

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ
УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ ИНСТИТУТ ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ им. Н.Д.
ЗЕЛИНСКОГО РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК (ИОХ РАН)

На правах рукописи



Чудов Константин Андреевич

**ПОИСК НОВЫХ ФОТОЧУВСТВИТЕЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ С
ФОТОИНДУЦИРУЕМОЙ ФЛУОРЕСЦЕНЦИЕЙ**

02.00.03 – органическая химия

Диссертация
на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Научный руководитель:
д.х.н., проф. Краюшкин М.М.

Москва – 2016

Оглавление

1.	Введение	2
2.	Литературный обзор.....	3
2.1.	Синтез и фотохимические свойства веществ, содержащих 3-фуран-2-илпропеновый фрагмент	5
3.	Обсуждение результатов.....	22
3.1.	Синтез ароилтиазолов (литературный обзор).....	23
	Синтез 5-бензоил-4-фурилбензофуранов и исследование их фотохимических свойств (обсуждение результатов).....	27
3.2.	Синтез ароилхиноксалинов (литературный обзор).....	32
	Синтез 2-бензоил-3-фурилхиноксалинов и исследование их фотохимических свойств (обсуждение результатов).....	37
3.3.	Синтез ароилбензофуранов (литературный обзор).....	41
	Синтез 2-бензоил-3-фурилбензофуранов и исследование их фотохимических свойств (обсуждение результатов).....	45
3.4.	Синтез ароилбензотиофенов (литературный обзор).....	54
	Синтез 2-бензоил-3-фурилбензотиофенов и исследование их фотохимических свойств (обсуждение результатов).....	61
3.5.	Синтез 3-ароил-2-фурилтиохромонов и исследование их фотохимических свойств.....	65
3.6.	Исследование строения продуктов фотоперегруппировки	73
4.	Выводы	82
5.	Экспериментальная часть	83
6.	Список литературы.....	114

1. Введение

Развитие информационных технологий в последние годы диктует необходимость увеличения скорости обработки данных и повышения информационной ёмкости устройств хранения информации. В этой связи перспективным является направление, связанное с разработкой устройств трехмерной оптической памяти, обладающей сверхвысокой информационной емкостью, в частности многослойных оптических дисков с информационной емкостью больше 1 Тбайта. Информация в таких дисках регистрируется и считывается послойно в виде флуоресцирующих пятен возникающих в результате воздействия на светочувствительные соединения лазерным излучением. Используемые при этом регистрирующие среды представляют собой слои светочувствительного полимерного материала, в которых в результате необратимых фотохимических реакций образуются флуоресцирующие продукты.

Ранее в Лаборатории гетероциклических соединений ИОХ РАН был получен ряд новых светочувствительных 3-ацил-2-(2'-гетарил)хромонов, и показана возможность их использования в качестве компонентов регистрирующих сред с флуоресцентным считыванием оптической информации. Анализ этих работ показал, что фотоактивной основой этих веществ является 3-фуран-2-илпропеноновый фрагмент, содержащий двойную связь с вицинальными ароматическим остатком и фурановым циклом. В этой связи, представлялся перспективным поиск новых гетероциклических структур, включающих в себя 3-фурилпропеноновую систему.

Целью диссертационного исследования являлись синтез новых гетероциклических соединений, содержащих 3-фуран-2-илпропеноновую систему, изучение их поведения в условиях УФ облучения, определение физико-химических свойств соединений и продуктов их фототрансформации.

2. Литературный обзор

Создание многослойных оптических дисков на основе прозрачных органических веществ является одной из наиболее активно изучаемых проблем фотоники двух последних десятилетий. Для получения реверсивных оптических дисков (ОД), обеспечивающих запись, перезапись и считывание оптической информации в каждом слое многослойной регистрирующей среды, в частности, активно разрабатываются двухфотонные фотохромные регистрирующие среды. Практическая разработка таких сред осуществляется, в основном, в США (фирма Call/Recall Corporation, Irvine) [1–8] и Японии (Faculty of Engineering, Shizuoka University, Johoku, Hamamatsu) [9]. В этих разработках используются полимерные плёнки, содержащие термически необратимые фотохромные соединения различных классов: диарилэтенон, фульгидов, фульгимидов и др. Фирма Call/Recall в 2008 г демонстрировала флуоресцентный диск типа DVD со стандартными размерами (диаметр 120 мм, толщина 1,2 мм), обладающий информационной емкостью в 140 Гбайт [1]. Подчеркнём, однако, что даже в настоящее время промышленное производство подобных устройств не налажено.

Существует два способа создания ОД типа WORM. Первый предполагает применение в дисках материала, изначально обладающего флуоресцентными свойствами. В процессе записи оптической информации участки, соответствующие логическому нулю, подвергаются термическому воздействию и теряют свои флуоресцентные свойства (термический способ). Он разрабатывался с 1997 г. на базе американских компаний «Constellation 3D Inc.» и «D DATA INC», а с 2000 г. в ЗАО «Констеллейшн 3 Ди Восток» в России. Однако, сами авторы подчеркивают сложность и нетехнологичность существующего производства.

Второй способ предполагает образование флуоресцентных пиков при УФ-облучении регистрирующих сред.

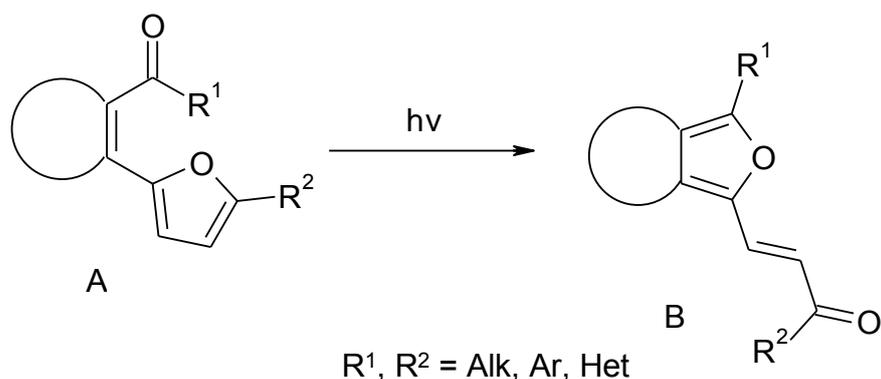
Необратимые фотохимические превращения органических соединений с образованием флуоресцирующих продуктов являлись объектами многих

публикаций. Сошлемся, в частности, на фотохимическую реакцию превращения бесцветных лейкокрасителей в окрашенные флуоресцирующие красители в присутствии генераторов кислот [5, 10-17]. Такая регистрирующая среда, по мнению авторов, позволит создать оптические диски с информационной емкостью 1 Тбайт и скоростью записи информации до 1 Гбайт/с в устройстве на основе лазерного диода с длиной волны излучения 405 нм [13]. Описаны также необратимые фотопревращения нелюминесцирующих веществ в люминесцирующие, используемые в биологических и медицинских исследованиях [18, 19], в частности флуорогена [20, 21], родамина [22], ксантенов [23], флуоресцеина [24–27], кумаринов [28–30], бордиазаиндацена [31, 32]. Представляют также интерес фотофлуоресцентные хинизарины, используемые в фотолитографии [33–36]. В отличие от рассмотренных фотофлуоресцентных соединений полибензоксазолы, наоборот, проявляют фотоиндуцированное тушение флуоресценции [37, 38]. Для производных фталимида в зависимости от природы заместителя проявляется либо появление, либо тушение флуоресценции в результате их необратимых фотохимических превращений [39]. Подчеркнем, однако, что применение большинства описанных выше фотофлуоресцентных соединений и систем в 3D оптической памяти затрудняется незначительным Стоксовым сдвигом.

Для практического использования оптических дисков необходимы светочувствительные соединения, с повышенной термической устойчивостью при хранении, а также обладающие большим Стоксовым сдвигом полос флуоресценции относительно полос поглощения, что должно обеспечить высокую разрешающую способность при записи и считывании информации и наиболее приемлемые эксплуатационные характеристики многослойных ОД. На сегодняшний день сведения о таких соединениях в литературе отсутствуют.

Литературный обзор диссертации посвящен получению и фотохимическим свойствам соединений **A**, структура которых содержит 3-фуран-2-илпропеноновый фрагмент, претерпевающих при УФ-облучении фотоперегруппировку во флуоресцирующие продукты **B** по схеме 1.1.

Схема 1.1

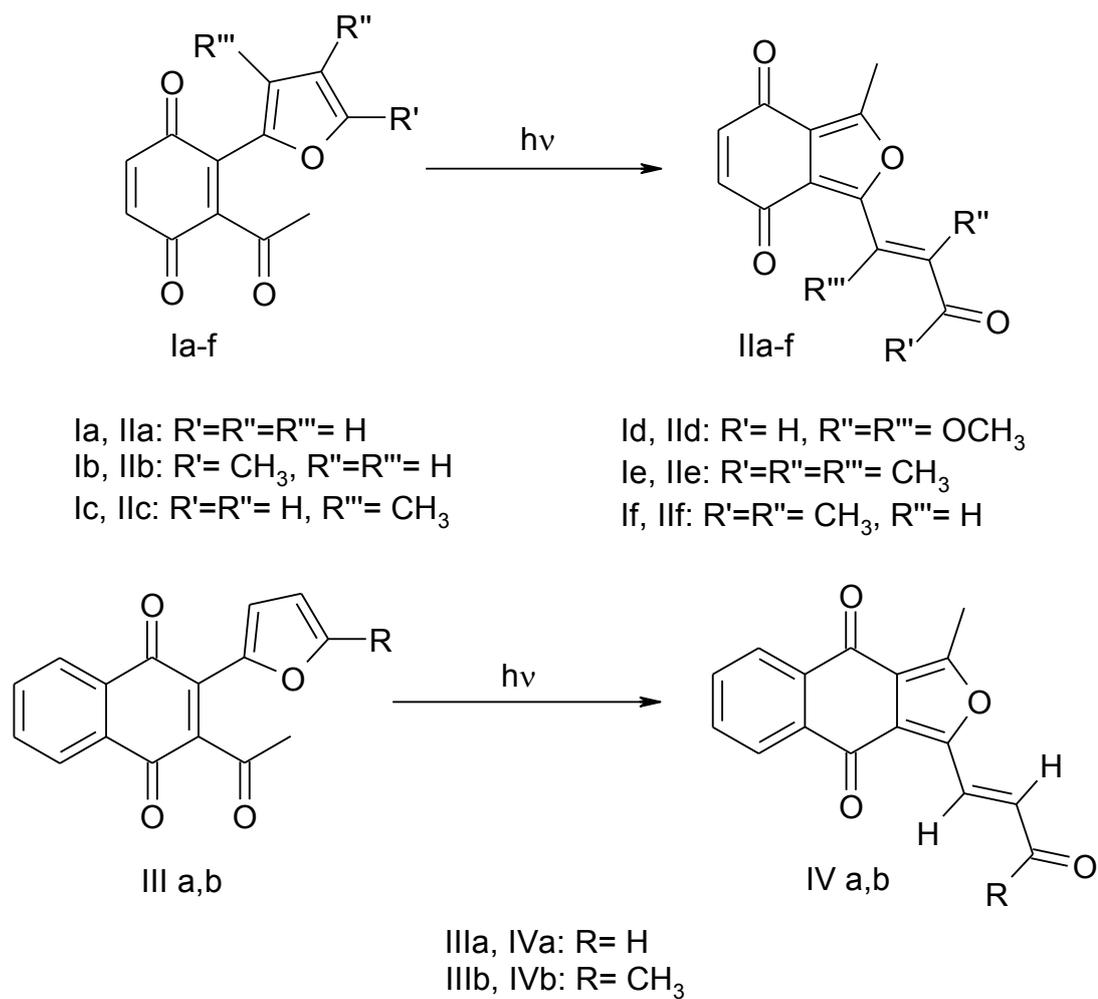


В литобзоре обсуждаются синтетические подходы, которые бы позволили расширить ряд соединений общей формулы **A**. Рассмотрены способы получения ароильных и гетероароильных производных бензофуранов, бензотиофенов, хиноксалинов, тиазолов и тиохромонов, а также их предшественников.

2.1. Синтез и фотохимические свойства веществ, содержащих 3-фуран-2-илпропеноновый фрагмент

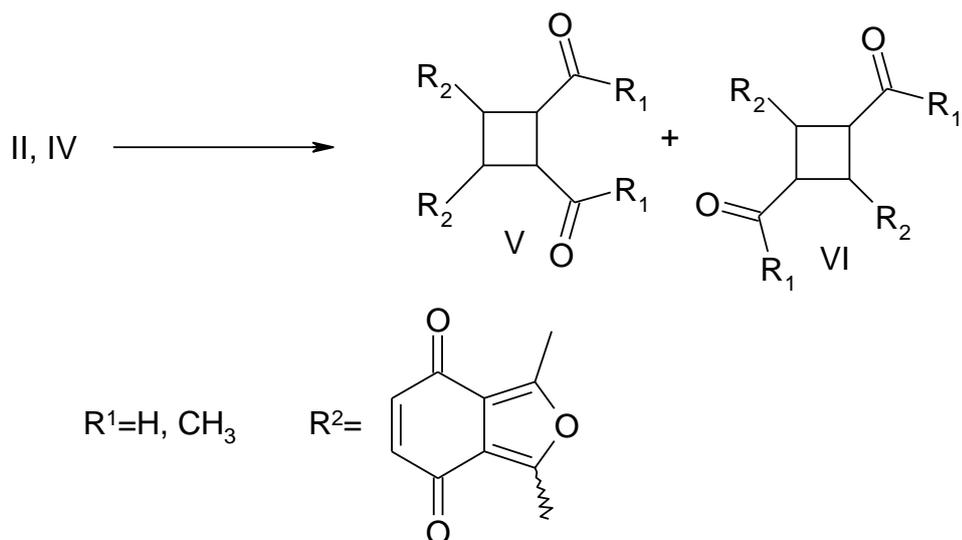
Впервые фотоперегруппировка веществ, содержащих 3-фуран-2-илпропеноновый фрагмент, была описана в 1966 году на примере превращения ряда 3-ацетил-2-фурилбензохинонов **I**, а также 3-ацетил-2-фурилнафтохинонов **III** (схема 1.2) [40]:

Схема 1.2



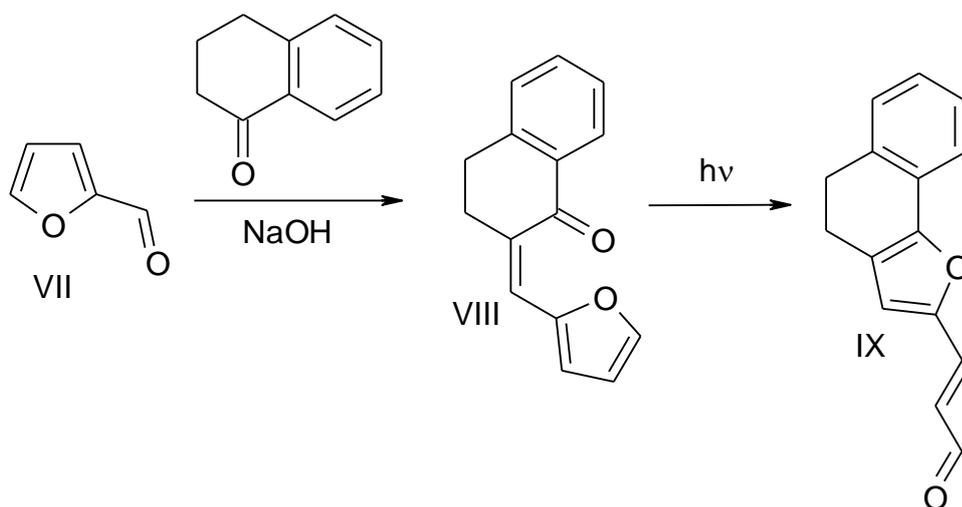
В качестве побочного продукта фотоперегруппировки авторами были выделены циклобутаны **V** и **VI**, как результат димеризации соединений **II** и **IV** (схема 1.3).

Схема 1.3



Другим примером веществ с активной 3-фуран-2-илпропеноновой системой являются фурилидентетралон **VIII**, полученный путём конденсации α -тетралона с фуральдегидом **VII** в растворе водно-спиртового гидроксида натрия [41, 42]. Фотоперегруппировка **VIII** \rightarrow **IX** протекала с выходами от 50 до 60% (схема 1.4).

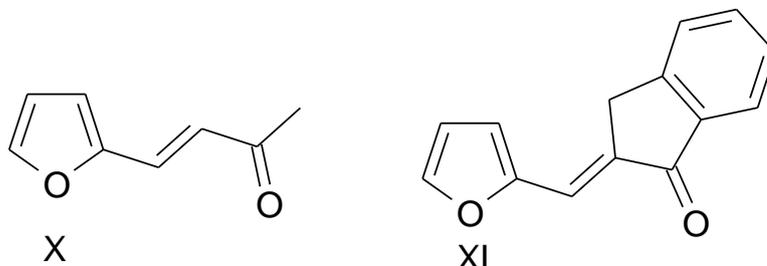
Схема 1.4



Указано, что квантовый выход фотоперегруппировки зависит от природы растворителя. Одним из конкурирующих процессов при этом является *цис-транс* фотоизомеризация, значительно влияющая на квантовый выход фотоперегруппировки. При этом авторы отмечают, что соединения **X**

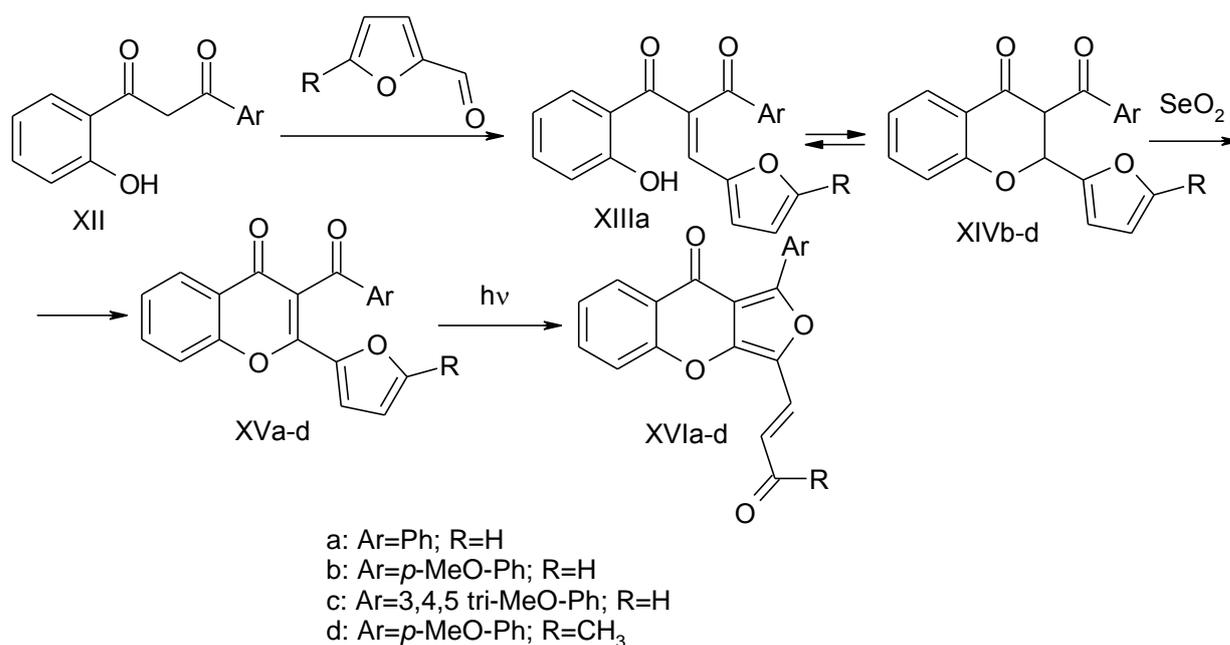
и **XI** (схема 1.5), имеющие схожую структуру и отличающиеся заместителями при двойной связи, не способны перегруппировываться под воздействием УФ излучения. Причина подобного поведения не выяснена.

Схема 1.5



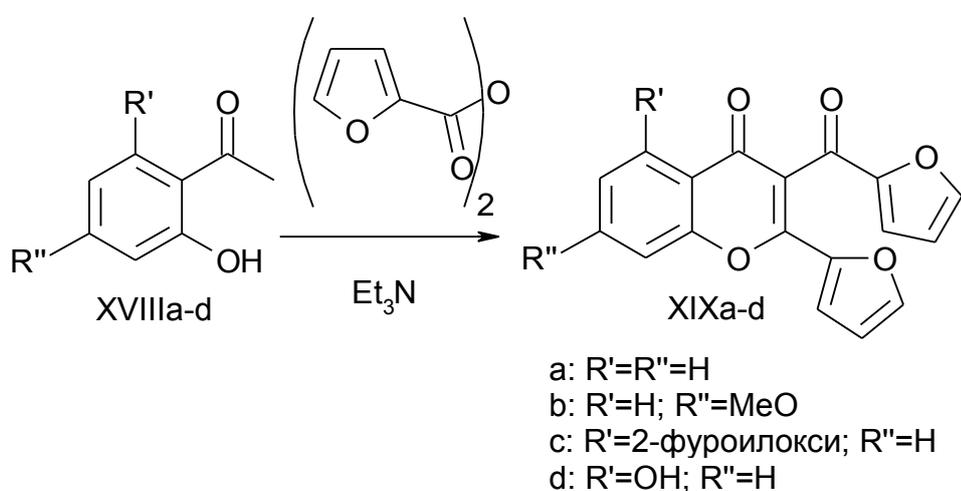
В 1970-х годах был впервые получен ряд хромонов **XVI**, которые проявили аналогичную фотоактивность [43]. Синтез бензопиранонов **XVI** из дикетонов **XII** представлен на схеме 1.6. На первой стадии при кипячении дикетона **XII** с фурфурами в этаноле от 30 мин до 2 ч образовывались вещества **XIV** и **XV**, выделяемые в виде одной из двух изомерных форм. Их дальнейшее окисление диоксидом селена в диоксане приводило к 3-арил-2-фурилхромонам с высокими выходами.

Схема 1.6



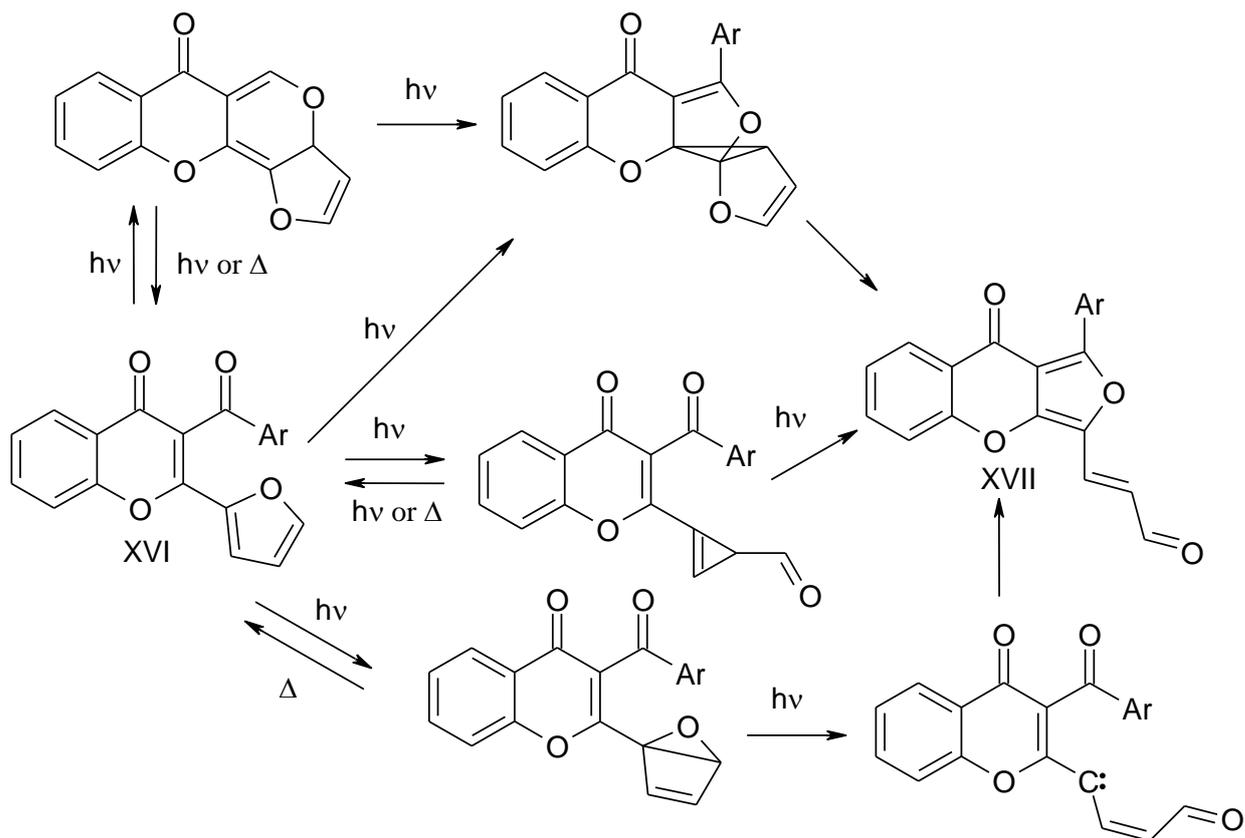
Альтернативный подход к синтезу 3-ацил-2-гетарилхромонов заключался в кипячении 2-гидроксиацетофенонов **XVIII** в смеси ангидрида слизевой кислоты и триэтиламина в качестве основания (схема 1.7) [43]. Очевидным ограничением метода является то, что он позволяет получать лишь 3-ацил-2-гетарилхромоны с одинаковыми заместителями в ацильном (ароильном) и гетарильном остатках. Продукты **XIX** были получены с выходами, варьирующимися в пределах от 21 до 89%.

Схема 1.7



Фотохимические исследования, описанные в этой же работе, проводились с использованием соединения **XVIb**, фотоперегруппировка которого протекала наиболее гладко. Результаты спектрального изучения, определения квантовых выходов, влияния на реакцию сенсibiliзирующего агента (бензофенон), а также влияния триплетных тушителей (циклогексатриен, антрацен) косвенно, но указывали на то, что фотоперегруппировка **XVI** в **XVII** протекает через триплетное состояние. Строение продукта фотоперегруппировки **XVII** было доказано методом элементного анализа с привлечением литературных аналогий [43]. Возможные последовательности реакций, по мнению авторов, можно представить схемой 1.8:

Схема 1.8

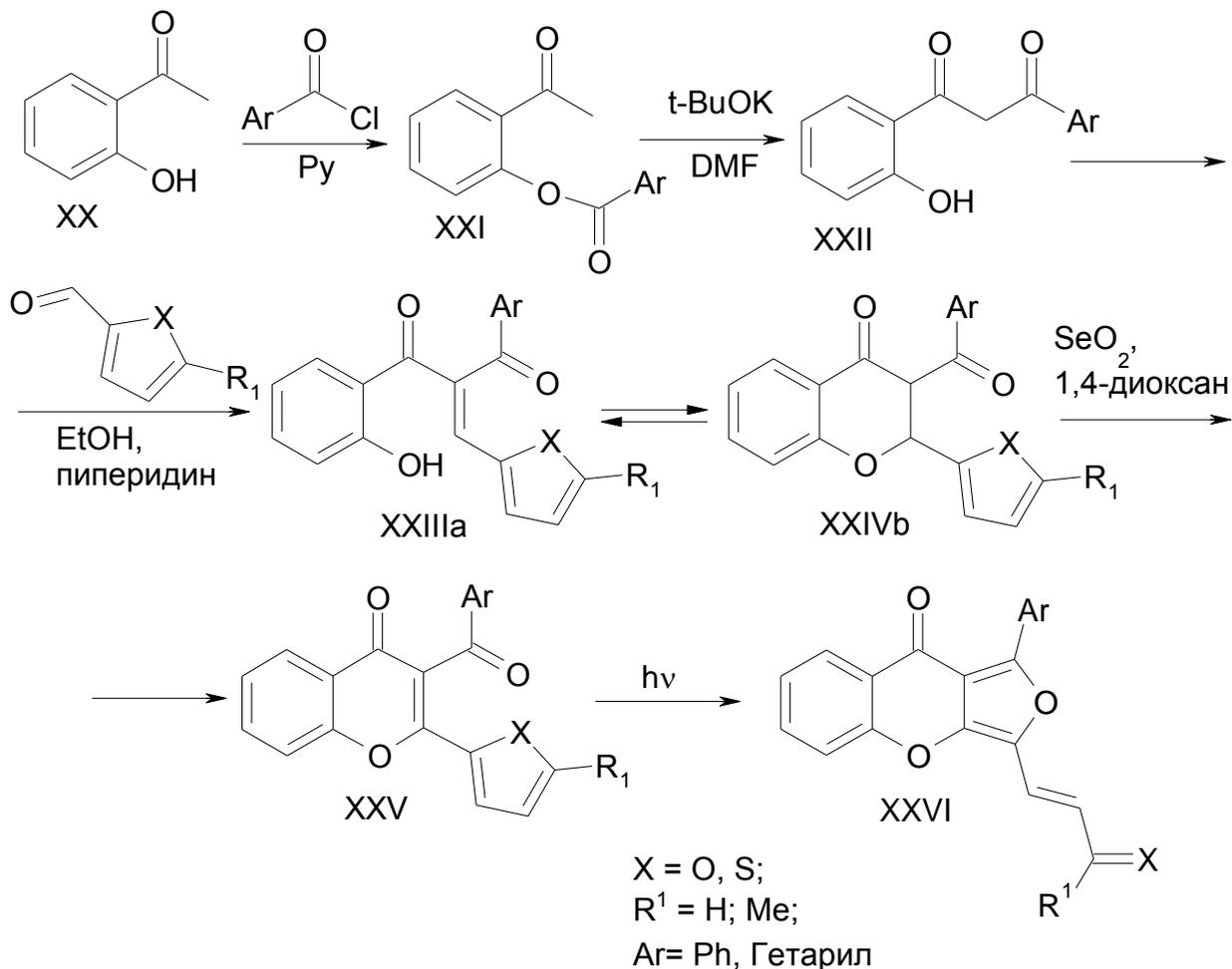


Препаративно фотоперегруппировку **XVIb** в **XVIIb** проводили с использованием ртутной лампы мощностью 1000 Вт, светофильтрами с суммарным пропусканием длин волн от 300 до 400 нм для устранения нежелательных процессов, связанных с разложением органических веществ высокочастотным ультрафиолетовым излучением, а также при большом разбавлении (24 мг соединения **XVIb** в 700 мл CH_2Cl_2), во избежание эффекта концентрационного гашения. Выход продукта **XVIIb** составил 36%, что, по всей видимости, связано с фотоокислением, как указывают авторы источника.

В лаборатории гетероциклических соединений (ЛГС) ИОХ РАН был разработан подход, позволивший получить ряд фоточувствительных 3-ароил-2-фуран(тиофен)-2-илхромонов **XXV** (схема 1.9), которые необратимо перегруппировываются во флуоресцирующие фурано[3,4-b]хромоны **XXVI** [44–47]. На основе последних проводится разработка многослойных

регистрирующих сред для оптических дисков архивного типа WORM [48–51].

Схема 1.9



В ЛГС были синтезированы хромоны, содержащие различные гетероциклические фрагменты. На первой стадии *o*-гидроксиацетофенон ацилировали хлорангидридами ароматических и гетероароматических карбоновых кислот в безводном пиридине с получением ряда сложных эфиров **XXI**. Последние под действием *tert*-бутилата калия перегруппировывались в дикетоны **XXII**, которые далее реагировали с фуран-2-карбальдегидами или тиофен-2-карбальдегидами в этаноле в присутствии пиперидина. Реакции протекали от 3 до 12 часов при

температуре от -10 до 25°C в зависимости от природы дикетона **XXII**. Продукты взаимодействия, как правило, выделялись в виде смесей двух таутомерных форм **XXIIIa** и **XXIVb**, которые в ряде случаев удавалось разделить. Окисление диоксидом селена протекало при кипячении в диоксане от 2 до 8 часов.

На рис.1 представлены фотоиндуцированные изменения спектров поглощения и флуоресценции хромонов **XXV** в толуоле, которые типичны для большинства исследованных 3-ацил-2-фурил-хромонов.

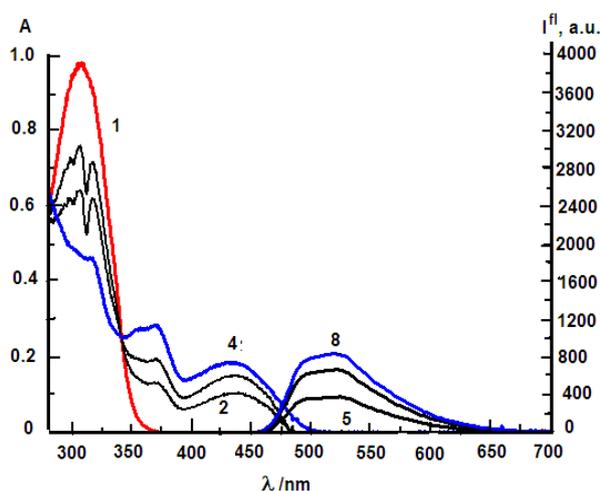
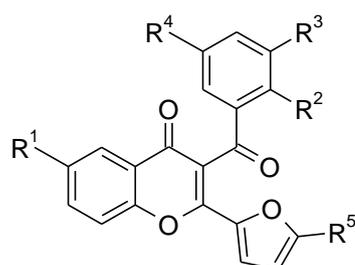


Рис. 1. Спектр поглощения хромонов **XXV** в толуоле (1), спектры поглощения (2-4) и флуоресценции (5-8) его фотопродукта, образующегося после УФ облучения через светофильтр УФС-1. Спектры флуоресценции измеряли при возбуждении светом с длиной волны 440 нм.

Подробно свойства 3-ацил-2-фурилхромонов (20–23 схемы 1.10–1.13, таблицы 1–4) и их корреляция со строением рассмотрены в работе [49].

Схема 1.10



XXVII

Таблица 1. Квантовые выходы флуоресценции фотопродуктов 2-фурил-хромонов **XXVII** с арильным фрагментом в толуоле.

##	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	R ₅	λ_{A}^{max} nm	λ_{B}^{max} nm	$\Delta D^{phot}/$ D _A	$\lambda_{B}^{fl.ma}$ x nm	$\Delta\lambda,$ nm	φ^{fl}
XXVIIa	H	H	H	H	H	313	415	0.2	495	80	0.08
XXVIIb		H	H	H	H	310	425	0.1	490	65	0.18
XXVIIc	H	H	H	H	CH ₃	330	418	0.1	489	71	0.06
XXVIId	H	H	H	H	Br	320	430	0.3	495	65	0.02
XXVIIe	H	H	H	H	NO ₂	335	425	0.1	500	75	0.02
XXVIIf	H	H	H	H	I	315	425	0.2	500	75	0.18
XXVIIg	H	H	H	Br	H	330	425	0.2	495	70	0.11
XXVIIh	H	Br	H	H	H	315	390	0.1	490	100	0.05
XXVIIi	H	Br	H	H	Br	320	395	0.4	485	90	0.09
XXVIIj	H	H	NO ₂	H	H	314	415	0.1	485	70	0.03
XXVIIk	H	H	H		H	320	450	0.1	510	60	0.37
XXVIIl	Br	H	H	H	H	320	420	0.2	500	80	0.21
XXVIIm	Br	H	H	Br	H	320	425	0.2	500	75	0.22
XXVII n	H	H	H	Cl	CH ₃	315	420	0.2	490	70	0.11
XXVIIo	H	H	H	F	CH ₃	315	400	0.1	485	85	0.04

Из табл.1 видно, что введение электроакцепторных заместителей в фурановый цикл (продукты **XXVII d** и **XXVII e**) приводит к батохромному смещению полос поглощения исходных соединений, а также их фотопродуктов при практически неизменном положении полос флуоресценции по сравнению с незамещенным хромоном **XXVII a**. При этом

квантовый выход флуоресценции падает в 4 раза. Введение электроноакцепторной нитрогруппы в ароильный заместитель (соединение **XXVIIi**) вызывало незначительный гипсохромный сдвиг полосы флуоресценции фотопродукта при сохранении положения полос поглощения последнего, также как и соединения **XXVIIa**, при этом также наблюдается снижение квантового выхода флуоресценции фотопродукта. Авторы показали, что квантовый выход резко возрастал после введения атома брома в ароматическую часть молекулы **XXVIIh** и при введении второго атома галогена в ароильный фрагмент (соединение **XXVIIm**). Увеличение квантового выхода флуоресценции фотопродукта наблюдалось также для соединений **XXVIIf**, **XXVIIg** и **XXVIIn** с галогенами в арильном заместителе.

В то же время, для фторированного соединения **XXVIIo** наблюдалось резкое гипсохромное смещение максимума полосы поглощения фотопродукта относительно полос поглощения продуктов **XXVIIa** и **XXVIIc**. Квантовый выход флуоресценции фотопродукта снижался также для хромона **XXVIIh** с атомом брома в *o*-положении арильного заместителя. Тогда как при введении этого атома в фурильный фрагмент (фотопродукт соединения **XXj**) было отмечено увеличения ϕ^{fl} . Для полосы поглощения фотопродуктов обоих соединений характерно гипсохромное смещение относительно соответствующей полосы поглощения фотопродукта хромона **XXVIIa** с увеличением Стоксова сдвига. В статье отмечается, что тиенильные заместители, введенные в хромоновый (соединение **XXVIIb**) или ароильный (соединение **XXVIIk**) фрагменты, способствовали существенному увеличению квантового выхода флуоресценции фотопродуктов по сравнению с фотопродуктом незамещенного соединения **XXVIIa** (Табл. 1).

Схема 1.11

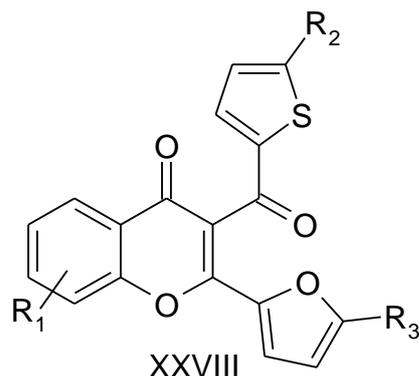


Таблица 2. Квантовые выходы флуоресценции фотопродуктов 2-фурил-хромонов **XXVIII** с тиенильным фрагментом в толуоле.

##	R ₁	R ₂	R ₃	λ_A^{\max} nm	λ_B^{\max} nm	$\Delta D^{\text{phot}}/D_A$	$\lambda_B^{\text{fl,max}}$ nm	$\Delta\lambda$, nm	ϕ^{fl}
XXVIIIa	H	H	H	308	438	0.1	520	82	0.24
XXVIIIb	H	CH ₃	H	307	445	0.1	530	85	0.29
XXVIIIc	CH ₃	H	H	312	440	0.1	520	80	0.23
XXVIIId	CH ₃	CH ₃	H	310	440	0.1	527	87	0.28
XXVIIIe	H	H	CH ₃	327	435	0.1	520	85	0.14
XXVIIIf	H	H	Br	315	450	0.3	520	70	0.14
XXVIIIg	H	CH ₃	Br	310	460	0.4	530	70	0.12
XXVIIIh	H	CH ₃	CH ₃	310	445	0.1	530	85	0.19

Из таблицы 2 видно, что для 3-тенил-2-фурилхромонов **XXVIII** характерен значительный Стоксов сдвиг. Причем интенсивность флуоресценции усиливается в 10 раз по сравнению с 3-бензоил-2-фурилхромоном. в публикации указывается, что введение заместителей различной природы в разные фрагменты молекулы способствует гипсохромному смещению длинноволновых полос поглощения фотопродуктов. Особенно значительный сдвиг был обнаружен для соединений **XXVIII f** и **XXVIII g** с электроноакцепторным заместителем в фурильном цикле.

Квантовый выход для соединений **XXVIII a– XXVIII d** составлял 23–29%.

Схема 1.12

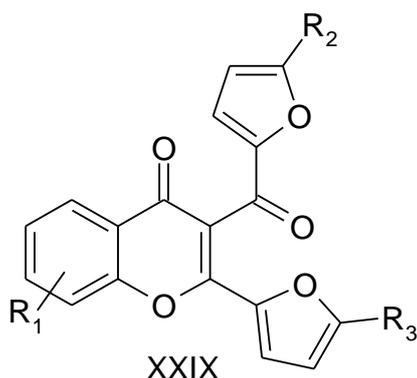


Таблица 3. Квантовые выходы флуоресценции фотопродуктов 2-фурил-хромонов **XXIX** с фурильным фрагментом в толуоле.

##	R	λ_A^{\max} nm	λ_B^{\max} nm	$\Delta D^{\text{phot}}/D_A$	$\lambda_B^{\text{fl,max}}$ nm	$\Delta\lambda$, nm	ϕ^{fl}
XXIXa	H	313	429	0.1	509	80	0.18
XXIXb	CH ₃	325	425	0.2	510	85	0.10
XXIXc	Br	315	440	0.3	510	70	0.12
XXIXd	NO ₂	330	425	0.2	510	85	0.09

Для 2-фурильных производных хромонов **XXIXa-d** отмечена меньшая интенсивность флуоресценции фотоиндуцированной формы по сравнению с теньными производными. Как следует из табл. 3, наблюдается снижение величины квантового выхода флуоресценции фотопродуктов **B** при введении заместителей в фурильный фрагмент, независимо от их электронодонорных или электроноакцепторных свойств. Наибольший квантовый выход флуоресценции ($\phi^{\text{fl}} = 0.18$) был обнаружен для фотопродукта незамещенного производного **XXIXa**.

Стоит отметить, что в отличие от фотопродуктов производных 2-фурил-хромонов с ароильными фрагментами **XXVII** для фотопродуктов 2-фурилхромонов, содержащих тиеньные (**XXVIII**) и фурильные (**XXIX**) остатки, Стоксов сдвиг, как правило, больше.

Схема 1.13

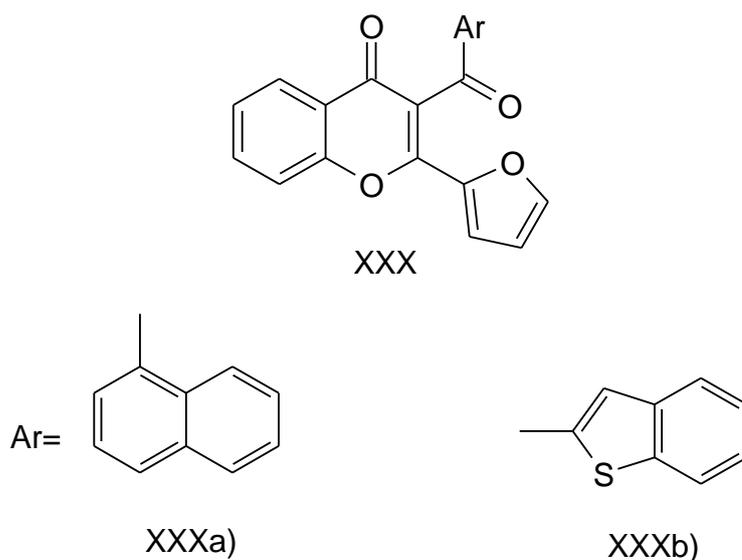
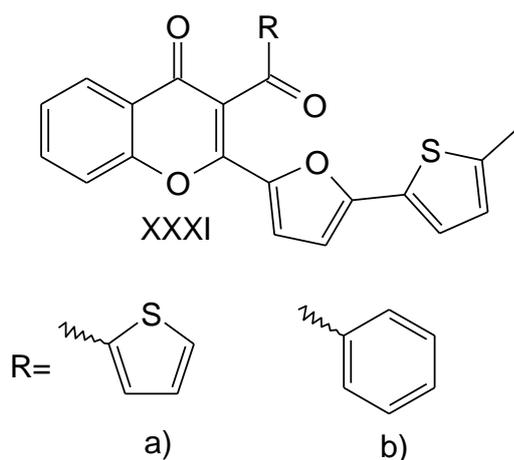


Таблица 4. Квантовые выходы флуоресценции фотопродуктов 2-фурил-хромон ов XXX в толуоле.

##	$\lambda_{\text{A}}^{\text{max}}$ nm	$\lambda_{\text{B}}^{\text{max}}$ nm	$\Delta D^{\text{phot}}/D_{\text{A}}$	$\lambda_{\text{B}}^{\text{fl.max}}$ nm	$\Delta\lambda$, nm	φ^{fl}
XXXa	305	445	0.1	505	60	0.31
XXXb	315	415	0.1	515	100	0.15

Важные результаты были получены при исследовании свойств фотопродуктов соединений с нафтильным (**XXXa**) и бензотиофеновым (**XXXb**) заместителями в ацильном фрагменте (табл.4). Для первого из них обнаружен высокий квантовый выход флуоресценции фотопродукта, а второй характеризуется большим Стоксовым сдвигом.

Схема 1.14



Увеличение цепи сопряжения за счет введения в бензоильный(гетероароильный) и фурильный фрагменты производных хромонов остатка метилтиофена (**XXXI**, схема 1.12) [46] приводило к увеличению флуоресценции фотоиндуцированной формы. При этом у всех соединений такого рода появлялась слабая флуоресценция в исходном состоянии. Замещение в фурановом кольце приводило к наибольшим изменениям в фотохимических свойствах. Для исходных соединений **XXXIa** и **XXXIb**, характерен большой сдвиг полос поглощения в длинноволновую область при неизменном значении положения полос поглощения фотопродукта.

В выводах статьи отмечается, что часть исследованных хромонов характеризуется большим Стоксовым сдвигом, обеспечивающим их практическое применение в светочувствительных регистрирующих средах с флуоресцентным считыванием оптической информации благодаря достижению высокого контраста флуоресцентного сигнала.

Дальнейшее развитие синтетических исследований, по мнению авторов, «должно быть направлено на синтез хромонов, обладающих наибольшими квантовыми выходами фотопродукта и флуоресценции при

сохранении положения полос поглощения исходного соединения и фотопродукта, а также величины Стоксова сдвига».

Для экспериментальной проверки образцов регистрирующих сред и многослойных оптических дисков на основе хромонов в Институте общей физики РАН с участием ИОХ РАН и Центра фотохимии РАН была разработана и собрана экспериментальная установка (рис. 2 и 3) [50, 51]. В ней используется твердотельный лазер с диодной накачкой (1) на кристалле $\text{Nd}^{3+}:\text{YVO}_4$, работающий в высокочастотном импульсно-периодическом режиме. Длина волны излучения составляет 1064 нм, частота повторения импульсов – 0-11 кГц, энергия импульса – 0,2 мкДж, длительность импульса – 5 нс. Излучение основной частоты каскадно преобразуется во вторую и третью гармоники в системе (2). Для согласования апертуры пучка после каскада преобразования с входной апертурой фокусирующей системы (5) использован оптический телескоп с переменным увеличением (3). Сфокусированный оптической системой (5) пучок попадает на образец (6), установленный на устройстве позиционирования (7) с возможностью перемещения по трём осям. Считывание информации осуществляется при помощи фокусировки излучения лазерного диода (9) с длиной волны 410 нм в волноводный слой образца (6), посредством асферической линзы (8), установленной на устройстве позиционирования, обеспечивающем перемещения в поперечном к структуре слоев направлении. Изображение записанных объектов проецируется через спектральный светоделитель (4), при помощи оптической системы состоящей из объектива (5) и тубусной линзы (10) на ПЗС матрицу камеры (12). Для устранения внешних засветок используется полосовой светофильтр (11). Управление установкой осуществляется при помощи компьютера (13).

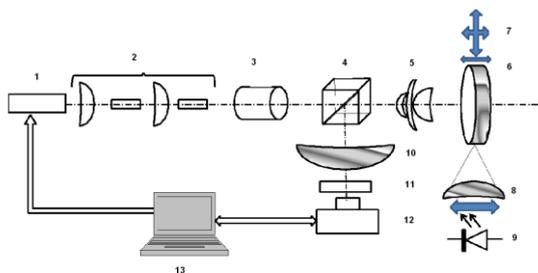


Рис. 2. Схема экспериментального оптического устройства записи и флуоресцентного считывания оптической информации с использованием многослойного оптического диска.



Рис. 3. Фото прототипа оптического устройства двухфотонной записи и считывания оптической информации с мультислойных трёхмерных оптических дисков.

С использованием приведённого пилотного оборудования был исследован образец трехслойного оптического диска архивного типа. Расчёт с учётом результатов исследований свидетельствует о возможности создания дисков с информационной емкостью до 2,6 Тбайт.

Таким образом, анализ литературных данных, на наш взгляд, свидетельствует о несомненной перспективности создания многослойных оптических дисков на основе фотоперегруппировки соединений, содержащих фуран-2-илпропеноновый фрагмент. Подчеркнём, тем не менее, что сведения о процессе фотоциклизации неполны и требуют дальнейшего изучения. Представляется необходимым поиск новых гетероциклических структур,

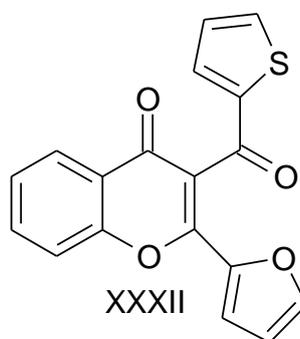
включающих в себя 3-фуран-2-илпропеноновый фрагмент и обеспечивающих вариабельность заместителей при двойной связи.

Литературный обзор методов получения ароильных производных гетероциклов приведён в соответствующих разделах обсуждения результатов.

3. Обсуждение результатов

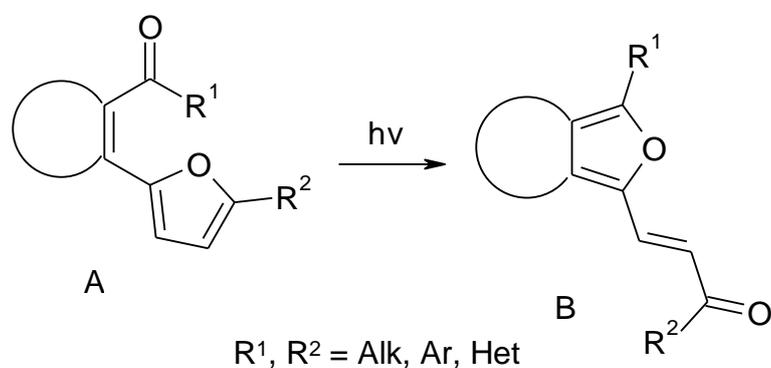
Среди полученных ранее производных хромонов наиболее подходящим для практического применения комплексом свойств обладает 3-тенил-2-фуран-2-илхромон **XXXII** (Схема 1.15). Однако, эксплуатационные условия процесса многократной записи и считывания оптической информации заставляют искать соединения с улучшенными свойствами (фотостабильностью, стоксовым сдвигом, длинноволновой областью поглощения исходного соединения и др.).

Схема 1.15



Целью нашего исследования являлись разработка методов синтеза и изучение свойств гетероциклов **A**, которые потенциально способны к необратимой фотохимической перегруппировке под воздействием УФ облучения согласно схеме 1.16.

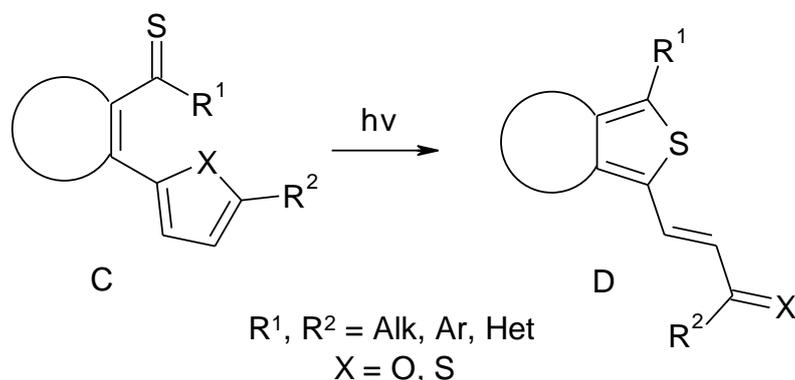
Схема 1.16



Работа включала в себя синтез соединений **A**, исследование их реакционной способности и изучение их фотохимических свойств.

По аналогии с общей схемой фотоперегруппировки для соединений **A**, для тиокетонов **C** можно было также ожидать образования аннелированных тиофенов **D** (схема 1.17), что расширяло бы возможности фототрансформации.

Схема 1.17



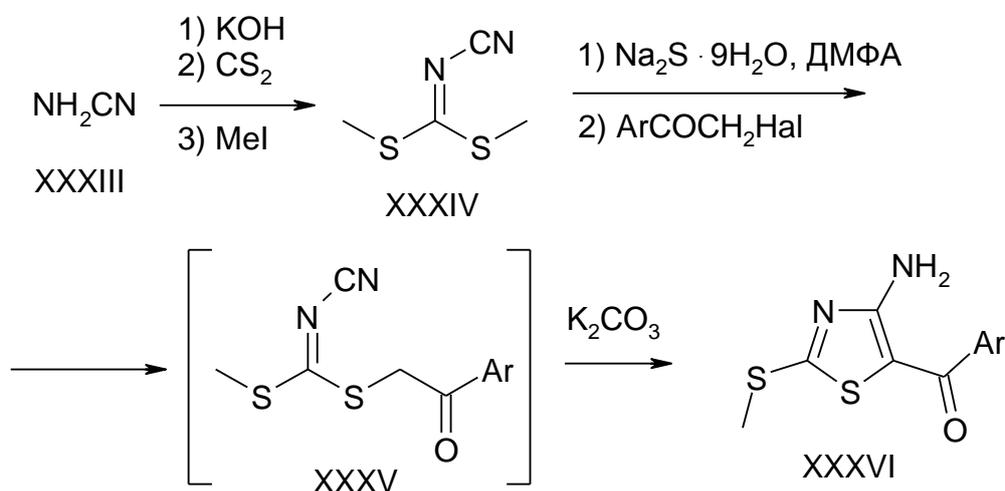
Из соединений, содержащих основной функциональный фрагмент (1-арил-3-фурилпропенон) были выбраны вещества разного строения: 5-ароил-4-фуран-2-илтиазолы, 2-ароил-3-фурилбензофураны и 2-ароил-3-фурилбензотиофены, 2-ароил-3-фуран-2-илбензохиноксалины, значительно отличающиеся по строению от ранее изученных объектов и напротив, близкие к ним 3-ароил-2-фурилтиохромоны. Подобный подход, на наш взгляд, мог более полно определить корреляцию между строением и фотохимическими свойствами соединений и продуктов их фотоперегруппировки.

3.1. Синтез ароилтиазолов (литературный обзор)

Синтезу тиазолов посвящено множество публикаций [52–67]. Остановимся на наиболее перспективных с нашей точки зрения методах получения

ароильных производных гетероциклов. Один из них основан на так называемой циклизации Торпа-Циглера [68, 69], основным интермедиатом которой является соединение **XXXV** (схема 1.18) [70].

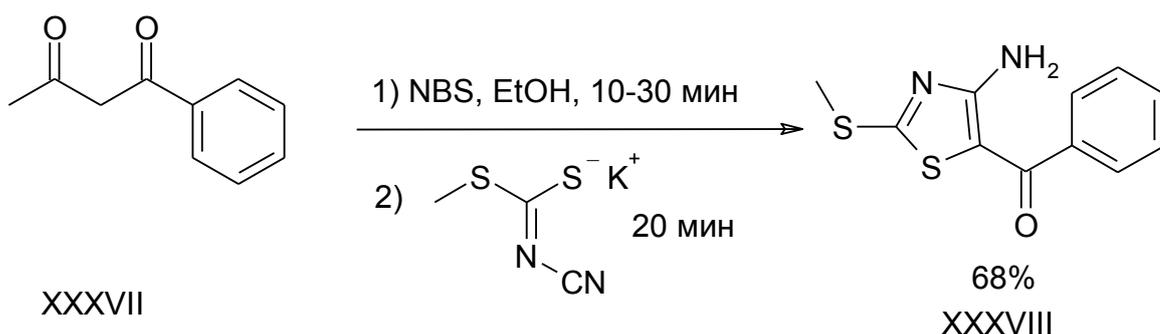
Схема 1.18



Цианодитиоимидокарбонат **XXXIV** был получен, исходя из цианамиды **XXXIII**, обработкой последнего последовательно гидроксидом калия, сероуглеродом и метилйодидом. Интермедиат **XXXV** синтезировали *in situ* действием на карбонат **XXXIV** девятиводного сульфида натрия в ДМФА с последующим алкилированием бромацетофеноном. Конечный продукт **XXXVI** образовывался в присутствии карбоната калия [71].

Удобной модификацией этого метода является использование в качестве алкилирующих агентов бром- β -дикетонов, получаемых *in situ* с помощью NBS (схема 1.19) [72]. После прибавления соли меркаптонитрила продукт **XXXVIII** получается в течение 20 минут.

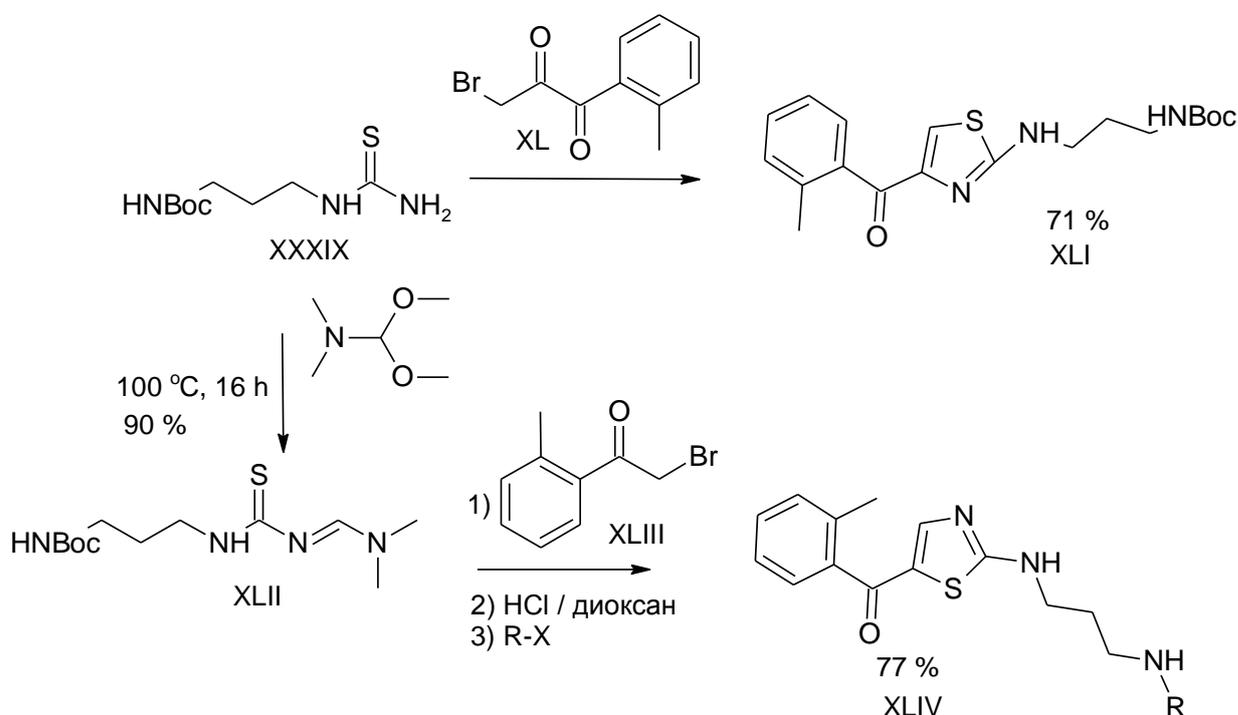
Схема 1.19



Обе стадии протекают при комнатной температуре, обеспечивая хороший выход продукта.

Для получения изомерных тиазолов **XLI** и **XLIV**, содержащих ароматные заместители в положениях 5- и 4- соответственно, был использован подход, описанный швейцарскими учёными (схема 1.20) [73].

Схема 1.20

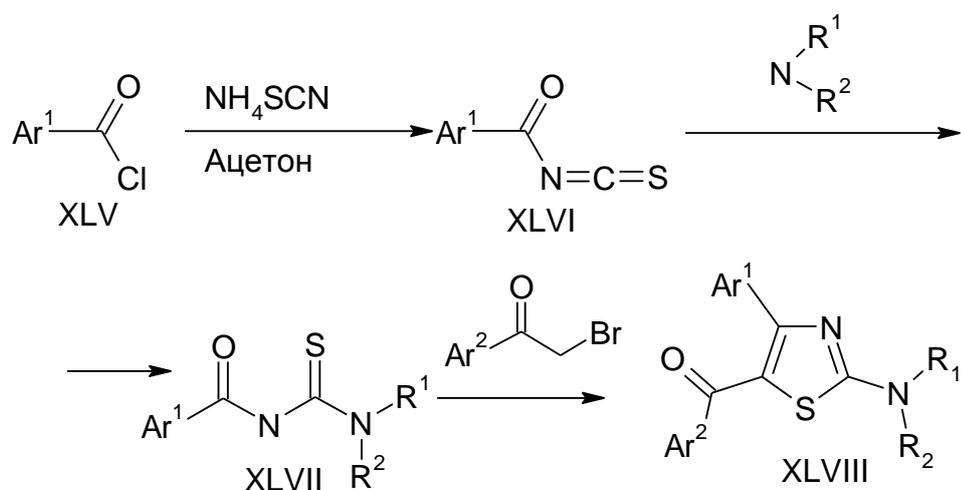


4-Бензоилтиазол был получен с 71%-ным выходом при действии на алкилмочевину **XXXIX** бромдикетона **XL**. Для синтеза изомерного 5-

бензоилтиазола в этой же работе тиомочевина **XXXIX** была превращена в аминодиметильное производное **XLII**.

Распространённым является подход, основанный на реакции производных тиомочевины общей формулы **XLVII** с α -бромацетофенонами, позволяющий получать тиазолы, содержащие 4-арил-5-ароилпропеноновый фрагмент (схема 1.21) [70, 74, 75–77].

Схема 1.21

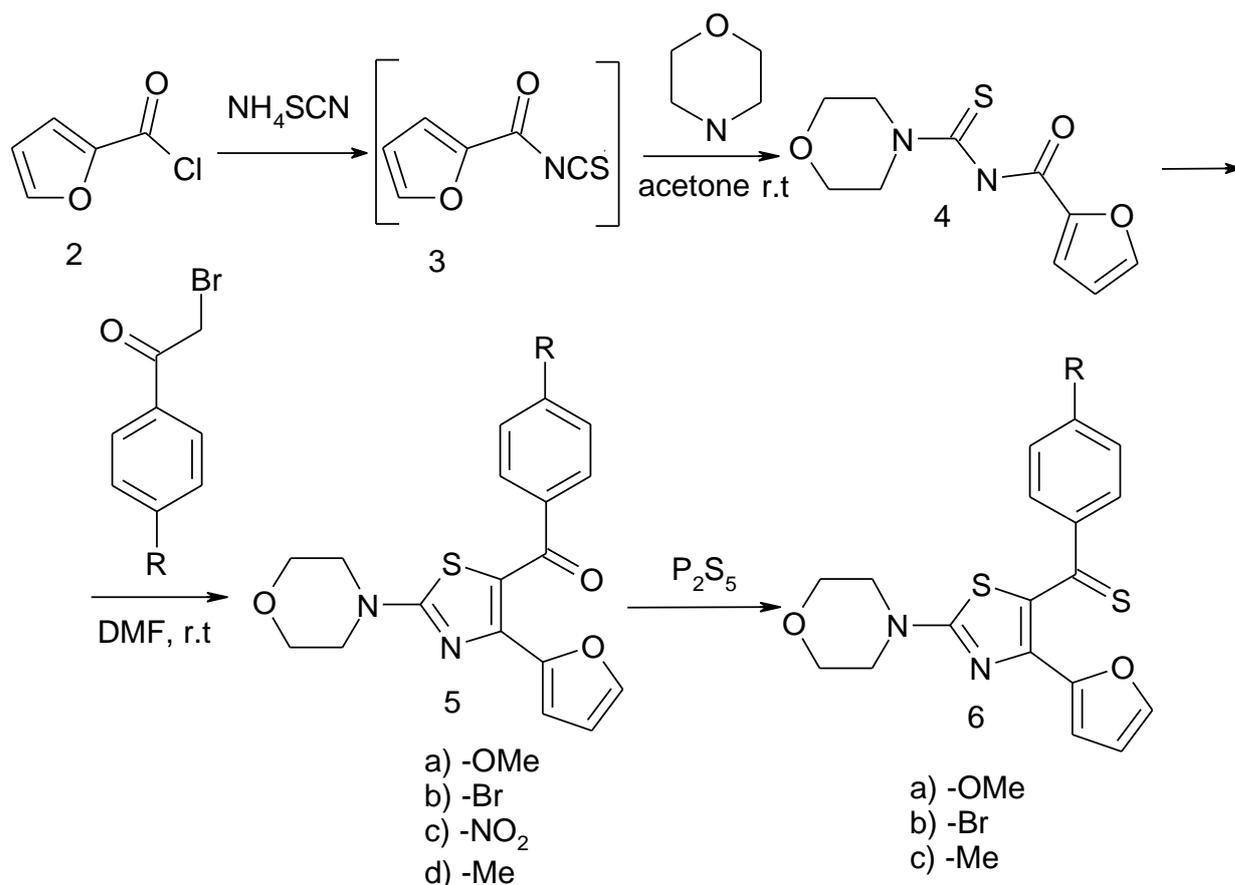


Производные **XLVII** могут быть легко получены, исходя из ароилхлоридов **XLV** и роданида аммония; последующее взаимодействие изотиоцианатов **XLVI** с различными аминами также не представляет сложности. В целом можно констатировать, что метод позволяет получать тиазолы **XLVIII** с высокими выходами, исходя из доступных исходных соединений.

Синтез 5-бензоил-4-фурилбензофуранов и исследование их фотохимических свойств (обсуждение результатов)

Получение тиазолов **5** осуществляли аналогично схеме 1.21. Тиомочевина **4** образовывалась «one-pot» из фуроилхлорида **2** (схема 2.1). Реакция с бромацетофенонами позволила получить 5-бензоил-2-морфолин-4-ил-4-фурилтиазолы с выходами 72–81%. «Осернение» последних с помощью пентасульфида фосфора также не представило сложности. Отметим, что предварительные данные по синтезу тиазолов, выполненному в нашей лаборатории, упоминаются в работе [47]. Нами существенно расширен круг тиазолов, содержащих заместители различной природы.

Схема 2.1



Тиазолы **5** и **6** облучали УФ светом (с длиной волны 365 нм). Во всех случаях наблюдались необратимые превращения, которые, однако, не сопровождались образованием флуоресцентных продуктов. Это обстоятельство побудило нас синтезировать продукты **7**, **8**, **10** и **11**, в надежде на то, что введение тиофеновых заместителей в ацильный или фурильный фрагменты приведёт к появлению интенсивности флуоресценции. С помощью реакции Судзуки нами были получены соединения **7** (схема 2.2) и **10** (схема 2.3). Также на основе обоих веществ реакцией с пентасульфидом фосфора были синтезированы тиокетоны **8** и **11**.

Схема 2.2

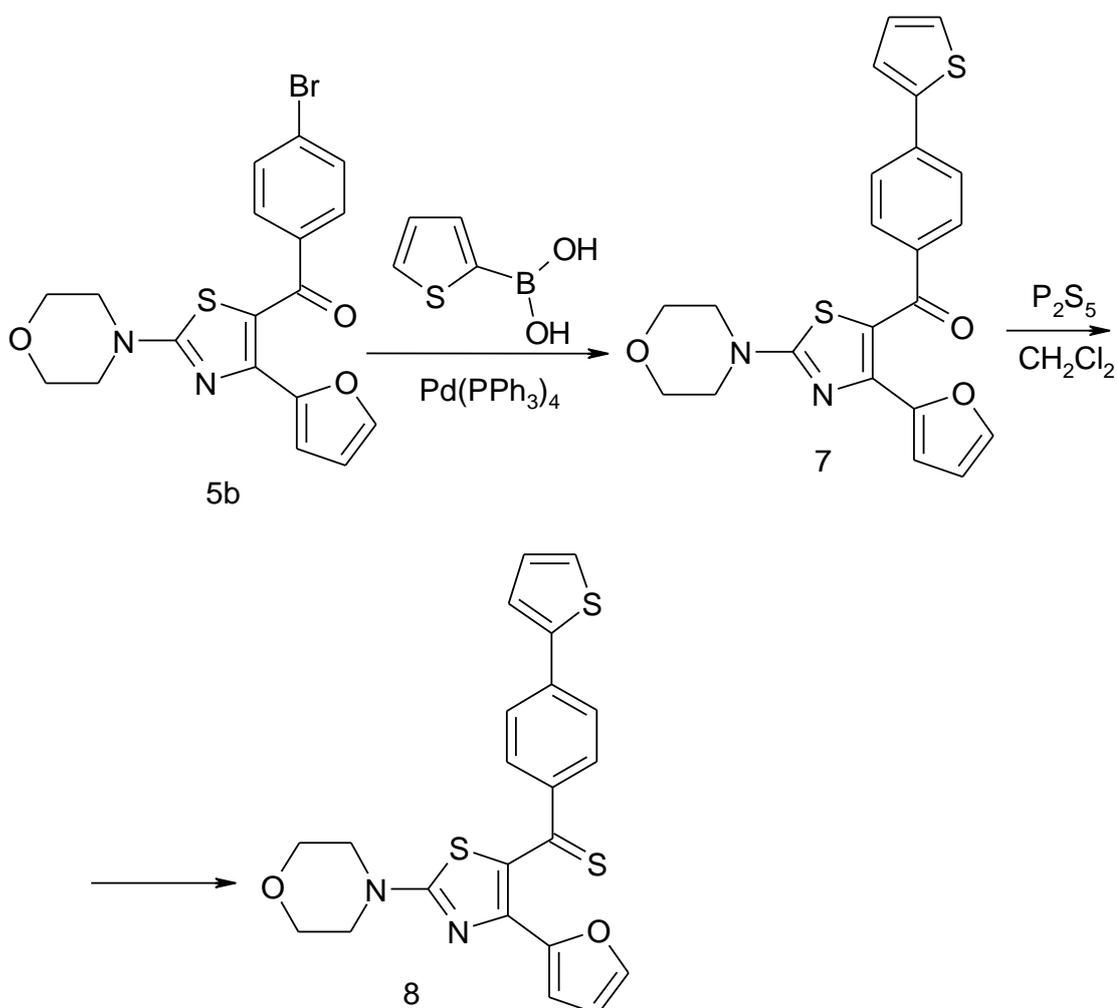
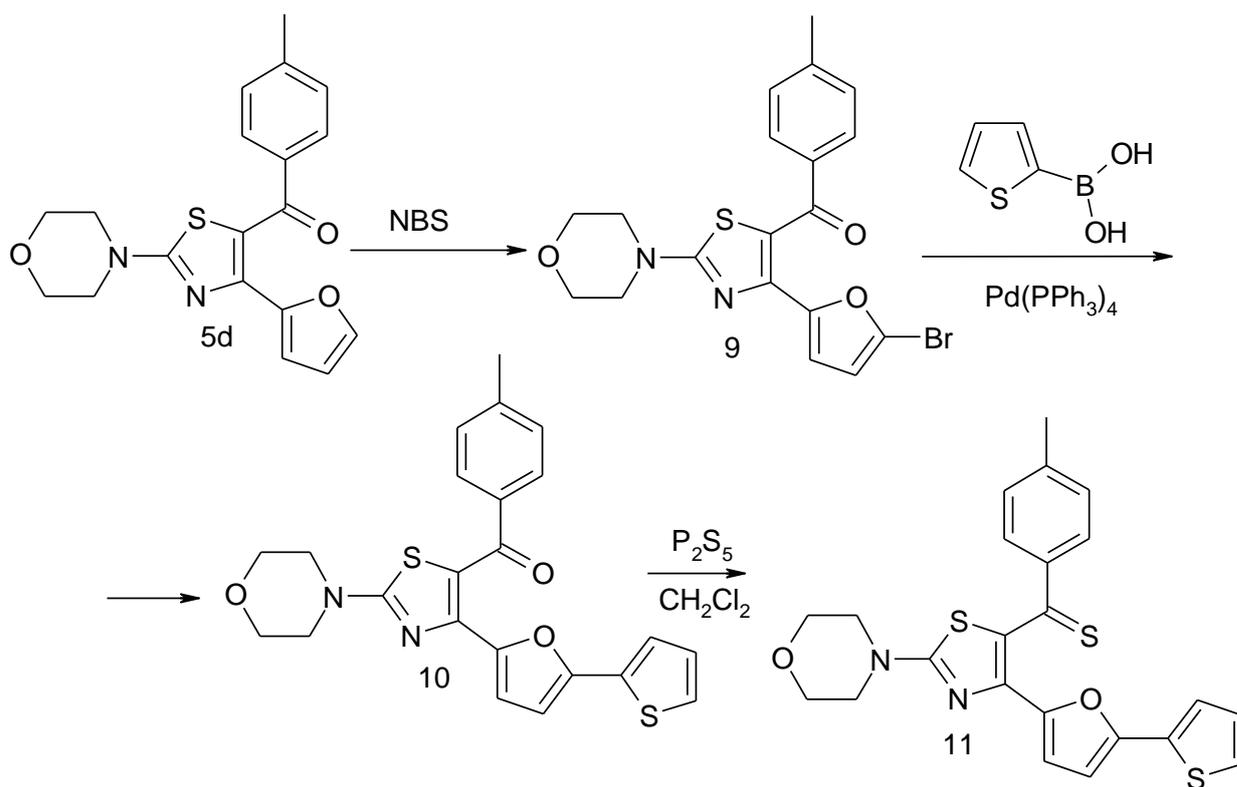


Схема 2.3



Строение полученных соединений доказывалось методами масс-спектрометрии высокого разрешения, ¹H и ¹³C ЯМР спектроскопии. В ¹H ЯМР спектрах производных тиазолов в области от 3.5 до 3.9 м.д. присутствуют 2 мультиплета, относящиеся к протонам морфолинового фрагмента; в диапазоне 6.14-6.34 м.д. находится дублет дублетов ($J = 3.3, 1.7$ Гц), характеризующий протон в положении 4 фуранового кольца; дублет ($J = 8.3$) между 7.35 и 7.75 м.д. приписан двум симметричным протонам бензоильного фрагмента.

Для соединения **9** был проведен рентгеноструктурный анализ (Рис. 1), однозначно подтвердивший строение продукта.

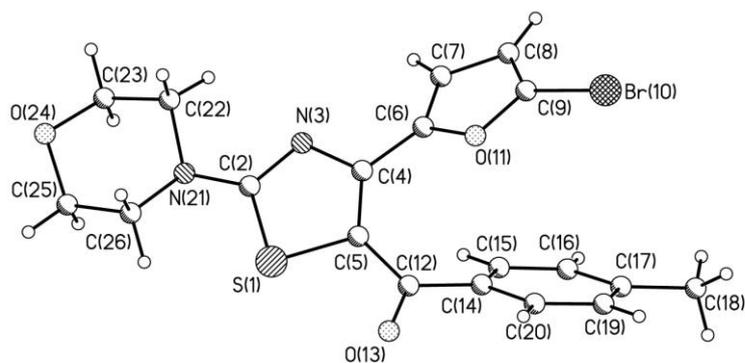


Рис. 1. Структура соединения **9** по данным РСА.

Результаты фотохимических испытаний приведены в таблице 1.

Таблица 1. Спектрально-кинетические свойства синтезированных тиазолов.

Соединение	$\lambda_{\text{A макс}}$, нм (Д)	ϵ , $\text{M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$	$\lambda_{\text{B макс}}$, нм	$\Delta D_{\text{фот}}$	$\Delta D_{\text{фот}} / D_{\text{A}}$
5a	370 (0.51)	12725	358	-0.23	-0.4
5b	305 377 (0.55)	9250 13750	357	-0.21	-0.4
5c	315 395 (0.35)	11750 8750	315 395	-0.02	<-0.1
5d	335 473 (0.90)	14000 22500	368 473	-0.83	-0.9
6a	347 471 (0.95)	19450 23725	357 471	-0.79	-0.8
6b	340 477 (0.94)	17000 23500	371 473	-0.87	-0.9
6c	342 470 (0.81)	16000 20250	367 470	-0.75	-0.9
7	302 382 (0.85)	-	314 360	-0.22	-0.3
8	357 480 (0,76)	18250 19000	312 357	-0.65	-0.9

9	375 (0.52)	13000	374	-0.11	-0.2
10	327 402 (0.47)	25250 11750	328 402	-0.25	-0.5
11	350 502 (0.53)	16500 13250	440	-0.41	-0.8

Примечание: $\lambda_{\text{A макс}}$ и $\lambda_{\text{B макс}}$ – максимумы полос поглощения соединения до и после УФ облучения; ε - коэффициент молярной экстинкции; D_{A} - величина оптической плотности в максимуме полосы поглощения исходного соединения; $\Delta D^{\text{фот}}$ – фотоиндуцированное изменение величины оптической плотности в максимуме полосы поглощения исходного соединения после УФ облучения.

Оказалось, что введение тиенильных заместителей в фурановые фрагменты (соединения **10** и **11**) приводит к появлению слабой флуоресценции исходных соединений, интенсивность которой снижается в процессе необратимых фотопревращений.

Обращает на себя внимание тот факт, что соединения с карбонильной и тиокарбонильной функцией резко отличаются по спектральным и фотохимическим свойствам. При этом первая группа (вещества **5a-d**, **7**, **9**, **10**) характеризуется полосами поглощения в коротковолновой области спектра (<402 нм). Полосы поглощения тиазолов (**6a-c**, **8**, **11**), относящихся ко второй группе, сдвигаются в длинноволновую область 470-502 нм.

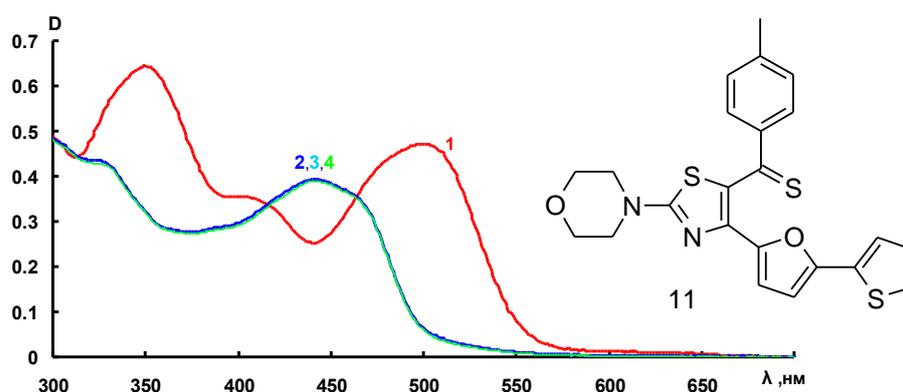


Рис. 2. Спектр поглощения соединения **11** в толуоле до (1), после УФ облучения через светофильтр УФС-1 (2) и после последующего облучения видимым светом через составной светофильтр ЖС11+ПС11 (максимум полосы пропускания -436 нм) в течение 180 с (3,4).

Группа карбонильных соединений менее светочувствительна по сравнению с тиокарбонильными аналогами, что подтверждается соотношением $\Delta D^{\text{фот}}/D_A$, (таблица 1). Отметим также, что в целом природа заместителей в продуктах **5** незначительно влияет на положение длинноволновых полос поглощения и величину светочувствительности. Для веществ **10** и **11** характерен батохромный сдвиг полос поглощения*.

Таким образом, изучение широкого ряда тиазолов, содержащих 3-фурилпропеноновый фрагмент, продемонстрировало отсутствие флуоресценции конечных продуктов при УФ-облучении, что делает бесперспективным их применение в устройствах оптической памяти.

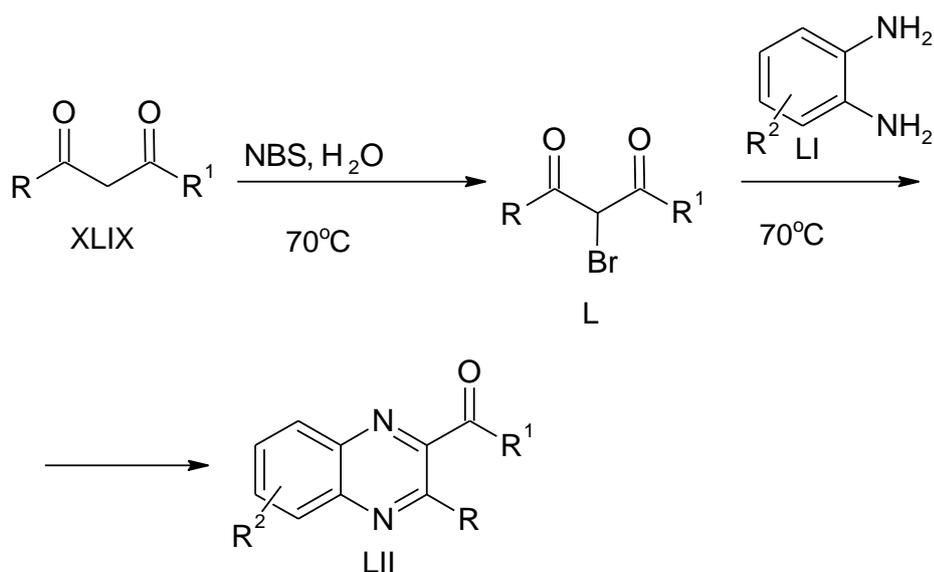
3.2. Синтез ароилхиноксалинов (литературный обзор)

Проблемы синтеза хиноксалинов освещены в обзорах последнего десятилетия [78–87].

Одним из удобных методов получения бензоил(ацил-)хиноксалинов, на наш взгляд, является реакция *o*-фенилендиаминов с бромдикетонами **L** (схема 1.22) [88]:

* Автор выражает искреннюю признательность заведующему Лаборатории фотохромных систем Центра Фотохимии РАН к.ф.-м.н., В.А. Барачевскому и его сотрудникам за проведение фотохимических исследований и обсуждение результатов

Схема 1.22

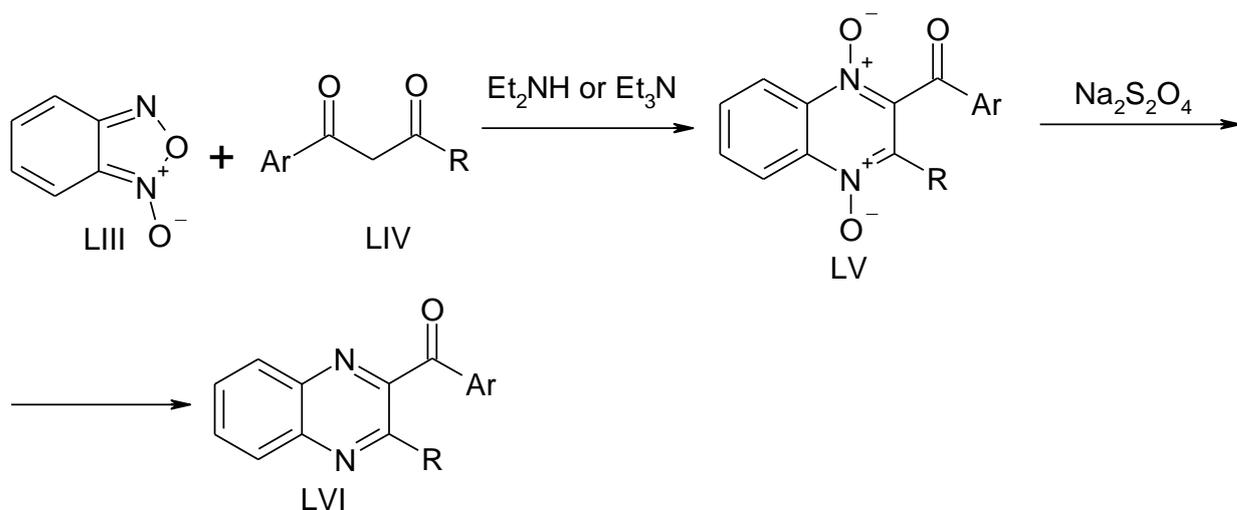


R = Me, Et, Ph, CF₃, Het; R¹ = Me, Et, Ph, OEt, OBn;
 R² = H, 4,5-Диметил, 4-Нитро, 4-Метил

Последние легко получают обработкой дикарбонильных соединений **XLIX** бромсукцинимидом в водной среде. Выходы бензохиноксалинов составляют 70–88%. К недостатком метода следует отнести образование изомерных продуктов при использовании несимметричных дикетонов, что усложняет выделение целевых соединений и понижает их выход.

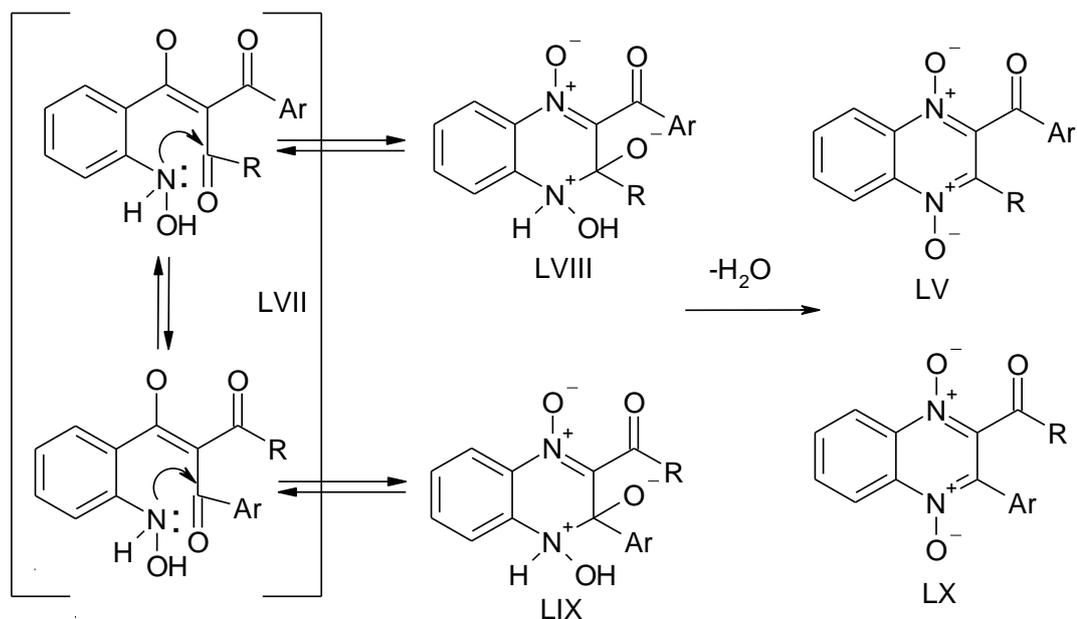
Заслуживает внимания взаимодействие бензофуроксана **LIII** с дикарбонильными соединениями **LIV** в диэтиламине или триэтиламине, приводящее к образованию соответствующих бензохиноксалин-1,4-диоксидов **LV** (Beirut reaction) [89]. При восстановлении последних образуются бензохиноксалины **LVI** (схема 1.23) [90–92]:

Схема 1.23



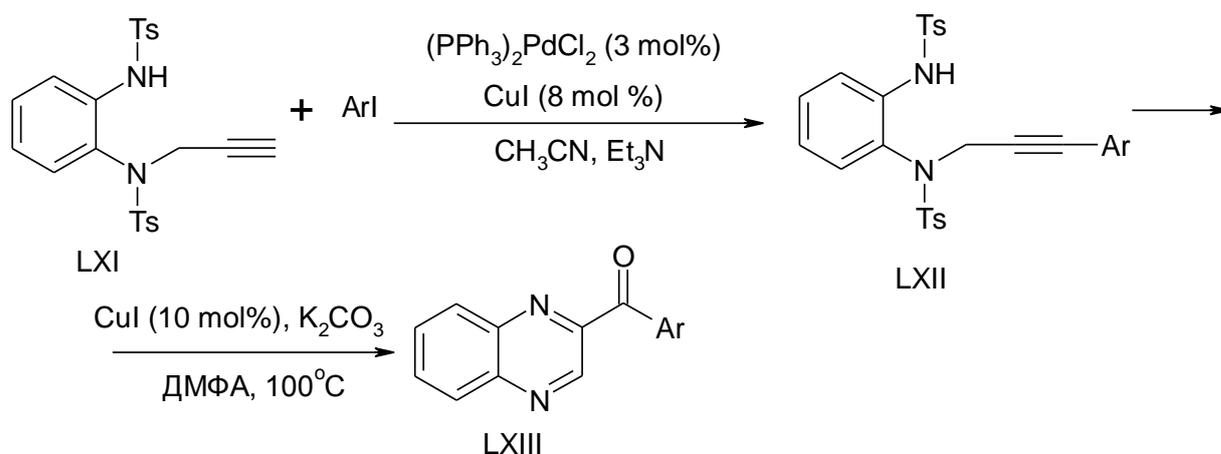
Заметим, однако, что в случае несимметричных дикетонов **LIV** возможно образование двух изомерных хиноксалиндиоксидов **LV** и **LX** (схема 1.24) [93].

Схема 1.24



Получение ароилбензохиноксалинов может быть осуществлено циклизацией алкинов (схема 1.25). Арилирование соединения **LXI** арилйодидом в присутствии бис(трифенилфосфин)палладия дихлорида и йодида меди позволяет получить дизамещенный алкин **LXII**, который в свою очередь циклизуется в присутствии карбоната калия и йодида меди при нагревании в ДМФА [94]:

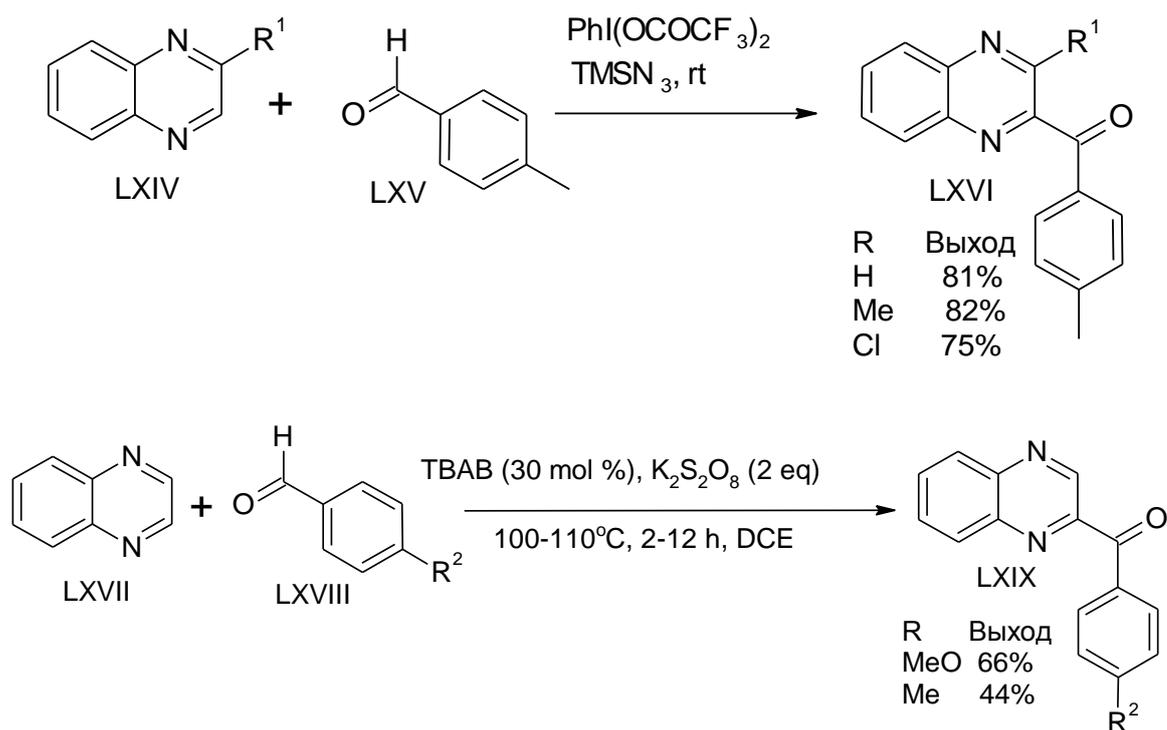
Схема 1.25



Суммарные выходы ароилбензохиноксалинов **LXIII** по двум стадиям: 20–36%.

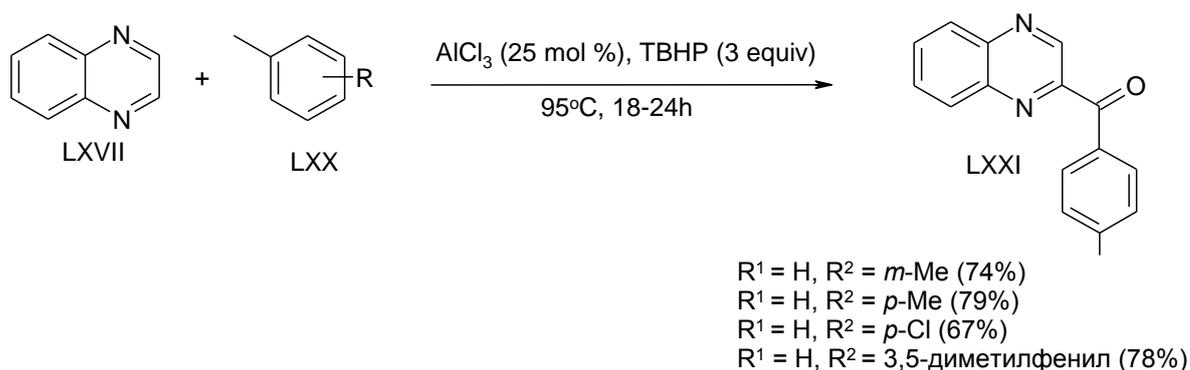
Из современных методов, позволяющих ацилировать гетероциклы по положению 2, стоит отметить различные варианты метода Миниши (Minisci), общей чертой которых является присоединение ацильного радикала, образующегося при действии окислительных систем на ароматические альдегиды. Так, бензоилирование веществ **LXIV** и **LXVII** было проведено с использованием (бис(трифторацетокси)йодо)бензола и триметилсилилазида в бензоле с получением производных **LXVI** и **LXIX** (схема 1.26) [95, 96]:

Схема 1.26



Ацилирование хиноксалина **LXVII** также удалось успешно осуществить с использованием алкилбензолов **LXX** и системы *трет*-бутилгидропероксида и трихлорида алюминия (схема 1.27) [97]:

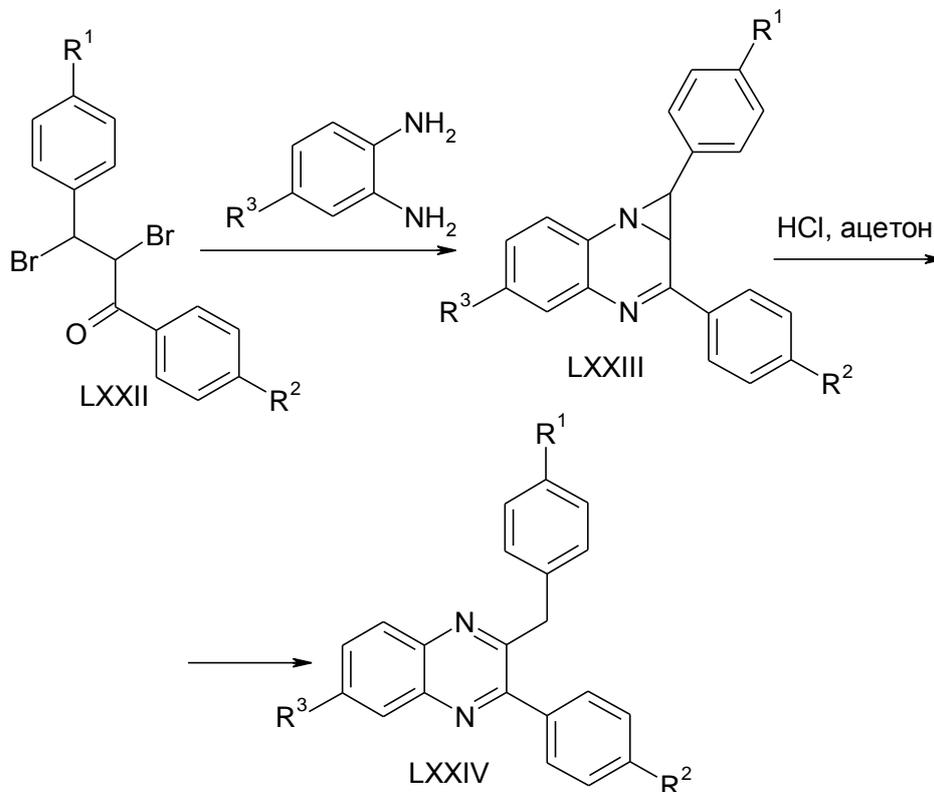
Схема 1.27



Привлекательным, с нашей точки зрения, выглядит подход, описанный в работе [98], позволяющий с хорошими выходами синтезировать 2-бензил-3-

арилхиноксалины **LXXIV** – возможные предшественники 2-бензоил-3-фурилхиноксалинов:

Схема 1.28



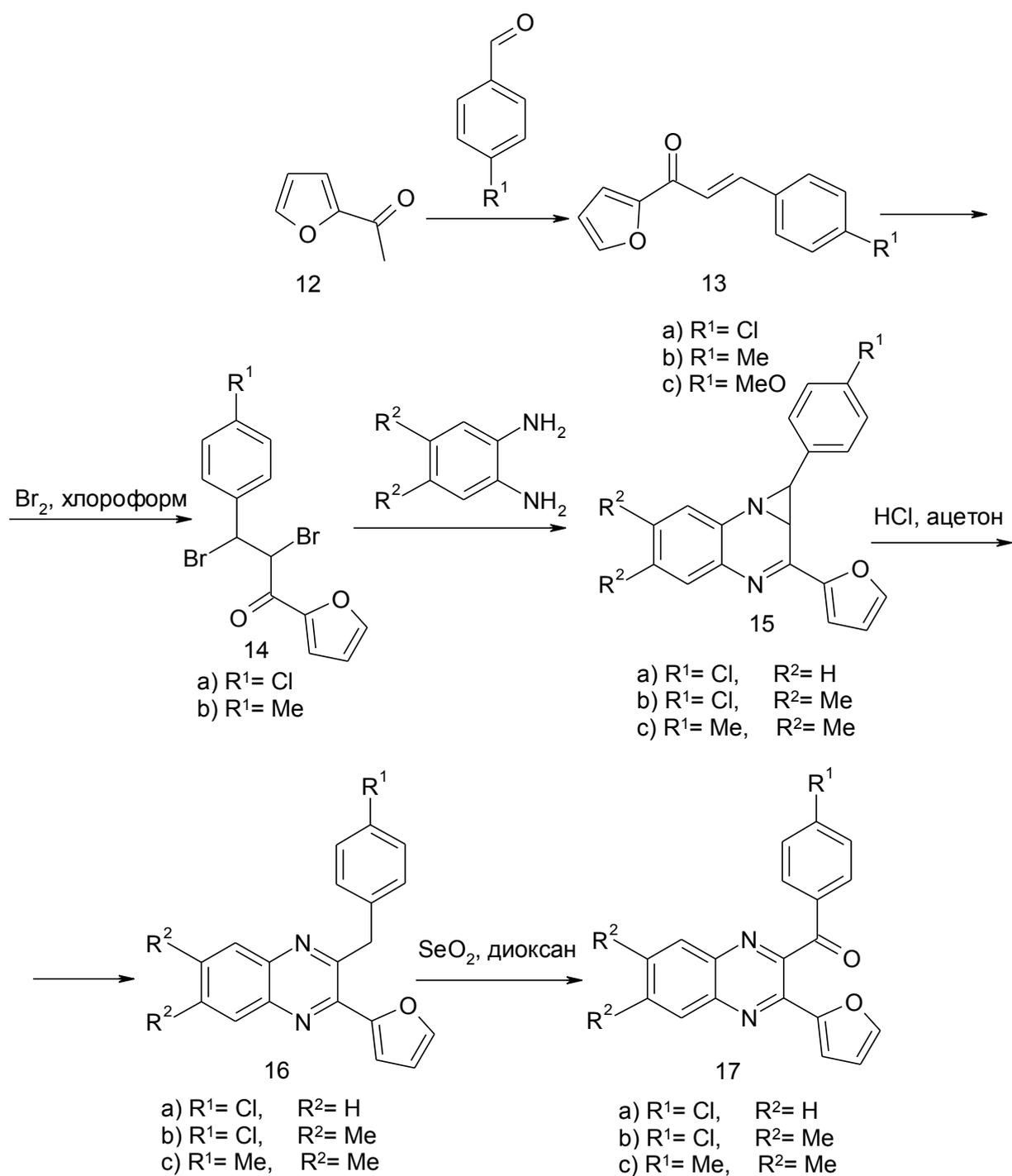
Синтез соединений **LXXIII** и **LXXIV** включал в себя использование доступных реагентов. Можно было предположить, что нам удастся окислить бензилы **LXXIV** в соответствующие бензоильные производные.

Синтез 2-бензоил-3-фурилхиноксалинов и исследование их фотохимических свойств (обсуждение результатов)

Синтез хиноксалинов **17** в диссертационной работе осуществлялся следующим образом: на первой стадии конденсацией ацетилфурана **12** с альдегидом с альдегидами в присутствии водного гидроксида натрия был получен с хорошими выходами ряд халконов **13** (схема 2.4). Бромирование

последних при пониженной температуре в хлороформе привело к веществам **14**. При этом получить дибромид **14** с метокси- заместителем в бензольном кольце так и не удалось из-за образования побочных продуктов, что, по всей видимости, обусловлено повышенной реакционной способностью бензольного кольца, активированного донорным заместителем. Взаимодействие дибромидов **14** с *o*-фенилендиаминами проходило в спирте при катализе триэтиламином в течение 48 часов. Азиридины **15** были выделены с умеренными выходами (43–55%). Их строение было подтверждено данными ПМР, ¹³C ЯМР, а также масс спектрами высокого разрешения. Мы обнаружили, что азиридиновые производные **15** под УФ лампой превращаются в 3-бензилхиноксалины **16**. Структура фотопродукта **16a** была подтверждена встречным синтезом. Отметим, что исходное соединение имеет яркую окраску, тогда как фотопродукт бесцветен и флуоресцирует в области 365 нм. Гидролиз гетероциклов **15** осуществлялся в соответствии с методиками публикации [98] и приводил к бензильным производным **16** с выходами 10–30%. В качестве окисляющего агента мы предложили использовать диоксид селена. В этом случае нам удалось выделить конечные продукты **17** (35–40%), строение которых было доказано методами масс-спектрометрии высокого разрешения, ¹H и ¹³C ЯМР спектроскопии. В ¹H ЯМР спектрах хиноксалинов **17** содержатся характеристичные сигналы в области от 6.44 до 6.54 (дд, $J = 3.4, 1.6$ Гц, 1H - сигнал протона в положении 4 фуранового фрагмента); в регионе 7.08 - 7.23 (д, $J = 3.4$ Гц, 1H – сигнал протона в положении 3 фуранового кольца).

Схема 2.4



Результаты фотохимических исследований полученных соединений представлены в таблице 2.

Таблица 2. Спектрально-кинетические и люминесцентные характеристики бензохиноксалинов.

Шифр	$\lambda_{A\text{ макс}}$, нм ($D_{A\text{ макс}}$)	$\lambda_{A\text{ фл. макс}}$, нм	$I_{A\text{ фл. макс}}$, отн.ед.	$\tau_{1/2\text{ флгр}}$, с
17a	366(0.50)	-	-	920
17b	373(0.52)	420	47	360
17c	380(0.43)	-	-	465

Примечание: $\lambda_{A\text{ макс}}$, $\lambda_{A\text{ фл. макс}}$ - максимумы полос поглощения и флуоресценции исходной формы; $I_{A\text{ фл.}}$ – интенсивности флуоресценции в максимумах полос для исходной А формы; $\tau_{1/2\text{ флгр}}$ – время, за которое величина оптической плотности в максимуме полос поглощения снижается в 2 раза при облучении УФ светом через светофильтр УФС – 1.

Все соединения характеризуются полосами поглощения, расположенными в УФ области спектра. Их облучение УФ светом приводит к необратимой фотодеградации, что проявляется в исчезновении полос поглощения соединений и кинетике фотодеградации. Наиболее устойчивым к фотодеградации оказалось соединение **17a**. Исходное соединение **17b** в отличие от двух других характеризуется полосой флуоресценции при 420 нм, интенсивность которой снижается в процессе фотодеградации этого соединения (рис. 3).

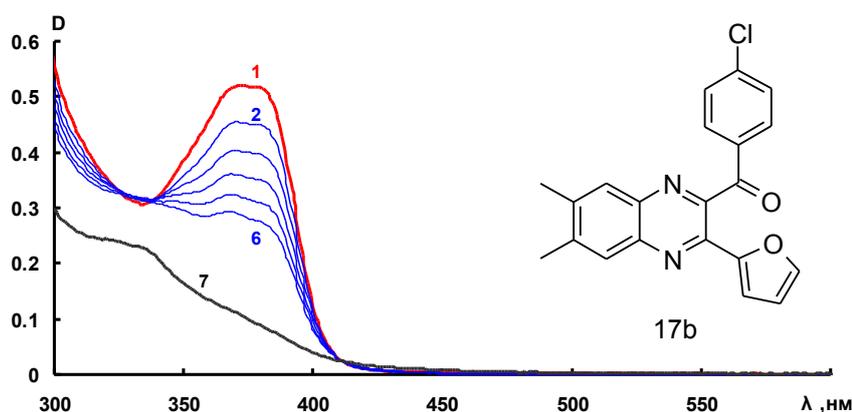


Рис. 3. Спектры поглощения соединения **17b** в толуоле до (1), после последовательного облучения через светофильтр УФС - 1 в течение 300 с (2-6) и после разложения УФ светом через светофильтр УФС - 1 (7).

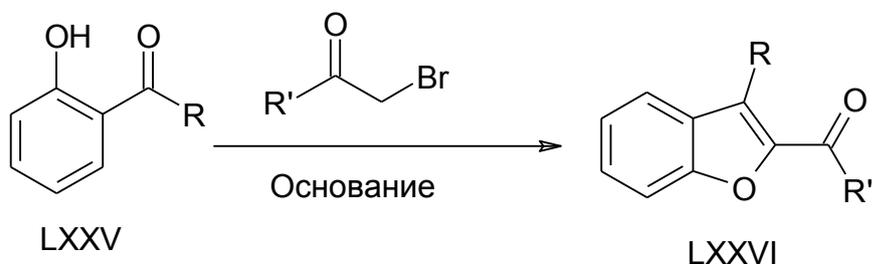
Выяснилось, однако, что производные хиноксалинов, как и рассмотренные выше тиазолы не образуют флуоресцирующих фотопродуктов, в связи с чем дальнейшее их изучение не проводилось. На следующем этапе мы концентрировались на синтезе соединений, в которых 3-фурилпропеноновые фрагменты связаны с резонансно более стабилизированными структурами бензофурана и бензотиофена.

3.3. Синтез ароилбензофуранов (литературный обзор)

Химия бензофуранов является предметом неизменного интереса синтетиков [99–107]

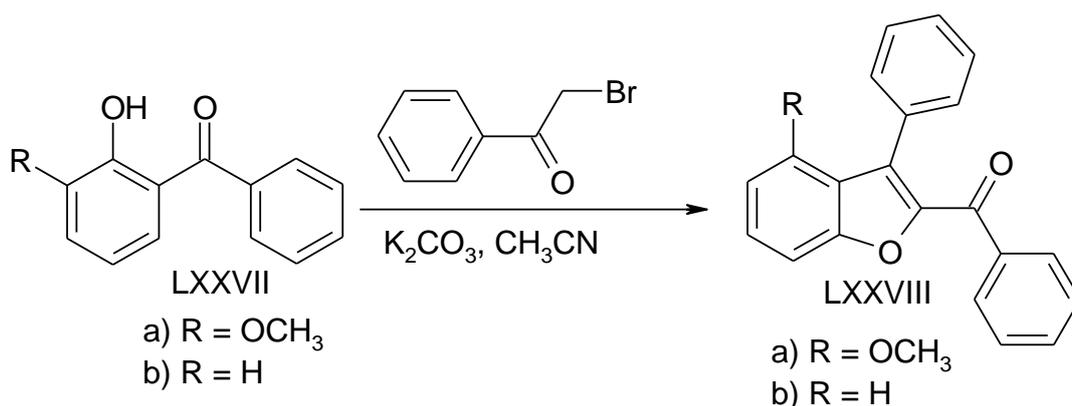
Традиционным способом получения 2-бензоилбензофуранов является алкилирование *o*-ацилфенолов **LXXV** α -бромацетофенонами с последующей циклизацией (схема 1.29):

Схема 1.29



Реакции проводят в полярных апротонных растворителях (ацетон, ацетонитрил) в присутствии оснований (схема 1.30) [108, 109].

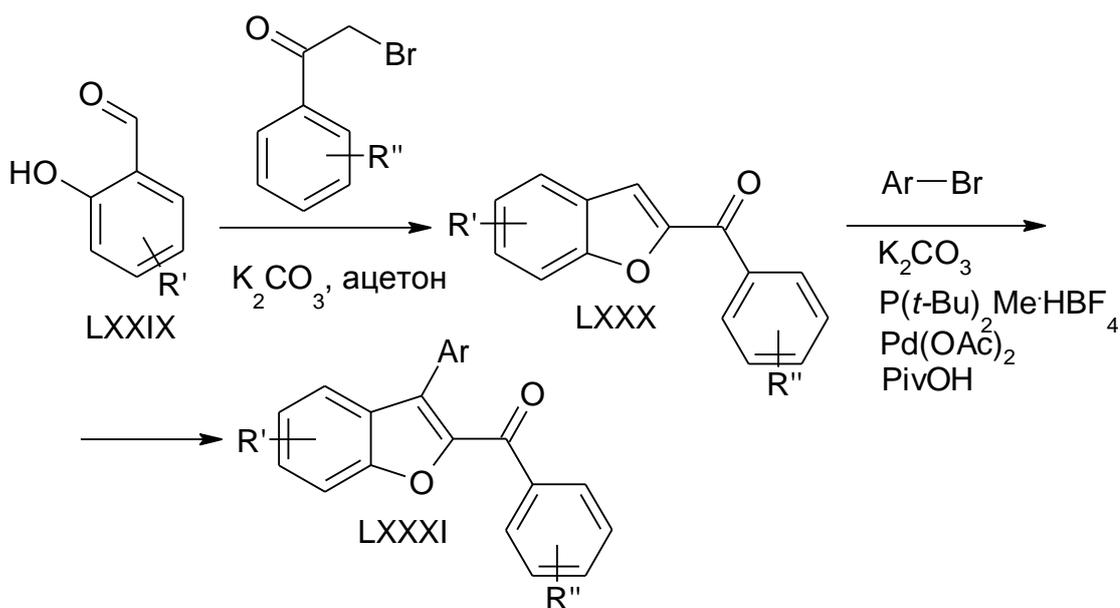
Схема 1.30



Так, соединения **LXXVIIIa** и **LXXVIIIb** были получены с высокими выходами из соответствующих бензоилфенолов кипячением в ацетонитриле с α -бромбензофеноном в течение 16 ч в присутствии карбоната калия (схема 1.31). Хороший выход также был получен при применении хлористого метилена в качестве растворителя и 30%-ного водного раствора карбоната калия в условиях межфазного катализа [110].

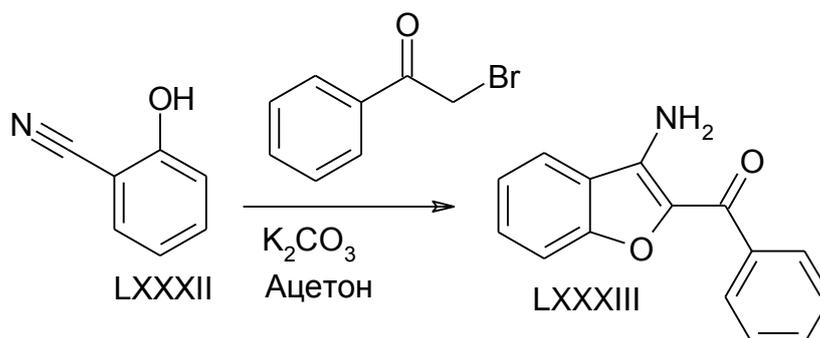
Использование салицилового альдегида в качестве исходного соединения позволяет получать незамещённые в положении 3- бензофураны (конденсация Рэпа-Штормера) [111, 112]. Конденсация с получением соединений **LXXIX** протекает с высокими выходами при длительном кипячении (от 16 до 20 ч) в ацетоне. Ряд бензофуранов **LXXX** синтезировали данным способом с последующим прямым арилированием в свободное положение гетероцикла (схема 1.31) [113]:

Схема 1.31



Для получения 3-амино- [114], гидрокси- и алкокси- [115] бензофуранов в реакцию с α -галогенбензофенонами вводились производные *o*-гидроксibenзойных кислот. Так, 3-амино-2-бензоилбензофуран **LXXXIII** образовывался при кипячении в безводном ацетоне с карбонатом калия (схема 1.32) [114]:

Схема 1.32



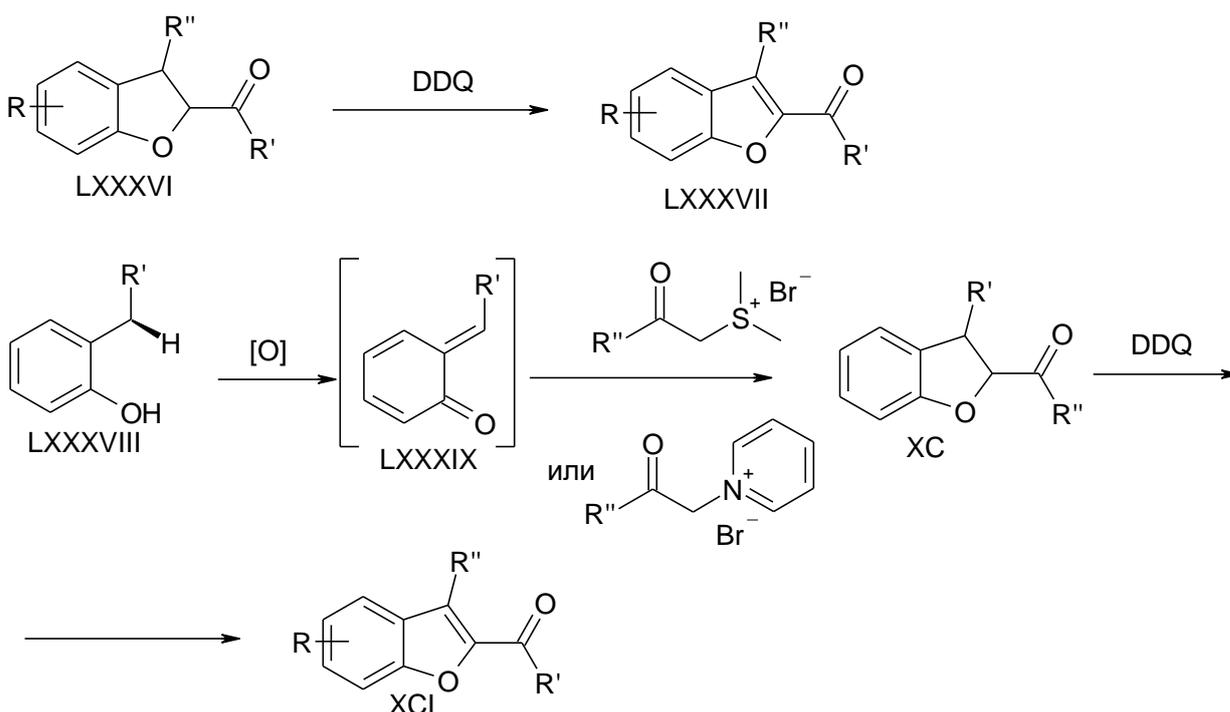
В [116–118] описан синтез бензоильных производных бензофурана внутримолекулярной циклизацией *o*-алкинилфениловых эфиров в полярных апротонных растворителях в присутствии оснований (схема 1.33):

Схема 1.33



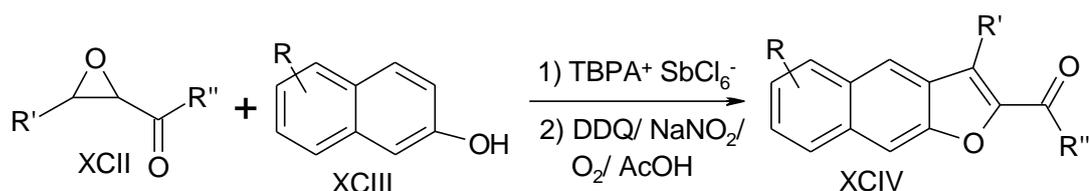
Бензоилбензофураны могут быть получены ароматизацией соответствующих 2,3-дигидрофуранов **LXXXVI**, которые в свою очередь являлись продуктами реакции *o*-метиленихинонов **LXXXIX** с сульфониевыми солями [119] а также пиридилидами (схема 1.34) [120]:

Схема 1.34



В работах [121, 122] продемонстрирован синтез нафтофуранов **XCIV** реакцией оксидов халконов **XCII** с β -нафтолом **XCIII** [121] либо его метиловым эфиром [122] с последующей ароматизацией (схема 1.35).

Схема 1.35

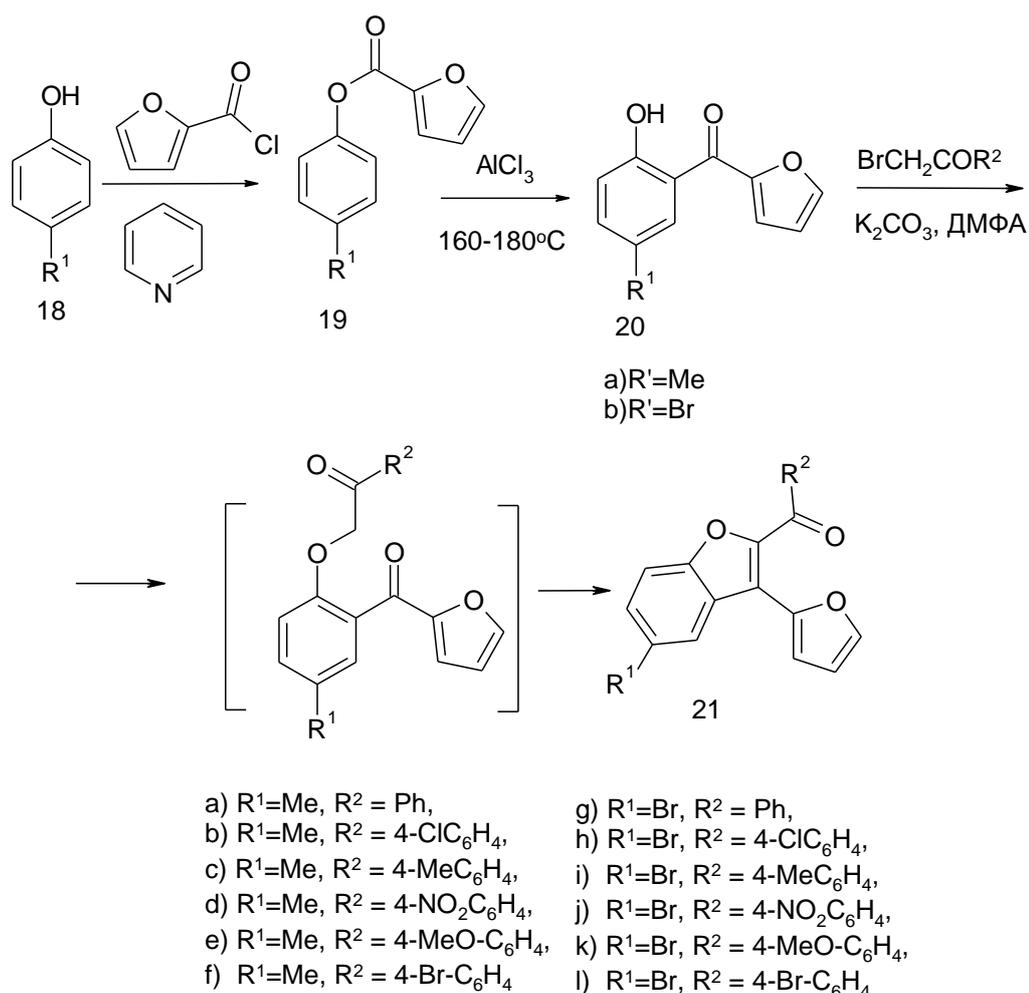


Синтез 2-бензоил-3-фурилбензофуранов и исследование их фотохимических свойств (обсуждение результатов)

Из всего многообразия литературных данных в диссертации для синтеза производных 2-бензоил-3-фурилбензофуранов использована схема 1.29. Сложные эфиры **19** были получены согласно литературным данным ацилированием *para*-замещенных фенолов хлорангидридом фуран-2-карбоновой кислоты в пиридине [123] и перегруппировывались в расплаве при 160-180°C в присутствии хлористого алюминия [124], образуя 2-фуроилфенолы **20** с выходами 44–53%.

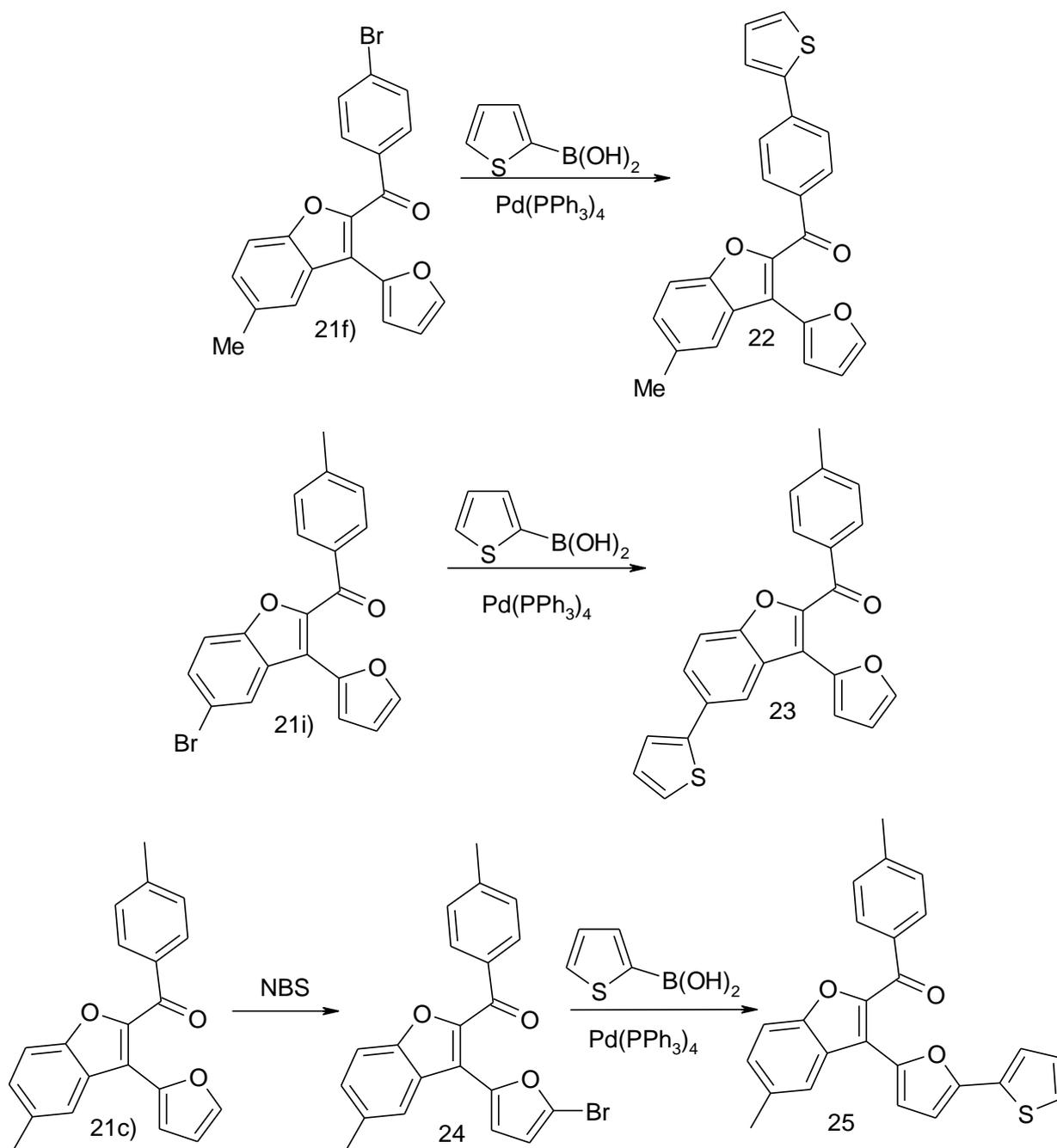
Синтез ранее не описанных продуктов **21** осуществлялся взаимодействием фенолов **20** с α -бромкетонами в ДМФА в присутствии карбоната калия при комнатной температуре (схема 2.5). Для завершения реакции требовалось в среднем 20 часов, при этом промежуточно образующиеся кетоэфиры циклизуются с образованием бензофуранов с выходами 70-82%.

Схема 2.5



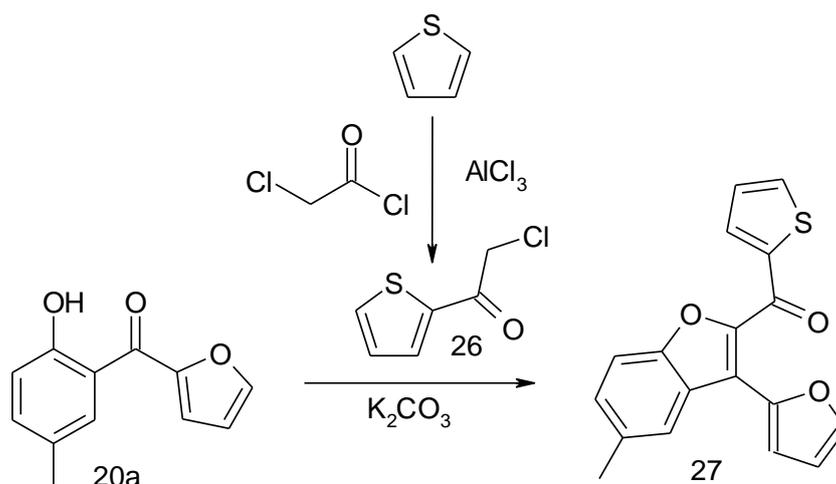
Существенное расширение ассортимента бензофуранов достигалось реакцией их кросс-сочетания с тиофен-2-бороновыми кислотами (схема 2.6). Кипячение в диоксане в течение нескольких часов в присутствии *тетраakis*-трифенилфосфин палладия позволило получить соединения **22**, **23** и **25**, выходы которых достигали 68%. Синтезу вещества **25** предшествовало получение бромпроизводного **24** действием NBS на бензофуран **21c** в хлороформе при 60°C (выход 85%).

Схема 2.6



По аналогичной схеме был получен продукт **27**, содержащий тиофен в ароматическом остатке (схема 2.7).

Схема 2.7



Строение полученных соединений было доказано методами масс-спектрометрии высокого разрешения, ¹H и ¹³C ЯМР спектроскопии. В ¹H ЯМР спектре бензофуранов присутствуют характеристичные сигналы: 6.51 (дд, $J = 3.6, 1.4$ Гц, 1H), относящийся к протону в положении 4 бензофуранового кольца; 7.93 (д, $J = 8.2$, 2H), принадлежащий двум симметричным протонам бензоильного фрагмента; в дипазонах 8.50 - 8.60 либо 8.15 - 8.20 (д, $J = 1.4$ Гц, 1H) проявляется сигнал протона в положении 5 фуранового кольца.

Строение одного из бензофуранов было подтверждено рентгено-структурным анализом. Данные РСА соединения **21a** (рис. 4) свидетельствуют о планарности бензофуранового цикла, фуранового заместителя, а также карбонила бензоильного остатка, что очевидно, должно благоприятствовать протеканию фотоперегруппировки с участием пропенонового фрагмента.

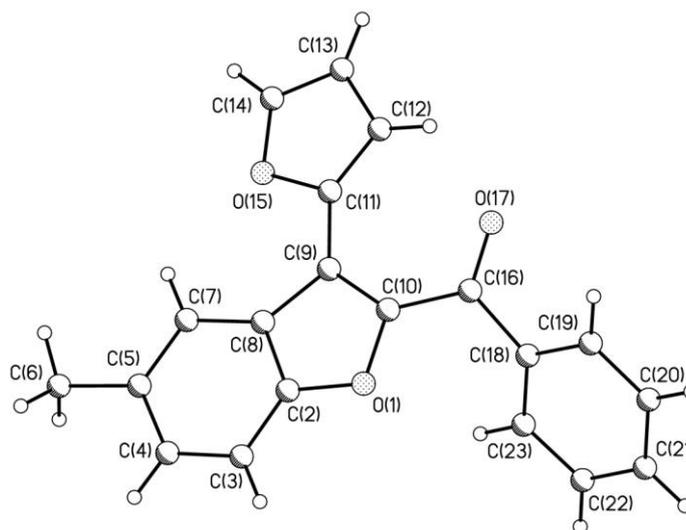


Рис. 4. Структура соединения **21a** по данным РСА

Спектрально-кинетические и флуоресцентные исследования бензофуранов показали, что они, подобно хромонам, претерпевают необратимые фотохимические превращения с образованием флуоресцирующих фотопродуктов.

Результаты исследований фотопревращений бензофуранов в толуоле представлены в таблице 3.

Таблица 3. Спектрально-кинетические характеристики бензофуранов.

Соединения	$\lambda_{A\text{ макс}}$, нм	$\lambda_{B\text{ макс}}$, нм	$\Delta D_{B\text{ фот}}/$ D _A	$\lambda_{B\text{ фл. макс}}$, нм	$\Delta \lambda$, нм	$I_{B\text{ фл. макс}}$, отн. ед.	$\tau_{1/2\text{ фдегр}}$, с
21a	332 367	425	0.2	457	32	10	125
21b	336 374	425	0.2	455	30	10	115
21c	332 363	433	0.2	463	30	20	105
21d	344 393	440	0.1	470 492	30 52	15 15	205
21e	335	445	0.1	478	33	30	65

21f	335 375	425	0.2	456	31	15	100
21g	331 371	427	0.3	454	27	10	110
21h	334 378	425	0.3	452	27	10	115
21i	331 368	435	0.2	463	28	20	100
21j	341 394	435	0.2	495	60	20	185
21k	333 367	445	0.1	480	35	65	85
21l	335 378	428	0.3	454	24	10	115
28	349	450	0.1	484	34	120	60
29	353	435	0.1	465	30	20	205
30	335 373	422*	1.3	452	30	50	40
31	324 415	470	<0.1	498	28	65	110
33	348 385	445	0.06	472	27	11	197

Примечания: $\lambda_{\text{A}}^{\text{макс}}$, $\lambda_{\text{B}}^{\text{макс}}$ и $\lambda_{\text{B}}^{\text{фл.макс}}$ – длины волн максимумов полос поглощения исходного соединения и фотопродукта, а также полосы флуоресценции фотопродукта, соответственно; D_{A} и $\Delta D_{\text{B}}^{\text{фот}}$ – величина оптической плотности в максимуме полосы поглощения исходного соединения и фотоиндуцированное изменение оптической плотности в максимуме полосы поглощения фотоиндуцированной, соответственно; $\Delta\lambda = \lambda_{\text{B}}^{\text{фл.макс}} - \lambda_{\text{B}}^{\text{макс}}$ – спектральный Стоксов сдвиг; $I_{\text{B}}^{\text{фл.макс}}$ – интенсивность флуоресценции в максимуме полосы флуоресценции фотоиндуцированной формы после облучения через светофильтр УФС-1 в течение 80 с; $\tau_{1/2}^{\text{фдегр}}$ – снижение в 2 раза величины

фотоиндуцированной оптической плотности под действием нефильтрованного активирующего излучения.

*после спонтанного изменения в темноте первоначальной фотоиндуцированной полосы поглощения с максимумом при 470 нм.

Анализ спектральных свойств бензофуранов, представленных в табл.3, показывает, что исходная форма этих соединений характеризуется одной или двумя длинноволновыми полосами поглощения $\lambda_{\text{А макс}} = 324\text{--}415$. Полосы поглощения фотопродукта расположены в области 425–470 нм (рис. 5).

Важно подчеркнуть, что исходные соединения не обладают флуоресценцией, которая появляется только после УФ облучения растворов бензофуранов. Полосы флуоресценции находятся в спектральном диапазоне 450-500 нм. На рис. 11 приведены спектры поглощения и флуоресценции **21f**, характерные для большинства изученных продуктов.

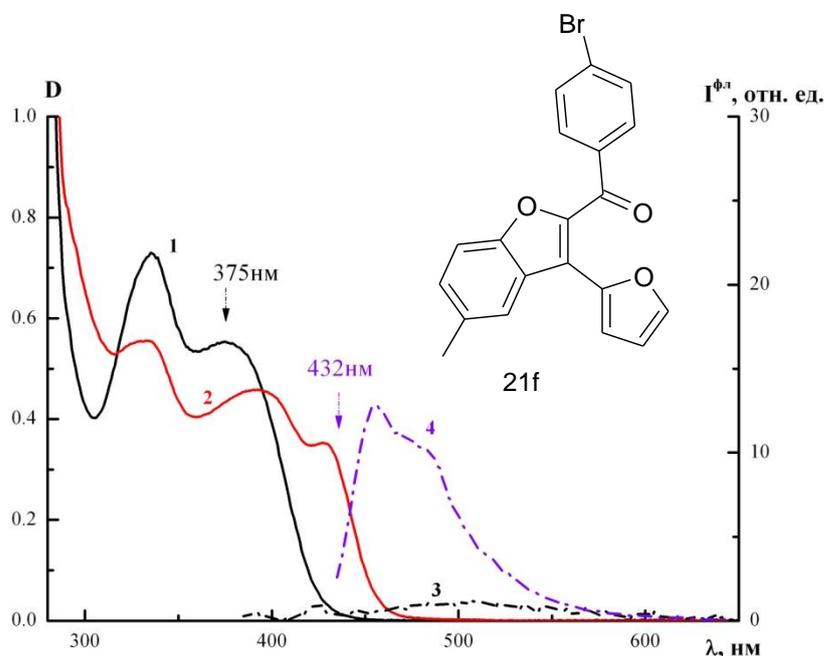


Рис. 5. Спектры поглощения (кр.1,2) и флуоресценции соединения **21f** в толуоле при возбуждении светом с длиной волны 425 нм (кр.3) и 432 нм (кр.4) до (кр.1,3) и после УФ облучения (кр.2,4).

Атомы галогенов (Cl и Br) в бензоильном фрагменте бензофуранов **21b**, **f**, **h**, **l** существенно не влияют на положение полос поглощения исходного соединения и его фотопродукта. Однако сильный акцепторный заместитель (NO₂-группа) веществ **21d**, **j** сдвигает полосы поглощения исходных соединения и фотопродукта, а также полосы флуоресценции в длинноволновую спектральную область.

Введение тиенильного заместителя в фурановый фрагмент (**25**) вместо атома галогена (**24**) вызывает резкое батохромное смещение длинноволновой полосы поглощения исходного соединения. Замена атома Br в бензоильном фрагменте (**21f**) на тиофеновый заместитель (**22**) гипсохромно смещает положение полосы поглощения исходной формы на 25 нм, практически не влияя на поглощение фотопродукта. Наличие тиенильного заместителя (**23**) в бензоильном цикле бензофурана не приводит к сильным изменениям спектральных свойств.

Отметим, что величина Стоксова сдвига ($\Delta\lambda = \lambda_{\text{В}}^{\text{фл. макс}} - \lambda_{\text{В}}^{\text{ макс}}$) для большинства синтезированных бензофуранов составляет 24-35 нм. При этом особо подчеркнём, что для нитрозамещенных производных **21d** и **21j** эти параметры гораздо больше и составляют 30–60 нм.

Данные таблицы 3 свидетельствуют о том, что наибольшей эффективностью флуоресценции обладают соединения с электронодонорными заместителями (**21k**) и тиофеновыми кольцами (**22**, **24**, **25**).

Светочувствительность синтезированных бензофуранов $\Delta D_{\text{В}}^{\text{фот}}/D_{\text{А}}$ падает при введении как электроноакцепторных нитрогрупп, так и электронодонорных заместителей.

Природа заместителей оказывает влияние и на величину фотодеградации бензофуранов, которая оценивалась по снижению в 2 раза величины фотоиндуцированной оптической плотности под действием нефильтрированного активирующего излучения. Отметим повышенную устойчивость к фотодеградации нитрозамещенных бензофуранов (**21d** и **21j**),

а также тиенильных производных **23**, **27**, величина $\tau_{1/2}^{\text{фдегр}}$ для которых составила ~200 с.

Обращают на себя внимание необычные свойства бензофурана **24**. Фотоиндуцированная полоса поглощения его фотопродукта проявляется при 470 нм. В темноте она спонтанно преобразуется в полосу поглощения, близкую по положению к таковой для фотопродукта незамещённого аналога **21c** (рис. 6).

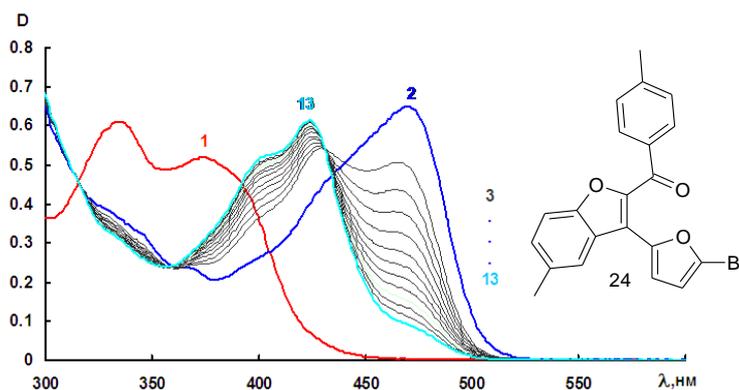


Рис. 6. Спектры поглощения соединения **24** в толуоле до (1), после УФ облучения через светофильтр УФС-1 (2) и после темновой релаксации (3-13), снятые с интервалом 10 мин.

Это соединение отличается от других нами исследованных наиболее высокой светочувствительностью и скоростью фотодеградации.

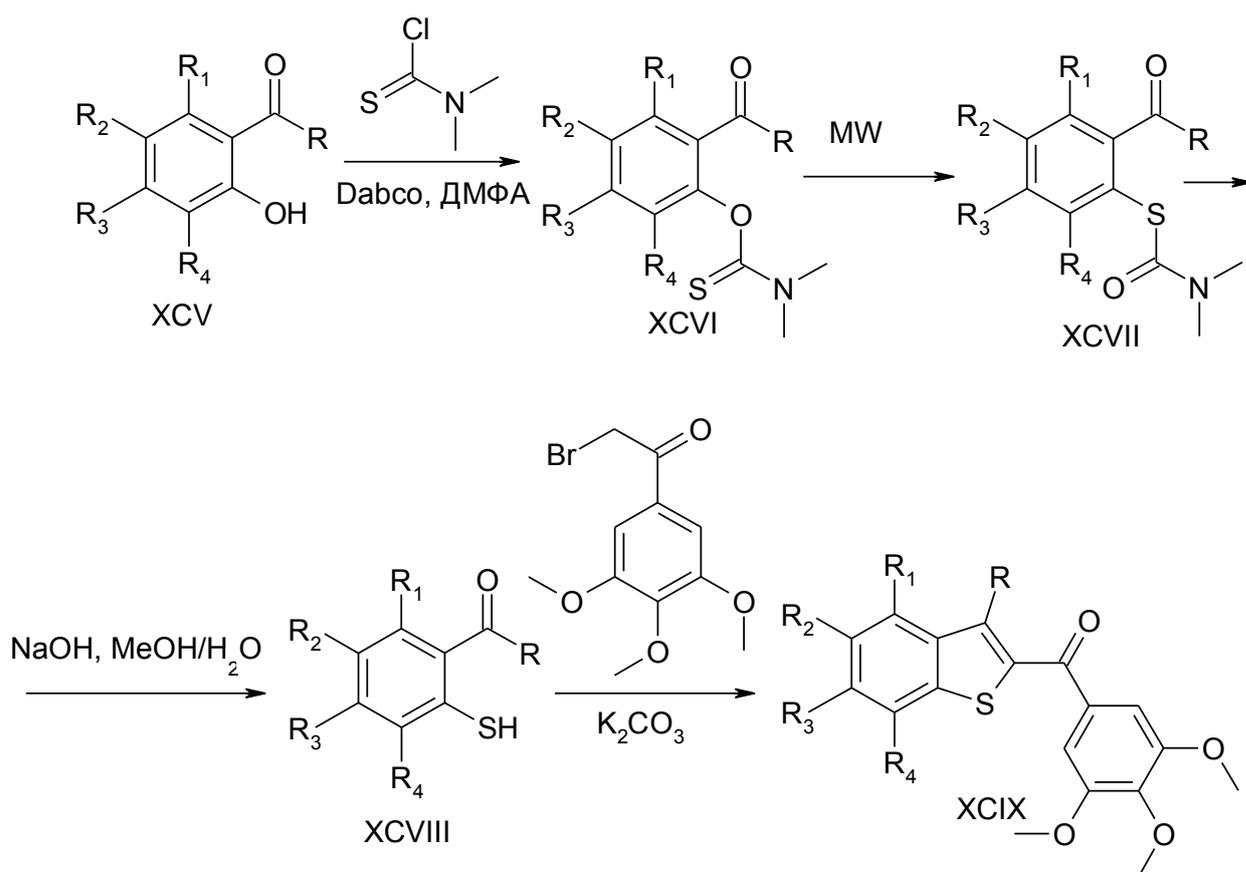
В целом, можно констатировать, что полученные бензофураны претерпевают фотоперегруппировку при УФ-облучении с образованием флуоресцирующих продуктов, аналогично синтезированным ранее хромомам. Из всего многообразия изученных бензофуранов наибольшего внимания заслуживают, на наш, взгляд нитропроизводные **21d** и **21j**, обладающие значительным Стоксовым сдвигом и устойчивостью к фотодеградации.

3.4. Синтез ароилбензотиофенов (литературный обзор)

Проблемам синтеза бензотиофенов посвящено множество публикаций последних лет [125–137].

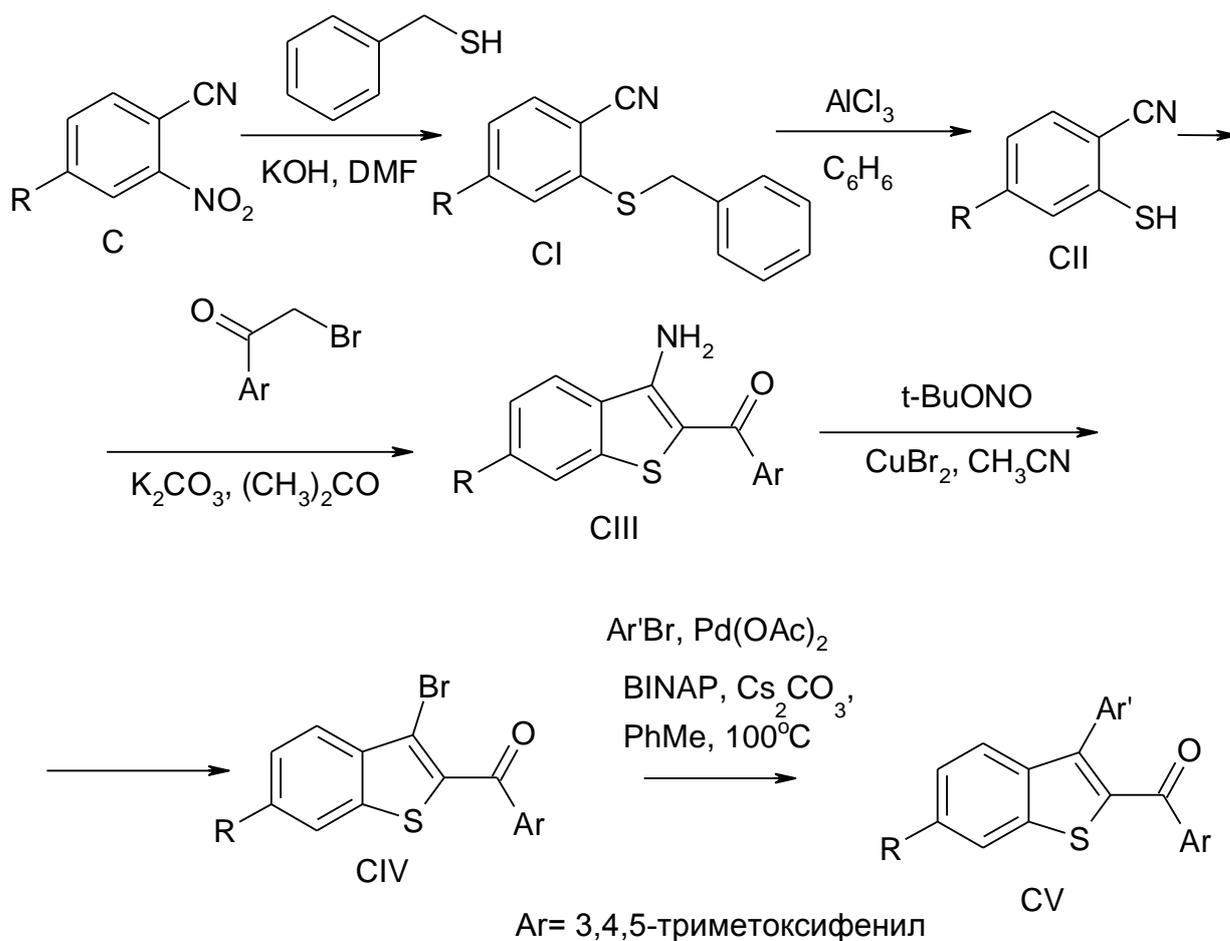
Одним из наиболее общих методов получения 2-ацилбензотиофенов по аналогии с 2-ацилбензофуранами является циклизация продуктов алкилирования *o*-ацилтиофенолов α -галогенацетофенонами. *o*-Ацилтиофенолы, в свою очередь, образуются из соответствующих спиртов ацилированием диметилтиокарбомоилхлоридом в присутствии основания. Последующая перегруппировка осуществляется в отсутствие растворителя при повышенной температуре либо микроволновом излучении. Получаемый таким образом эфир карбаминовой кислоты и тиофенола гидролизуют в щелочной среде, выделяя после подкисления тиофенол. Таким образом был получен ряд 2-(3',4',5'-триметоксибензоил)-бензо[*b*]тиофенов **XCIX** в качестве потенциальных ингибиторов полимеризации тубулина (схема 1.34) [138].

Схема 1.34



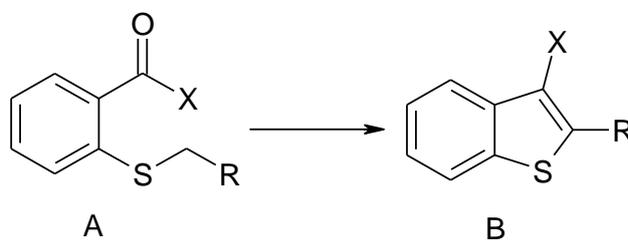
Интересный подход, включающий нуклеофильное замещение бензилмеркаптаном нитрогруппы в *o*-ацилнитробензолах или *o*-цианонитробензолах с получением эфиров **CI** с последующим получением продукта **CV** продемонстрирован на схеме 1.35 [139].

Схема 1.35



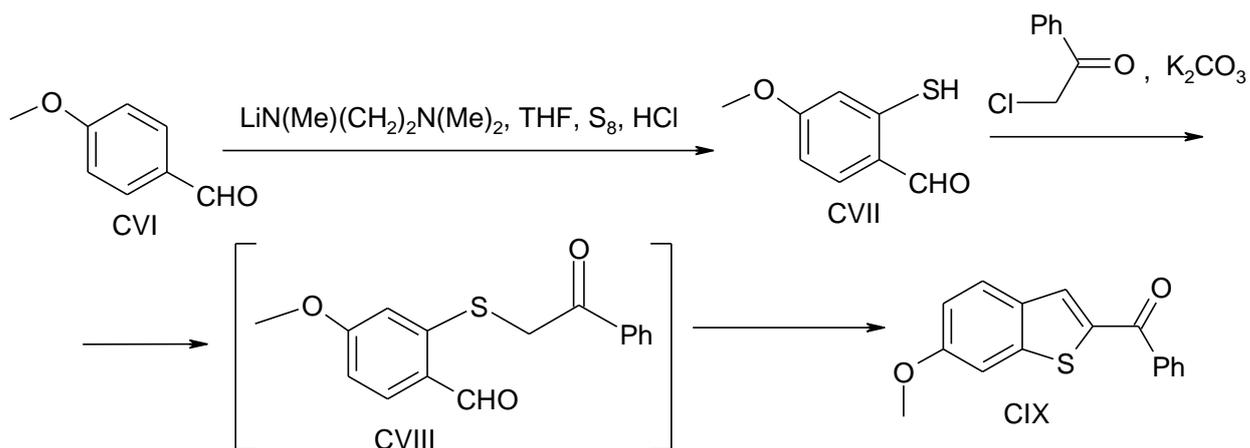
Ниже приведена целая гамма превращений, характеризующих реакционную способность активированного метиленового фрагмента, связанного с атомом серы (схема 1.39).

Схема 1.39



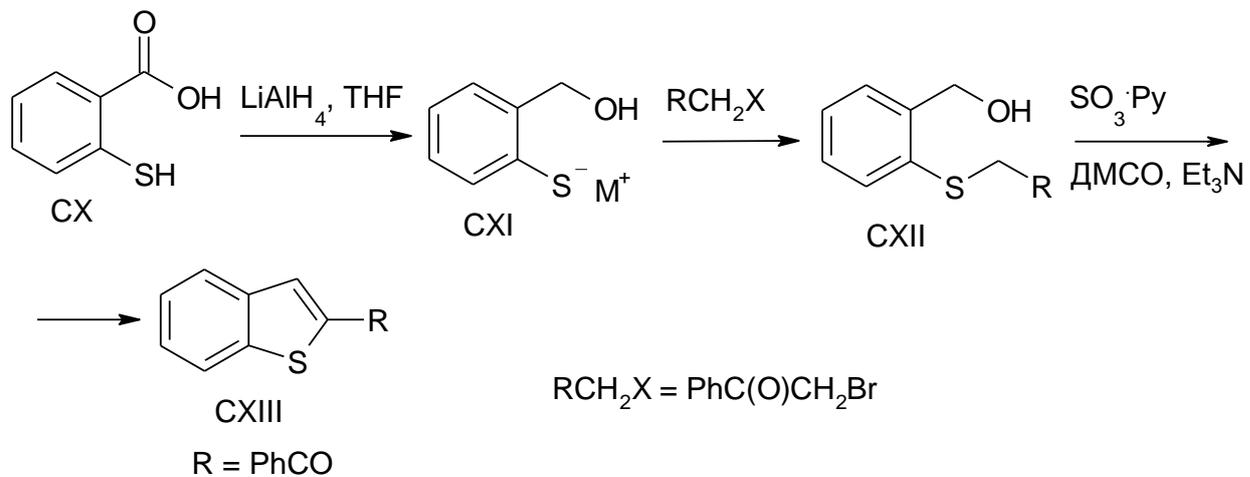
Так продукт **CIX** с бензоильной группой в положении 2- гетероцикла был получен по схеме 1.40 из 4-метоксибензальдегида **CVI** [140]:

Схема 1.40



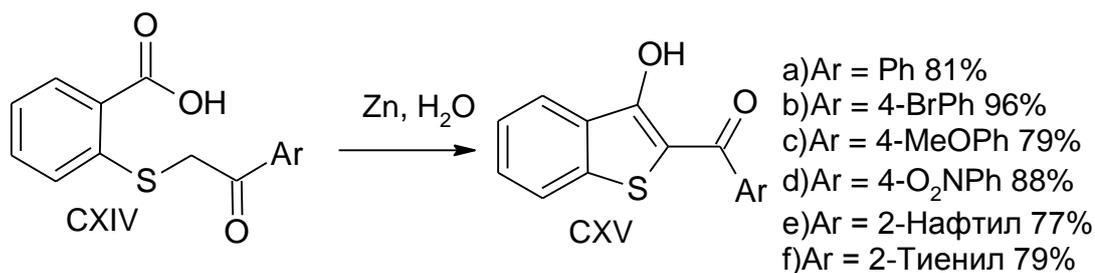
В более ранней работе приводится схема синтеза бензоильного производного **CXIII** из тиосалициловой кислоты **CX** (схема 1.41) [141]:

Схема 1.41



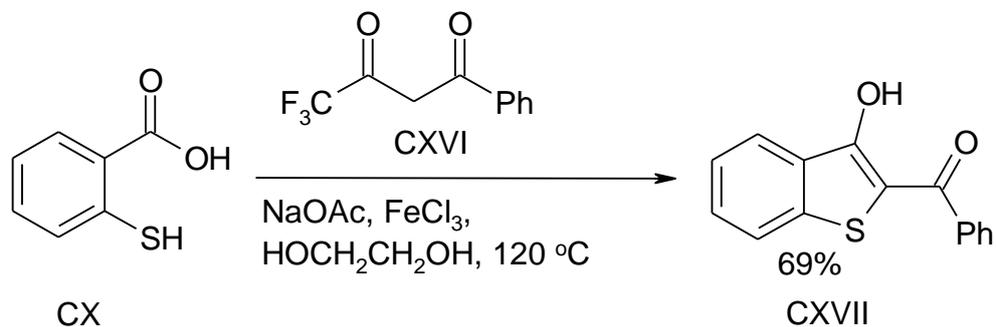
Для синтеза бензотиофенов с гидроксигруппами в положениях 3- описаны 2 метода. Согласно первому источнику, производные тиосалициловой кислоты **CXIV**, алкилированные по атому серы 2-бромацетофенонами, циклизовались в присутствии цинка в воде с получением производных **CXV** (схема 1.42) [142].

Схема 1.42



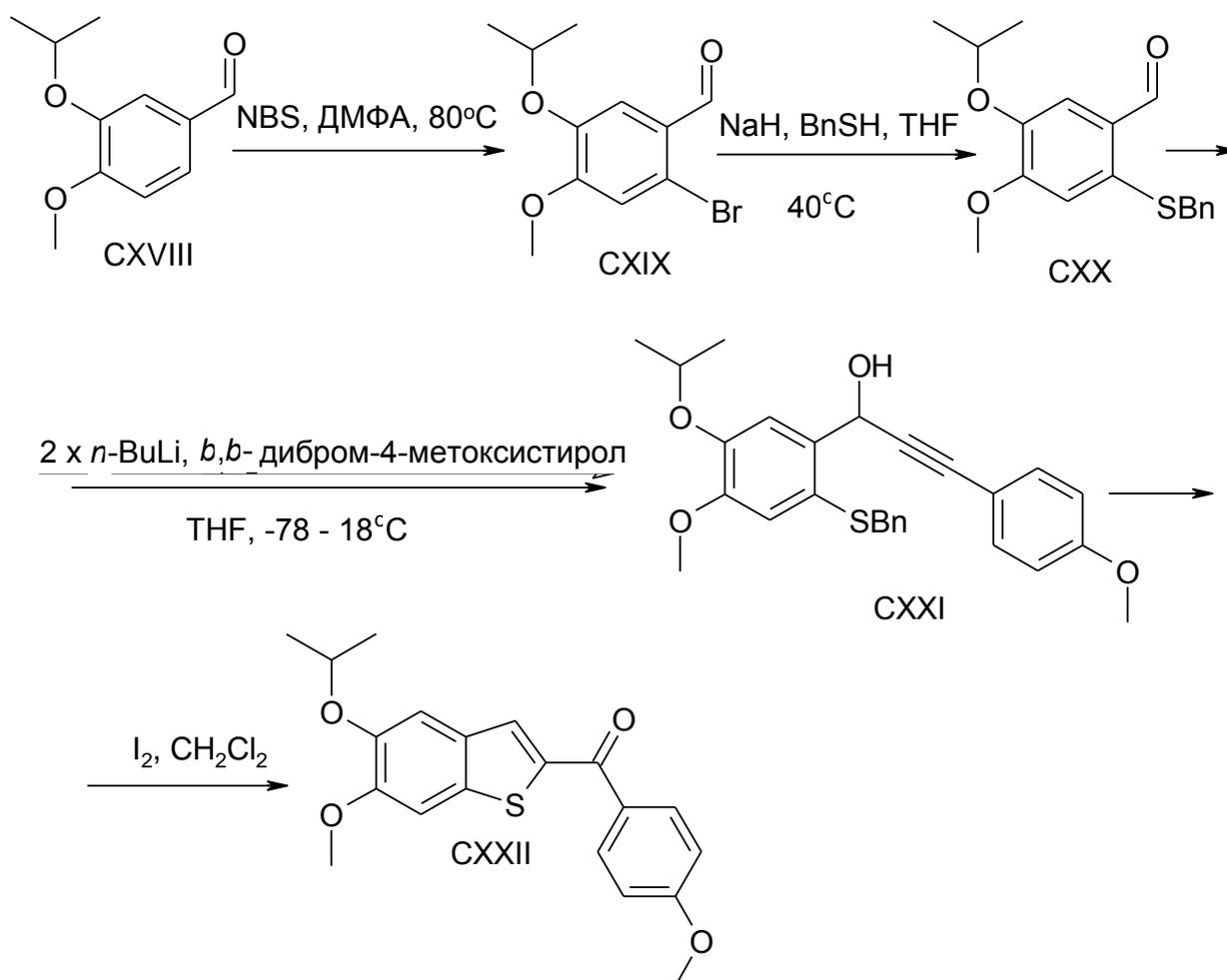
Согласно другому подходу, синтез осуществлялся, исходя из тиосалициловой кислоты **CX**, которая вводилась в реакцию с дикетоном **CXVI** в присутствии ацетата натрия и хлорида железа (III) (схема 1.43) [143].

Схема 1.43



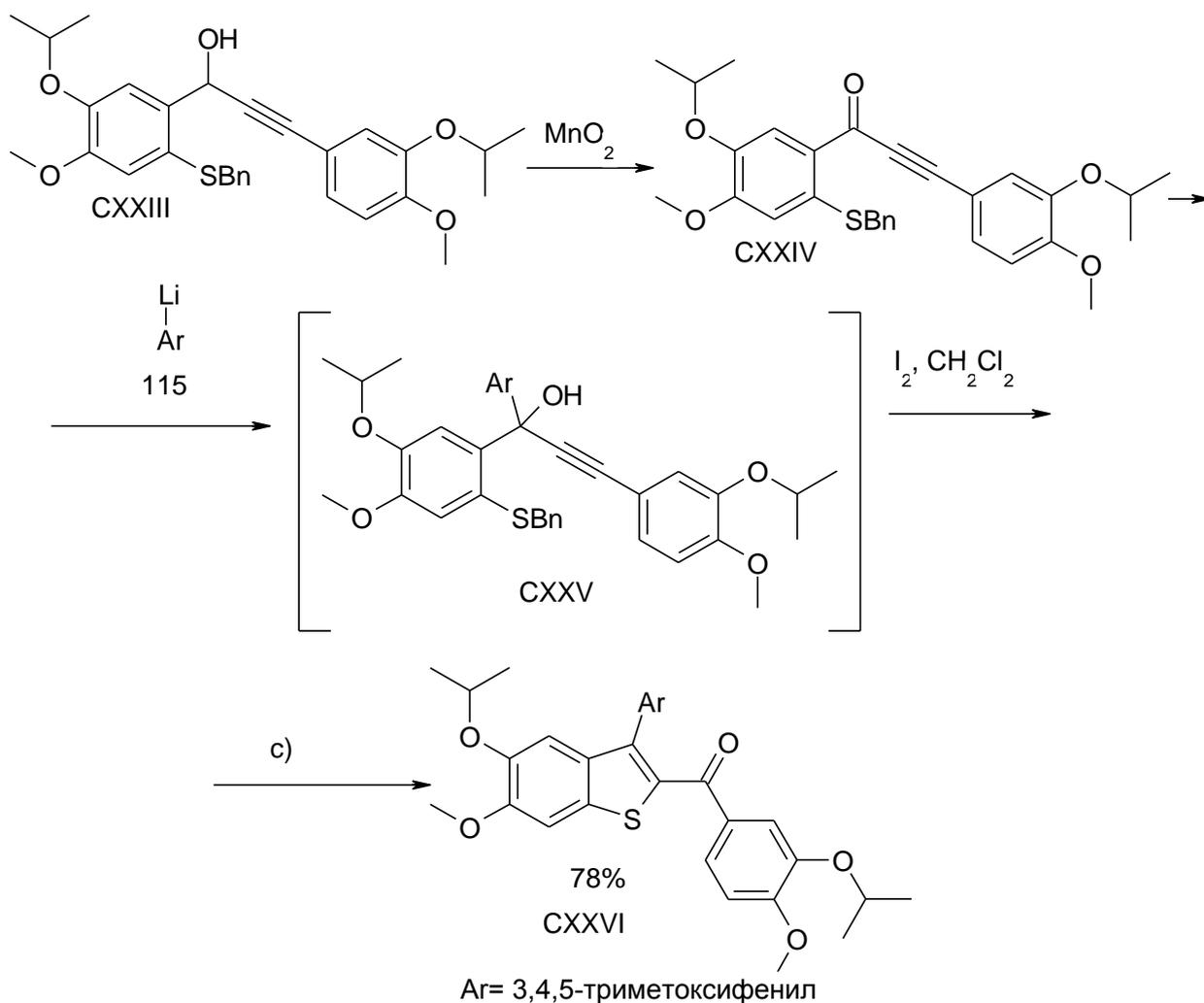
По аналогии со схемой 1.31 в [144] продемонстрирована циклизация ацетиленового производного **CXXI** в 2-ацилбензотиофены **CXII** (схема 1.36). Конечный бензотиофен **CXXII** со свободным положением 3- был получен, исходя из природного сырья с суммарным выходом 72%.

Схема 1.36



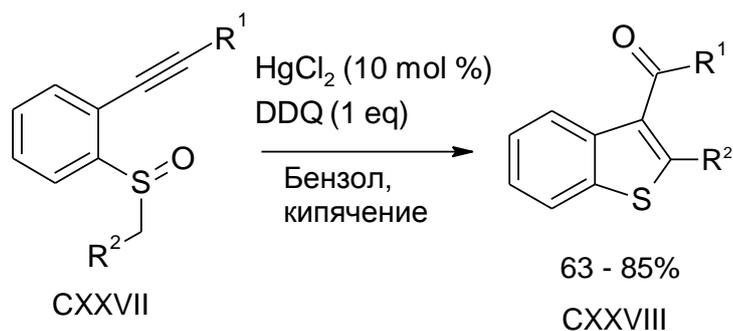
Для получения 3-замещенных аналогов бензотиофена **CXXII** в качестве исходного соединения использовался промежуточно образующийся третичный пропинол **CXXV** окисляющийся в конечный продукт **CXXVI** йодом в хлористом метиле (схема 1.37).

Схема 1.37



Ввести арильную группу в положение 3- бензотиофенового цикла удалось авторам работы [145] на примере реакции сульфоксидов **CXXVII** с DDQ в присутствии хлорида ртути (схема 1.38).

Схема 1.38

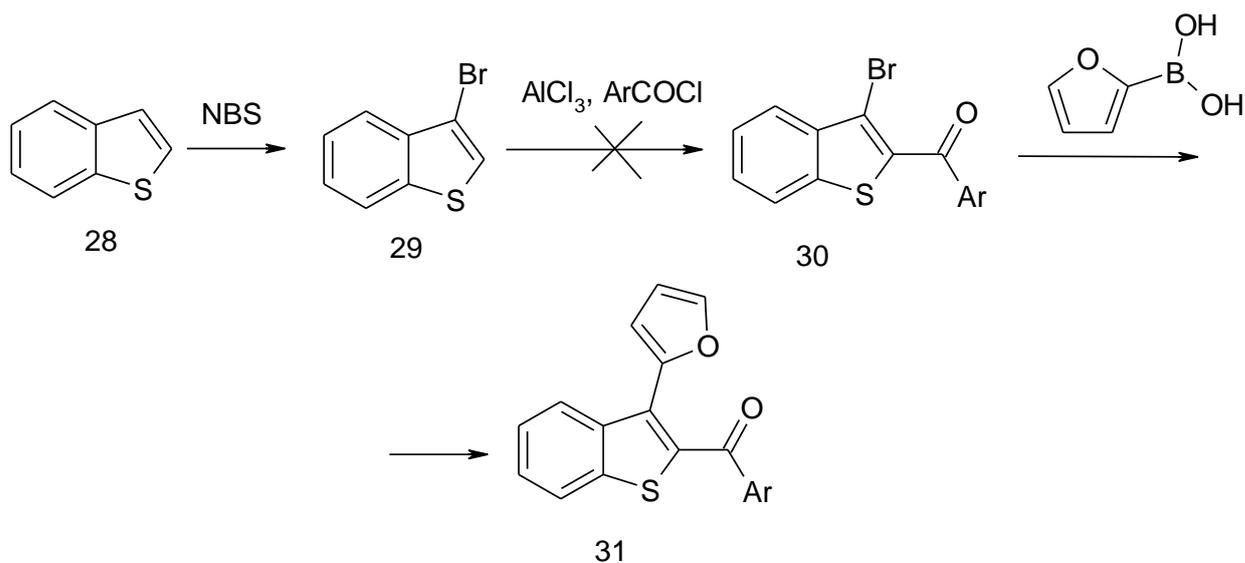


Таким образом, в литературе описаны многочисленные методы синтеза ароильных производных бензотиофена, однако, системы, содержащие в соседнем к бензоильному положению фурильный фрагмент, до наших работ были неизвестны. Вместе с тем можно было ожидать, что бензотиофены будут обладать большей стабильностью. Получению подобных соединений посвящен следующий раздел обсуждения результатов.

Синтез 2-бензоил-3-фурилбензотиофенов и исследование их фотохимических свойств (обсуждение результатов)

Подчеркнем, однако, что синтез бензотиофенов с 3-фурилпропеноновым фрагментом оказался непростой задачей. Первоначально мы изучили возможность получения продуктов **31** по схеме 2.15. К сожалению, провести ацилирование 3-бромбензотиофена бензоилхлоридом в присутствии хлорида алюминия не удалось: во всех случаях образовывались трудноразделимые смеси продуктов.

Схема 2.15

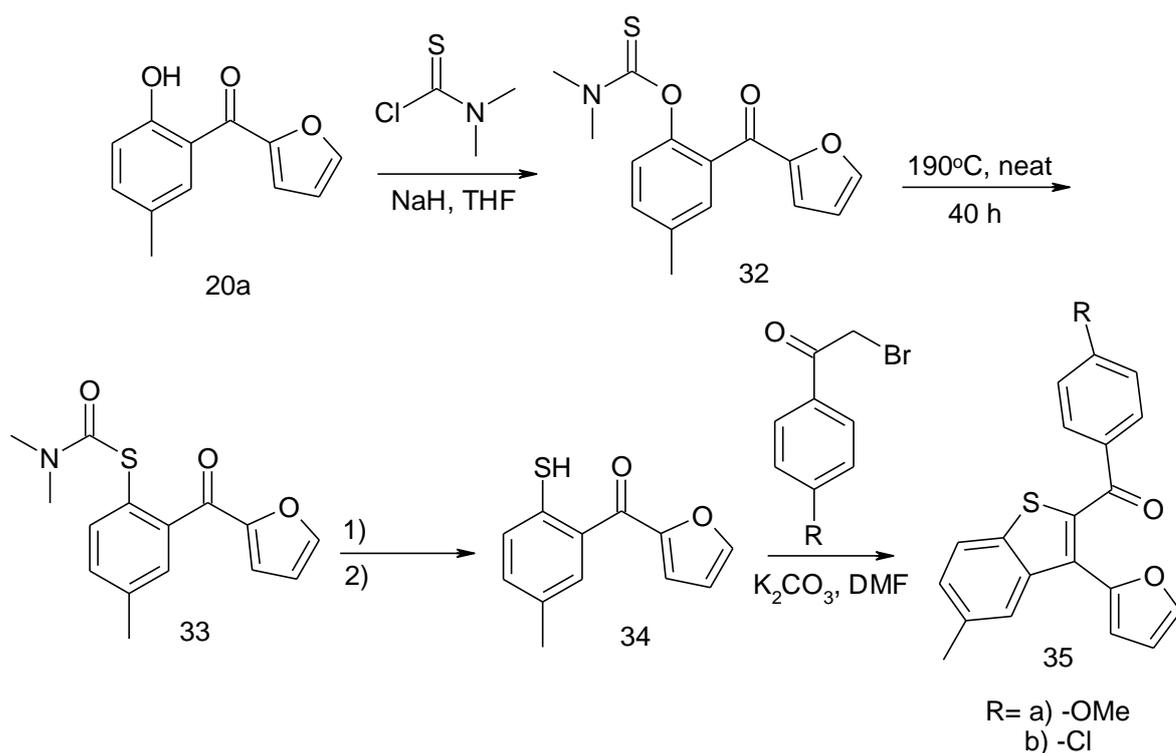


В дальнейшем мы концентрировались на схеме 2.16 с использованием тиофенола **34**. Основываясь на литературных данных [138], был разработан

подход, включающий в себя на первой стадии ацилирование фенола **20a** *N,N*-диметилтиокарбонилхлоридом. Однако, попытки провести эту реакцию в чистом пиридине не дали положительного результата. Проведение реакции в безводном ДМФА в присутствии гидрида натрия позволило выделить продукт лишь с низким выходом. Успеха удалось достичь кипячением фенола **20a** в безводном ТГФ в присутствии гидрида натрия. Выход соединения **32** в данном случае составлял 75%.

На стадии термической перегруппировки мы столкнулись со значительными сложностями. Проведение реакции в отсутствие растворителя требовало высоких температур, однако повышение их свыше 190°C приводило к разложению реагентов, тогда как в более мягких условиях скорость реакции была слишком низка. Выделение чистого продукта осложнялось также близкой хроматографической подвижностью исходного соединения **32** и вещества **33**. При проведении реакции в высококипящих растворителях (нитробензол, ДМСО) при температуре 190-200°C выделить продукт из реакционной смеси также не представлялось возможным. В конечном итоге провести реакцию при минимальном разложении продукта удалось в отсутствие растворителя при 190°C в течение 40ч. Выход продукта перегруппировки **33**, однако, не превышал 12%. Гидролиз в щелочной среде с последующим подкислением позволили выделить тиофенол **34**. Стадия взаимодействия последнего с бромомоцетифенонами в ДМФА в присутствии карбоната калия проходила с выходами 70–75%. Соединения **35** выделялись с помощью колоночной хроматографии.

Схема 2.16



Строение полученных соединений было доказано методами масс-спектрометрии высокого разрешения, ^1H и ^{13}C ЯМР спектроскопии. Так, в ^1H ЯМР спектрах соединений **35** присутствуют характеристичные сигналы: 2.51 (с), относящийся к метильному заместителю бензотиофенового фрагмента; 6.34 (с, 1H), 6.54 (д, $J = 2.7$ Гц, 1H), принадлежащие протонам в положениях 4 и 3 фуранового кольца соответственно.

Фотохимические характеристики полученных бензотиофенов представлены в таблице 4.

Таблица 4. Спектрально-кинетические характеристики бензотиофенов.

Соединения	$\lambda_{\text{A макс}}$, нм	$\lambda_{\text{B макс}}$, нм	$\Delta D_{\text{B}}^{\text{фот}}/D_{\text{A}}$	$\lambda_{\text{B фл. макс}}$, нм	$\Delta \lambda$, нм	$I_{\text{B фл. макс}}$, отн. ед.	$\tau_{1/2}^{\text{фдегр}}$, с
35a	296	458	0.07	490	32	160	125
35b	320 365	445	0.47	473	28	103	98

Примечание: $\lambda_A^{\text{макс}}$, $\lambda_B^{\text{макс}}$, $\lambda_A^{\text{фл.макс}}$ и $\lambda_B^{\text{фл.макс}}$ - максимумы полос поглощения и флуоресценции исходной А и фотоиндуцированной В форм, соответственно; $D_A^{\text{макс}}$ и $D_B^{\text{макс}}$ - оптические плотности в максимумах полос поглощения исходной А и фотоиндуцированной В форм, соответственно; $I_A^{\text{фл.макс}}$ и $I_B^{\text{фл.макс}}$ - интенсивности флуоресценции в максимумах полос для исходной А и фотоиндуцированной В форм, соответственно; $\tau_{1/2}^{\text{флтр}}$ - время, за которое величина оптической плотности в максимуме полос поглощения снижается в 2 раза при облучении нефилтрованным светом.

Подобно ранее исследованным хромомам и бензофуранам образуют фотоиндуцированные флуоресцирующие фотопродукты. Их максимумы полос поглощения фотопродуктов расположены в спектральной области 445-458 нм (рис. 13). Стоксов сдвиг для этих соединений составляет 27-32 нм. Максимумы полос флуоресценции этих соединений располагаются в спектральной области 472-490 нм.

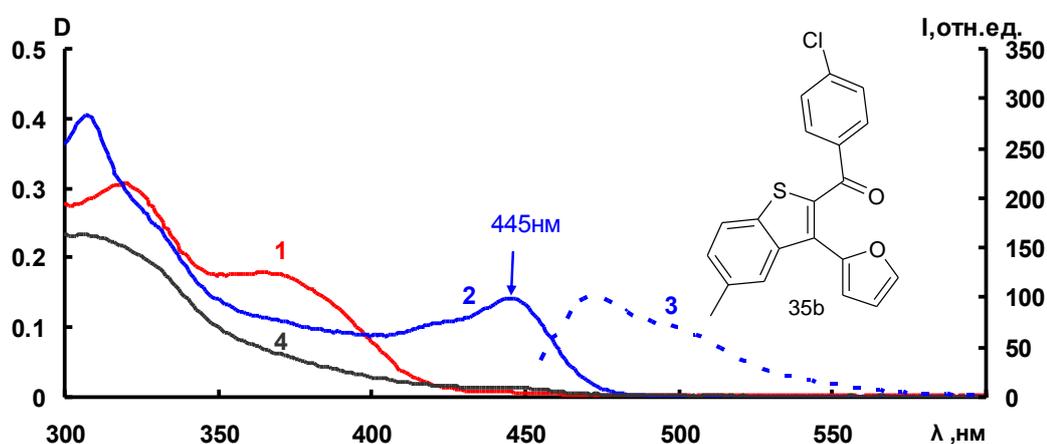


Рис. 7. Спектры поглощения (кр.1,2,4) и флуоресценции (возбуждение светом с длиной волны 445 нм) (3) соединения **35b** в толуоле до (1), после УФ облучения через светофильтр УФС – 1 (2,3) и видимым светом через светофильтр ЖС - 10 (4) светом

Отметим более высокие интенсивности флуоресценции производных бензотиофенов **35a** и **35b** по сравнению с соответствующими бензофуранами **21b** и **21e** (таблица 3). Обращает на себя внимание и тот факт, что соединение **35b** характеризуется самой высокой фоточувствительностью среди других представителей обоих классов.

3.5. Синтез 3-ароил-2-фурилтиохромонов и исследование их фотохимических свойств.

В предыдущих разделах описаны синтез и свойства соединений, в которых 3-фурилпропеноновый фрагмент связан с тиазольным, хиноксалиновым, бензофурановым и бензотиофеновым циклами. Каждый из них оказал определённое влияние на фотохимические параметры продуктов. Вместе с тем по совокупности свойств все они уступают лучшим представителям хромонов. Поэтому представлялось целесообразным синтезировать соединения, максимально близкие по своему строению к последним. Ниже описаны синтез и свойства 3-ароил-2-фурилтиохромонов – тиааналогов, соответствующих бензопиранов.

Химия бензотиопиранов описана в обзорах [146–154] Она изучена несравненно хуже всех описанных выше гетероциклов. Так, нам не удалось обнаружить в литературе ароильных производных для этого класса.

В диссертации синтез 3-ароил-2-фурилтиохромонов **47** осуществлялся по схеме 2.17, последние стадии которой в значительной мере аналогичны таковым для соответствующих бензопиранов.

Замещение нитрогруппы в веществе **39** протекало в ДМФА в течение 12 часов с использованием гидроксида лития в качестве основания [155]. Попытки заменить основание на более доступный поташ приводили к побочным продуктам. Получение *o*-меркаптоацетофенона **42** проводилось в безводном толуоле в среде инертного газа в присутствии трёххлористого алюминия [155]. Далее тиольную группу вещества **42** ацилировали хлористым бензоилом в хлористом метиле в присутствии триэтиламина. Очистка с помощью флэш-хроматографии позволила выделить соединение **43** с хорошим выходом. Ключевой стадией схемы является получение дикетона **44** [156]. Реакция с ЛДА протекала в среде безводного ТГФ при -15°C в течение одного часа. Выделение продукта **44** потребовало

значительных усилий. Нам не удалось воспроизвести данные публикации [156], в которой он изолировался после подкисления. В нашем случае подкисление с последующим упариванием растворителя приводило к быстрой циклизации дикетона **44**, по нашему мнению, за счёт высокой нуклеофильности тиольной группы. Единственным выделенным продуктом при этом был тиохромон **48** (схема 2.18).

Схема 2.17

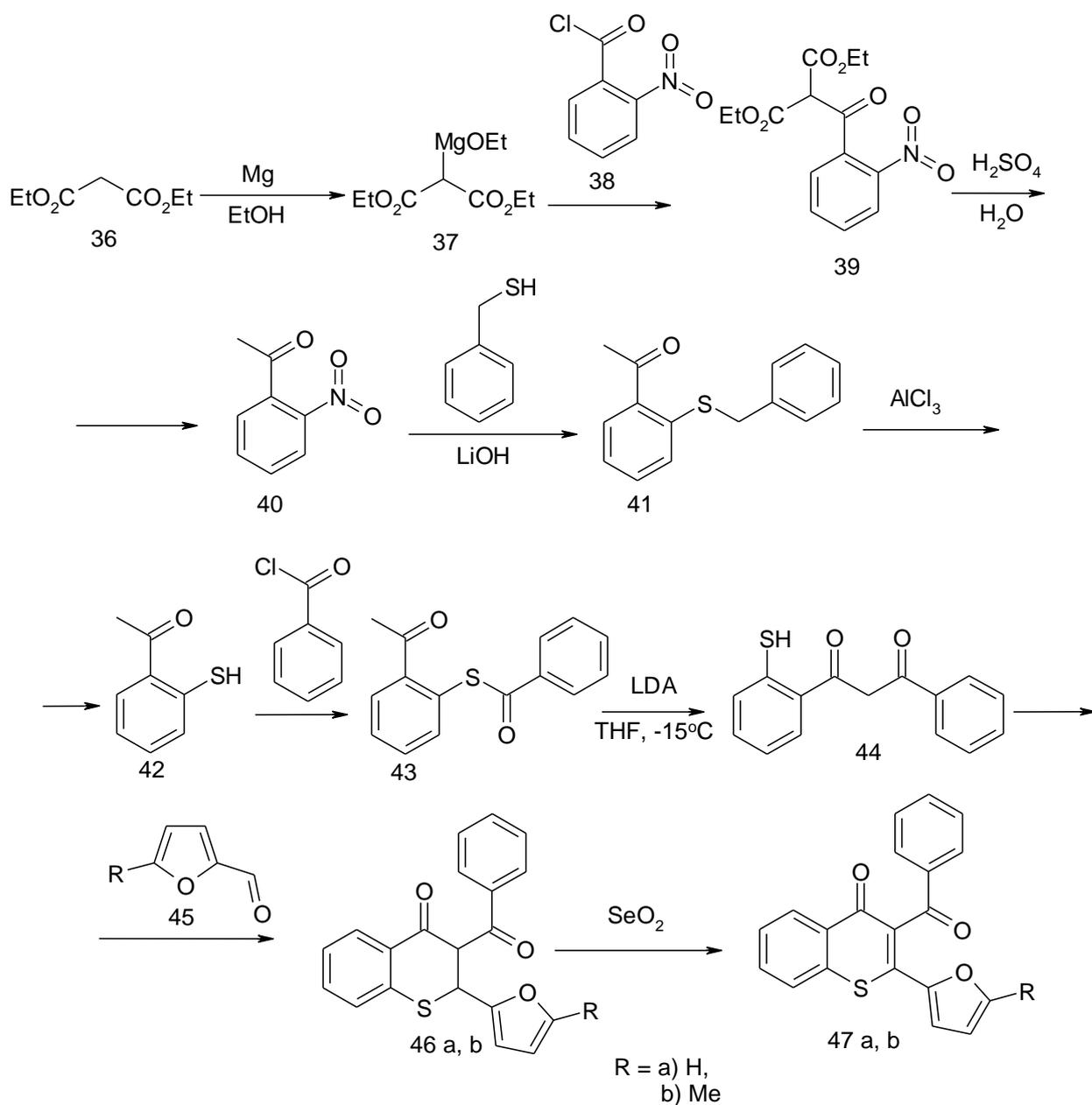
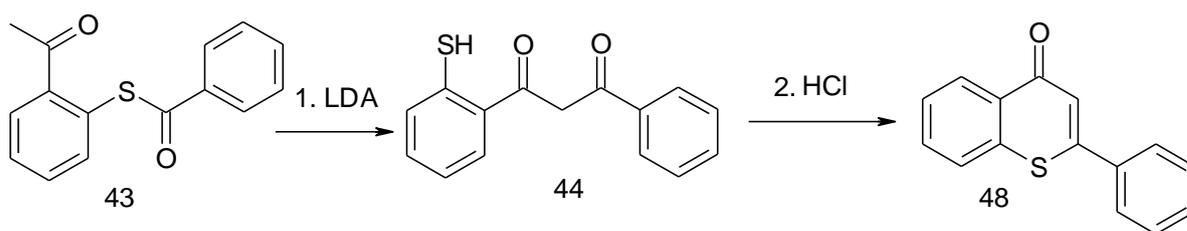


Схема 2.18



Выделить дикетон **44** с выходом 63% нам удалось лишь при осторожном подкислении смеси до нейтрального значения pH, что позволило предотвратить циклизацию.

Следующая стадия взаимодействия дикетона **44** с фуральдегидами **45** протекала в этаноле при комнатной температуре в течение нескольких часов в присутствии каталитического количества пиперидина. Неизвестные ранее тиохроманоны **46** были выделены в единственной таутомерной форме (схема 2.19), о чём свидетельствуют данные ЯМР спектроскопии (рис 8).

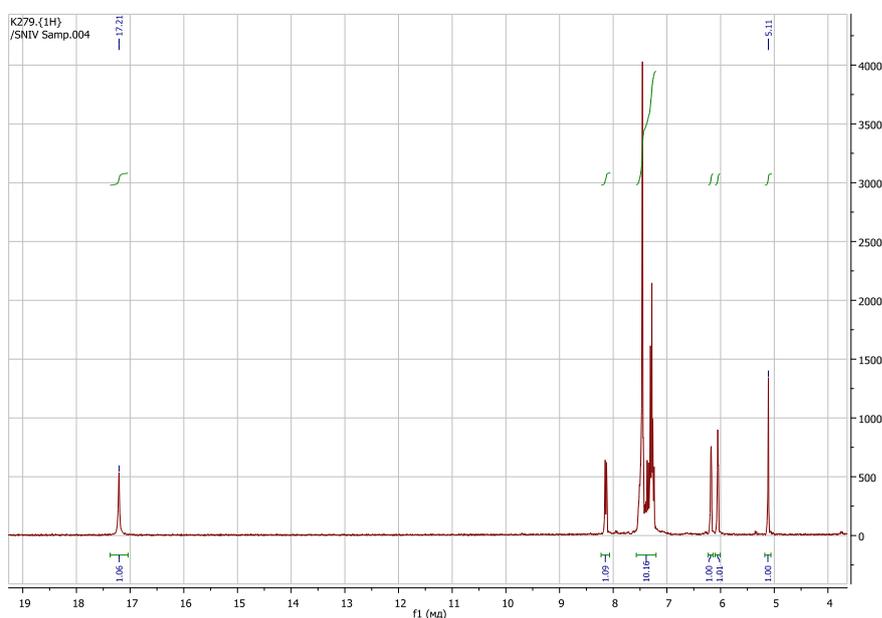
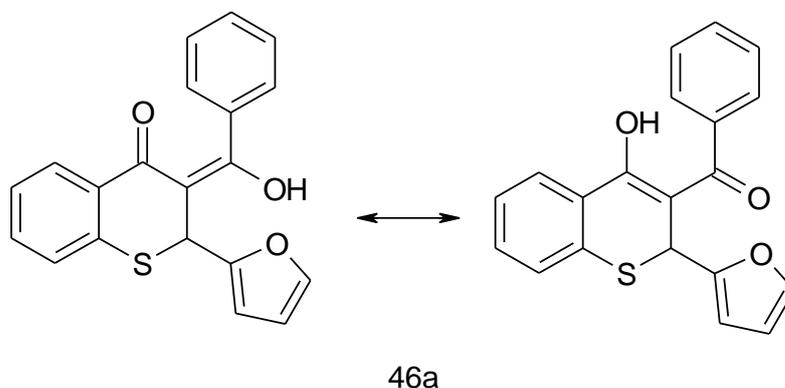


Рис. 8. Фрагмент ^1H ЯМР спектра соединения **46a**.

В ^1H ЯМР спектре соединения **46a** имеется сигнал енольного протона при 17.2 м.д. а также синглет в области 5.11, характерный для протона при втором углеродном атоме цикла хроманона (схема 2.19).

Схема 2.19

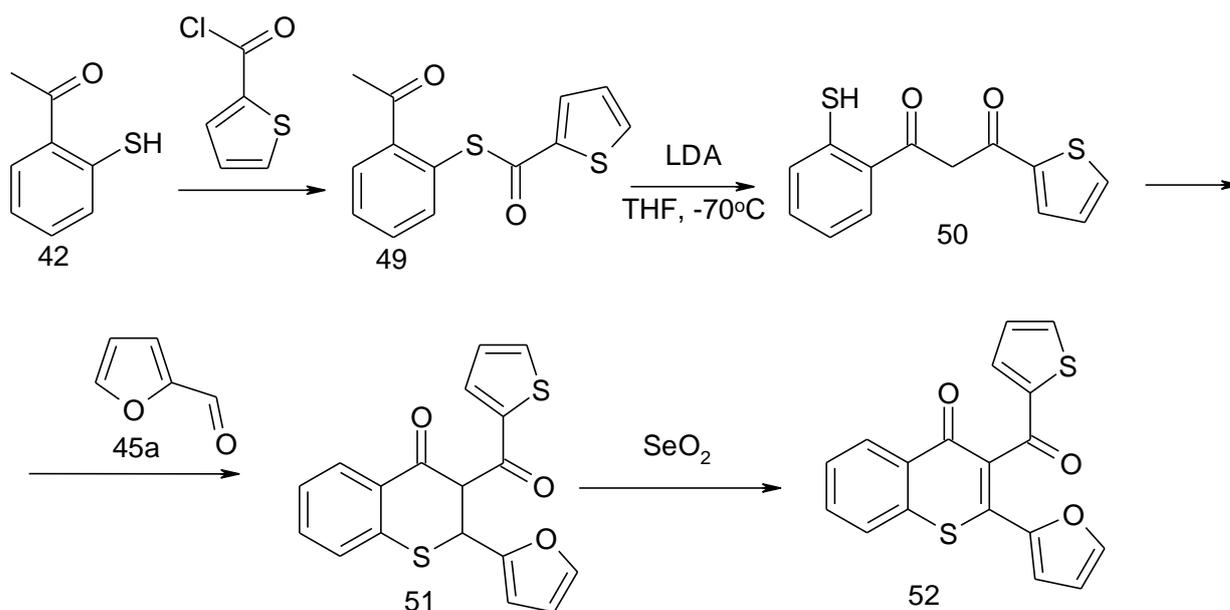


Окисление соединений **46** протекало в диоксане с использованием полуторакратного избытка диоксида селена в течение 30 минут. Стоит отметить, что для завершения окисления соответствующих производных хроманона в тех же условиях требуется от 2 до 8 часов. 3-Бензоил-2-фурилтиохромоны **47** были выделены с выходом 78 – 92%.

Строение полученных соединений было доказано методами масс-спектрометрии высокого разрешения, ^1H и ^{13}C ЯМР спектроскопии. В ^1H ЯМР спектре соединений **47** присутствуют характеристичные сигналы в следующих областях: от 5.90 до 6.50 – сигнал протона в положении 4 фуранового фрагмента; от 6.70 до 7.00 - дублет ($J = 3.6$ Гц), относящийся к протону в положении 3 фуранового кольца; от 8.43 до 8.57 - дублет ($J = 8.0$ Гц), относящийся к протону в положении 8 тиохромонового цикла.

По аналогичной схеме был получен 3-тенил-2-фурилхромон (**52**) из *o*-тиоацетофенона (схема 2.20).

Схема 2.20



На первом этапе ацилированием соединения **42** был получен эфир **49**, превращенный реакцией с ЛДА при -70°C в безводном ТГФ в дикетон **50**. Реакция последнего с фурфурилом протекала при комнатной температуре в этаноле в присутствии пиперидина как катализатора. Продукт конденсации **51** окисляли с помощью диоксида селена при кипячении в диоксане в течение 45 минут с получением 3-теноил-2-фурилхромона **52**. Структура последнего была доказана методами ЯМР спектроскопии, масс-спектрометрии высокого разрешения и рентгеноструктурного анализа (рис. 9):

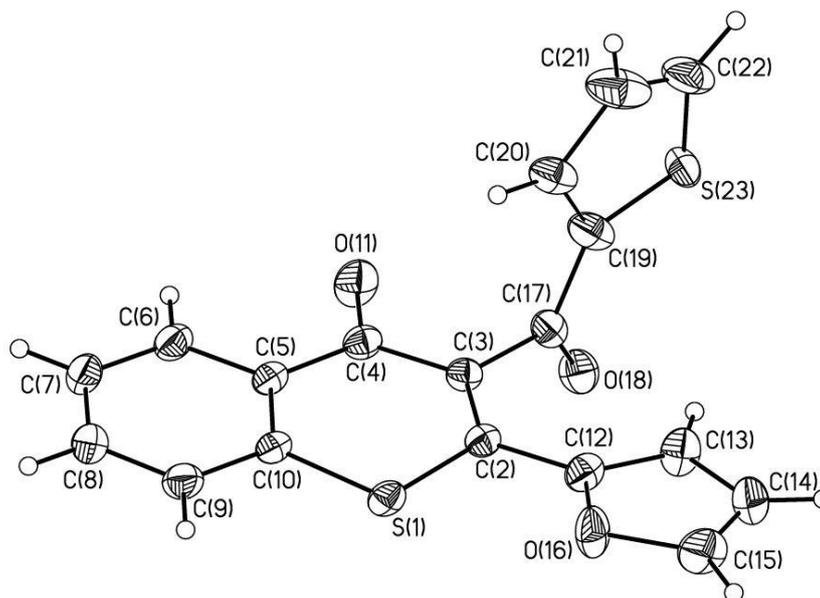
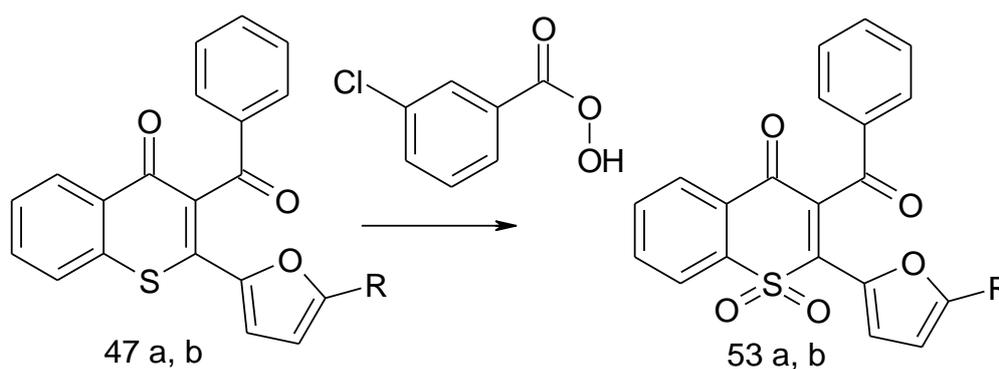


Рис. 9. Структура соединения **52** по данным РСА.

С целью изучения влияния электроноакцепторных групп на процесс фотоперегруппировки окислением бензотиопиранов **47** с помощью *m*-хлорпербензойной кислоты были получены сульфоны **53a** и **53b** (схема 2.21), с выходами 65 и 57% соответственно.

Схема 2.21



R = a) H,
b) Me

Реакцию проводили в хлористом метиле в течение двух суток. Структура соединений **53** была доказана методами масс-спектрометрии

высокого разрешения и ЯМР спектроскопии и рентгеноструктурного анализа для соединения **53a** (рис. 10).

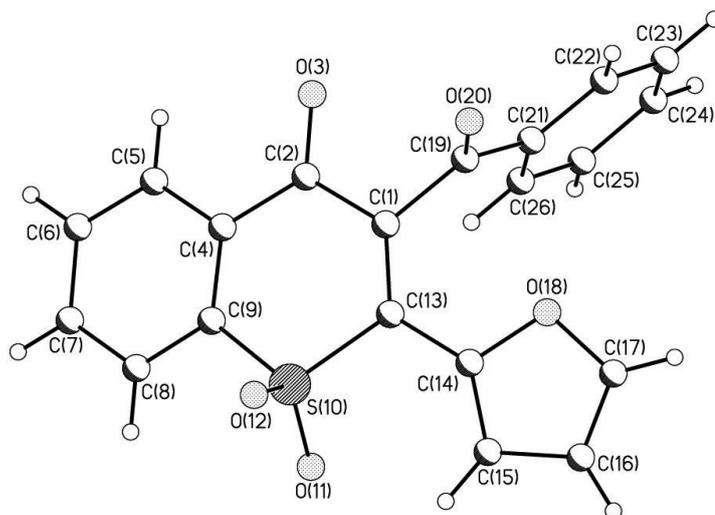


Рис. 10. Структура соединения **53a**.

Соединения **53a** и **53b** по своим свойствам резко отличаются от рассмотренных выше фотоактивных веществ. Можно предположить, что введение мощного электроноакцепторного заместителя в обоих случаях резко меняет механизм фототрансформации, о чём свидетельствует появление изобестических точек в спектрах поглощения при непрерывном облучении УФ светом. Добавим также, что фотопродукты слабой флуоресценцией, что побудило нас отказаться от дальнейшего изучения этих соединений.

Фотохимические характеристики полученных тиохромонов приведены в таблице 5.

Таблица 5. Спектрально-кинетические и люминесцентные характеристики тиохромонов.

Соединения	$\lambda_{A\text{ макс}}$, нм ($D_{A\text{ макс}}$)	$\lambda_{B\text{ макс}}$, нм ($D_{B\text{ макс}}$)	$D_{B\text{ макс}}/$ $D_{A\text{ макс}}$	$\lambda_{B\text{ фл. макс}}$, нм	$I_{B\text{ фл. макс}}$, отн. ед.	$\Delta\lambda$, нм	$\tau_{1/2\text{ флтр}}$, с
I	305(1.0)	306(0.61) 367(0.19) 435(0.15)	0.15	520	464	85	897

47a	293(0.61) 330(0.63)	424(0.09)	0.13	486	248	62	1580
47b	294(0.70) 343(1.20)	422(0.09)	0.07	494	372	72	457
52	294(0.75) 330(0.59)	330(0.45) 387(0.17) 445(0.10)	0.13	503	345	58	1545

Примечание: $\lambda_{A}^{\text{макс}}$, $\lambda_{B}^{\text{макс}}$, $\lambda_{A}^{\text{фл.макс}}$ и $\lambda_{B}^{\text{фл.макс}}$ – максимумы полос поглощения и флуоресценции исходной А и фотоиндуцированной В форм, соответственно; $D_{A}^{\text{макс}}$ и $D_{B}^{\text{макс}}$ – оптические плотности в максимумах полос поглощения исходной А и фотоиндуцированной В форм, соответственно; $I_{A}^{\text{фл.макс}}$ и $I_{B}^{\text{фл.макс}}$ – интенсивности флуоресценции в максимумах полос для исходной А и фотоиндуцированной В форм, соответственно; $\tau_{1/2}^{\text{фл.гр}}$ – время, за которое величина оптической плотности в максимуме полос поглощения снижается в 2 раза при облучении нефилтрованным светом.

Полосы поглощения исходных тиохромонов смещены в длинноволновую спектральную область по сравнению с сигналами хромона-стандарта **I**. Наибольший сдвиг максимума (38 нм) обнаружен для метильного производного **47b**. Максимумы полос поглощения фотопродуктов, наоборот, испытывают гипсохромный сдвиг на 11-13 нм. Аналогичный сдвиг на 26-34 нм наблюдается и для максимумов полос флуоресценции. Обращает на себя внимание тот факт, что Стоксов сдвиг для тиохромонов **47a**, **b** и **52** ($\Delta\lambda=58-72$ нм) в целом превышает значения таковых для большинства выше описанных фотоактивных веществ, хотя и несколько уступает параметру хромона-стандарта **I**. При этом следует подчеркнуть, что соединение **47a** почти вдвое превосходит последний по устойчивости к необратимым фотопревращениям.

Соединение **52** характеризуется соизмеримыми с соединением **I** по светочувствительности ($D_{B}^{\text{макс}}/ D_{A}^{\text{макс}}$), интенсивности флуоресценции фотопродукта ($I_{B}^{\text{фл.макс}}$) и положению длинноволновых полос поглощения фотопродукта ($\lambda_{B}^{\text{макс}}$) (рис. 11).

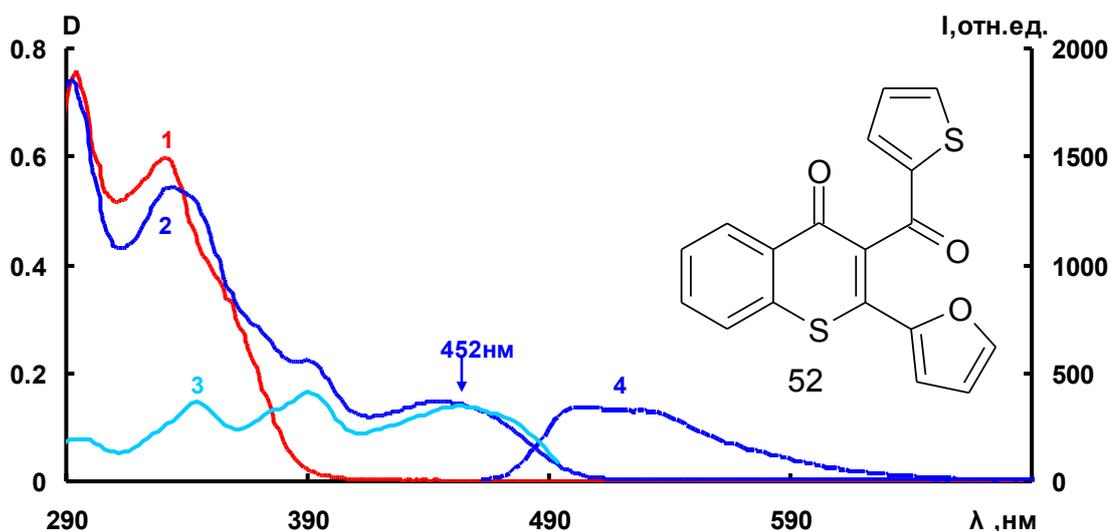


Рис. 11. Спектры поглощения (кр.1,2), возбуждения флуоресценции на длине волны 503нм (кр. 3) и флуоресценции на длине волны возбуждения 424 нм (кр.4) соединения **52** в толуоле до (кр.1) и после облучения УФ - светом через светофильтр УФС – 1 (кр.2,3,4).

Вместе с тем соединение **52** превосходит хромон **1** по устойчивости к необратимым фотохимическим превращениям ($\tau_{1/2}^{\text{флдр}}$) практически вдвое. К числу преимуществ относится также появление длинноволновой полосы поглощения исходного соединения, что позволяет использовать для получения фотопродукта длинноволновое УФ излучение.

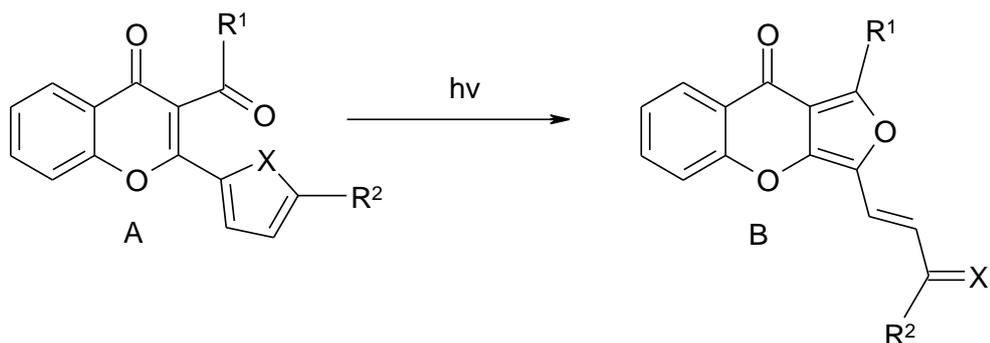
В целом, на наш взгляд, следует констатировать, что среди изученных типов соединений по совокупности свойств наибольшего внимания заслуживают бензопиранов и бензотиопиранов. Можно предположить, что направленный синтез веществ на основе обоих гетероциклов позволит предложить соединения, обладающие необходимым комплексом практически полезных свойств.

3.6. Исследование строения продуктов фотоперегруппировки

Важным этапом диссертационного исследования явилось определение строения продуктов фотоперегруппировки.

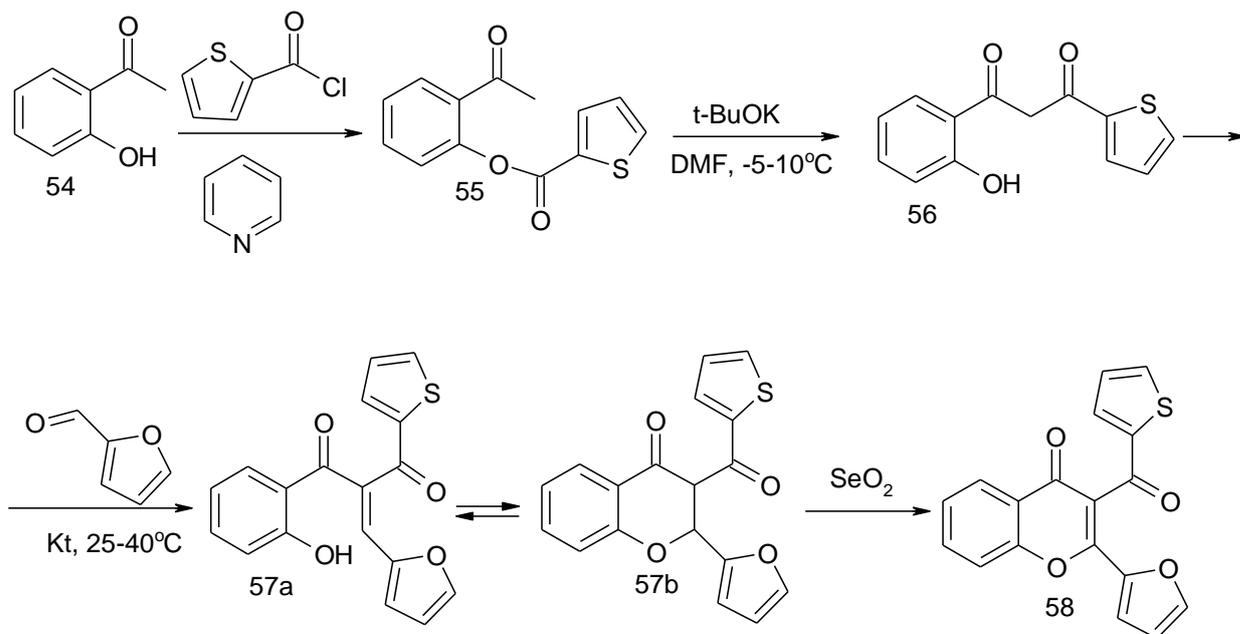
Хотя строение веществ **B** (схема 2.22), предложенное с учётом данных элементного анализа более полувека тому назад, в литературе не подвергалось сомнению, нам представлялось необходимым получить неопровержимые данные на основе метода РСА либо спектров двумерного ЯМР именно для производных этого достаточно хорошо изученного класса.

Схема 2.22



Для этого согласно схеме 2.23 было синтезировано соединение **58** [46].

Схема 2.23



Методика облучения этого хромо́на обрабатывалась нами в ОАО ЦНИТИ «Техномаш» на фотореакторе "Ace photochemical reaction assembly", ёмкостью 1000 мл (рис. 12), ртутной лампой мощностью 450 W и светофильтром (Pyrex 7740) (рис. 13).



Рис. 12. Фотореактор "Ace photochemical reaction assembly"

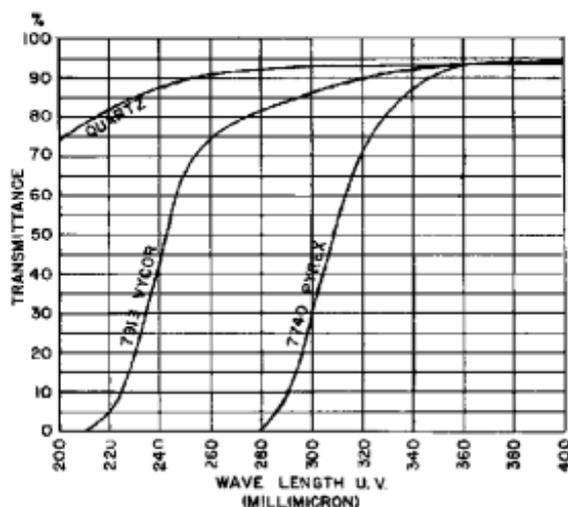
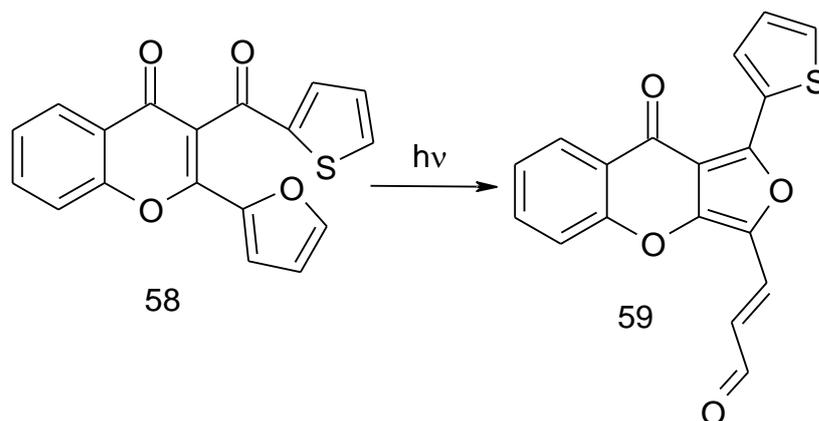


Рис. 13. Спектр пропускания светофильтра Pyrex 7740.

Контроль за протеканием реакции осуществляли методом ТСХ. Было найдено, что 1,5 часа – оптимальная продолжительность процесса фотооблучения, за которые наблюдалась максимальная конверсия исходного

хромона (схема 2.24), при минимальном образовании побочных продуктов. Методами препаративной хроматографии и последующей перекристаллизации фотопродукт **59** был выделен со степенью чистоты 95% (исходя из спектра ПМР).

Схема 2.24



По данным масс-спектропии высокого разрешения реакция протекает без изменения массы.

Для подтверждения структуры соединения **59** было проведено полное отнесение сигналов ЯМР ^1H и ^{13}C с помощью методик двумерной ЯМР спектроскопии, среди которых[†]:

- ^1H - ^1H COSY (COrrelation SpectroscopY) – корреляционная спектроскопия, демонстрирующая спин-спиновое взаимодействие между протонами, разделенными двумя или тремя химическими связями;
- ^1H - ^{13}C HSQC (Heteronuclear Single Quantum Coherence) – гетероядерная спектроскопия ЯМР, показывающая взаимодействие между атомами углерода и присоединенными к ним атомами водорода;

[†] Автор выражает благодарность сотруднику ИОХ РАН д.х.н. А.С. Шашкову за проведение двумерных экспериментов ЯМР и обсуждение результатов.

- ^1H - ^{13}C HMBC (Heteronuclear Multiple-Bond Correlation) – гетероядерная спектроскопия ЯМР, определяющая спиновую связь протонов с атомами углерода, удаленных от них на расстояние двух, трех, реже четырех химических связей.

Для удобства анализа исследуемое соединение изображено в виде фрагментов акриальдегида, тиафена и фууро[3,4- β]хроменона-9, где каждому из них присвоен определенный цвет (Рис. 14), а соответствующие сигналы представлены по принципу их принадлежности атомам того или иного остатка.

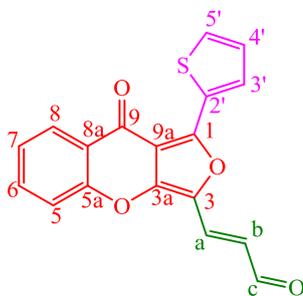


Рис. 14. Нумерация атомов соединения **59** и цветовая дифференцировка различных фрагментов

На начальном этапе с помощью метода ЯМР COSY были отнесены сигналы протонного ЯМР (рис. 15).

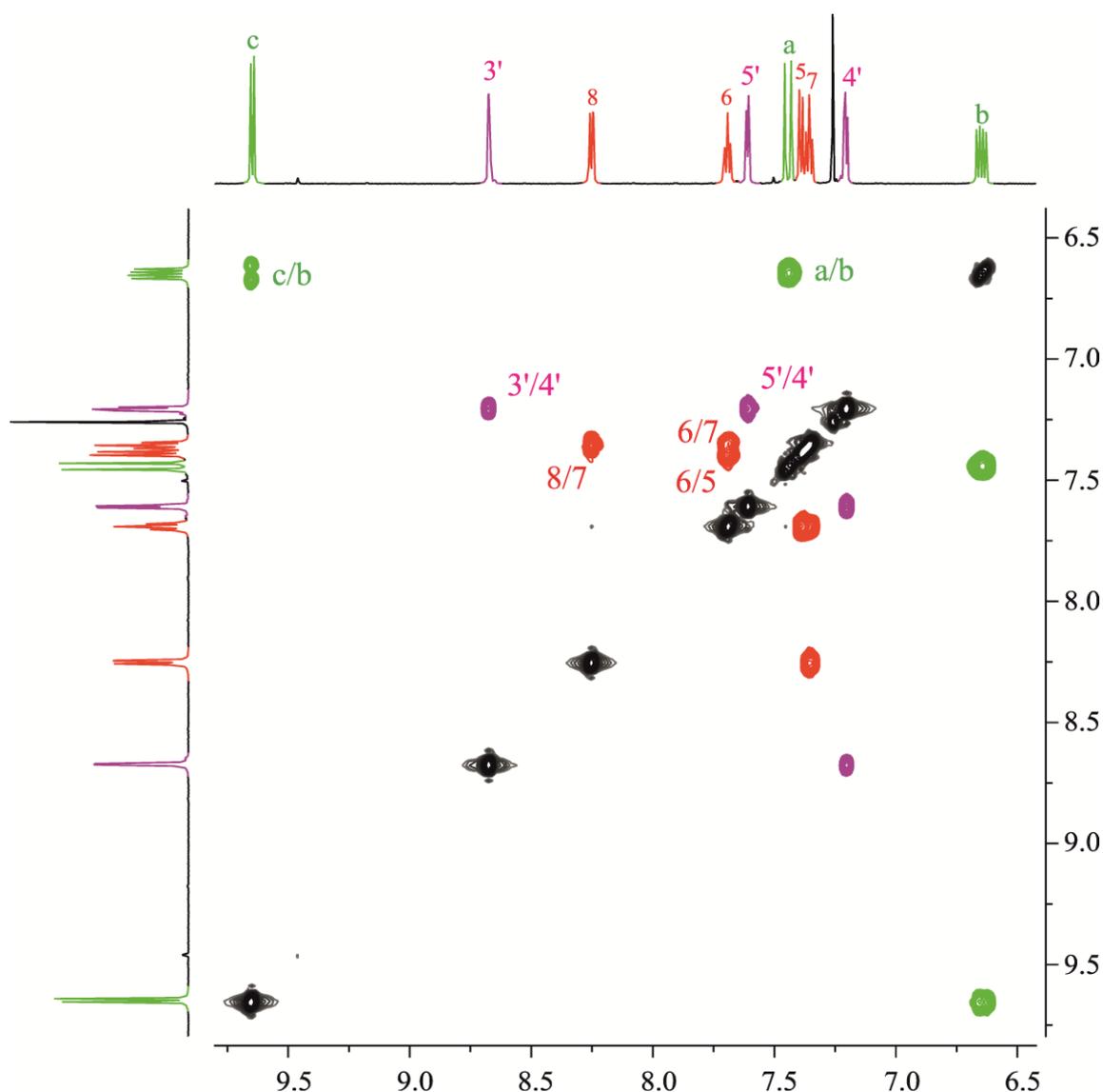


Рис. 15. Фрагмент COSY-спектра соединения **59**.

Очевидно, что самый слабый сигнал в спектре ^1H относится к H^c при 9.65 м.д, образующий кросс-пик с H^b при 6.65 м.д. Корреляция H^b/H^a представлена при 6.65/7.44 м.д. Сигналы протонного спектра, а также корреляционные пики в COSY были обозначены зеленым цветом. Протоны, принадлежащие тиофеновой спиновой системе, в COSY-спектре проявляют два кросс-пика (обозначены фиолетовым) при $\delta_{\text{H}}/\delta_{\text{H}}$ 8.67/7.21 м.д. и 7.61/7.21 м.д. (взаимодействиям $\text{H}^{3'}/\text{H}^{4'}$ и $\text{H}^{5'}/\text{H}^{4'}$ соответственно). Вывод о положении сигнала $\text{H}^{3'}$ сделан на основании величины константы спин-спинового взаимодействия с $\text{H}^{4'}$ ($^3J = 3.8$ Гц), которая для производных тиофенового ряда всегда меньше величины КССВ между $\text{H}^{5'}$ и $\text{H}^{4'}$ ($^3J = 4.9$ Гц). На данном

этапе невозможно провести отнесение сигналов атомов водорода трицикла, отмеченных красным цветом.

Следующей стадией анализа была интерпретация результатов HSQC эксперимента. Зная положения сигналов протонов, можно легко сделать отнесение сигналов соответствующих атомов углерода (Рис. 16).

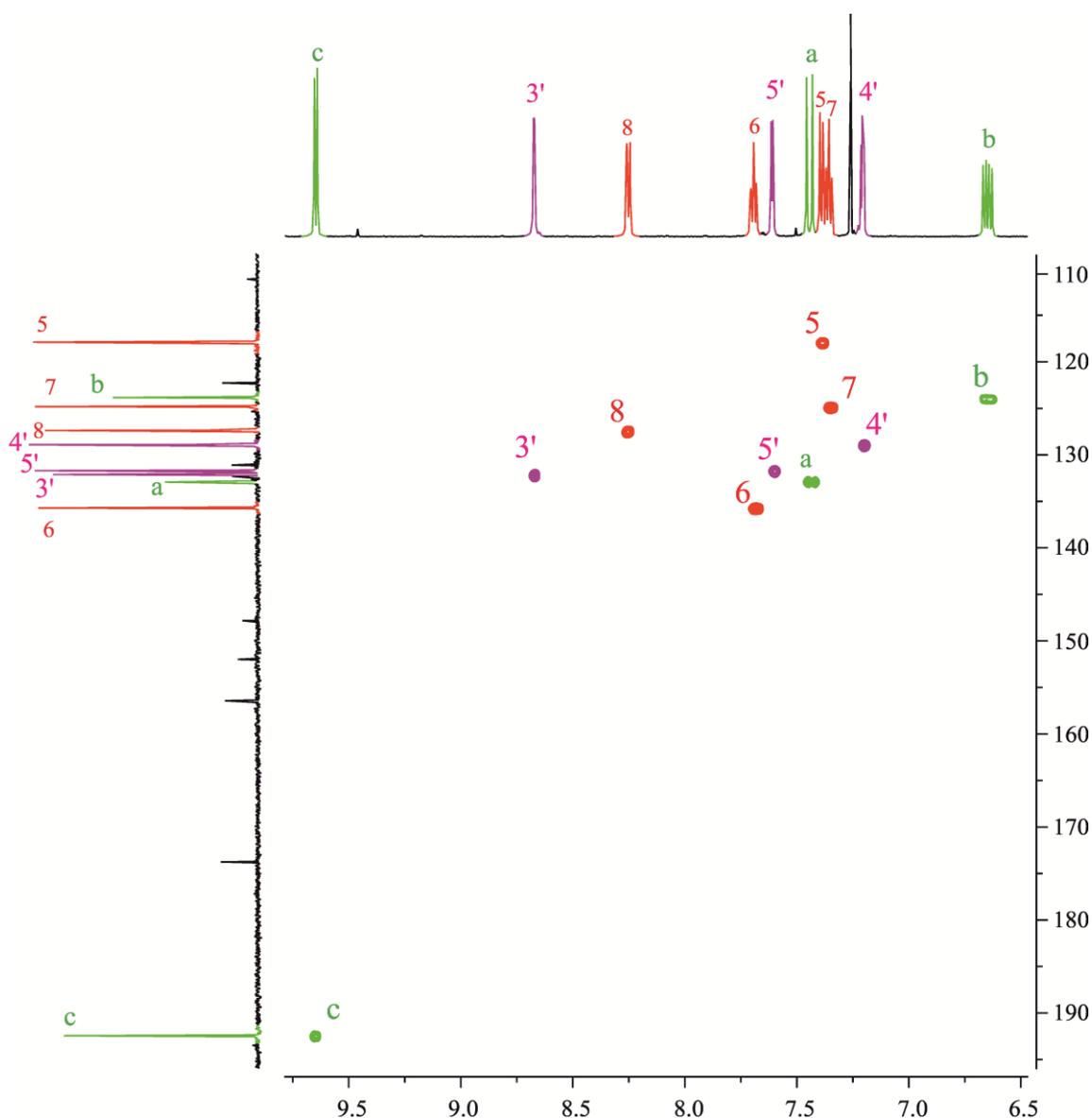


Рис. 16. Фрагмент HSQC-спектра соединения **59**. Сигналы выделены цветом для обозначения их принадлежности к своим спиновым системам. Отнесение выполнено на основании протонного спектра.

Вначале были определены положения сигналов атомов углерода акриральдегидного остатка по кросс-пикам, окрашенным в зелёный цвет:

сигнал при 192.4 м.д. принадлежит атому C^c , при 123.8 м.д. – C^b и при 132.9 м.д. – C^a . Аналогичным образом были найдены сигналы атомов углерода 3', 4' и 5' при 132.3, 128.9 и 131.7 м.д., соответственно. Анализ НМВС-спектра (рис. 17) позволил полностью завершить отнесение сигналов.

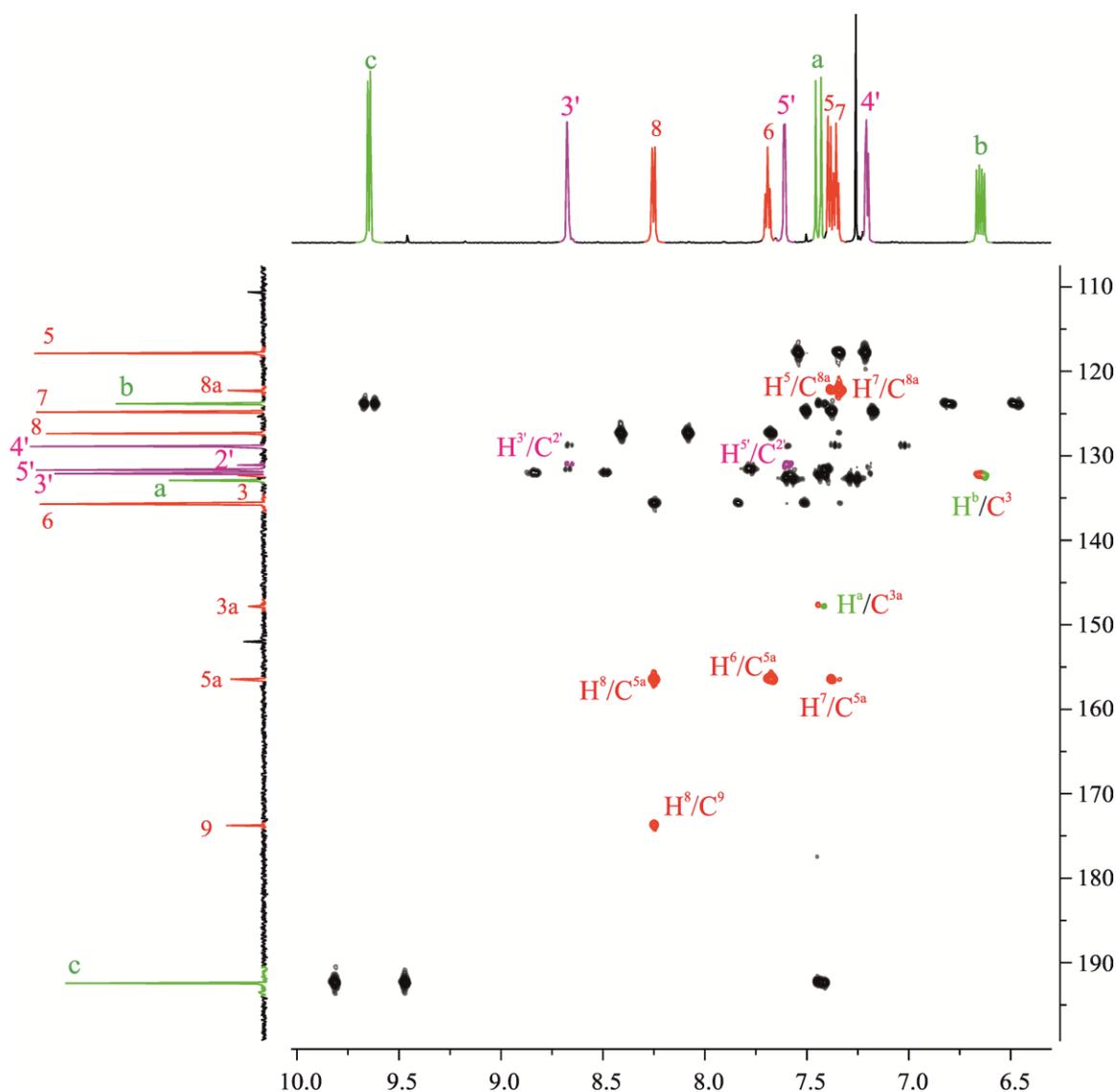


Рис. 17. Фрагмент НМВС-спектра соединения **59**. Цветом помечены только значимые для отнесения кросс-пики.

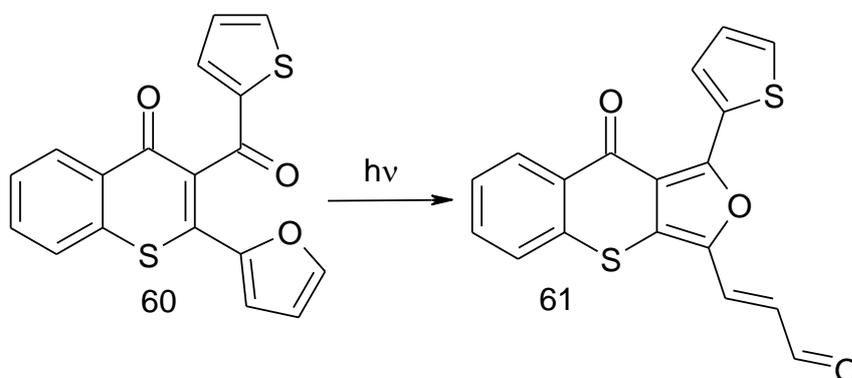
Сигнал протона H^8 при 8.25 м.д. дает кросс-пик со слабопольным сигналом атома углерода, принадлежащему атому C^9 при 173.8 м.д. С помощью COSY-спектра, были отнесены сигналы H^7 , H^6 и H^5 (7.36, 7.69 и 7.39 м.д., соответственно). Положение сигналов для СН-групп

хроменонового цикла в ЯМР ^{13}C для атомов C5, C6, C7 и C8 (δ 117.9, 135.7, 124.8 и 127.2 м.д., соответственно). В спектре НМВС присутствуют три кросс-пика для атома углерода C^{5a} при 156,4 м.д. с протонами Н⁸, Н⁶ и Н⁷. Атом C^{8a} даёт два кросс-пика в спектре с Н⁷ и Н⁵ при $\delta_{\text{H}}/\delta_{\text{C}}$ 7.36/122.3 и 7.39/122.3 м.д., соответственно. Сигнал, принадлежащий C^{2'} при 131.1 м.д. отнесён на основании корреляций с Н^{3'} и с Н^{5'}.

Кросс-пик Н/С при 6.65/132.3 м.д. был отнесён к корреляции Н^b/C³, а взаимодействие Н^a с C^{3a} проявляется при 7.44/147.8 м.д. Два пика в спектре ЯМР ^{13}C , не дающие ни одной корреляции в спектре НМВС, при 110.6 и 152.0 м.д. принадлежат атомам в положениях 9a и 1, соответственно. Они были отнесены на основании величины химических сдвигов.

Таким образом, в диссертации разработана методика фотооблучения вещества **58** и впервые исследовано строение продукта фотоперегруппировки **59** с помощью методов двумерного ЯМР, которые с одной стороны позволили строго доказать его структуру, а с другой – надёжно идентифицировать продукты фототрансформаций аналогичных веществ с фурилпропеноновым фрагментом. Так, полученные данные явились основой для определения строения фотопродукта **61** (схема 2.25), который был выделен методом препаративной хроматографии.

Схема 2.25



Подобно характеристичным сигналам, которые наблюдались для фотопродукта **59**, в ЯМР спектре соединения **61** присутствует сигнал протона при альдегидной группе в области 9,72 м.д. (d, $J = 7.9$ Гц) и сигнал в области 6.65–6.75 (dd, $J = 15.6, 7.9$ Гц). В масс спектре исследуемого вещества **61** наблюдается аналогичная соединению **59** фрагментация: наряду с пиком молекулярного иона фиксируются пики фрагментов, обусловленных отрывом от молекулы групп CO и CH-CH-CO.

Таким образом, на наш взгляд, можно констатировать, что фотоперегруппировка 3-тенил-2-(фуран-2-ил)тиохромона (**59**) и 3-тенил-2-(фуран-2-ил)хромона (**61**) идет по схожему механизму и дает аналогичные 1-тиенилфуоро[3,4-*b*]тиохромоновую и хромоновую флуоресцентные структуры.

4. Выводы

1. Разработаны методы синтеза 3-ароил-2-фурилтиохромонов, 5-ароил-4-фурилпроизводных тиазолов, 2-ароил-3-фурилбензохиноксалинов, 2-ароил-3-фурилбензофуранов и 2-ароил-3-фурил-бензотиофенов с 3-фурилпропеновым фрагментом.

2. Изучено поведение синтезированных соединений при облучении УФ светом. Установлено, что 2-ароил-3-фурилбензофураны, 2-ароил-3-фурилбензотиофены и 3-ароил-2-фурилтиохромоны под действием УФ света перегруппировываются в продукты, обладающие флуоресценцией, тогда как фотопродукты аналогичных производных тиазола и хиноксалина не флуоресцируют или обладают слабой люминисценцией.

3. Предложены препаративные методики получения (*E*)-3-[3-оксопроп-1-ен-1-ил]-1-тиофен-2-ил-9Н-фурано[3,4-*b*]хромен-9-она и -тиохромен-9-она, как типичных продуктов фотопревращений и установлено их строение.

4. Проведена оценка физико-химических параметров исходных гетероциклических соединений и их фотоиндуцированных форм. Показано, что наилучшей совокупностью свойств (светочувствительности, фотостабильности, интенсивности фотоиндуцированной флуоресценции, величины Стоксова сдвига, совместимости положения полос поглощения и флуоресценции с источниками активирующего излучения и спектральной областью приемников излучения) обладают 3-ароил-2-фурилтиохромоны, что позволяет рекомендовать производные этой структуры для дальнейшего изучения в устройствах оптической памяти.

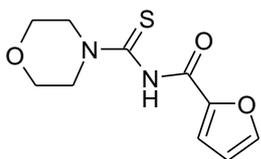
5. Экспериментальная часть

Спектры ЯМР ^1H регистрировали на приборах Bruker AC-200 (200 МГц) и Bruker AM-300 (300 МГц), спектры ЯМР ^{13}C на приборе Bruker AM-300 (75 МГц), внутренний стандарт остаточные протоны и атом углерода растворителя. Спектры высокого разрешения были зарегистрированы на приборе Bruker micrOTOF II методом электрораспылительной ионизации (ESI). Измерения выполнены на положительных (напряжение на капилляре – 4500 V) или отрицательных (напряжение на капилляре 3200 V) ионах. Диапазон сканирования масс — m/z 50 — 3000 Д, калибровка — внешняя или внутренняя (Electrospray Calibrant Solution, Fluka). Использовался шприцевой ввод вещества для растворов в ацетонитриле, метаноле или воде, скорость потока — 3 мкл/мин. Газ-распылитель — азот (3 л/мин), температура интерфейса — 180°C. Температуры плавления измеряли на нагревательном столике Voetius и не корректировали. Для анализа всех реакционных масс и контроля чистоты выделенных соединений использовали метод ТСХ на пластинах Merck Silica gel 60 F254 UV-254.

Спектрофотометрические измерения (фотостационарные спектры) кинетики процессов фотоокрашивания и фотодеградации

фотоиндуцированной формы исследуемого соединения в растворе проводились с использованием спектрофотометра «Cary 50» (Varian). Спектры флуоресценции снимались на спектрофлуориметре «CARY ECLIPSE» (Varian). В качестве растворителя использовался толуол фирмы «Aldrich». Рабочая концентрация раствора составляла $C=4 \cdot 10^{-5}$ М. Для измерения использовалась кварцевая кювета толщиной 1 см. Облучение осуществлялось фильтрованным светом лампы LC-4 Hamamatsu. Облучение осуществляли светом лампы LC-4 Hamamatsu через УФ светофильтр (фотоокрашивание). Эффективность фотоокрашивания соединений оценивали по максимальному значению фотоиндуцированной оптической плотности в максимуме полосы поглощения фотопродукта. Её определяли из кинетической кривой зависимости оптической плотности от времени облучения после установления фотостационарного состояния и нормировали на величину оптической плотности в максимуме полосы поглощения исходного соединения.

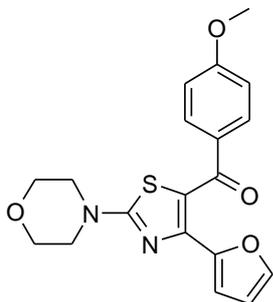
N-(Морфолин-4-илкарботиоил)-2-фуран-2-карбоксамид (4). К



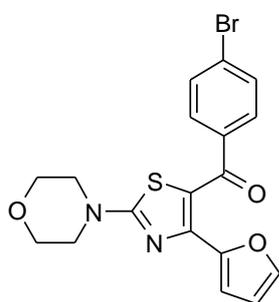
хлорангидриду **3** (7.8 г, 60 ммоль) добавляют NH_4SCN (4.56 г, 60 ммоль) в 30 мл сухого ацетона. Через 20 минут перемешивания прикапывали морфолин (5.22 г, 60 ммоль). Смесь оставляли на ночь. Выливали смесь в воду, отфильтровывали осадок. Перекристаллизовывали из этанола. Выход 4.0 г (27 %). Т. пл. = 153–155°C (лит. 158°C) [157].

Получение метанонов 5 (общая методика). Смесь N-(морфолин-4-илкарботиоил)-2-фуран-2-карбоксамиды (**7**) (0.93 г, 3.9 ммоль) и α -бромацетофенона (3.9 ммоль) перемешивали в ДМФА в течение 3ч при 45°C. Реакционную массу выливали в воду, отфильтровывали выпавшее вещество. Перекристаллизовывали из этанола.

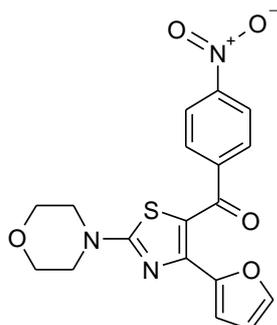
(4-Метоксифенил)-[4-(фуран-2-ил)-2-(морфолин-4-ил)тиазол-5-ил]метанон (5a). Выход 1.11 г (78%). Т. пл.= 135–137°C (этанол). ¹H ЯМР (300 МГц, CDCl₃) δ 7.68 (д, *J* = 8.6 Гц, 2H), 7.16 (с, 1H), 6.84 – 6.71 (м, 3H), 6.29 (с, 1H), 3.89 – 3.72 (м, 7H), 3.64 – 3.48 (м, 4H). ¹³C ЯМР (75 МГц, CDCl₃) δ 186.66, 171.27, 162.65, 148.69, 146.10, 143.22, 131.84, 131.15, 120.97, 113.26, 112.82, 111.37, 66.03, 55.38, 48.06. Масс-спектр высокого разрешения: вычислено для C₁₉H₁₈N₂O₄S [M+H]⁺ 371.1060; найдено *m/z* 371.1059; вычислено для C₁₉H₁₈N₂O₄S [M+Na]⁺ 393.0879; найдено *m/z* 393.0879; вычислено для C₁₉H₁₈N₂O₄S [M+K]⁺ 409.0619; найдено *m/z* 409.0616.



(4-Бромфенил)-[4-(фуран-2-ил)-2-(морфолин-4-ил)тиазол-5-ил]метанон (5b). Выход 1.9 г (72%). Т. пл.= 173–175°C (этанол). ¹H ЯМР (300 МГц, CDCl₃) δ 7.49 (д, *J* = 8.0 Гц, 2H), 7.41 (д, *J* = 8.2 Гц, 2H), 7.10 (с, 1H), 6.81 (с, 1H), 6.31 (с, 1H), 3.81 (с, 4H), 3.60 (с, 4H). ¹³C ЯМР (75 МГц, CDCl₃) δ 186.70, 171.69, 148.38, 147.32, 143.47, 138.28, 131.17, 130.09, 126.25, 120.99, 113.34, 111.57, 66.00, 48.06. Масс-спектр высокого разрешения: вычислено для C₁₈H₁₅BrN₂O₃S [M+H]⁺ 419.0060; найдено *m/z* 419.0051; вычислено для C₁₈H₁₅BrN₂O₃S [M+Na]⁺ 440.9879; найдено *m/z* 440.9869.



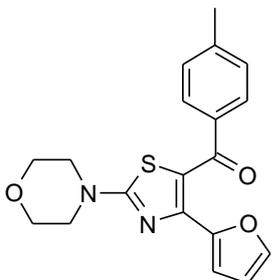
(4-Нитрофенил)-[4-(фуран-2-ил)-2-(морфолин-4-ил)тиазол-5-ил]метанон (5c). Выход 1.45 г (75%). Т. пл.= 175–177°C (этанол). ¹H ЯМР (300 МГц, ДМСО-d₆) δ 8.13 (д, *J* = 8.4 Гц, 2H), 7.70 (д, *J* = 8.4 Гц, 2H), 7.28 (с, 1H), 6.83 (д, *J* = 2.8 Гц, 1H), 6.39 (с, 1H), 3.72 (с, 4H), 3.58 (с, 4H). ¹³C ЯМР (75 МГц, ДМСО-d₆) δ 185.77, 171.96, 148.95, 148.50, 148.01, 145.40, 144.83, 129.48, 123.64, 120.78, 114.18, 112.33, 65.73, 48.27. Масс-спектр высокого разрешения:



вычислено для $C_{18}H_{15}N_3O_5S$ $[M+H]^+$ 386.0805; найдено m/z 386.0801;
вычислено для $C_{18}H_{15}N_3O_5S$ $[M+Na]^+$ 408.0625; найдено m/z 408.0619.

(4-Метилфенил)-[4-(фуран-2-ил)-2-(морфолин-4-ил)тиазол-5-

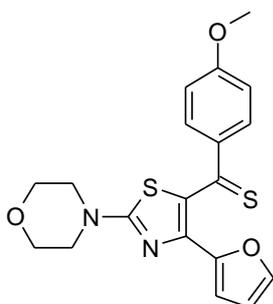
ил]метанон (5d). Выход 1.11 г (81%) Т.пл. = 144–145°C. Спектр 1H ЯМР (300 МГц, $CDCl_3$, δ) 7.56 (д, $J = 7.9$ Гц, 2H), 7.07-7.14 (м, 3H), 6.83 (д, $J = 2.9$ Гц, 1H), 6.27 (с, 1H), 3.79-3.81 (м, 4H), 3.59-3.61 (м, 4H), 2.33 (с, 3H). Спектр ^{13}C ЯМР (50.32 МГц, $CDCl_3$, δ , м.д.): 171.31, 143.10, 142.23, 136.63, 128.75, 128.52, 113.01, 111.23, 65.91, 47.92, 21.41. Масс-спектр, m/z ($I_{отн}$, %): 354 (63), 326 $[M - C_2H_4]^+$ (7), 123 $[C_6H_3OS]^+$ (36), 120 $[Ph(CO)O]^+$ (84), 93 $[PhO]^+$ (100). Вычислено для $C_{19}H_{18}N_2O_3S$, %: С, 64.39; Н, 5.12, N, 7.90. Найдено, %: С, 64.42; Н, 5.15; N 7.88.



Получение метантионов 6, 8, 11 (общая методика). К раствору соответствующего тиазола **5** (1 ммоль) (**7**, **10** (0.5 ммоль)) в хлористом метиле добавили пентасульфид фосфора (0.9 г, 2 ммоль для тиазолов **5**; 0.45 г, 1 ммоль для тиазолов **7** и **10**), реакционную смесь перемешивали при комнатной температуре до окончания реакции (ТСХ). Раствор промывали водным раствором гидрокарбоната натрия, водой, высушивали и упаривали. Перекристаллизовывали из этанола.

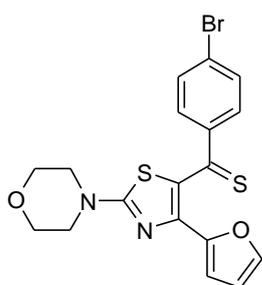
(4-Метоксифенил)-[4-(фуран-2-ил)-2-(морфолин-4-ил)тиазол-5-

ил]метантион (6a). Выход 0.21 г (54%). Т. пл.= 204–206°C (этанол). 1H ЯМР (300 МГц, $CDCl_3$) δ 7.56 (д, $J = 8.7$ Гц, 2H), 7.02 (с, 1H), 6.64 (д, $J = 8.7$ Гц, 2H), 6.41 (д, $J = 3.3$ Гц, 1H), 6.17 (д, $J = 1.5$ Гц, 1H), 3.88 – 3.72 (м, 7H), 3.72 – 3.55 (м, 4H). ^{13}C ЯМР (75 МГц, $CDCl_3$) δ 216.37, 173.19, 161.97, 148.74, 143.70, 141.88, 140.01, 135.56, 130.39, 113.79, 112.97, 111.44, 66.05, 55.42, 47.93. Масс-спектр высокого разрешения: вычислено для $C_{19}H_{18}N_2O_3S_2$ $[M-H]^+$ 385.0675; найдено m/z



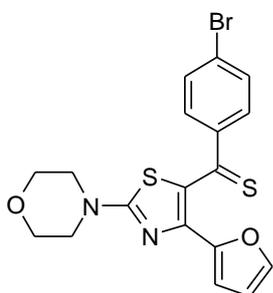
371.1059; вычислено для $C_{19}H_{18}N_2O_3S_2$ $[M+H]^+$ 387.0832; найдено m/z 387.0827; вычислено для $C_{19}H_{18}N_2O_3S_2$ $[M+Na]^+$ 409.0651; найдено m/z 409.0664.

(4-Бромфенил)-[4-(фуран-2-ил)-2-(морфолин-4-ил)тиазол-5-ил]метантион (6b). Выход 0.3 г (68%). Т. пл.= 202–204°C (этанол). 1H ЯМР



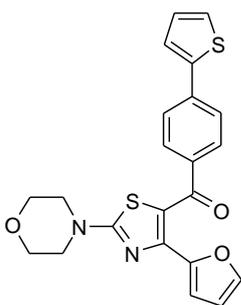
(300 МГц, $CDCl_3$) δ 7.36 (д, $J = 8.5$ Гц, 2H), 7.25 (д, $J = 8.4$ Гц, 2H), 6.98 (с, 1H), 6.50 (д, $J = 3.4$ Гц, 1H), 6.22 (дд, $J = 3.2, 1.7$ Гц, 1H), 3.90 – 3.77 (м, 4H), 3.75 – 3.62 (м, 4H). ^{13}C ЯМР (75 МГц, $CDCl_3$) δ 215.33, 173.76, 148.43, 145.72, 144.07, 142.82, 136.20, 130.66, 129.30, 124.46, 114.33, 111.65, 66.04, 48.04. Масс-спектр высокого разрешения: вычислено для $C_{18}H_{15}BrN_2O_2S_2$ $[M-H]^+$ 432.9675; найдено m/z 432.9684.

(4-Метилфенил)-[4-(фуран-2-ил)-2-(морфолин-4-ил)тиазол-5-ил]метантион (6с). Выход 0.26 г (71%). Т. пл.= 193–195°C (этанол). 1H ЯМР



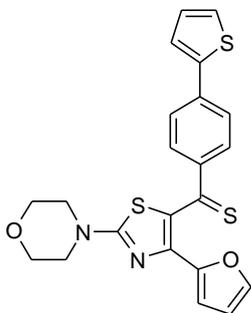
(300 МГц, $CDCl_3$) δ 7.43 (д, $J = 7.9$ Гц, 2H), 7.03 – 6.84 (м, 3H), 6.39 (с, 1H), 6.15 (с, 1H), 3.80 (д, $J = 4.5$ Гц, 4H), 3.67 (д, $J = 4.3$ Гц, 4H), 2.25 (с, 3H). ^{13}C ЯМР (75 МГц, $CDCl_3$) δ 217.67, 173.48, 148.64, 144.37, 143.67, 142.26, 140.85, 136.03, 128.27, 128.19, 113.98, 111.35, 66.06, 47.95, 21.34. Масс-спектр высокого разрешения: вычислено для $C_{19}H_{18}N_2O_2S_2$ $[M-H]^+$ 369.0726; найдено m/z 369.0722; вычислено для $C_{19}H_{18}N_2O_2S_2$ $[M+Na]^+$ 393.0702; найдено m/z 393.0710.

[4-Фуран-2-ил-2-морфолин-2-ил-4-илтиазол-5-ил]-[4-(тиофен-2-ил)фенил]метанон (7). Смесь (4-бромфенил)-[4-(фуран-2-ил)-2-(морфолин-4-ил)тиазол-5-ил]метанона (**5b**) (0.84 г, 2 ммоль), тиофен-2-бороновой кислоты (0.512 г, 4 ммоль), 10-водного карбоната натрия (2.86 г), тетраakis(трифенилфосфин)палладия (0) $Pd[P(C_6H_5)_3]_4$ (60 мг), воды (2 мл) и диоксана (20 мл) кипятили в атмосфере аргона. Протекание реакции



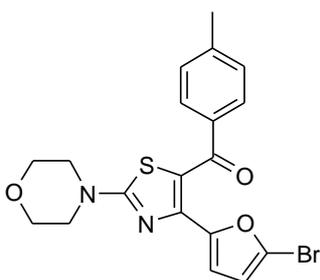
контролировали с помощью ТСХ. После 4 часов кипячения смесь выливали в воду, осадок отфильтровывали, промывали водой и высушивали. Продукт очищали флэш-хроматографией (дихлорметан/ петролейный эфир 1/1). Выход 0.54 г (64%). Т. пл.= 169–171°C (этанол). ^1H ЯМР (300 МГц, ДМСО- d_6) δ 7.72 – 7.50 (м, 6H), 7.35 (с, 1H), 7.19 – 7.08 (м, 1H), 6.84 (с, 1H), 6.39 (с, 1H), 3.72 (д, $J = 3.8$ Гц, 4H), 3.56 (с, 4H). ^{13}C ЯМР (75 МГц, ДМСО- d_6) δ 186.50, 171.34, 148.61, 146.92, 144.43, 142.59, 138.19, 137.23, 129.62, 129.19, 127.49, 125.51, 125.21, 120.48, 113.41, 112.11, 65.75, 48.22. Масс-спектр высокого разрешения: вычислено для $\text{C}_{22}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_3\text{S}_2$ $[\text{M}+\text{H}]^+$ 423.0832; найдено m/z 423.0828; вычислено для $\text{C}_{22}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_3\text{S}_2$ $[\text{M}+\text{Na}]^+$ 445.0651; найдено m/z 445.0646.

[4-(Фуран-2-ил)-2-(морфолин-4-ил)тиазол-5-ил]-[4-(тиофен-2-ил)фенил]метантион (8). Выход 125 мг (57%). Т. пл.= 197–199°C (этанол).



^1H ЯМР (300 МГц, CDCl_3) δ 7.54 (д, $J = 8.3$ Гц, 2H), 7.43 – 7.28 (м, 4H), 7.16 – 7.03 (м, 1H), 6.96 (с, 1H), 6.50 (д, $J = 3.3$ Гц, 1H), 6.23 – 6.10 (м, 1H), 3.95 – 3.75 (м, 4H), 3.76 – 3.60 (м, 4H). ^{13}C ЯМР (75 МГц, CDCl_3) δ 216.11, 173.60, 148.58, 145.80, 143.94, 143.60, 142.50, 136.17, 136.03, 128.77, 128.23, 125.68, 124.82, 123.74, 114.16, 111.55, 66.06, 48.00. Масс-спектр высокого разрешения: вычислено для $\text{C}_{22}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_2\text{S}_3$ $[\text{M}-\text{H}]^+$ 437.0447; найдено m/z 437.0440; вычислено для $\text{C}_{22}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_2\text{S}_3$ $[\text{M}+\text{Na}]^+$ 461.0423; найдено m/z 461.0429.

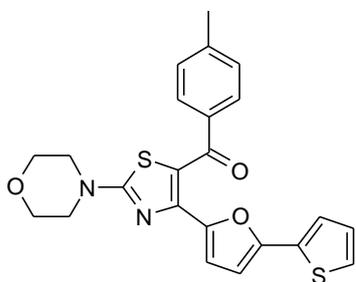
[4-(5-Бромфуран-2-ил)-2-(морфолин-4-ил)тиазол-5-ил]-*n*-



толилметанон (9). 5-(*n*-Толлил)-(4-фуран-2-ил-2-морфолин-4-илтиазол-5-ил)-метанон (**5d**) (708 мг, 2 ммоль) и NBS (356 мг, 2 ммоль) перемешивали в 10 мл хлороформа при 60°C в течение 10 ч. Растворитель упаривали,. Выход 340 мг (85%). Т. пл.= 122–124°C

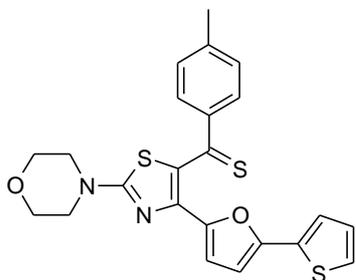
(этанол). ^1H ЯМР (300 МГц, CDCl_3) δ 7.51 (д, $J = 7.8$ Гц, 2H), 7.08 (д, $J = 7.7$ Гц, 2H), 6.82 (д, $J = 3.2$ Гц, 1H), 6.19 (д, $J = 3.2$ Гц, 1H), 3.89 – 3.68 (м, 4H), 3.56 (д, $J = 4.4$ Гц, 4H), 2.33 (с, 3H). ^{13}C ЯМР (75 МГц, CDCl_3) δ 187.49, 171.37, 150.54, 145.38, 142.48, 136.88, 128.67, 128.64, 123.10, 121.73, 115.13, 113.18, 65.97, 48.03, 21.57. Масс-спектр высокого разрешения: вычислено для $\text{C}_{19}\text{H}_{17}\text{BrN}_2\text{O}_3\text{S}$ $[\text{M}+\text{H}]^+$ 433.0216; найдено m/z 433.0224; вычислено для $\text{C}_{19}\text{H}_{17}\text{BrN}_2\text{O}_3\text{S}$ $[\text{M}+\text{Na}]^+$ 455.0035; найдено m/z 455.0041.

[2-(Морфолин-4-ил)-4-(5-(тиофен-2-ил)фуран-2-ил)тиазол-5-ил]-*n*-толилметанон (10). Получали аналогично **10b**. Выход 159 мг (73%). Т. пл.=



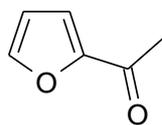
158–160°C (этанол). ^1H ЯМР (300 МГц, CDCl_3) δ 7.61 (т, $J = 10.1$ Гц, 2H), 7.14 (д, $J = 4.9$ Гц, 1H), 7.03 (д, $J = 7.9$ Гц, 2H), 6.97 – 6.83 (м, 2H), 6.73 (д, $J = 3.5$ Гц, 1H), 6.42 (д, $J = 3.5$ Гц, 1H), 3.92 – 3.74 (м, 4H), 3.69 – 3.52 (м, 4H), 2.19 (с, 3H). ^{13}C ЯМР (75 МГц, CDCl_3) δ 187.69, 171.30, 150.27, 148.03, 145.54, 142.66, 136.55, 132.55, 129.15, 128.62, 127.30, 124.60, 123.57, 121.50, 114.94, 106.82, 66.08, 48.03, 21.38. Масс-спектр высокого разрешения: вычислено для $\text{C}_{23}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_3\text{S}_2$ $[\text{M}+\text{H}]^+$ 437.0988; найдено m/z 437.0982; вычислено для $\text{C}_{23}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_3\text{S}_2$ $[\text{M}+\text{Na}]^+$ 459.0808; найдено m/z 459.0803.

[2-(Морфолин-4-ил)-4-(5-(тиофен-2-ил)фуран-2-ил)тиазол-5-ил]-*n*-толилметантион (11). Выход 131 мг 58%. Т. пл.=



194–196°C (этанол). ^1H ЯМР (300 МГц, CDCl_3) δ 7.49 (д, $J = 7.8$ Гц, 2H), 7.20 (д, $J = 4.7$ Гц, 1H), 6.95 (д, $J = 4.3$ Гц, 1H), 6.90 – 6.76 (м, 3H), 6.71 (д, $J = 3.3$ Гц, 1H), 6.33 (д, $J = 3.2$ Гц, 1H), 3.83 (д, $J = 4.6$ Гц, 4H), 3.70 (д, $J = 4.4$ Гц, 4H), 2.03 (с, 3H). ^{13}C ЯМР (75 МГц, CDCl_3) δ 216.68, 173.40, 150.97, 148.19, 144.21, 141.51, 141.18, 135.72, 132.20, 128.46, 128.24, 127.25, 124.82, 124.16, 116.36, 106.99, 66.09, 47.94, 21.09. Масс-спектр высокого разрешения: вычислено для $\text{C}_{23}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_2\text{S}_3$

$[M-H]^+$ 451.0603; найдено m/z 451.0591; вычислено для $C_{23}H_{20}N_2O_2S_3$ $[M+H]^+$ 453.0760; найдено m/z 453.0749; вычислено для $C_{23}H_{20}N_2O_2S_3$ $[M+Na]^+$ 475.0579; найдено m/z 475.0581.



2-Ацетилфуран (12). К смеси фурана (34 г, 0.5 моль) и уксусного ангидрида (51 г, 0.5 моль) при перемешивании добавляли смесь уксусного ангидрида (51 г, 0.5 моль) и H_3PO_4 (5 г, 85% водн. р-р) при температуре 35–40°C. Раствор перемешивали при 55–60°C в течение 1.5 ч, после чего выливали в холодную воду (200 мл). Смесь экстрагировали бензолом, органическую фазу промывали водой, 10%-ным раствором Na_2CO_3 и снова водой. Высушивали над сульфатом натрия, упаривали растворитель при пониженном давлении. Продукт очищали вакуумной перегонкой, собирая фракцию при 64–66°C (15 мм.рт.ст.) [63]. Выход 35.8 г (65%).

Синтез халконов 13 (общая методика). Смесь ацетилфурана (12) (2.2 г, 20 ммоль), бензальдегида (20 ммоль), этанола (30 мл) и водного раствора $NaOH$ (10 мл H_2O + 1г $NaOH$) перемешивали в течение 2 ч. Смесь разбавляли водой (50 мл), отфильтровывали образующийся осадок, перекристаллизовывали из этанола.

1-Фуран-2-ил-3-(4-хлорфенил)пропенон (13а). Выход 2.93 г (63%). Т. пл. = 134–136°C (лит. 136°C) [64].

3-(4-Метилфенил)-1-фуран-2-илпропенон (13b). Выход 2.84 г (67%). Т. пл. = 110–112°C (лит. 113°C) [65].

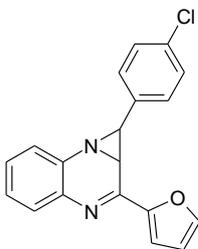
3-(4-Метоксифенил)-1-фуран-2-ил-3пропенон (13с). Выход 3.42 г (75%). Т.пл. = 80–82°C (лит. 81–82°C) [66].

Синтез азиридинов 15 (общая методика). Смесь дибромида 14 (1 ммоль), *o*-фенилендиамин (4,5-диметил-1,2-фенилендиамин) (1 ммоль) и триэтиламина (1,5 мл) в этаноле (3-5 мл) нагревали до кипения, после чего

перемешивали в течение 2-х суток в темноте. Осадок отфильтровывали, промывали водой, этанолом, высушивали при комнатной температуре.

2-Фуран-2-ил-1-(4-хлорфенил)-1,1а-дигидро-3,7b-

диазациклопропа[а]нафталин (15a). Выход 0.15 г (47%). Т.пл. = 144–146°C.

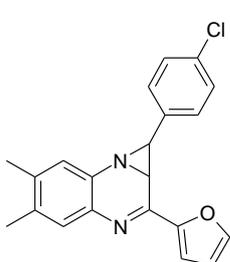


^1H ЯМР (300 МГц, CDCl_3) δ 7.64 (с, 1H), 7.59 – 7.44 (м, 1H), 7.41 – 7.12 (м, 7H), 7.02 (д, $J = 3.4$ Гц, 1H), 6.65 – 6.45 (м, 1H), 3.40 (д, $J = 2.9$ Гц, 1H), 2.95 (д, $J = 2.8$ Гц, 1H). ^{13}C ЯМР (75 МГц, CDCl_3) δ 151.71, 150.85, 145.72, 137.40, 136.21, 136.07, 133.70, 129.51, 128.83, 128.59, 127.63, 126.55, 125.50, 113.95,

112.22, 43.00, 39.93. Масс-спектр высокого разрешения: вычислено для $\text{C}_{19}\text{H}_{13}\text{ClN}_2\text{O}$ $[\text{M}+\text{H}]^+$ 321.0789; найдено m/z 321.0798; вычислено для $\text{C}_{19}\text{H}_{13}\text{ClN}_2\text{O}$ $[\text{M}+\text{Na}]^+$ 343.0609; найдено m/z 343.0611.

5,6-Диметил-2-фуран-2-ил-1-(4-хлорфенил)-1,1а-дигидро-3,7b-

диазациклопропа[а]нафталин (15b). Выход 0.19 г (55%). Т.пл. = 146–148°C.



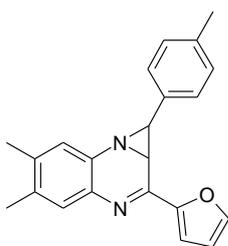
^1H ЯМР (300 МГц, CDCl_3) δ 7.62 (с, 1H), 7.36 (д, $J = 8.4$ Гц, 2H), 7.31 – 7.21 (м, 3H), 7.10 (с, 1H), 6.97 (д, $J = 3.4$ Гц, 1H), 6.59 – 6.48 (м, 1H), 3.37 (д, $J = 2.9$ Гц, 1H), 2.87 (д, $J = 2.8$ Гц, 1H), 2.24 (с, 6H). ^{13}C ЯМР (75 МГц, CDCl_3) δ 151.91, 149.92, 145.38, 137.44, 136.40, 134.86, 134.65, 133.85, 133.56, 130.44, 128.78, 127.58, 126.37, 113.29, 112.10, 42.94, 40.10, 19.46, 19.13. Масс-спектр

высокого разрешения: вычислено для $\text{C}_{21}\text{H}_{17}\text{ClN}_2\text{O}$ $[\text{M}+\text{H}]^+$ 349.1102; найдено m/z 349.1103; вычислено для $\text{C}_{21}\text{H}_{17}\text{ClN}_2\text{O}$ $[\text{M}+\text{Na}]^+$ 371.0922; найдено m/z 371.0921.

5,6-Диметил-2-фуран-2-ил-1-*n*-толил-1,1а-дигидро-3,7b-

диазациклопропа[а]нафталин (15c). Выход 0.14 г (43%). Т.пл. = 138–140°C.

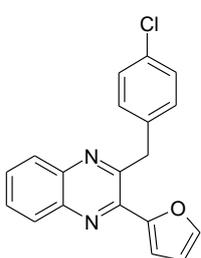
^1H ЯМР (300 МГц, CDCl_3) δ 7.61 (с, 1H), 7.31 – 7.16 (м, 5H), 7.11 (с, 1H), 6.97 (д, $J = 3.3$ Гц, 1H), 6.53 (с, 1H), 3.40 (д, $J = 2.9$ Гц, 1H), 2.89 (д, $J = 2.9$ Гц, 1H), 2.38 (с, 3H), 2.24 (д, $J = 2.6$ Гц, 6H). ^{13}C ЯМР (75 МГц, CDCl_3) δ 151.98, 150.31,



145.29, 137.45, 137.29, 135.32, 134.66, 134.37, 133.93, 130.37, 129.31, 126.41, 126.21, 113.32, 112.03, 42.78, 40.63, 21.13, 19.45, 19.13. Масс-спектр высокого разрешения: вычислено для $C_{22}H_{20}N_2O$ $[M+H]^+$ 329.1648; найдено m/z 329.1649; вычислено для $C_{22}H_{20}N_2O$ $[M+Na]^+$ 351.1468; найдено m/z 351.1464.

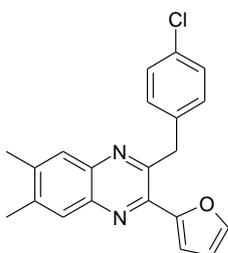
Синтез 2-бензил-3-фуран-2-илхиноксалинов 16 (общая методика). К раствору азиридина **15** (1 ммоль) в ацетоне (5 мл) добавляли конц. HCl (0.1 мл) и перемешивали смесь при 50°C. Протекание реакции контролировали при помощи ТСХ до исчезновения исходного вещества, при необходимости добавляли HCl (0.1 мл). По завершению реакции, смесь охлаждали, полученные кристаллы отфильтровывали.

3-Фуран-2-ил-2-(4-хлорбензил)хиноксалин (16a). Выход 0.17 г (53%).



Т.пл. = 107–109°C. 1H ЯМР (300 МГц, $CDCl_3$) δ 8.22 – 7.95 (м, 2H), 7.73 (дд, $J = 6.2, 3.4$ Гц, 2H), 7.66 (с, 1H), 7.21 (д, $J = 8.4$ Гц, 2H), 7.12 (д, $J = 8.3$ Гц, 3H), 6.68 – 6.47 (м, 1H), 4.70 (с, 2H). ^{13}C ЯМР (75 МГц, $CDCl_3$) δ 152.03, 144.21, 143.87, 140.81, 136.81, 132.19, 130.07, 129.87, 129.74, 128.98, 128.74, 128.49, 113.60, 112.22, 41.92. Масс-спектр высокого разрешения: вычислено для $C_{19}H_{13}ClN_2O$ $[M+H]^+$ 321.0789; найдено m/z 321.0794.

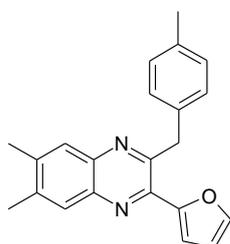
6, 7-Диметил-3-фуран-2-ил-2-(4-хлорбензил)хиноксалин (16b).



Выход 0.15 г (43 %). Т.пл. = 157–159°C. 1H ЯМР (300 МГц, $CDCl_3$) δ 8.49 (с, 1H), 8.11 (с, 1H), 7.76 (с, 1H), 7.53 (д, $J = 3.3$ Гц, 1H), 7.23 (д, $J = 8.3$ Гц, 2H), 7.15 (д, $J = 8.3$ Гц, 2H), 6.67 (с, 1H), 5.13 (с, 2H), 2.55 (с, 3H), 2.53 (с, 3H). ^{13}C ЯМР (75 МГц, $CDCl_3$) δ 149.29, 146.89, 145.88, 145.78, 144.89, 142.54, 140.15, 133.84, 133.26, 131.34, 130.28, 128.95, 127.03, 122.42, 117.08, 113.33, 37.34, 20.76, 20.70. Масс-спектр высокого разрешения: вычислено для

$C_{21}H_{17}ClN_2O$ $[M+H]^+$ 349.1102; найдено m/z 349.1101; вычислено для $C_{21}H_{17}ClN_2O$ $[M+Na]^+$ 371.0922; найдено m/z 371.0926.

6, 7-Диметил-3-(4-метилбензил)-2-фуран-2-илхиноксалин (16с).

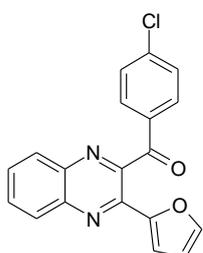


Выход 0.19 г (58%). Т.пл. = 129–130°C. 1H ЯМР (300 МГц, $CDCl_3$) δ 7.99 (с, 1H), 7.91 (с, 1H), 7.67 (с, 1H), 7.14 (д, $J = 3.4$ Гц, 1H), 7.08 (д, $J = 8.0$ Гц, 2H), 7.02 (д, $J = 8.0$ Гц, 2H), 6.62 – 6.51 (м, 1H), 4.76 (с, 2H), 2.50 (с, 6H), 2.26 (с, 3H). ^{13}C ЯМР (75 МГц, $CDCl_3$) δ 152.04, 151.77, 143.90, 143.26, 140.25, 140.12, 139.86, 139.70, 135.68, 135.51, 129.07, 128.51, 128.02, 127.84, 112.93, 111.96, 77.43, 77.01, 76.58, 42.00, 20.96, 20.32, 20.28. Масс-спектр высокого разрешения: вычислено для $C_{22}H_{20}N_2O$ $[M+H]^+$ 329.1648; найдено m/z 329.1655; вычислено для $C_{22}H_{20}N_2O$ $[M+Na]^+$ 351.1468; найдено m/z 351.1469.

Синтез 2-бензоил-3-фуран-2-илхиноксалинов 17 (общая методика).

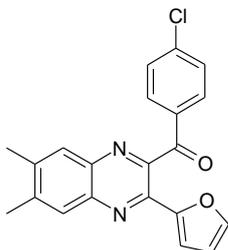
К соединению **16** (1 ммоль) в диоксане (5 мл) добавляли SeO_2 (1.5 ммоль). Смесь кипятили при перемешивании до исчезновения исходного вещества (ТСХ). Диоксан упаривали, продукт выделяли методом колоночной хроматографии (петролейный эфир / этилацетат 5:1).

(3-Фуран-2-илхиноксалин-2-ил)-(4-хлорфенил)метанон (17а). Выход

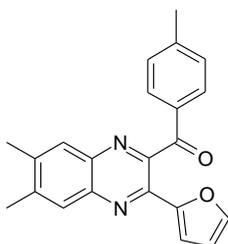


0.117 г (35%). Т.пл. = 163–165°C. 1H ЯМР (300 МГц, $CDCl_3$) δ 8.18 (д, $J = 8.2$ Гц, 1H), 8.08 (д, $J = 8.3$ Гц, 1H), 7.95 – 7.70 (м, 4H), 7.56 – 7.37 (м, 3H), 7.22 (д, $J = 3.4$ Гц, 1H), 6.52 (дд, $J = 3.4, 1.6$ Гц, 1H). ^{13}C ЯМР (75 МГц, $CDCl_3$) δ 192.33, 150.39, 148.92, 145.17, 141.90, 141.51, 140.65, 139.43, 133.91, 131.56, 130.31, 129.33, 129.12, 113.58, 112.41. Масс-спектр высокого разрешения: вычислено для $C_{19}H_{11}ClN_2O_2$ $[M+H]^+$ 335.0582; найдено m/z 335.0584; вычислено для $C_{19}H_{11}ClN_2O_2$ $[M+Na]^+$ 357.0401; найдено m/z 357.0404; вычислено для $C_{19}H_{11}ClN_2O_2$ $[M+K]^+$ 373.0141; найдено m/z 373.0133.

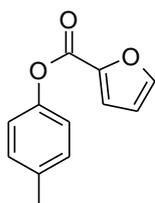
(6, **7-Диметил-3-фуран-2-илхиноксалин-2-ил)-(4-хлорфенил)-метанон (17b)**. Выход 0.14 г (39%). Т.пл. = 155–157°C. ¹H ЯМР (300 МГц, CDCl₃) δ 7.91 (д, *J* = 11.2 Гц, 2H), 7.84 (д, *J* = 12.4 Гц, 2H), 7.45 (с+д, 3H), 7.14 (д, *J* = 3.4 Гц, 1H), 6.49 (дд, *J* = 3.4, 1.7 Гц, 1H), 2.53 (с, 3H), 2.50 (с, *J* = 14.0 Гц, 3H). ¹³C ЯМР (75 МГц, CDCl₃) δ 192.65, 150.65, 147.97, 144.77, 142.45, 141.24, 140.87, 140.76, 140.45, 138.42, 134.13, 131.56, 129.03, 128.29, 128.15, 112.83, 112.25, 20.49, 20.36. Масс-спектр высокого разрешения: вычислено для C₂₁H₁₅ClN₂O₂, [M+H]⁺ 363.0895; найдено *m/z* 363.0896; вычислено для C₂₁H₁₅ClN₂O₂ [M+Na]⁺ 385.0714; найдено *m/z* 385.0719; вычислено для C₂₁H₁₅ClN₂O₂ [M+K]⁺ 401.0454; найдено *m/z* 401.0454.



(6, **7-Диметил-3-фуран-2-илхиноксалин-2-ил)-(4-метилфенил)-метанон (17c)**. Выход 0.135 г (40%). Т.пл. = 169–170°C. ¹H ЯМР (300 МГц, CDCl₃) δ 7.93 (с, 1H), 7.88 – 7.75 (м, 3H), 7.44 (с, 1H), 7.26 (д, *J* = 7.8 Гц, 2H), 7.09 (д, *J* = 3.4 Гц, 1H), 6.46 (д, *J* = 1.5 Гц, 1H), 2.52 (с, 3H), 2.48 (с, 3H), 2.41 (с, 3H). ¹³C ЯМР (75 МГц, CDCl₃) δ 193.71, 150.61, 148.82, 145.02, 144.77, 142.11, 141.01, 140.74, 138.46, 133.23, 130.41, 129.41, 128.31, 128.16, 112.95, 112.15, 21.82, 20.49, 20.38. Масс-спектр высокого разрешения: вычислено для C₂₂H₁₈N₂O₂ [M+H]⁺ 343.1441; найдено *m/z* 343.1437; вычислено для C₂₂H₁₈N₂O₂ [M+Na]⁺ 365.1260; найдено *m/z* 365.1254; вычислено для C₂₂H₁₈N₂O₂ [M+K]⁺ 381.1000; найдено *m/z* 381.0992.

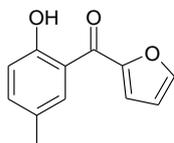


***n*-Метилфенилфуроат (19a)**. *n*-Крезол (18) (15.6 г, 144.9 ммоль) растворяли в безводном пиридине (60 мл). К полученной смеси при охлаждении прикапывали фуроил хлорид (18.9 г, 144.9 ммоль). Полученный раствор перемешивали 1.5 ч, после чего выливали в воду, образовавшийся осадок отфильтровывали, перекристаллизовывали из этанола. Выход 19 г (65%). Т. пл. = 66–67°C. (лит. 65°C) [123].



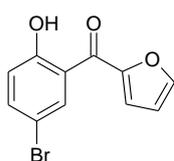
***n*-Бромфенилфуроат (19b).** Был получен аналогично **19a** из *n*-бромфенола. Выход 60%. Т. пл. = 96–97°C. (лит. 98 °C) [123].

(2-Гидрокси-5-метилфенил)фуран-2-илметанон (20a). К расплаву **19a** (16.35 г, 61.2 ммоль) в токе аргона при 160°C добавляли безводный хлорид алюминия (16.2 г, 122.4 ммоль). Расплав перемешивали



при помощи магнитной мешалки при 160°C в течение 1 ч до затвердевания смеси. К полученной смеси добавляли воду и хлористый метилен, после чего водный слой дополнительно экстрагировали хлористым метиленом. Органические вытяжки объединяли, промывали водой, высушивали над безводным сульфатом натрия. К полученному раствору в хлористом метиле прибавляли равное количество петролейного эфира, после чего смесь пропускали через слой силикагеля. Полученный раствор упаривали, продукт перекристаллизовывали из этанола. Выход 7.2 г (44%). Т. пл. 65-67°C (лит. 74-75 °C) [124]. ¹H ЯМР (CDCl₃) 2.33 (с, 3 H), 6.61 (дд, *J* = 1.6 Гц, *J* = 3.6 Гц, 1 H), 6.93 (д, *J* = 8.4 Гц, 1 H), 7.33 (д, *J* = 10.3 Гц, 1 H), 7.35 (с, 1 H), 7.73 (д, *J* = 1.6 Гц, 1 H), 8.02 (д, *J* = 3.4 Гц, 1 H).

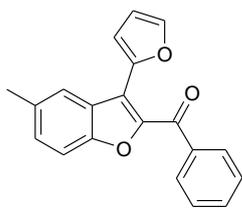
(5-Бromo-2-гидроксифенил)фуран-2-илметанон (20b). Получен



аналогично **20a**. Выход 53%. Т. пл. 83-85°C (лит. 90 °C) [124]. ¹H ЯМР (300 МГц, CDCl₃) δ 12.11 (с, 1H), 8.46 (д, *J* = 2.3 Гц, 1H), 7.79 (с, 1H), 7.60 (д, *J* = 2.3 Гц, 1H), 7.57 (д, *J* = 2.3 Гц, 1H), 7.46 (д, *J* = 3.6 Гц, 1H), 6.96 (д, *J* = 8.9 Гц, 1H), 6.71 – 6.62 (м, 1H).

Получение метанонов 21 (общая методика). К 2-фууроилфенолу (1 ммоль) в ДМФА (5 мл) добавляли бромацетофенон (1 ммоль) и карбонат калия (300 мг). После 24 ч перемешивания смесь выливали в холодную воду, перемешивали 15 минут, осадок отфильтровывали и промывали этанолом.

5-Метил(3-(фуран-2-yl)бензофуран-2-ил)(фенил)метанон (21a). Выход 242 мг (80%). Т. пл. 95–97°C (этанол). ¹H ЯМР (300 МГц, CDCl₃) δ 8.14 (с, 1H), 8.03 (д, *J* = 7.5 Гц, 2H), 7.78 – 7.40 (м, 6H), 7.35 (д, *J* = 8.6 Гц, 1H),



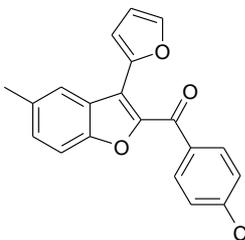
6.61 (с, 1H), 2.54 (с, 3H). ^{13}C ЯМР (75 МГц, CDCl_3) δ 185.10, 152.87, 147.01, 146.26, 143.41, 137.99, 133.72, 132.50, 129.96, 129.74, 128.21, 126.11, 124.12, 119.09, 113.90, 111.86, 111.59, 21.51. Масс-спектр высокого разрешения: найдено m/z

383.0120; вычислено для $\text{C}_{20}\text{H}_{13}\text{BrO}_3$ $[\text{M}+\text{Na}]^+$ 383.0121.

(5-Метил-3-(фуран-2-ил)бензофуран-2-ил)(4-хлорфенил)метанон

(21b). Выход 242 мг (72%). Т. пл. 124–126°C (этанол). ^1H ЯМР (300 МГц,

CDCl_3) δ 8.14 (с, 1H), 7.98 (д, $J = 7.9$ Гц, 2H), 7.70 (д, $J = 18.1$ Гц, 2H), 7.55 – 7.30 (м, 4H), 6.61 (с, 1H), 2.53 (с, 3H).



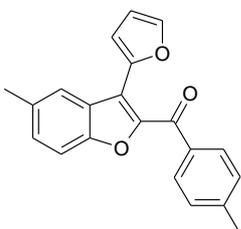
^{13}C ЯМР (75 МГц, CDCl_3) 183.43, 152.73, 146.76, 145.73, 143.45, 138.74, 136.14, 133.72, 131.03, 130.07, 128.40, 125.86, 124.08, 119.37, 114.07, 111.78, 111.42. Масс-спектр

высокого разрешения: найдено m/z 325.0843; вычислено для $\text{C}_{20}\text{H}_{14}\text{O}_3$ $[\text{M}+\text{H}]^+$ 325.0835; найдено m/z 359.0447; вычислено для $\text{C}_{20}\text{H}_{13}\text{ClO}_3$ $[\text{M}+\text{Na}]^+$ 359.0445.

(5-Метил-3-(фуран-2-ил)бензофуран-2-ил)(*n*-толил)метанон (21c).

Выход 249 мг (79%). Т. пл. 122–124°C (этанол). ^1H ЯМР

(200 МГц, CDCl_3) δ 8.14 (с), 7.95 (д, $J = 7.9$ Гц), 7.68 (д, $J = 3.8$ Гц), 7.56 – 7.28 (м), 6.60 (с), 2.54 (с), 2.46 (с). ^{13}C ЯМР



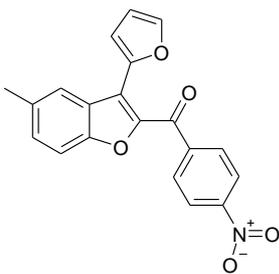
(75 МГц, CDCl_3) δ 184.75, 152.76, 147.10, 146.50, 143.39, 143.31, 135.31, 133.63, 129.95, 129.78, 128.96, 126.14, 124.07,

118.74, 113.74, 111.83, 111.54, 21.69, 21.51. Масс-спектр высокого разрешения: найдено m/z 317.1176; вычислено для $\text{C}_{21}\text{H}_{16}\text{O}_3$ $[\text{M}+\text{H}]^+$ 317.1172; найдено m/z 339.0995; вычислено для $\text{C}_{21}\text{H}_{16}\text{O}_3$ $[\text{M}+\text{Na}]^+$ 339.0992.

(5-Метил-3-(фуран-2-ил)бензофуран-2-ил)(4-

нитрофенил)метанон (21d). Выход 243 мг (70%). Т. пл.

168–170°C (разлож.) (этанол). ^1H ЯМР (300 МГц, DMSO-

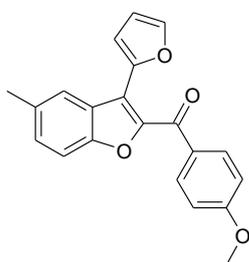


d_6) δ 8.36 (д, $J = 8.6$ Гц, 2H), 8.20 – 8.10 (м, 3H), 7.97 (с, 1H), 7.76 – 7.70 (м, 1H), 7.63 (д, $J = 8.8$ Гц, 1H), 7.52 – 7.43

(м, 1H), 6.75 (с, 1H). Масс-спектр высокого разрешения: найдено m/z 370.0688; вычислено для $C_{20}H_{13}NO_5$ $[M+Na]^+$ 370.0686.

(5-Метил-3-(фуран-2-ил)бензофуран-2-ил)(4-метоксифенил)метанон

(21e). Выход 282 мг (85%) (этанол). Т. пл. 118–120°C. 1H ЯМР (300 МГц,

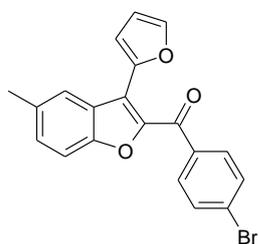


$CDCl_3$) δ 8.51 (д, $J = 1.7$ Гц, 1H), 8.06 (д, $J = 8.8$ Гц, 2H), 7.72 – 7.55 (м, 3H), 7.45 (д, $J = 8.8$ Гц, 1H), 7.00 (д, $J = 8.8$ Гц, 2H), 6.59 (дд, $J = 3.3, 1.7$ Гц, 1H), 3.92 (с, 3H). ^{13}C ЯМР (75 МГц, $CDCl_3$) δ 183.60, 163.33, 152.67, 147.06, 146.70, 143.21, 133.61, 132.24, 130.55, 129.59, 126.17, 123.93, 118.40, 113.58,

113.47, 111.78, 111.49, 55.46, 21.50. Масс-спектр высокого разрешения: найдено m/z 355.0948; вычислено для $C_{21}H_{16}O_4$ $[M+Na]^+$ 355.0941; найдено m/z 371.0696; вычислено для $C_{21}H_{16}O_4$ $[M+K]^+$ 371.0680.

(4-Бромфенил)(5-метил-3-(фуран-2-ил)бензофуран-2-ил)метанон

(21f). Выход 278 мг (73%). Т. пл. 120–122°C (этанол). 1H ЯМР (300 МГц,

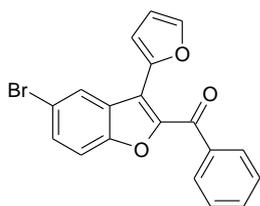


$CDCl_3$) δ 8.14 (с, 1H), 7.90 (д, $J = 8.3$ Гц, 2H), 7.72 (д, $J = 3.4$ Гц, 1H), 7.65 (д, $J = 8.6$ Гц, 2H), 7.44 (д, $J = 8.4$ Гц, 1H), 7.36 (д, $J = 8.3$ Гц, 1H), 6.61 (с, 1H), 2.54 (с, 3H). ^{13}C ЯМР (75 МГц, $CDCl_3$) δ 183.67, 152.87, 146.91, 145.83, 143.59, 136.73, 133.85, 131.51, 131.27, 130.23, 127.55, 126.00, 124.25, 119.55,

114.26, 111.93, 111.55, 21.51. Масс-спектр высокого разрешения: найдено m/z 383.0120; вычислено для $C_{20}H_{13}BrO_3$ $[M+H]^+$ 383.0121; найдено m/z 402.9939; вычислено для $C_{20}H_{13}BrO_3$ $[M+Na]^+$ 402.9940.

(5-Бром-3-(фуран-2-ил)бензофуран-2-ил)(фенил)метанон **(21g).**

Выход 279 мг (76%). Т. пл. 110–112°C (этанол). 1H ЯМР

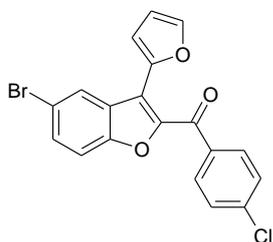


(300 МГц, $CDCl_3$) δ 8.53 (д, $J = 1.6$ Гц, 1H), 8.01 (д, $J = 7.6$ Гц, 2H), 7.72 (д, $J = 3.4$ Гц, 1H), 7.70 – 7.40 (м, 6H), 6.60 (дд, $J = 3.2, 1.5$ Гц, 1H). ^{13}C ЯМР (75 МГц, $CDCl_3$) δ 152.90,

146.64, 146.26, 143.80, 137.58, 132.79, 131.37, 129.72, 128.31, 127.83, 127.39, 118.53, 117.19, 114.46, 113.54, 112.01. Масс-спектр высокого разрешения:

найдено m/z 366.9961; вычислено для $C_{19}H_{11}BrO_3$ $[M+H]^+$ 366.9964; найдено m/z 388.9777; вычислено для $C_{19}H_{11}BrO_3$ $[M+Na]^+$ 388.9784.

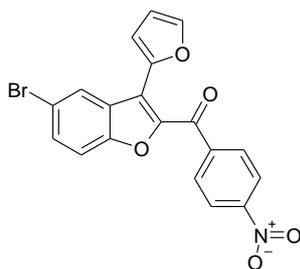
(5-Бром-3-(фуран-2-ил)бензофуран-2-ил)(4-хлорфенил)метанон



(21h). Выход 313 мг (78%). Т. пл. 152–154°C (этанол). 1H ЯМР (300 МГц, $CDCl_3$) δ 8.53 (д, $J = 1.6$ Гц, 1H), 7.97 (д, $J = 8.5$ Гц, 2H), 7.75 (д, $J = 3.5$ Гц, 1H), 7.72 – 7.57 (м, 2H), 7.55 – 7.38 (м, 3H), 6.61 (дд, $J = 3.4, 1.6$ Гц, 1H). ^{13}C ЯМР (75 МГц, $CDCl_3$) δ 183.32, 152.90, 146.24, 146.16, 143.99, 139.25, 135.87, 131.62, 131.15, 128.67, 127.73, 127.51, 118.96, 117.32, 114.79, 113.53, 112.09. Масс-спектр высокого разрешения: найдено m/z 400.9576; вычислено для $C_{19}H_{10}BrClO_3$ $[M+H]^+$ 400.9575; найдено m/z 422.9389; вычислено для $C_{19}H_{10}BrClO_3$ $[M+Na]^+$ 422.9394.

(5-Бром-3-(фуран-2-ил)бензофуран-2-ил)(*n*-толил)метанон (21i).

Выход 316 мг (83%). Т. пл. 120–122°C (этанол). 1H ЯМР (300 МГц, $CDCl_3$) δ 8.52 (д, $J = 1.9$ Гц, 1H), 7.93 (д, $J = 8.2$ Гц, 2H), 7.73 – 7.56 (м, 3H), 7.44 (д, $J = 8.8$ Гц, 1H), 7.32 (д, $J = 8.1$ Гц, 2H), 6.59 (дд, $J = 3.4, 1.7$ Гц, 1H), 2.46 (с, 3H). ^{13}C ЯМР (75 МГц, $CDCl_3$) δ 184.48, 152.81, 146.89, 146.31, 143.78, 143.68, 134.90, 131.19, 129.92, 129.06, 127.88, 127.31, 118.19, 117.12, 114.25, 113.50, 111.97, 21.71. Масс-спектр высокого разрешения: найдено m/z 381.0119; вычислено для $C_{20}H_{13}BrO_3$ $[M+H]^+$ 381.0121; найдено m/z 402.9938; вычислено для $C_{20}H_{13}BrO_3$ $[M+Na]^+$ 402.9940.

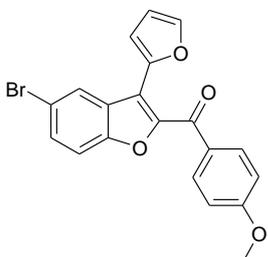


(5-Бром-3-(фуран-2-ил)бензофуран-2-ил)(4-

нитрофенил)метанон (21j). Выход 293 мг (71%). Т. пл. 138–140°C (разлож.) (этанол). 1H ЯМР (300 МГц, $DMCO-d_6$) δ 8.44 (с, 1H), 8.34 (д, $J = 8.6$ Гц, 2H), 8.16 (д, $J = 8.6$ Гц, 2H), 7.97 (с, 1H), 7.82 – 7.67 (м, 3H), 6.73 (с, 1H).

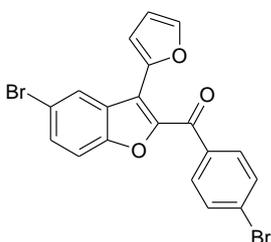
Масс-спектр высокого разрешения: найдено m/z 411.9823; вычислено для $C_{19}H_{10}BrNO_5$ $[M+H]^+$ 411.9815; найдено m/z 433.9646; вычислено для $C_{19}H_{10}BrNO_5$ $[M+Na]^+$ 433.9635.

(5-Бром-3-(фуран-2-ил)бензофуран-2-ил)(4-метоксифенил)метанон



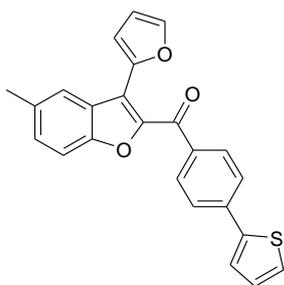
(21k). Выход 326 мг (82%). Т. пл. 138–140°C (этанол). 1H ЯМР (300 МГц, $CDCl_3$) δ 8.50 (с, 1H), 8.06 (д, $J = 8.7$ Гц, 2H), 7.71 – 7.56 (м, 3H), 7.45 (д, $J = 8.8$ Гц, 1H), 7.00 (д, $J = 8.7$ Гц, 2H), 6.59 (с, 1H), 3.91 (с, 3H). ^{13}C ЯМР (75 МГц, $CDCl_3$) δ 183.25, 163.57, 152.74, 147.13, 146.29, 143.57, 132.26, 131.00, 130.16, 127.92, 127.17, 117.10, 113.99, 113.69, 113.44, 111.92, 55.49. Масс-спектр высокого разрешения: найдено m/z 397.0074; вычислено для $C_{20}H_{13}BrO_4$ $[M+H]^+$ 397.0070; найдено m/z 418.9896; вычислено для $C_{20}H_{13}BrO_4$ $[M+Na]^+$ 418.9889.

(5-Бром-3-(фуран-2-ил)бензофуран-2-ил)(4-бромфенил)метанон



(21l). Выход 334 мг (75%). Т. пл. 168–170°C (этанол). 1H ЯМР (300 МГц, $CDCl_3$) δ 8.50 (с, 1H), 8.06 (д, $J = 8.7$ Гц, 2H), 7.72 – 7.54 (м, 3H), 7.45 (д, $J = 8.8$ Гц, 1H), 7.00 (д, $J = 8.7$ Гц, 2H), 6.59 (с, 1H), 3.91 (с, 3H). ^{13}C ЯМР (75 МГц, $CDCl_3$) δ 183.49, 152.91, 146.21, 146.16, 144.00, 136.33, 131.65, 131.23, 127.93, 127.73, 127.52, 119.00, 117.32, 114.82, 113.53, 112.09. Масс-спектр высокого разрешения: найдено m/z 444.9057; вычислено для $C_{19}H_{10}Br_2O_3$ $[M+H]^+$ 444.9069; найдено m/z 466.8876; вычислено для $C_{19}H_{10}Br_2O_3$ $[M+Na]^+$ 466.8889.

5(5-Метил-3-(фуран-2-ил)бензофуран-2-ил)(4-(тиофен-2-ил)фенил)метанон (22). Смесь (3-бромфенил)(5-метил(3-(фуран-2-ил)бензофуран-2-ил)метанона (21f) (100 мг, 0.262 ммоль), тиофен-2-бороновой кислоты (67 мг, 0.523 ммоль), 10-водного карбоната натрия (0.36 г), тетраakis(трифенилфосфин)палладия (0) $Pd[P(C_6H_5)_3]_4$ (7 мг), воды (0.25 мл) и диоксана (3 мл) кипятили в атмосфере аргона. Протекание реакции

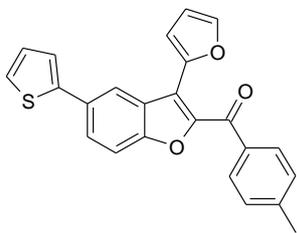


контролировали с помощью ТСХ. После 4 часов кипячения смесь выливали в воду, осадок отфильтровывали и промывали водой и высушивали. Продукт очищали флэш-хроматографией (дихлорметан/петролейный эфир 1/1) Выход 69 мг (68%). Т. пл. 130–

132°C (этанол). ^1H ЯМР (300 МГц, CDCl_3) δ 8.14 (с, 1H), 8.07 (д, $J = 8.4$ Гц, 2H), 7.74 (д, $J = 8.4$ Гц, 2H), 7.71 (д, $J = 3.5$ Гц, 1H), 7.66 (с, 1H), 7.53 – 7.43 (м, 2H), 7.42 – 7.30 (м, 2H), 7.21 – 7.09 (м, 1H), 6.60 (дд, $J = 3.4, 1.7$ Гц, 1H), 2.54 (с, 3H). ^{13}C ЯМР (75 МГц, CDCl_3) δ 184.02, 152.84, 147.01, 146.38, 143.42, 143.18, 138.32, 136.55, 133.74, 130.63, 129.95, 128.32, 126.34, 126.11, 125.38, 124.53, 124.11, 113.92, 111.87, 111.56, 21.51. Масс-спектр высокого разрешения: найдено m/z 385.0891; вычислено для $\text{C}_{24}\text{H}_{16}\text{O}_3\text{S}$ $[\text{M}+\text{H}]^+$ 385.0893; найдено m/z 407.0706; вычислено для $\text{C}_{24}\text{H}_{16}\text{O}_3\text{S}$ $[\text{M}+\text{Na}]^+$ 407.0712; найдено m/z 423.0475; вычислено для $\text{C}_{24}\text{H}_{16}\text{O}_3\text{S}$ $[\text{M}+\text{K}]^+$ 423.0452.

(5-(Тиофен-2-ил)-3-(фуран-2-ил)бензофуран-2-ил)(*n*-толил)метанон

(23). Получали аналогично **22**. Выход 62%. Т. пл. 125–

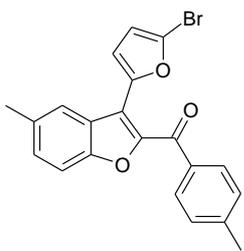


127°C (этанол). ^1H ЯМР (300 МГц, CDCl_3) δ 8.56 (с, 1H), 7.95 (д, $J = 7.9$ Гц, 2H), 7.79 (д, $J = 8.7$ Гц, 1H), 7.74 – 7.63 (м, 2H), 7.56 (д, $J = 8.7$ Гц, 1H), 7.44 – 7.29 (м, 4H), 7.20 – 7.06 (м, 1H), 6.61 (с, 1H), 2.47 (с, 3H). ^{13}C ЯМР (75

МГц, CDCl_3) δ 184.60, 153.72, 146.88, 146.75, 144.20, 143.58, 135.12, 130.96, 129.95, 129.02, 128.07, 127.08, 126.67, 124.90, 123.48, 121.74, 118.94, 114.08, 112.38, 111.93, 21.72. Масс-спектр высокого разрешения: найдено m/z 385.0889; вычислено для $\text{C}_{24}\text{H}_{16}\text{O}_3\text{S}$ $[\text{M}+\text{H}]^+$ 385.0893; найдено m/z 407.0704; вычислено для $\text{C}_{24}\text{H}_{16}\text{O}_3\text{S}$ $[\text{M}+\text{Na}]^+$ 407.0712; найдено m/z 423.0463; вычислено для $\text{C}_{24}\text{H}_{16}\text{O}_3\text{S}$ $[\text{M}+\text{K}]^+$ 423.0452.

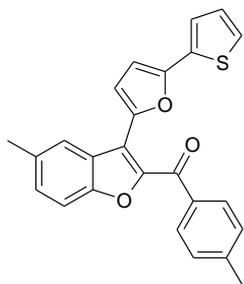
(3-(5-Бромфуран-2-ил)-5-метилбензофуран-2-ил)(*n*-толил)метанон

(24). 5-Метил(3-(фуран-2-ил)бензофуран-2-ил)(*n*-толил)метанон (**21с**) (320 мг, 1 ммоль) и NBS (178 мг, 1 ммоль) перемешивали в 5 мл хлороформа при



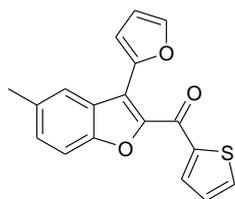
60°C в течение 10 ч. Растворитель упаривали, полученный твердый остаток промывали сначала водой, затем этанолом. Выход 340 мг (85%). Т. пл. 124–126°C. ¹H ЯМР (300 МГц, CDCl₃) δ 8.06 (с, 1H), 7.94 (д, *J* = 8.1 Гц, 2H), 7.69 (д, *J* = 3.5 Гц, 1H), 7.44 (д, *J* = 8.5 Гц, 1H), 7.39 – 7.23 (м, 3H), 6.51 (д, *J* = 3.5 Гц, 1H), 2.55 (с, 3H), 2.46 (с, 3H). ¹³C ЯМР (75 МГц, CDCl₃) δ 184.58, 152.72, 149.13, 146.38, 143.53, 135.17, 133.89, 130.01, 129.92, 128.99, 125.66, 123.86, 123.04, 117.85, 116.27, 113.64, 111.60, 21.72, 21.61. Масс-спектр высокого разрешения: найдено *m/z* 395.0275; вычислено для C₂₁H₁₅BrO₃ [M+H]⁺ 395.0277; найдено *m/z* 417.0084; вычислено для C₂₁H₁₅BrO₃ [M+Na]⁺ 417.0097.

(5-Метил-3-(5-(тиофен-2-ил)фуран-2-ил)бензофуран-2-ил)(*n*-толил)метанон (25). Получали аналогично **22**. Выход 60%. Т. пл. 133–135°C.



¹H ЯМР (300 МГц, CDCl₃) δ 8.27 (с, 1H), 7.96 (д, *J* = 8.0 Гц, 2H), 7.84 (д, *J* = 3.5 Гц, 1H), 7.46 (д, *J* = 8.5 Гц, 1H), 7.41 – 7.23 (м, 5H), 7.17 – 7.05 (м, 1H), 6.72 (д, *J* = 3.5 Гц, 1H), 2.58 (с, 3H), 2.44 (с, 3H). ¹³C ЯМР (75 МГц, CDCl₃) δ 184.58, 152.85, 150.22, 146.48, 146.27, 143.31, 135.41, 133.72, 133.53, 129.91, 129.86, 128.96, 127.89, 125.91, 124.79, 124.37, 123.08, 118.64, 116.32, 111.58, 107.28, 21.68. Масс-спектр высокого разрешения: найдено *m/z* 399.1041; вычислено для C₂₅H₁₈O₃S [M+H]⁺ 399.1049; найдено *m/z* 421.0859; вычислено для C₂₅H₁₈O₃S [M+Na]⁺ 421.0869.

(5-Метил-3-фуран-2-илбензофуран-2-ил)(2-тиеноил)метанон (27).



Тиофен (0.42 г, 5 ммоль) прикапывали к смеси AlCl₃ (0.67 г, 5 ммоль) и хлорацетилхлорида (0.56 г, 5 ммоль) в CS₂ (10 мл) при 0°C, после чего давали смеси нагреться до комнатной температуры и продолжали перемешивание в течение 12 ч. К смеси добавляли воду, органический слой отделяли, промывали 2 раза водой, высушивали над сульфатом натрия, растворитель

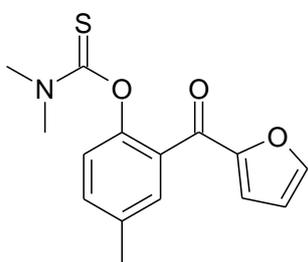
упаривали при пониженном давлении. Продукт перекристаллизовывали из гексана. Выход 0.56 г (70 %). К 2-фуроилфенолу (**19a**) (0.19 г, 1 ммоль) в ДМФА (5 мл) добавляли 2-хлорацетилтиофен (**26**) (0.16 г, 1 ммоль) и карбонат калия (300 мг). После 24 ч перемешивания смесь выливали в холодную воду, перемешивали 15 минут, осадок отфильтровывали и промывали этанолом. Выход 0.20 г (65%). Т.пл. = 86–88°C. ¹H ЯМР (300 МГц, CDCl₃) δ 8.32 (д, *J* = 3.7 Гц, 1H), 8.22 – 8.12 (м, 1H), 7.95 – 7.81 (м, 1H), 7.77 – 7.64 (м, 2H), 7.49 (д, *J* = 8.3 Гц, 1H), 7.36 (д, *J* = 8.4 Гц, 1H), 7.28 – 7.16 (м, 1H), 6.66 – 6.56 (м, 1H), 2.53 (с, 3H). ¹³C ЯМР (75 МГц, CDCl₃) δ 175.14, 152.75, 147.19, 145.42, 143.61, 143.49, 134.29, 134.18, 133.76, 130.13, 128.17, 126.11, 124.55, 119.41, 115.02, 111.97, 111.38, 21.51. Масс-спектр высокого разрешения: найдено *m/z* 309.0580; вычислено для C₁₈H₁₂O₃S [M+H]⁺ 309.1049; найдено *m/z* 331.0399; вычислено для C₁₈H₁₂O₃S [M+Na]⁺ 331.0400.

[4-Метил-2-(2-фуроил)фениловый]

эфир

***N,N*-**

диметилтиокарбаминовой кислоты (32). К раствору фенола **20a** в

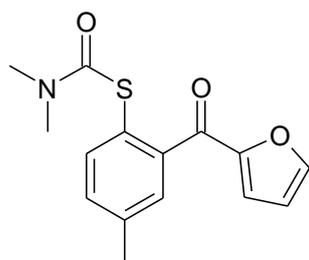


безводном ТГФ (40 мл) добавляли гидрид натрия (60%-ная суспензия в масле, 2.7 г, 66.6 ммоль) и перемешивали полученную суспензию до прекращения выделения газа. К полученному раствору добавляли диметилтиокарбомоилхлорид (11.2 г, 66.6 ммоль) после

чего полученную смесь кипятили при перемешивании в течение 2ч. После охлаждения к раствору добавляли воду, органический слой отделяли, промывали раствором NaOH и раствором NaCl. Органическую фазу осушали сульфатом натрия и упаривали при пониженном давлении. Очищали флэш хроматографией (петролейный эфир\этилацетат 4:1). Выход 9.62 г (75%). Т.пл. = 91–93°C. ¹H ЯМР (300 МГц, CDCl₃) δ 7.64 (с, 1H), 7.39 (д, *J* = 8.8 Гц, 1H), 7.34 (д, *J* = 8.3 Гц, 1H), 7.19 – 7.02 (м, 2H), 6.59 – 6.42 (м, 1H), 3.31 (с, 3H), 3.22 (с, 3H), 2.39 (с, 3H). ¹³C ЯМР (75 МГц, CDCl₃) δ 186.78, 180.93, 152.05, 149.67, 147.33, 135.29, 132.54, 131.36, 130.10, 124.20, 121.29, 112.25, 43.15, 38.71, 20.90. Масс-спектр высокого разрешения: найдено *m/z* 290.0845;

вычислено для $C_{15}H_{15}NO_3S$ $[M+H]^+$ 290.0845; найдено m/z 312.0665;
 вычислено для $C_{15}H_{15}NO_3S$ $[M+Na]^+$ 312.0660; найдено m/z 328.0404;
 вычислено для $C_{15}H_{15}NO_3S$ $[M+K]^+$ 328.0404.

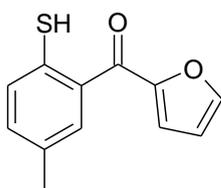
S-[4-Метил-2-(2-фуроил)фениловый] **эфир** **N,N-**
диметилтиокарбаминовой кислоты (33). [4-Метил-2-(2-



фуроил)фениловый] **эфир** **N,N-**
 диметилтиокарбаминовой кислоты (6.3 г, 21.8 ммоль)

(32) помещали в двугорлую колбу, снабжённую термометром и магнитной мешалкой. В токе аргона расплав исходного соединения выдерживали при температуре 185–190°C при перемешивании в течение около 40 часов (ТСХ-контроль). Очищали методами колоночной хроматографии (петролейный эфир\этилацетат 4:1) и последующей перекристаллизации (этанол). Выход 0.756 г (12 %). Т.пл. = 118–120°C. 1H ЯМР (300 МГц, $CDCl_3$) δ 7.65 (с, 1H), 7.50 (д, $J = 8.5$ Гц, 1H), 7.39 – 7.28 (д + с, 2H), 6.99 (д, $J = 3.5$ Гц, 1H), 6.59 – 6.34 (м, 1H), 2.92 (с, 6H), 2.41 (д, $J = 11.2$ Гц, 3H). ^{13}C ЯМР (75 МГц, $CDCl_3$) δ 183.43, 166.07, 152.34, 147.53, 143.00, 139.31, 138.08, 131.45, 128.85, 123.93, 121.56, 112.28, 36.87, 21.19. Масс-спектр высокого разрешения: найдено m/z 290.0845; вычислено для $C_{15}H_{15}NO_3S$ $[M+H]^+$ 290.0843; найдено m/z 312.0665; вычислено для $C_{15}H_{15}NO_3S$ $[M+Na]^+$ 312.0658; найдено m/z 328.0404; вычислено для $C_{15}H_{15}NO_3S$ $[M+K]^+$ 328.0395.

4-Метил-2-(2-фуроил)тиофенол (34). S-[4-Метил-2-(2-



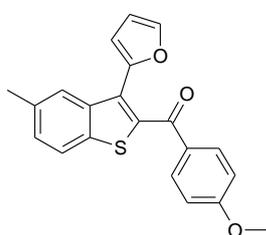
фуроил)фениловый] **эфир** **N,N-**диметилтиокарбаминовой кислоты **(33)** (0.820 г, 2,8 ммоль) растворяли в метаноле (6 мл), добавляли 3 мл раствора NaOH (10% водн.). Раствор кипятили при перемешивании в течение 2 ч, охлаждали,

добавляли раствор HCl (10% водн.) до pH=3, после чего экстрагировали хлороформом, органическую фазу промывали водой, высушивали над безводным сульфатом натрия, упаривали. Перекристаллизовывали из

этанол. Выход 0.28 г (45%). Т.пл. = 74–76°C (этанол). ¹H ЯМР (300 МГц, CDCl₃) δ 7.60 (с, 1H), 7.40 (с, 1H), 7.17 (д, *J* = 8.0 Гц, 1H), 7.04 (д, *J* = 8.0 Гц, 1H), 7.01 (д, *J* = 3.5 Гц, 1H), 6.55 – 6.40 (м, 1H), 4.09 (с, 1H), 2.23 (с, 3H). ¹³C ЯМР (75 МГц, CDCl₃) δ 182.88, 152.03, 147.65, 135.11, 134.71, 132.36, 131.51, 130.96, 130.05, 121.43, 112.43, 20.74. Масс-спектр высокого разрешения: найдено *m/z* 219.0474; вычислено для C₁₂H₁₀NO₂S [M+H]⁺ 219.0477; найдено *m/z* 241.0294; вычислено для C₁₂H₁₀NO₂S [M+Na]⁺ 241.0296; найдено *m/z* 257.0033; вычислено для C₁₂H₁₀NO₂S [M+K]⁺ 257.0047.

Получение метанов 35 (общая методика). К 2-фуроилтиофену (34) (1 ммоль) в ДМФА (5 мл) добавляли бромацетофенон (1 ммоль) и карбонат калия (300 мг). После 24 ч перемешивания смесь выливали в холодную воду, перемешивали 15 минут, экстрагировали хлороформом. Продукты выделяли колоночной хроматографией (петролейный эфир\этилацетат 4:1).

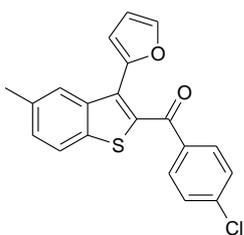
(5-Метил-3-фуран-2-илбензотиофен-2-ил)(4-метоксифенил)метанон



(35a). Выход 0.243 г (70%). Т.пл. = 103–105°C. ¹H ЯМР (300 МГц, CDCl₃) δ 7.91 (с, 1H), 7.77 (м, 3H), 7.32 (м, 2H), 6.79 (д, *J* = 8.4 Гц, 2H), 6.54 (д, *J* = 2.7 Гц, 1H), 6.34 (с, 1H), 3.81 (с, 3H), 2.51 (с, 3H). ¹³C ЯМР (75 МГц, CDCl₃) δ 189.75, 163.41, 147.70, 142.73, 138.02, 137.77, 137.27, 135.20, 131.81, 130.26, 128.34, 127.77, 124.36, 122.21, 113.47, 111.31, 110.91, 55.41, 21.61. Масс-спектр высокого разрешения: найдено *m/z* 349.0893; вычислено для C₂₁H₁₆O₃S [M+H]⁺ 349.0885; найдено *m/z* 371.0712; вычислено для C₂₁H₁₆O₃S [M+Na]⁺ 371.0699.

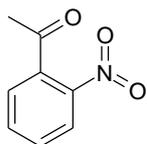
(5-Метил-3-фуран-2-илбензотиофен-2-ил)(4-хлорфенил)метанон

(35b). Выход 0.264 г (75%). Т.пл. = 79–80°C. ¹H ЯМР (300 МГц, CDCl₃) δ 7.87 (с, 1H), 7.78 (д, *J* = 8.3 Гц, 1H), 7.65 (д, *J* = 8.3 Гц, 2H), 7.34 (д, *J* = 8.3 Гц, 1H), 7.26 (д, *J* = 7.6 Гц, 3H), 6.54 (д, *J* = 3.2 Гц, 1H), 6.34 (с, 1H), 2.51 (с, 3H). ¹³C ЯМР (75 МГц, CDCl₃) δ 189.92, 147.15, 142.99, 138.80, 137.77, 137.72, 137.65,



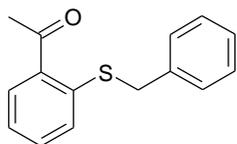
136.02, 135.42, 130.45, 128.91, 128.38, 124.48, 122.34, 111.49, 111.43, 21.61. Масс-спектр высокого разрешения: найдено m/z 353.0398; вычислено для $C_{20}H_{13}ClO_2S$ $[M+H]^+$ 353.0402; найдено m/z 375.0217; вычислено для $C_{20}H_{13}ClO_2S$ $[M+Na]^+$ 375.0215.

***o*-Нитроацетофенон (40).** [158] К магнию (5.4 г, 220 ммоль) добавили абсолютный этанол (5 мл, 85 ммоль) и CCl_4 . Смесь нагревали на водяной



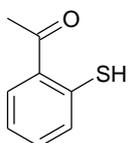
бане для начала реакции, после чего добавляли абсолютный эфир (150 мл) при перемешивании. Раствор свежеперегнанного диэтилмалоната (35.2 г, 220 ммоль), абсолютного этанола (20 мл, 340 ммоль) и абсолютного эфира (25 мл) добавляли к суспензии магния при перемешивании так, чтобы происходило кипение эфира, при необходимости смесь нагревали на водяной бане. Смесь кипятили при перемешивании на водяной бане в течение 3 ч. После чего *o*-нитробензоил хлорид в абсолютном эфире (50 мл) добавляли по каплям в течение 20 мин. Смесь кипятили при перемешивании до момента загустения, после чего реакционную массу перемешивали раствором серной кислоты (25 г в 200 мл воды) до момента, когда фазы становились однородными. Водную фазу промывали эфиром, после чего объединённые эфирные вытяжки высушивали над сульфатом натрия, эфир упаривали при пониженном давлении. К полученному диэтил *o*-нитробензоилмалонату (39) добавляли смесь ледяной уксусной кислоты (7.6 мл), конц. H_2SO_4 (7.6 мл) и воды (40 мл). Полученную смесь кипятили при перемешивании 4 ч. Раствор охлаждали на ледяной бане, доводили до щелочной среды 20%-ным раствором NaOH, после чего экстрагировали эфиром. Объединенные органические фракции сушили над сульфатом натрия, упаривали эфир при пониженном давлении. Продукт очищали флэш-хроматографией (петролейный эфир/этил ацетат 10:1). Полученный продукт использовали без дополнительной очистки. Выход 22 г (67%).

2-(Бензилтио)ацетофенон (41). [155] Бензилмеркаптан (5.00 г, 40.3 ммоль) и 2-нитроацетофенон (40) (6.65 г, 40.3 ммоль) растворяли в ДМФА



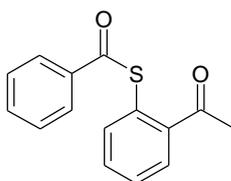
(150 мл), добавляли гидроксид лития (5.00 г, 208.3 ммоль) и перемешивали при комнатной температуре в течение 12 ч. Смесь выливали в воду, отфильтровывали образующийся осадок, промывали водой, спиртом, вещество высушивали при комнатной температуре. Выход 7.54 г (77 %).

2-Меркаптоацетофенон (42).[155] К раствору 47 (7.54 г, 29.4 ммоль) в



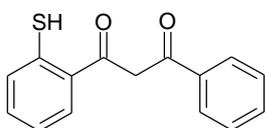
безводном толуоле (120 мл) добавляли хлористый алюминий (7.30 г, 54.9 ммоль). Суспензию перемешивали в атмосфере аргона в течение 24 ч, после чего раствор промывали водой, экстрагировали продукт 10 %-ным водным раствором NaOH, объединённые водные вытяжки промывали эфиром, после чего подкисляли раствором HCl до pH ~ 5, экстрагировали эфиром. Объединённые эфирные вытяжки промывали водой, высушивали над безводным Na₂SO₄, растворитель упаривали, получая продукт в виде коричневого масла. Выход 3.68 г (82%).

S-2-Ацетилфенилбензотиоат (43). К раствору 2-меркаптоацетофенона (42) (3.68 г, 24.2 ммоль) в хлористом метиле (15 мл) прибавили бензоил



хлорид (3.76 г, 3.4 мл, 26.6 ммоль), после чего при перемешивании прибавили триэтиламин (2.7 г, 3.7 мл, 26.7 ммоль). Раствор перемешивали в течение 1ч, после чего смесь промывали водой, высушивали над безводным Na₂SO₄, упаривали растворитель. Продукт очищали флэш-хроматографией (гексан/ этилацетат = 5/1), получая красноватое масло. Выход 5.44 г (88%).

1-(2-Меркаптофенил)-3-фенил-1,3-пропандион (44).

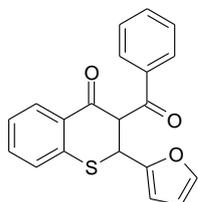


S-2-Ацетилфенилбензотиоат (43) (2.72 г, 10.63 ммоль) растворяли в безводном ТГФ (40 мл) в атмосфере аргона, смесь охлаждали до -15°C, после чего добавляли ЛДА (2М

р-р в ТГФ/гептане/этилбензоле, 10.6 мл, 21.25 ммоль). Раствор перемешивали при температуре от -15 до 0 °С в течение 1ч, после чего растворитель упаривали. Смесь подкисляли до pH = 7, экстрагировали хлороформом, органический слой промывали водой, высушивали над безводным Na₂SO₄, растворитель упаривали, продукт выделяли с помощью флэш-хроматографии (гексан/ этилацетат = 5/1). Выход 1.7 г (63%). Т. пл. = 115–117°С (лит. 116–118°С) [156].

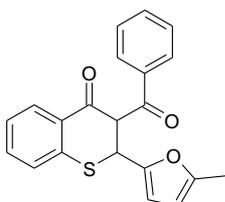
Получение хроманонов 46 (общая методика). К смеси 1-(2-меркаптофенил)-3-арил-1,3-пропандиона (**44**) (2.0 ммоль), 2-фуральдегида **45** (4.0 ммоль) в этаноле (2 мл) добавляли каталитическое количество пиперидина (2 капли) и перемешивали при комнатной температуре. Ход реакции контролировали по ТСХ. По окончании реакции осадок отфильтровывали и промывали холодным этанолом.

3-Бензоил-2-фуран-2-илтиохроманон-4 (46a). Выход 0.38 г (57%).



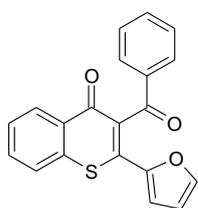
Т.пл. = 129–131°С. ¹H ЯМР (300 МГц, CDCl₃) δ 17.21 (с, 1H), 8.14 (д, *J* = 7.5 Гц, 1H), 7.55 – 7.16 (м, 9H), 6.18 (д, *J* = 2.2 Гц, 1H), 6.05 (д, *J* = 2.9 Гц, 1H), 5.11 (с, 1H). ¹³C ЯМР (75 МГц, CDCl₃) δ 190.52, 179.55, 153.54, 142.61, 136.12, 135.47, 132.69, 131.04, 130.09, 128.60, 128.16, 128.13, 127.22, 125.98, 110.43, 109.30, 104.72, 37.50. Масс-спектр высокого разрешения: найдено *m/z* 357.0556; вычислено для C₂₀H₁₄O₃S, [M+Na]⁺ 357.0556.

3-Бензоил-2-(5-метилфуран-2-ил)тиохроманон-4 (46b). Выход 0.47 г

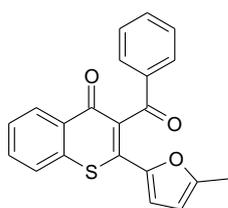


(68%). Т.пл. = 202–204°С. ¹H ЯМР (300 МГц, CDCl₃) δ 17.21 (с, 1H), 8.13 (д, *J* = 7.9 Гц, 1H), 7.56 – 7.19 (м, 8H), 5.92 (д, *J* = 2.6 Гц, 1H), 5.75 (д, *J* = 1.8 Гц, 1H), 5.07 (с, 1H), 2.22 (с, 3H). ¹³C ЯМР (75 МГц, CDCl₃) δ 190.59, 179.39, 152.38, 151.38, 136.24, 135.65, 132.57, 130.97, 130.12, 128.54, 128.19, 128.06, 127.28, 125.84, 110.40, 106.46, 104.76, 37.60, 13.63. Масс-спектр высокого разрешения: найдено *m/z* 371.0712; вычислено для C₂₁H₁₆O₃S, [M+Na]⁺ 371.0704.

Получение 3-бензоил-2-фуран-2-илтиохромонов 47 (общая методика). Соединение **46** (1 ммоль) растворяли в диоксане (2 мл), добавляли диоксид селена (1.5 ммоль). Смесь кипятили при перемешивании от 30 мин до 1 ч (ТСХ контроль). После исчезновения исходного вещества диоксан упаривали, остаток растворяли в хлороформе и пропускали через слой силикагеля. Хлороформ упаривали, полученные кристаллы промывали этанолом.



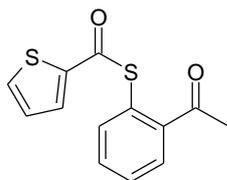
3-Бензоил-2-фуран-2-илтиохромон (47a). Выход 0.3 г (90%) Т.пл. = 235–237°C. ^1H ЯМР (300 МГц, CDCl_3) δ 8.48 (д, $J = 8.0$ Гц, 1H), 7.97 (д, $J = 7.4$ Гц, 2H), 7.68 (д, $J = 3.7$ Гц, 2H), 7.62 – 7.51 (м, 2H), 7.50 – 7.39 (м, 3H), 6.86 (д, $J = 3.6$ Гц, 1H), 6.45 (дд, $J = 3.6, 1.7$ Гц, 1H). ^{13}C ЯМР (75 МГц, CDCl_3) δ 195.46, 179.16, 146.87, 145.74, 138.36, 136.54, 136.20, 133.59, 132.11, 130.78, 130.42, 129.05, 128.84, 128.75, 127.97, 126.20, 114.90, 112.77. Масс-спектр высокого разрешения: вычислено для $\text{C}_{20}\text{H}_{12}\text{O}_3\text{S}$, $[\text{M}+\text{H}]^+$ 333.0580; найдено m/z 333.0585; вычислено для $\text{C}_{20}\text{H}_{12}\text{O}_3\text{S}$ $[\text{M}+\text{Na}]^+$ 355.0399; найдено m/z 355.0401; вычислено для $\text{C}_{20}\text{H}_{12}\text{O}_3\text{S}$ $[\text{M}+\text{K}]^+$ 371.0139; найдено m/z 371.0139.



3-Бензоил-2-(5-метилфуран-2-ил)тиохромон (47b). Выход 0.32 г (92%). Т.пл.=192–194°C. ^1H ЯМР (300 МГц, CDCl_3) δ 8.46 (д, $J = 8.0$ Гц, 1H), 7.97 (д, $J = 7.3$ Гц, 2H), 7.64 (д, $J = 3.9$ Гц, 2H), 7.59 – 7.49 (м, 2H), 7.43 (т, $J = 7.5$ Гц, 2H), 6.75 (д, $J = 3.5$ Гц, 1H), 6.04 (д, $J = 3.3$ Гц, 1H), 2.17 (с, 3H). ^{13}C ЯМР (75 МГц, CDCl_3) δ 195.76, 179.17, 156.78, 145.10, 138.36, 136.70, 136.15, 133.44, 132.00, 130.41, 129.42, 129.03, 128.72, 128.68, 127.80, 126.15, 116.40, 109.46, 13.55. Масс-спектр высокого разрешения: вычислено для $\text{C}_{21}\text{H}_{14}\text{O}_3\text{S}$ $[\text{M}+\text{H}]^+$ 347.0736; найдено m/z 347.0737; вычислено для $\text{C}_{20}\text{H}_{12}\text{O}_3\text{S}$ $[\text{M}+\text{Na}]^+$ 369.0556; найдено m/z 369.0557; вычислено для $\text{C}_{20}\text{H}_{12}\text{O}_3\text{S}$ $[\text{M}+\text{K}]^+$ 385.0295; найдено m/z 385.0295.

S-2-Ацетилфенилтиеноат-2 (49). Был получен аналогично

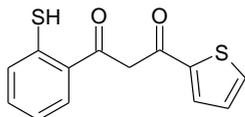
соединению **42**. Выход 58%.



1-(2-Меркаптофенил)-3-тиофен-2-илпропан-1,3-

дион (50). К раствору S-2-ацетилфенилтиеноата-2 (**49**) (2.62 г, 10 ммоль) в

безводном ТГФ (40 мл) добавляли ЛДА (2М р-р в



ТГФ/гептане/этилбензоле, 10 мл, 20 ммоль) при -70°C в

атмосфере аргона. Смесь перемешивали при -70°C в

течение 1 ч, растворитель упаривали при пониженном давлении. Смесь

подкисляли до pH = 7, экстрагировали хлороформом, органический слой

промывали водой, высушивали над безводным Na₂SO₄, растворитель

упаривали, продукт выделяли с помощью флэш-хроматографии (гексан/

этилацетат = 5/1). Выход 0.7 г (27%). Т.пл. = 82–90°C. ¹H ЯМР (300 МГц,

CDCl₃) δ 8.19 (дд, J = 8.1, 1.4 Гц, 1H), 7.82 – 7.63 (м, 1H), 7.53 – 7.45 (м, 1H),

7.40 – 7.15 (м, 4H), 7.06 (дд, J = 5.0, 3.7 Гц, 1H), 3.47 (с, 2H). ¹³C ЯМР (75

МГц, CDCl₃) δ 192.77, 147.36, 138.53, 134.03, 128.95, 127.39, 127.30, 126.26,

125.73, 124.68, 121.37, 82.78, 55.08. Масс-спектр высокого разрешения:

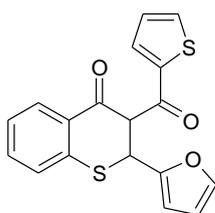
найдено m/z 263.0195; вычислено для C₁₃H₁₀O₂S₂ [M+H]⁺ 266.9907; найдено

m/z 285.0014; вычислено для 285.0009 [M+Na]⁺ 401.0454; найдено m/z

300.9754; вычислено для C₁₃H₁₀O₂S₂ [M+K]⁺ 300.9751.

3-(2-Тиеноил)-2-(фуран-2-ил)тиохронон (51). Был получен

аналогично хроманонам **52**. Выход 67%. Т.пл. = 142–144°C. ¹H ЯМР (300



МГц, CDCl₃) δ 17.61 (с, J = 26.7 Гц, 1H), 8.30 – 7.94 (м, 1H),

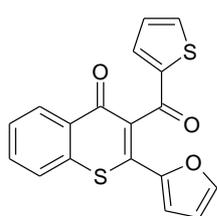
7.70 (ддд, J = 15.9, 5.0, 3.0 Гц, 2H), 7.56 – 6.98 (м, 4H), 6.38 –

5.96 (м, 3H), 5.51 (д, J = 22.2 Гц, 1H). ¹³C ЯМР (75 МГц,

CDCl₃) δ 182.31, 178.83, 153.03, 142.92, 139.82, 134.73, 132.57,

132.31, 131.22, 130.11, 128.17, 128.02, 127.92, 126.10, 110.67, 109.66, 104.08, 37.43. Масс-спектр высокого разрешения: найдено m/z 363.0120; вычислено для $C_{18}H_{12}O_3S_2 [M+Na]^+$ 363.0115

3-(2-Тиеноил)-2-фуран-2-илтиохромон (52). Был получен аналогично 3-бензоил-2-фуран-2-илтиохромонам **47**. Выход 78%. Т. пл. = 227–229°C



(этанол). 1H ЯМР (300 МГц, $CDCl_3$) δ 8.50 (д, $J = 8.0$ Гц, 1H),

7.74 – 7.50 (м, 6H), 7.05 (т, $J = 4.3$ Гц, 1H), 6.92 (д, $J = 3.6$ Гц,

1H), 6.47 (дд, $J = 3.3, 1.5$ Гц, 1H). ^{13}C ЯМР (75 МГц, $CDCl_3$) δ

187.31, 178.77, 146.69, 145.87, 143.87, 138.91, 136.07, 134.74,

134.02, 132.17, 130.47, 130.42, 128.89, 128.25, 128.04, 126.24, 115.16, 112.90.

Масс-спектр высокого разрешения: найдено m/z 339.0144; вычислено для

$C_{18}H_{10}O_3S_2$, $[M+H]^+$ 339.0147; найдено m/z 360.9964; вычислено для

$C_{18}H_{10}O_3S_2 [M+Na]^+$ 360.9959; найдено m/z 376.9703; вычислено для

$C_{18}H_{10}O_3S_2 [M+K]^+$ 376.9703.

Синтез 3-бензоил-2-фуран-2-ил-1,1-диоксотихромонов 53 (общая методика). Тиохромон **47** (0.15 ммоль) растворяли в хлористом метиле (5 мл), к полученному раствору при охлаждении добавляли *m*-хлорпербензойную кислоту (0.35 ммоль). Раствор перемешивали при 0°C течение 2ч, после чего постепенно повышали температуру до комнатной. Перемешивание продолжали в течение 2 дней до полного исчезновения исходного соединения по данным ТСХ-анализа, после чего раствор промывали содой, затем водой, высушивали над безводным Na_2SO_4 , растворитель упаривали, получая ярко-жёлтые кристаллы.

3-Бензоил-2-фуран-2-ил-1,1-диоксотихромон (53а). Выход 35 мг

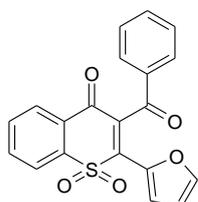
(65%). Т.пл. = 223–225°C. 1H ЯМР (300 МГц, $CDCl_3$) δ 8.22 (д,

$J = 7.8$ Гц, 1H), 8.18 (с, $J = 7.9$ Гц, 1H), 8.01 – 7.89 (м, 3H), 7.82

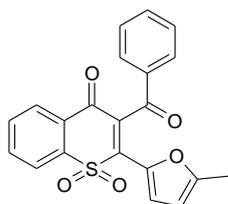
(т, $J = 7.7$ Гц, 1H), 7.64 (д, $J = 3.6$ Гц, 1H), 7.60 (д, $J = 7.4$ Гц,

1H), 7.54 – 7.42 (м, 3H), 6.60 (д, $J = 2.3$ Гц, 1H). ^{13}C ЯМР (75

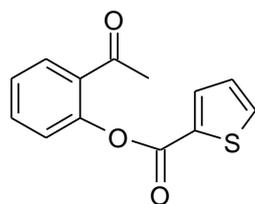
МГц, $CDCl_3$) δ 191.04, 177.43, 148.21, 141.20, 140.69, 139.37, 135.96, 134.84,



134.10, 133.40, 131.40, 128.95, 128.87, 128.61, 128.44, 123.32, 121.51, 113.68. Масс-спектр высокого разрешения: вычислено для $C_{20}H_{12}O_5S$, $[M+H]^+$ 365.0478; найдено m/z 365.0474; вычислено для $C_{20}H_{12}O_5S$ $[M+Na]^+$ 387.0298; найдено m/z 387.0290; вычислено для $C_{20}H_{12}O_5S$ $[M+K]^+$ 403.0037; найдено m/z 403.0037.

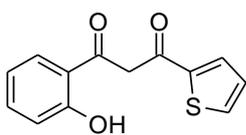


3-Бензоил-2-(5-метилфуран-2-ил)-1,1-диоксотихромон (53b). Выход 32 мг (57%). Т.пл. = 212–214°C. 1H ЯМР (300 МГц, $CDCl_3$) δ 8.24 (д, $J = 7.5$ Гц, 1H), 8.16 (д, $J = 7.5$ Гц, 1H), 8.06 – 7.74 (м, 4H), 7.71 – 7.38 (м, 4H), 6.23 (с, 1H), 2.05 (с, 3H). ^{13}C ЯМР (75 МГц, $CDCl_3$) δ 191.42, 177.40, 160.13, 140.68, 139.76, 139.14, 136.26, 134.59, 133.83, 133.31, 129.61, 128.84, 128.82, 128.36, 123.52, 123.20, 110.86, 13.61. Масс-спектр высокого разрешения: найдено m/z 379.0632; вычислено для $C_{21}H_{14}O_5S$, $[M+H]^+$ 379.0635; найдено m/z 401.0454; вычислено для $C_{21}H_{14}O_5S$ $[M+Na]^+$ 401.0454; найдено m/z 417.0212; вычислено для $C_{21}H_{14}O_5S$ $[M+K]^+$ 417.0194.



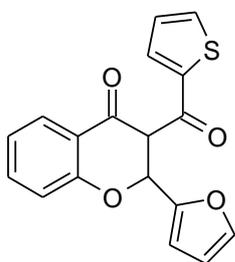
2-Ацетилфенил тиофен-2'-карбоксилат (55). К 2-гидроксиацетофенону (3.4 г, 25 ммоль) в 10 мл свежеперегнанного безводного пиридина при охлаждении на ледяной бане небольшими порциями добавляли хлорангидрид тиофен-2-карбоновой кислоты (8.2 г, 25 ммоль) при температуре $<30^\circ C$. После окончания прибавления смесь выдерживали в течение 1 часа, выливали в воду и перемешивали до кристаллизации выпавшего масла. Полученный осадок отфильтровывали, промывали холодной водой и перекристаллизовывали из этанола. Выход 5.2 г (86%). Т. пл. 114°C (EtOH) [61]. 1H ЯМР ($CDCl_3$, δ , м.д.): 8.05 (д, $J = 3.2$ Гц, 1H), 7.87 (м, 1H), 7.70 (д, $J = 4.5$ Гц, 1H), 7.60 (м, 1H), 7.38 (м, 1H), 7.17-7.20 (м, 2H), 2.59 (с, 3H).

1-(2-Гидроксифенил)-3-(тиофен-2-ил)пропан-1,3-дион (56). К производному **55** (3.1 г, 12.5 ммоль) в растворе сухого ДМФА (10 мл)



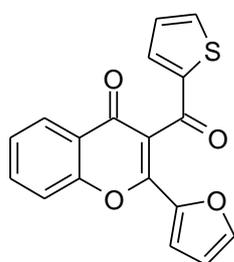
добавляют при охлаждении порошок *t*-BuOK (2.8 г, 25 ммоль). Реакция экзотермична, температуру выдерживали 0-10°C. После окончания реакции (ТСХ контроль) смесь выливали в воду со льдом и добавляли небольшими порциями раствор (30%) соляной кислоты. Выпавший продукт отфильтровали и перекристаллизовали из этанола. Выход 2г (67%). Т.пл.= 90-92°C (EtOH) [61]. Спектр ¹H ЯМР (CDCl₃, δ, м.д.): δ 11.30 (с, 1H), 11.00 (с, 1H), 7.80-8.10 (м, 3H), 7.50 (м, 1H), 7.3 (м, 1H), 6.90-7.00 (м, 2H) 4.80 (с, 1H).

2,3-Дигидро-3-(тиофен-2-карбонил)-2-(фуран-2-ил)-хроман-4-он



(57). Раствор 2-гидроксифенил-1,3-дикетона **56** (1.23 г, 5 ммоль), фурфурола (0.53 г, 5.5 ммоль) и каплю пиперидина в этаноле (15 мл) перемешивали в течение 10 часов при температуре от 0 до 15°C. После окончания реакции (ТСХ контроль) растворитель упаривали на ротаторном испарителе и перекристаллизовывали из этанола. Смесь циклической и линейной формы продуктов использовались в реакции без разделения. Выход 1.2 г (75%). Т. пл.= 128-130 °C (EtOH). ¹H ЯМР (CDCl₃, δ, м.д.): 8.23 (д, *J* = 3.7 Гц, 1H), 8.06 (м, 1H), 7.82 (д, *J* = 7.1 Гц, 1H), 7.66 (м, 2H), 7.29 (м, 1H), 7.15 (м, 2H), 6.59 (д, *J* = 3.2 Гц, 1H), 6.40 (м, 1H), 5.97 (д, *J* = 11.8 Гц, 1H), 5.73 (д, *J* = 8.7 Гц, 1H).

2-(Фуран-2-ил)-3-(тиофен-2-карбонил)хромон (58). Смесь продуктов

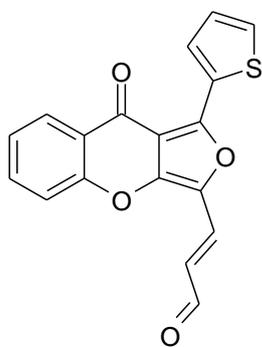


кетоновой конденсации **57a** и **57b** (0.81 г, 2.5 ммоль), диоксида селена (0.550 г, 5 ммоль) в диоксане (10 мл) кипятили 4 ч. После окончания реакции (ТСХ контроль) растворитель упарили, остаток растворили в хлористом метиле, и раствор профильтровали через слой силикагеля. Растворитель упарили на ротаторном испарителе. Остаток промывали этанолом. Выход 0.64 г (80%). Т.пл.=217-218°C (EtOH). Спектр

^1H ЯМР (CDCl_3 , δ , м.д.): 8.06 (м, 2H), 7.90 (м, 2H), 7.80 (м, 2H), 7.56(м, 1H), 7.35 (м, 1H), 7.17 (м, 1H), 6.25 (м, 1H).

(E)-3-[3-Оксопроп-1-ен-1-ил]-1-тиофен-2-ил-9H-фурано[3,4-

b]хромен-9-он (59). 2-Фуран-2-ил-3-тиофен-2-карбонилхромон (5) (0.3 г, 0.93

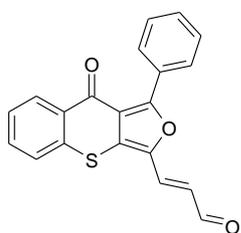


ммоль) растворяли в хлористом метиле (1 л) и загружали в фотореактор, снабжённый УФ лампой мощностью 450W и светофильтром из стекла марки Ругех. Облучение проводили в течение 1.5 ч (ТСХ-контроль), после чего растворитель упаривали при пониженном давлении. Продукт выделяли методом

колоночной хроматографии (петролейный эфир/ этилацетат 20:1). Выход 0.03 г (10%). Т.пл. = 194–196°C (разлож.). ^1H ЯМР (600 МГц, CDCl_3) δ 9.67 (д, $J = 7.9$ Гц, 1H), 8.70 (д, $J = 3.7$ Гц, 1H), 8.28 (дд, $J = 7.8, 1.3$ Гц, 1H), 7.75 – 7.70 (м, 1H), 7.64 (д, $J = 4.8$ Гц, 1H), 7.47 (д, $J = 15.6$ Гц, 1H), 7.42 (д, $J = 8.3$ Гц, 1H), 7.38 (т, $J = 7.5$ Гц, 1H), 7.25 – 7.22 (м, 1H), 6.68 (дд, $J = 15.6, 7.9$ Гц, 1H). ^{13}C ЯМР (150 МГц, CDCl_3) δ 192.28, 173.59, 156.27, 151.83, 147.66, 135.55, 132.77, 132.16, 131.95, 131.54, 130.94, 128.75, 127.21, 124.67, 123.68, 122.11, 117.73, 110.45. Масс-спектр высокого разрешения: найдено m/z 323.0373; вычислено для $\text{C}_{18}\text{H}_{10}\text{O}_4\text{S}$ $[\text{M}+\text{H}]^+$ 323.0375; найдено m/z 345.0192; вычислено для $\text{C}_{18}\text{H}_{10}\text{O}_4\text{S}$ $[\text{M}+\text{Na}]^+$ 345.0190.

(E)-3-[3-Оксопроп-1-ен-1-ил]-1-тиофен-2-ил-9H-фурано[3,4-

b]тиохромен-9-он (60). 3-Тенил-2-(фуран-2-ил)тиохромон



(50 мг) растворяли в ацетонитриле (30 мл), раствор подвергали УФ-облучению с использованием УФ лампы мощностью 4 В на длине волны 365 нм в течение 4.5ч.

колоночная хроматография позволила выделить малое количество фотопродукта, которое было растворено в CDCl_3 . ^1H NMR спектр включал сигналы: 9.70 (д, $J = 7.9$ Гц, 1H) альдегидной группы; сигнал 6.65 – 6.75 (дд, $J = 15.6, 7.9$ Гц, 1H), принадлежащий протону в α -положении к

альдегидной группе. ESI-MS (70 eV), m/z (I, %): 332 (100), 303 [M – CHO]⁺ (26), 278 [M – CHCHCO]⁺ (16), 250 [M – CHCHCO – CO]⁺ (13).

6. Список литературы

1. Walker E. Two-photon technology: A new dimension / Walker E., Rentzepis P. M. // *Nature Photonics*. – 2008. – V. 2. – P. 406–408.
2. Dvornikov A. S. Novel organic ROM materials for optical 3D memory devices / Dvornikov A. S., Rentsepis P. M. // *Opt. Commun.* – 1994. – V. 136. – P. 1–6.
3. Dvornikov A. S. Accessing 3D memory information by means of nonlinear absorption / Dvornikov A. S., Rentsepis P. M. // *Opt. Commun.* – 1995. – V. 119. – P. 341–346.
4. Dvornikov A. S. Molecular transformation as a means for 3D optical memory devices / Dvornikov A. S., Cokgor I., McCormic F. B., Piyaket R., Esener S., Rentzepis P.M. // *Opt. Commun.* – 1996. – V. 128. – P. 205–210.
5. Dvornikov A. S. Two-Photon Three-Dimensional Optical Storage Memory / Dvornikov A. S., Walker E. P., Rentzepis P. M. // *J. Phys. Chem.* – 2009. – V. 113. – P. 13633–13824.
6. McCormick F. B. Two-photon absorption-based 3-D optical memories / McCormick F. B., Cokgor I., Esener S. E., Dvornikov A. S., Rentzepis P. M. // *Proc. SPIE*. – 1996. – V. 2604. – P. 23–32.
7. Wang M. M. Experimental characterization of a two-photon memory / Wang M. M., Esener S. C., McCormick F. B., Cokgor I., Dvornikov A. S., Rentzepis P. M. // *Opt. Lett.* – 1997. – V. 22. – P. 558–560.

8. Cokgor I. Multi-layer disk recording using 2-photon absorption and the numerical simulation of the recording process / Cokgor I., McCormic F. B., Dvornikov A. S., Wang M. M., Kim N., Koblentz K., Esener S. C., Rentzepis P. M. // Proc. SPIE. – 1997. – V. 3109. –P. 182–186.
9. Kawata Y., Multilayered optical memory based on photofabrication with femtosecond pulse laser / Kawata Y. // Proc. SPIE 4930, Advanced Optical Storage Technology. – 2002. – P. 56–63
10. Dvornikov A. S. Photochemistry of nitro-naphthaldehyde based 3D memory materials / Dvornikov A. S., Tomov I. V., Chen P., Rentzepis P. M. // Mol.Cryst.Liq.Cryst. – 1997. – V. 297. – P. 527–534
11. Wang J. Mesostructured composite materials for multibit-per-site optical data storage / Wang J., Stucky G. D. // Adv. Funct. Mater. – 2004. – V. 14. – P. 409–415.
12. Walker E. Towards terabyte two-photon 3D disk / Walker E., Dvornikov A.S., Coblentz K., Esner S., Rentzepis P.M. // Opt. Express. – 2007. – V. 15. – P. 12264–12275.
13. Walker E. 253 GB recorded in two-photon 3D disk / Walker E., Dvornikov A. S., Coblentz K., Esner S., Rentzepis P. M. // Proc. SPIE. – 2007. – V. 6620. – P. 66200A-1–66200A-4.
14. Walker E. Terabyte recorded in two-photon 3D disk / Walker E., Dvornikov A., Coblentz K., Rentzepis P. // Appl. Opt. – 2008. – V. 47. – P. 4133–4139.
15. Yanez C. O. Photosensitive polymer materials for two-photon 3D WORM optical data storage systems / Yanez C. O., Andrade C. D., Yao S.,

Luchita G., Bondar N. V., Belfield K. D. // *Appl. Mater. Interfaces.* – 2009. – V. 1 – P. 2919-2229.

16. Ivanov I. V. Photoactivation of fluorescence of rhodamine dyes in the presence of haloalkanes / Ivanov I. V., Dolotov S. M., Kobeleva O. I., Valova T. M., Barachevsky V. A., Traven V. F. // *Rus. Chem. Bull. Int. Ed.* – 2013. – V. 62. – P. 1195–1200.

17. Traven V. F. Aryl(hetaryl)pyrazolines as new photoacid generators for optical information recording / Traven V. F., Ivanov I. V., Dolotov S. M., Kobeleva O. I., Valova T. M., Barachevsky V. A. // *J. Photochem. Photobiol. A.* – 2014. – V. 295. – P. 34-39.

18. Raymo F. M. Photoactivatable synthetic dyes for fluorescence imaging at the nanoscale / Raymo F. M. // *J. Phys. Chem. Lett.* – 2012. – V. 3 – P. 2379-2385.

19. Raymo F. M. Photoactivatable synthetic fluorophores / Raymo F. M. // *J. Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2013. – V. 15. – P. 14840–14850.

20. Lord S. J. A photoactivatable push-pull fluorophore for single – molecule imaging in live cells / Lord S. J., Conley N. R., Lee H. D., Liu N., Twieg R. J., Moerner W. E. // *J. Am. Chem. Soc.* – 2008. – V. 130. – P. 9204-9205.

21. Lord S. J. Azido push-pull fluorogens photoactivate to produce bright fluorescent labels / Lord S. J., Lee H. D., Samuel R., Weber R., Liu N., Conley N. R., Thomson M. A., Twieg R. J., Moerner W. E. // *J. Phys. Chem. B.* – 2010. – V. 114. – P. 14157–14167.

22. Belov V. N. Rhodamines NN: a novel class of caged fluorescent dyes / Belov V. N., Wurm C. A., Boyarskiy V. P., Jacobs S., Hell S. W. // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2010. – V. 49. – P. 3520–3523.

23. Wysocki L. M. Facile and synthesis of photoactivatable xanthene dyes / Wysocki L. M., Grimm J. B., Tkachuk A. N., Brown T. A., Betzig E., Lavis L. D. // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2011. – V. 50. – P. 11206–11209.
24. Cella Znacchi F. Live-cell 3D superresolution imaging in thick biological samples / Cella Znacchi F., Lavagnino Z., Donnorso P., Bue A. D., Furia L., Faratta M., Diaspro A. // *Nat. Methods.* – 2011. – V. 8. – P. 1047–1049.
25. Urano Y. Evolution of fluorescein as a platform for finely tunable fluorescence probes / Urano Y., Kamiya M., Kanda K., Ueno T., Hirose K., Nagano T. // *J. Am. Chem. Soc.* – 2005. – V. 127. – P. 4888–4894.
26. Kobayashi T. Highly activatable and rapidly releasable caged fluorescein derivatives / Kobayashi T., Urano Y., Kamiya M., Ueno T., Kojima H., Nagano T. // *J. Am. Chem. Soc.* – 2007. – V. 129. – P. 6696–6697.
27. Kraft G. A. Photoactivatable fluorophores. 3. Synthesis and photoactivation of fluorogenic difunctionalized fluoresceins / Kraft G. A., Sutton W. R., Cummings R. T. // *J. Am. Chem. Soc.* – 1988. – V. 110. – P. 301-303.
28. Deniz E. Photoactivatable fluorophores for super-resolution imaging based on oxazine auxochromes / Deniz E., Tomasulo M., Cusido J., Yildiz I., Petriella M., Bossi M. L., Sortino S., Raymo F. M. // *J. Phys. Chem. C.* – 2012. – V. 116. – P. 6058-6068.
29. Zhaj Y. New caged coumarin fluorophores with extraordinary uncaging cross sections suitable for biological imaging applications / Zhaj Y., Zheng, Q., Dakin K., Xu K., Martinez M. L., Li W. H. // *J. Am. Chem. Soc.* – 2004. – V. 126. – P. 4653–4663.
30. Zheng G. Photoactivatable and water soluble FRET dyes with high uncaging cross section / Zheng G., Guo Y. M., Li W. H. // *J. Am. Chem. Soc.* – 2007. – V. 129. – P. 10616–10617.

31. Kobayashi T. Highly activatable and environment-sensitive optical highlighters for selective spatiotemporal imaging of targetproteins / Kobayashi T., Komatsu T., Kamiya M., Campos C., Gonzalez-Gaitan M., Terai T., Hanaoka K., Nagano T., Urano Y. // *J. Am. Chem. Soc.* – 2012. – V. 134. – P. 11153–11160.
32. Ragab S. S. Activation of BODIPY fluorescence by the photoinduced dealkylation of a pyridinium quencher / Ragab S. S., Swaminathan S., Baker J. D., Raymo F. M. // *Phys. Chem. Chem.Phys.* – 2013. – V. 15. – P. 14851–14855.
33. Kim J. M. A novel precursor for color and fluorescence imaging / Kim J. M., Kang J. H., Han D. K., Ahn K. D. // *Chem. Mater.* – 1998. – V. 10. – P. 2332-2334.
34. Kim J. M. Synthesis of and fluorescence imaging with a polymer having t-BOC-protected quinizarin moieties / Kim J. M., Chang T. E., Kang J. H., Han D. K., Ahn K. D. // *Adv. mater.* – 1999. – V. 11. – P. 1499-1502.
35. Ahn K. D. Norborne-derivaved quinizarin dye molecules for photoimaging in polymer films based on chemical amplification. / Ahn K. D., Lee J. H., Cho I., Park K. H., Kang J. H., Han D. K., Kim J. M. // *J. Photopolym. Sci. Technol.* – 2000. – V. 13. – P. 493–496.
36. Lee C. W. Color and fluorescent imaging of t-BOC-protected quinizarin methacrylate polymers / Lee C. W., Yuan Z., Ahn K. D., Lee S. H. // *Chem. Mater.* – 2002. – V. 14. – P. 4572–4575.
37. Kim J. M. Photoacid-induced fluorescence quenching: a new strategy for fluorescent imaging in polymer films / Kim J. M., Chang T. E., Kang J. H., Park K. H., Han D. K., Ahn K. D. // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2000. – V. 39. – P. 1780–1782.
38. Lee J. K. A new synthetic approach for polybenzoxazole and light-induced fluorescent patterning on its film / Lee J. K., Kim H. J., Kim T. H., Lee C.

H., Park W. H., Kim J., Lee T. S. // *Macromolecules*. – 2005. – V. 38 – P. 9427–9433.

39. Soldevilla A. Decarboxylative photorelease coupled with fluorescent up/down reporter function based on aminophthalimide-serine system / Soldevilla A., Perez-Ruiz R., Miara Y. D., Griesbeck A. // *Chem. Commun.* – 2010. – V. 46. – P. 3747-3749.

40. Weisberger G. Photoinduzierte Isomerisation von 2-(α -Furyl)-3-acetyl-1,4-benzochinonen zu Isobenzofuran-chinonen (= Benzo[c]furan-chinonen) / Weisberger G., C. H. Eugster // *Helv. Chim. Acta.* – 1966. – V. 49. – P. 1806–1815.

41. D'Auria M. Benzophenone sensitized rearrangement of furylidetetralones / D'Auria M., D'Onofrio F., Vantaggi A. // *Tetrahedron*. – 1990. – V. 46. – P. 7831–7840.

42. D'Auria M. Photochemical Behaviour of Furylidene Carbonyl Compounds / D'Auria M., D'Annibale A., Ferri T. // *Tetrahedron*. – 1992. – V. 42. – P. 9323–9336.

43. Huffman K. R. Photoisomerization of 3-Aroyl-2- (2-furyl) chromones. An Example of Quenching of a Photochemical Reaction by a Product / Huffman K. R., Kuhn C. E., Zweig A. // *J. Am. Chem. Soc.* – 1970. – V. 92. – P. 599–605.

44. Krayushkin M. M. Synthesis and study of photosensitive chromone derivatives for recording media of archival three-dimensional optical memory / Krayushkin M. M., Levchenko K. S., Yarovenko V. N., Zavarzin I. V., Barachevsky V. A., Puankov Yu. A., Valova T. M., Kobeleva O. I. // *ARKIVOC*. – 2009. – V. 2009. – P. 269–283.

45. Levchenko K. S. Synthesis and properties of photosensitive compounds based on bromine-containing 3-acyl-2-furylchromones / Levchenko K. S., Barachevski V. A., Yarovenko V. N., Krayushkin M. M., Semenova I. S.,

Kobeleva O. I., Valova T. M., Shmelin P. S. // Chem. Heterocycl. Comp. – 2011. – V. 47. – P. 155–165.

46. Левченко К. С. Фоточувствительные производные хромонов для оптической памяти: дис. на соискание учёной степени канд. хим. наук: 02.00.03 – органическая химия / Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН. Москва, 2009. 122 с.

47. Семёнова И. С. Синтез и свойства ацил- и карбамоилхромонов и их аналогов: дис. на соискание учёной степени канд. хим. наук: 02.00.03 – органическая химия / Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН. Москва, 2012. 142 с.

48. Barachevsky V. A. Optical polymer materials with photocontrolled fluorescence / Barachevsky V. A., Kobeleva O. I., Ayt A. O., Gorelik A.M., Valova T. M., Krayushkin M. M., Yarovenko V. N., Levchenko K. S., Kiyko V. V., Vasilyuk G. T. // Opt. Mater. – 2013. – V. 35. – P. 1805–1809.

49. Martynov I. Yu. Fluorescence properties of light-sensitive chromones used in archival polymer recording media / Martynov I. Yu., Barachevsky V. A., Ayt A. O., Kobeleva O. I., Valova T. M., Levchenko K. S., Yarovenko V. N., Krayushkin M. M. // Opt. Mater. – 2014. – V. 37. – P. 488–492.

50. Ayt, A. Two-photon recording of stable luminescent centers in chromone-doped polymer films / Ayt, A., Barachevsky, V. A., Kobeleva, O. I., Valova, T. M., Gagarskiy, S. V., Kiyko, V. V., Sergeev, A. N., Veniaminov, A. V., Zakharov, V. V., Krayushkin, M., Iglev, H. // Laser Optics International Conference. – 2014 (1 June 30 2014-July 4 2014). – P. 1. – doi:10.1109/LO.2014.6886252.

51. Gagarskiy S. V. Thresholds for two-photon recording of fluorescent centers in chromone-doped polymer films / Gagarskiy S. V., Ayt A. O., Barachevsky V. A., Duensing A., Iglev H., Kiyko V. V., Krayushkin M. M., Sergeev A. N., Zakharov V. V. // INTERNATIONAL SYMPOSIUM Fundamentals of Laser Assisted Micro-& Nanotechnologies (FLAMN-16). – June 27 – July 1, 2016, St. Petersburg, Russia.

52. Wu Y.-J. Five-membered ring systems: with N and S (Se) atoms / Wu Y.-J., Yang B. V. // *Progr. Heterocycl. Chem.* – 2007. – V. 18. – P. 247–275.
53. Wu Y.-J. Five-membered ring systems: with N and S (Se) atoms / Wu Y.-J., Yang B. V. // *Progr. Heterocycl. Chem.* – 2008. – V. 19. – P. 242–276.
54. Wu Y.-J. Five-membered ring systems: with N and S (Se) atoms / Wu Y.-J., Yang B. V. // *Progr. Heterocycl. Chem.* – 2009. – V. 20. – P. 220–252.
55. Wu Y.-J. Five-membered ring systems: with N and S (Se) atoms / Wu Y.-J., Yang B. V. // *Progr. Heterocycl. Chem.* – 2009. – V. 21. – P. 261–295.
56. Wu Y.-J. Five-membered ring systems: with N and S (Se) atoms / Wu Y.-J., Yang B. V. // *Progr. Heterocycl. Chem.* – 2011. – V. 22. – P. 259–307.
57. Wu Y.-J. Five-membered ring systems: with N and S (Se) atoms / Wu Y.-J., Yang B. V. // *Progr. Heterocycl. Chem.* – 2011. – V. 23. – P. 267–291.
58. Wu Y.-J. Five-membered ring systems: with N and S (Se) atoms / Wu Y.-J., Yang B. V. // *Progr. Heterocycl. Chem.* – 2012. – V. 24. – P. 281–301.
59. Wu Y.-J. Five-membered ring systems: with N and S (Se) atoms / Wu Y.-J., Yang B. V. // *Progr. Heterocycl. Chem.* – 2013. – V. 25. – P. 257–275.
60. Wu Y.-J. Five-membered heterocycles with N and S (Se) atoms / Wu Y.-J., Yang B. V. // *Prog. Heterocycl. Chem.* – 2014. – V. 26. – P. 279–301.
61. Seed A. Synthesis of self-organizing mesogenic materials containing a sulfur-based five-membered heterocyclic core / Seed A. // *Chem. Soc. Rev.* – 2007. – V. 36. – P. 2046.
62. Sakurai H. Chemistry and biochemistry of insulin-mimetic vanadium and zinc complexes. Trial for treatment of diabetes mellitus / Sakurai H., Katoh A., Yoshikawa Y. // *Bull. Chem. Soc. Jpn.* – 2006. – V. 79. – P. 1645–1664.

63. Riego E. Directly Linked Polyazoles: Important Moieties in Natural Products / Riego E., Hernández D., Albericio F., Álvarez M. // *Synthesis*. – 2005. – V. 2005. – P. 1907–1922.
64. Koketsu M. Synthesis and application of chalcogenamide: thio-, seleno- and telluroamides / Koketsu M. Ishihara H. // *Curr. Org. Synt.* – 2007. – V. 4. – P. 15–29.
65. Smirnova N. G. Synthesis of condensed thiazoles / Smirnova N. G., Zavarzin I. V. Krayushkin M. M. // *Chem. Heterocycl. Compd.* – 2006. – V. 42. – P. 144–165.
66. D'hooghe M. Synthetic approaches towards 2-iminothiazolidines: an overview / D'hooghe M., De Kimpe N. // *Tetrahedron*. – 2006. – V. 62. – P. 513–535.
67. Mori A. Palladium-catalyzed CH arylation and dehydrogenative homocoupling of heteroaromatic compounds and application to the design of advanced organic materials / Mori A., Sugie A. // *Bull. Chem. Soc. Jpn.* – 2008. – V. 81. – P. 548–561.
68. Ziegler K. Über vielgliedrige Ringsysteme. I. Die präparativ ergiebige Synthese der Polymethylenketone mit mehr als 6 Ringgliedern / Ziegler K., Eberle H., Ohlinger H. // *Ann.* – 1933. – V. 504. – P. 94–130.
69. Baron H. The formation and reactions of imino-compounds. Part I. Condensation of ethyl cyanoacetate with its sodium derivative / Baron H., Remfry F. G. P., Thorpe J. F. // *J. Chem. Soc., Trans.* – 1904. – V. 85. – P. 1726–1761.
70. Laha J. K. Structure–activity relationship study of 2,4-diaminothiazoles as Cdk5/p25 kinase inhibitors / Laha J. K., Zhang X., Qiao L., Liu M., Chatterjee S., Robinson S., Kosik K. S., Cuny G. D. // *Bioorg. Med. Chem. Lett.* – 2011. – V. 21. – P. 2098–2101
71. Romagnoli R. Discovery and optimization of a series of 2-aryl-4-amino-5-(3',4',5'- trimethoxybenzoyl)thiazoles as novel anticancer agents / Romagnoli R., Baraldi P. G., Salvador M. K., Preti D., Tabrizi M. A., Brancale A.,

Fu X.-H., Li J., Zhang S.-Z., Hamel E., Bortolozzi R., Porcù E., Basso G., Viola G. // *J. Med. Chem.* – 2012. – V. 55. – P. 5433–5445.

72. Luo L. NBS-mediated sequential one-pot synthesis of multifunctionalized thiazoles and thiophenes from 1,3-dicarbonyl compounds and mercaptonitrile salts / Luo L., Meng L., Sun Q., Ge Z., Li R. // *Tetrahedron Lett.* – 2014. – V.55. – P. 259–263.

73. Nettekoven M. Isomeric thiazole derivatives as ligands for the neuropeptide Y5 receptor / Nettekoven M., Guba W., Neidhart W., Mattei P., Pflieger P., Roche O., Taylor S. // *Bioorg. Med. Chem. Lett.* – 2005. – V. 15. – P. 3446–3449.

74. Manju S. L. Synthesis and Antimicrobial Studies of Novel Bis(diamino)thiazoles / Manju S. L., Devi S. K. C., Rajasekharan K. N. // *J. Heterocycl. Chem.* – 2009. – V. 46. – P. 455–458.

75. Darji D. N. Synthesis of some novel 2, 4, 5 –trisubstituted thiazoles as possible antibacterial agents / Darji D. N., Pasha T. Y., Bhandari A., Molvi K. I., Desai S. A., Makwana M. V. // *J. Chem. Pharm. Res.* – 2012. – V. 4. – P. 2148–2152.

76. Bodio E. Efficient synthesis of new tetradentate ligands with potential applications for ⁶⁴Cu PET-imaging / Bodio E., Julienne K., Gouin S. G., Faivre-Chauvet A., Deniaud D. // *Bioorg. Med. Chem. Lett.* – 2011. – V. 21. – P. 924–927.

77. Khilifi A. Reactivity of N-thioamido amidines with halogenated alkyl derivatives: synthesis of 4,5-disubstituted 2-alkylaminothiazoles / Khilifi A., Raouafi N., Tapsoba I., Boujlel K., Benkhoud M. L. // *J. Sulfur Chem.* – 2008. – V. 29. – P. 593–605.

78. Minozzi M. Imidoyl radicals in organic synthesis / Minozzi M., Nanni D., Spagnolo P. // *Curr. Org. Chem.* – 2007. – V. 11. – P. 1366–1384.

79. Groziak M. P. Six-membered ring systems: diazines and benzo derivatives (2005) / Groziak M. P. // *Progr. Heterocycl. Chem.* – 2008. – V. 19. – P. 353–382.

80. Mills K. Six-membered ring systems: diazines and benzo derivatives (2006) / Mills K. // *Progr. Heterocycl. Chem.* – 2008. – V. 19. – P. 383–413.
81. Manlove A. Six-Membered Ring Systems: Diazines and Benzo Derivatives / Manlove A., Groziak M. P. // *Progr. Heterocycl. Chem.* – 2009. – V. 20. – P. 333–363.
82. Manlove A. Six-Membered Ring Systems: Diazines and Benzo Derivatives / Manlove A., Groziak M. P. // *Progr. Heterocycl. Chem.* – 2009. – V. 21. – P. 375–414.
83. Miller M. M. Six-Membered Ring Systems: Diazines and Benzo Derivatives / Miller M. M., DelMonte A. J. // *Progr. Heterocycl. Chem.* – 2011. – V. 22. – P. 393–425.
84. Miller M. M. Six-Membered Ring Systems: Diazines and Benzo Derivatives / Miller M. M., DelMonte A. J. // *Progr. Heterocycl. Chem.* – 2011. – V. 23. – P. 371–402.
85. Yet L. Six-Membered Ring Systems: Diazines and Benzo Derivatives / Yet L. // *Progr. Heterocycl. Chem.* – 2012. – V. 24. – P. 393–420.
86. Rinderspacher A. Six-Membered Ring Systems: Diazines and Benzo Derivatives / Rinderspacher A. // *Progr. Heterocycl. Chem.* – 2013. – V. 25. – P. 357–390.
87. Rinderspacher A. Six-Membered Ring Systems: Diazines and Benzo Derivatives / Rinderspacher A. // *Progr. Heterocycl. Chem.* – 2014. – V. 26. – P. 395–447.
88. Anil Kumar B. S. P. Quinoxaline synthesis in novel tandem one-pot protocol / Anil Kumar B. S. P., Madhav B., Harsha K., Reddy V., Nageswar Y. V. D. // *Tetrahedron Lett.* – 2011. – V. 52. – P. 2862–2865.
89. Haddadin M. J. Application of benzofurazan oxide to the synthesis of heteroaromatic N-oxides / Haddadin M. J., Issidorides C. H. // *Heterocycles.* – 1976. – V. 4. – P. 767–816.

90. Atfah A. Reaction of benzofurazan 1-oxide with 1-(2-naphthyl)-and 1-hetaryl-butane-1,3-diones; preparation of aryl and hetaryl 2-quinoxalanyl ketones / Atfah A., Hill J. // *Tetrahedron*. – 1989. – V. 45. – P. 4557–4564.
91. Atfah A. Reaction of 2,1,3-Benzoxadiazole 1 -Oxide with Ethyl 2,4-Dioxo-4-phenylbutyrate. A Route to 2-Benzoylquinoxaline, its 1,4-Dioxide, and Related Compounds / Atfah A., Hill J. // *Chem. Soc. Perkin Trans. I*. – 1989. – P. 221–224.
92. Chupakhin O. N. Synthesis of new fluorine-containing derivatives of quinoxaline 1,4-dioxides and condensed systems derived from them / Chupakhin O. N., Kotovskaya S. K., Perova N. M., Baskakova Z. M., Charushin V. N. // *Chem. Heterocycl. Compd.* – 1999. – V. 35. – P. 459–469.
93. Hadaddin M. J. Reaction of benzofurazan oxide with unsymmetrical 1,3-diketones; steric and polar effects / Hadaddin M. J., Taha M. U., Jarrah A. A., Issidorides C. H. // *Tetrahedron*. – 1976. – V. 32. – P. 719–724.
94. Mukhopadhyay R. Heteroannulation through copper catalysis: a novel cyclisation leading to an unusual formation of 2-aryloylquinoxalines / Mukhopadhyay R., Kundu N. G. // *Tetrahedron Lett.* – 2000. – V. 41. – P. 9927–9930.
95. Matcha K. Metal-free cross-dehydrogenative coupling of heterocycles with aldehydes / Matcha K., Antonchick A. P. // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2013. – V. 52. – P. 2082–2086.
96. Siddaraju Y. A transition metal-free minisci reaction: acylation of isoquinolines, quinolines, and quinoxaline / Siddaraju Y., Lamani M., Prabhu K. R. // *J. Org. Chem.* – 2014. – V. 79. – P. 3856–3865.
97. Ali W. Regiospecific benzylation of electron-deficient nheterocycles with methylbenzenes via a minisci type reaction / Ali W., Behera A., Guin S., Patel B. K. // *J. Org. Chem.* – 2015. – V. 80. – P. 5625–5632.
98. Kolos N. N. Synthesis of aromatic derivatives of 1,5- benzodiazepine in the reaction of 4-nitro-ophenylenediamine with chalcone dibromides / Kolos N. N., Orlov V. D., Yuzefovskaya E. Ya., Yaremenko F. G., Vorob'eva N.P., Shishkin

O. V., Struchkov Yu. T., Ivkov S. M. // Chem. Het. Comp. – 1994. – V. 30. – P. 964–971.

99. Hou X.-L. Five-membered ring systems: furans and benzofurans / Hou X.-L., Yang Zh., Yeung K.-S., Wong H. N. C. // Progr. Heterocycl. Chem. – 2007. – V. 18. – P. 187–217.

100. Hou X.-L. Five-membered ring systems: furans and benzofurans / Hou X.-L., Yang Zh., Yeung K.-S., Wong H. N. C. // Progr. Heterocycl. Chem. – 2008. – V. 19. – P. 176–207.

101. Hou X.-L. Five-membered ring systems: furans and benzofurans / Hou X.-L., Yang Zh., Yeung K.-S., Wong H. N. C. // Progr. Heterocycl. Chem. – 2009. – V. 20. – P. 152–189.

102. Hou X.-L. Five-membered ring systems: furans and benzofurans / Hou X.-L., Yang Zh., Yeung K.-S., Wong H. N. C. // Progr. Heterocycl. Chem. – 2009. – V. 21. – P. 179–223.

103. Yeung K.-S. Five-membered ring systems: furans and benzofurans / Yeung K.-S., Yang Zh., Peng X.-Sh., Hou X.-L. // Progr. Heterocycl. Chem. – 2011. – V. 22. – P. 181–216.

104. Yeung K.-S. Five-membered ring systems: furans and benzofurans / Yeung K.-S., Peng X.-Sh., Wu J., Hou X.-L. // Progr. Heterocycl. Chem. – 2011. – V. 23. – P. 195–229.

105. Yeung K.-S. Five-membered ring systems: furans and benzofurans / Yeung K.-S., Peng X.-Sh., Wu J., Hou X.-L. // Progr. Heterocycl. Chem. – 2012. – V. 24. – P. 205–241.

106. Yeung K.-S. Five-membered ring systems: furans and benzofurans / Yeung K.-S., Peng X.-Sh., Wu J., Hou X.-L. // *Progr. Heterocycl. Chem.* – 2013. – V. 25. – P. 183–215.
107. Peng X.-Sh. Five-membered ring systems: furans and benzofurans / Peng X.-Sh., Fan R., Wu J. // *Progr. Heterocycl. Chem.* – 2014. – V. 26. – P. 193–235.
108. Yeh J.-Y. Anti-influenza drug discovery: structure-activity relationship and mechanistic insight into novel angelicin derivatives / Yeh J.-Y., Coumar M. S., Horng O J.-T., Shiao O H.-Yi, Kuo O F.-M., Lee H.-L., Chen In.-C., Chang C.-W., Tang W.-F., Tseng S.-N., Chen C.-J., Shih S.-R., Hsu J. T.-A., Liao C.-C., Chao Y.-S., Hsieh H.-P. // *J. Med. Chem.* – 2010. – V. 53. – P. 1519–1533.
109. El-Ansary S. L. New furobenzopyrones: Synthesis, antimicrobial and photochemotherapeutic evaluation, QSAR and molecular docking studies / El-Ansary S. L., Hussein M. M., Abdel Rahman D.E., Hamed I. A.-L. M. // *Der Pharm. Chem.* – 2014. – V. 6. – P. 169-191.
110. Hu Ch. Synthesis, characterization, crystal structure and cytotoxicity of 2-aroyl-3-aryl-5*H*-furo[3,2-*g*]chromen derivatives / Hu Ch., Wang S.-H., Wang Y., Zhu Y.-Y., Han J., Zhou Y.-F., Koirala D., Li D.-W., Hu C. // *ARKIVOC.* – 2010. – V. 2010, PART (xi). – P. 204-214.
111. Rap E. "Sull' α -Benzoilcumarone / Rap E. // *Gazz. Chim. Ital.* – 1895. – V. 2. – P. 285–290.
112. Stoermer R. Synthesen und Abbaureactionen in der Cumaronreihe / Stoermer R. // *Liebigs Ann. Chem.* – 1900. – V. 312. – 237–336
113. Carrër A. Palladium-Catalyzed Direct Arylation of Polysubstituted Benzofurans / Carrër A., Brinet D., Florent J.-C., Rousselle P., Bertounesque E. // *J. Org. Chem.* – 2012. – V. 77. – P. 1316–1327.

114. Anand S. Synthesis, antimicrobial and antioxidant activities of 3-substituted methyleneamino-2-benzoylbenzofurans and indole derivatives / Anand S., Vijaykumar K., Kumar K. // *Heteroletters*. – 2013. – V. 3. – P. 443–459.
115. Zhou Z.-Z. Microwave-Assisted Dieckmann Reaction: Efficient One-Step Synthesis of 2-Aroylbenzofuran-3-ols // Zhou Z.-Z., Deng Y.-H., Jiang Z.-H., Chena W.-H. // *Adv. Synth. Catal.* – 2010. – V. 352. – P. 1909 – 1913.
116. Hu J. Phase-transfer-catalyzed intramolecular cyclization of *ortho*-alkynyl phenyl ether derivatives for synthesis of 2,3-disubstituted benzo[*b*]furans / Hu J., Wu L.-Y., Wang X.-C., Hu Y.-Y., Niu Y.-N., Liu X.-Y., Yang S., Liang Y.-M. // *Adv. Synth. Catal.* – 2010. – V. 352. – P. 351 – 356.
117. Kanazawa C. Phosphazene base-catalyzed intramolecular cyclization for efficient synthesis of benzofurans via carbon–carbon bond formation / Kanazawa C., Goto K., Terada M. // *Chem. Commun.* – 2009. – P. 5248–5250.
118. Yadav N. A highly efficient ultrasound-promoted synthesis of 2,3-disubstituted benzo[*b*]furans via intramolecular C–C bond formation in ionic liquid[bmim]BF₄ at room temperature / Yadav N., Hussain M. K., Ansari M. I., Gupta P. K., Hajela K. // *RSC Adv.* – 2013. – V. 3. – P. 540–544.
119. Wu B. A Streamlined synthesis of 2,3-dihydrobenzofurans via the *ortho*-quinone methides generated from 2-alkyl-substituted phenols / Wu B., Chen M.-W., Ye Z.-S., Yu C.-B., Zhou Y.-G. // *Adv. Synth. Catal.* – 2014. – V. 356. – P. 383 – 387.
120. Osyanin V. A. Reactions of *o*-quinone methides with pyridinium methylides: a diastereoselective synthesis of 1,2-dihydronaphtho[2,1-*b*]furans and 2,3-dihydrobenzofurans / Osyanin V. A., Osipov D. V., Klimochkin Y. N. // *J. Org. Chem.* – 2013. – V. 78. – P. 5505–5520.
121. Huo C. Approach to Construct Polysubstituted 1,2-Dihydronaphtho[2,1-*b*]furans and Their Aerobic Oxidative Aromatization / Huo C., Xu X., An J., Jia X., Wang X., Wang C. // *J. Org. Chem.* – 2012. – V. 77. – P. 8310–8316.

122. Huo C. Tandem reaction between chalcone epoxides and 2-naphthyl ethers to construct complex naphtho[2,1-b]furans / Huo C., An J., Xu X., Jia X., Wang X., Kang L. // *Tetrahedron Lett.* – 2013. – V. 54. – P. 1145–1148.
123. Thakar K. A. Synthesis and antifungal activity of 3-furyl and 3-thienyl-substituted-1,2-benzisoxazoles / Thakar K. A. / *J. Ind. Chem. Soc.* – 1984. – V. 61. – P. 715–716.
124. Hauser F. M. Total synthesis of 2,6-epoxy-1(2H)-benzoxocin sugar analogues / Hauser F. M., Ellenberger W. P., Adams Jr. T. C. // *J. Org. Chem.* – 1984. – V. 49. – P. 1169–1174.
125. Janosik T. Five-membered ring systems: thiophenes and Se/Te analogues / Janosik T., Bergman J. // *Progr. Heterocycl. Chem.* – 2007. – V. 18. – P. 126–149.
126. Janosik T. Five-membered ring systems: thiophenes and Se/Te analogues / Janosik T., Bergman J. // *Progr. Heterocycl. Chem.* – 2008. – V. 19. – P. 112–134.
127. Janosik T. Five-membered ring systems: thiophenes and Se/Te analogues / Janosik T., Bergman J. // *Progr. Heterocycl. Chem.* – 2009. – V. 20. – P. 94–121.
128. Janosik T. Five-membered ring systems: thiophenes and Se/Te analogues / Janosik T., Bergman J. // *Progr. Heterocycl. Chem.* – 2009. – V. 21. – P. 115–144.
129. Biehl E.R.. Five-membered ring systems: thiophenes and Se/Te derivatives / Biehl E.R.. // *Progr. Heterocycl. Chem.* – 2011. – V. 22. – P. 109–141.
130. Biehl E.R.. Five-membered ring systems: thiophenes and Se/Te derivatives / Biehl E.R.. // *Progr. Heterocycl. Chem.* – 2011. – V. 23. – P. 127–154.

131. Biehl E.R.. Five-membered ring systems: thiophenes and Se/Te derivatives / Biehl E.R.. // *Progr. Heterocycl. Chem.* – 2012. – V. 24. – P. 139–168.
132. Biehl E.R.. Five-membered ring systems: thiophenes and Se/Te derivatives / Biehl E.R.. // *Progr. Heterocycl. Chem.* – 2013. – V. 25. – P. 97–135.
133. Biehl E.R.. Five-membered ring systems: thiophenes and Se/Te derivatives / Biehl E.R.. // *Progr. Heterocycl. Chem.* – 2014. – V. 26. – P. 115–150.
134. Konieczny M. T. Synthesis and reactivity of thioaurones over the past one hundred years / Konieczny M. T., Konieczny W. // *Heterocycles.* – 2005. – V. 65. – P. 451–464.
135. Hao L. The construction of five-membered heterocycles by transition metal-catalyzed cyclization of propargylic compounds / Hao L., Zhan Zh.-P. // *Curr. Org. Chem.* – 2011. – V. 15. – P. 1625–1643.
136. Rajappa S. Reactivity of thiophenes, oligothiophenes and benzothiophenes / Rajappa S., Gumaste V.K. // *Adv. Heterocycl. Chem.* – 2013. – V. 108. – P. 1–161.
137. Wang L. Transition-metal mediated carbon-sulfur bond activation and transformations / Wang L., He W., Yu Z. // *Chem. Soc. Rev.* – 2013. – V. 42. – P. 599–621.
138. Romagnoli R. Substituted 2-(3',4',5'-trimethoxybenzoyl)-benzo[*b*]thiophene derivatives as potent tubulin polymerization inhibitors / Romagnoli R., Baraldi P. G., Carrion M. D., Cruz-Lopez O., Tolomeo M., Grimaudo S., Di Cristina A., Pipitone M. R., Balzarini J., Brancale A., Hamel E. // *Bioorg. Med. Chem.* – 2010. – V. 18. – P. 5114–5122.
139. Romagnoli R. Synthesis and biological evaluation of 2-(3',4',5'-trimethoxybenzoyl)-3-aryl/arylaminobenzo[*b*]thiophene derivatives as a novel class of antiproliferative agents / Romagnoli R., Baraldi P. G., Cara C. L., Hamel

E., Basso G., Bortolozzi R., Viola G. // *Eur. J. Med. Chem.* – 2010. – V. 45. – P. 5781–5791.

140. Gallagher T. Synthesis of substituted 2-mercaptobenzaldehydes and 2-substituted benzo[*b*]thiophenes / Gallagher T., Pardoea D. A., Porter R. A. // *Tetrahedron Lett.* – 2000. – V. 41. – P. 5415–5418.

141. Hsiao Ch.-N. A practical synthesis of 2-carbonylbenzo[*b*]thiophenes / Hsiao Ch.-N., Bhagavatula L., Pariza R. J. // *Synth. Commun.* – 1990. – V. 20. – P. 1687–1695.

142. Pan B. Facile synthesis of 2-substituted benzo[*b*]thiophen-3-ols in water / Pan B., Ren P., Song H., Wang Z. // *Synth. Commun.* – 2013. – V. 43. – P. 1337–1344.

143. Chan S. L.-F. Iron–ligand coordination in tandem radical cyclizations: synthesis of benzo[*b*]thiophenes by a one-pot reaction of iron 1,3-diketone complexes with 2-thiosalicylic acids / Chan S. L.-F., Low K.-H., Yang C., Cheung S. H.-F., Che C.-M. // *Chem. Eur. J.* – 2011. – V. 17. – P. 4709 – 4714.

144. Hessian K. O. Iodine-induced reaction cascades for the rapid construction of variously substituted benzothiophenes / Hessian K. O., Flynn B. L. // *Org. Lett.* – 2003. – V. 5. – P. 4377–4380.

145. Lin C.-H. Mercury(II)-catalyzed cyclization of 2-alkynylphenyl alkyl sulfoxides provides 3-acylbenzo[*b*]thiophenes / Lin C.-H., Chen C.-C., Wu M.-J. // *Chem. Eur. J.* – 2013. – V. 19. – P. 2578–2581.

146. Hepworth J. D. Six-membered ring systems: with O and/or S atoms / Hepworth J. D., Heron B. M. // *Progr. Heterocycl. Chem.* – 2007. – V. 18. – P. 376–401.

147. Hepworth J. D. Six-membered ring systems: with O and/or S atoms / Hepworth J. D., Heron B. M. // *Progr. Heterocycl. Chem.* – 2009. – V. 20. – P. 365–398.

148. Hepworth J. D. Six-membered ring systems: with O and/or S atoms / Hepworth J. D., Heron B. M. // *Progr. Heterocycl. Chem.* – 2009. – V. 20. – P. 399–431.
149. Hepworth J. D. Six-membered ring systems: with O and/or S atoms / Hepworth J. D., Heron B. M. // *Progr. Heterocycl. Chem.* – 2009. – V. 21. – P. 455–490.
150. Hepworth J. D. Six-membered ring systems: with O and/or S atoms / Hepworth J. D., Heron B. M. // *Progr. Heterocycl. Chem.* – 2011. – V. 22. – P. 449–490.
151. Hepworth J. D. Six-membered ring systems: with O and/or S atoms / Hepworth J. D., Heron B. M. // *Progr. Heterocycl. Chem.* – 2011. – V. 23. – P. 427–463.
152. Santos C.M.M. Six-membered ring systems: with O and/or S atoms / Santos C.M.M., Silva A.M.S. // *Prog. Heterocycl. Chem.* – 2012. – V. 24. – P. 443–492.
153. Santos C.M.M. Six-membered ring systems: with O and/or S atoms / Santos C.M.M., Silva A.M.S. // *Prog. Heterocycl. Chem.* – 2013. – V. 25. – P. 409–453.
154. Santos C.M.M. Six-membered ring systems: with O and/or S atoms / Santos C.M.M., Silva A.M.S. // *Prog. Heterocycl. Chem.* – 2014. – V. 26. – P. 463–520.
155. Coombes R. C. On the synthesis of 2- methylchromene-4-thione and 2- methyl-1-thiochromone / Coombes R. C., Fenton D. E. // *Phosphorus, Sulfur and Silicon Relat. Elem.* – 1983. – V. 14. – P. 139–142.
156. Lee J. I. A practical synthesis of thioflavones and heterocyclic analogues by intramolecular rearrangement of s-2-acetophenyl benzothioates as a key step / Lee J. I., Kim M. J. // *Bull. Korean Chem. Soc.* – 2011. – V. 32. – P. 1383–1386.

157. Uher M. Reactions of carbonyl isothiocyanates with cyclic enamines / Uher M., Foltin J., Floch L. // Collect. Czech. Chem. C. – 1981. – V. 46. – P. 2696 – 2702.

158. Reynolds G. A. *o*-Nitroacetophenone / Reynolds G. A., Hauser C. R. // Org. Synth. – 1950. – V. 30. – P. 70–71.

Приложение

Рентгенодифракционные данные: Кристаллы соединения **21a** ($C_{20}H_{14}O_3$, $M = 302.31$) моноклинные, пространственная группа $P2_1/n$ при 120K: $a = 8.4326(4)$, $b = 18.9286(10)$, $c = 9.0195(5)$ Å, $\beta = 90.9020(10)^\circ$, $V = 1439.49(13)$ Å³, $Z = 4$ ($Z' = 1$), $d_{\text{calc}} = 1.395$ гсм⁻³, $\mu(\text{MoK}\alpha) = 0.93$ см⁻¹, $F(000) = 632$. Интенсивности 14768 отражений измерены на Bruker APEXII CCD дифрактометре [$\lambda(\text{MoK}\alpha) = 0.71072$ Å, ω -сканирование, $2\theta < 58^\circ$], и 3829 независимых отражения [$R_{\text{int}} = 0.0252$] использованы в дальнейшем уточнении. Структура решена прямым методом и уточнена полноматричным МНК по F^2 в анизотропно-изотропном приближении. Положения атомов водорода H(C) рассчитаны геометрически и уточнены в изотропном приближении по модели наездника. Окончательное значение факторов недостоверности: $wR2 = 0.1145$ и $GOF = 1.023$ для всех независимых отражений ($R1 = 0.0411$ рассчитывали по F для 3103 наблюдаемых отражений с $I > 2\sigma(I)$). Все расчеты проведены по комплексу программ SHELXTL PLUS 5.0 [G. M. Sheldrick, *Acta Cryst. A*, 2008, **64**, 112-122]. Кристаллографические данные для соединения **3a** депонированы в Кембриджском банке структурных данных (CCDC 1015394).

Crystallographic data: Crystals of **52** ($C_{18}H_{10}O_3S_2$, $M = 338.38$) are monoclinic, space group $P2_1/n$, at 120K: $a = 7.4352(6)$, $b = 10.2324(7)$, $c = 19.3193(14)$ Å, $\beta = 95.189(2)^\circ$, $V = 1463.79(19)$ Å³, $Z = 4$ ($Z' = 1$), $d_{\text{calc}} = 1.535$ гсм⁻³, $\mu(\text{MoK}\alpha) = 3.76$ см⁻¹, $F(000) = 696$. Crystals of **53a** ($C_{20}H_{12}O_5S$, $M = 364.36$) are orthorhombic, space group $P2_12_12_1$, at 120K: $a = 8.0407(6)$, $b = 11.5563(9)$, $c = 17.5501(13)$ Å, $V = 1630.8(2)$ Å³, $Z = 4$ ($Z' = 1$), $d_{\text{calc}} = 1.484$ гсм⁻³, $\mu(\text{MoK}\alpha) = 2.29$ см⁻¹, $F(000) = 752$. Intensities of 17241 and 19644 reflections for **52** and **53a**, respectively, were measured with a Bruker APEX2 CCD diffractometers [$\lambda(\text{MoK}\alpha) = 0.71072$ Å, ω -scans, $2\theta < 58^\circ$]; 3890 and 4330

independent reflections [R_{int} 0.0377 and 0.0487] were used in further refinement for **52** and **53a**, respectively. Structures were solved by direct method and refined by the full-matrix least-squares technique against F^2 in the anisotropic-isotropic approximation. Positions of hydrogen atoms were calculated, and they were refined in the isotropic approximation within the riding model. For **52**, the refinement converged to $wR2 = 0.0975$ and $GOF = 1.047$ for all the independent reflections ($R1 = 0.0369$ was calculated against F for 3134 observed reflections with $I > 2\sigma(I)$). For **53a**, the refinement converged to $wR2 = 0.0937$ and $GOF = 1.003$ for all the independent reflections ($R1 = 0.0405$ was calculated against F for 3819 observed reflections with $I > 2\sigma(I)$). All calculations were performed using SHELXTL PLUS 5.0 [G. M. Sheldrick, *Acta Cryst. A*, 2008, **64**, 112-122].

CCDC 1443807 (for **52**) and 1443808 (for **53a**) contain supplementary crystallographic data for this paper. These data can be obtained free of charge from The Cambridge Crystallographic Data Centre via www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif.