореакции диарилэтена **13a** в ацетонитриле и этилацетате полностью предотвращает образование побочных продуктов (позиции 2 и 11 в Таблице 9), тогда как без имидазола образование триацетилamina в этих растворителях составляло 31 и 23%, соответственно. Таким образом, было найдено, что имидазол является эффективным аддитивом для тушения синглетного кислорода в реакции фотоциклизации диарилэтиленов.

Тушение синглетного кислорода в фотореакциях с третичными аминами может протекать двумя путями: физическое тушение синглетного кислорода посредством переноса заряда; и второй путь – химическое тушение, приводящее к образованию нового продукта (в большинстве случаев образуются соответствующие *N*-оксиды, что было зарегистрировано в случае тетраметилпиперидина.¹⁹⁶ Во втором случае в отличие от физического имеет место расходование третичного амина. Однако в любой фотохимической реакции возможно тушение синглетного кислорода по обоим каналам (Схема 65).

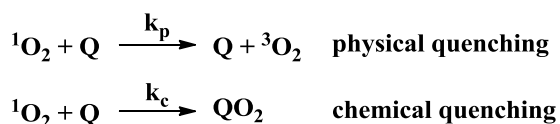


Схема 65. Пути гашения синглетного кислорода.

Возможно, в случае третичных аминов тушение синглетного кислорода также протекает двумя способами: физическим и химическим путем, с постепенным расходованием амина и образованием соответствующего *N*-оксида. Однако, поскольку в случае имидазола уменьшение его количества

не приводит к появлению продукта [4+2]-циклоприсоединения с синглетным кислородом и не наблюдается образование *N*-оксида, то мы предположили, что в данном случае тушение происходит либо только физическим путем, либо имидазол гасит не синглетный кислород, а триплетное возбужденное состояние ДАЭ, тем самым предотвращая генерацию синглетного кислорода.

II.4. Фотостабилизация фотохромных диарилэтенов и спиропиранов.

С целью тестирования эффективности имидазола в тушении синглетного кислорода в других фотохимических процессах, нами была исследована фотодеградация фотохромных соединений в аэробных условиях. Фотохромные вещества относятся к относительно небольшому классу органических соединений, способные под действием оптического излучения (УФ-, ИК-излучение, видимый свет) претерпевать обратимые превращения между двумя состояниями, характеризующимися различными свойствами, в том числе спектральными характеристиками.¹⁹⁷⁻¹⁹⁸ Эти молекулы имеют несколько реальных и множество потенциальных практических применений.¹⁹⁹ Одним из основных препятствий на пути использования фотохромных соединений на практике является фотодеградация.²⁰⁰

Хорошо известно, что фотохромные соединения при продолжительном облучении УФ-светом подвергаются фотодеградации, предотвращение которой является одной из важнейших проблем для фотоактивных веществ. Существуют две основные причины фотодеградации фотохромных соединений. Первая из них связана со структурными особенностями фотохромной молекулы, приводящая к различным перегруппировкам и, как следствие, к снижению цикличности (*fatigue resistance*). Например, фотохромные диарилэтены подвергаются мономолекулярной 1,2-диотропной перегруппировке.^{201,202} Вторая причина обусловлена взаимодействием фотохромной молекулы с синглетным кислородом, приводящая также к фотодеградации (Схема 66). Этот аспект для диарилэтенов, в отличие от спиропиранов²⁰³⁻²⁰⁵ и спироксазинов,²⁰⁶⁻²⁰⁹ изучен весьма мало, более того,

никаких систематических исследований не проводилось. Только в нескольких работах отмечалось о негативном влиянии кислорода воздуха, приводящих к побочным фотохимическим процессам. В частности, сообщалось об образовании окислительных продуктов диарилэтенон в присутствии кислорода (в воздухе), включая окисление атома серы в тиофеновом кольце.²¹⁰ В другой работе был выделен окисленный продукт, где атом кислорода внедрялся между этеновым линкером и арильным остатком.²¹¹ Кроме того, С. Хехт (S. Hecht) и др. при облучении ультрафиолетовым светом раствора ДАЭ в присутствии кислорода обнаружили побочные продукты с массой $(M + 16)^+$ и $(M + 32)^+$.²⁰²

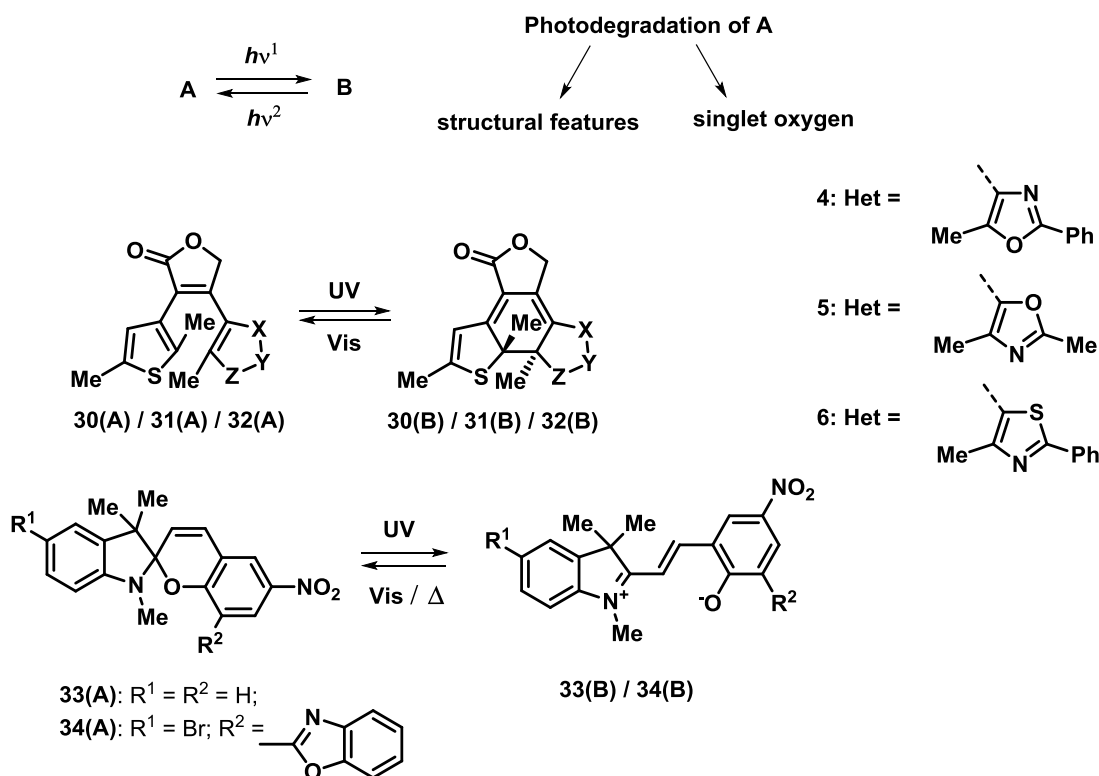
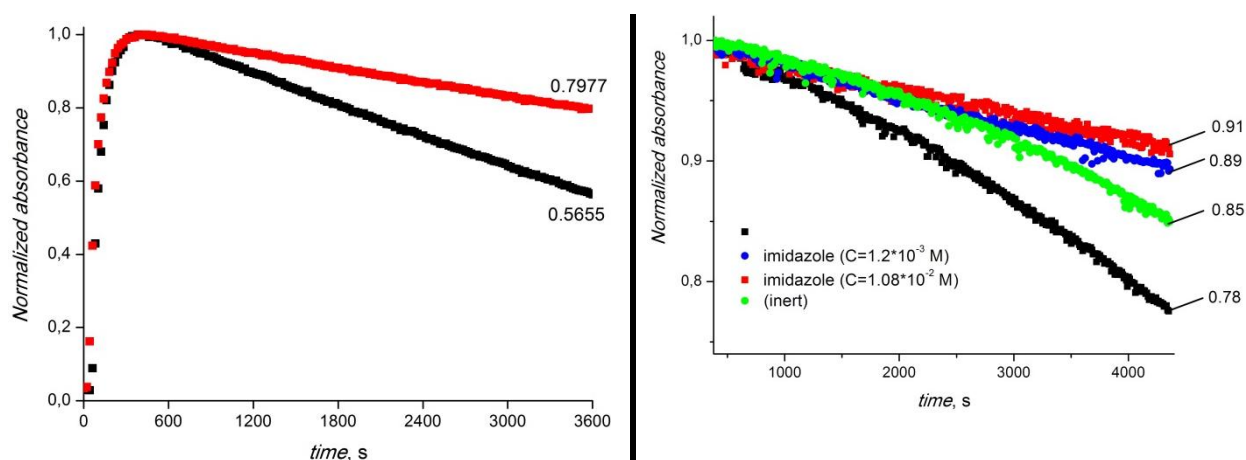


Схема 66. Фотохромизм модельных диарилэтенон и спиропиранов.

Нами были исследованы два класса фотохромных соединений: диарилэтенон **30-32** и спиропираны **33, 34**. Фотодеградацию фотохромных диарилэтенон **30-32** и спиропирана **33** были проведены в двух условиях: в аэробных условиях без каких-либо добавок и в аэробных условиях в присутствии имидазола, а спиропиран **33** дополнительно был тестирован еще в инертной атмосфере (в атмосфере аргона). На рисунке 15 приведены

графики зависимости нормированной оптической плотности от времени облучения для диарилэтена **30** и спиропирана **33**.

Полученные результаты свидетельствуют о том, что имидазол весьма эффективно предотвращает фотодеградацию фотохромных диарилэтенов и спиропиранов. Частичная фотодеградация фотохромного спиропирана возможно обусловлена структурными особенностями данной молекулы. Аналогичные результаты были получены для диарилэтенов **31**, **32** и спиропирана **34** имидазол также предотвращает фотодеградацию фотохрома, но в меньшей степени (см. рисунки S21-S23 в приложении).



Зависимость нормированной оптической плотности при максимуме поглощения фотоиндуцированной формы **В** ДАЭ **30** от времени облучения (ацетонитрил, $C = 1.4 \cdot 10^{-5}$ М, $C(\text{imidazole}) = 1.03 \cdot 10^{-3}$ М, $\lambda_{\text{irr}} = 365$ нм, $T = 293$ К).

Зависимость нормированной оптической плотности при максимуме поглощения 557 нм мероцианина формы **В** спиропирана **33** от времени облучения (ацетонитрил, $C = 1.4 \cdot 10^{-5}$ М, $\lambda = 365$ нм, $T = 293$ К)

Рисунок 15.

С целью определения эффективности имидазола в тушении синглетного кислорода в полимерных материалах, нами изучена фотодеградация спиропирана **35** в полиметилметакрилате (Рисунок 16).

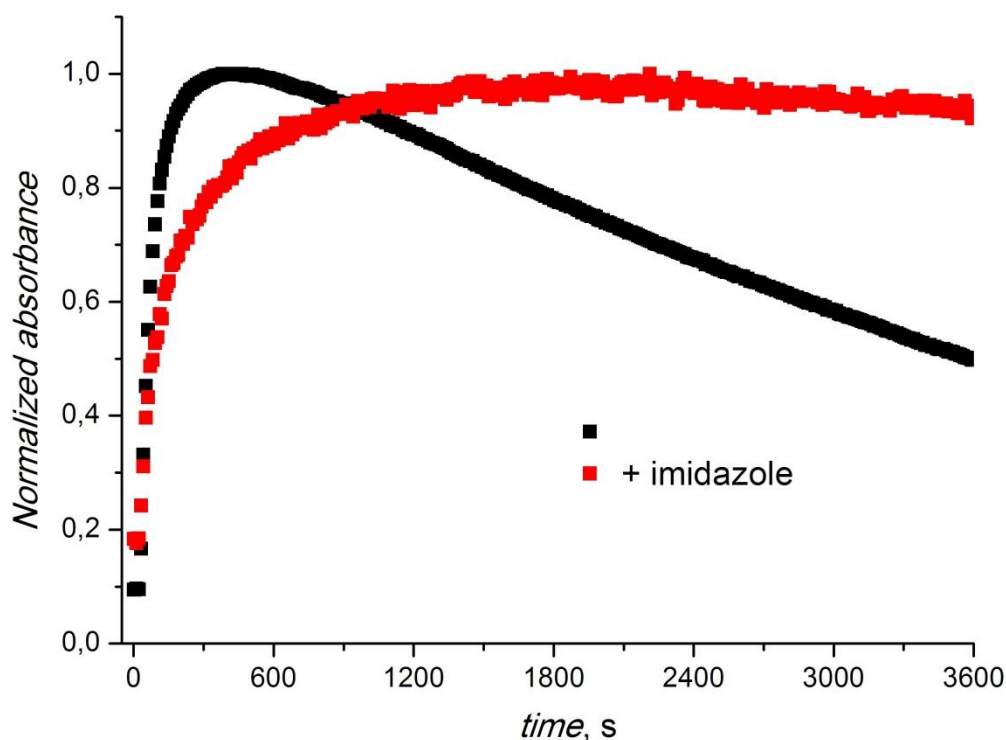


Рисунок 16. Зависимость нормализованной оптической плотности при 605 нм от времени при постоянном облучении УФ-светом ($\lambda_{\text{обл}} = 365$ нм, $\Delta t = 10$ с.) полимерных пленок, содержащих спиропиран **34**, без (черные точки) и при добавлении имидазола (красные точки). $C_{\text{имидазол}} = 3,09 \cdot 10^{-2}$ М.

Как видно из рисунка имидазол также предотвращает фотодеградацию спиропирана в полимерной матрице. Таким образом, впервые показано, что имидазол предотвращает окислительную фотодеградацию фотохромного соединения не только в растворе, но и в полимерной пленке.

Таким образом, проведено исследование реакции фотоперегруппировки 1,2-диарилэтанов в аэробных условиях в присутствии различных аминов для предотвращения побочных процессов, промотируемых синглетным кислородом. Найдено, что большинство аминов весьма эффективно дезактивируют синглетный кислород, предотвращая побочные процессы. В отличие от третичных, первичные и вторичные амины, наряду с тушением синглетного кислорода, могут вступать в различные химические реакции с субстратами (фотосенсибилизаторами). Найдено, что наиболее эффективным тушителем синглетного кислорода является имидазол, который практически не расходуется в процессе фотореакции. Показано, что имидазол предотвращает фотодеградацию органических фотохромов не только в

растворах, но и в полимерных пленках. Полученные результаты могут быть использованы в самых различных областях науки и техники для улучшения фотостабильности как фоточувствительных, так и полимерных материалов и красителей.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Общая часть. ^1H и ^{13}C ЯМР спектры, а также двумерные gNOESY, COSY, HSQC и HMBC эксперименты (2D-ЯМР) регистрировали в дейтерированных растворителях с рабочими частотами 300 МГц в случае ^1H ЯМР спектров, 75 МГц в случае ^{13}C ЯМР спектров и 400 МГц в случае 2D-ЯМР спектров при 25 $^{\circ}\text{C}$ (если особо не оговорено).

Масс-спектры снимали на приборе Kratos (70 eV) с прямым вводом образца в ионный источник. Масс-спектры высокого разрешения снимали на TOF масс-спектрометре Bruker maXis. Температуры плавления измерялись на нагревательном столике Voetius и не корректировались. Инфракрасные спектры снимали на спектрометрах Specord M80 или M82 в таблетках KBr. 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 F₂₅₄), проявление осуществляли УФ светом. Колоночную хроматографию проводили на силикагеле Merck (0.060–0.200).

Были описаны ранее соединения **9a**, **9j**, **16j**¹ и **21**¹⁴⁶.

Фотохимические исследования. Электронные спектры поглощения и кинетические кривые фотоиндуцированных перегруппировок исследуемых соединений регистрировались на спектрофотометре Varian Cary 50 UV-vis, оснащенный термостатическим элементом. Раствор (2 мл) непрерывно перемешивали с магнитным стержнем, приводимым в действие шаговым двигателем с переменной скоростью в кварцевой ячейке размером 1 см × 1 см, закрытой тефлоновой пробкой. Растворы облучали в приборе «Newport 66902» ксеноновой лампой 300 W, оснащенной ручным монохроматором 1/8 m «Newport 77250» для распределения длины волны облучения. «Newport Power Meter 2903-C» ($I_0^{313} = 6.8 \times 10^{-8}$ моль·л⁻¹·с⁻¹). Для получения растворов использовали ацетонитрил производства Sigma-Aldrich.

Фотокинетические эксперименты. Расчеты проводились методом Рунге-Кутты четвертого порядка, и результаты сравнивались с экспериментальными кинетическими кривыми. Чтобы проверить правильность модели и оценить требуемые параметры, остаточная ошибка (RE): $RE = \sum p \sum j [Abs_{calc}(j) - Abs_{exp}(j)]^2 / pj$, где p - количество графиков, установленных одновременно и j - количество точек на каждом участке, была сведена к минимуму до достижения хорошей подгонки. Алгоритм минимизации осуществлен методом Пауэлла. Было установлено, что набор оптимизированных параметров уникален. Квантовые выходы фотоперегруппировки были рассчитаны с помощью метода кинетического моделирования (численное интегрирование с использованием неявного метода Рунге-Кутты с алгоритмом минимизации типа Пауэлла) абсорбции по временным кривым, полученным при непрерывном облучении ($\lambda_{irr} = 313$ нм) исходных соединений в ацетонитриле. Поскольку фотопродукты являются фотохимически устойчивыми и нет термически обратимого преобразования к исходному изомеру, кинетическое уравнение наблюдаемой фотореакции описывалось следующим образом:

$$\frac{-d[A]}{dt} = I_0' F \varphi_{AB} \varepsilon_A' [A]$$

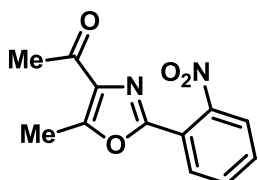
где I_0' - интенсивность света при данной длине волны, моль фотонов \cdot л⁻¹ \cdot с⁻¹; $F = (1 - 10^{-Abs'}) / Abs'$ - фотокинетический фактор ($Abs =$ поглощение); ε_A' - молярный коэффициент поглощения исходной формы **A**, л \cdot моль⁻¹ \cdot см⁻¹; φ_{AB} - квантовый выход фотореакции; и $[A]$ - концентрация исходного соединения.

III.1. Синтез производных 1-(5-метил-2-фенилоксазол-4-ил)этанонов.

Хлорид фосфора (III) (1.576 ммоль, 0.14 мл) и 2,4,6-триметилпиридин (0.788 ммоль, 0.11 мл) растворяли в абсолютированном хлористом метиле. Полученный раствор перемешивали 30 минут при комнатной температуре и охлаждали до 0°C. Затем небольшими порциями прибавили *N*-оксид оксазола (0.8 ммоль) и полученную смесь начали кипятить. На 2 и 4 час кипячения

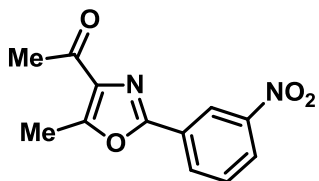
также прибавляли хлорид фосфора (III) (1.576 ммоль, 0.14 мл) и 2,4,6-триметилпиридин (0.788 ммоль, 0.11 мл). После 6 часов кипячения реакционную смесь вылили в лед (100 мл), экстрагировали с хлористым метиленом (2 раза по 50 мл), промыли с водой (100 мл) и упарили под вакуумом.

1-[5-метил-2-(2-нитрофенил)-1,3-оксазол-4-ил]этанон (2b)



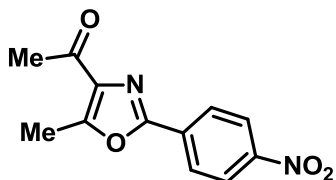
Белый порошок; выход: 0.154 г (78%); т. пл. 101-103°C. ^1H ЯМР (300 МГц, CDCl_3): δ = 2.58 (с, 3H, CH_3), 2.68 (с, 3H, CH_3), 7.62-7.74 (м, 2H, $\text{H}^{\text{аром}}$), 7.87 (д, J = 7.72 Hz, 1H, $\text{H}^{\text{аром}}$), 7.99 (д, J = 7.62 Hz, 1H, $\text{H}^{\text{аром}}$). ^{13}C ЯМР (75 МГц, CDCl_3): δ = 12.3, 27.9, 120.8, 124.2, 130.7, 131.3, 132.4, 135.9, 148.6, 154.2, 155.7, 194.7. MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 246 (35) $[\text{M}]^+$. Вычислено $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_4$: C, 58.54; H, 4.09; N, 11.38; найдено: C, 58.81; H, 4.19; N, 11.32.

1-[5-метил-2-(3-нитрофенил)-1,3-оксазол-4-ил]этанон (2c)



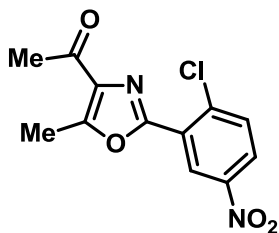
Белый порошок; выход: 0.136 г (69%); т. пл. 192-193°C. ^1H ЯМР (300 МГц, CDCl_3): δ = 2.63 (с, 3H, CH_3), 2.75 (с, 3H, CH_3), 7.69 (т, J = 8.02 Hz, 1H, $\text{H}^{\text{аром}}$), 8.33 (д, J = 8.25 Hz, 1H, $\text{H}^{\text{аром}}$), 8.38 (д, J = 7.79 Hz, 1H, $\text{H}^{\text{аром}}$), 8.88 (с, 1H, $\text{H}^{\text{аром}}$). ^{13}C ЯМР (75 МГц, CDCl_3): δ = 12.4, 27.9, 121.2, 124.9, 128.5, 130.0, 131.8, 136.1, 148.7, 155.3, 156.3, 194.8. MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 246 (100) $[\text{M}]^+$, 231 (100) $[\text{M} - \text{CH}_3]^+$. Вычислено $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_4$: C, 58.54; H, 4.09; N, 11.38; найдено: C, 57.92; H, 4.01; N, 11.16.

1-[5-метил-2-(4-нитрофенил)-1,3-оксазол-4-ил]этанон (2d)



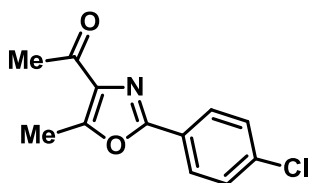
Желтый порошок; выход: 0.128 г (65%); т. пл. 156-158°C, (лит.²¹² 158 °C). ^1H ЯМР (300 МГц, CDCl_3): δ = 2.63 (с, 3H, CH_3), 2.75 (с, 3H, CH_3), 8.23 (д, J = 8.61 Hz, 2H, $\text{H}^{\text{аром}}$), 8.35 (д, J = 8.53 Hz, 2H, $\text{H}^{\text{аром}}$). ^{13}C ЯМР (75 МГц, CDCl_3): δ = 12.4, 27.8, 124.2 (2C), 127.1 (2C), 132.3, 136.4, 148.8, 155.7, 156.4, 194.7. MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 246 (100) $[\text{M}]^+$, 231 (65) $[\text{M} - \text{CH}_3]^+$. Вычислено $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_4$: C, 58.54; H, 4.09; N, 11.38; найдено: C, 58.62; H, 4.18; N, 11.06.

1-[2-(2-хлор-5-нитрофенил)-5-метил-1,3-оксазол-4-ил]этанон (2e)



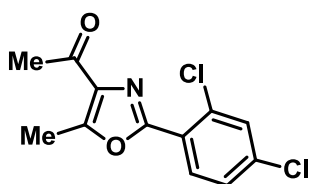
Белый порошок; выход: 0.150 г (67%); т. пл. 208-210°C. ^1H ЯМР (300 МГц, CDCl_3): $\delta = 2.64$ (с, 3H, CH_3), 2.77 (с, 3H, CH_3), 7.73 (д, $J = 8.83$ Hz, 1H, $\text{H}^{\text{аром}}$), 8.25 (дд, $J = 8.82, 2.67$ Hz, 1H, $\text{H}^{\text{аром}}$), 8.90 (д, $J = 2.62$ Hz, 1H, $\text{H}^{\text{аром}}$). ^{13}C ЯМР (75 МГц, CDCl_3): $\delta = 12.4, 27.9, 125.2, 125.7, 126.9, 132.5, 135.9, 139.1, 146.5, 154.3, 155.6, 194.7$. MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 280 (100) $[\text{M}]^+$, 265 (70) $[\text{M} - \text{CH}_3]^+$. Вычислено $\text{C}_{12}\text{H}_9\text{N}_2\text{O}_4\text{Cl}$: C, 51.35; H, 3.23; N, 9.98; Cl, 12.63; найдено: C, 51.34; H, 3.28; N, 9.88; Cl, 12.62.

1-[2-(4-хлорфенил)-5-метил-1,3-оксазол-4-ил]этанон (2f)



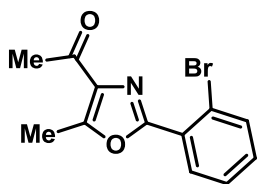
Белый порошок; выход: 0.148 г (79%); т. пл. 108-110 °С, (лит. 212 108 °С). ^1H ЯМР (300 МГц, CDCl_3): $\delta = 2.60$ (с, 3H, CH_3), 2.70 (с, 3H, CH_3), 7.45 (д, $J = 8.50$ Hz, 2H, $\text{H}^{\text{аром}}$), 7.98 (д, $J = 8.50$ Hz, 2H, $\text{H}^{\text{аром}}$). ^{13}C ЯМР (75 МГц, CDCl_3): $\delta = 12.3, 27.9, 125.3, 127.6$ (2C), 129.1 (2C), 135.8, 136.7, 154.5, 157.6, 195.0. MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 235 (100), 237 (30) $[\text{M}]^+$, 220 (50) $[\text{M} - \text{CH}_3]^+$. Вычислено $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{NO}_2\text{Cl}$: C, 61.16; H, 4.28; N, 5.94; Cl, 15.04; найдено: C, 61.11; H, 4.30; N, 5.69; Cl, 16.53.

1-[2-(2,4-дихлорфенил)-5-метил-1,3-оксазол-4-ил]этанон (2g)



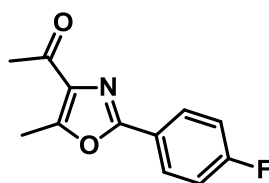
Белый порошок; выход: 0.148 г (69%); т. пл. 64-66 °С. ^1H ЯМР (300 МГц, CDCl_3): $\delta = 2.61$ (с, 3H, CH_3), 2.73 (с, 3H, CH_3), 7.37 (дд, $J = 8.49, 1.85$ Hz, 1H, $\text{H}^{\text{аром}}$), 7.55 (д, $J = 1.82$ Hz, 1H, $\text{H}^{\text{аром}}$), 7.94 (д, $J = 8.48$ Hz, 1H, $\text{H}^{\text{аром}}$). ^{13}C ЯМР (75 МГц, CDCl_3): $\delta = 12.4, 27.9, 124.3, 127.3, 131.0, 131.6, 133.4, 135.7, 136.8, 154.9, 155.7, 194.9$. MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 269 (100), 271(75) $[\text{M}]^+$, 254 (50) $[\text{M} - \text{CH}_3]^+$, 234 (15) $[\text{M} - \text{Cl}]^+$. Вычислено $\text{C}_{12}\text{H}_9\text{NO}_2\text{Cl}_2$: C, 53.36; H, 3.36; N, 5.19; Cl, 26.25; найдено: C, 54.09; H, 3.56; N, 4.91; Cl, 26.06

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



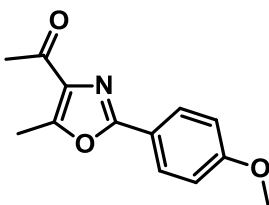
Белый порошок; выход: 0.145 г (65%); т. пл. 83-85 °С. ^1H ЯМР (300 МГц, CDCl_3): $\delta = 2.63$ (с, 3H, CH_3), 2.73 (с, 3H, CH_3), 7.33 (т, $J = 8.37$ Hz, 1H, $\text{H}^{\text{аром}}$), 7.43 (т, $J = 7.40$ Hz, 1H, $\text{H}^{\text{аром}}$), 7.73 (д, $J = 7.92$ Hz, 1H, $\text{H}^{\text{аром}}$), 7.91 (д, $J = 6.40$ Hz, 1H, $\text{H}^{\text{аром}}$). ^{13}C ЯМР (75 МГц, CDCl_3): $\delta = 12.4, 27.9, 121.3, 127.4, 128.0, 131.3, 131.4, 134.5, 135.6, 154.8, 157.1, 195.1$. MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 279, 281 (100) $[\text{M}]^+$, 200 (10) $[\text{M} - \text{Br}]^+$. Вычислено $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{NO}_2\text{Br}$: C, 51.45; H, 3.60; N, 5.00; Br, 28.53; найдено: C, 52.32; H, 3.97; N, 4.71; Br, 28.42.

1-[2-(4-фторфенил)-5-метил-1,3-оксазол-4-ил]этанон (2i)



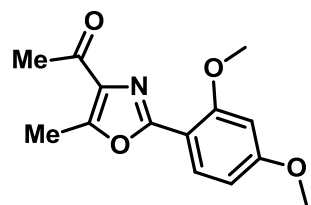
*Описан ранее.*¹³⁹ Белый порошок; выход: 0.136 г (78%); т. пл. 85-87 °С, (лит.²⁹ т. пл. 84-85 °С). ^1H ЯМР (300 МГц, CDCl_3): $\delta = 2.60$ (с, 3H, CH_3), 2.70 (с, 3H, CH_3), 7.17 (т, $J = 8.64$ 2H, $\text{H}^{\text{аром}}$), 8.05 (дд, $J = 8.74, 5.34$ Hz, 2H, $\text{H}^{\text{аром}}$).

1-[2-(4-метоксифенил)-5-метил-1,3-оксазол-4-ил]этанон (2j)



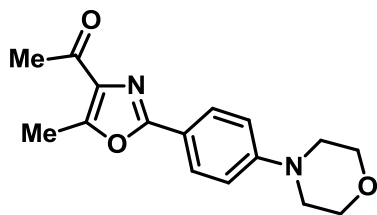
*Описан ранее.*¹³⁹ Белый порошок; выход: 0.141 г (76%); т. пл. 94-96 °С, (лит.^{29(Mendel)} mp 92-94 °С). ^1H ЯМР (300 МГц, CDCl_3): $\delta = 2.60$ (с, 3H, CH_3), 2.69 (с, 3H, CH_3), 3.88 (с, 3H, CH_3), 6.98 (д, $J = 8.84$ Hz, 2H, $\text{H}^{\text{аром}}$), 7.98 (д, $J = 8.83$ Hz, 2H, $\text{H}^{\text{аром}}$).

1-[2-(2,4-диметоксифенил)-5-метил-1,3-оксазол-4-ил]этанон (2k)



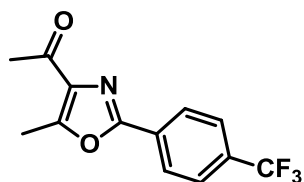
Белый порошок; выход: 0.180 г (86%); т. пл. 78-80 °С. ^1H ЯМР (300 МГц, CDCl_3): $\delta = 2.62$ (с, 3H, CH_3), 2.70 (с, 3H, CH_3), 3.88 (с, 3H, CH_3), 3.94 (с, 3H, CH_3), 6.57-6.61 (м, 2H, $\text{H}^{\text{аром}}$), 7.86 (д, $J = 8.49$ Hz, 1H, $\text{H}^{\text{аром}}$). ^{13}C ЯМР (75 МГц, CDCl_3): $\delta = 12.3, 27.9, 55.5, 56.0, 99.1, 105.2, 109.1, 131.5, 135.3, 153.8, 157.5, 159.0, 162.9, 195.2$. MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 261 (100) $[\text{M}]^+$, 218 (25) $[\text{M} - \text{CH}_3\text{C}(\text{O})]^+$. Вычислено $\text{C}_{14}\text{H}_{15}\text{NO}_4$: C, 64.36; H, 5.79; N, 5.36; найдено: C, 64.77; H, 6.34; N, 5.18.

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



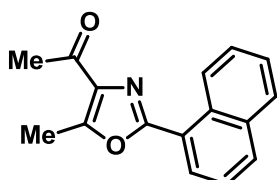
Белый порошок; выход: 0.172 г (75%); т. пл. 177-178 °С. ^1H ЯМР (300 МГц, CDCl_3): δ = 2.60 (с, 3H, CH_3), 2.68 (с, 3H, CH_3), 3.26-3.30 (м, 4H, $2 \times \text{CH}_2$), 3.88-3.91 (м, 4H, $2 \times \text{CH}_2$), 6.96 (д, J = 8.84 Hz, 2H, $\text{H}^{\text{аром}}$), 7.93 (д, J = 8.82 Hz, 2H, $\text{H}^{\text{аром}}$). ^{13}C ЯМР (75 МГц, CDCl_3): δ = 12.3, 27.9, 48.4 (2C), 66.6 (2C), 114.8 (2C), 118.1, 127.7 (2C), 135.6, 152.3, 153.7, 158.9, 195.3. MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 286 (100) $[\text{M}]^+$, 228 (40) $[\text{M} - \text{CH}_3\text{C}(\text{O}), \text{CH}_3]^+$. Вычислено $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_3$: C, 67.12; H, 6.34; N, 9.78; найдено: C, 67.20; H, 6.36; N, 9.73.

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



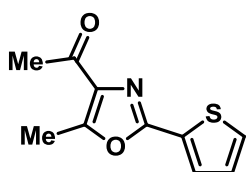
*Описан ранее.*¹³⁹ Белый порошок; выход: 0.127 г (59%); т. пл. 82-84 °С, (лит. ^{29(Mendel)} 81-82 °С). ^1H ЯМР (300 МГц, CDCl_3): δ = 2.62 (с, 3H, CH_3), 2.73 (с, 3H, CH_3), 7.74 (д, J = 8.28 Hz, 2H, $\text{H}^{\text{аром}}$), 8.17 (д, J = 8.21 Hz, 2H, $\text{H}^{\text{аром}}$).

1-(5-Метил-2-нафталин-1-ил-1,3-оксазол-4-ил)этанон (2n)



Светло-зеленый порошок; выход: 0.169 г (84%); т. пл. 111-112 °С. ^1H ЯМР (300 МГц, CDCl_3): δ = 2.72 (с, 3H, CH_3), 2.78 (с, 3H, CH_3), 7.54-7.62 (м, 2H, $\text{H}^{\text{аром}}$), 7.69 (т, J = 7.58 Hz, 1H, $\text{H}^{\text{аром}}$), 7.94 (д, J = 8.07 Hz, 1H, $\text{H}^{\text{аром}}$), 8.00 (д, J = 8.18 Hz, 1H, $\text{H}^{\text{аром}}$), 8.20 (д, J = 7.28 Hz, 1H, $\text{H}^{\text{аром}}$), 9.34 (д, J = 8.60 Hz, 1H, $\text{H}^{\text{аром}}$). ^{13}C ЯМР (75 МГц, CDCl_3): δ = 12.3, 28.0, 123.1, 124.9, 126.0, 126.4, 127.7, 127.8, 128.6, 130.0, 131.5, 134.0, 135.8, 154.0, 158.3, 195.2. MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 251 (100) $[\text{M}]^+$, 236 (20) $[\text{M} - \text{CH}_3]^+$. Вычислено $\text{C}_{16}\text{H}_{13}\text{NO}_2$: C, 76.48; H, 5.21; N, 5.57; найдено: C, 76.52; H, 5.27; N, 5.37.

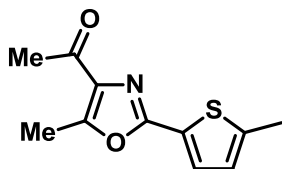
1-(5-Метил-2-тиофен-2-ил-1,3-оксазол-4-ил)этанон (2o)



Желтоватый порошок; выход: 0.143 г (86%); т. пл. 88-90 °С. ^1H ЯМР (300 МГц, CDCl_3): δ = 2.59 (с, 3H, CH_3), 2.69 (с, 3H, CH_3), 7.12-7.15 (м, 1H, $\text{H}^{\text{аром}}$), 7.46 (д, J = 4.96 Hz, 1H, $\text{H}^{\text{аром}}$), 7.68 (д, J = 3.62 Hz, 1H, $\text{H}^{\text{аром}}$). ^{13}C ЯМР (75 МГц, CDCl_3): δ = 12.3, 27.9, 127.9,

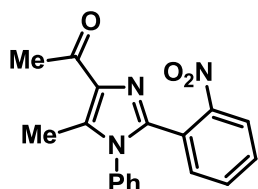
128.1, 128.6, 129.2, 135.6, 153.9, 154.8, 194.9. MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 207 (100) $[M]^+$, 192 (30) $[M - CH_3]^+$. Вычислено $C_{10}H_9NO_2S$: C, 57.95; H, 4.38; N, 6.76; S, 15.47; найдено: C, 57.57; H, 4.21; N, 6.52; S, 15.44.

1-[5-Метил-2-(5-метилтиофен-2-ил)-1,3-оксазол-4-ил]этанон (2p)



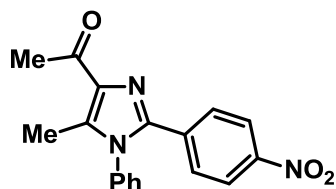
Желтый порошок; выход: 0.119 г (67%); т. пл. 83-85 °С. 1H ЯМР (300 MHz, $CDCl_3$): δ = 2.54 (с, 3H, CH_3), 2.57 (с, 3H, CH_3), 2.66 (с, 3H, CH_3), 6.77 (д, J = 3.25 Hz, 1H, $H^{аром}$), 7.46 (д, J = 3.58 Hz, 1H, $H^{аром}$). ^{13}C ЯМР (75 MHz, $CDCl_3$): δ = 12.2, 15.4, 27.9, 126.3, 126.7, 128.3, 135.4, 143.8, 153.6, 154.9, 195.0. MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 221 (100) $[M]^+$. Вычислено $C_{11}H_{11}NO_2S$: C, 59.71; H, 5.01; N, 6.33; S, 14.49; найдено: C, 59.91; H, 4.99; N, 5.92; S, 14.40.

1-[5-метил-2-(2-нитрофенил)-1-фенил-1H-имидазол-4-ил]этанон (5a)



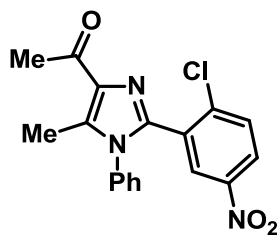
Желтый порошок; выход: 0.160 г (63%); т. пл. 148-150 °С. 1H ЯМР (300 MHz, $CDCl_3$): δ = 2.47 (с, 3H, CH_3), 2.70 (с, 3H, CH_3), 7.11 (д, J = 4.73 Hz, 2H, $H^{аром}$), 7.38 (м, 3H, $H^{аром}$), 7.56 (м, 3H, $H^{аром}$), 7.91 (д, J = 8.18 Hz, 1H, $H^{аром}$). ^{13}C ЯМР (75 MHz, $CDCl_3$): δ = 11.2, 28.0, 117.5, 120.1, 125.2 (2C), 127.8, 130.2 (2C), 130.7, 130.5, 131.2, 131.5, 132.8, 141.3, 144.1, 147.9, 191.7. MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 321 (15) $[M]^+$; масс-спектр высокого разрешения (ESI): $[M + H]^+$ вычислено $C_{18}H_{15}N_3O_3$: 322.1186; найдено: 322.1180.

1-[5-метил-2-(4-нитрофенил)-1-фенил-1H-имидазол-4-ил]этанон (5b)



Ярко-желтый порошок; выход: 0.190 г (75%); т. пл. 175-177 °С. 1H ЯМР (300 MHz, $CDCl_3$): δ = 2.44 (с, 3H, CH_3), 2.70 (с, 3H, CH_3), 7.24 (дд, J = 6.19, 2.78, 2H, $H^{аром}$), 7.58 (м, 5H, $H^{аром}$), 8.08 (д, J = 8.83 Hz, 2H, $H^{аром}$). ^{13}C ЯМР (75 MHz, $CDCl_3$): δ = 11.1, 27.6, 123.5 (2C), 127.6 (2C), 128.8 (2C), 130.0, 130.3 (2C), 130.4, 135.8, 137.6, 137.9, 143.2, 147.3, 196.2. MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 321 (100) $[M]^+$, 306 (50) $[M - CH_3]^+$; масс-спектр высокого разрешения (ESI): $[M + H]^+$ вычислено $C_{18}H_{15}N_3O_3$: 322.1186; найдено: 322.1189.

1-[2-(2-хлор-5-нитрофенил)-5-метил-1-фенил-1*H*-имидазол-4-ил]этанон
(5c)



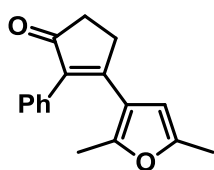
Светло-оранжевый порошок; выход: 0.182 г (65%); т. пл. 188-190 °С.

^1H ЯМР (300 МГц, CDCl_3): δ = 2.49 (с, 3H, CH_3), 2.68 (с, 3H, CH_3), 7.15 (м, 2H, $\text{H}^{\text{аром}}$), 7.41 (м, 3H, $\text{H}^{\text{аром}}$), 7.50 (д, J = 8.81 Hz, 1H, $\text{H}^{\text{аром}}$), 8.15 (дд, J = 8.81, 2.43 Hz, 1H, $\text{H}^{\text{аром}}$), 8.29 (д, J = 2.39 Hz, 1H, $\text{H}^{\text{аром}}$). ^{13}C ЯМР (75 МГц, CDCl_3): δ = 11.2, 27.7, 125.4, 127.3 (2C), 127.7, 129.6, 129.6 (2C), 130.7, 131.5, 134.5, 136.3, 137.3, 141.3, 141.6, 146.0, 196.0. MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 354 (100) $[\text{M} - \text{H}]^+$, 340 (60) $[\text{M} - \text{CH}_3]^+$, 356 (35) $[\text{M} + \text{H}]^+$; масс-спектр высокого разрешения (ESI): $[\text{M} + \text{H}]^+$ вычислено $\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{ClN}_3\text{O}_3$: 356.0796; найдено: 356.0788.

III.2. Синтез 2,3-диарилциклопент-2-енонов.

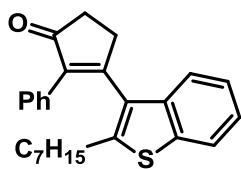
К раствору кетоксида **6** (10 ммоль) в абс. бензоле (30 мл) прибавили металлический натрий (23 мг, 10 ммоль), полученную смесь перемешивали 2 часа при комнатной температуре, прибавляли бромкетон **7** (2.5 ммоль) и оставляли на всю ночь. Полученную реакционную смесь выливали в воду (150 мл), экстрагировали этилацетатом (3×50 мл). Объединенные органические фазы промывали водой (100 мл) и упарили под вакуумом. Остаток растворили в этаноле (37 мл), прибавили раствор КОН (2,80 г, 50 ммоль) в воде (37 мл) и кипятили до завершения реакции (контроль по ТСХ). Затем реакционную смесь охладил, экстрагировали с этилацетатом (3×50 мл), объединенные органические фазы промывали водой (100 мл), сушили над сульфатом магния и упарили под вакуумом. Остаток очищали колоночной хроматографией петролейный эфир/этилацетат (2:1, 3:1 либо 4:1).

3-(2,5-Диметилфуран-3-ил)-2-фенилциклопент-2-ен-1-он (9b)



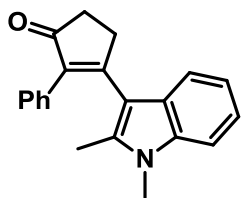
Желтый аморфный порошок; выход: 0.504 г (20%). ^1H ЯМР (300 МГц, CDCl_3): $\delta = 2.04$ (с, 3H, CH_3), 2.18 (с, 3H, CH_3), 2.61-2.70 (м, 2H, CH_2), 2.90-3.00 (м, 2H, CH_2), 5.69 (с, 1H, $\text{H}^{\text{фуран}}$), 7.22-7.45 (м, 5H, $\text{H}^{\text{аром}}$). ^{13}C ЯМР (75 МГц, CDCl_3): $\delta = 13.2, 14.2, 30.0, 34.7, 106.3, 117.8, 127.5, 128.3, 129.3, 133.0, 138.2, 150.4, 150.5, 162.5, 207.2$; масс-спектр высокого разрешения (ESI-TOF) m/z : $[\text{M} + \text{H}]^+$ вычислено $\text{C}_{17}\text{H}_{17}\text{O}_2$ 253.1223; найдено 253.1220. MS (EI): m/z (%) = 252 (15) $[\text{M}]^+$, 237 (10) $[\text{M} - \text{CH}_3]^+$, 43 (100).

3-(2-Гептил-1-бензотиофен-3-ил)-2-фенилциклопент-2-ен-1-он (9c)



Белый порошок; выход: 1.01г (26%); т. пл. 95-98 °С. ^1H ЯМР (300 МГц, CDCl_3): $\delta = 0.89$ (т, $J = 6.9$ Hz, 3H, CH_3), 1.03-1.51 (м, 10H, $(\text{CH}_2)_5$), 2.31-2.65 (м, 2H, CH_2), 2.73-2.91 (м, 3H, $\frac{1}{2} \text{CH}_2 + \text{CH}_2$), 3.16-3.33 (м, 1H, $\frac{1}{2} \text{CH}_2$), 7.13-7.40 (м, 7H, $\text{H}^{\text{аром}}$), 7.50-7.59 (м, 1H, $\text{H}^{\text{аром}}$), 7.50-7.59 (м, 1H, $\text{H}^{\text{аром}}$), 7.76-7.87 (м, 1H, $\text{H}^{\text{аром}}$). ^{13}C ЯМР (75 МГц, CDCl_3): $\delta = 14.1, 22.6, 29.0, 29.3, 29.4, 31.3, 31.7, 35.4, 51.0, 121.8, 122.4, 124.0, 124.5, 127.1, 127.9, 128.1, 128.5, 128.8, 129.4, 131.4, 134.3, 138.5, 138.9, 142.6, 143.0, 166.3, 207.2$; масс-спектр высокого разрешения (ESI-TOF) m/z : $[\text{M} + \text{H}]^+$ вычислено $\text{C}_{26}\text{H}_{29}\text{OS}$ 389.1934; найдено 389.1928. MS (EI): m/z (%) = 388 (95) $[\text{M}]^+$, 289 (100) $[\text{M} - \text{C}_7\text{H}_{15}]^+$.

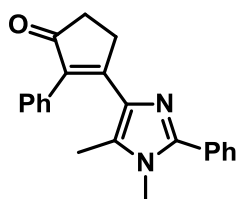
3-(1,2-Диметил-1H-индол-3-ил)-2-фенилциклопент-2-ен-1-он (9d)



Желтый порошок; выход: 0,873 г (29%); т. пл. 196-198 °С. ^1H ЯМР (300 МГц, CDCl_3): $\delta = 1.81$ (с, 3H, CH_3), 2.71-2.83 (м, 2H, CH_2), 3.18-3.28 (м, 2H, CH_2), 7.13-7.37 (м, 8H, $\text{H}^{\text{аром}}$), 7.61 (д, $J = 7.8$ Hz, 1H, $\text{H}^{\text{аром}}$). ^{13}C ЯМР (75 МГц, CDCl_3): $\delta = 11.9, 29.8, 31.3, 35.5, 109.2, 109.7, 119.7, 120.3, 121.5, 126.3, 127.0, 128.2, 129.1, 133.5, 135.8, 137.5, 137.8, 167.0, 207.5$; масс-спектр высокого разрешения (ESI-TOF) m/z : $[\text{M} + \text{H}]^+$ вычислено $\text{C}_{21}\text{H}_{20}\text{NO}$ 302.1539; найдено 302.1543. MS (EI): m/z (%) = 301 (50) $[\text{M}]^+$, 45 (100).

3-(1,5-Диметил-2-фенил-1*H*-имидазол-4-ил)-2-фенилциклопент-2-ен-1-он

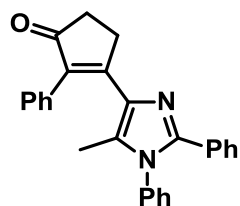
(9e)



Желтый порошок; выход: 1.74 г (53%); т. пл. 148-150 °С. ¹H ЯМР (300 МГц, CDCl₃): δ = 1.50 (с, 3H, CH₃), 2.61-2.71 (м, 2H, CH₂), 3.12-3.22 (м, 2H, CH₂), 3.48 (с, 3H, CH₃), 7.24-7.38 (м, 5H, H^{аром}), 7.41-7.52 (м, 3H, H^{аром}), 7.62 (д, *J* = 6.7 Hz, 2H, H^{аром}). ¹³C ЯМР (75 МГц, CDCl₃): δ = 10.4, 29.9, 31.9, 34.9, 127.2, 128.3, 128.6, 128.7, 128.9 (2C), 129.2, 130.5, 133.6, 133.9, 137.0, 148.4, 165.1, 207.9; масс-спектр высокого разрешения (ESI-TOF) *m/z*: [M + H]⁺ вычислено C₂₂H₂₁N₂O 329.1648; найдено 329.1643. MS (EI): *m/z* (%) = 328 (100) [M]⁺, 313 (40) [M-CH₃]⁺.

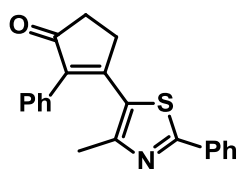
3-(1,2-Дифенил-5-метил-1*H*-имидазол-4-ил)-2-фенилциклопент-2-ен-1-он

(9f)



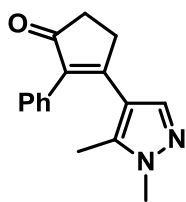
Белый порошок; выход: 1.91 г (49%); т. пл. 155-157 °С. ¹H ЯМР (300 МГц, CDCl₃): δ = 1.32 (с, 3H, CH₃), 2.69-2.80 (м, 2H, CH₂), 3.30-3.43 (м, 2H, CH₂), 7.06-7.58 (м, 15H, H^{аром}). ¹³C ЯМР (75 МГц, CDCl₃): δ = 10.9, 29.8, 35.0, 127.3, 127.8, 128.2 (2C), 128.3, 128.4, 129.0, 129.3, 129.7, 130.1, 130.4, 133.5, 134.4, 136.8, 137.6, 147.5, 164.9, 207.9; масс-спектр высокого разрешения (ESI-TOF) *m/z*: [M + H]⁺ вычислено C₂₇H₂₃N₂O 391.1805; найдено 391.1804. MS (EI): *m/z* (%) = 390 (30) [M]⁺, 180 (95), 77 (100) [C₆H₅]⁺.

3-(4-Метил-2-фенил-1,3-тиазол-5-ил)-2-фенилциклопент-2-ен-1-он (9g)



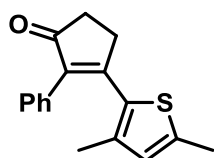
Желтый crystals, выход: 1.29 г (39%); т. пл. 92-94 °С. ¹H ЯМР (200 МГц, CDCl₃): δ = 2.04 (с, 3H, CH₃), 2.68-2.81 (м, 2H, CH₂), 2.99-3.14 (м, 2H, CH₂), 7.23-7.54 (м, 8H, H^{аром}), 7.82-7.97 (м, 2H, H^{аром}). ¹³C ЯМР (75 МГц, CDCl₃): δ = 17.6, 32.1, 35.0, 126.5, 127.8, 128.3, 128.7, 129.0, 129.2, 130.5, 131.9, 133.0, 140.8, 152.9, 159.5, 168.2, 206.2; масс-спектр высокого разрешения (ESI-TOF) *m/z*: [M + H]⁺ вычислено C₂₁H₁₈NOS 332.1104; найдено 332.1098. MS (EI): *m/z* (%) = 331 (85) [M]⁺, 316 (50) [M-CH₃]⁺, 77 (100) [C₆H₅]⁺.

3-(5-Метил-1-фенил-1Н-пиразол-4-ил)-2-фенилциклопент-2-ен-1-он (9h)



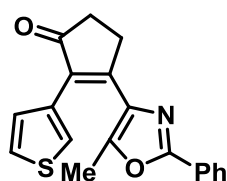
Белый crystals, выход: 1.38 г (44%); т. пл. 138-141 °С. ^1H ЯМР (300 МГц, CDCl_3): δ = 1.82 (с, 3H, CH_3), 2.67-2.78 (м, 2H, CH_2), 3.01-3.13 (м, 2H, CH_2), 7.24-7.50 (м, 10H, $\text{H}^{\text{аром}}$), 7.64 (с, 1H, $\text{H}^{\text{пиразол}}$). ^{13}C ЯМР (75 МГц, CDCl_3): δ = 12.6, 30.3, 34.7, 117.5, 125.2, 127.7, 128.3, 128.6, 129.2 (2C), 133.1, 137.7, 138.1, 139.0, 139.8, 161.9, 206.8; масс-спектр высокого разрешения (ESI-TOF) m/z : $[\text{M} + \text{H}]^+$ вычислено $\text{C}_{21}\text{H}_{19}\text{N}_2\text{O}$ 315.1492; найдено: 315.1486. MS (EI): m/z (%) = 314 (35) $[\text{M}]^+$, 299 (10) $[\text{M}-\text{CH}_3]^+$, 77 (100) $[\text{C}_6\text{H}_5]^+$.

3-(3,5-Диметилтиофен-2-ил)-2-фенилциклопент-2-ен-1-он (9i)



Желтый порошок; выход: 0,992 г (37%); т. пл. 114-117 °С. ^1H ЯМР (300 МГц, CDCl_3): δ = 1.67 (с, 3H, CH_3), 2.45 (с, 3H, CH_3), 2.64-2.77 (м, 2H, CH_2), 2.95-3.08 (м, 2H, CH_2), 6.48 (с, 1H, $\text{H}^{\text{тиофен}}$), 7.23-7.41 (м, 5H, $\text{H}^{\text{аром}}$). ^{13}C ЯМР (75 МГц, CDCl_3): δ = 15.4, 16.0, 32.0, 35.0, 127.7, 128.4, 129.3, 130.2, 131.1, 132.8, 138.1, 138.6, 142.3, 162.8, 206.8; масс-спектр высокого разрешения (ESI-TOF) m/z : $[\text{M} + \text{H}]^+$ вычислено $\text{C}_{17}\text{H}_{17}\text{OS}$ 269.0995; найдено 269.0995. MS (EI): m/z (%) = 268 (90) $[\text{M}]^+$, 253 (30) $[\text{M}-\text{CH}_3]^+$, 211 (100).

3-(5-метил-2-фенилоксазол-4-ил)-2-(тиофен-3-ил)циклопент-2-ен-1-он (15)

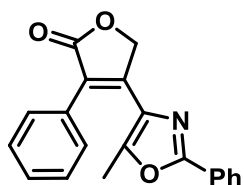


Желтый порошок; выход: 0,803 г (25%); т. пл. 155-157 °С. ^1H ЯМР (300 МГц, CDCl_3): δ = 1.91 (с, 3H, CH_3), 2.65-2.72 (м, 2H, CH_2), 3.05-3.12 (м, 2H, CH_2), 7.13 (д, J = 5.0 Hz, 1H, $\text{H}^{\text{тиофене}}$), 7.26-7.33 (м, 1H, $\text{H}^{\text{тиофене}}$), 7.43-7.52 (м, 3H, $\text{H}^{\text{аром}}$), 7.62-7.68 (м, 1H, $\text{H}^{\text{тиофене}}$), 8.00-8.10 (м, 2H, $\text{H}^{\text{аром}}$). ^{13}C ЯМР (75 МГц, CDCl_3): δ = 11.7, 29.3, 34.6, 125.0, 125.2, 126.2, 127.0, 127.7, 128.8, 130.5, 131.9, 133.2, 134.6, 148.0, 159.6, 160.7, 207.2; масс-спектр высокого разрешения (ESI-TOF) m/z : $[\text{M} + \text{Na}]^+$ вычислено $\text{C}_{19}\text{H}_{15}\text{NO}_2\text{SNa}$ 344.0716; найдено 344.0705. MS (EI): m/z (%) = 321 (20) $[\text{M}]^+$, 43 (100).

III.3. Синтез 3,4-диарилфуран-2(5H)-онов.

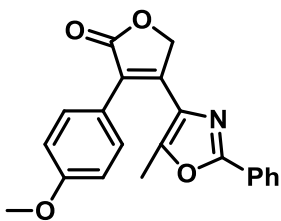
К раствору фенилуксусной кислоты **10** (3 ммоль) в 10 мл ДМФА прибавили поташа (4.5 ммоль) и через полученную смесь пропускали аргон в течение 20 минут. Затем прибавили бромкетон **11** (3 ммоль) и оставили перемешиваться при комнатной температуре в атмосфере аргона 30 минут и далее грели при 80°C 2 часа. Полученную реакционную смесь охладили, вылили в воду (200 мл) и экстрагировали с этилацетатом (3 × 50 мл). Объединенные органические фазы промыли с водой (2 × 100 мл), сушили над сульфатом магния и упарили под вакуумом. Остаток затирали с холодным этанолом (5 мл) и фильтровали.

4-(5-Метил-2-фенил-1,3-оксазол-4-ил)-3-фенилфуран-2(5H)-он (**13a**)



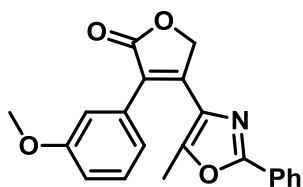
Желтый порошок, выход: 0,890 г (70%); получено из 5 ммоль фенилуксусной кислоты; т. пл. 197-200 °С. ¹H ЯМР (300 MHz, CDCl₃): δ = 1.79 (с, 3H, CH₃), 5.24 (с, 2H, CH₂), 7.33-7.67 (м, 8H, H^{аром}), 7.91-8.11 (м, 2H, H^{аром}). ¹³C ЯМР (75 MHz, CDCl₃): δ = 12.0, 70.8, 125.3, 126.2, 126.4, 126.7, 128.6, 128.8, 128.9, 129.1, 129.3, 130.7, 148.9, 149.3, 160.9, 173.3; масс-спектр высокого разрешения (ESI-TOF) m/z: [M + H]⁺ вычислено C₂₀H₁₆NO₃ 318.1125; найдено 318.1121. MS (EI): m/z (%) = 317 (100) [M]⁺.

3-(4-Метоксифенил)-4-(5-метил-2-фенил-1,3-оксазол-4-ил)фуран-2(5H)-он (**13b**)



Желтый порошок; выход: 0.58 г (56%); т. пл. 130-133 °С; ИК (KBr), cm⁻¹: 3464, 2970, 1739; ¹H ЯМР (300 MHz, CDCl₃) δ = 1.89 (с, 3H, CH₃), 3.86 (с, 3H, CH₃), 5.22 (с, 2H, CH₂), 6.96 (д, J = 8.6 Hz, 2H, H^{аром}), 7.50-7.52 (м, 5H, H^{аром}), 8.01 (м, 2H, H^{аром}); ¹³C ЯМР (75 MHz, CDCl₃) δ = 12.2, 55.3, 70.8, 114.1 (2C), 122.9, 124.9, 126.2 (2C), 126.7, 128.9 (2C), 129.0, 130.4 (2C), 130.7, 147.9, 148.6, 159.9, 160.9, 173.6; масс-спектр высокого разрешения (ESI-TOF) m/z: [M + H]⁺ вычислено C₂₁H₁₇NO₄: 348.1230; найдено: 348.1227; MS (EI) m/z (%) = 347 (18) [M], 187 (25), 43 (100).

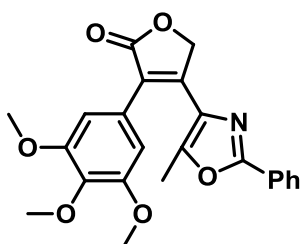
3-(3-Метоксифенил)-4-(5-метил-2-фенил-1,3-оксазол-4-ил)фуран-2(5H)-он



(13c)

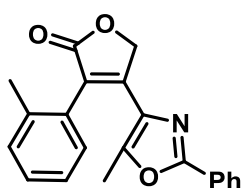
Желтый порошок; выход: 0.60 г (58%); т. пл. 139-141 °С; ИК (KBr), cm^{-1} : 3476, 3424, 2952, 1750; ^1H ЯМР (300 MHz, CDCl_3) δ = 1.85 (с, 3H, CH_3), 3.82 (с, 3H, CH_3), 5.25 (с, 2H, CH_2), 6.94 (д, J = 7.6 Hz, 1H, $\text{H}^{\text{аром}}$), 7.11 (м, 2H, $\text{H}^{\text{аром}}$), 7.34 (т, J = 8.0 Hz, 1H, $\text{H}^{\text{аром}}$), 7.49 (м, 3H, $\text{H}^{\text{аром}}$), 8.01 (м, 2H, $\text{H}^{\text{аром}}$); ^{13}C ЯМР (75 MHz, CDCl_3) δ = 12.1, 55.4, 70.8, 114.6, 114.6, 121.5, 125.1, 126.3 (2C), 126.7, 128.8, 128.9 (2C), 129.7, 130.8, 132.0, 149.1, 149.5, 159.8, 160.9, 173.2; масс-спектр высокого разрешения (ESI-TOF) m/z : $[\text{M} + \text{H}]^+$ вычислено $\text{C}_{21}\text{H}_{17}\text{NO}_4$: 348.1230; найдено: 348.1221; MS (EI) m/z (%) = 347 (100) [M], 105 (60), 43 (25).

3-(3,4,5-Триметоксифенил)-4-(5-метил-2-фенил-1,3-оксазол-4-ил)фуран-2(5H)-он (13d)



Желтый порошок; выход: 0.83 г (68%); т. пл. 167-169 °С. ИК (KBr), cm^{-1} : 3465, 2942, 1748, 1127; ^1H ЯМР (300 MHz, CDCl_3) δ = 1.94 (с, 3H, CH_3), 3.83 (с, 6H, CH_3), 3.89 (с, 3H, CH_3), 5.25 (с, 2H, CH_2), 6.79 (с, 2H, $\text{H}^{\text{аром}}$), 7.49-7.51 (м, 3H, $\text{H}^{\text{аром}}$), 8.00-8.03 (м, 2H, $\text{H}^{\text{аром}}$); ^{13}C ЯМР (75 MHz, CDCl_3) δ = 12.2, 56.3 (2C), 60.9, 70.8, 106.5 (2C), 125.1, 125.9, 126.2 (2C), 126.5, 128.8 (2C), 128.9, 130.8, 138.5, 148.9, 149.1, 153.4 (2C), 160.9, 173.2; масс-спектр высокого разрешения (ESI-TOF) m/z : $[\text{M} + \text{Na}]^+$ вычислено $\text{C}_{23}\text{H}_{21}\text{NO}_6$: 430.1261; найдено: 430.1251; MS (EI) m/z (%) = 407 (100) [M], 247 (40), 105 (45).

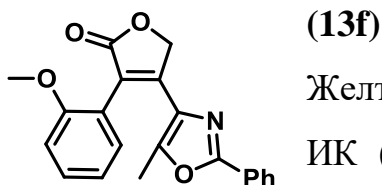
3-(2-Метилфенил)-4-(5-метил-2-фенил-1,3-оксазол-4-ил)фуран-2(5H)-он (13e)



Желтый порошок; выход: 0.63 г (63%); т. пл. 182-184 °С; ИК (KBr), cm^{-1} : 3424, 2930, 1754; ^1H ЯМР (300 MHz, CDCl_3) δ = 1.67 (с, 3H, CH_3), 2.26 (с, 3H, CH_3), 5.32-5.35 (м, 2H, CH_2), 7.23-7.25 (м, 2H, $\text{H}^{\text{аром}}$), 7.31-7.33 (м, 2H, $\text{H}^{\text{аром}}$), 7.47-7.49 (м, 3H, $\text{H}^{\text{аром}}$), 7.97-8.00 (м, 2H, $\text{H}^{\text{аром}}$); ^{13}C ЯМР (75 MHz, CDCl_3) δ = 11.3, 19.9, 71.1, 125.6, 126.0,

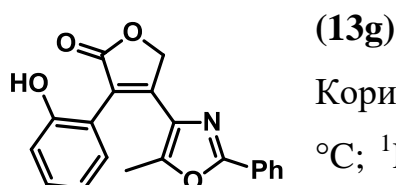
126.2 (2C), 126.6, 128.9 (2C), 129.0, 129.1, 130.3, 130.5, 130.7, 131.0, 137.5, 149.9, 150.9, 160.5, 173.3; масс-спектр высокого разрешения (ESI-TOF) m/z : $[M + H]^+$ вычислено $C_{21}H_{17}NO_3$: 332.1281; найдено: 332.1273; MS (EI) m/z (%) = 331 (18) [M], 105 (100), 43 (25).

3-(2-Метоксифенил)-4-(5-метил-2-фенил-1,3-оксазол-4-ил)фуран-2(5H)-он



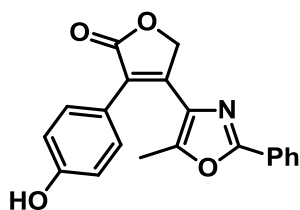
Желтый порошок; выход: 0.47 г (45%); т. пл. 177-179 °С; ИК (KBr), cm^{-1} : 3433, 2940, 1744; 1H ЯМР (300 МГц, $CDCl_3$) δ = 1.79 (с, 3H, CH_3), 3.77 (с, 3H, CH_3), 5.31(с, 2H, CH_2), 6.98-7.05 (м, 2H, $H^{аром}$), 7.30-7.32 (м, 1H, $H^{аром}$), 7.37-7.43 (м, 1H, $H^{аром}$), 7.47-7.49 (м, 3H, $H^{аром}$), 7.98-8.00 (м, 2H, $H^{аром}$); ^{13}C ЯМР (75 МГц, $CDCl_3$) δ = 11.6, 55.7, 71.0, 111.3, 120.3, 120.7, 123.0, 126.2 (2C), 126.8, 128.9 (2C), 129.5, 130.5, 130.6, 131.2, 149.4, 150.6, 157.8, 160.3, 173.4; масс-спектр высокого разрешения (ESI-TOF) m/z : $[M + H]^+$ вычислено $C_{21}H_{17}NO_4$: 348.1230; найдено: 348.1222; MS (EI) m/z (%) = 347 (25) [M], 316 (100), 43 (100).

3-(2-гидроксифенил)-4-(5-метил-2-фенилоксазол-4-ил)фуран-2(5H)-он



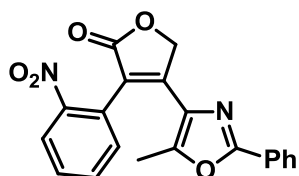
Коричневый порошок; выход: 0.94 г (94%); т. пл. 223-225 °С; 1H ЯМР (300 МГц, $DMCO-d_6$) δ = 1.93 (с, 3H, CH_3), 5.32 (с, 2H, CH_2), 6.84-6.92 (м, 2H, $H^{аром}$), 7.17-7.27 (м, 2H, $H^{аром}$), 7.51-7.53 (м, 3H, $H^{аром}$), 7.86-7.89 (м, 2H, $H^{аром}$), 9.45 (с, 1H, OH); ^{13}C ЯМР (75 МГц, $DMCO-d_6$) δ = 11.7, 70.8, 115.8, 115.9, 119.0, 119.1, 126.2 (2C), 126.5, 129.6 (2C), 130.3, 131.3, 131.5, 150.1, 150.6, 155.9, 156.1, 159.6, 173.4; масс-спектр высокого разрешения (ESI-TOF) m/z $[M + H]^+$ вычислено $C_{20}H_{15}NO_4$ 334.1080, найдено 334.1074; масс (EI) m/z 333 (50) [M], 316 (22), 230 (33), 187 (26), 115 (58), 105 (100), 77 (62), 43 (100).

3-(4-гидроксифенил)-4-(5-метил-2-фенилоксазол-4-ил)фуран-2(5H)-он (13h)



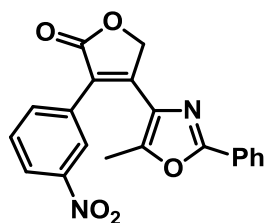
Желтый порошок; выход: 0.72 г (72%); т. пл. 236-239 °С; ^1H ЯМР (300 МГц, ДМСО- d_6) δ = 2.00 (с, 3H, CH_3), 5.25 (с, 2H, CH_2), 6.83 (д, J = 8.0 Hz, 2H, $\text{H}^{\text{аром}}$), 7.33 (д, J = 8.5 Hz, 2H, $\text{H}^{\text{аром}}$), 7.53-7.55 (м, 3H, $\text{H}^{\text{аром}}$), 7.89-7.92 (м, 2H, $\text{H}^{\text{аром}}$), 9.75 (с, 1H, OH); ^{13}C ЯМР (75 МГц, CDCl_3) δ = 12.2, 70.6, 115.4, 115.5, 121.4, 124.6, 126.3 (2C), 126.6, 129.7 (2C), 131.0 (2C), 131.3, 147.7, 149.5, 157.9, 158.2, 160.0, 173.5; масс-спектр высокого разрешения (ESI-TOF) m/z $[\text{M} + \text{H}]^+$ вычислено $\text{C}_{20}\text{H}_{15}\text{NO}_4$ 334.1073, найдено 334.1074; масс (EI) m/z 333 (100) $[\text{M}]$, 304 (33), 246 (17), 173 (43), 115 (18), 43 (28).

4-(5-метил-2-фенилоксазол-4-ил)-3-(2-нитрофенил)фуран-2(5H)-он (13i)



Желтый порошок; выход: 0.76 г (70%); т. пл. 240-242 °С; ^1H ЯМР (300 МГц, CDCl_3) δ = 2.11 (с, 3H, CH_3), 5.35 (дд, J = 61.0, 15.9 Hz, 2H, CH_2), 7.43-7.47 (м, 4H, $\text{H}^{\text{аром}}$), 7.60-7.71 (м, 2H, $\text{H}^{\text{аром}}$), 7.88-7.91 (м, 2H, $\text{H}^{\text{аром}}$), 8.24 (д, J = 7.4 Hz, 1H, $\text{H}^{\text{аром}}$); ^{13}C ЯМР (75 МГц, CDCl_3) δ = 12.3, 70.8, 122.2, 124.8, 126.2 (2C), 126.8, 128.8, 129.6 (2C), 130.5, 131.5, 133.1, 133.9, 149.3, 151.7, 159.9, 172.3; масс-спектр высокого разрешения (ESI-TOF) m/z $[\text{M} + \text{H}]^+$ вычислено $\text{C}_{20}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_5$ 363.0978, найдено 363.0975; масс (EI) m/z 362 (23) $[\text{M}]$, 316 (85), 105 (100).

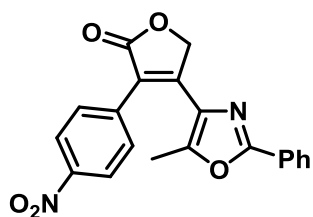
4-(5-метил-2-фенилоксазол-4-ил)-3-(3-нитрофенил)фуран-2(5H)-он (13j).



Желтый порошок; выход: 0.63 г (58%); т. пл. 218-220 °С; ^1H ЯМР (300 МГц, ДМСО- d_6) δ = 2.34 (с, 3H, CH_3), 5.43 (с, 2H, CH_2), 7.51 (м, 3H, $\text{H}^{\text{аром}}$), 7.72-7.81 (м, 3H, $\text{H}^{\text{аром}}$), 7.97 (д, J = 7.0 Hz, 1H, $\text{H}^{\text{аром}}$), 8.27 (д, J = 7.8 Hz, 1H, $\text{H}^{\text{аром}}$), 8.44 (с, 1H, $\text{H}^{\text{аром}}$); ^{13}C ЯМР (75 МГц, ДМСО- d_6) δ = 12.5, 70.6, 122.3, 123.5, 125.1, 126.3 (2C), 126.5, 128.9, 129.6 (2C), 129.7, 131.5, 132.7, 136.8, 147.9, 150.9, 151.4, 159.9, 172.3; масс-спектр высокого разрешения (ESI-TOF) m/z $[\text{M} + \text{H}]^+$

вычислено $C_{20}H_{14}N_2O_5$ 363.0972, найдено 363.0975; масс (EI) m/z 362 (100) [M], 105 (70), 43 (75).

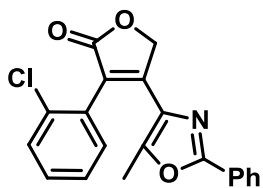
4-(5-метил-2-фенилоксазол-4-ил)-3-(4-нитрофенил)фуран-2(5H)-он (13k)



Красный порошок; выход: 0.62 г (57%); т. пл. 126-128 °С; 1H ЯМР (300 MHz, $CDCl_3$) δ = 2.00 (с, 3H, CH_3), 5.30 (с, 2H, CH_2), 7.48-7.50 (м, 3H, $H^{аром}$), 7.78 (д, J = 8.6 Hz, 2H, $H^{аром}$), 7.96-7.98 (м, 2H, $H^{аром}$), 8.29 (д, J = 8.6 Hz, 2H, $H^{аром}$); ^{13}C ЯМР (75 MHz, $CDCl_3$) δ = 12.6, 70.8, 123.2, 123.5 (2C), 126.3 (2C), 128.6, 128.9 (2C), 130.4 (2C), 131.1, 131.8, 137.3, 147.6, 149.4, 151.2, 161.3, 172.3; масс-спектр высокого разрешения (ESI-TOF) m/z [M + H]⁺ вычислено $C_{20}H_{14}N_2O_5$ 363.0964, найдено 363.0975; масс (EI) m/z 362 (28) [M], 305 (18), 105 (100), 77 (52), 43 (80).

3-(2-хлорфенил)-4-(5-метил-2-фенил-1,3-оксазол-4-ил)фуран-2(5H)-он

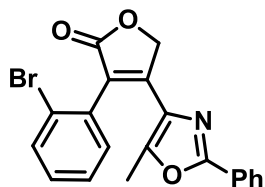
(13l)



Желтый порошок; выход: 0.83 г (79%); т. пл. 181-183 °С; 1H ЯМР (300 MHz, $CDCl_3$) δ = 1.83 (с, 3H, CH_3), 5.36 (с, 2H, CH_2), 7.35-7.40 (м, 3H, $H^{аром}$), 7.46-7.53 (м, 4H, $H^{аром}$), 7.95-7.99 (м, 2H, $H^{аром}$); ^{13}C ЯМР (75 MHz, $CDCl_3$) δ = 11.5, 71.0, 123.4, 126.3 (2C), 126.5, 126.9, 128.8 (2C), 128.9, 129.9, 130.3, 130.5, 130.8, 131.8, 134.4, 149.9, 151.8, 160.6, 172.6; масс-спектр высокого разрешения (ESI-TOF) m/z [M + H]⁺ вычислено $C_{20}H_{14}ClNO_3$ 352.0726, найдено 352.0735; масс (EI) m/z 351 (3) [M], 316 (100) [M - Cl]⁺.

3-(2-бромфенил)-4-(5-метил-2-фенил-1,3-оксазол-4-ил)фуран-2(5H)-он

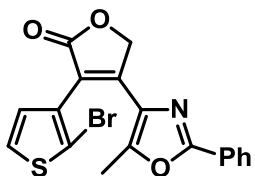
(13m)



Желтый порошок; выход: 0.58 г (49%); т. пл. 161-163 °С; 1H ЯМР (300 MHz, $CDCl_3$) δ = 1.83 (с, 3H, CH_3), 5.35 (с, 2H, CH_2), 7.30-7.43 (м, 3H, $H^{аром}$), 7.46-7.48 (м, 3H, $H^{аром}$), 7.69-7.72 (д, J = 7.8 Hz, 2H, $H^{аром}$), 7.95-7.98 (м, 2H, $H^{аром}$); ^{13}C ЯМР (75 MHz, $CDCl_3$) δ = 11.5, 70.9, 124.4, 125.1, 126.3 (2C), 126.5, 127.5, 128.8 (2C), 128.9, 130.4, 130.7, 131.9, 132.6, 133.1, 150.1, 151.5, 160.5, 172.4; масс-спектр высокого разрешения

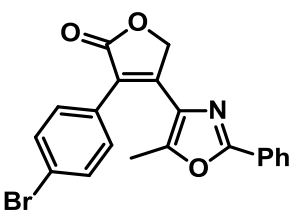
(ESI-TOF) m/z $[M + H]^+$ вычислено $C_{20}H_{14}BrNO_3$ 396.0224, найдено 396.0230; масс (EI) m/z 395-397 (2) $[M]$, 316 (67) $[M - Br]^+$, 126 (13), 103 (12), 77 (18), 43 (100).

3-(2-йодофенил)-4-(5-метил-2-фенил-1,3-оксазол-4-ил)фуран-2(5H)-он (14)



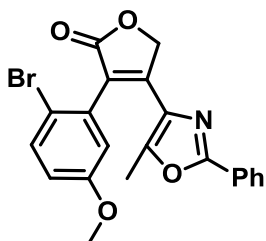
Желтый порошок; выход 0.47 г (35%); т. пл. 182-184 °С; 1H ЯМР (300 МГц, $CDCl_3$) δ = 1.82 (с, 3H, CH_3), 5.36 (с, 2H, CH_2), 7.11-7.16 (т, J = 7.6 Hz, 1H, $H^{аром}$), 7.31 (с, 1H, $H^{аром}$), 7.42-7.49 (м, 4H, $H^{аром}$), 7.96-8.00 (м, 3H, $H^{аром}$); ^{13}C ЯМР (75 МГц, $CDCl_3$) δ = 11.6, 70.9, 99.8, 126.3 (2C), 126.5, 127.9, 128.3, 128.8 (2C), 128.9, 130.3, 130.7, 131.3, 136.7, 139.5, 150.2, 151.1, 160.5, 172.2; масс-спектр высокого разрешения (ESI-TOF) m/z $[M + H]^+$ вычислено $C_{20}H_{14}INO_3$ 444.0075, найдено 444.0091; масс (EI) m/z 443 (8) $[M]$, 316 (100) $[M - I]^+$.

3-(4-бромфенил)-4-(5-метил-2-фенилоксазол-4-ил)фуран-2(5H)-он (13o)



Желтый порошок; выход 0.71 г (60%); т. пл. 184-186 °С; 1H ЯМР (300 МГц, $CDCl_3$) δ = 1.91 (с, 3H, CH_3), 5.24 (с, 2H, CH_2), 7.45 (д, J = 8.4 Hz, 2H, $H^{аром}$), 7.48-7.50 (м, 3H, $H^{аром}$), 7.58 (д, J = 8.3 Hz, 2H, $H^{аром}$), 7.99-8.01 (м, 2H, $H^{аром}$); ^{13}C ЯМР (75 МГц, $CDCl_3$) δ = 12.4, 70.9, 123.1, 124.2, 126.3 (2C), 126.5, 128.7, 128.9 (2C), 129.5, 130.8 (2C), 130.9, 131.8 (2C), 148.8, 149.5, 161.1, 172.9; масс-спектр высокого разрешения (ESI-TOF) m/z $[M + H]^+$ вычислено $C_{20}H_{14}BrNO_3$ 396.0225, найдено 396.0230; масс (EI) m/z 395-397 (100) $[M]$, 368 (28), 338 (12), 235 (24), 126 (26), 105 (39), 77 (30), 43 (100).

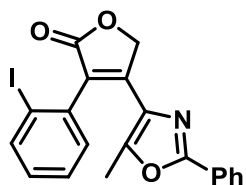
3-(2-бром-5-метоксифенил)-4-(5-метил-2-фенил-1,3-оксазол-4-ил)фуран-2(5H)-он (13p)



Желтый порошок; выход 1.12 г (88%); т. пл. 172-174 °С; 1H ЯМР (300 МГц, $CDCl_3$) δ = 1.88 (с, 3H, CH_3), 3.80 (с, 3H, CH_3), 5.36 (с, 2H, CH_2), 6.86-6.88 (м, 2H, $H^{аром}$), 7.48 (м, 3H, $H^{аром}$), 7.56-7.59 (д, J = 8.5 Hz, 1H, $H^{аром}$), 7.98 (м, 2H, $H^{аром}$); ^{13}C ЯМР (75 МГц, $CDCl_3$) δ = 11.6, 55.6, 71.0, 114.8, 116.6, 117.1, 124.8, 126.3 (2C), 126.5, 128.9 (2C), 130.8, 133.3, 133.8, 150.2, 151.6, 158.9, 160.5, 172.4;

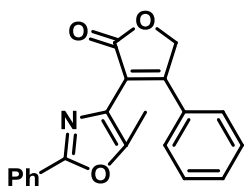
масс-спектр высокого разрешения (ESI-TOF) m/z $[M + H]^+$ вычислено $C_{21}H_{16}BrNO_4$ 426.0327, найдено 426.0335; масс (EI) m/z 344 (76), 105 (100), 77 (100), 43 (43).

3-(2-бромтиофен-3-ил)-4-(5-метил-2-фенилоксазол-4-ил)фуран-2(5H)-он (13q)



Коричневый порошок; выход 1.08 г (90%); т. пл. 198-200°C; 1H ЯМР (300 MHz, $CDCl_3$) δ = 1.94 (с, 3H, CH_3), 5.32 (с, 2H, CH_2), 7.12 (д, J = 5.6 Hz, 1H, $H^{аром}$), 7.39 (д, J = 5.6 Hz, 1H, $H^{аром}$), 7.48-7.50 (м, 3H, $H^{аром}$), 8.00-8.03 (м, 2H, $H^{аром}$); ^{13}C ЯМР (75 MHz, $CDCl_3$) δ = 11.5, 71.4, 113.7, 119.8, 126.3, 126.5 (2C), 126.9, 128.8, 128.9 (2C), 129.5, 131.0, 131.7, 150.3, 151.4, 160.8, 172.5; масс-спектр высокого разрешения (ESI-TOF) m/z $[M + H]^+$ вычислено $C_{18}H_{12}BrNO_3S$ 401.9787 (403.9769), найдено 401.9794 (403.9774); масс (EI) m/z 401-403 (2) [M], 322 (80), 105 (21), 77 (29), 43 (100).

3-(5-Метил-2-фенил-1,3-оксазол-4-ил)-4-фенилфуран-2(5H)-он (15).



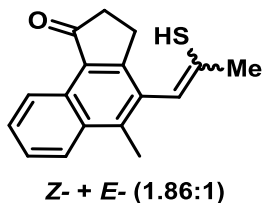
Желтый порошок; выход: 0.29 г (31%); т. пл. 142-144 °C; ИК (KBr), cm^{-1} : 3446, 3060, 2954, 2921, 2854, 1738, 1460, 1063, 682; 1H ЯМР (300 MHz, $CDCl_3$) δ = 2.39 (с, 3H, CH_3), 5.30 (с, 2H, CH_2), 7.41 (с, 1H, $H^{аром}$), 7.44-7.46 (м, 5H, $H^{аром}$), 7.56-7.59 (м, 2H, $H^{аром}$), 7.99-8.02 (м, 2H, $H^{аром}$); ^{13}C ЯМР (75 MHz, $CDCl_3$) δ = 11.6, 29.7, 71.0, 118.2, 126.2 (2C), 127.3, 127.9 (2C), 128.7 (2C), 128.9 (2C), 130.2, 130.3, 131.2, 148.6, 158.7, 160.4, 172.7; масс-спектр высокого разрешения (ESI-TOF) m/z : $[M + H]^+$ вычислено $C_{20}H_{15}NO_3$: 318.1125; найдено: 318.1114; MS (EI) m/z (%) = 317 (100) [M], 272 (33), 105 (67), 77 (33), 43 (46).

III.4. Фотоиндуцированная перегруппировка диарилэтенов

Диарилэтен (0.5 ммоль) растворяли в 5 мл соответствующего растворителя (хлористый метилен либо NMP). Реакционную смесь облучали ультрафиолетом светом длиной волны 365 нм в стеклянном флаконе объемом 15 мл. После завершения реакции (контроль по ТСХ) реакционную смесь

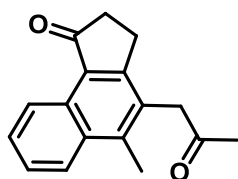
обрабатывали и очищали с помощью колоночной хроматографии (петролейный эфир - этилацетат).

5-Метил-4-(2-сульфанилпроп-1-ен-1-ил)-2,3-дигидро-1H-циклопент[а]нафталин-1-он (16a)



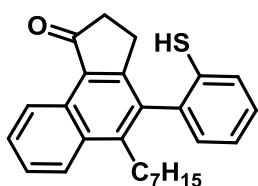
Светло-желтый порошок; выход: 0.093 г (70%); т. пл. 97-100 °С. *Z*-изомер (65%). ^1H ЯМР (300 МГц, CDCl_3): $\delta = 2.31$ (с, 3H, CH_3), 2.70 (с, 3H, CH_3), 2.72-2.80 (м, 2H, CH_2), 2.76 (с, 1H, SH), 3.02-3.10 (м, 2H, CH_2), 6.43 (с, 1H, CH), 7.55-7.71 (м, 2H, $\text{H}^{\text{аром}}$), 8.11 (д, $J = 7.9$ Hz, 1H, $\text{H}^{\text{аром}}$), 9.24 (д, $J = 8.1$ Hz, 1H, $\text{H}^{\text{аром}}$). ^{13}C ЯМР (75 МГц, CDCl_3): $\delta = 16.6, 25.5, 26.4, 36.7, 120.2, 124.3, 124.7, 126.5, 128.2, 128.8, 129.4, 132.2, 132.4, 133.3, 141.1, 158.4, 207.5$. *E*-изомер (35%). ^1H ЯМР (300 МГц, CDCl_3): $\delta = 1.83$ (с, 3H, CH_3), 2.66 (с, 3H, CH_3), 2.72-2.80 (м, 2H, CH_2), 2.95-3.02 (м, 2H, CH_2), 3.10 (с, 1H, SH), 6.58 (с, 1H, CH), 7.55-7.71 (м, 2H, $\text{H}^{\text{аром}}$), 8.09 (д, $J = 7.3$ Hz, 1H, $\text{H}^{\text{аром}}$), 9.24 (д, $J = 8.1$ Hz, 1H, $\text{H}^{\text{аром}}$). ^{13}C ЯМР (75 МГц, CDCl_3): $\delta = 16.9, 22.5, 25.8, 36.7, 122.8, 124.2, 124.6, 126.6, 128.2, 128.6, 128.8, 132.1, 132.3, 133.3, 140.5, 158.3, 207.4$; масс-спектр высокого разрешения (ESI-TOF) m/z : $[\text{M} + \text{H}]^+$ вычислено $\text{C}_{17}\text{H}_{17}\text{OS}$ 269.0995; найдено 269.0997. MS (EI): m/z (%) = 268 (100) $[\text{M}]^+$, 253 (10) $[\text{M}-\text{CH}_3]^+$.

5-Метил-4-(2-оксипропил)-2,3-дигидро-1H-циклопент[а]нафталин-1-он (16b).



Белый порошок; выход: 0.087 г (69%); т. пл. 155-157 °С. ^1H ЯМР (300 МГц, CDCl_3): $\delta = 2.29$ (с, 3H, CH_3), 2.65 (с, 3H, CH_3), 2.71-2.85 (м, 2H, CH_2), 2.96-3.11 (м, 2H, CH_2), 4.02 (с, 2H, CH_2), 7.55-7.73 (м, 2H, $\text{H}^{\text{аром}}$), 8.10 (д, $J = 8.2$ Hz, 1H, $\text{H}^{\text{аром}}$), 9.25 (д, $J = 8.0$ Hz, 1H, $\text{H}^{\text{аром}}$). ^{13}C ЯМР (75 МГц, CDCl_3): $\delta = 16.1, 25.5, 29.8, 36.6, 44.8, 124.3$ (2C), 126.7, 128.1, 128.2, 128.8, 129.5, 132.2, 141.3, 157.9, 204.9, 207.2; масс-спектр высокого разрешения (ESI-TOF) m/z : $[\text{M} + \text{H}]^+$ вычислено $\text{C}_{17}\text{H}_{17}\text{O}_2$ 253.1223; найдено 253.1225. MS (EI): m/z (%) = 252 (45) $[\text{M}]^+$, 209 (100).

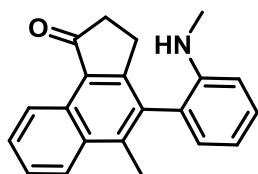
5-Гептил-4-(2-сульфанилфенил)-2,3-дигидро-1H-циклопент[а]нафталин-



1-он (16с).³⁰

Желтый аморфный порошок; выход: 0.107 г (55%). ¹H ЯМР (300 МГц, CDCl₃): δ = 0.88 (т, J = 6.8 Hz, 3H, CH₃), 1.13-1.40 (м, 8H, (CH₂)₄), 1.51-1.78 (м, 2H, CH₂), 2.68-3.11 (м, 6H, CH₂), 3.17 (с, 1H, SH), 7.18-7.37 (м, 3H, H^{аром}), 7.46-7.49 (м, 1H, H^{аром}), 7.62-7.75 (м, 2H, H^{аром}), 8.17 (д, J = 8.3 Hz, 1H, H^{аром}), 9.35 (д, J = 7.8 Hz, 1H, H^{аром}). ¹³C ЯМР (75 МГц, CDCl₃): δ = 14.1, 22.6, 25.6, 28.7, 30.1, 30.5, 30.8, 31.6, 36.8, 124.6, 124.9, 125.7, 126.7, 128.5, 128.6, 128.8, 129.1, 129.8, 130.2, 131.6, 131.9, 135.1, 136.5, 146.0, 157.9, 207.4; масс-спектр высокого разрешения (ESI-TOF) m/z : [M + H]⁺ вычислено C₂₆H₂₉OS: 389.1934; найдено: 389.1935; m/z : [M + H₂O + H]⁺ вычислено C₂₆H₃₁O₂S 407.2039; найдено 407.2033. MS (EI): m/z (%) = 388 (65) [M]⁺, 247 (100).

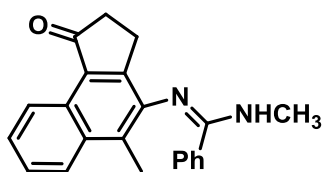
5-Метил-4-(2-(метиламино)фенил)-2,3-дигидро-1H-



циклопент[а]нафталин-1-он (16d)

Белый порошок; выход: 0.116 г (77%); т. пл. 180-183 °С. ¹H ЯМР (300 МГц, CDCl₃): δ = 2.55 (с, 3H, CH₃), 2.66-2.85 (м, 4H, CH₂), 2.80 (с, 3H, CH₃), 6.81-6.94 (м, 2H, H^{аром}), 7.02 (д, J = 7.3 Hz, 1H, H^{аром}), 7.35-7.44 (м, 1H, H^{аром}), 7.60-7.76 (м, 2H, H^{аром}), 8.15 (д, J = 8.4 Hz, 1H, H^{аром}), 9.30 (д, J = 8.2 Hz, 1H, H^{аром}). ¹³C ЯМР (75 МГц, CDCl₃): δ = 16.7, 25.7, 30.8, 36.7, 110.3, 117.4, 123.7, 124.4, 124.7, 126.6, 128.5, 129.1, 129.2, 129.6, 129.8, 132.3, 133.7, 142.0, 145.9, 159.1, 207.6; масс-спектр высокого разрешения (ESI-TOF) m/z : [M + H]⁺ вычислено C₂₁H₂₀NO 302.1539; найдено 302.1537. MS (EI): m/z (%) = 301 (100) [M]⁺, 286 (20) [M-CH₃]⁺.

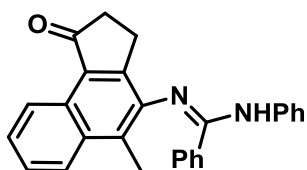
N-Метил-N'-(5-метил-1-оксо-2,3-дигидро-1H-циклопент[а]нафталин-4-ил) бензкарбоксимид (16е).



Белые кристаллы; выход: 0.123 г (75%); т. пл. 165-167°С. ¹H ЯМР (600 МГц, ДМСО-d₆): δ = 2.39 (с, 3H, CH₃), 2.57-2.66 (м, 2H, CH₂), 2.69-2.83 (м, 1H, ½ CH₂), 2.96 (br s, 3H, CH₃), 2.90-3.02 (м, 1H, ½ CH₂), 7.14-7.35 (м, 6H, NH+H^{аром}),

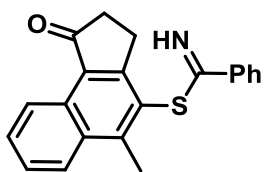
7.40-7.54 (м, 2H, H^{аром}), 7.84-7.95 (м, 1H, H^{аром}), 8.90-9.01 (м, 1H, H^{аром}). ¹³C ЯМР (75 МГц, ДМСО-d₆): δ = 14.5, 25.0, 29.2, 36.9, 123.4, 124.2, 125.5, 125.7, 126.5, 127.8, 128.6, 128.7, 128.9, 129.8, 133.1, 136.0, 146.0, 154.9, 158.2, 207.5; масс-спектр высокого разрешения (ESI-TOF) m/z: [M + H]⁺ вычислено C₂₂H₂₁N₂O 329.1648; найдено 329.1651. MS (EI): m/z (%) = 328 (10) [M]⁺, 313 (10) [M-CH₃]⁺, 119 (100).

***N*-Фенил-*N'*-(5-метил-1-оксо-2,3-дигидро-1*H*-циклопент[а]нафталин-4-ил) бензкарбоксимидамид (16f).**



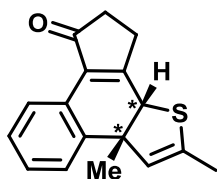
Белые кристаллы; выход: 0.119 г (61%); т. пл. 217-220 °С. ¹H ЯМР (400 МГц, CDCl₃, 333 °К): δ = 2.62 (с, 3H, CH₃), 2.63-2.70 (м, 2H, CH₂), 2.93-3.15 (м, 2H, CH₂), 6.99-7.10 (м, 1H, H^{аром}), 7.16-7.59 (м, 11H, H^{аром}), 7.93-8.03 (м, 1H, H^{аром}), 9.10-9.19 (м, 1H, H^{аром}). ¹³C ЯМР (100 МГц, CDCl₃, 333 К): δ = 14.2, 24.6, 36.7, 123.6, 123.7, 124.2, 126.3, 126.7, 128.5, 128.9, 129.2, 129.6, 129.7, 130.0, 130.1, 133.1, 134.9, 153.0, 154.9, 206.9; масс-спектр высокого разрешения (ESI-TOF) m/z: [M + H]⁺ вычислено C₂₇H₂₃N₂O 391.1805; найдено 391.1799. MS (EI): m/z (%) = 390 (20) [M]⁺, 298 (75) [M-CH₃-C₆H₅]⁺, 77 (100) [C₆H₅]⁺.

5-Метил-1-оксо-2,3-дигидро-1*H*-циклопент[а]нафталин-4-ил бензкарбимидотиоат (16g).



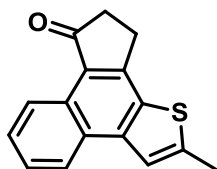
Светло-желтый порошок; выход: 0.130 г (79%); т. пл. 136-138 °С. ¹H ЯМР (300 МГц, CDCl₃): δ = 2.75-2.88 (м, 2H, CH₂), 2.99 (с, 3H, CH₃), 3.14-3.26 (м, 2H, CH₂), 7.50-7.89 (м, 5H, H^{аром}), 8.15-8.30 (м, 3H, H^{аром}), 9.33 (д, J = 8.4 Hz, 1H, H^{аром}). ¹³C ЯМР (75 МГц, CDCl₃): δ = 18.0, 26.5, 36.6, 121.9, 124.7, 125.5, 127.5, 128.8, 130.3, 130.4, 131.4, 131.9, 132.4, 132.7, 135.8, 137.2, 151.5, 161.1, 206.6; масс-спектр высокого разрешения (ESI-TOF) m/z: [M + H]⁺ вычислено C₂₁H₁₈NOS 332.1104; найдено 332.1107. MS (EI): m/z (%) = 331 (5) [M]⁺, 316 (10) [M-CH₃]⁺, 228 (90) [M-PhCN]⁺, 103 (100) [PhCN]⁺.

2,10b-Диметил-3a,9,10,10b-тетрагидро-8H-циклопент[3,4]нафто[2,1-b]тиофен-8-он (16i'), рацемическая смесь (R,S) и (S,R) изомеров.



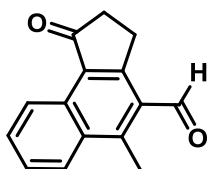
Желтый порошок; выход: 0.026 г (20%); т. пл. 185-187 °С. ¹H ЯМР (600 MHz, CDCl₃): δ = 1.46 (с, 3H, CH₃), 1.96-1.98 (м, 3H, CH₃), 2.59-2.67 (м, 3H, CH₂ + ½CH₂), 2.75-2.83 (м, 1H, ½CH₂), 4.63 (с, 1H, CH), 5.60-5.62 (м, 1H, CH), 7.25-7.34 (м, 3H, H^{аром}), 8.48 (д, J = 7.5 Hz, 1H, H^{аром}). ¹³C ЯМР (150 MHz, CDCl₃): δ = 16.7, 28.6, 29.1, 35.8, 54.1, 58.1, 124.2, 125.8, 126.2, 126.7, 127.6, 129.0, 133.0, 136.5, 140.0, 167.3, 206.2; масс-спектр высокого разрешения (ESI-TOF) m/z: [M + H]⁺ вычислено C₁₇H₁₇OS 269.0995; найдено 269.0990. MS (EI): m/z (%) = 268 (85) [M]⁺, 253 (70) [M-CH₃]⁺, 211 (100).

2-Метил-9,10-дигидро-8H-циклопент[3,4]нафто[2,1-b]тиофен-8-он (16i'').



Желтые кристаллы; выход: 0.057 г (45%); т. пл. 179-181 °С. ¹H ЯМР (400 MHz, CDCl₃): δ = 2.78 (с, 3H, CH₃), 2.85-2.91 (м, 2H, CH₂), 3.21-3.27 (м, 2H, CH₂), 7.60-7.67 (м, 2H, H^{аром}), 7.71 (с, 1H, H^{аром}), 8.25 (д, J = 8.3 Hz, 1H, H^{аром}), 9.29 (д, J = 7.4 Hz, 1H, H^{аром}). ¹³C ЯМР (100 MHz, CDCl₃): δ = 16.7, 24.9, 36.5, 121.5, 123.6, 124.7, 126.6, 127.2, 127.3, 127.4, 128.3, 133.2, 141.9, 146.0, 153.5, 206.2; масс-спектр высокого разрешения (ESI-TOF) m/z: [M + H]⁺ вычислено C₁₆H₁₃OS 253.0682; найдено 253.0683. MS (EI): m/z (%) = 252 (100) [M]⁺.

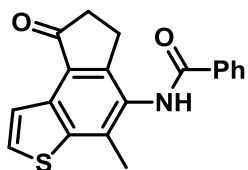
5-Метил-1-оксо-2,3-дигидро-1H-циклопент[а]нафталин-4-карбальдегид (16h'').



Белый порошок; выход: 0.017 г (15%) в дихлорметане, 0.08 г (71%) в толуоле; т. пл. 172-175 °С. ¹H ЯМР (300 MHz, CDCl₃): δ = 2.71-2.87 (м, 2H, CH₂), 3.10 (с, 3H, CH₃), 3.44-3.57 (м, 2H, CH₂), 7.60-7.87 (м, 2H, H^{аром}), 8.27 (д, J = 8.2 Hz, 1H, H^{аром}), 9.32 (д, J = 8.4 Hz, 1H, H^{аром}), 10.85 (с, 1H, CH). ¹³C ЯМР (75 MHz, CDCl₃): δ = 14.6, 26.4, 36.7, 124.5, 125.2, 127.4, 128.7, 129.7, 130.2, 131.2, 132.0, 148.2, 157.5, 191.8, 207.1; масс-спектр высокого разрешения (ESI-TOF) m/z: [M + H]⁺ вычислено C₁₅H₁₃O₂ 225.0910; найдено 225.0919. MS (EI): m/z (%) = 224 (100) [M]⁺.

***N*-(4-Метил-8-оксо-7,8-дигидро-6*H*-индено[5,4-*b*]тиофен-5-ил)бензамид**

(18)

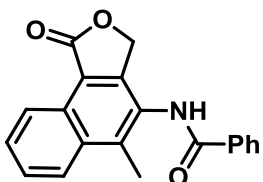


Желтые кристаллы; выход: 0.136 г (85%); т. пл. 264-266 °С.

^1H ЯМР (300 МГц, ДМСО- d_6): δ = 2.55 (с, 3H, CH_3), 2.66-2.82 (м, 2H, CH_2), 3.00-3.20 (м, 2H, CH_2), 7.50-7.71 (м, 3H, $\text{H}^{\text{аром}}$), 7.96-8.19 (м, 4H, $\text{H}^{\text{аром}}$), 10.25 (с, 1H, NH). ^{13}C NMR

(75 МГц, DMSO- d_6): δ = 17.4, 24.6, 36.5, 122.0, 128.1, 128.2, 129.0, 129.4, 130.7, 132.3, 133.3, 134.5, 136.7, 141.2, 153.7, 166.2, 205.6. масс-спектр высокого разрешения (ESI-TOF) m/z : $[\text{M} + \text{H}]^+$ вычислено $\text{C}_{19}\text{H}_{15}\text{NO}_2\text{SNa}$ 344.0716; найдено 344.0708. MS (EI): m/z (%) = 321 (50) $[\text{M}]^+$, 105 (100) $[\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}]^+$.

***N*-(5-метил-1-оксо-1,3-дигидронафто[1,2-*c*]фуран-4-ил)бензамид (19а)**

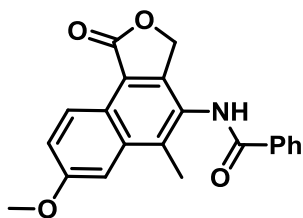


Белые кристаллы; выход: 0.142 г (90%); т. пл. 243 °С. ^1H

ЯМР (300 МГц, ДМСО- d_6): δ = 2.70 (с, 3H, CH_3), 5.43 (с, 2H, CH_2), 7.50-7.90 (м, 5H, $\text{H}^{\text{аром}}$), 7.99-8.19 (м, 2H, $\text{H}^{\text{аром}}$), 8.22-8.38 (м, 1H, $\text{H}^{\text{аром}}$), 8.81-9.00 (м, 1H, $\text{H}^{\text{аром}}$), 10.47 (с,

1H, NH). ^{13}C ЯМР (75 МГц, ДМСО- d_6): δ = 14.9, 69.0, 118.0, 123.0, 126.1, 127.7, 127.8, 128.3, 128.4, 128.8, 129.0, 132.4, 133.3, 134.1, 139.2, 148.3, 166.2, 171.3; масс-спектр высокого разрешения (ESI-TOF) m/z : $[\text{M} + \text{H}]^+$ вычислено $\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{NO}_3$: 318.1125; найдено: 318.1125.

***N*-(7-метокси-5-метил-1-оксо-1,3-дигидронафто[1,2-*c*]фуран-4-ил)бензамид (19b)**



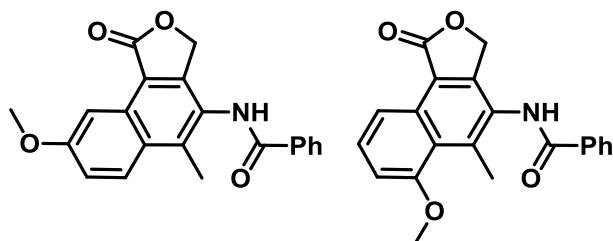
Белый порошок; выход: 0.16 г (78%); т. пл. 173-174 °С;

^1H ЯМР (300 МГц, ДМСО- d_6) δ = 2.66 (с, 3H, CH_3), 3.98 (с, 3H, CH_3), 5.37 (с, 2H, CH_2), 7.47 (д, J = 9.1 Hz, 1H, $\text{H}^{\text{аром}}$), 7.56-7.68 (м, 4H, $\text{H}^{\text{аром}}$), 8.07 (д, J = 7.2 Hz, 2H,

$\text{H}^{\text{аром}}$), 8.79 (д, J = 9.0 Hz, 1H, $\text{H}^{\text{аром}}$), 10.43 (с, 1H, NH); ^{13}C ЯМР (75 МГц, CDCl_3) δ = 15.1, 55.8, 68.9, 105.6, 117.9, 120.5, 122.6, 124.5, 128.3 (2C), 128.8, 129.0 (2C), 132.4, 134.1, 135.1, 137.9, 145.5, 158.6, 166.1, 171.4; масс-спектр высокого разрешения (ESI-TOF) m/z : $[\text{M} + \text{H}]^+$ вычислено $\text{C}_{21}\text{H}_{17}\text{NO}_4$:

348.1230; найдено: 348.1225; MS (EI) m/z (%) = 347 (38) [M], 105 (100), 77 (54).

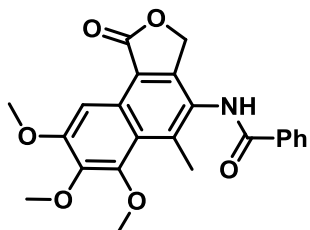
***N*-(6-метокси-5-метил-1-оксо-1,3-дигидронафто[1,2-*c*]фуран-4-ил)бензамид (19с')** и ***N*-(8-метокси-5-метил-1-оксо-1,3-дигидронафто[1,2-*c*]фуран-4-ил)бензамид (19с'')**



Светло-коричневый порошок; общий выход: 0.15 г (74%); т. пл. 167-170 °С. **4с'** изомер (62%): ^1H ЯМР (300 МНз, ДМСО- d_6) δ = 2.65 (с, 3H,

CH_3), 3.96 (с, 3H, CH_3), 5.39 (с, 2H, CH_2), 7.39 (дд, J = 9.3, 2.7, 1H, $\text{H}^{\text{аром}}$), 7.64 (м, 3H, $\text{H}^{\text{аром}}$), 8.06 (д, J = 7.7 Hz, 2H, $\text{H}^{\text{аром}}$), 8.23 (д, J = 9.4 Hz, 1H, $\text{H}^{\text{аром}}$), 8.28 (д, J = 2.6 Hz, 1H, $\text{H}^{\text{аром}}$), 10.36 (с, 1H, NH); **4с''** изомер (38%): ^1H ЯМР (300 МНз, ДМСО- d_6) δ = 2.83 (с, 3H, CH_3), 3.98 (с, 3H, CH_3), 5.37 (с, 2H, CH_2), 7.21 (д, J = 7.7 Hz, 1H, $\text{H}^{\text{аром}}$), 7.64 (м, 4H, $\text{H}^{\text{аром}}$), 8.06 (д, J = 7.7 Hz, 2H, $\text{H}^{\text{аром}}$), 8.54 (д, J = 8.2 Hz, 1H, $\text{H}^{\text{аром}}$), 10.36 (с, 1H, NH). ^{13}C ЯМР (75 МНз, CDCl_3) δ = 14.9, 19.2, 55.8, 56.3, 68.5, 68.9, 102.1, 108.5, 115.1, 116.7, 117.5, 119.5, 125.4, 126.3, 127.9, 128.3, 128.4, 128.5, 128.9, 129.6, 129.8, 130.2, 132.4, 134.2, 139.5, 140.6, 148.6, 148.7, 158.7, 159.6, 166.0, 166.1, 171.3, 171.5; масс-спектр высокого разрешения (ESI-TOF) m/z : $[\text{M} + \text{H}]^+$ вычислено $\text{C}_{21}\text{H}_{17}\text{NO}_4$: 348.1230; найдено: 348.1231; MS (EI) m/z (%) = 347 (58) [M], 242 (13), 105 (100), 77 (54).

***N*-(7,8,9-триметокси-5-метил-1-оксо-1,3-дигидронафто[1,2-*c*]фуран-4-ил)бензамид (19d)**

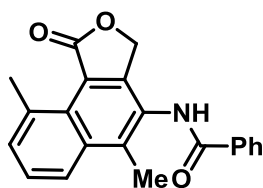


Красный порошок; выход: 0.22 г (92%); т. пл. 176-178 °С; ИК (KBr), cm^{-1} : 3183, 935, 1753, 1475, 1271; ^1H ЯМР (300 МНз, CDCl_3) δ = 2.84 (с, 3H, CH_3), 3.94 (с, 3H, CH_3),

4.01 (с, 3H, CH_3), 4.03 (с, 3H, CH_3), 5.10 (с, 2H, CH_2), 7.50-7.54 (м, 2H, $\text{H}^{\text{аром}}$), 7.59-7.64 (м, 1H, $\text{H}^{\text{аром}}$), 7.99 (д, J = 7.1 Hz, 2H, $\text{H}^{\text{аром}}$), 8.09 (с, 1H, NH), 8.18 (с, 1H, $\text{H}^{\text{аром}}$); ^{13}C ЯМР (75 МНз, DMSO d_6) δ = 17.3, 56.2, 61.2, 61.9, 68.5, 98.7, 116.5, 124.2, 126.5, 127.4, 128.2 (2C), 128.9 (2C), 132.4, 134.1, 139.1, 143.5, 147.6, 151.7, 154.9, 166.0, 171.5; масс-спектр высокого разрешения (ESI-TOF)

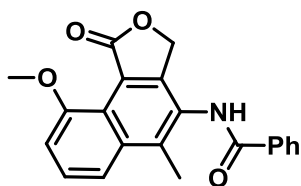
m/z : $[M + Na]^+$ вычислено $C_{23}H_{21}NO_6$: 430.1261; найдено: 430.1240; MS (EI) m/z (%) = 407 (25) [M], 105 (100), 77 (29).

***N*-(5,9-диметил-1-оксо-1,3-дигидронафто[1,2-*c*]фуран-4-ил)бензамид (19e).**



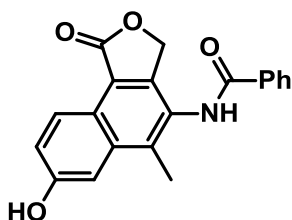
Белый порошок; выход: 0.12 г (59%); т. пл. 241-244 °С; ИК (KBr), cm^{-1} : 3232, 1767, 1648; 1H ЯМР (300 МГц, ДМСО- d_6) δ = 2.66 (с, 3H, CH_3), 3.03 (с, 3H, CH_3), 5.37 (с, 2H, CH_2), 7.59-7.66 (м, 5H, $H^{аром}$), 8.06-8.09 (м, 2H, $H^{аром}$), 8.13-8.15 (м, 1H, $H^{аром}$), 10.42 (с, 1H, NH); ^{13}C ЯМР (75 МГц, ДМСО- d_6) δ = 15.5, 25.2, 67.8, 119.6, 124.3, 127.3, 128.1, 128.2, 128.3 (2C), 129.0 (2C), 131.8, 132.5, 134.1, 135.0, 135.5, 140.4, 150.1, 166.3, 170.3; масс-спектр высокого разрешения (ESI-TOF) m/z : $[M + H]^+$ вычислено $C_{21}H_{17}NO_3$: 332.1281; найдено: 332.1276; MS (EI) m/z (%) = 331 (42) [M], 302 (8), 226 (13), 105 (100), 77 (54).

***N*-(9-метокси-5-метил-1-оксо-1,3-дигидронафто[1,2-*c*]фуран-4-ил)бензамид (19f).**



Красно-коричневый порошок; выход: 0.06 г (31%); т. пл. 183-185 °С; ИК (KBr), cm^{-1} : 3277, 2926, 1765, 1741, 1648, 1508, 1485, 1273; 1H ЯМР (300 МГц, ДМСО- d_6) δ = 2.64 (с, 3H, CH_3), 3.98 (с, 3H, CH_3), 5.32 (с, 2H, CH_2), 7.26 (д, J = 7.5 Hz, 1H, $H^{аром}$), 7.56-7.69 (м, 4H, $H^{аром}$), 7.82 (д, J = 8.3 Hz, 1H, $H^{аром}$), 8.06 (д, J = 6.6 Hz, 2H, $H^{аром}$), 10.39 (с, 1H, NH); ^{13}C ЯМР (75 МГц, ДМСО- d_6) δ = 15.4, 56.2, 67.3, 109.3, 118.0, 127.9, 128.3 (2C), 128.6, 128.8, 128.9, 129.0 (2C), 131.3, 132.4, 134.1, 135.7, 139.3, 149.3, 157.0, 166.2; масс-спектр высокого разрешения (ESI-TOF) m/z : $[M + H]^+$ вычислено $C_{21}H_{17}NO_4$: 348.1230; найдено: 348.1229; MS (EI) m/z (%) = 347 (54) [M], 318 (46), 242 (33), 105 (100), 77 (92), 51 (21).

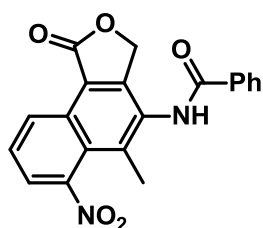
***N*-(7-гидрокси-5-метил-1-оксо-1,3-дигидронафто[1,2-*c*]фуран-4-ил)бензамид (19h)**



Красно-коричневый порошок; выход: 0,16 г (97%); т. пл. 237-240 °С; 1H ЯМР (300 МГц, ДМСО- d_6) δ = 2.58 (с, 3H, CH_3), 5.36 (с, 2H, CH_2), 6.81-6.87 (м, 1H, $H^{аром}$), 7.28-7.67

(м, 3H, H^{аром}), 7.49 (с, 1H, H^{аром}), 8.08 (д, $J = 7.2$ Hz, 2H, H^{аром}), 8.76 (д, $J = 8.9$ Hz, 1H, H^{аром}), 10.17 (с, 1H, NH), 10.41 (с, 1H, OH); ¹³C ЯМР (75 MHz, CDCl₃) $\delta = 14.9, 68.9, 108.2, 117.9, 120.5, 120.6, 121.7, 124.6, 128.3$ (2C), 129.9 (2C), 132.4, 134.1, 135.4, 137.2, 144.9, 156.9, 166.1, 171.5, масс-спектр высокого разрешения (ESI-TOF) m/z [M + H]⁺ вычислено C₂₀H₁₅NO₄ 334.1077, найдено 334.1074; масс (EI) m/z 333 (5) [M], 155 (38), 127 (35), 105 (100), 77 (92), 51 (23).

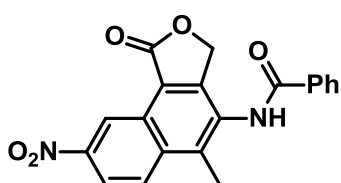
***N*-(5-метил-6-нитро-1-оксо-1,3-дигидронафто[1,2-с]фуран-4-ил)бензамид**



(19j')

Темно-Коричневый порошок, выход: 0.07 г (39%); т. пл. >300 °C; ¹H ЯМР (300 MHz, ДМСО-d₆) $\delta = 2.40$ (с, 3H, CH₃), 5.55 (с, 2H, CH₂); 7.56-7.66 (м, 3H, H^{аром}), 7.95 (т, $J = 7.8$ Hz, 1H, H^{аром}), 8.10 (д, $J = 7.4$ Hz, 2H, H^{аром}), 8.22 (д, $J = 6.8$ Hz, 1H, H^{аром}), 9.21 (д, $J = 7.6$ Hz, 1H, H^{аром}), 10.72 (с, 1H, NH); ¹³C ЯМР (75 MHz, ДМСО-d₆) $\delta = 16.0, 69.1, 118.9, 124.4, 124.9, 127.3, 128.2, 128.5$ (2C), 128.9, 129.0 (2C), 132.3, 132.7, 133.7, 135.9, 149.1, 149.2, 165.9, 170.7; масс-спектр высокого разрешения (ESI-TOF) m/z [M + H]⁺ вычислено C₂₀H₁₄N₂O₅ 363.0972, найдено 363.0975; масс (EI) m/z 362 (15) [M], 121 (48), 105 (100), 77 (100), 51 (83).

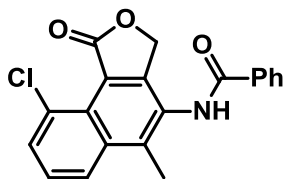
***N*-(5-метил-8-нитро-1-оксо-1,3-дигидронафто[1,2-с]фуран-4-ил)бензамид**



(19j'')

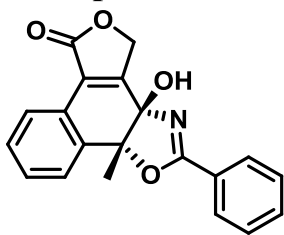
Коричневый порошок; выход: в хлористом метилене 0.11 г (61%), в NMP 0.15 г (85%); т. пл. >300 °C; ¹H ЯМР (300 MHz, Ацетон-d₆) $\delta = 2.87$ (с, 3H, CH₃), 5.54 (с, 2H, CH₂), 7.57-7.68 (м, 4H, H^{аром}), 8.12-8.15 (м, 2H, H^{аром}), 8.46-8.50 (м, 1H, H^{аром}), 8.58-8.61 (м, 1H, H^{аром}), 9.86-9.87 (м, 1H, NH); масс-спектр высокого разрешения (ESI-TOF) m/z [M + H]⁺ вычислено C₂₀H₁₄N₂O₅ 363.0973, найдено 363.0975.

***N*-(9-хлор-5-метил-1-оксо-1,3-дигидронафто[1,2-*c*]фуран-4-ил)бензамид (19l')**



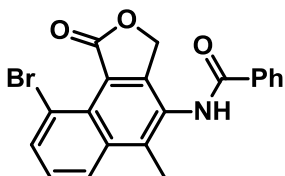
Желтый порошок; выход: 0.05 г (27%); т. пл. 112-115 °С; ^1H ЯМР (300 МГц, ДМСО- d_6) δ = 2.69 (с, 3H, CH_3), 5.40 (с, 2H, CH_2), 7.57-7.70 (м, 3H, $\text{H}^{\text{аром}}$), 7.73-7.76 (м, 1H, $\text{H}^{\text{аром}}$), 7.89 (т, J = 7.8 Hz, 1H, $\text{H}^{\text{аром}}$), 8.08 (д, J = 7.3 Hz, 2H, $\text{H}^{\text{аром}}$), 8.31 (д, J = 8.8 Hz, 1H, $\text{H}^{\text{аром}}$), 10.49 (с, 1H, NH); ^{13}C ЯМР (75 МГц ДМСО- d_6) δ = 15.6, 67.8, 125.7, 127.9 (2C), 128.0, 128.4 (2C), 128.7 (2C), 129.0(2C), 131.6, 131.7, 132.6, 136.1, 140.5, 151.5, 166.3, 167.9; масс-спектр высокого разрешения (ESI-TOF) m/z $[\text{M} + \text{H}]^+$ вычислено $\text{C}_{20}\text{H}_{14}\text{ClNO}_3$ 352.0726, найдено 352.0735; MS (EI) m/z 351 (41) $[\text{M}]$, 322 (20), 105 (100), 77 (95).

***N*-гидрокси-*N*-(5-метил-1-оксо-1,3-дигидронафто[1,2-*c*]фуран-4-ил)бензамид (19l'')**



Желтый порошок; выход: 0.05 г (32%); т. пл. 148-150 °С; ^1H ЯМР (300 МГц, ДМСО- d_6) δ = 1.80 (с, 3H, CH_3), 5.22-5.32 (м, 2H, CH_2), 6.90 (с, 1H, OH), 7.42-7.47 (м, 1H, $\text{H}^{\text{аром}}$), 7.50 (д, J = 7.4 Hz, 2H, $\text{H}^{\text{аром}}$), 7.53 (с, 1H, $\text{H}^{\text{аром}}$), 7.62 (т, J = 7.1 Hz, 1H, $\text{H}^{\text{аром}}$), 7.85 (д, J = 7.3 Hz, 1H, $\text{H}^{\text{аром}}$), 7.96 (д, J = 7.4 Hz, 2H, $\text{H}^{\text{аром}}$), 8.10 (д, J = 7.1 Hz, 1H, $\text{H}^{\text{аром}}$); ^{13}C ЯМР (75 МГц, ДМСО- d_6) δ = 22.9, 69.4, 91.1, 93.9, 121.3, 122.9, 123.7, 126.6, 128.6, 128.9 (2C), 129.3 (2C), 129.4, 130.3, 133.4, 138.9, 159.3, 166.8, 170.9; масс-спектр высокого разрешения (ESI-TOF) m/z $[\text{M} + \text{H}]^+$ вычислено $\text{C}_{20}\text{H}_{15}\text{NO}_4$ 334.1066, найдено 334.1074; MS (EI) m/z 333 (33) $[\text{M}]$, 230 (80), 202 (100), 105 (76).

***N*-(9-бром-5-метил-1-оксо-1,3-дигидронафто[1,2-*c*]фуран-4-ил)бензамид (19m)**

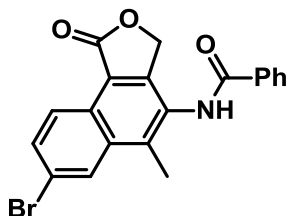


Коричневый порошок, выход 0.03 г, (15%); т. пл. 147-150 °С; ^1H ЯМР (300 МГц, CDCl_3) δ = 2.68 (с, 3H, CH_3), 5.39 (с, 2H, CH_2), 7.48-7.53 (м, 1H, $\text{H}^{\text{аром}}$), 7.60-7.67 (м, 3H, $\text{H}^{\text{аром}}$), 7.96 (д, J = 8.0 Hz, 1H, $\text{H}^{\text{аром}}$), 8.06-8.14 (м, 2H, $\text{H}^{\text{аром}}$), 8.36 (д, J = 8.3 Hz, 1H, $\text{H}^{\text{аром}}$), 10.50 (с, 1H, NH); ^{13}C ЯМР (75 МГц, ДМСО- d_6) δ = 14.4, 67.3, 117.6, 125.3, 127.3, 127.6, 127.8 (2C), 128.2, 128.3, 128.6 (2C), 131.4, 132.0, 135.2, 136.3, 139.4,

150.7, 165.8, 167.1; масс-спектр высокого разрешения (ESI-TOF) m/z $[M + H]^+$ вычислено $C_{20}H_{14}BrNO_3$ 396.0219, найдено 396.0230; MS (EI) m/z 395-397 (13) $[M]$, 121 (100), 105 (96), 77 (85).

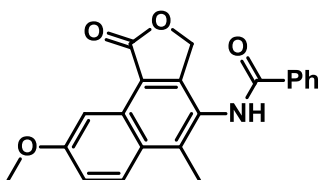
***N*-(7-бром-5-метил-1-оксо-1,3-дигидронафто[1,2-*c*]фуран-4-ил)бензамид**

(19a)



Желтый порошок; выход: 0.17 г (85%); т. пл. 254-256 °С; 1H ЯМР (300 МГц, ДМСО- d_6) δ = 2.67 (с, 3H, CH_3), 5.42 (с, 2H, CH_2), 7.58-7.65 (м, 3H, $H^{аром}$), 7.91 (д, J = 8.4 Hz, 1H, $H^{аром}$), 8.08-8.09 (м, 2H, $H^{аром}$), 8.44 (с, 1H, $H^{аром}$), 8.77 (д, J = 8.3 Hz, 1H, $H^{аром}$), 10.48 (с, 1H, NH); ^{13}C ЯМР (75 МГц, ДМСО- d_6) δ = 15.0, 69.2, 118.2, 121.5, 125.0, 126.1, 128.3, 128.4 (2C), 128.9 (2C), 129.6, 131.7, 132.5, 133.9, 134.8, 138.4, 148.6, 166.2, 170.9; масс-спектр высокого разрешения (ESI-TOF) m/z $[M + H]^+$ вычислено $C_{20}H_{14}BrNO_3$ 396.0222, найдено 396.0230; масс (EI) m/z 395 (6) $[M]$, 105 (100), 77 (53).

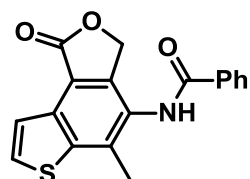
***N*-(8-метокси-5-метил-1-оксо-1,3-дигидронафто[1,2-*c*]фуран-4-ил)бензамид (19с')**



Коричнево-красный порошок; выход: 0.08 г (43%); т. пл. 168-170 °С; 1H ЯМР (300 МГц, $CDCl_3$) δ = 2.69 (с, 3H, CH_3), 4.02 (с, 3H, CH_3), 5.25 (с, 2H, CH_2), 7.55-7.66 (м, 4H, $H^{аром}$), 7.91 (с, 1H, $H^{аром}$), 8.00 (д, J = 8.6 Hz, 2H, $H^{аром}$), 8.36 (с, 1H, $H^{аром}$); ^{13}C ЯМР (75 МГц, $CDCl_3$) δ = 14.3, 55.6, 68.6, 101.9, 117.3, 119.8, 124.2, 126.5, 127.5 (2C), 128.1, 128.9 (2C), 129.8, 132.5, 133.1, 138.2, 146.8, 159.9, 166.2, 171.6; масс-спектр высокого разрешения (ESI-TOF) m/z $[M + H]^+$ вычислено $C_{21}H_{17}NO_4$ 348.1224, найдено 348.1230; MS (EI) m/z 347 (100) $[M]$, 242 (15), 105 (90), 77 (35).

***N*-(5-метил-1-оксо-1,3-дигидротиаено[3,2-*e*]изобензофуран-4-ил)бензамид**

(20)



Желто-коричневый порошок, выход: 0.11 г (65%); т. пл. 267-269 °С; 1H ЯМР (300 МГц, $CDCl_3$) δ = 2.61 (с, 3H, CH_3), 5.42 (с, 2H, CH_2), 7.56-7.65 (м, 3H, $H^{аром}$); 7.95 (д, J = 5.6 Hz, 1H, $H^{тиофен}$), 8.06

(д, $J = 7.0$ Hz, 2H, $H^{\text{аром}}$), 8.18 (д, $J = 5.4$ Hz, 1H, $H^{\text{тиофен}}$); 10.38 (с, 1H, NH); ^{13}C ЯМР (75 MHz, CDCl_3) $\delta = 17.3, 69.76, 116.2, 121.3, 128.3$ (2C), 129.0 (2C), 132.5, 132.6, 132.9, 133.5, 134.0, 135.9, 142.6, 144.9, 165.9, 170.6; масс-спектр высокого разрешения (ESI-TOF) m/z $[\text{M} + \text{H}]^+$ вычислено $\text{C}_{18}\text{H}_{13}\text{NO}_3\text{S}$ 324.0683, найдено 324.0689; MS (EI) m/z 323 (100) [M], 279 (33), 218 (28), 149 (41), 104 (100).

ВЫВОДЫ

1. Изучены границы применимости фотоиндуцированной перегруппировки фенилгетарилэтанов и найдено, что реакция носит общий характер: в нее вступают соединения, содержащие в качестве гетарильных остатков производные пятичленных гетероциклов (тиофен, оксазол, имидазол, тиазол, бензотиофен, индол и т.д.).
2. Проведено комплексное фотохимическое исследование влияния заместителей в фенильном остатке на процесс фотоиндуцированной перегруппировки диарилэтанов и найдено, что наличие *орто*-заместителя способствует протеканию конкурирующего процесса рециклизации диарилэтанов (фотохромный процесс).
3. С помощью ЯМР- и УФ-спектроскопии и квантово-химических расчетов исследованы некоторые механистические аспекты фотоиндуцированной перегруппировки диарилэтанов и предложен вероятный механизм данного превращения, который включает каскадный процесс фотоциклизации / [1,n]-H сдвиг / рециклизации периферийного гетероцикла. Найдено, что наличие в *орто*-положении арильного остатка галогенов (хлор, бром) способствует протеканию реакции фотоциклизации через стадию элиминирования, что было подтверждено бромированием индола как внешнего субстрата.
4. Разработан удобный эффективный метод дезоксидации N-оксидов оксазола и имидазола и синтезирован широкий ряд соответствующих гетарилэтанов. Метод толерантен к различным функциональным группам, включая нитро- и ацетил-функции.
5. Впервые найдено, что в процессе фотоциклизации диарилэтаны генерируют синглетный кислород, который вступает в реакцию Дильса-Альдера с гетероциклическим остатком исходной молекулы с образованием производного триациламина.
6. Изучена роль аминов в тушении синглетного кислорода, генерируемого в процессе фотоциклизации 1,2-гетарилфенилэтанов и найдено, что

наиболее эффективными из них являются третичные амины, в первую очередь имидазол и DABCO, которые предотвращают окислительные побочные процессы.

7. Впервые продемонстрировано, что имидазол является эффективным аддитивом для предотвращения окислительных процессов фотодegradации фотохромных диарилэтанов и спиропиранов как в растворах, так и в полимерных материалах.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. A.G. Lvov, V.Z. Shirinian, V.V. Kachala, A.M. Kavun, I.V. Zavarzin, M.M. Krayushkin. / Photoinduced Skeletal Rearrangement of Diarylethenes Comprising Oxazole and Phenyl Rings / *Org. Lett.*, **2014**, 16 (17), 4532.
2. Handbook of Synthetic Photochemistry, (Eds.: A. Albini, M. Fagnoni) Wiley-VCH, Weinheim, 2010.
3. D. De Keukeleire, S. L. He. / Photochemical strategies for the construction of polycyclic molecules / *Chem. Rev.*, **1993**, 93, 359;
4. N. Hoffmann. / Photochemical reactions as key steps in organic synthesis / *Chem. Rev.*, **2008**, 108, 1052.
5. C. O. Parker, P. E. Spoerri. / Photochemical conversion of stilbene to phenanthrene / *Nature*, **1950**, 166, 603.
6. F. B. Mallory, C. W. Mallory. / Photocyclization of stilbenes and related molecules / *Organic Reactions*; **1984**; 30, 1;
7. K. B. Jorgensen. / Photochemical oxidative cyclisation of stilbenes and stilbenoids - the Mallory-reaction / *Molecules*, **2010**, 15, 4334.
8. R. E. Buckles. / Illumination of cis- and trans-stilbenes in dilute solutions / *J. Am. Chem. Soc.* **1955**, 77, 1040.
9. F. B. Mallory, C. S. Wood. / Photochemistry of Stilbenes IV. The Preparation of Substituted Phenanthrenes / *J. Org. Chem.*, **1964**, 29, 3374.
10. P. G. Sammes. / Photochemical Reactions in Natural Product Synthesis / *Q. Rev. Chem. Soc.* **1970**, 24, 37.
11. T. Bach, J. P. Hehn. / Photochemical Reactions as Key Steps in Natural Product Synthesis / *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2011**, 50, 1000.
12. H. Guedouar, F. Aloui, A. Beltifa, H. B. Mansour, B. B. Hassine. / Synthesis and characterization of phenanthrene derivatives with anticancer property against human colon and epithelial cancer cell lines / *C. R. Chimie*, **2017**, 20, 841.

13. B. Pinchuk, T. von Drathen, V. Opel, C. Peifer. / Photoinduced conversion of antimelanoma agent dabrafenib to a novel fluorescent BRAF^{V600E} inhibitor / *ACS Med. Chem. Lett.*, **2016**, 7, 962.
14. H. Meier. / The photochemistry of stilbenoid compounds and their role in materials technology / *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1992**, 31, 1399.
15. G. M. Upadhyay, H. R. Talele, A. V. Bedekar. / Synthesis and Photophysical Properties of Aza[n]helicenes / *J. Org. Chem.*, **2016**, 81, 7751.
16. Y. Hu, B. Wex, M. W. Perkovic, D. C. Neckers. / Tunable blue-emitting fluorophores-benzo[1,2-b:4,3-b']dithiophene and trithia[5]helicene end-capped with electron-rich or electron-deficient aryl substituents / *Tetrahedron*, **2008**, 64, 2251.
17. L. Shi, Z. Liu, G. Dong, L. Duan, Y. Qiu, J. Jia, W. Guo, D. Zhao, D. Cui, X. Tao. / Synthesis, Structure, Properties, and Application of a Carbazole-Based Diaza[7]helicene in a Deep-Blue-Emitting OLED / *Chem. Eur. J.*, **2012**, 18, 8092.
18. Y. Shen, C.-F. Chen. / Helicenes: Synthesis and Applications / *Chem. Rev.*, **2012**, 112, 1463.
19. D. Balogh, Z. Zhang, A. Ceconello, J. Vavra, L. Severa, F. Tepyly, I. Willner. / Helquat-Induced Chiroselective Aggregation of Au NPs / *Nano Lett.*, **2012**, 12, 5835.
20. F. Aloui, R. E. Abed, A. Marinetti, B. B. Hassine. / A new approach to 3,14-dihydroxyhexahelicene: Resolution and attribution of the absolute configuration / *C. R. Chim.*, **2009**, 12, 284.
21. F. Aloui, R. El Abed, A. Marinetti, B. B. Hassine. / Synthesis and characterization of new hexahelicene derivatives / *Tetrahedron Lett.* **2007**, 48, 2017.
22. F. Aloui, R. El Abed, B. B. Hassine. / Synthesis of a new N-containing hexahelicene / *Tetrahedron Lett.*, **2008**, 49, 1455.
23. S. K. Collins, M. P. Vachon. / Unlocking the potential of thiaheterohelicenes: chemical synthesis as the key / *Org. Biomol. Chem.*, **2006**, 4, 2518.

24. Y. Tominaga, R. N. Castel, M. L. Lee. / Synthesis of Aminochrysenes by the Oxidative Photocyclization of Acetylaminostilbenes / *Chem. Pharm. Bull.*, **1993**, *41*, 1853.
25. Y. Nakamura, T. Tsuihiji, T. Mita, T. Minowa, S. Tobita, H. Shizuka, J. Nishimura. / Synthesis, Structure, and Electronic Properties of *syn*-[2.2]Phenanthrenophanes: First Observation of Their Excimer Fluorescence at High Temperature / *J. Am. Chem. Soc.*, **1996**, *118*, 1006.
26. H. Meier, M. Fetten, C. Schnorpfeil. / Synthesis of Areno-Condensed [24]-Annulenes / *Eur. J. Org. Chem.*, **2001**, 779.
27. J. Enjo, L. Castedo, G. Tojo. / Photochemistry of Tosylstilbenoids in the Preparation of Complex Heterocyclic Compounds. Synthesis of a Cyclopropafuroindolone Analogue of the DNA-Alkylating Section of the Antitumor Compound CC-1065 / *Org. Lett.*, **2001**, *3*, 1343.
28. J. F. Almeida, L. Castedo, D. Fernández, A. G. Neo, V. Romero, G. Tojo. / Base-Induced Photocyclization of 1,2-Diaryl-1-tosylethenes. A Mechanistically Novel Approach to Phenanthrenes and Phenanthrenoids / *Org. Lett.*, **2003**, *5*, 4939.
29. M. D. Markey, Y. Fu, T. R. Kelly. / Synthesis of Santiagonamine / *Org. Lett.*, **2007**, *9*, 3255.
30. T. R. Kelly, J. P. Sestelo, I. Tellitu. / New Molecular Devices: In Search of a Molecular Ratchet / *J. Org. Chem.*, **1998**, *63*, 3655.
31. T. R. Kelly, X. Cai, F. Damkaci, S. B. Panicker, B. Tu, S. M. Bushell, I. Cornella, M. J. Piggott, R. Salives, M. Cavero, Y. Zhao, S. Jasmin. / Progress toward a Rationally Designed, Chemically Powered Rotary Molecular Motor / *J. Am. Chem. Soc.*, **2007**, *129*, 376.
32. B. Maillard, K. U. Ingold, J. C. Scaiano. / Rate constants for the reactions of free radicals with oxygen in solution / *J. Am. Chem. Soc.*, **1983**, *105*, 5095.
33. D. G. Hendry, D. Schuetzle. / Reactions of hydroperoxy radicals. Liquid-phase oxidation of 1,4-cyclohexadiene / *J. Am. Chem. Soc.*, **1975**, *97*, 7123.

34. J. A. Howard, K. U. Ingold. / Absolute rate constants for hydrocarbon autoxidation. V. The hydroperoxy radical in chain propagation and termination / *Can. J. Chem.*, **1967**, *45*, 785.
35. H. Saito, A. Uchida, S. Watanabe. / Synthesis of a Three-Bladed Propeller-Shaped Triple [5]Helicene / *J. Org. Chem.*, **2017**, *82*, 5663.
36. S. Fujino, M. Yamaji, H. Okamoto, T. Mutai, I. Yoshikawa, H. Houjou F. Tani. / Systematic investigations on fused π -system compounds of seven benzene rings prepared by photocyclization of diphenanthrylenes / *Photochem. Photobiol. Sci.*, **2017**, *16*, 925.
37. K. Mori, T. Murase, M. Fujita. / One-step synthesis of [16]helicene / *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2015**, *54*, 6847.
38. M. Watanabe, Y. J. Chang, S.-W. Liu, T.-H. Chao, K. Goto, M. IslamMd, C.-H. Yuan, Y.-T. Tao, T. Shinmyozu, T. J. Chow. / The synthesis, crystal structure and charge transport properties of hexacene / *Nat. Chem.*, **2012**, *4*, 574.
39. H. Okamoto, M. Yamaji, S. Gohda, Y. Kubozono, N. Komura, K. Sato, H. Sugino, K. Satake. / Facile synthesis of picene from 1,2-di(1-naphthyl)ethane by 9-fluorenonenesensitized photolysis / *Org. Lett.*, **2011**, *13*, 2758.
40. R. Mondal, B. K. Shah, D. C. Neckers. / Photogeneration of heptacene in a polymer matrix / *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**, *128*, 9612.
41. R. Mondal, C. Tonshoff, D. Khon, D. C. Neckers, H. F. Bettinger. / Synthesis, stability, and photochemistry of pentacene, hexacene, and heptacene: A matrix isolation study / *J. Am. Chem. Soc.*, **2009**, *131*, 14281.
42. H. Okamoto, T. Takane, S. Gohda, Y. Kubozono, K. Sato, M. Yamaji, K. Satake. / Efficient synthetic photocyclization for phenacenes using a continuous flow reactor / *Chem. Lett.*, **2014**, *43*, 994.
43. H. Okamoto, M. Yamaji, S. Gohda, K. Sato, H. Sugino, K. Satake. / Photochemical synthesis and electronic spectra of fulminene ([6]phenacene) / *Res. Chem. Intermed.*, **2013**, *39*, 147.

44. H. Fukumoto, M. Ando, T. Shiota, H. Izumiya, T. Kubota. / Efficient Synthesis of Fluorinated Phenanthrene Monomers Using Mallory Reaction and Their Copolymerization / *Macromolecules*, **2017**, *50*, 865.
45. W. Zhong, J. Xiao, S. Sun, X.-F. Jiang, L. Lan, L. Ying, W. Yang, H.-L. Yip, F. Huang, Y. Cao. / Wide Bandgap Dithienobenzodithiophene-based π -Conjugated Polymers Consisting of Fluorinated Benzotriazole and Benzothiadiazole for Polymer Solar Cells / *J. Mater. Chem. C*, **2016**, *4*, 4719.
46. H.-C. Chen, Y.-H. Chen, C.-H. Liu, Y.-H. Hsu, Y.-C. Chien, W.-T. Chuang, C.-Y. Cheng, C.-L. Liu, S.-W. Chou, S.-H. Tung, P.-T. Chou. / Fluorinated Thienyl-quinoxaline-based D- π -A-type Copolymer toward Efficient Polymer Solar Cells: Synthesis, Characterization, and Photovoltaic Properties / *Polym. Chem.*, **2013**, *4*, 3411.
47. S. Banerjee, S. Sinha, P. Pradhan, A. Caruso, D. Liebowitz, D. Parrish, M. Rossi, B. Zajc. / Regiospecifically Fluorinated Polycyclic Aromatic Hydrocarbons via Julia-Kocienski Olefination and Oxidative Photocyclization. Effect of Fluorine Atom Substitution on Molecular Shape / *J. Org. Chem.*, **2016**, *81*, 3983.
48. A. Yamamoto, Y. Matsui, E. Ohta, T. Ogaki, H. Sato, T. Furuyama, N. Kobayashi, K. Mizuno, H. Ikeda. / Formation of a trithia[5]helicene in an unexpected photoreaction of a methyl-substituted bis(dithienylethenyl)thiophene through a double sequence of 6π -electrocyclization/aromatization (dehydrogenation/ demethylation) / *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, **2016**, *331*, 48.
49. T. Matsushima, S. Kobayashi, S. Watanabe. / Air-Driven Potassium Iodide-Mediated Oxidative Photocyclization of Stilbene Derivatives / *J. Org. Chem.*, **2016**, *81*, 7799.
50. H. R. Talele, A. R. Chaudhary, P. R. Patel, A. V. Bedekar. / Expeditious synthesis of helicenes using an improved protocol of photocyclodehydrogenation of stilbenes / *Arkivoc*, **2011** (*ix*) 15.

51. H. Li, K.-H. He, J. Liu, B.-Q. Wang, K.-Q. Zhao, P. Hu, Zh.-J. Shi. / Straightforward synthesis of phenanthrenes from styrenes and arenes / *Chem. Commun.*, **2012**, *48*, 7028.
52. J. B. Hendrickson, J. G. de Vries. / Total synthesis of the novel coenzyme methoxatin / *J. Org. Chem.*, **1985**, *50*, 1688.
53. J. G. de Vries, S. A. Hubbard. / Conversion of benzoin into 9,10-phenanthrenequinone by photocyclisation / *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1988**, 1172.
54. M. H. Shaw, J. Twilton, D. W. C. MacMillan. / Photoredox Catalysis in Organic Chemistry / *J. Org. Chem.*, **2016**, *81*, 6898.
55. A. C. Hernandez-Perez, A. Vlassova, S. K. Collins. / Toward a Visible Light Mediated Photocyclization: Cu-Based Sensitizers for the Synthesis of [5]Helicene / *Org Lett.*, **2012**, *14*, 2988.
56. L. Liu, B. Yang, T. J. Katz, M. K. Poindexter. / Improved methodology for photocyclization reactions / *J. Org. Chem.*, **1991**, *56*, 3769.
57. A. Sudhakar, T. J. Katz, B. Yang. / Synthesis of a helical Metallocene Oligomer / *J. Am. Chem. Soc.*, **1986**, *108*, 2790.
58. C.-Y. Chiu, B. Kim, A. A. Gorodetsky, W. Sattler, S. Wei, A. Sattler, M. Steigerwald, C. Nuckolls. / Shape-shifting in contorted dibenzotetrathienocoronenes / *Chem. Sci.*, **2011**, *2*, 1480.
59. T. Hackfort, D. Kuck. / Phenanthro[1.10]-Annulated [3.3.3]Propellanes by Cyclodehydrogenation Reactions of Mono-, Di-, and Tribenzylidenetriptindanes / *Eur. J. Org. Chem.*, **1999**, 2867.
60. Y.-L. Loo, A. M. Hiszpanski, B. Kim, S. Wei, C.-Y. Chiu, M. L. Steigerwald, C. Nuckolls. / Unusual Molecular Conformations in Fluorinated, Contorted Hexabenzocoronenes / *Org. Lett.*, **2010**, *12*, 4840.
61. D. M. Connors, N. S. Goroff. / Regioselective Synthesis of Substituted Cyclopenta[*l*]phenanthrenes / *Org. Lett.*, **2016**, *18*, 4262.
62. E. V. Verbitskiy, P. A. Slepukhin, M. S. Valova, E. M. Cheprakova, A. V. Schepochkin, G. L. Rusinov, V. N. Charushin. / Dithienoquinazolines - A

- convenient synthesis by the oxidative photocyclization of 4,5-dithienyl-substituted pyrimidines and their photophysical properties / *Eur. J. Org. Chem.*, **2014**, 8133.
63. K. B. Jørgensen, M. Joensen. / Photochemical synthesis of chrysenols / *Polycyclic Aromatic Carbons*, **2008**, 28, 362.
64. F. J. Zhang, R. G. Harvey. / Efficient synthesis of the carcinogenic anti-diol epoxide metabolite of 5-methylchrysene / *J. Org. Chem.*, **1998**, 63, 2771.
65. M. B. Braiek, F. Aloui, S. Moussa, M. Tounsi, J. Marrot, B. B. Hassine. / Synthesis, X-ray analysis and photophysical properties of a new N-containing pentacyclic helicene / *Tet. Lett.*, **2013**, 54, 5421.
66. T. R. Harish, G. J. Monik, A. V. Bedekar. / Synthesis of Derivatives of Phenanthrene and Helicene by Improved Procedures of Photocyclization of Stilbenes / *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **2009**, 82, 1182.
67. G. M. Upadhyay, H. R. Talele, S. Sahoo, A. V. Bedekar. / Synthesis of carbazole derived aza[7]helicenes / *Tet. Lett.*, **2014**, 55, 5394.
68. T. Kogiso, K. Yamamoto, H. Suemune, K. Usui. / Synthesis and characterization of 1,8-naphthalimide with [6]helicene skeleton / *Org. Biomol. Chem.*, **2012**, 10, 2934.
69. Q. Lefebvre, M. Jentsch, M. Rueping. / Continuous flow photocyclization of stilbenes - scalable synthesis of functionalized phenanthrenes and helicenes / *Beilstein J. Org. Chem.*, **2013**, 9, 1883.
70. M. Mastalerz, W. Huggenberg, G. Dyker. / Photochemistry of styrylcalix[4]arenes / *Eur. J. Org. Chem.*, **2006**, 3977.
71. M. Irie, T. Fukaminato, K. Matsuda, S. Kobatake. / Photochromism of Diarylethene Molecules and Crystals: Memories, Switches, and Actuators / *Chem. Rev.*, **2014**, 114, 12174.
72. В. З. Ширинян, Д. В. Лоншаков, А. Г. Львов, М. М. Краюшкин. / Флуоресцентные фотохромы диарилэтенного ряда: синтез и свойства / *Успехи химии*, **2013**, 82, 511.

73. T. Kawai, T. Konishi, K. Matsuda, M. Irie. / Photo-Generation of Acids and its Fluorescence Detection in a Small Area: a Near-Field Write-Once Memory / *Jpn. J. Appl. Phys.*, **2001**, *40*, 5145.
74. T. Mizuno, K. Yamasaki, H. Misawa. / Three-Dimensional Optical Recording in *tert*-Butoxycarbonyl-Protected Quinizarin Methacrylate Polymers / *Jpn. J. Appl. Phys.*, **2006**, *44*, 1640.
75. O. I. Kobeleva, T. M. Valova, V. A. Barachevsky, I. S. Semenova, K. S. Levchenko, V. N. Yarovenko, M. M. Krayushkin. / Spectral-kinetic study of phototransformations of new 3-acyl-2-hetarylchromones / *Optics and Spectroscopy*, **2013**, *114*, 401.
76. V. A. Barachevsky, M. M. Krayushkin, V. V. Kyiko, E. P. Grebennikov. / Light-sensitive organic recording media for 3D optical memory / *Physica Status Solidi C*, **2011**, *8*, 2841.
77. H. Nakagawa, S. Kawai, T. Nakashima, T. Kawai. / Synthesis and Photochemical Reactions of Photochromic Terarylene Having a Leaving Methoxy Group / *Org. Lett.*, **2009**, *11*, 1475.
78. H. Nakagawa, T. Nakashima, T. Kawai. / Subsequent Chemical Reactions of Photochromic 4,5-Dibenzothienylthiazoles / *Eur. J. Org. Chem.*, **2012**, *24*, 4493.
79. O. Galangau, S. Delbaere, N. Ratel-Ramond, G. Rapenne, R. Li, J. P. Dela, C. Calupitan, T. Nakashima, T. Kawai. / Dual Photochemical Bond Cleavage for a Diarylethene-Based Phototrigger Containing both Methanolic and Acetic Sources / *J. Org. Chem.*, **2016**, *81*, 11282.
80. P. Xue, Z. Du, T. Wang, Z. Zhang. / Synthesis of Dibenzo[f,h][1,2,4]triazolo[3,4-b]quinazolines via a Two-Step Route with Water as the Only By-Product / *Synthesis*, **2015**, *47*, 3385.
81. Q. Wang, Z. Zhang, Z. Du, H. Hua, S. Chen. / One-pot synthesis of 2H-phenanthro[9,10-c]pyrazoles from isoflavones by two dehydration processes / *Green Chem.*, **2013**, *15*, 1048.

82. Y. Kanaoka, K. Itoh. / Photocyclization of benzanilides to phenanthridones with elimination of the *ortho*-methoxy-group / *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1973**, 647.
83. K. H. Gellmann, W. Kuhle, H. Weller, T. Wolff. / Photochemical formation of dihydrocarbazoles from diphenylamines and their thermal rearrangement and disproportionation reactions / *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, 103, 6889.
84. R. J. Olsen, S. R. Pruet. / Photocyclization of *o*-halostilbenes / *J. Org. Chem.*, **1985**, 50, 5457.
85. F. B. Mallory, M. J. Rudolph, S. M. Oh. / Photochemistry of stilbenes. 8. Eliminative photocyclization of *o*-methoxystilbenes / *J. Org. Chem.*, **1989**, 54, 4619.
86. L. Jayalaban, P. Shannugan. / A New Facile Synthesis of Benzo[*c*]acridines / *Synthesis*, **1990**, 789.
87. V. Benedetti-Doctorovich, F. Y. Huang, J. Lambropoulos, E. M. Burgess, K. H. Zalkow. / New N-Substituted (\pm)-Dehydronorglaucine Analogs / *Synth. Commun.*, **1995**, 25, 3701.
88. L. Zhe, R. J. Twieg. / Photocyclodehydrofluorination / *Chem. Eur. J.*, **2015**, 21, 15534.
89. H. Okamoto. / Convenient Phenacene Synthesis by Sequentially Performed Wittig Reaction and Mallory Photocyclization Using Continuous-Flow Techniques / *Synthesis*, **2017**, 49, 2949.
90. D. F. McMillen, D. M. Golden. / Hydrocarbon bond dissociation energies / *Ann. Rev. Phys. Chem.* **1982**, 33, 493.
91. S. W. Benson. / III - Bond energies / *J. Chem. Educ.*, **1965**, 42, 502.
92. A. G. Neo, C. López, V. Romero, B. Antelo, J. Delamano, A. Pérez, D. Fernández, J. F. Almeida, L. Castedo, G. Tojo. / Preparation of Phenanthrenes by Photocyclization of Stilbenes Containing a Tosyl Group on the Central Double Bond. A Versatile Approach to the Synthesis of Phenanthrenes and Phenanthrenoids / *J. Org. Chem.*, **2010**, 75, 6764.

93. A. G. Neo, A. Perez, C. Lopez, L. Castedo, G.I Tojo. / Photocyclization of Tosylstilbenes as a Key Reaction in the Preparation of an Analogue of the Antitumor Agent CC-1065 / *J. Org. Chem.*, **2009**, *74*, 3203.
94. G. M. Wallraff, W. D. Hinsberg. / Lithographic Imaging Techniques for the Formation of Nanoscopic Features / *Chem. Rev.*, **1999**, *99*, 1801.
95. J. V. Crivello. / Photoinitiators for Free Radical, Cationic and Anionic Photopolymerization / *Polym. Int.*, **2000**, *49*, 1729.
96. X. Yue, C. O. Yanez, S. Yao, K. D. Belfield. / Selective Cell Death by Photochemically Induced pH Imbalance in Cancer Cells / *J. Am. Chem. Soc.*, **2013**, *135*, 2112.
97. S. Kohse, A. Neubauer, A. Pazidis, S. Lochbrunner, U. Kragl. / Photoswitching of Enzyme Activity by Laser-Induced pH-Jump / *J. Am. Chem. Soc.*, **2013**, *135*, 9407.
98. T. Nakashima, K. Tsuchie, R. Kanazawa, R. Li, S. Iijima, O. Galangau, H. Nakagawa, K. Mutoh, Y. Kobayashi, J. Abe, T. Kawai. / Self-Contained Photoacid Generator Triggered by Photocyclization of Triangle Terarylene Backbone / *J. Am. Chem. Soc.*, **2015**, *137*, 7023.
99. S. H. Kawai, S. L. Gilat, J.-M. Lehn. / Photochemical pK_a-Modulation and Gated Photochromic Properties of a Novel Diarylethene Switch / *Eur. J. Org. Chem.*, **1999**, 2359.
100. Y. Odo, K. Matsuda, M. Irie. / pK_a Switching Induced by the Change in the π -Conjugated System Based on Photochromism / *Chem. Eur. J.*, **2006**, *12*, 4283.
101. F. M. Raymo, S. Giordani. / Signal Communication between Molecular Switches / *Org. Lett.*, **2001**, *3*, 3475.
102. F. M. Raymo, R. J. Alvarado, S. Giordani, M. A. Cejas. / Memory Effects Based on Intermolecular Photoinduced Proton Transfer / *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, *125*, 2361.
103. Z. Shi, P. Peng, D. Strohecker, Y. Liao. / Long-Lived Photoacid Based upon a Photochromic Reaction / *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 14699.

104. R. Li, T. Nakashima, R. Kanazawa, O. Galangau, T. Kawai. / Efficient Self-Contained Photoacid Generator System Based on Photochromic Terarylenes / *Chem. Eur. J.*, **2016**, *22*, 16250.
105. R. Li, T. Nakashima, T. Kawai. / Self-Contained Photoacid Generator for Super Acid Based on Photochromic Teraylene / *Chem. Commun.*, **2017**, *53*, 4339.
106. K. Suyama, M. Shirai. / Photobase generators: Recent progress and application trend in polymer systems / *Prog. Polym. Sci.*, **2009**, *34*, 194.
107. J. F. Cameron, J. M. J. Fréchet. / Photogeneration of organic bases from o-nitrobenzyl-derived carbamates / *J. Am. Chem. Soc.*, **1991**, *113*, 4303.
108. J. F. Cameron, C. G. Willson, J. M. J. Frechet. / Photogeneration of Amines from α -Keto Carbamates: Photochemical Studies / *J. Am. Chem. Soc.*, **1996**, *118*, 12925.
109. K. H. Jensen, J. E. Hanson. / Synthesis and Photochemistry of Tertiary Amine Photobase Generators / *Chem. Mater.*, **2002**, *14*, 918.
110. K. Suyama, H. Araki, M. Shirai. / Quaternary Ammonium Salt as DBU-Generating Photobase Generator / *J. Photopolym. Sci. Technol.*, **2006**, *19*, 81.
111. K. Dietliker, R. Huesler, J.-L. Birbaum, S. Ilg, S. Villeneuve, K. Studer, T. Jung, J. Benkhoff, H. Kura, A. Matsumoto, H. Oka. / Advancements in photoinitiators - Opening up new applications for radiation curing / *Prog. Org. Coat.* **2007**, *58*, 146.
112. Y. Hagiwara, R. A. Mesch, T. Kawakami, M. Okazaki, S. Jockusch, Y. Li, N. J. Turro, C. Grant Willson. / Design and Synthesis of a Photoaromatization-Based Two-Stage Photobase Generator for Pitch Division Lithography / *J. Org. Chem.*, **2013**, *78*, 1730.
113. M. J. Maher, C. M. Bates, G. Blachut, M. C. Carlson, J. L. Self, D. W. Janes, W. J. Durand, P. L. Lane, C. J. Ellison, C. G. Willson. / Photopatternable Interfaces for Block Copolymer Lithography / *ACS Macro Lett.*, **2014**, *3*, 824.
114. J. H. Kaplan, B. Forbush III, J. F. Hoffman. / Rapid photolytic release of adenosine 5'-triphosphate from a protected analog: utilization by the sodium:

- potassium pump of human red blood cell ghosts / *Biochemistry*, **1978**, *17*, 1929.
115. C. O. Hayes, W. K. Bell, B. R. Cassidy, C. G. Willson. / Synthesis and Characterization of a Two Stage, Nonlinear Photobase Generator / *J. Org. Chem.*, **2015**, *80*, 7530.
116. T.-I. Ho, J.-Y. Wu, S.-L. Wang. / Novel Photochemical Rearrangement of Styrylfurans / *Angew. Chem., Int. Ed.*, **1999**, *38*, 2558.
117. J.-Y. Wu, J.-H. Ho, S.-M. Shih, T.-L. Hsieh, T.-I. Ho. / Solvent-Dependent Photochemical Rearrangements of Ethers of Styrylheterocycles / *Org. Lett.*, **1999**, *1*, 1039.
118. T.-I. Ho, J.-H. Ho, J.-Y. Wu. / Novel Acid-Catalyzed Hydrolysis of an Intermediate from a Photorearrangement of Stilbenes / *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 8575.
119. J.-H. Ho, T.-I. Ho, R. S. H. Liu. / Highly Enantioselective Enone Epoxidation Catalyzed by Short Solid Phase-Bound Peptides: Dominant Role of Peptide Helicity / *Org. Lett.*, **2001**, *3*, 409.
120. J.-H. Ho, J.-H. Lin, T.-I. Ho. / Photorearrangement of *o*-Methoxystilbenoids in Acid Media / *J. Chin. Chem. Soc.*, **2005**, *52*, 805.
121. J.-H. Ho, T.-I. Ho. / Substituent dependent photochemical rearrangements of halostyrylheterocycles in acid media / *Tet Lett.* **2003**, *44*, 4669.
122. S. Samori, M. Hara, T.-I. Ho, S. Tojo, K. Kawai, M. Endo, M. Fujitsuka, T. Majima. / Dihydrophenanthrene-Type Intermediates during Photoreaction of *trans*-4'-Benzyl-5-styrylfuran / *J. Org. Chem.* **2005**, *70*, 2708.
123. Y.-g. Shi, S. K. Mellerup, K. Yuan, G.-F. Hu, F. Sauriol, T. Peng, N. Wang, P. Chen, S. Wang. / Stabilising fleeting intermediates of stilbene photocyclization with amino-borane functionalisation: the rare isolation of persistent dihydrophenanthrenes and their [1,5] H-shift isomers / *Chem. Sci.*, **2018**, *9*, 3844.
124. J.-H. Ho, Y.-W. Lee, Y.-Z. Chen, P.-S. Chen, W.-Q. Liu, Y.-S. Ding. / A family of stilbene-ethers as photolabile protecting groups for primary alcohols

- offers controlled deprotection based on choice of wavelength. / *Tetrahedron*, **2013**, *69*, 7325.
125. Y.-Z. Chen, C.-W. Ni, F.-L. Teng, Y.-S. Ding, T.-H. Lee, J.-H. Ho. / Construction of polyaromatics via photocyclization of 2-(fur-3-yl)ethenylarenes, using a 3-furyl group as an isopropenyl equivalent synthon / *Tetrahedron*, **2014**, *70*, 1748.
126. J.-H. Ho, T.-H. Lee, C.-K. Lo, C.-L. Chuang. / Base-induced photorearrangements from 3-styrylfurans to 2-methylnaphthalenes / *Tet. Lett.*, **2011**, *52*, 7199.
127. V. Valderrey, A. Bonasera, S. Fredrich, S. Hecht. / Light-Activated Sensitive Probes for Amine Detection / *Angew. Chem., Int. Ed.* **2017**, *56*, 1914.
128. S. Fredrich, A. Bonasera, V. Valderrey, S. Hecht. / Sensitive Assays by Nucleophile-Induced Rearrangement of Photoactivated Diarylethenes / *J. Am. Chem. Soc.*, **2018**, *140*, 6432.
129. M. Auzias, D. Haussinger, M. Neuburger, H. A. Wegner. / Photoinduced Rearrangements of 3,3'-Bis(arylbenzofurans) / *Org. Lett.*, **2011**, *13*, 474.
130. J. Han, T. Wang, Y. Liang, Y. Li, C. Li, R. Wang, S. Feng, Z. Zhang. / Transition-Metal-Free Photoinduced Intramolecular Annulation of 2,3-Di(hetero)arylchromen-4-one / *Org. Lett.*, **2017**, *19*, 3552.
131. Y. Kang, T. Wang, Y. Liang, Y. Zhang, R. Wang, Z. Zhang. / Annulation of 2,3-diphenyl-4H-chromen-4-ones via photo-induced hydrogen evolution / *RSC Adv.*, **2017**, *7*, 44333.
132. Q. Yang, R. Wang, J. Han, C. Li, T. Wang, Y. Liang, Z. Zhang. / Photo-induced tandem cyclization of 3-iodoflavones with electron rich five-membered heteroarenes / *RSC Adv.*, **2017**, *7*, 43206.
133. R. M. Kellogg, M. B. Groen, H. Wynberg. / Photochemically induced cyclization of some furyl- and thienylethenes / *J. Org. Chem.* **1967**, *32*, 3093.
134. J. Bendig, M. Beyermann, D. Kreysig. / Photodehydrocyclizations of stilbenes and stilbene-like compounds in the presence of π -acceptors / *Tet. Lett.*, **1977**, *18*, 3659.

135. J. Zhang, X. Zhang, T. Wang, X. Yao, P. Wang, P. Wang, S. Jing, Y. Liang, Z. Zhang. / Oxidant and Transition-Metal-Free Photoinduced Direct Oxidative Annulation of 1-Aryl-2-(furan/thiophen-2-yl)butane-1,3-diones / *J. Org. Chem.*, **2017**, 82, 12097.
136. J. Fan, T. Wang, C. Li, R. Wang, X. Lei, Y. Liang, Z. Zhang. / Synthesis of Benzoaryl-5-yl(2-hydroxyphenyl)methanones via Photoinduced Rearrangement of (E)-3-Arylvinyl-4H-chromen-4-ones / *Org. Lett.*, **2017**, 19, 5984.
137. N.W. Jacobsen, A. Philippides. / The Unambiguous Syntheses of the 2,5-Diphenyloxazole Metabolites / *Aust. J. Chem.*, **1985**, 38, 1335.
138. X. Cai, H-j. Yang, G-l Zhang. / Synthesis of 2,4,5-Trisubstituted Oxazoles / *Synthesis* **2005**, 1569.
139. A.W. Allan, B.H. Walter. / The synthesis of some substituted 4-acetyl-oxazoles and the corresponding acids / *J. Chem. Soc. C*, **1968**, 1397.
140. J. Zhao, P. Li, C. Xia, F. Li. / Metal-free regioselective C-3 nitration of quinoline N-oxides with tert-butyl nitrite/ *RSC Adv.*, **2015**, 5, 32835.
141. P.J. Burke, L.Ch. Wong, T.C. Jenkins, R.J. Knox, S.P. Stanforth. / The synthesis of 2-nitroaryl-1,2,3,4-tetrahydroisoquinolines, nitro-substituted 5,6-dihydrobenzimidazo[2,1-a]isoquinoline N-oxides and related heterocycles as potential bioreducible substrates for the enzymes NAD(P)H: quinone oxidoreductase 1 and E. coli nitroreductase/ *Bioorg. Med. Chem. Lett.*, **2011**, 21, 7447.
142. K.P. Moder. *Phosphorus(III) chloride, e-EROS Encyclopedia of Reagents for Organic Synthesis*, John Wiley & Sons, Ltd., Chichester, UK, **2001**.
143. L. G. Wade. *Organic Chemistry, (6th ed.)*, Pearson/Prentice Hall, Upper Saddle River, New Jersey, USA, **2005**, p. 477.
144. Y. Goto, M. Yamazaki, M. Hamana. / Studies onazole compounds. III. Reactions of oxazole N-oxides with phosphoryl chloride and acetic anhydride / *Chem. Pharm. Bull.*, **1971**, 19(10), 2050.

145. K.B. Dillon, R.N. Reeve, T.C. Waddington. / Adducts of phosphorus(V) chloride with pyridine bases/ *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1977**, 1410.
146. V.Z. Shirinian, A.A. Shimkin, D.V. Lonshakov, A.G. Lvov, M.M. Krayushkin, / Synthesis and spectral properties of a novel family of photochromic diarylethenes-2,3-diarylcyclopent-2-en-1-ones / *J. Photochem. Photobiol. A Chem.*, **2012**, 233, 1.
147. А.А. ШИМКИН, В.З. ШИРИНЯН, А.К. МАИЛЯН, Д.В. ЛОНШАКОВ, В.В. ГОРОХОВ, М.М. КРАЮШКИН. / Ацилирование кислоты Мельдрума имидазолидами арилуксусных кислот – удобный метод синтеза 4-арил-3-оксобутаноатов / *Изв. Акад. Наук, сер. Хим.*, **2011**, 134.
148. Q. Luo, H. Cheng, H.Tian. / Recent progress on photochromic diarylethene polymers / *Polym. Chem.*, **2011**, 2, 2435.
149. H. Logtenberg, W.R. Browne. / Electrochemistry of dithienylethenes and their application in electropolymer modified photo- and redox switchable surfaces / *Org. Biomol. Chem.*, **2013**, 11, 233.
150. J.-C. Micheau, O.I. Kobeleva, C. Coudret, V.A. Barachevsky, V.N. Yarovenko, S.N. Ivanov, B.V. Lichitsky, M.M. Krayushkin. / Quantitative study of photochromic transformations of diarylethene derivatives with either perhydrocyclopentene or oxazolone or lactone units/ *Dyes Pigm.*, **2014**, 106, 32.
151. M.M. Krayushkin, D.V. Pashchenko, B.V. Lichitskii, T.M. Valova, Yu.P. Strokach, V.A. / Synthesis and properties of dihetaryl-substituted furanones. Synthesis of photochromic dithienylethenes containing a furanone bridging fragment / *Russ. J. Org. Chem.*, **2006**, 42, 1816.
152. K. Shibata, S. Kobatake, M. Irie, / Extraordinarily Low Cycloreversion Quantum Yields of Photochromic Diarylethenes with Methoxy Substituents / *Chem. Lett.*, **2001**, 618.
153. V.Z. Shirinian, A.G. Lvov, E. Yu. Bulich, A.V. Zakharov, M.M. Krayushkin. / Novel photochromic diarylethenes bearing an imidazole moiety / *Tetrahedron Lett.* **2015**, 56, 5477;

154. V.Z. Shirinian, A.G. Lvov, M.M. Krayushkin, E.D. Lubuzh, B.V. Nabatov. / Synthesis and Comparative Photoswitching Studies of Unsymmetrical 2,3-Diarylcyclopent-2-en-1-ones / *J. Org. Chem.*, **2014**, 79, 3440.
155. R. Hoffmann, R.B. Woodward. / Conservation of orbital symmetry / *Acc. Chem. Res.*, **1968**, 1, 17.
156. A.D. Becke. / Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange / *J. Chem. Phys.* **1993**, 98, 5648;
157. R. Ditchfeld, W.J. Hehre, J.A. Pople. / Self-Consistent Molecular-Orbital Methods. IX. An Extended Gaussian-Type Basis for Molecular-Orbital Studies of Organic Molecules / *J. Chem. Phys.*, **1971**, 54, 724.
158. T. Yanai, D.P. Tew, N.C. Handy. / A new hybrid exchange–correlation functional using the Coulomb-attenuating method (CAM-B3LYP) / *Chem. Phys. Lett.*, **2004**, 393, 51.
159. S. Miertuš, E. Scrocco, J. Tomasi / Electrostatic interaction of a solute with a continuum. A direct utilization of AB initio molecular potentials for the prevision of solvent effects / *J. Chem. Phys.*, **1981**, 55, 117.
160. M.E. Casida, C. Jamorski, K.C. Casida, D.R. Salahub. / Molecular excitation energies to high-lying bound states from time-dependent density-functional response theory: Characterization and correction of the time-dependent local density approximation ionization threshold / *J. Chem. Phys.*, **1998**, 108, 4439.
161. Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Scalmani, G.; Barone, V.; Mennucci, B.; Petersson, G. A.; Nakatsuji, H.; Caricato, M.; Li, X.; Hratchian, H. P.; Izmaylov, A. F.; Bloino, J.; Zheng, G.; Sonnenberg, J. L.; Hada, M.; Ehara, M.; Toyota, K.; Fukuda, R.; Hasegawa, J.; Ishida, M.; Nakajima, T.; Honda, Y.; Kitao, O.; Nakai, H.; Vreven, T.; Montgomery, J. A., Jr.; Peralta, J. E.; Ogliaro, F.; Bearpark, M.; Heyd, J. J.; Brothers, E.; Kudin, K. N.; Staroverov, V. N.; Kobayashi, R.; Normand, J.; Raghavachari, K.; Rendell, A.; Burant, J. C.; Iyengar, S. S.; Tomasi, J.; Cossi, M.; Rega, N.; Millam, J. M.; Klene, M.; Knox, J. E.; Cross,

- J. B.; Bakken, V.; Adamo, C.; Jaramillo, J.; Gomperts, R.; Stratmann, R. E.; Yazyev, O.; Austin, A. J.; Cammi, R.; Pomelli, C.; Ochterski, J. W.; Martin, R. L.; Morokuma, K.; Zakrzewski, V. G.; Voth, G. A.; Salvador, P.; Dannenberg, J. J.; Dapprich, S.; Daniels, A. D.; Farkas, O.; Foresman, J. B.; Ortiz, J. V.; Cioslowski, J.; Fox, D. J. Gaussian 09, Revision A.02; Gaussian, Inc., Wallingford, CT, 2009.
162. S. Fukumoto, T. Nakashima, T. Kawai. / Photon-Quantitative Reaction of a Dithiazolylarylene in Solution / *Angew. Chem., Int. Ed.* **2011**, *50*, 1565.
163. O. Galangau, T. Nakashima, F. Maurel, T. Kawai. / Substituent Effects on the Photochromic Properties of Benzothiophene-Based Derivatives / *Chem. Eur. J.*, **2015**, *21*, 8471.
164. A.G. Lvov, A.M. Kavun, V.V. Kachala, Y.V. Nelyubina, A.V. Metelitsa, V.Z. Shirinian. / Structural and Spectral Properties of Photochromic Diarylethenes: Size Effect of the Ethene Bridge / *J. Org. Chem.*, **2017**, *82*, 1477.
165. S. Kobatake, K. Uchida, E. Tsuchida, M. Irie. / Single-crystalline photochromism of diarylethenes: reactivity–structure relationship / *Chem. Commun.* **2002**, 2804.
166. R. Sekiya, R. Kuroda. / Controlling stereoselectivity of solid-state photoreactions by co-crystal formation / *Chem. Commun.*, **2011**, *47*, 10097.
167. A.G. Schultz, I.-C. Chiu. / Heteroatom directed photoarylation; an approach to the synthesis of Aspidosperma alkaloids / *J. Chem Soc., Chem. Commun.*, **1978**, 29;
168. A.G. Schultz, W.Y. Fu, R.D. Lucci, B.G. Kurr, K.M. Lo, M. Boxer. / Heteroatom directed photoarylation. Synthetic potential of the heteroatom sulfur / *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 2140.
169. A.G. Schultz, R.D. Lucci, W.Y. Fu, M.H. Berger, J. Erhardt, W.K. Hagman. / Heteroatom directed photoarylation. Synthetic potential of the heteroatom oxygen / *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 2150.

170. H.H. Wasserman, R.W. DeSimone, W.-B. Ho, K.E. McCarthy, K.S. Prowse, A.P. Spada. / Singlet oxygen in synthesis. Oxazoles as carbonyl 1,1-dipole synthons / *Tetrahedron Lett.*, **1992**, *33*, 7207.
171. W.M. Horspool, F. Lenci. *CRC Hand Book of Organic Photochemistry and Photobiology*, (2nd ed.), **2003**, p. 25.1 - 25.19.
172. K. Gollnick, S. Koegler. / (4+2)-cycloaddition of singlet oxygen to oxazoles formation of oxazole endoperoxides / *Tetrahedron Lett.*, **1988**, *29*, 1003.
173. I. Šagud, I. Antol, Ž. Marinić, M. Šindler-Kulyk. / Photoinduced Intramolecular formal [4 + 2] Cycloaddition of Aryl-Substituted o-Vinylstyryl-2-oxazoles To Form Benzo[f]quinoline Derivatives: Experimental Results and Theoretical Interpretation / *J. Org. Chem.*, **2015**, *80*, 9535.
174. H.H. Wasserman, F.J. Vinick, Y.C. Chang. / Reaction of oxazoles with singlet oxygen. Mechanism of the rearrangement of triamides / *J. Am. Chem. Soc.*, **1972**, *94*, 7180.
175. B.L. Feringa. / Photo-oxidation of furans / *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas*, **1987**, *106*, 469.
176. M. Tomita, M. Irie, T. Ukita, / Sensitized photooxidation of N-benzoyl histidine / *Tetrahedron Lett.*, **1968**, *9*, 4933.
177. K. Gollnick, A. Griesbeck. / Singlet oxygen photooxygenation of furans: Isolation and reactions of (4+2)-cycloaddition products (unsaturated sec.-ozonides) / *Tetrahedron Lett.*, **1985**, *41*, 2057.
178. C.N. Skold, R.H. Schlessinger. / The reaction of singlet oxygen with a simple thiophene / *Tetrahedron Lett.*, **1970**, *11*, 791.
179. K. Gollnick, A. Griesbeck, / Thiazonide formation by singlet oxygen cycloaddition to 2,5-dimethylthiophene / *Tetrahedron Lett.*, **1984**, *25*, 4921.
180. X. Song, M.G. Fanelli, J.M. Cook, F.Bai, C.A. Parish. / Mechanisms for the Reaction of Thiophene and Methylthiophene with Singlet and Triplet Molecular Oxygen / *J. Phys. Chem. A*, **2012**, *116* (20), 4934.

181. L. Wu, T.Y. Hong, F.G. Vogt. / Structural analysis of photo-degradation in thiazole-containing compounds by LC–MS/MS and NMR / *J. Pharm. Biomed. Analys.*, **2007**, *44*, 763.
182. P. Kang, C.S. Foote. / Photosensitized Oxidation of ^{13}C , ^{15}N -Labeled Imidazole Derivatives / *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, *124*, 9629.
183. T. Montagnon, M. Tofi, G. Vassilikogiannakis. / Using Singlet Oxygen to Synthesize Polyoxygenated Natural Products from Furans / *Acc. Chem. Res.*, **2008**, *41*, 1001.
184. K. Gollnick, A. Griesbeck. / [4+2]-Cycloaddition von Singulett-Sauerstoff an 2,5-Dimethylfuran: Isolierung und Reaktionen des monomeren und dimeren Endoperoxids / *Angew. Chem.*, **1983**, *95*, 751.
185. M.L. Graziano, M.R. Lesce, R. Scarpati. / Photosensitized oxidation of furans. Part 4. Influence of the substituents on the behaviour of the endoperoxides of furans / *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, **1982**, 2007.
186. H.H. Wasserman, J.E. Pickett, F.S. Vinnick. / Intermediates in the Reactions of Oxazoles with Singlet Oxygen / *Heterocycl.*, **1981**, *15*, 1069.
187. M.L. Graziano, M.R. Iesce, G. Cimminiello, R. Scarpati, M. Parrilli. / Dioxazole and dioxetane intermediates in the thermal rearrangement of endo-peroxides obtained by dye-sensitized photo-oxygenation of 2-alkoxyoxazoles / *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1*, **1990**, 1011.
188. M.R. Iesce, M.L. Graziano, G. Cimminiello, F. Cermola, M. Parrilli, R. Scarpati. / Route of triacylamine formation in the thermal conversion of 2,3,7-trioxa-5-azabicyclo[2.2.1]hept-5-enes investigated by nuclear magnetic resonance experiments / *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2*, **1991**, 1085.
189. M.C. DeRosa, R.J. Crutchley. / Photosensitized singlet oxygen and its applications / *Coord. Chem. Rev.*, **2002**, *233-234*, 351.
190. F. Wilkinson, A.A. Abdel-Shafi, / Mechanism of Quenching of Triplet States by Molecular Oxygen: Biphenyl Derivatives in Different Solvents / *J. Phys. Chem. Sect. A*, **1999**, *103*, 5425.

191. D.J. McGarvey, P.G. Szekeres, F. Wilkinson. / The efficiency of singlet oxygen generation by substituted naphthalenes in benzene. Evidence for the participation of charge-transfer interactions / *Chem. Phys. Lett.*, **1992**, *199*, 314.
192. C. Grewer, H. Brauer, / Mechanism of the Triplet-State Quenching by Molecular Oxygen in Solution / *J. Phys. Chem.*, **1994**, *98*, 4230.
193. A.F. Olea, F. Wilkinson, / Singlet Oxygen Production from Excited Singlet and Triplet States of Anthracene Derivatives in Acetonitrile / *J. Phys. Chem.*, **1995**, *99*, 4518.
194. H.P. Kokatla, P.F. Thomson, S. Bae, V.R. Doddi, M.K. Lakshman. / Reduction of Amine N-Oxides by Diboron Reagents / *J. Org. Chem.*, **2011**, *76*, 7842.
195. P.W. Moore, Y. Jiao, P.M. Mirzayans, L. Ng Qi Sheng, J.P. Hooker, C.M. Williams. / Selectivity Modulation of the Ley–Griffith TPAP Oxidation with N-Oxide Salts / *Eur. J. Org. Chem.* **2016**, *2016*, 3401.
196. H.-R. Li, L.-Z. Wu, C.-H. Tung, / Reactions of Singlet Oxygen with Olefins and Sterically Hindered Amine in Mixed Surfactant Vesicles / *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 2446.
197. *Organic Photochromic and Thermochromic Compounds* (Eds. J.C. Crano, R. Guglielmetti), Kluwer Academic Publishers, New York, **2002**, *1*, p. 378.
198. *Molecular Switches, second ed.*, (Eds.: B.L. Feringa, W.R. Browne), Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim **2011**.
199. Y. Yokoyama, K. Nakatani, *Photon-Working Switches*, Springer, Tokyo, **2017**.
200. V. Malatesta, *Photodegradation of Organic Photochromes* / In *Organic Photochromic and Thermochromic Compounds*, (Eds. J.C. Crano, R. Guglielmetti), Kluwer Academic Publishers, New York, **2002**, *2*, p. 65.
201. M. Irie, T. Lifka, K. Uchida, S. Kobatake, Y. Shindo. / Fatigue resistant properties of photochromic dithienylethenes: by-product formation / *Chem. Commun.*, **1999**, 747.

202. M. Herder, B.M. Schmidt, L. Grubert, M. Pätzel, J. Schwarz, S. Hecht / Improving the Fatigue Resistance of Diarylethene Switches / *J. Am. Chem. Soc.*, **2015**, *137*, 2738.
203. -V. Malatesta. / Degradation of Organic Photochromes: Light-Promoted and Dark Reactions / *Mol. Cryst. Liq. Cryst. Sci. Technol. Sect. A*, 1997, **298**, 345.
204. -C. Salemi, G. Giusti, R. Guglielmetti. / DABCO effect on the photodegradation of photochromic compounds in spiro[indoline-pyran] and spiro[indoline-oxazine] series / *J. Photochem. Photobiol., A Chem.*, **1995**, *86*, 247.
205. -D. Eloy, C. Gay, P. Jardon. / Étude sur le mécanisme de la photodégradation d'une spirooxazine Effets du solvant, de l'oxygène, du DABCO et de la photosensibilisation / *J. Chim. Phys. Phys.-Chim. Biol.*, **1997**, *94*, 683.
206. C. Salemi-Delvaux, M. Campredon, G. Giusti, R. Guglielme'iti. /Performance and Mechanisms of Hindered Amine Light Stabilizer in Spirooxazine Photostabilization / *Mol. Cryst. Liq. Cryst. Sci. Technol. Sect. A*, **1997**, *298*, 337.
207. V. Malatesta, M. Milosa, R. Millini, L. Lanzini, P. Bortolus, S. Monti. / Oxidative degradation of organic photochromes / *Mol. Cryst. Liq. Cryst. Sci. Technol. Sect. A*, **1994**, *246*, 303.
208. A.A. Firth, D.J. McGarvey, T.G. Truscott. / Photochemical Properties of Spirooxazines / *Mol. Cryst. Liq. Cryst. Sci. Technol. Sect. A*, **1994**, *246*, 295.
209. H. Gorner. / Photochemical ring opening in nitrospiropyrans: triplet pathway and the role of singlet molecular oxygen / *Chem. Phys. Lett.*, **1998**, *282*, 381.
210. H.-h. Liu, Y. Chen. /Selective photoconversion of photochromic diarylethenes and their properties / *New J. Chem.*, **2012**, *36*, 2223.
211. K. Higashiguchi, K. Matsuda, T. Yamada, T. Kawai, M. Irie. /Fatigue Mechanism of Photochromic 1,2-Bis(3-thienyl)perfluorocyclopentene / *Chem. Lett.* 2000, **29**, 1358.
212. A.G. Lvov, V.Z. Shirinian, A.M. Kavun, M.M. Krayushkin / Synthesis and spectral properties of 3-(2-aryl-5-methyl-1,3-oxazol-4-yl)-2-(2,5-

dimethylthiophen-3-yl)cyclopent-2-en-1-ones / *Mendeleev Commun.* **2014**,
24, 277.

ПРИЛОЖЕНИЕ

Рисунок S1. Спектр поглощения стекла реактора.

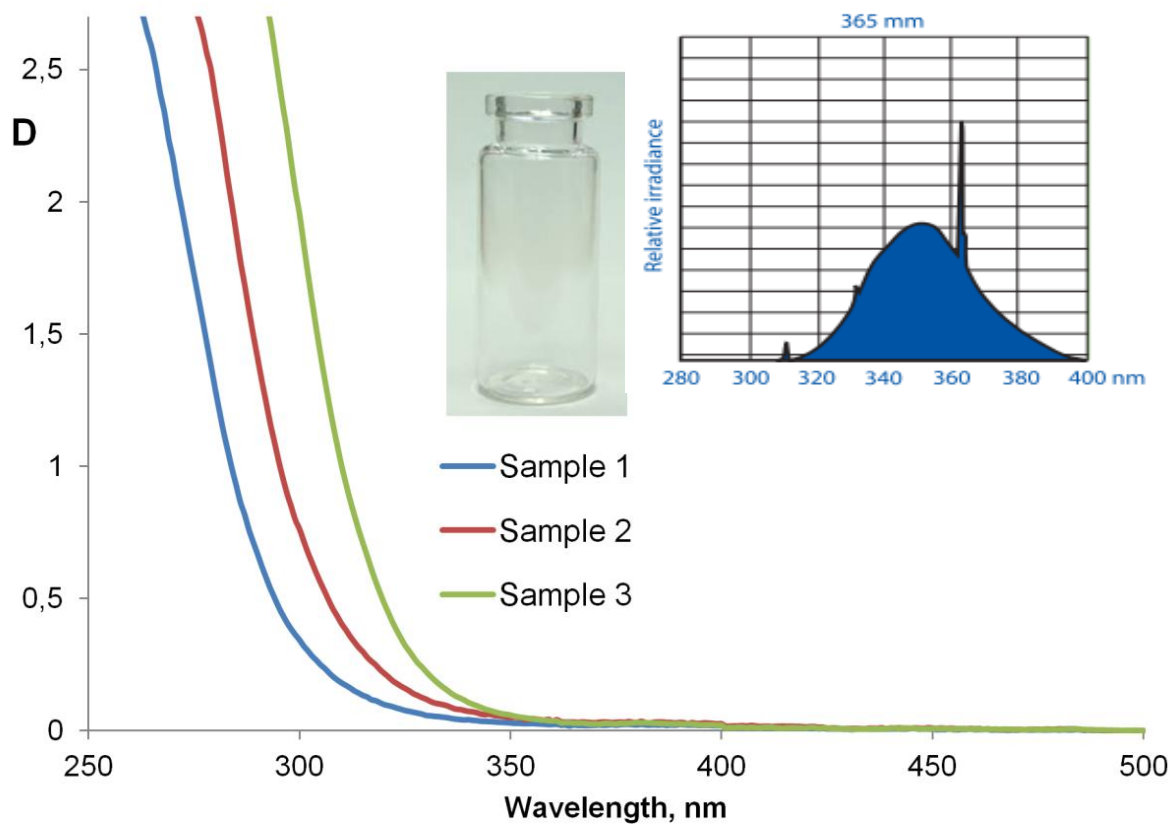
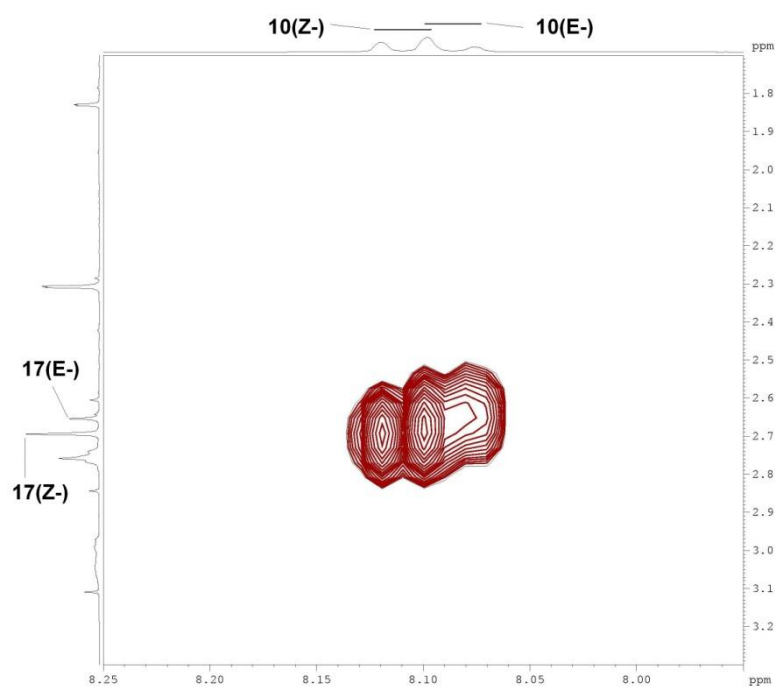
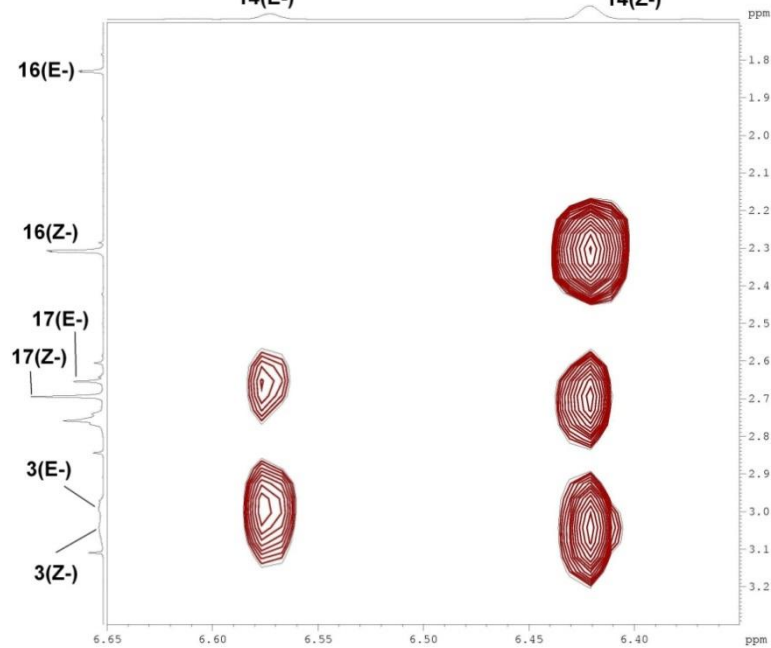
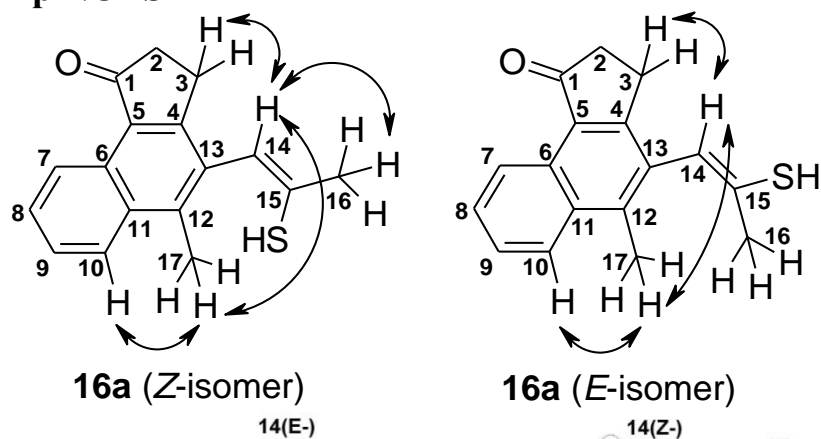


Рисунок S2. NOESY и COSY спектры соединения **16a**.

{¹H-¹H} Спектр NOESY



{¹H-¹H} Спектр COSY

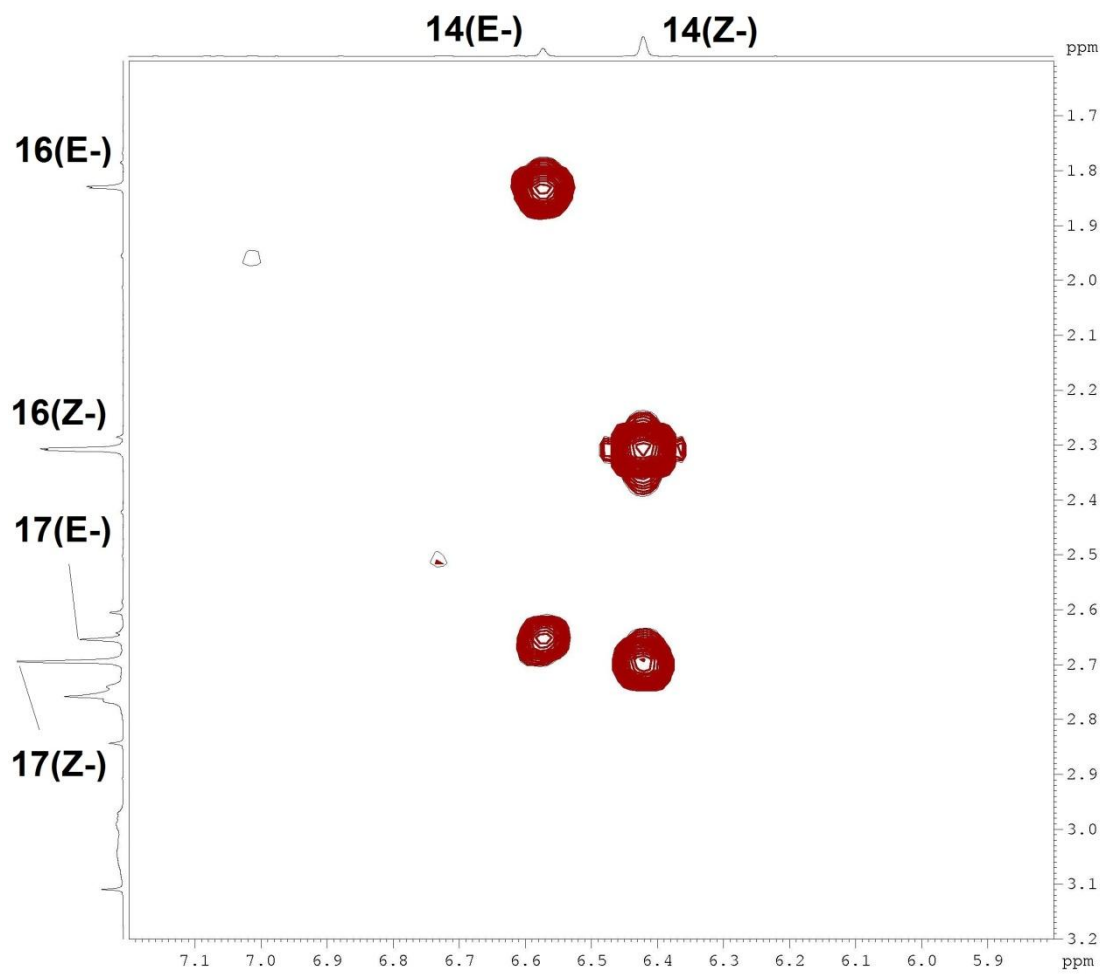


Рисунок S3. ^1H ЯМР мониторинг фотореакции диарилэтена **9a**.

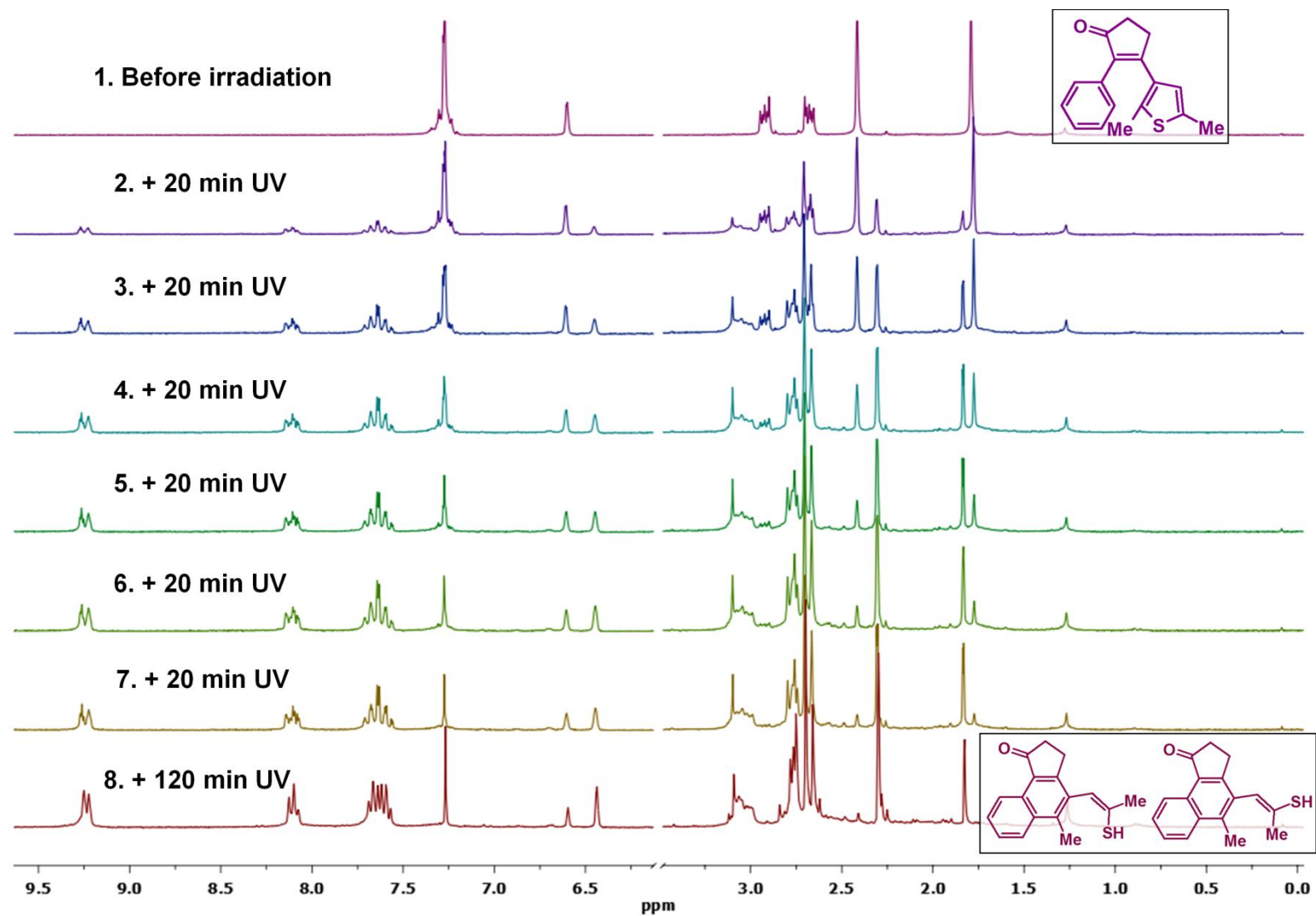


Рисунок S4. ^1H ЯМР мониторинг фотореакции диарилэтена **9b**.

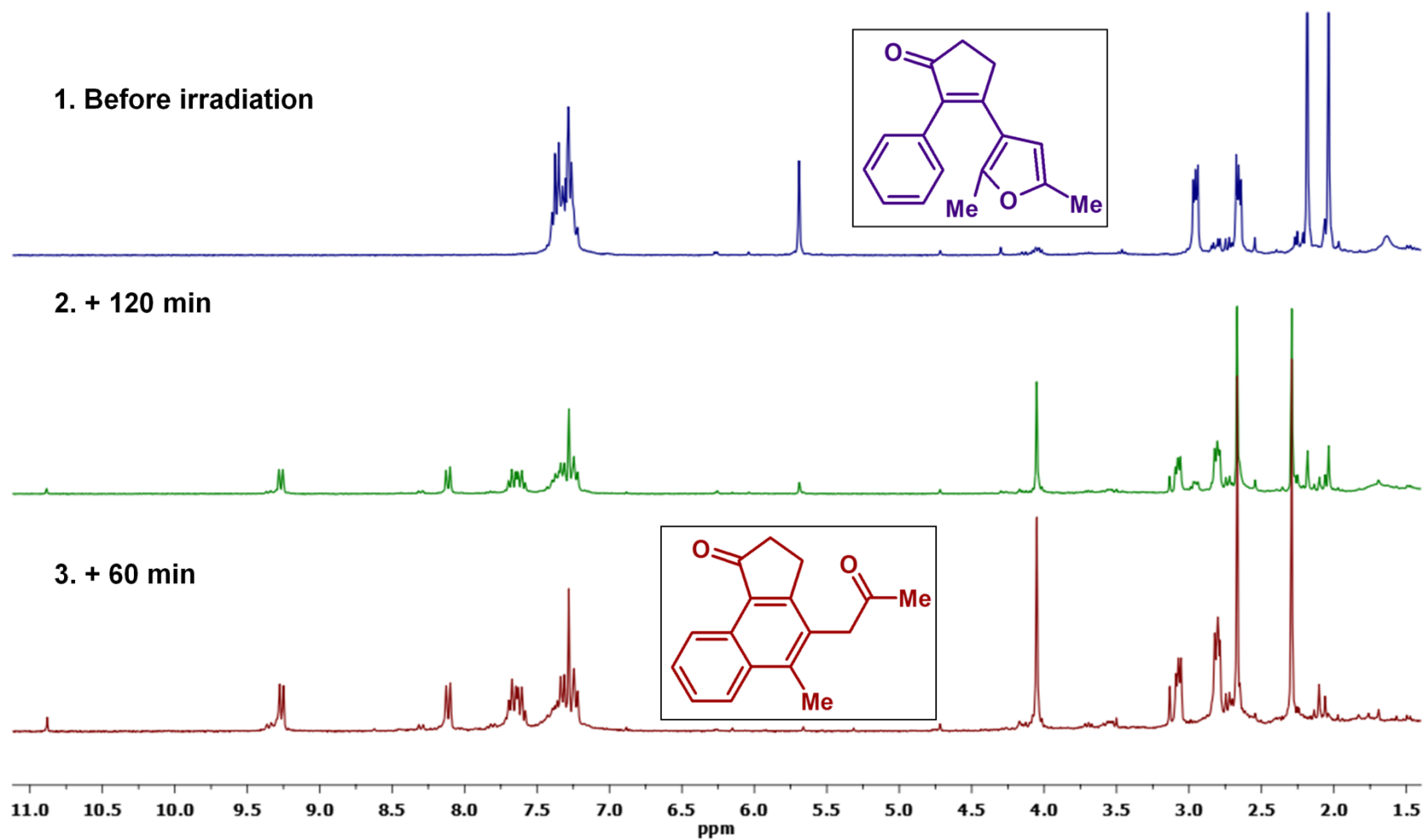


Рисунок S5. ^1H ЯМР мониторинг фотореакции диарилэтена **9c**.

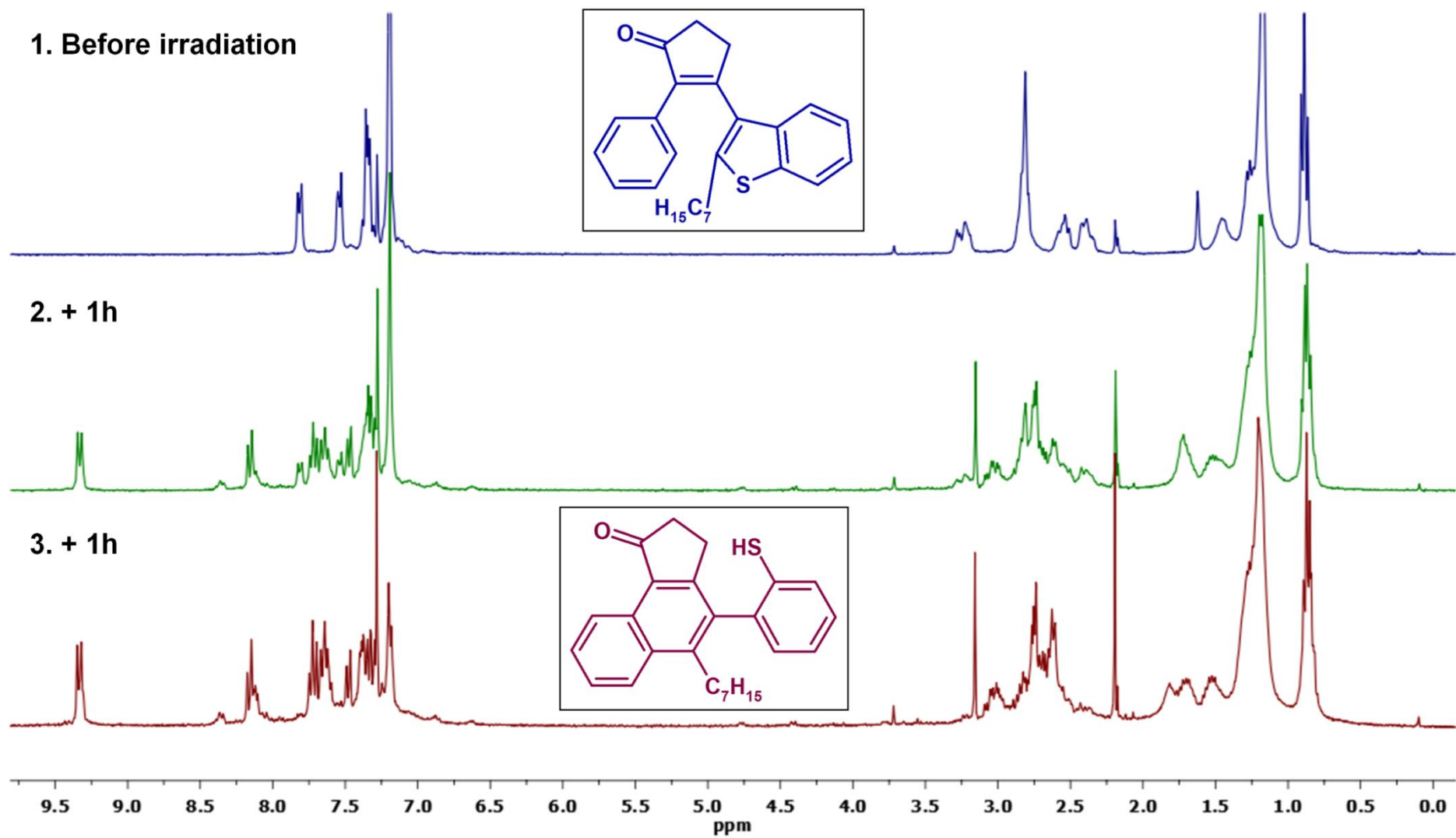


Рисунок S6. ^1H ЯМР мониторинг фотореакции диарилэтена **9f**.

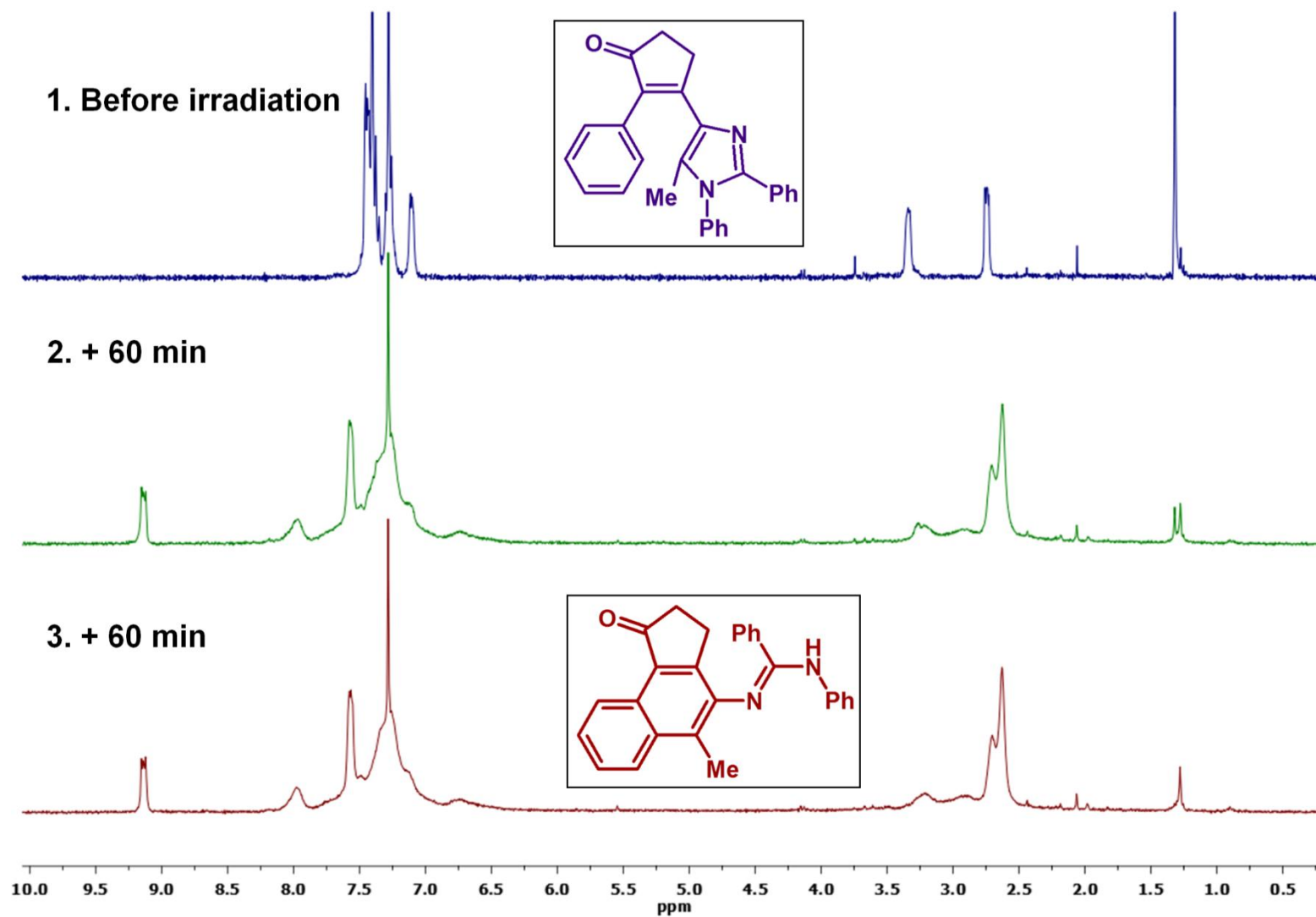


Рисунок S7. ^1H ЯМР мониторинг фотореакции диарилэтена **9g**

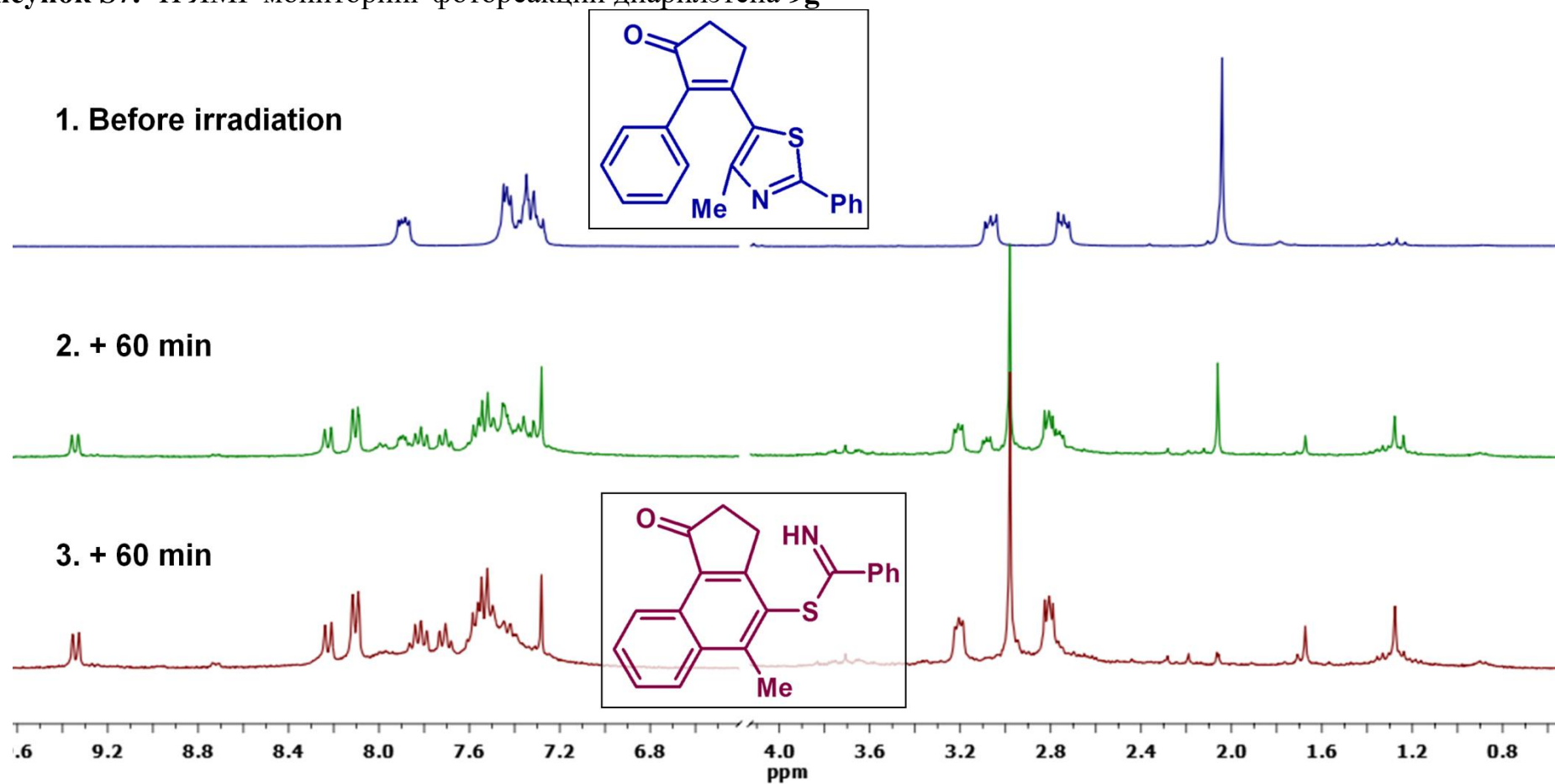


Рисунок S8. ^1H ЯМР мониторинг фотореакции диарилэтена **9i**.

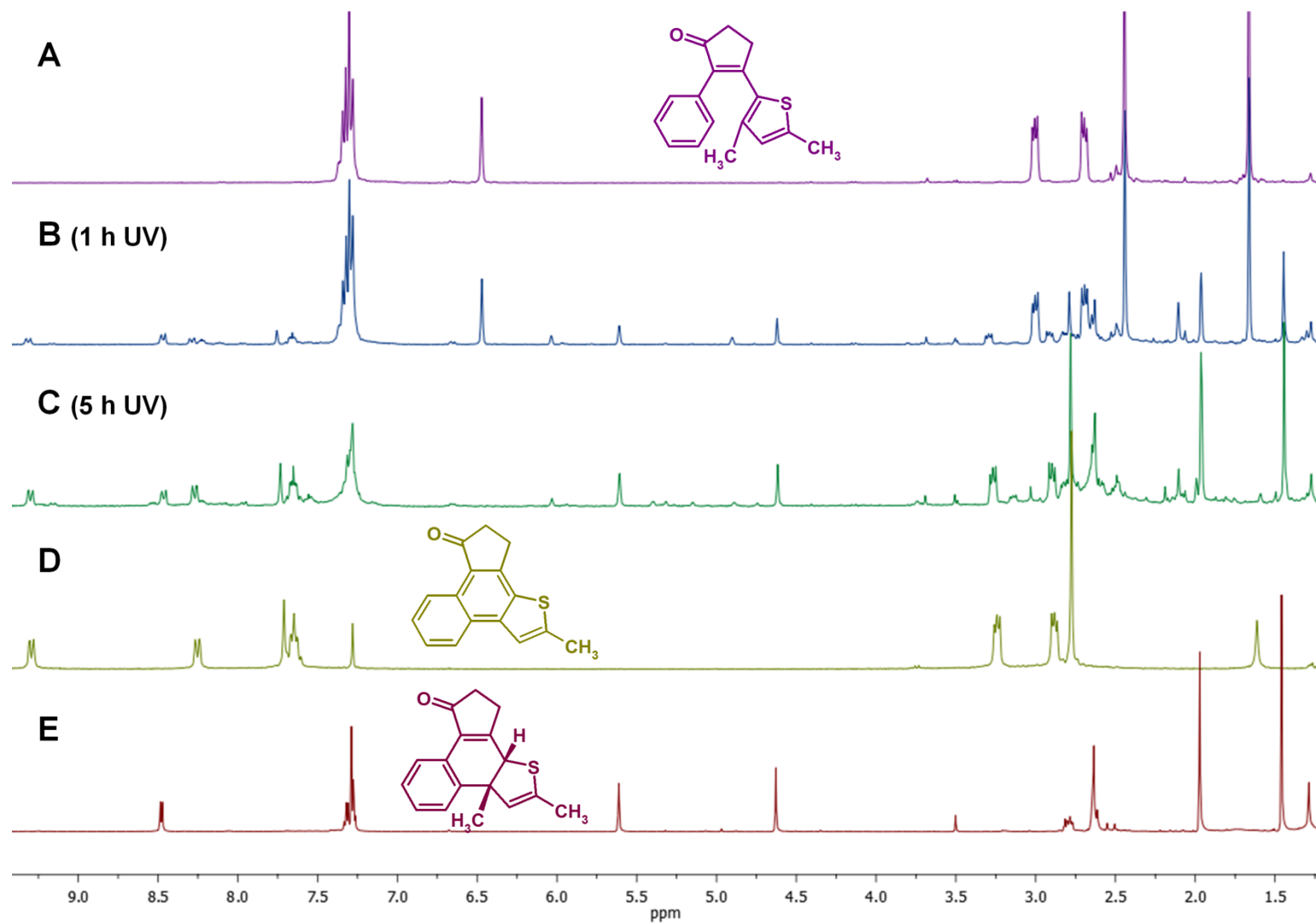


Рисунок S9. ^1H ЯМР мониторинг фотореакции диарилэтена 17.

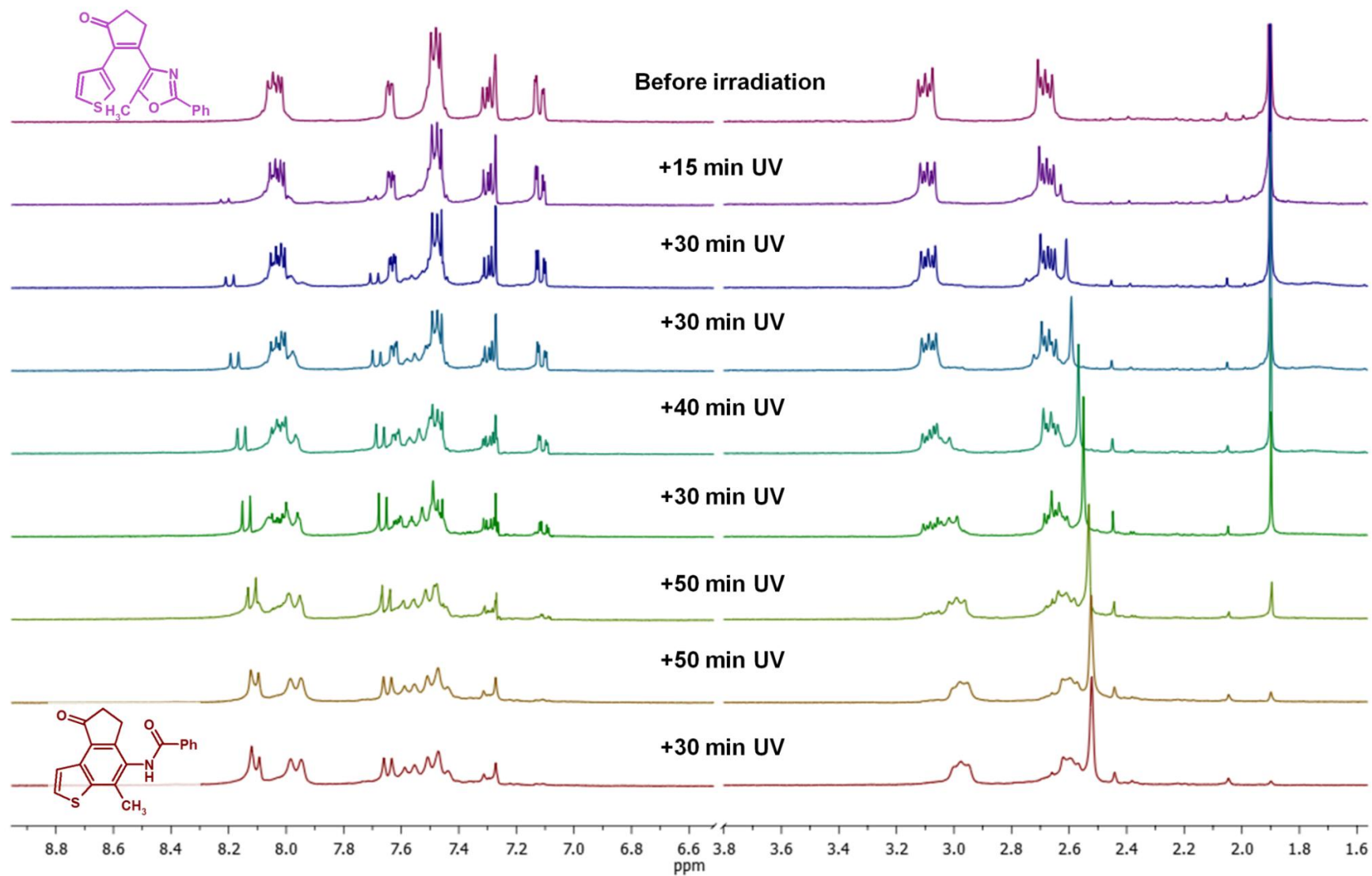
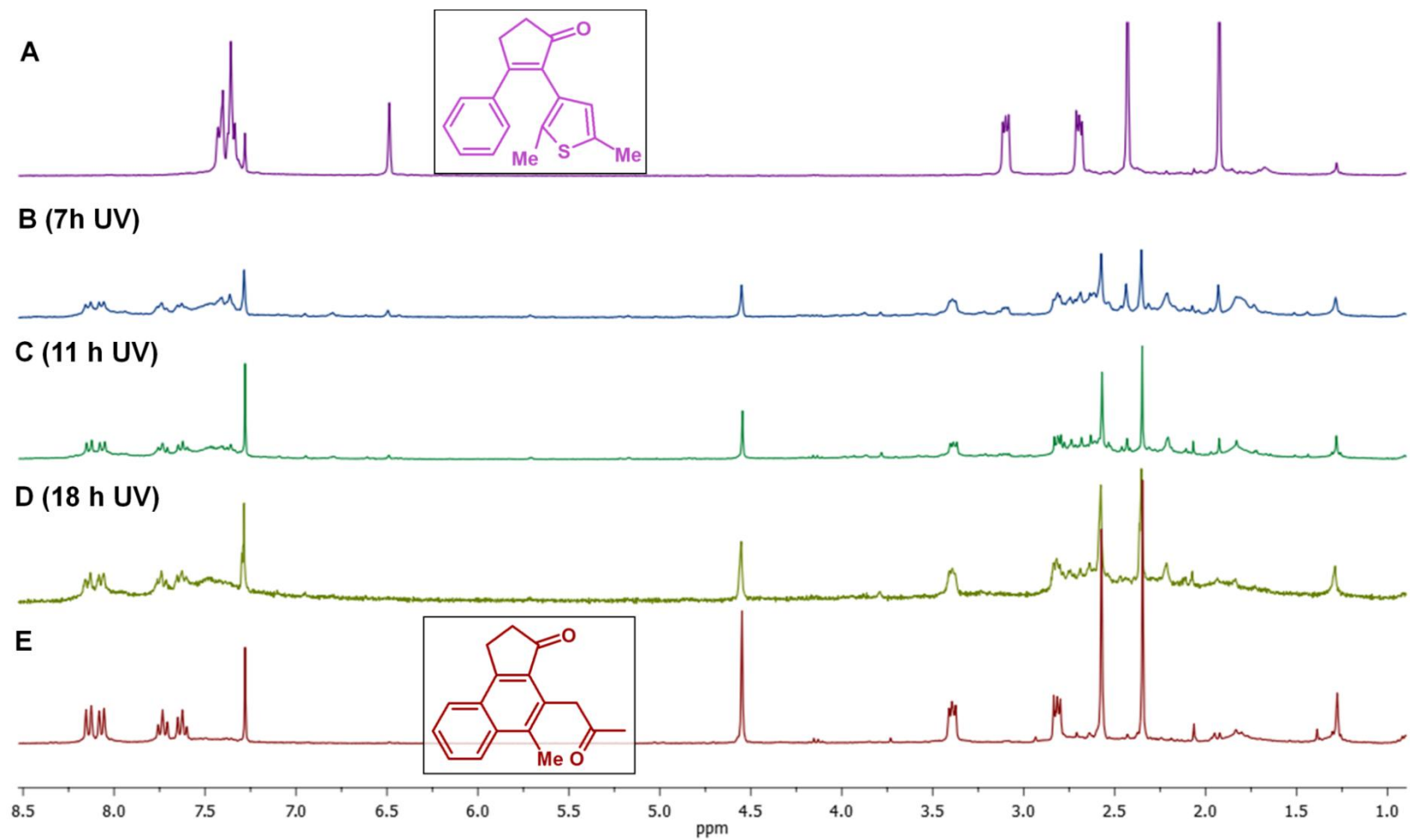


Рисунок S10. ^1H ЯМР мониторинг фотореакции диарилэтена **21**.



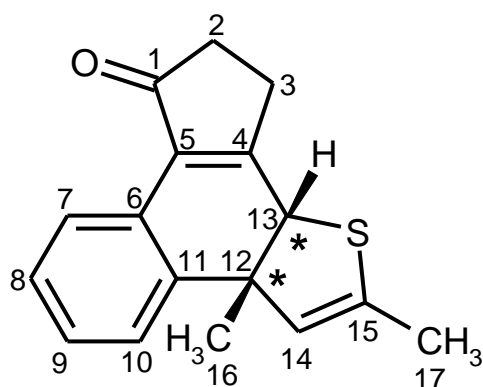
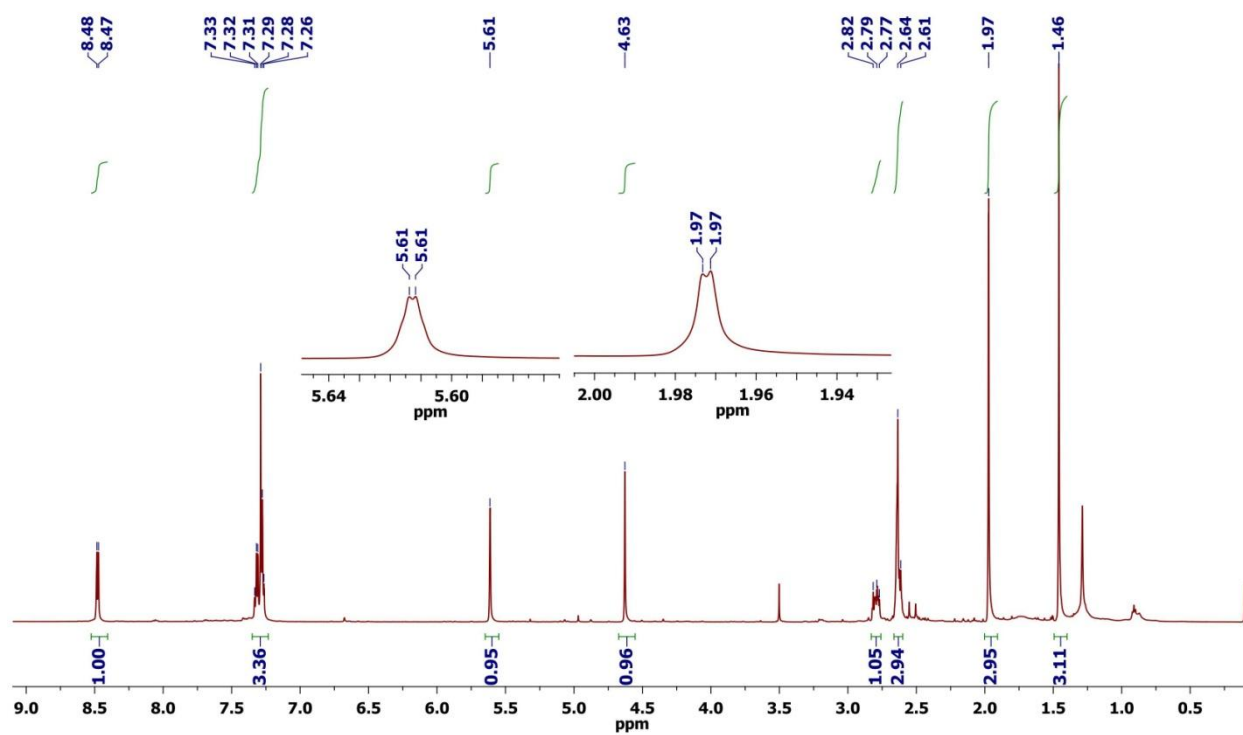


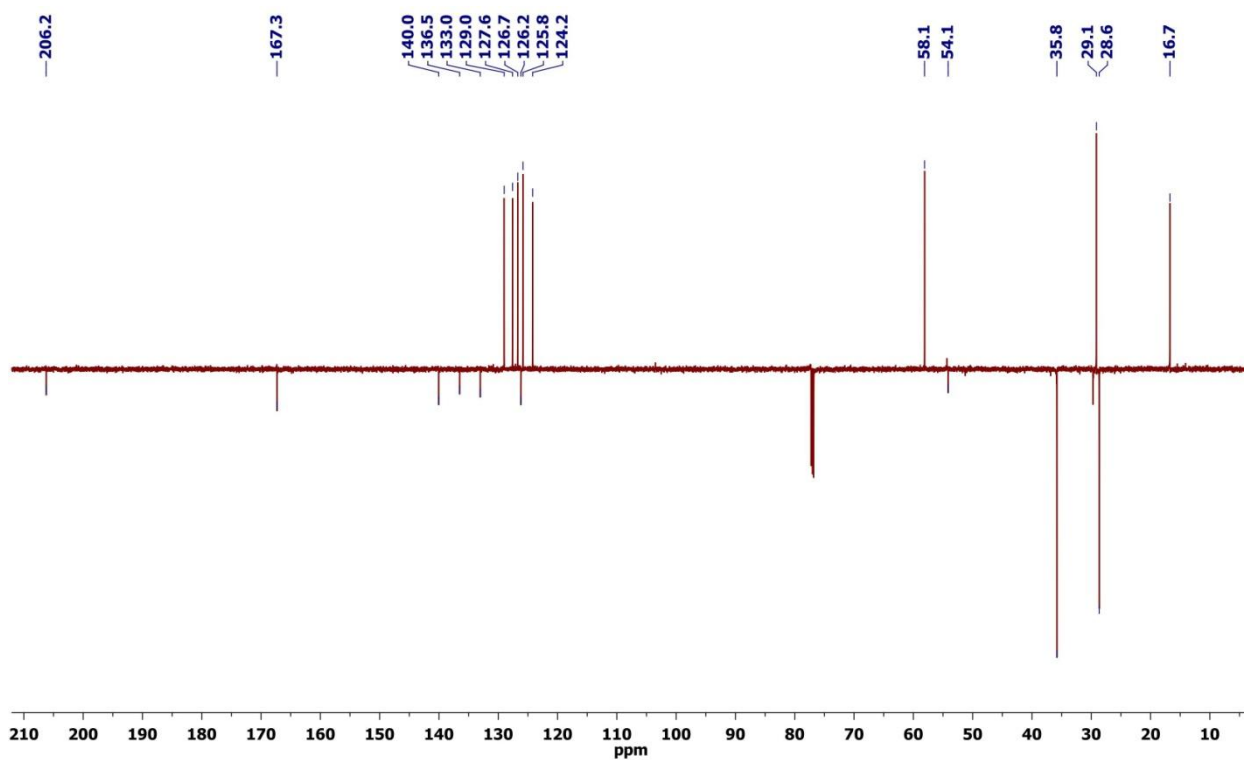
Таблица S1. Значение сигналов ЯМР и 2D ЯМР-корреляция для соединения **16i'**.

№	¹ H	¹³ C	NOESY	HMBC	COSY
1	-	206.2	-	2, 3	-
2	2.59-2.67 (m)	35.8	3	1, 3, 4, 5	-
3	2.59-2.67 (m, ½ CH ₂), 2.75-2.83 (m, ½ CH ₂)	28.6	2, 13	1, 2, 4, 5	13
4	-	167.3	-	2, 3, 13	-
5	-	133.0	-	2, 3, 7, 13	-
6	-	126.2	-	7, 8, 13	-
7	8.48 (d, 7.5 Hz)	124.2	8	5, 6, 8, 9, 11	-
8	7.25-7.34 (m)	129.0	7, 9	6, 7	-
9	7.25-7.34 (m)	125.8	8, 10	7, 10, 11	-
10	7.25-7.34 (m)	126.7	9, 14,16	9, 11	-
11	-	140.0	-	7, 9, 10, 13, 16, 17	-
12	-	54.1	-	13, 14, 16, 17	-
13	4.63 (s)	58.1	3, 16	4, 5, 6, 11, 12, 14, 16	3
14	5.60-5.62 (m)	127.6	10, 16, 17	12, 13, 15, 16, 17	17
15	-	136.5	-	14, 17	-
16	1.46 (s)	29.1	10, 13, 14	11, 12, 13, 14	-
17	1.96-1.98 (m)	16.7	14	11, 12, 14, 15	14

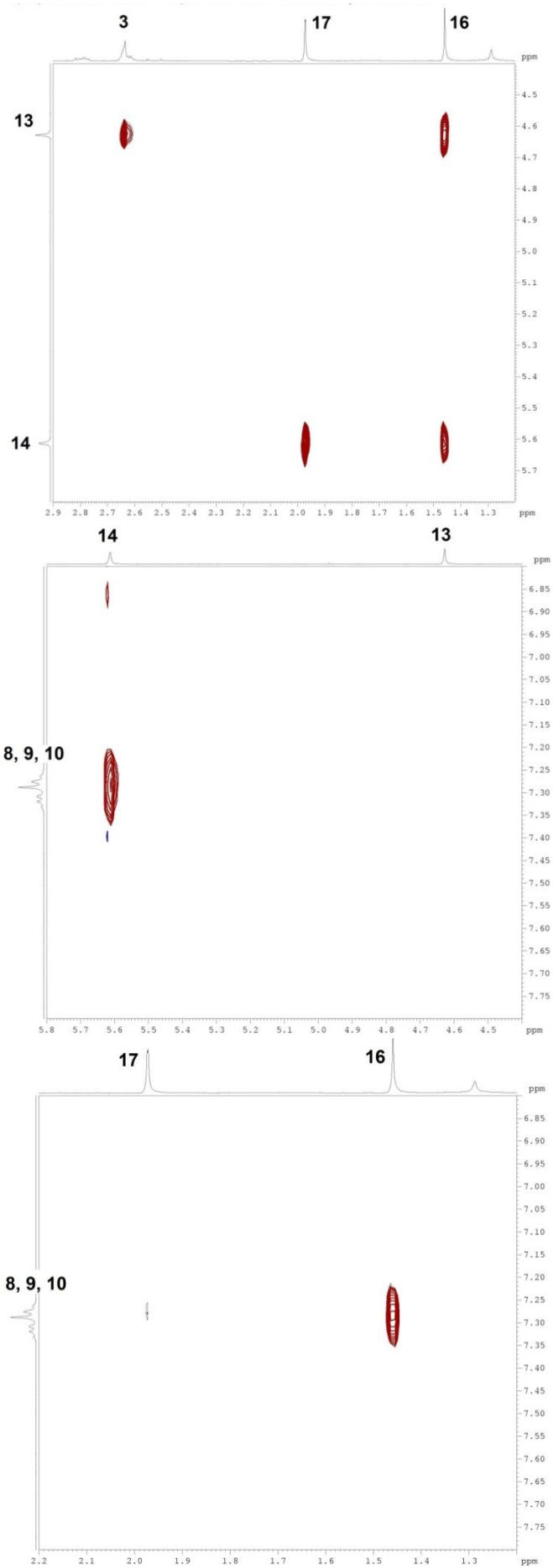
^1H ЯМР спектр (600.13 МГц, CDCl_3)



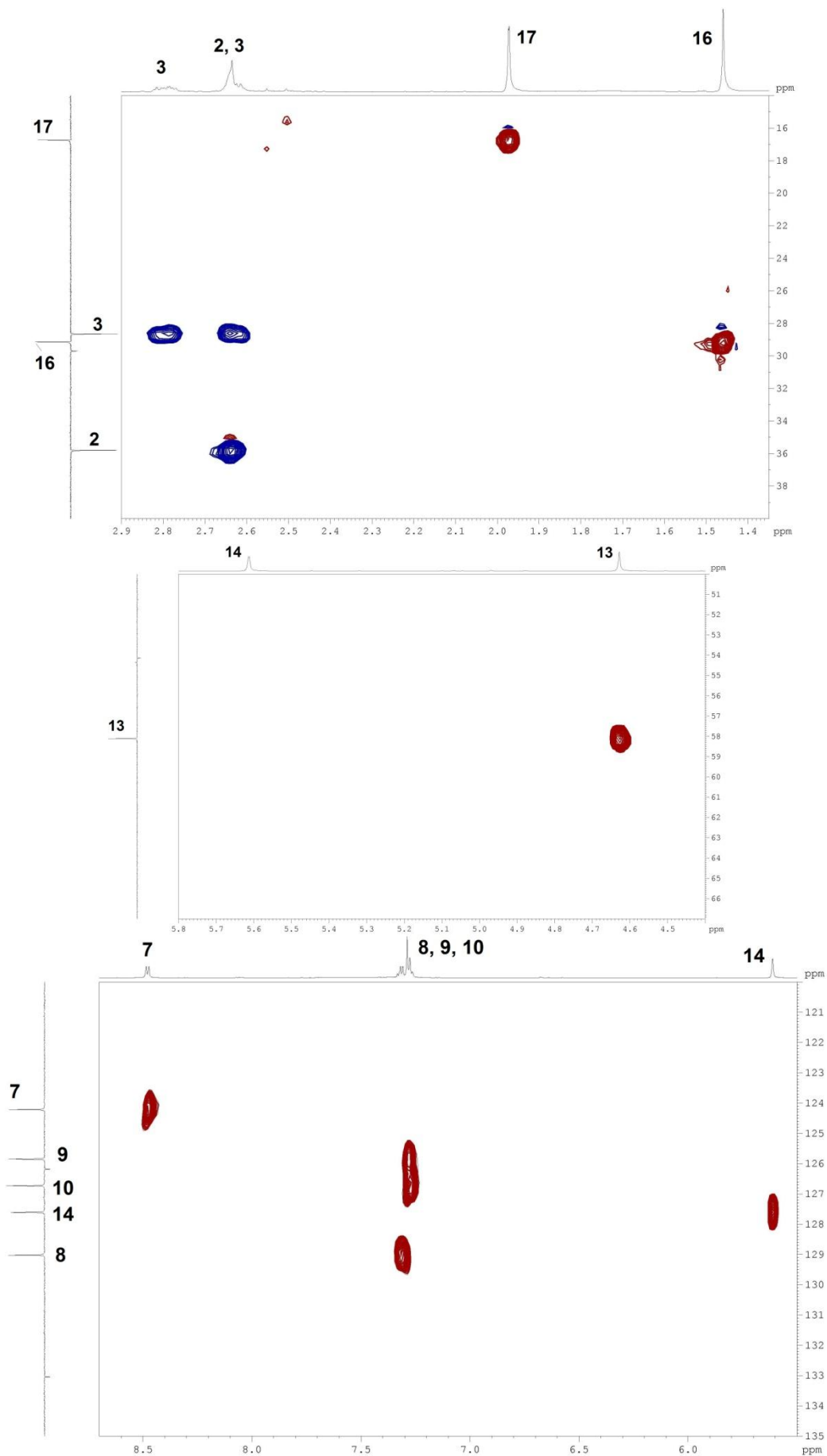
^{13}C DEPT ЯМР спектр (150.90 МГц, CDCl_3)



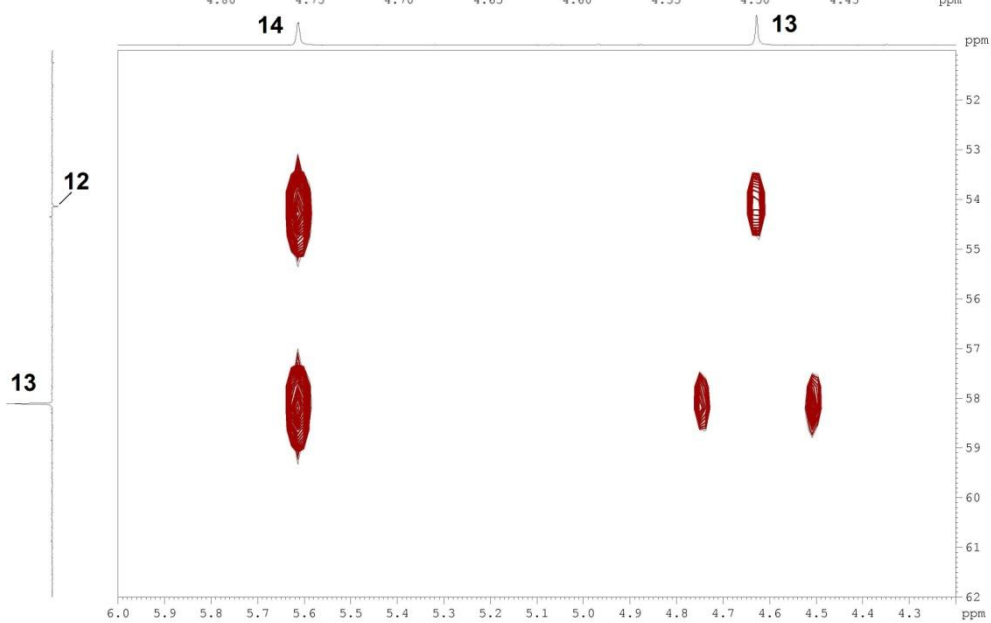
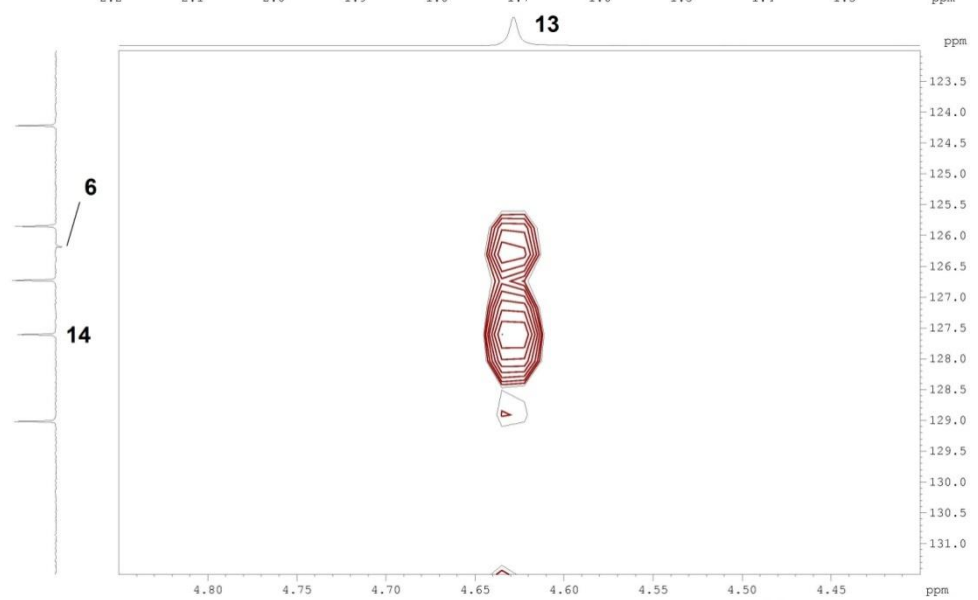
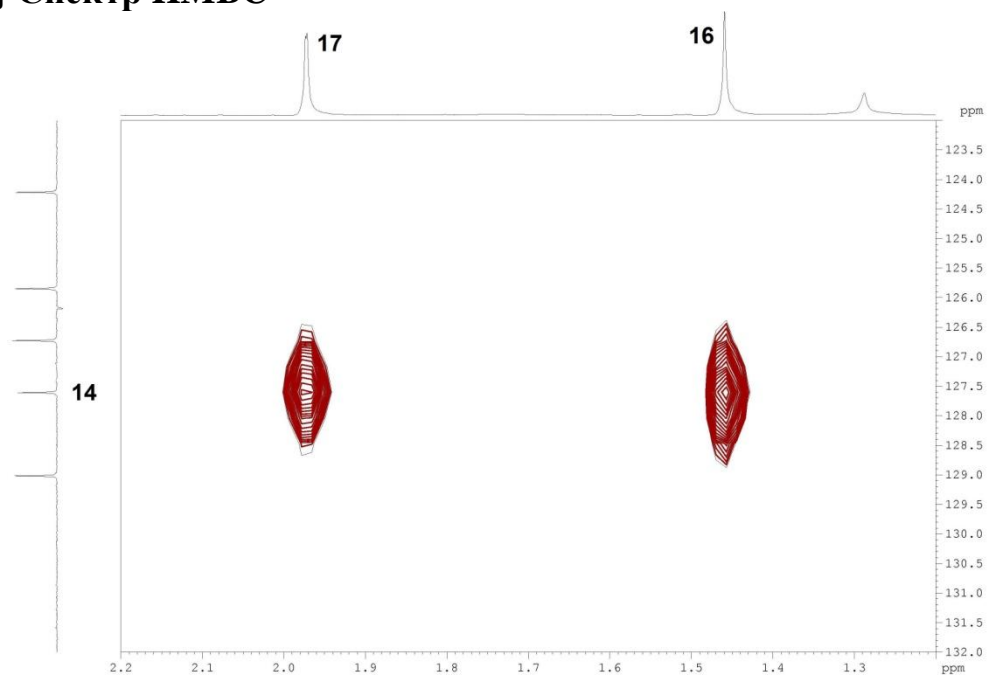
{¹H-¹H} Спектр NOESY



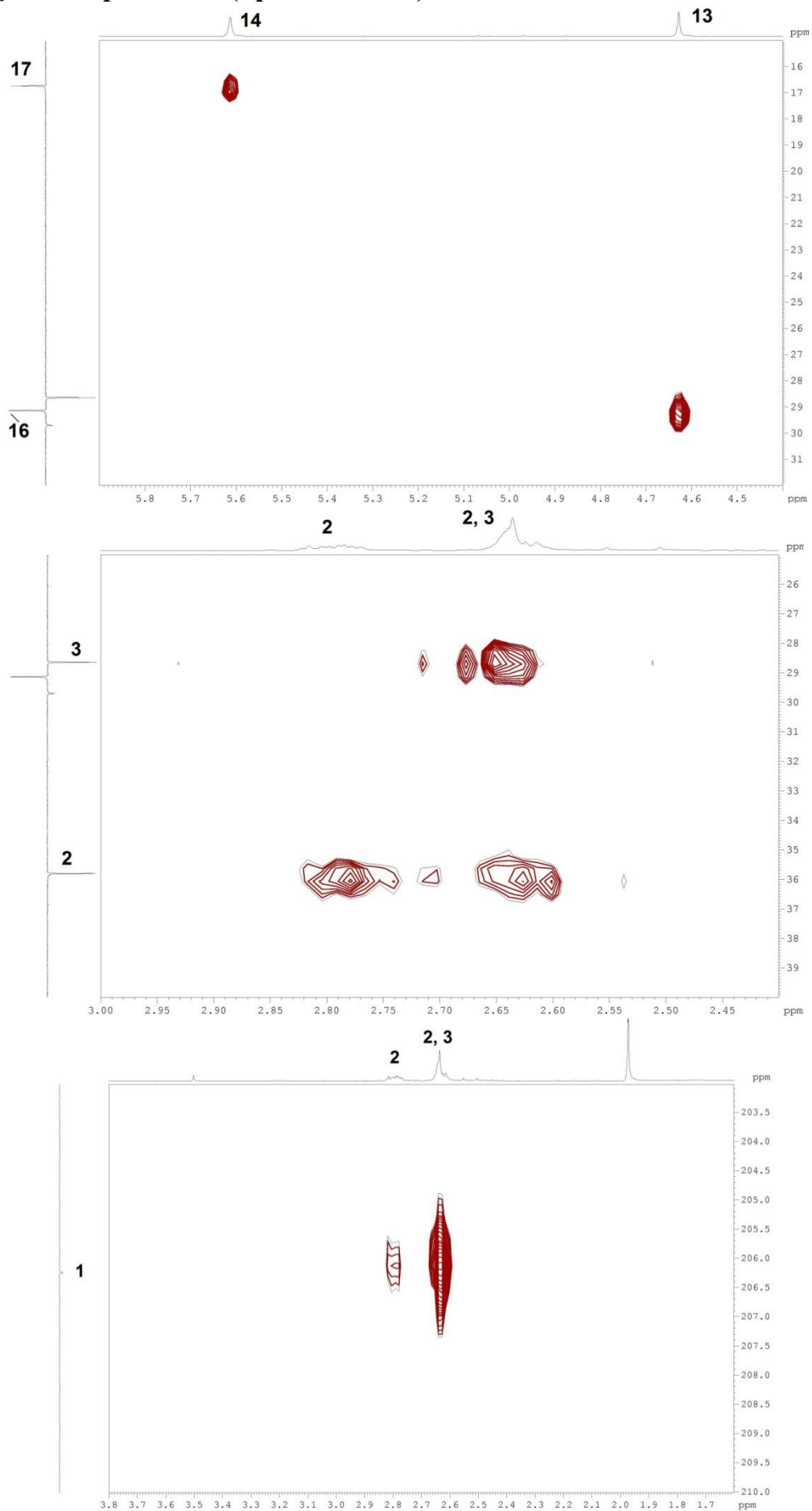
$\{^1\text{H}-^{13}\text{C}\}$ Спектр HSQC



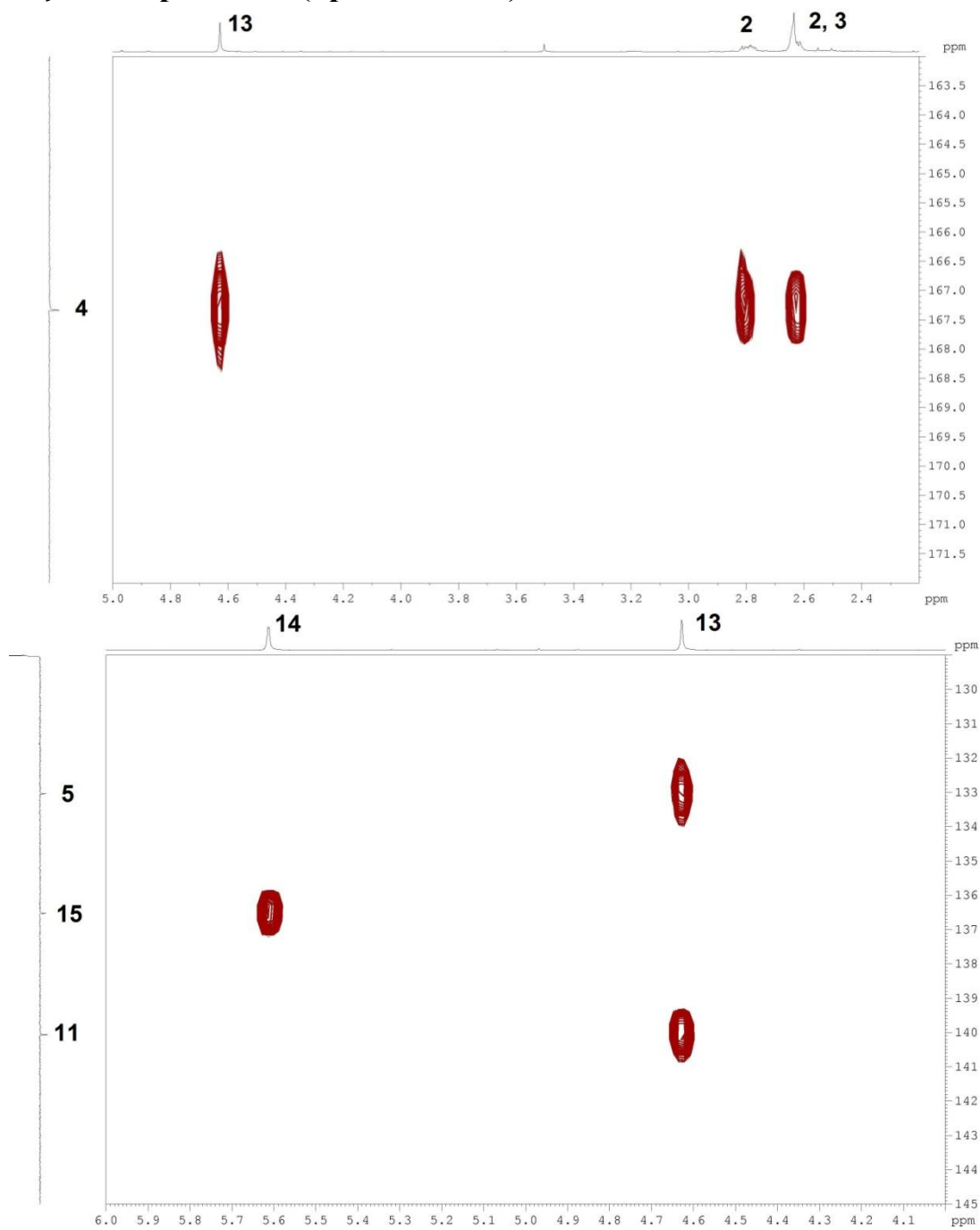
$\{^1\text{H}-^{13}\text{C}\}$ Спектр НМВС



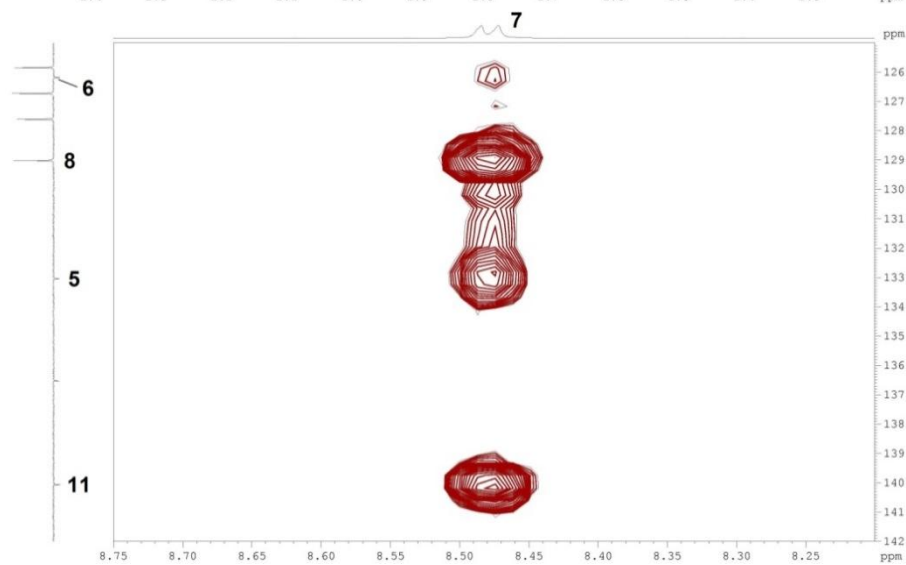
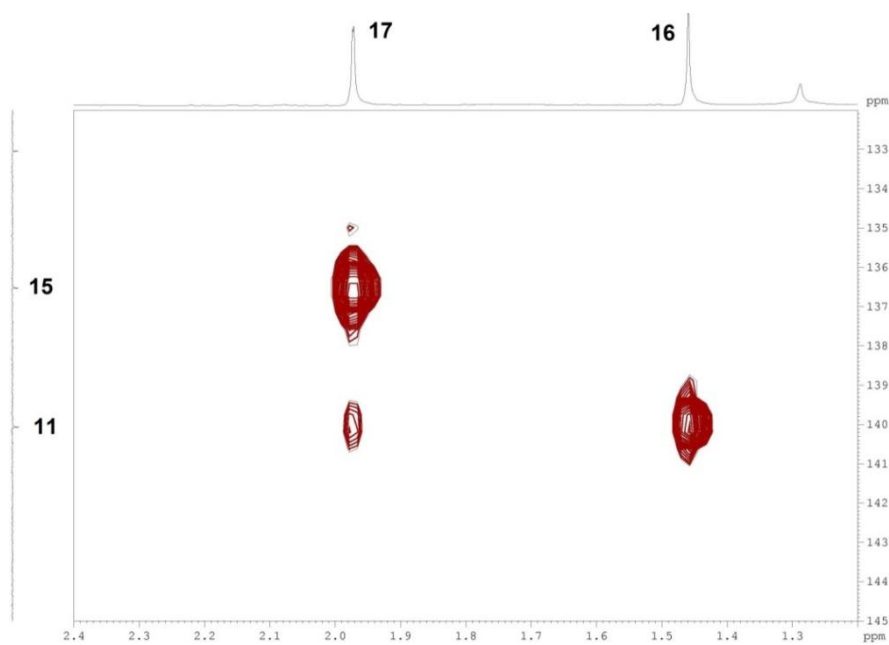
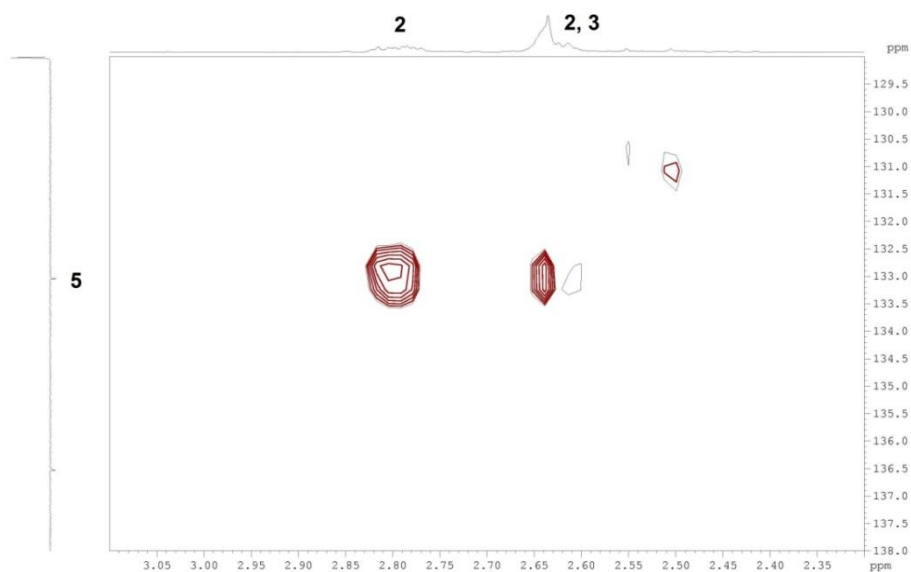
$\{^1\text{H}-^{13}\text{C}\}$ Спектр НМВС (продолжение)



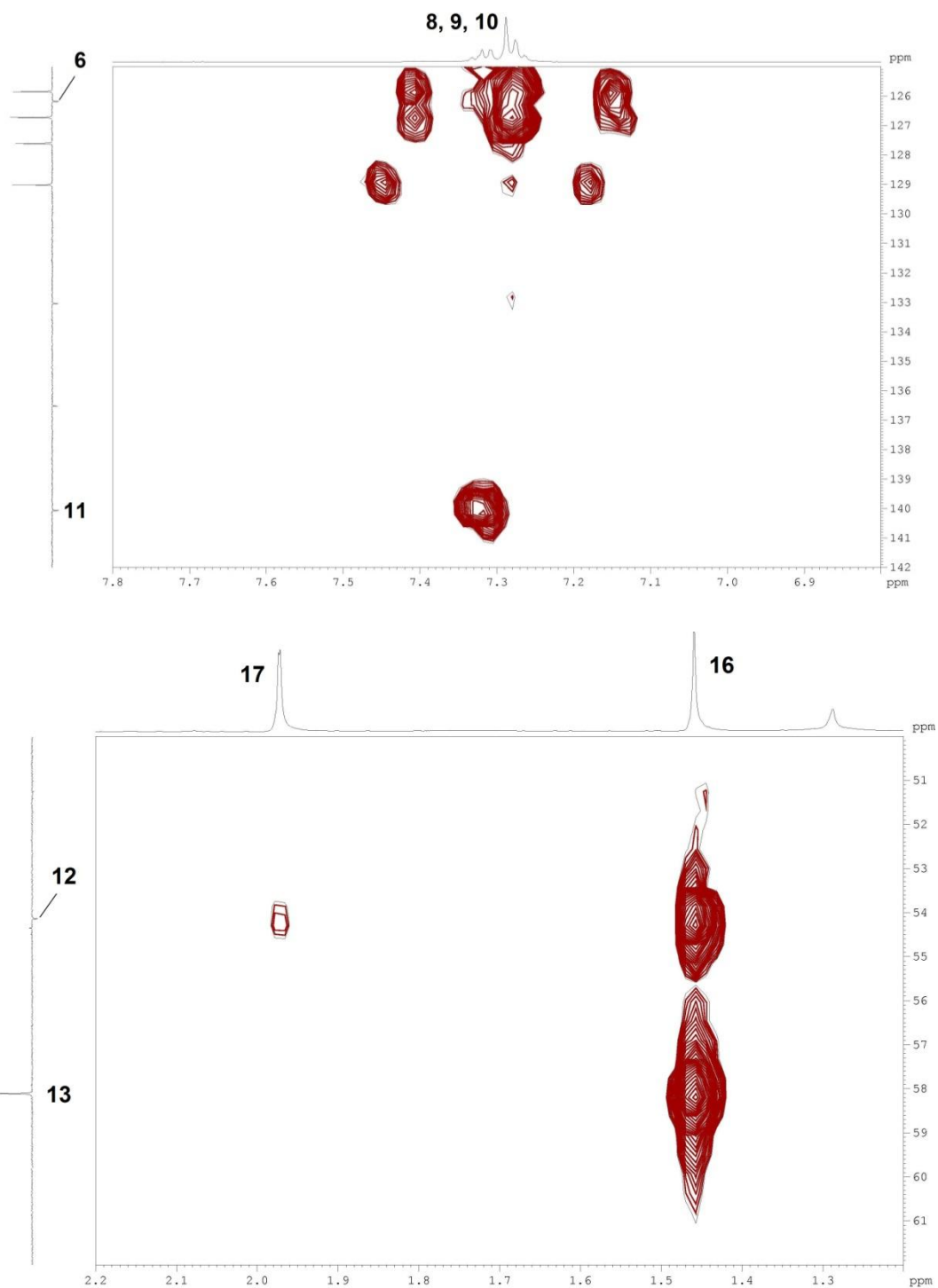
$\{^1\text{H}-^{13}\text{C}\}$ Спектр НМВС (продолжение)



$\{^1\text{H}-^{13}\text{C}\}$ Спектр НМВС (продолжение)



{¹H-¹³C} Спектр НМВС (продолжение)



$\{^1\text{H}-^1\text{H}\}$ Спектр COSY

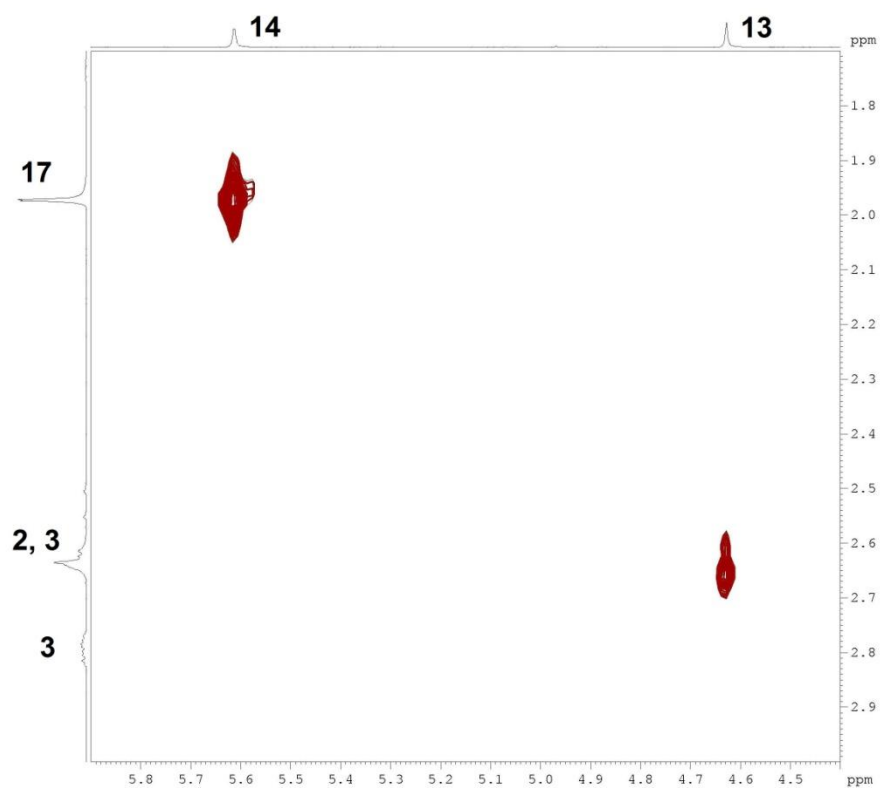
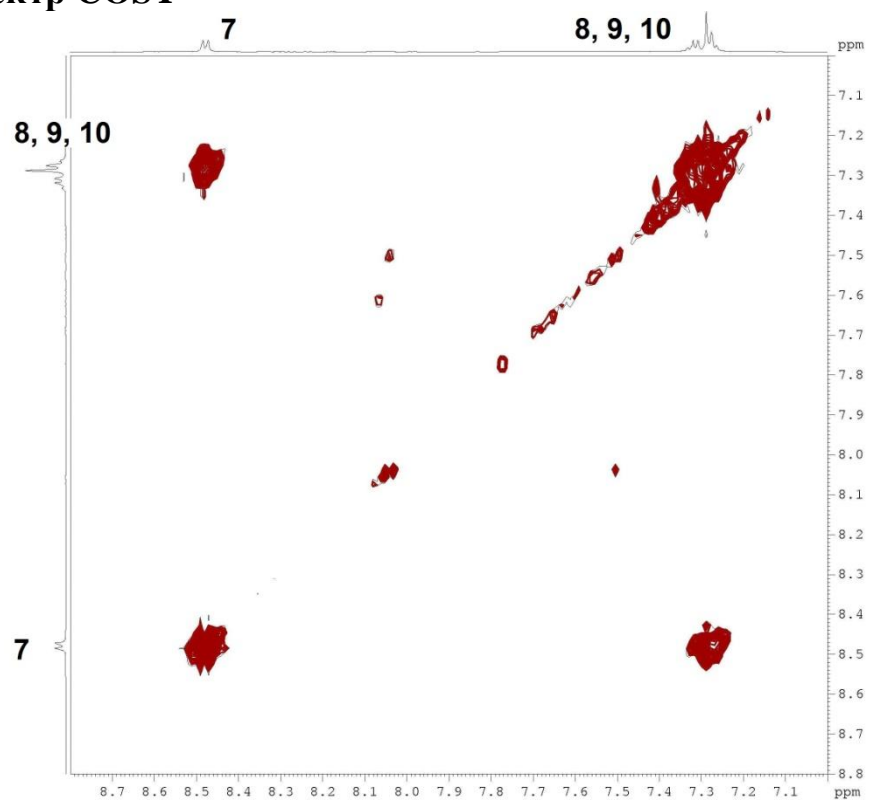
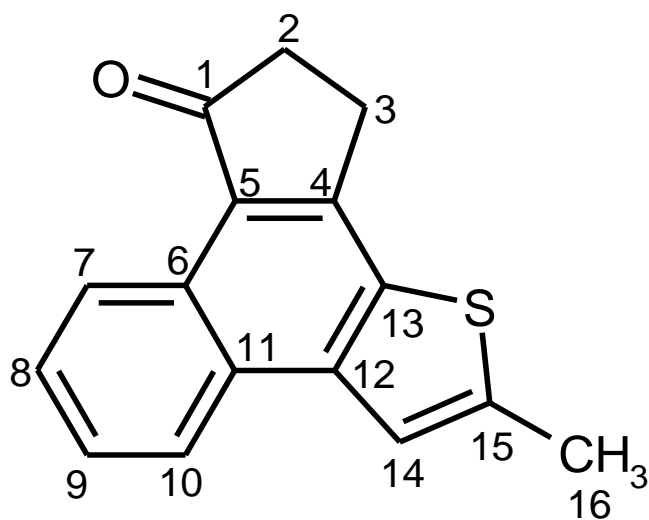
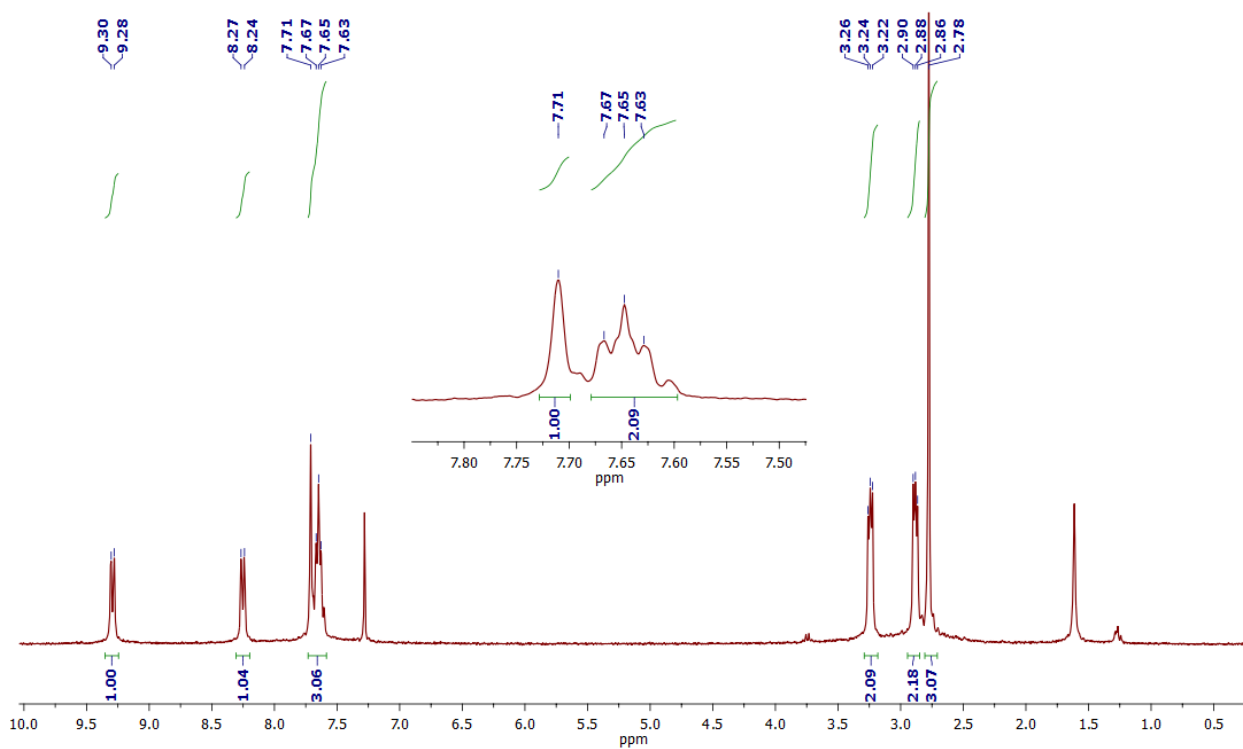


Таблица S2. Значение сигналов ЯМР и 2D ЯМР-корреляция для соединения **16i**".

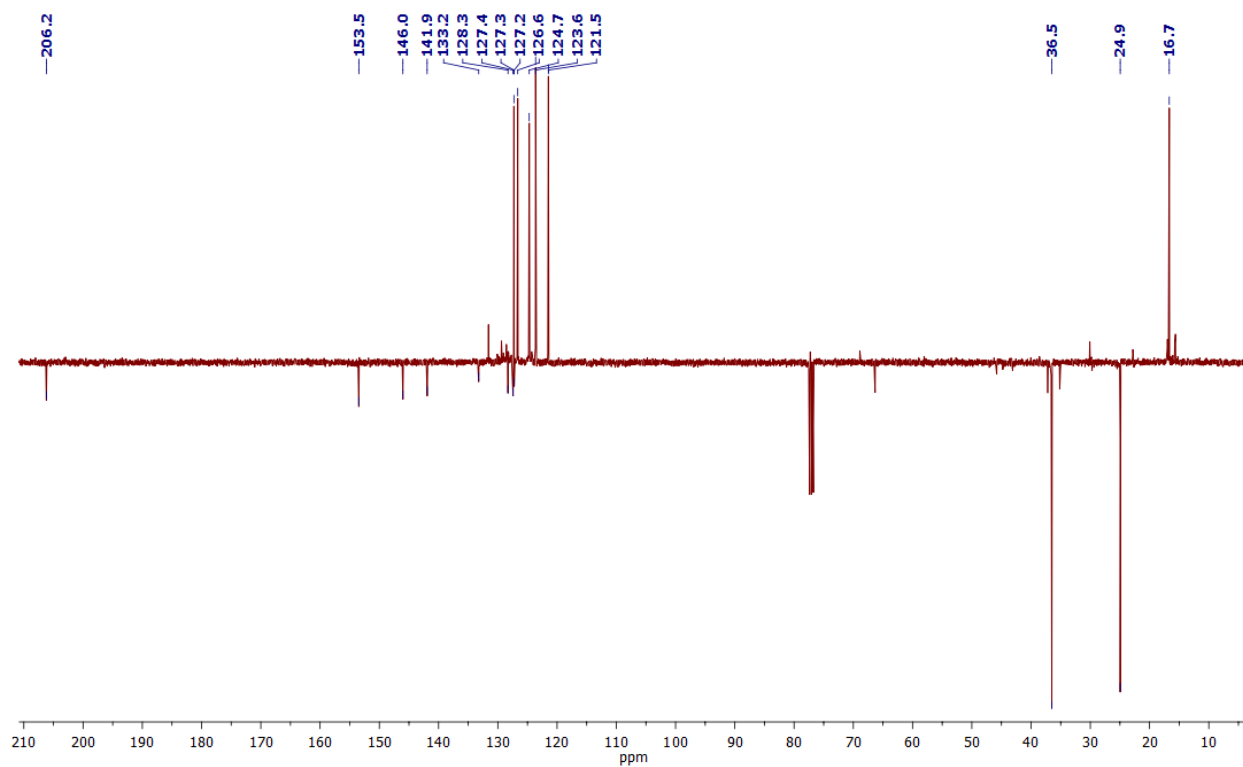
№	¹ H	¹³ C	NOESY	HMBC	COSY
1	-	206.2	-	2, 3	-
2	2.85-2.91 (m)	36.5	3	1, 3, 4	-
3	3.21-3.27 (m)	24.9	2	1, 2, 4, 5, 13	-
4	-	153.5	-	2, 3	-
5	-	127.2	-	3	-
6	-	128.3	-	7, 8	-
7	9.29 (d, 7.4 Hz)	124.7	8	6, 9	-
8	7.60-7.67 (m)	127.3	7, 9	6, 9, 10	-
9	7.60-7.67 (m)	126.6	8, 10	7, 8, 11	-
10	8.25 (d, 8.3 Hz)	123.6	9, 14	8, 11, 12	-
11	-	127.4	-	9, 10	-
12	-	141.9	-	10, 14, 16	-
13	-	133.2	-	3, 14, 16	-
14	7.71 (s)	121.5	10, 16	12, 13, 15, 16	16
15	-	146.0	-	14, 16	-
16	2.78 (s)	16.7	14	12, 13, 14, 15	14



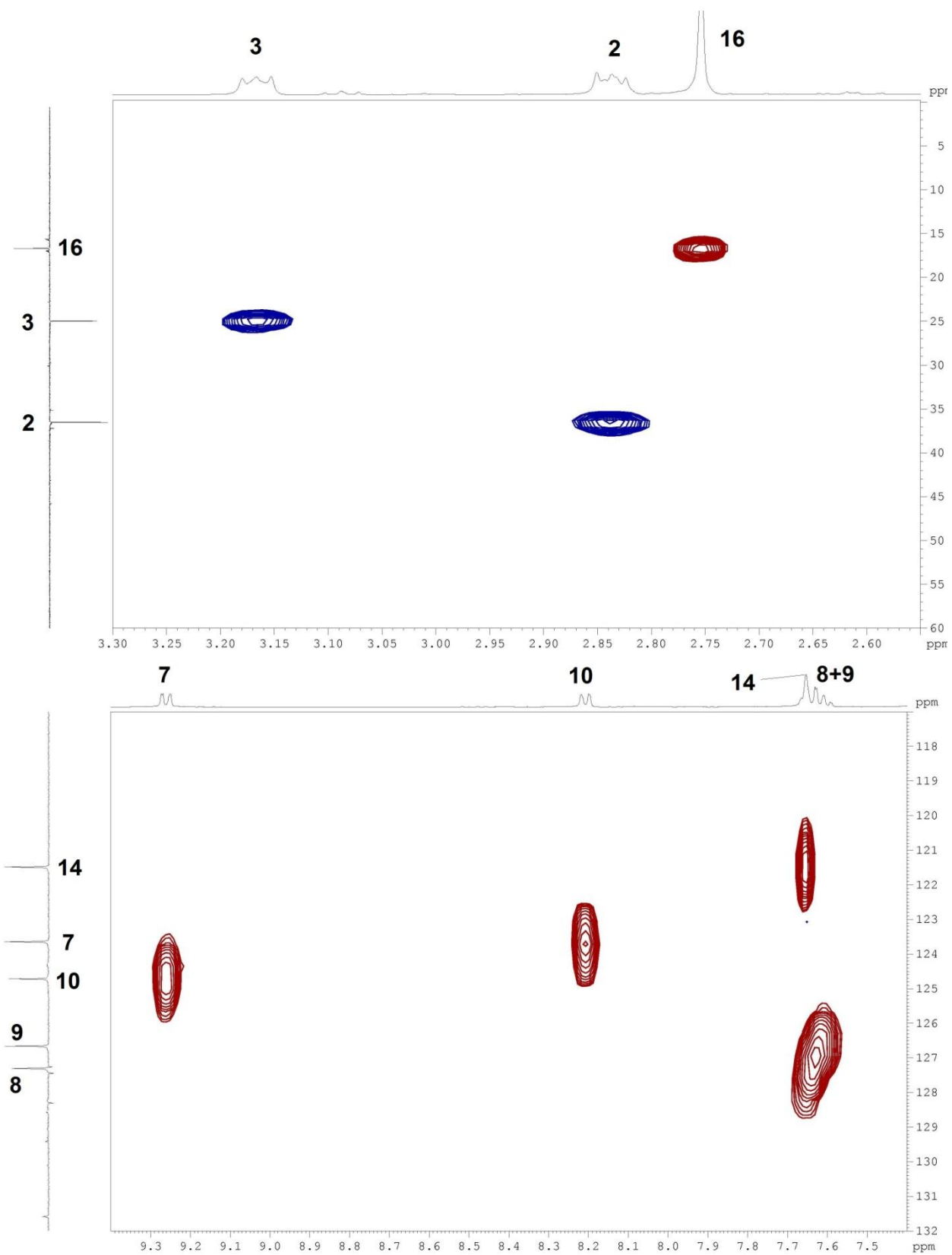
^1H ЯМР спектр (400.16 МГц, CDCl_3)



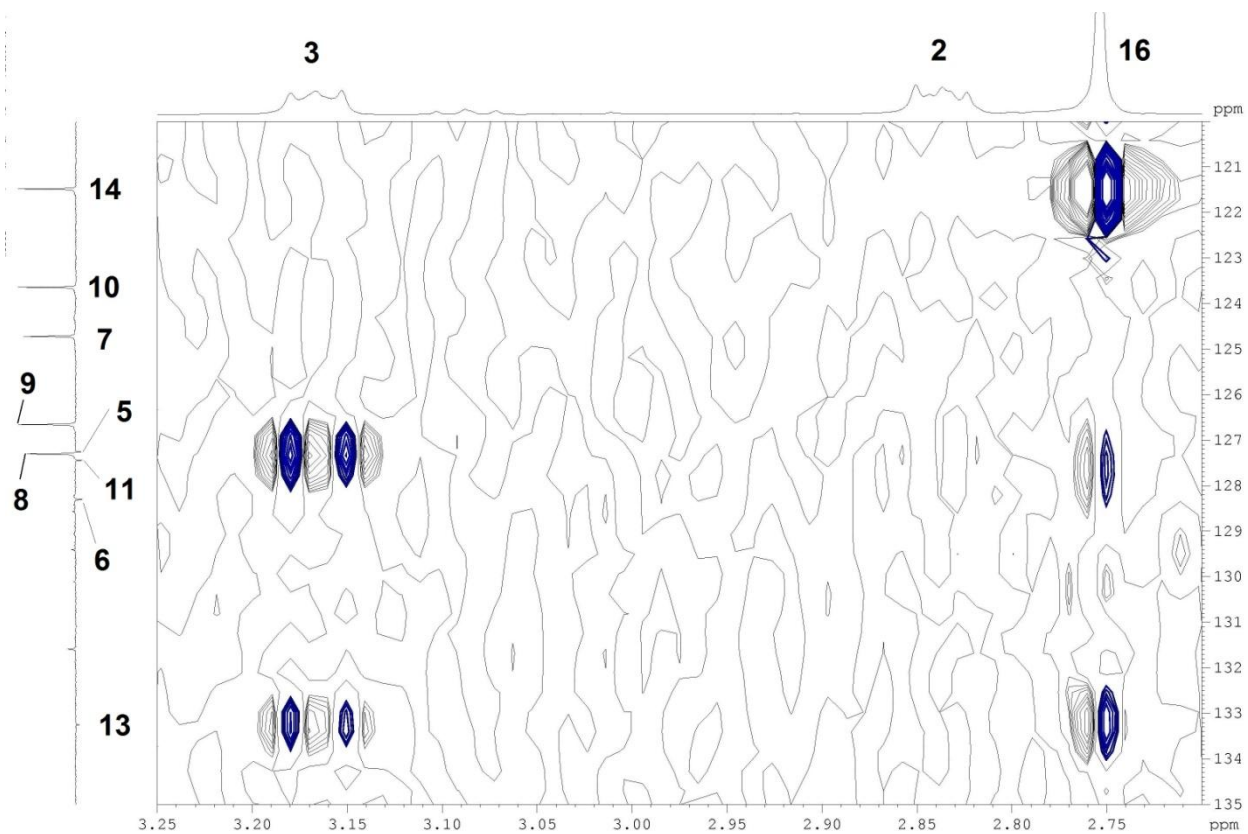
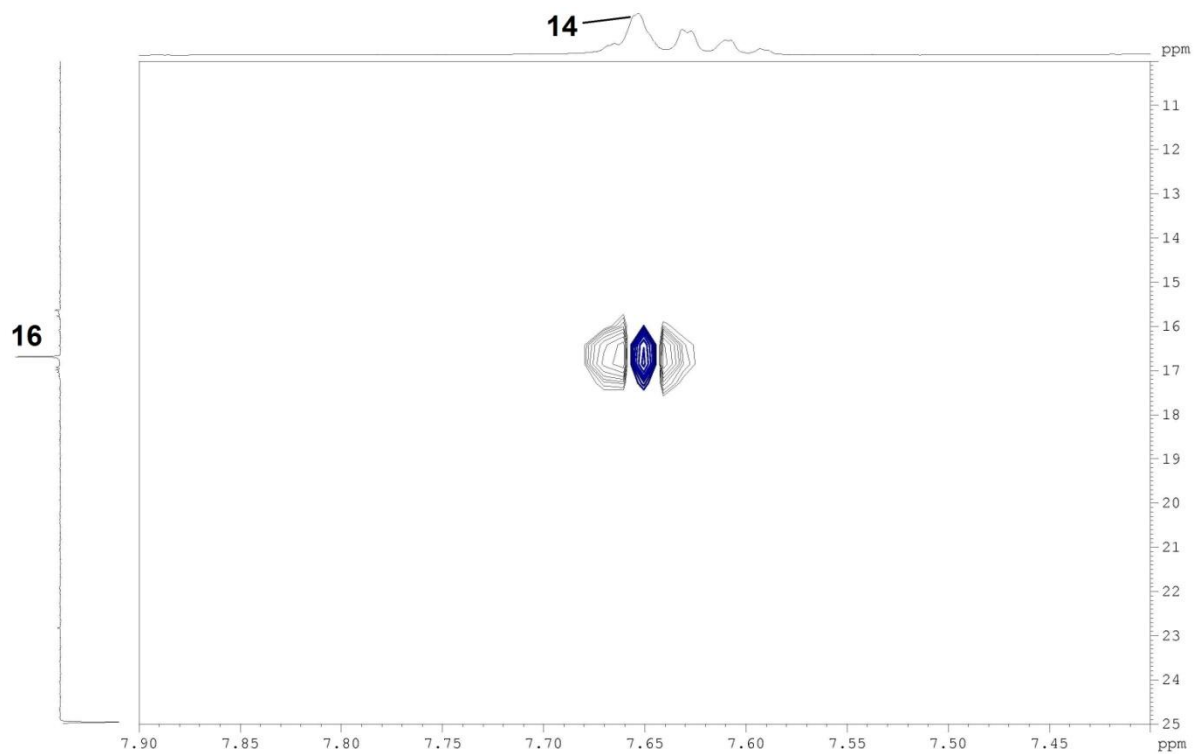
^{13}C DEPT ЯМР спектр (100.62 МГц, CDCl_3)



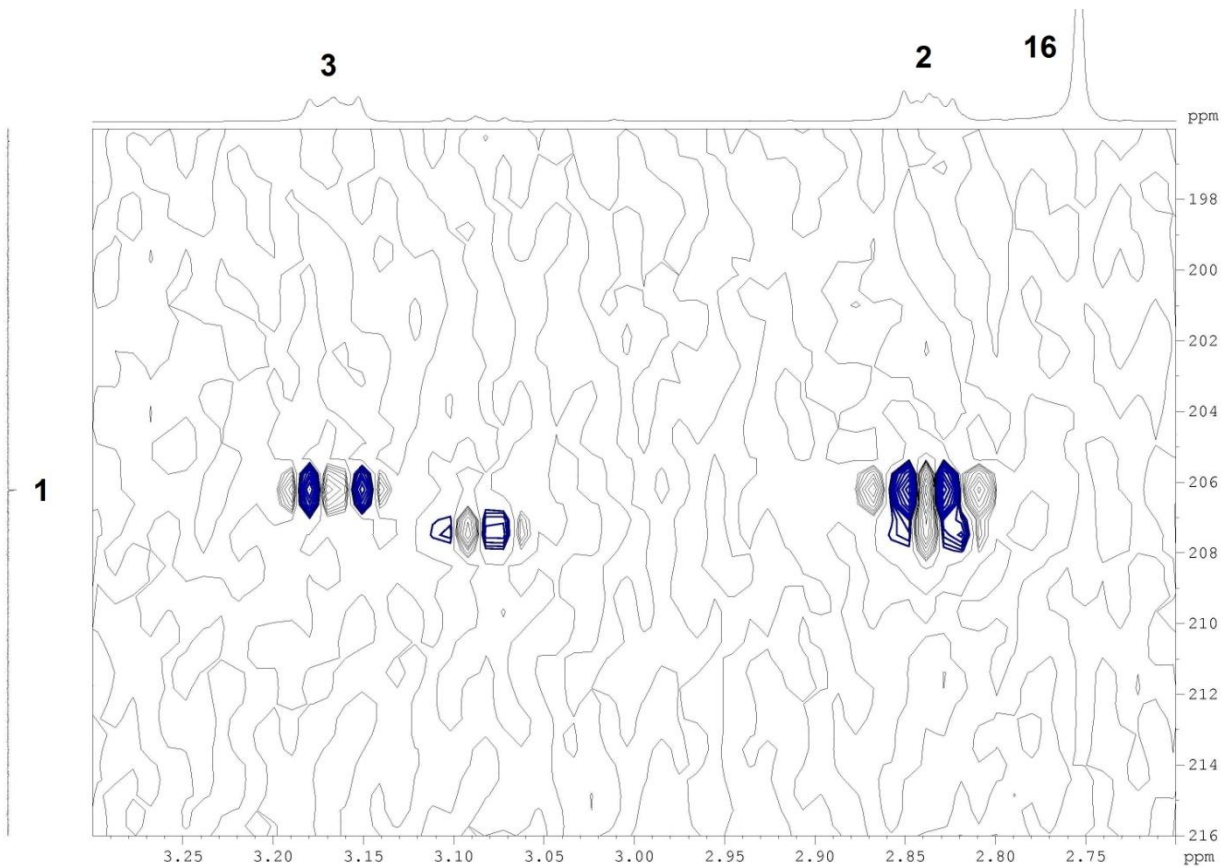
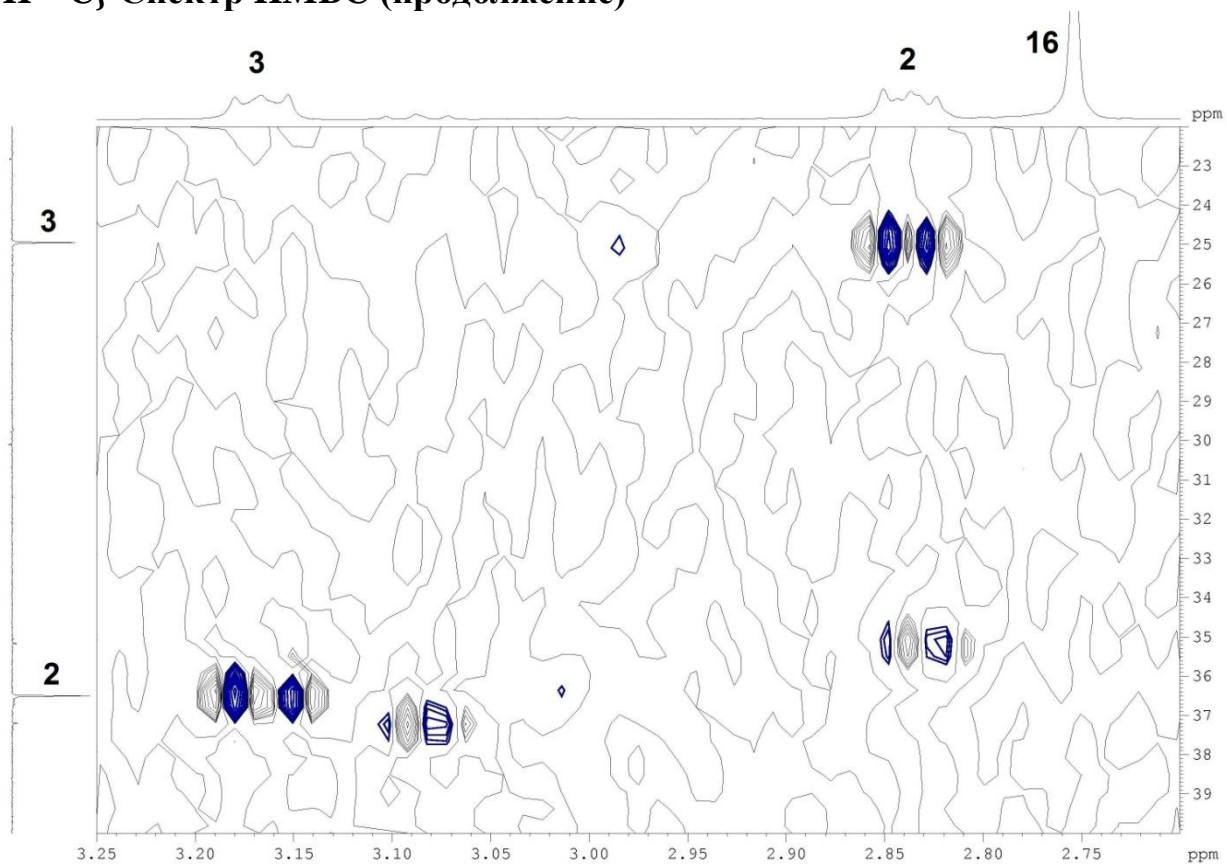
$\{^1\text{H}-^{13}\text{C}\}$ Спектр HSQC



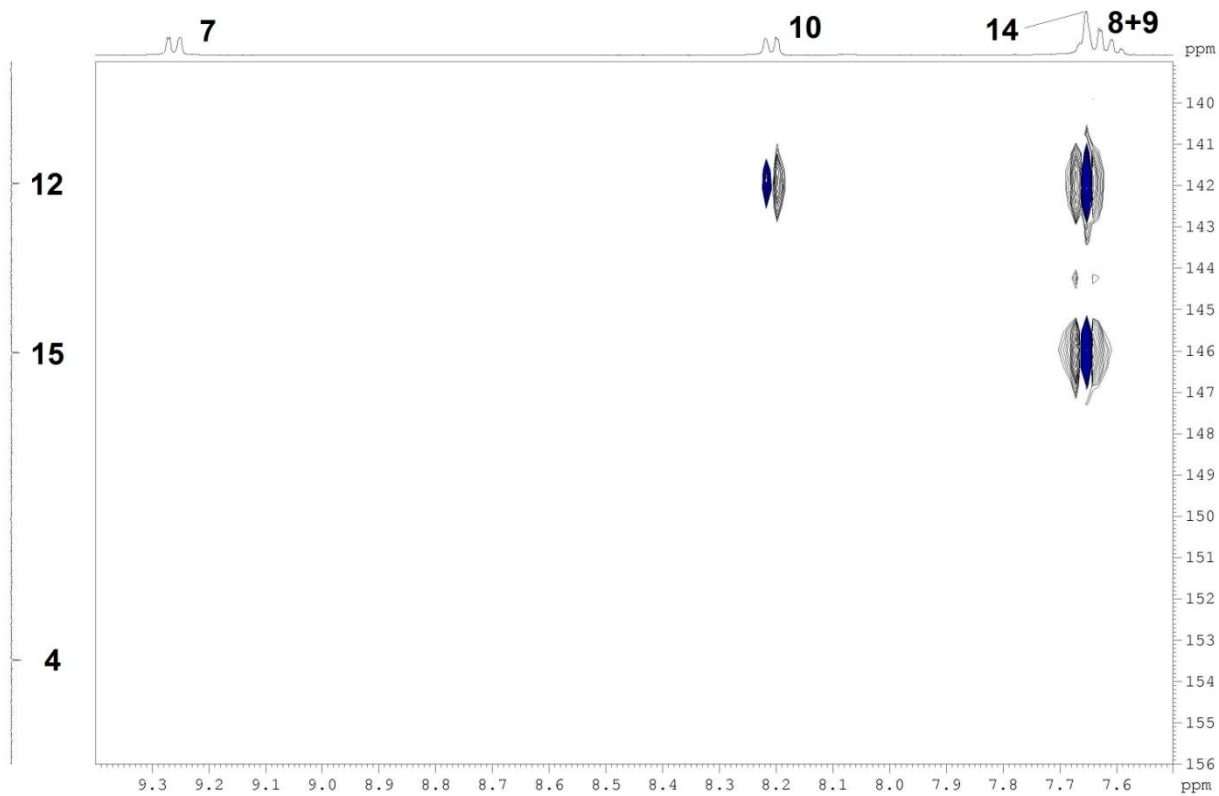
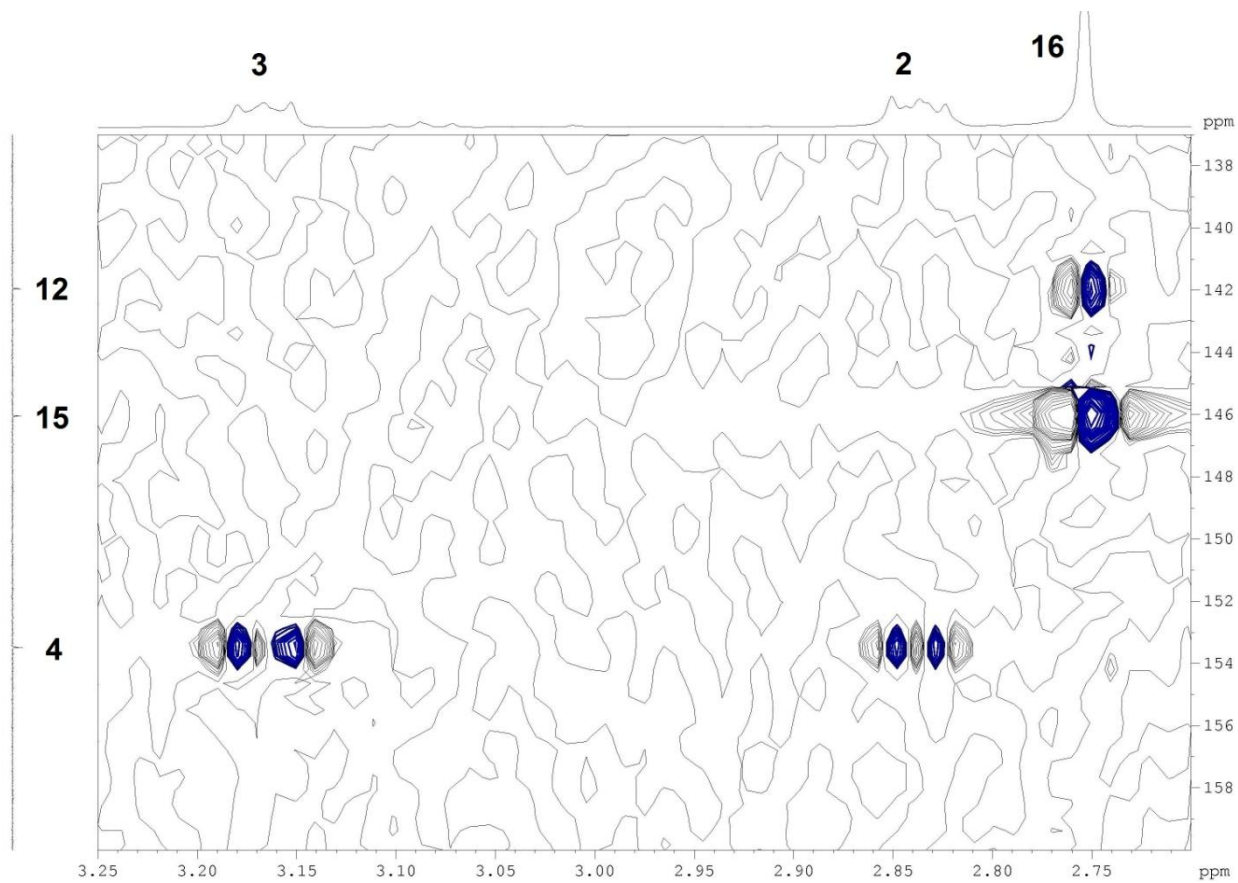
{¹H-¹³C} Спектр НМВС



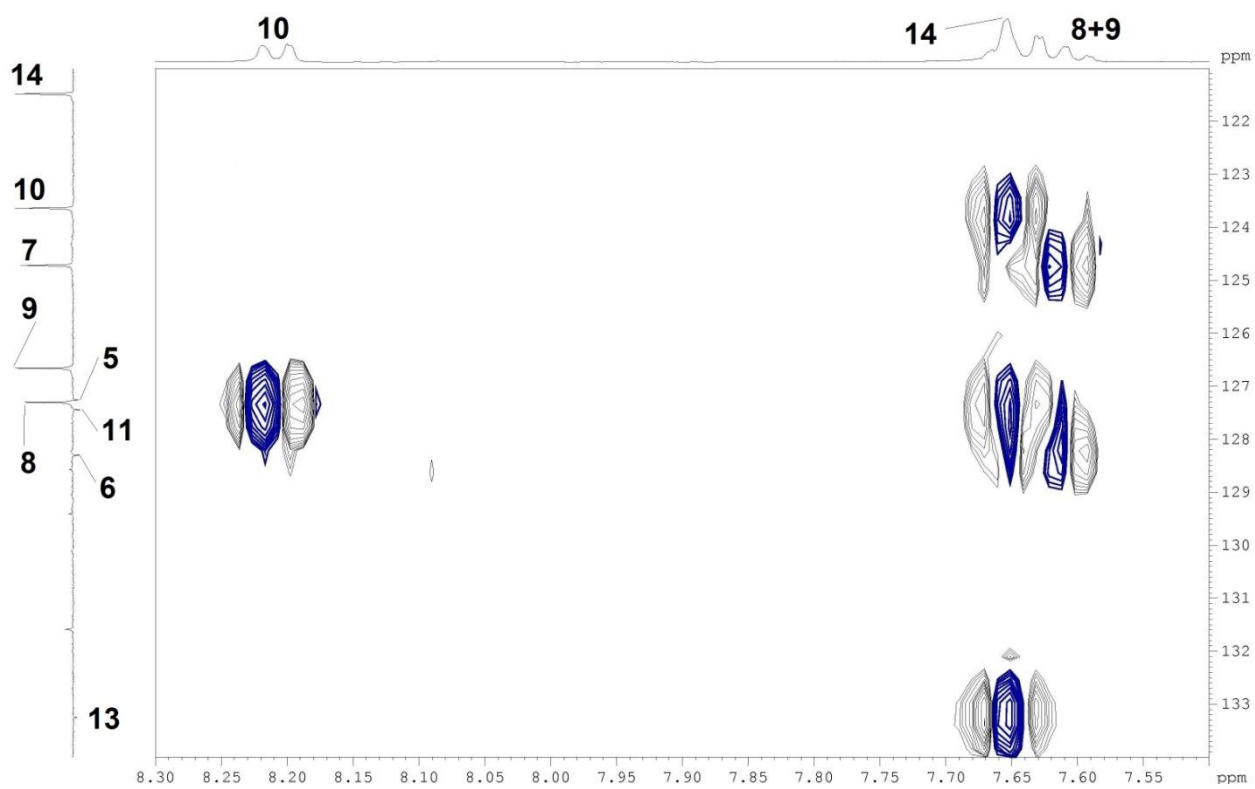
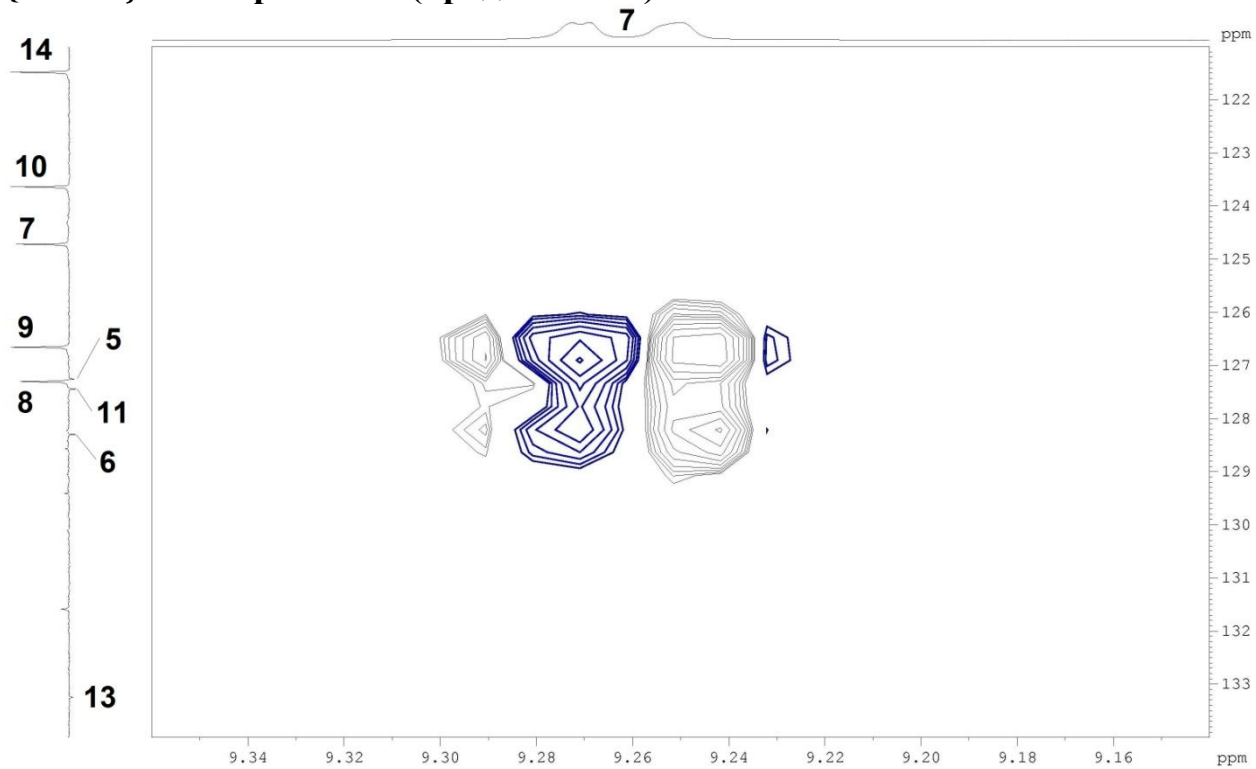
$\{^1\text{H}-^{13}\text{C}\}$ Спектр НМВС (продолжение)



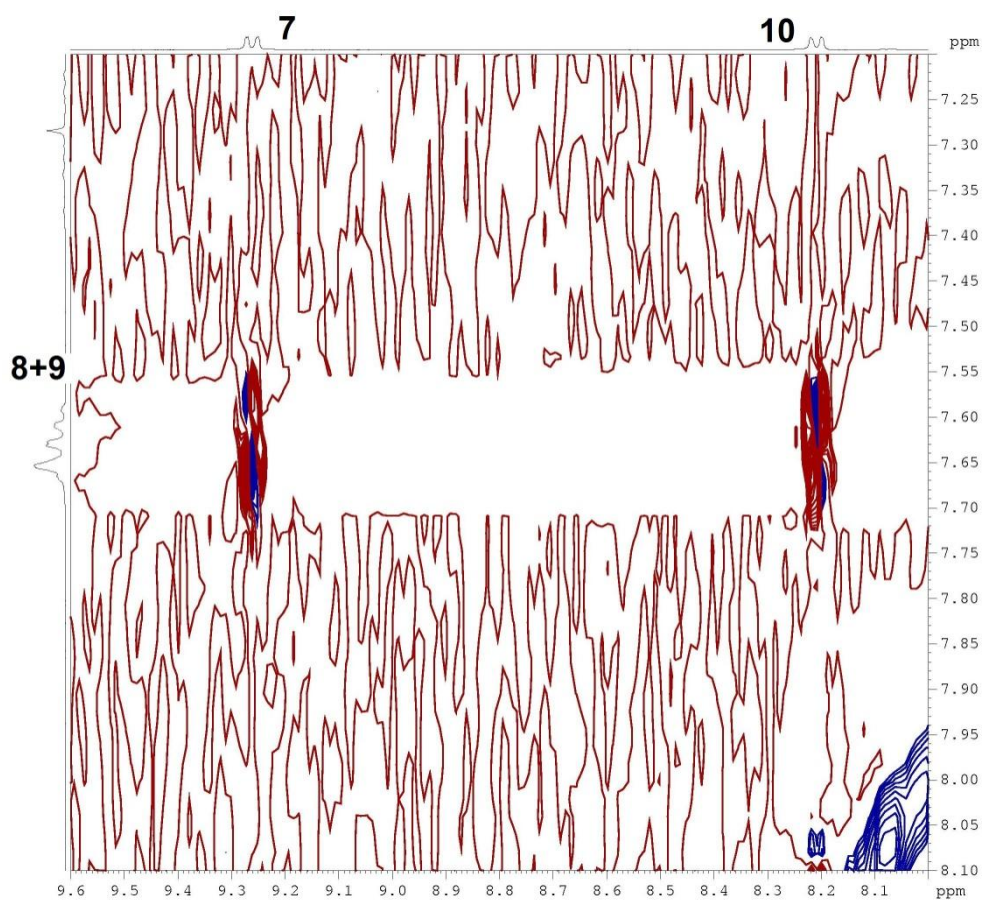
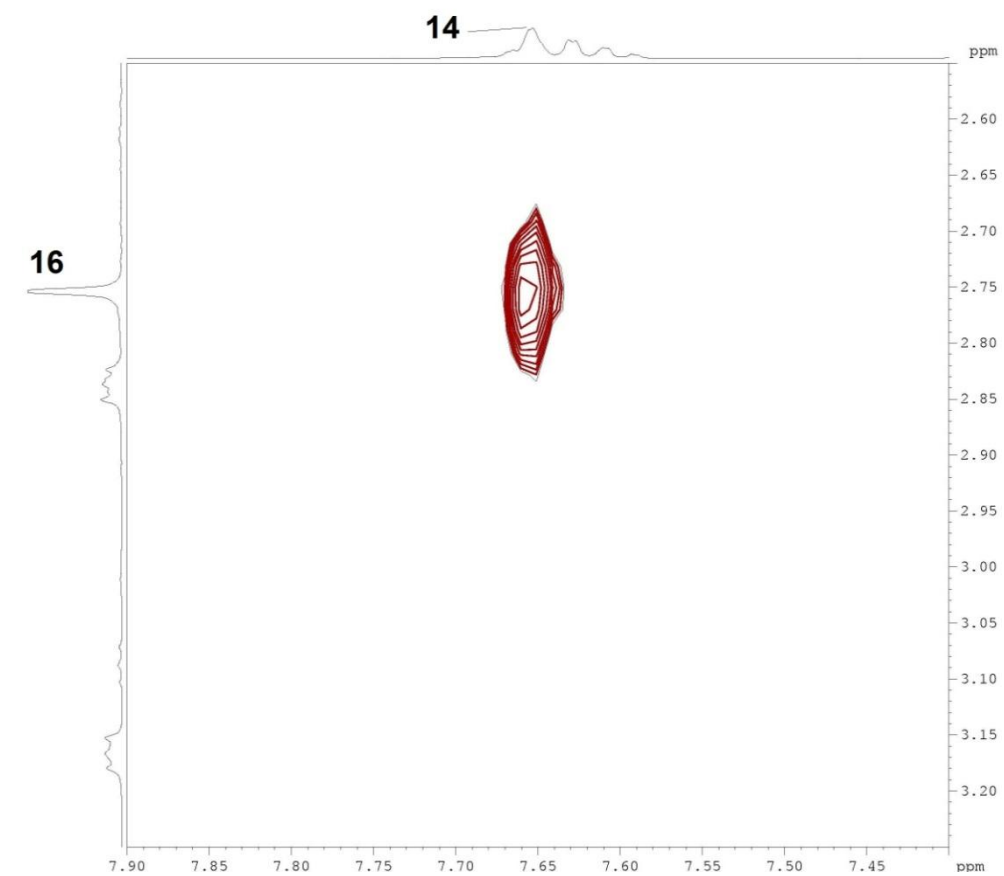
$\{^1\text{H}-^{13}\text{C}\}$ Спектр НМВС (продолжение)



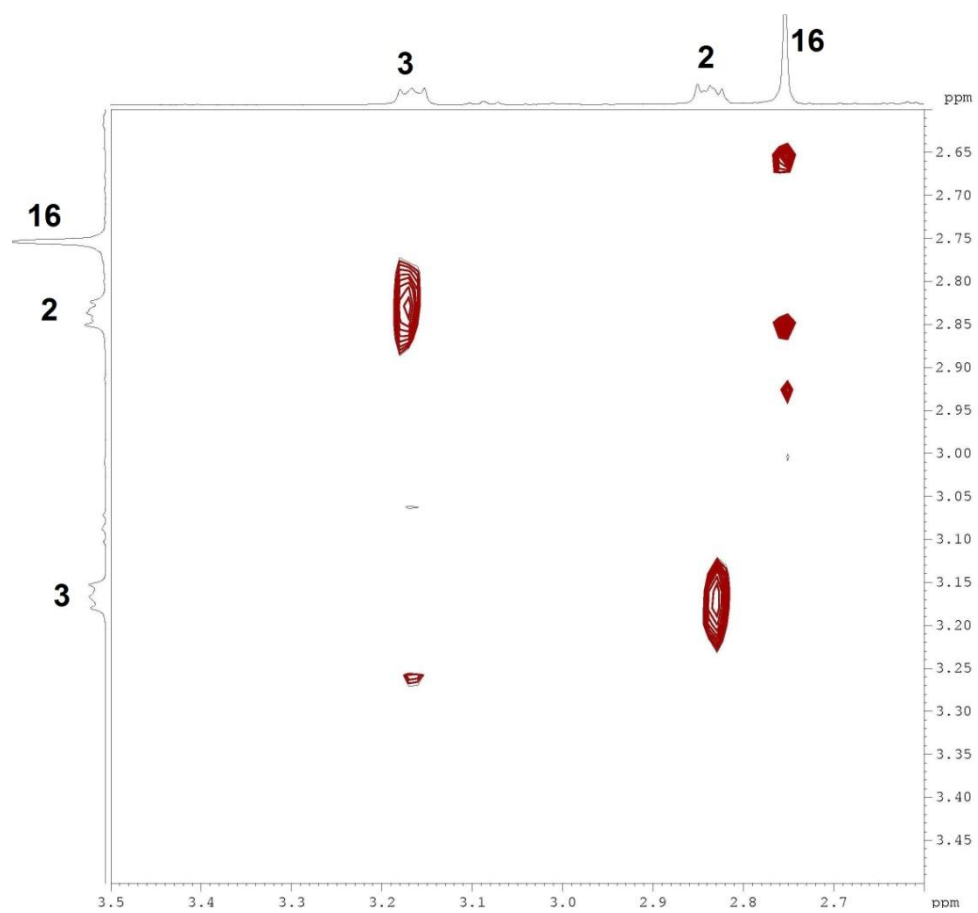
$\{^1\text{H}-^{13}\text{C}\}$ Спектр НМВС (продолжение)



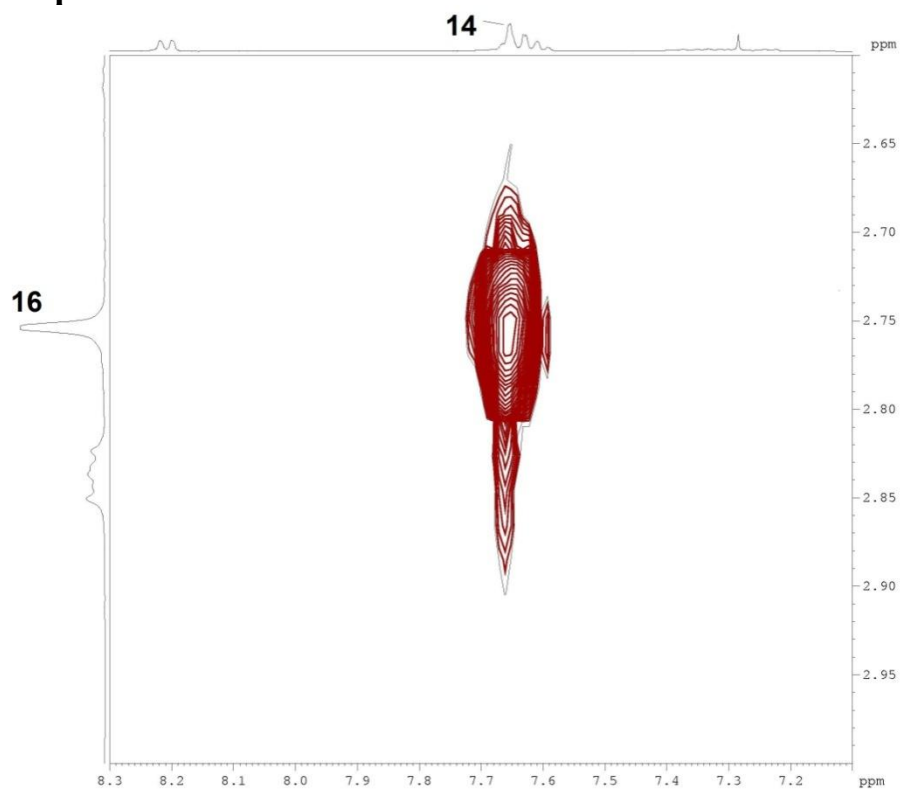
{¹H-¹H} Спектр NOESY



$\{^1\text{H}-^1\text{H}\}$ Спектр NOESY (продолжение)



$\{^1\text{H}-^1\text{H}\}$ Спектр COSY



{¹H-¹H} Спектр COSY (продолжение)

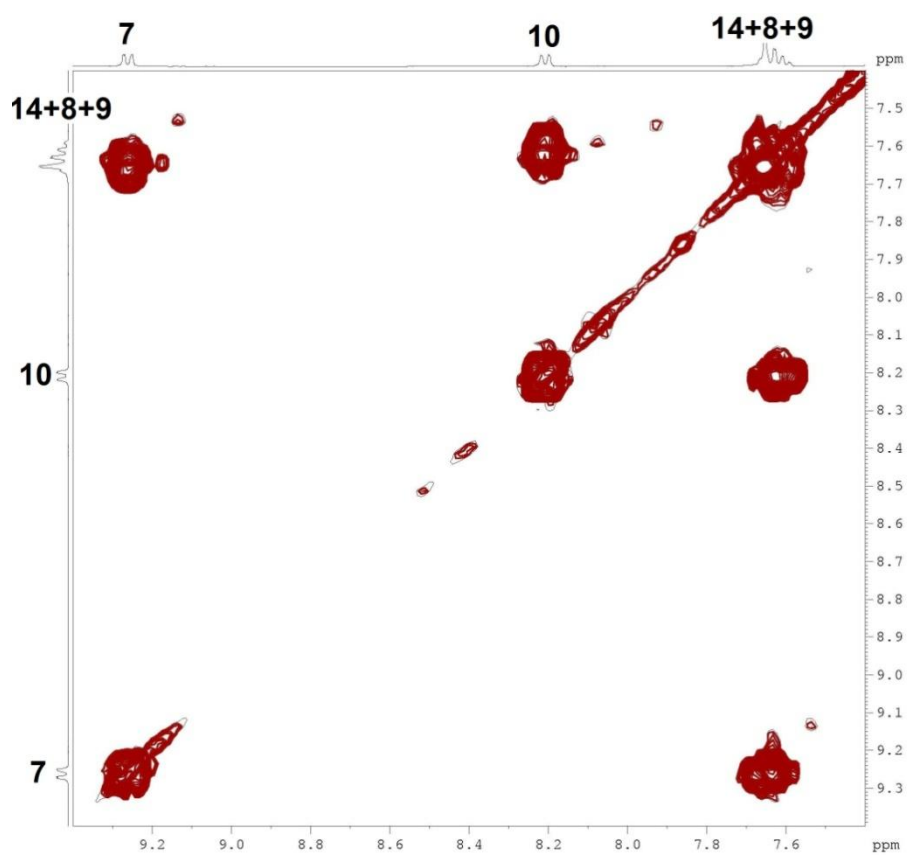
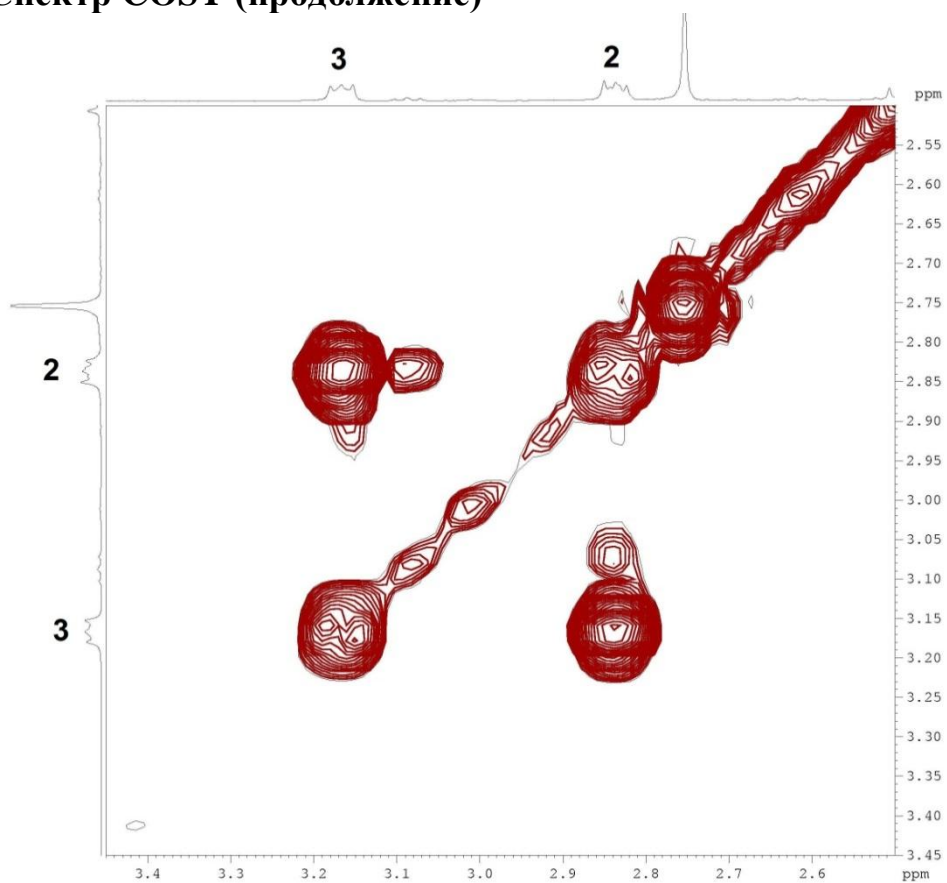
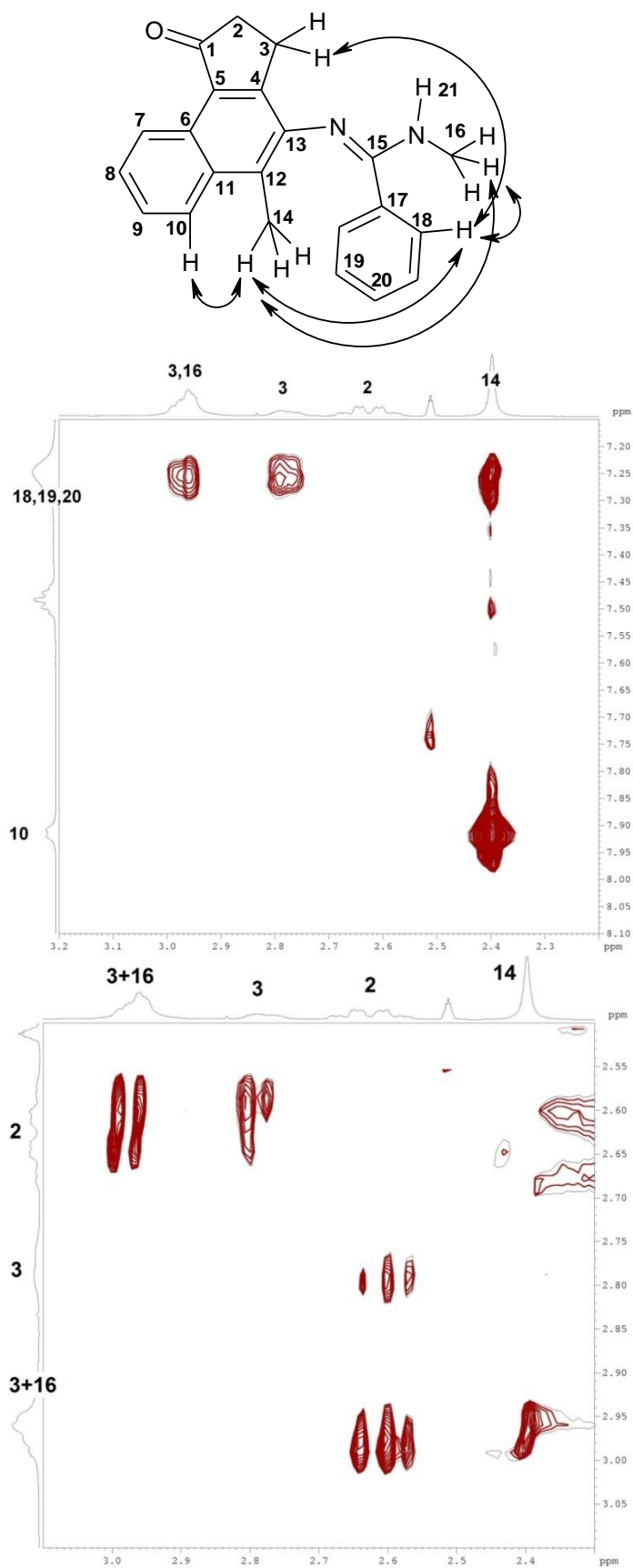


Рисунок S11. Спектры соединения 16e.

{¹H-¹H} Спектр NOESY (400.16 МГц; ДМСО-d₆)



$\{^1\text{H}-^{13}\text{C}\}$ Спектр HSQC

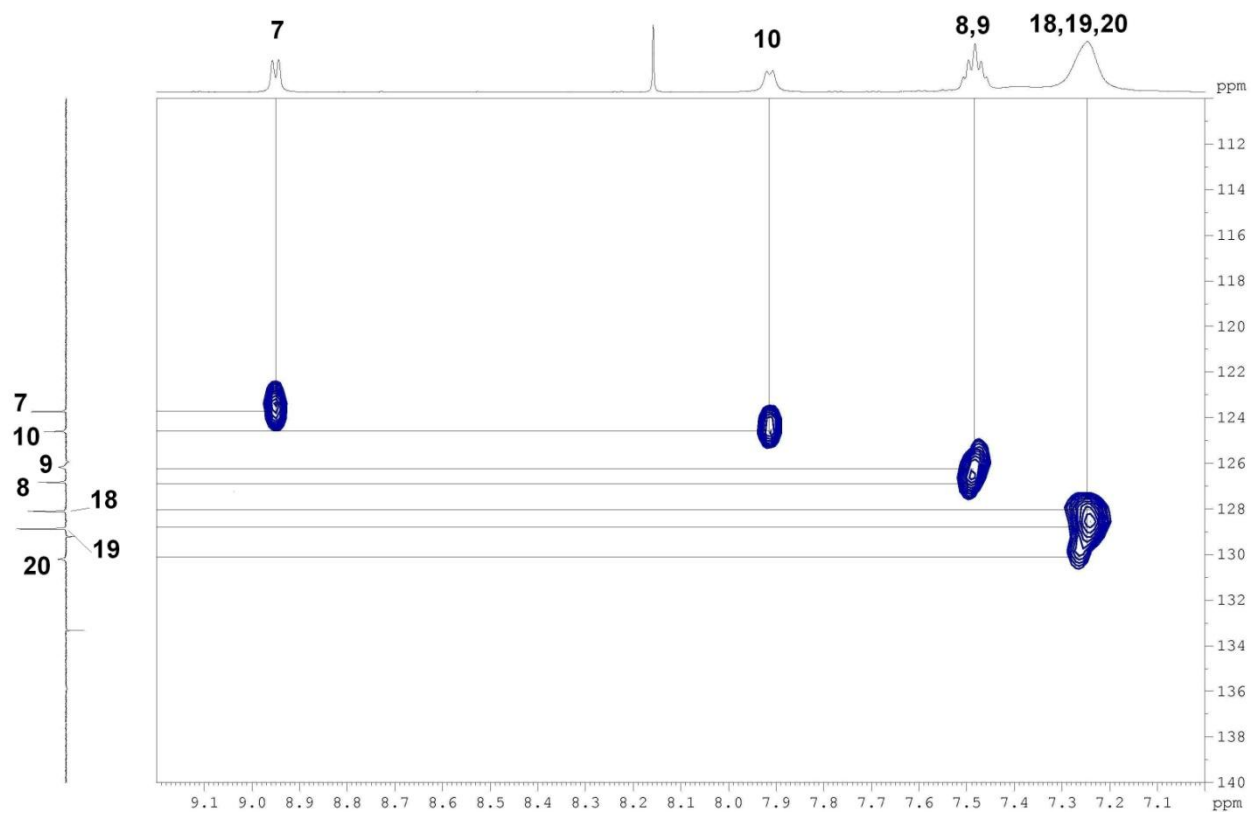
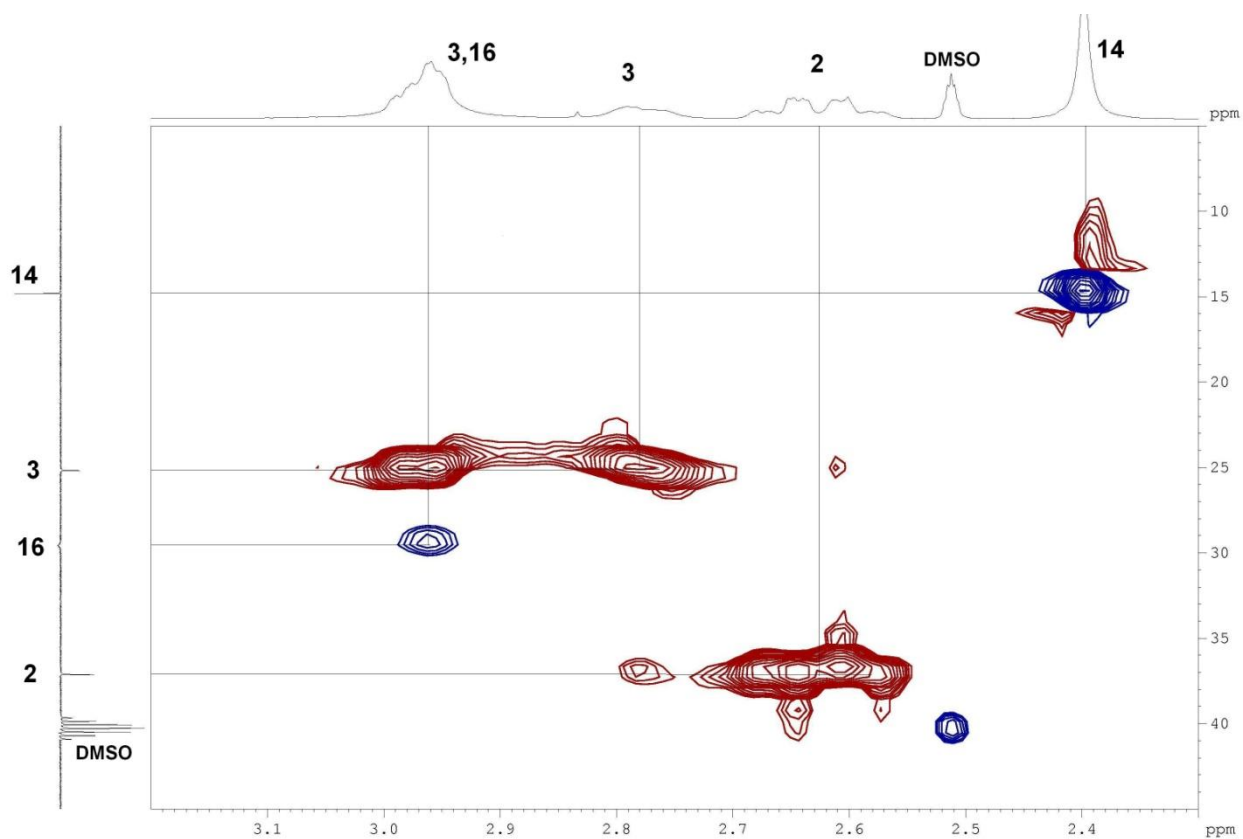


Рисунок S12. ^1H ЯМР мониторинг диарилэтена **13b**

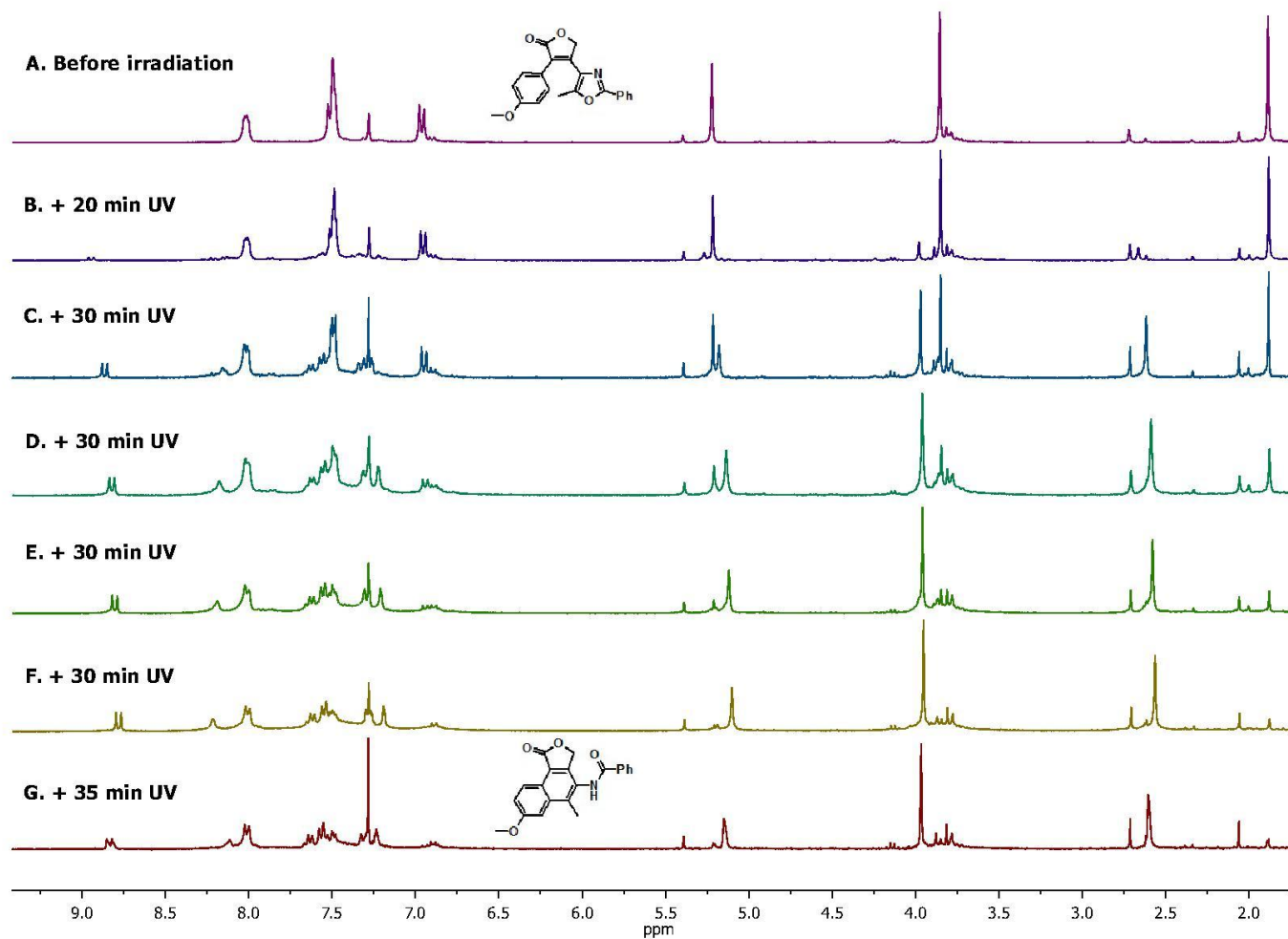


Рисунок S13. ^1H ЯМР мониторинг диарилэтена **13d**

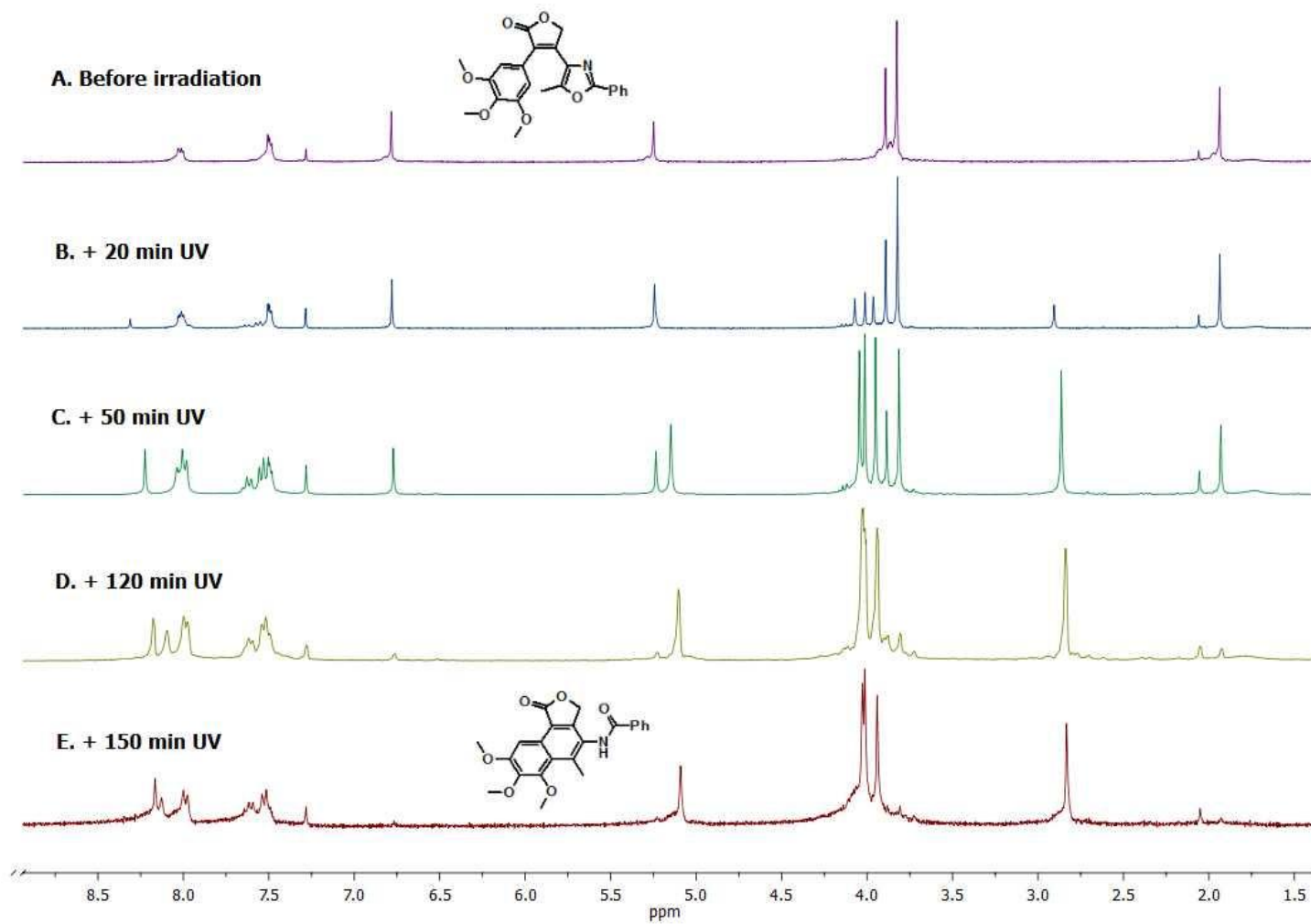


Рисунок S14. ^1H ЯМР мониторинг диарилэтена **13e**

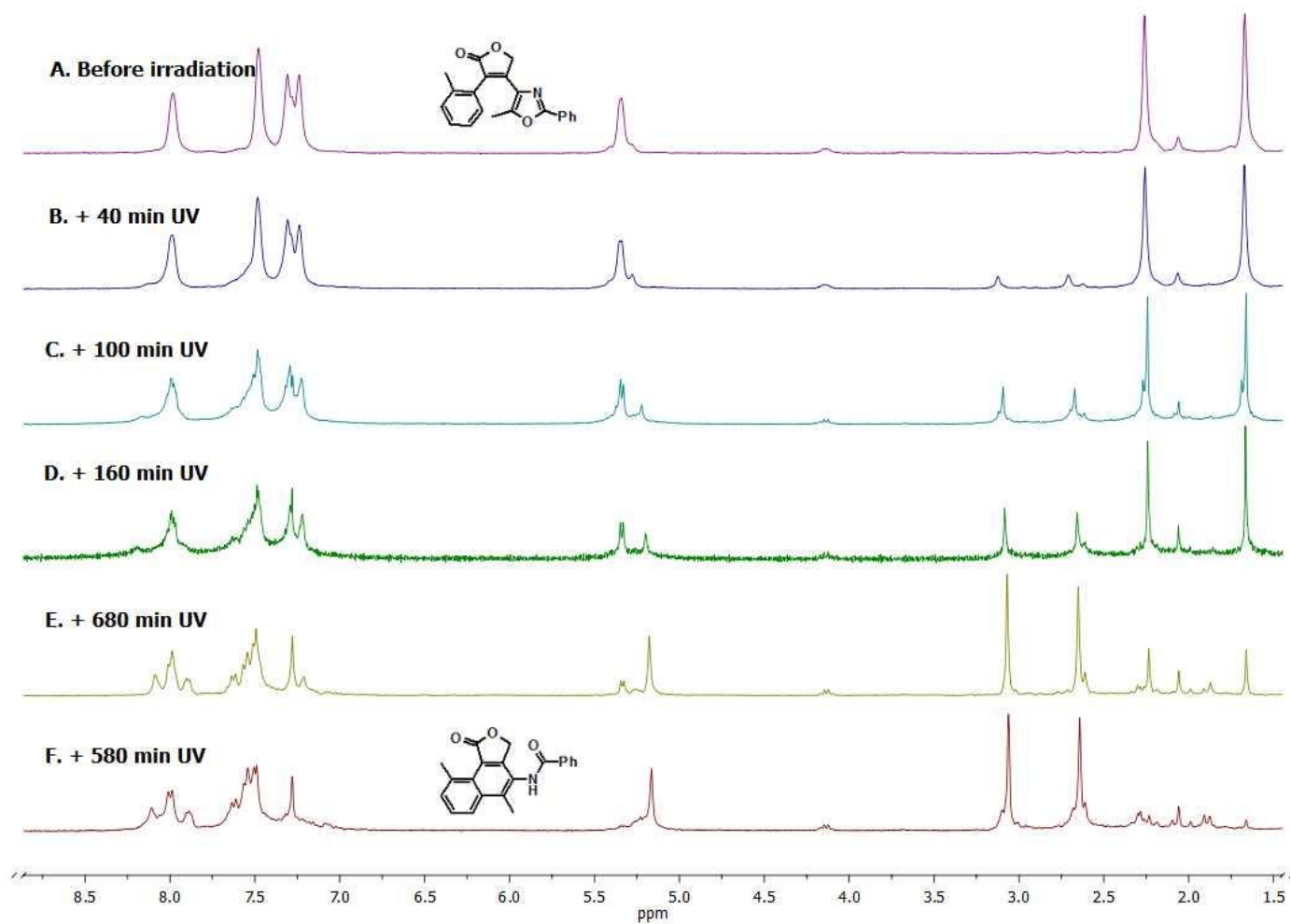


Рисунок S15. ^1H ЯМР мониторинг диарилэтена **13f**

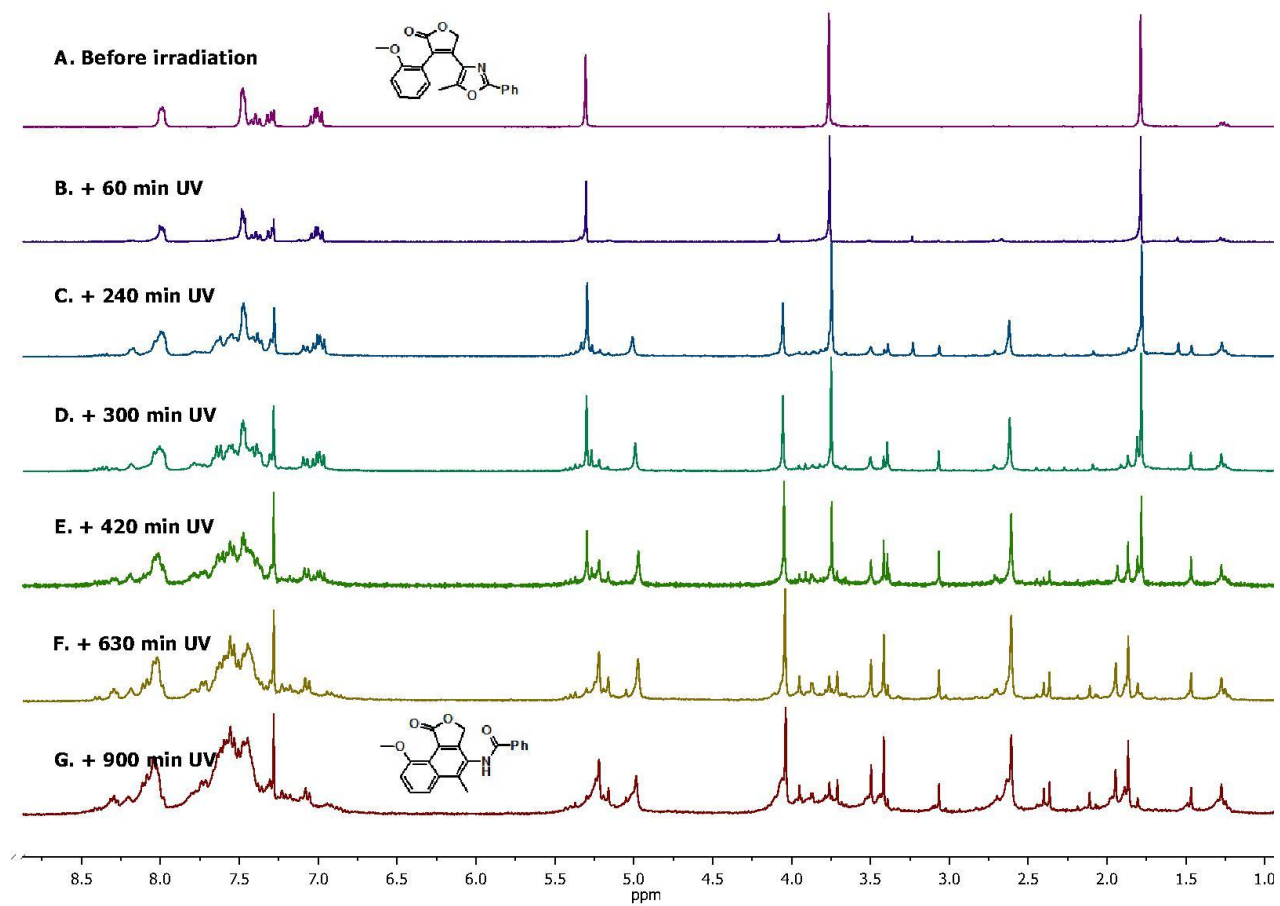


Рисунок S16. Спектр поглощения диарилэтена **13a** в ацетонитриле (T = 298 °K)

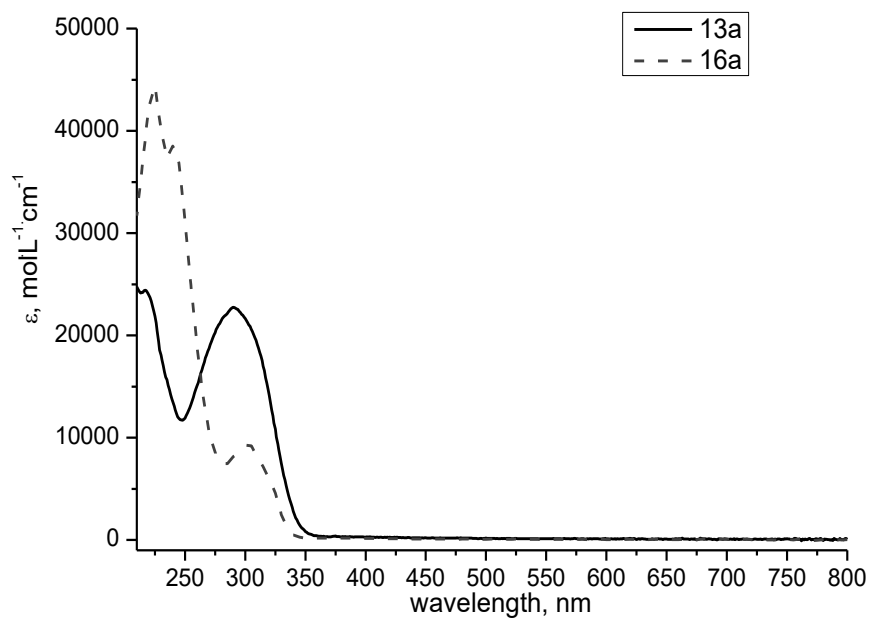


Рисунок S17. Спектр поглощения диарилэтена **13c** в ацетонитриле (T = 298 °K)

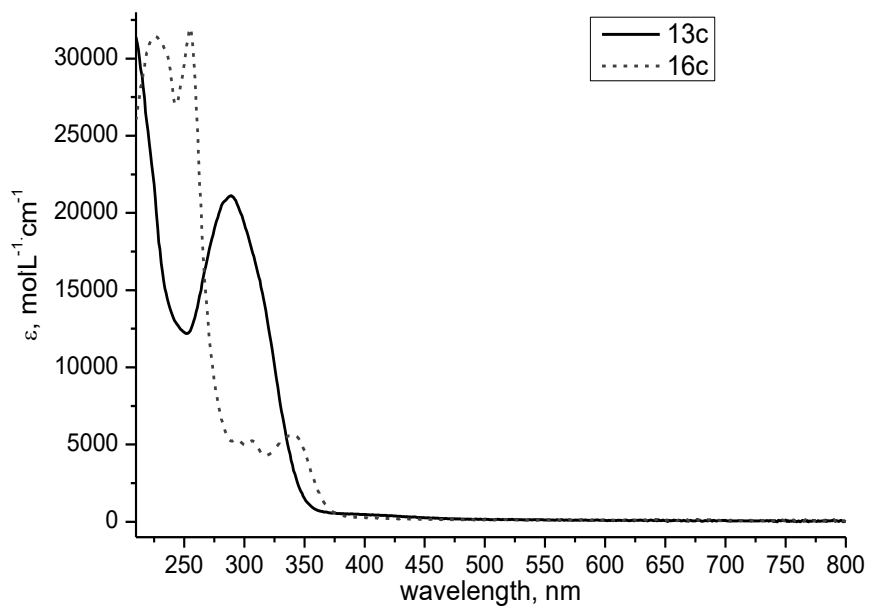


Рисунок S18. Спектр поглощения диарилэтена **13d** в ацетонитриле ($T = 298$ °К)

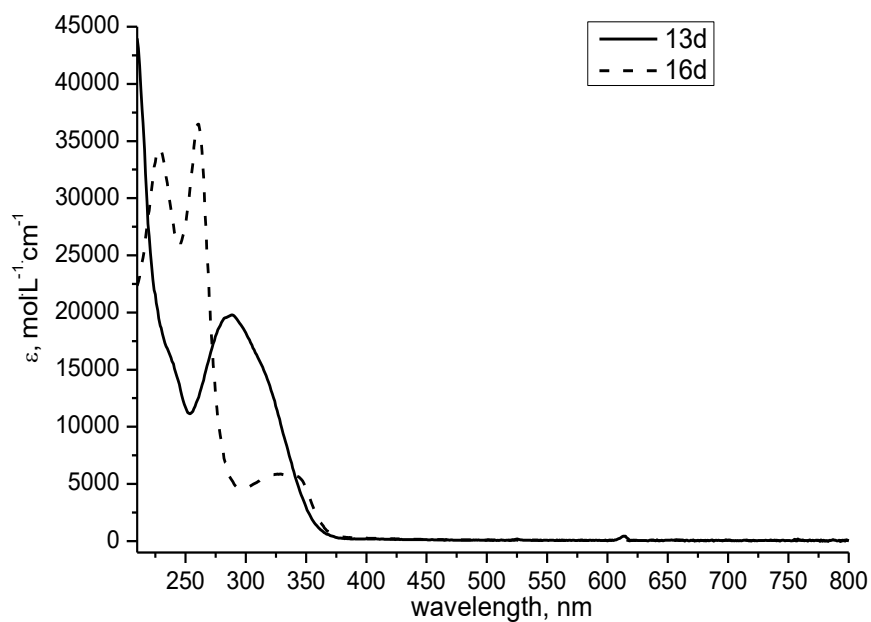


Рисунок S19. ^1H ЯМР спектр реакционной смеси фотореакции **13n**.

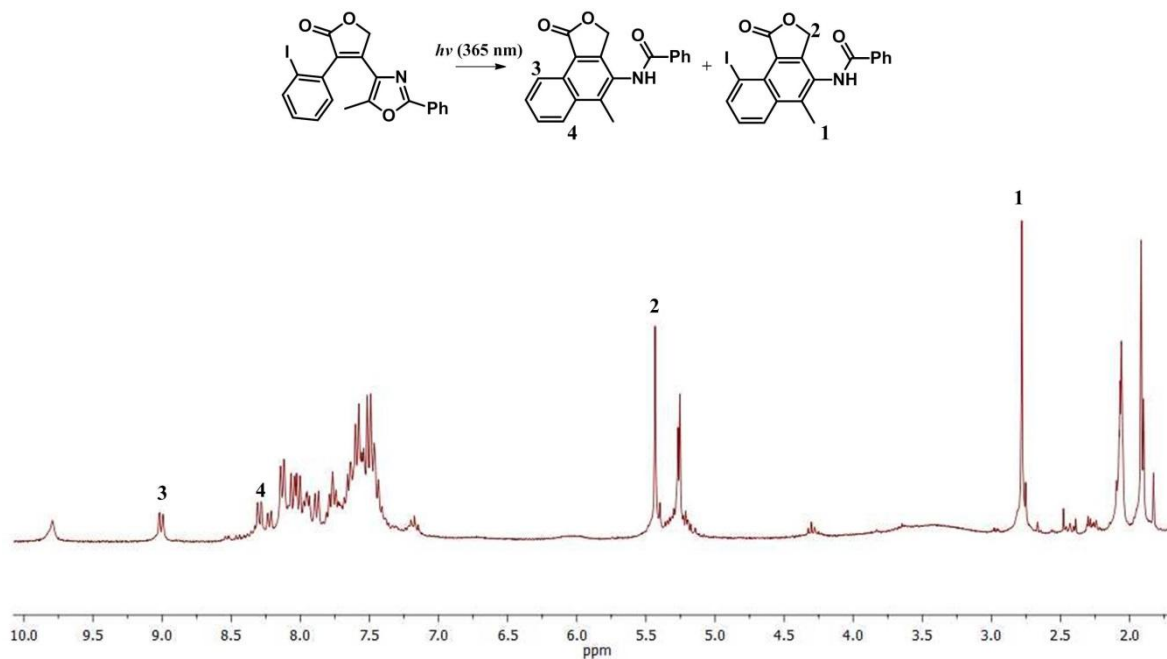


Рисунок S20. ^1H ЯМР спектр реакционной смеси фотореакции **13m**.

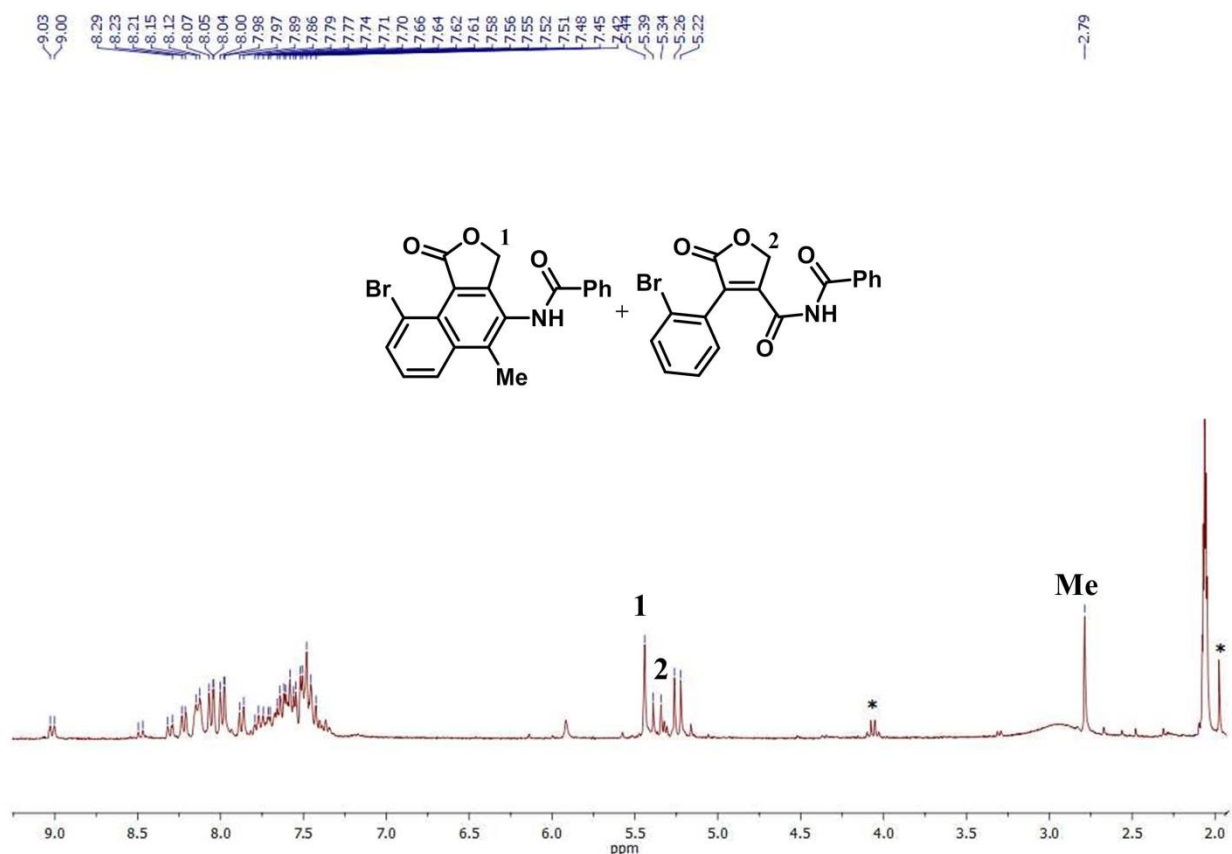


Таблица S3. Эффект сенсibilизаторов на выход фотопродуктов.

№ п/п	Сенсibilизаторы	Время (ч)	Выходы	
			19a	30a
1	Coumarin 30	17	80	20
2	Perylenetetracarboxylic dianhydride	17	83	17
3	Erythrosin B	17	82	18
4	Coumarin 1	17	81	19
5	6-Ethoxy-3-methyl-1 <i>H</i> -phenalen-1-one	17	80	20
6	Naphthalene ^b	17	69	30
7	Phenanthrene	15	78	22
8	Pyrene	26	81	19
9	4-Dimethylamino-4'-nitrostilbene	17	94	6
10	5,10,15,20-Tetrakis(4-bromophenyl)porphyrin	11	84	16
11	Benzophenone	36	85	15

^a 0.1 экв. сенсibilизатора с 1 экв. диарилэтена in 2 мл ацетона;

^b Масштабирование не влияет на выход побочного продукта.

Рисунок S21. Зависимость нормированной оптической плотности при максимуме поглощения фотоиндуцированной формы **В ДАЭ 31** от времени облучения (ацетонитрил, $C = 1.4 \cdot 10^{-5}$ М, $C(\text{imidazole}) = 1.03 \cdot 10^{-3}$ М, $\lambda^{\text{irr}} = 365$ nm, $T = 293$ К)

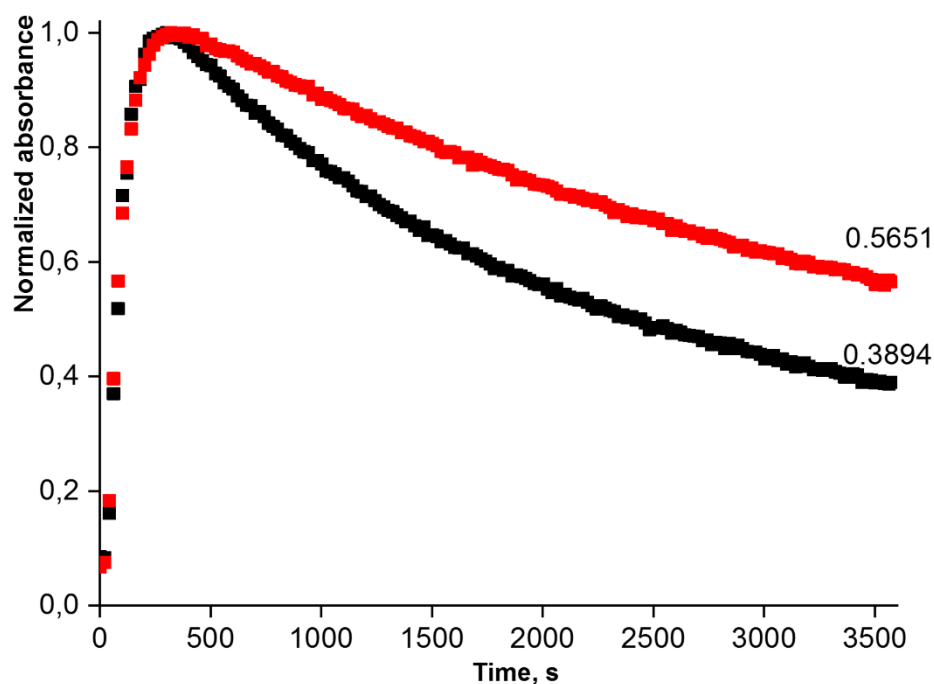


Рисунок S22. Зависимость нормированной оптической плотности при максимуме поглощения фотоиндуцированной формы **В ДАЭ 32** от времени облучения без имидазола (черные точки) и с имидазолом (красные точки) (ацетонитрил, $C = 1.4 \cdot 10^{-5}$ М, $C(\text{имидазол}) = 1.03 \cdot 10^{-3}$ М, $\lambda^{\text{irr}} = 365$ nm, $T = 293$ К)

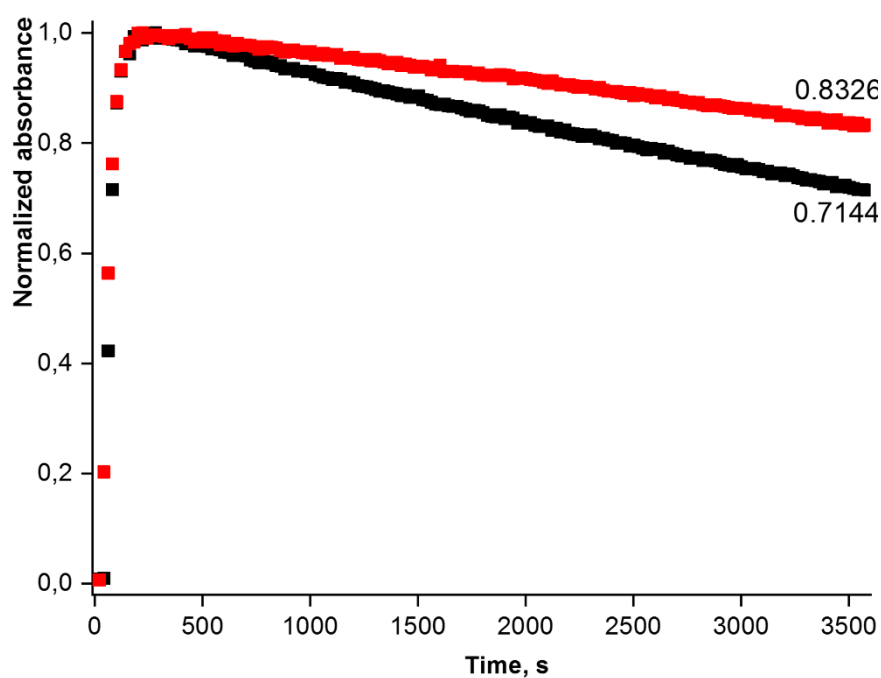


Рисунок S23. Зависимость нормированной оптической плотности при максимуме поглощения фотоиндуцированной формы **B** спиропирана **35** от времени облучения без имидазола (черные точки) и с имидазолом (красные точки) (ацетонитрил, $C = 1.4 \cdot 10^{-5}$ М, C (имидазол) = $1.03 \cdot 10^{-3}$ М, $\lambda^{irr} = 365$ nm, $T = 293$ К).

