

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

Научный доклад об основных результатах подготовленной научно-  
квалификационной работы (диссертации) по теме

«Фотоиндуцированная перегруппировка 1,2-гетарилфенилэтенон»

04.06.01 – «Химические науки»  
02.00.03 – «Органическая химия»

Квалификация «Исследователь. Преподаватель-исследователь»

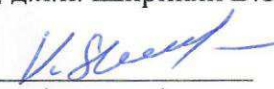
**Исполнитель:**

Захаров Алексей Владимирович

  
\_\_\_\_\_  
(подпись)

**Научный руководитель:**

в.н.с., д.х.н. Ширинян В.З.

  
\_\_\_\_\_  
(подпись)

**Заведующий лабораторией:**

д.х.н., проф. М.М. Краюшкин

  
  
\_\_\_\_\_  
(подпись)

Москва 2018 г.

## «Фотоиндуцированная перегруппировка 1,2-гетарилфенилэтенон»

Фотохимические реакции широко применяются в тонком органическом синтезе и в промышленности для получения веществ, которые сложно или просто невозможно получить с помощью химических реакций в основном состоянии. Одним из важных разделов данной области химии является б $\pi$ -электроциклизация стильбенов (1,2-диарилэтенон).

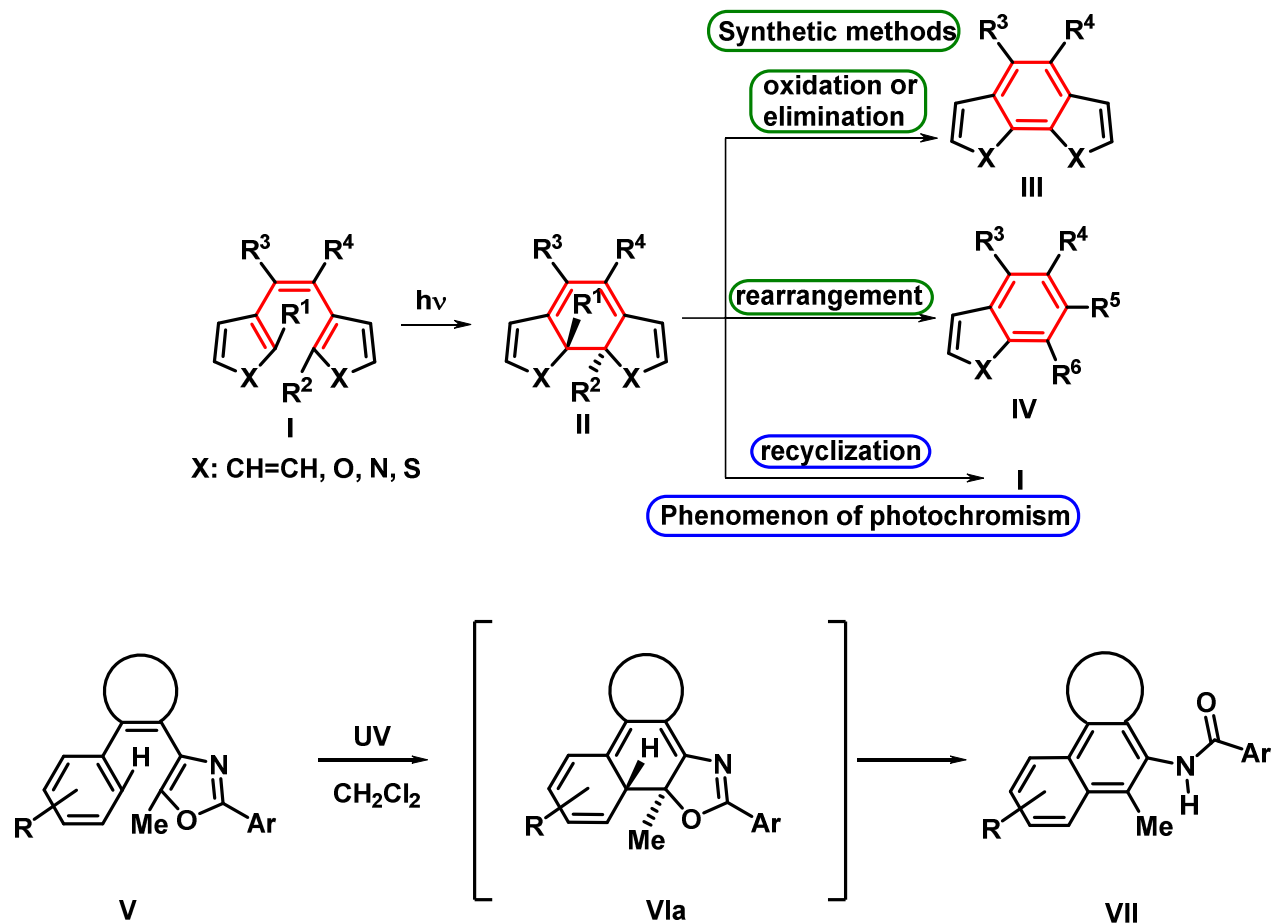


Схема 1. Фотохимическая б $\pi$ -электроциклизация 1,2-диарилэтенон (стильбенов).

Фотохимическую б $\pi$ -электроциклизацию 1,2-диарилэтенон формально можно разделить на три типа тандемных реакций: фотоциклизация/окисление (или элиминирование) - реакция Мэллори; фотоциклизация/перегруппировка, и третий тип – фотоциклизация/рециклизация (фотохромизм). Первый тип тандемных реакций диарилэтенон включает два превращения: процесс фотоциклизации с образованием метастабильного изомера 4a,4b-дигидрофенантрена II и последующее окисление (или элиминирование), приводящее к образованию фенантрена или его изостерных аналогов III. Данное превращение (реакция Мэллори) активно используется для синтеза широкого спектра полиароматических соединений различного назначения. Второй тип тандемного превращения также состоит из двух стадий: б $\pi$ -электроциклизация и дальнейшая сигматропная перегруппировка с раскрытием одного из ароматических колец. Механизм

этого тандемного превращения представляет собой каскадный процесс - фотоциклизация/[1,n]-Н сдвиг/рециклизация, который, в отличие от классической реакции, приводит к образованию нафталинов или его изостерных аналогов. И, наконец, третья тандемная реакция, которая включает  $\beta\gamma$ -электроциклизацию/рециклизацию диарилэтенон (процесс фотохромизма) берет начало с конца 80-х годов прошлого столетия.

Ранее в нашей лаборатории была обнаружена новая фотоиндуцированная перегруппировка 1,2-диарилэтенон, содержащих в качестве арильных остатков производные оксазола и бензола. Оказалось, что диарилэтенон **V** при облучении УФ светом образуют производные нафталина **VII**.

Целью настоящей работы явилось исследование синтетического потенциала фотоиндуцированной перегруппировки 1,2-гетарилфенилэтенон (диарилэтенон), оценка границы применимости реакции и исследование некоторых механистических аспектов данного превращения. В качестве ключевых соединений для исследования реакции фотоперегруппировки были выбраны 1,2-диарилэтенон на основе фуранона и циклопентенон (Схема 2). На схеме представлен общий двухстадийный синтез этих классов диарилэтенон, который включает конструирование диарилэтенон и их фотоциклизацию. Выбор исходных соединений был продиктован задачами исследования, направленного на изучение влияния природы пятичленного гетероциклического остатка, заместителей в бензольном кольце, влияния природы растворителей и различных допантов на процесс фотоперегруппировки. Существенное значение, естественно, имела также синтетическая доступность соединений. Для осуществления поставленной задачи был получен широкий ряд диарилэтенон с фураноновым и циклопентеноновым «мостиками».

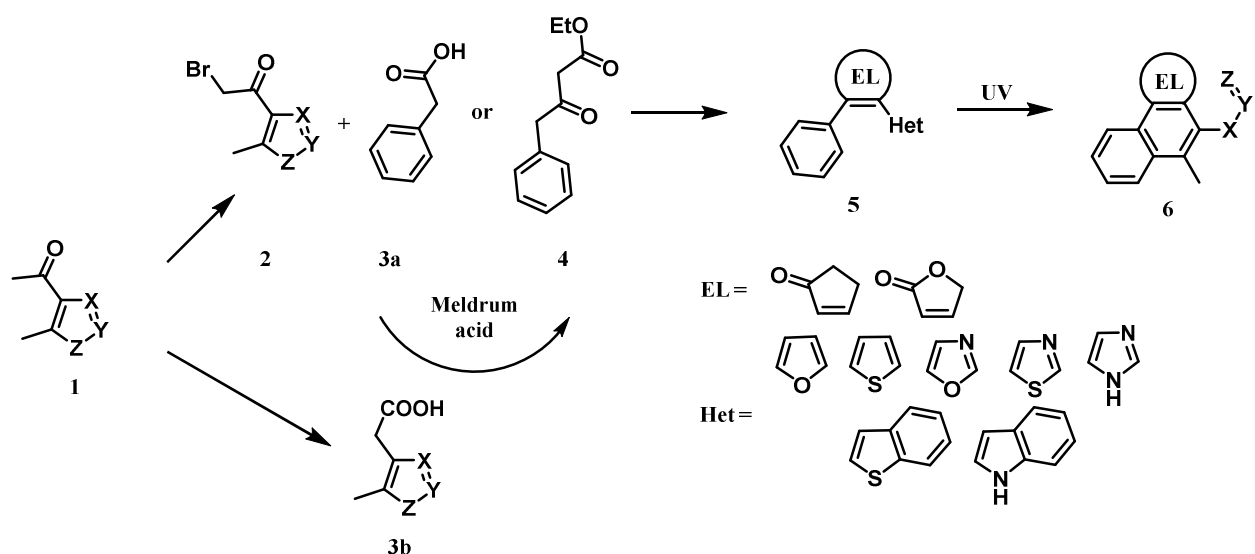
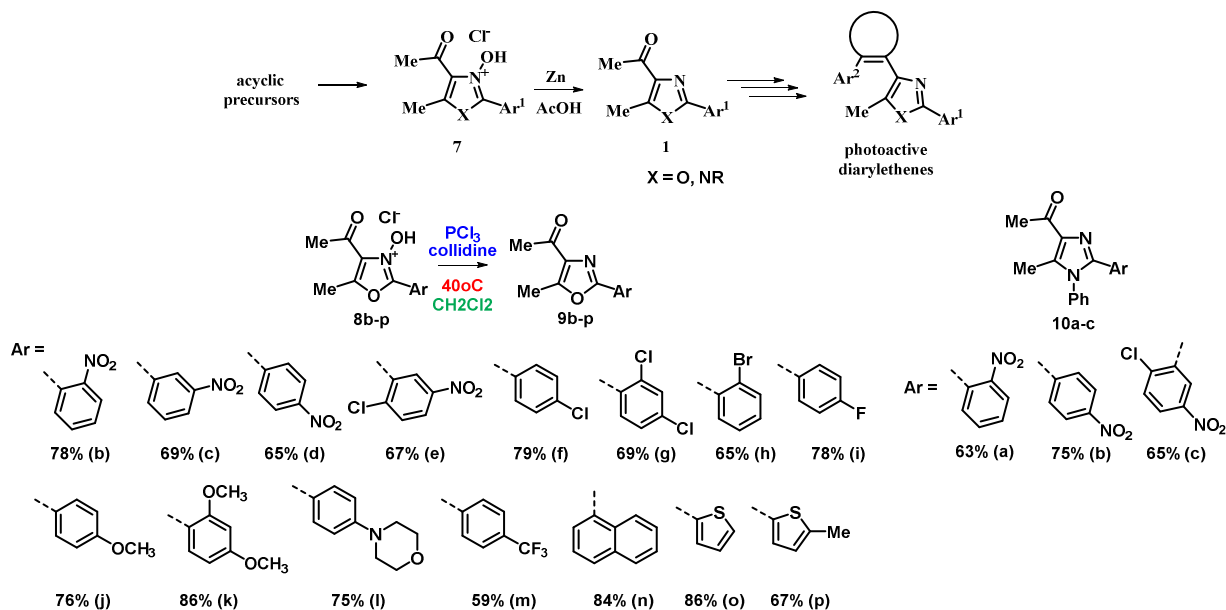


Схема 2. Синтез и фотоиндуцированная перегруппировка диарилэтенон.

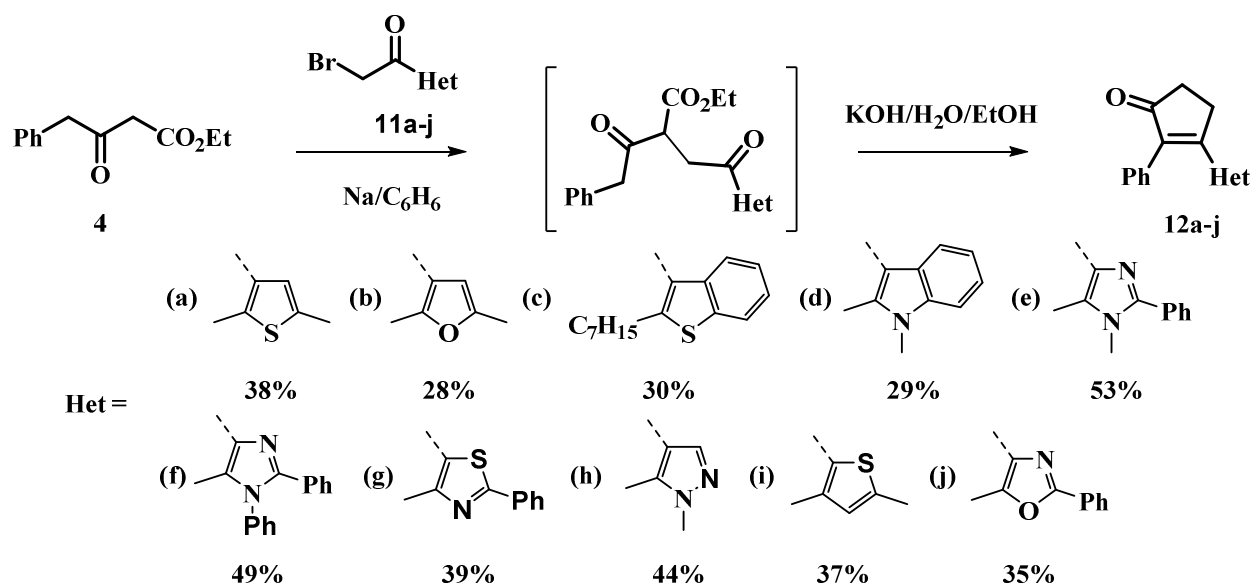
Ключевыми соединениями для синтеза дигетарилэтенон фуранонового и циклопентенонового рядов являются гетарилэтанонны **1**, которые могут быть получены из ациклических прекурсоров через соответствующие *N*-оксиды **7** (Схема 3).



**Схема 3.** Дезоксидация *N*-оксидов оксазола и имидазола.

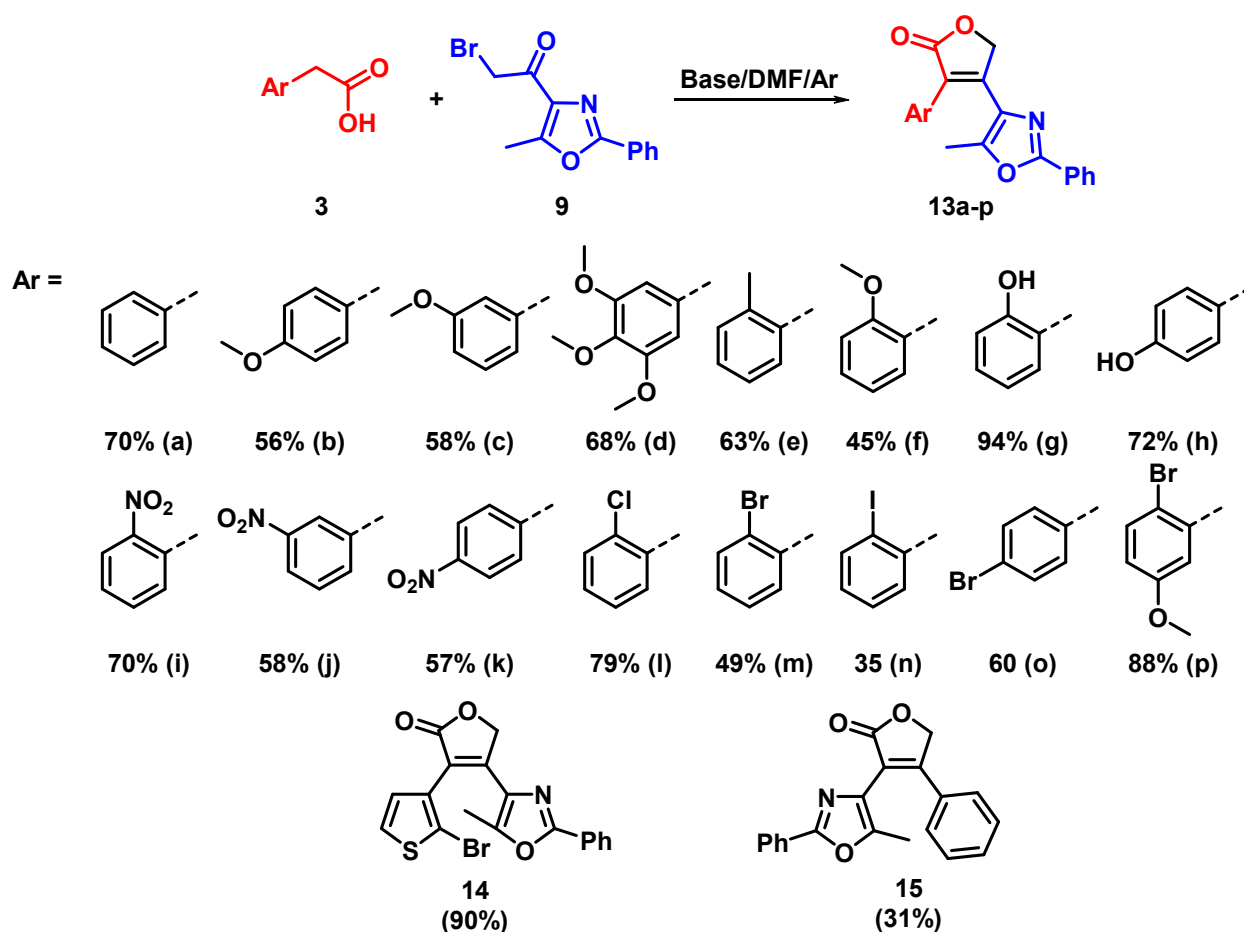
Известные методы синтеза гетарилэтаноннов (производных оксазола и имидазола) оказались не совсем приемлемы для наработки исходных диарилэтенон, поскольку стадии дезоксидации (восстановления) *N*-оксидов этих гетероциклических соединений сопровождаются восстановлением карбонильной группы с образованием побочных продуктов. На основе анализа научной литературы и тестирования различных агентов дезоксидации, а также оптимизации условий реакции нами был разработан эффективный метод синтеза гетарилэтаноннов с высокими выходами на основе оксазола и имидазола.

Синтез 2,3-диарилциклопент-2-ен-1-онов **12a-j** был осуществлен по разработанному ранее в нашей лаборатории методу (Схема 4). Данный синтетический протокол состоит из двух основных стадий: первая из них – *S*-алкилирование кетоэфира **4** 2-бром-1-гетарилэтанонами **11a-j**, вторая стадия – внутримолекулярная конденсация и декарбоксилирование.



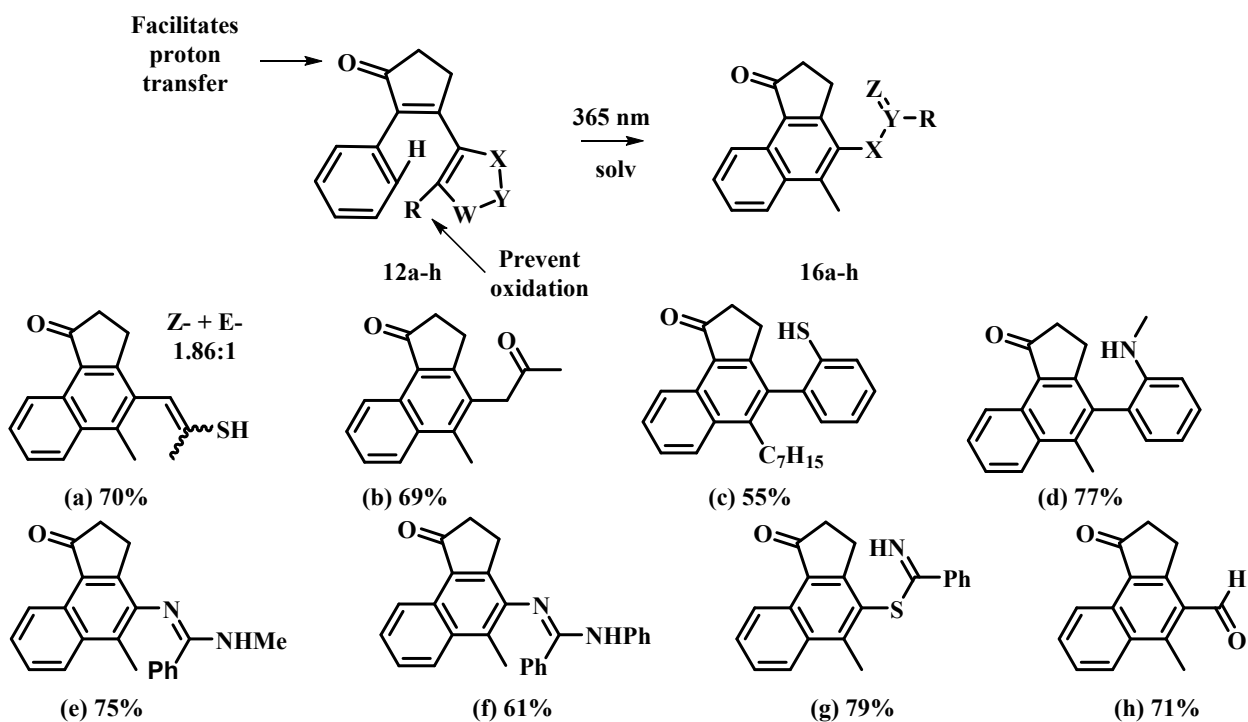
**Схема 4.** Синтез 2,3-диарилциклопент-2-енонов.

Для изучения влияния заместителей в бензольном кольце на процесс фотоперегруппировки нами были синтезированы диарилэтены фуранового ряда **13a-p** (Схема 5) также по разработанному ранее методу: алкилированием арилуксусных кислот **3** бромкетонами **9** в присутствии поташа в ДМФА в инертной атмосфере. Выходы синтезированных диарилэтенон составили 30-90%. Соединения **14** и **15** были получены аналогично из соответствующих гетарилуксусных кислот.



**Схема 5.** Синтез диарилэтенон фуранонового ряда.

Для оценки границы применимости фотоиндуцированной перегруппировки диарилэтенон нами была исследована фотоциклизация 2-фенил-3-гетарилциклопент-2-енонов, содержащих в качестве гетарильного остатка различные пятичленные гетероциклы, такие как фуран, тиофен, тиазол, бензотиофен, индол, имидазол и пиразол (Схема 6).



**Схема 6.** Общая схема фотоперегруппировки с различными пятичленными гетероциклами.

В большинстве случаев облучение приводило к образованию единственного продукта - 2,3-дигидро-1*H*-циклопента[*a*]нафталин-1-она, с хорошими выходами. Были получены нафталиновые аналоги инданонов с различными функциональными группами. Перегруппировка производных тиафена **12a** и бензотиофена **12c** (присоединенные к двойной связи диарилэтена по  $\beta$ -положению) привела к образованию соответствующих тиолов, в первом случае продукт фотореакции **16a** представляет собой смесь *E*- и *Z*-изомеров, что было подтверждено с помощью двумерного ЯМР эксперимента NOESY. Фотореакция производного фурана **12b** приводит к нафталину **16b** с 2-оксипропильным остатком. Фотоперегруппировка диарилэтенных азольных заместителей, также как и в случае пятичленных гетероциклов с одним гетероатомом протекает с разрывом связи углерод-гетероатом и приводит к анилину **16d** (индол), амидинам **16e,f** (имидазол) и тиоимиду **16g** (тиазол).

Большой потенциал описанной перегруппировки был продемонстрирован на примере реакции диарилэтенных **17** и **13a** (Схема 7). В первом случае образуется не нафталин, а его изостерный аналог - бензо[*b*]тиофен. Во втором случае в перегруппировку вступает производное фуран-2(5*H*)-она. В обоих случаях фотопродукты образуются с высокими выходами.

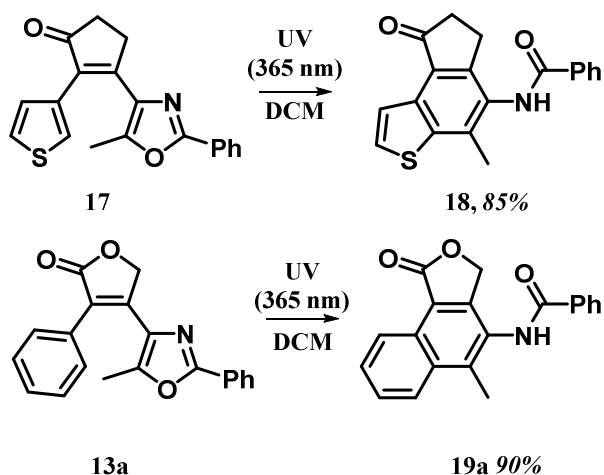


Схема 7. Различные продукты фотоперегруппировки

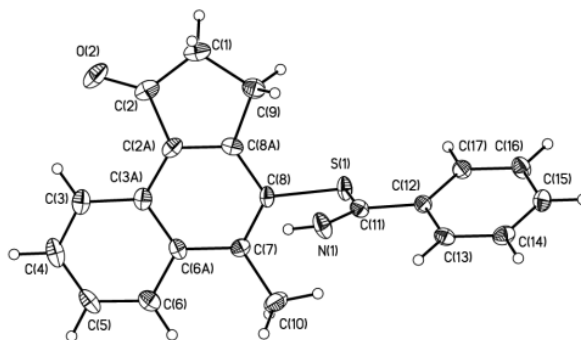


Рисунок 1. Молекулярная структура фотопродукта **16g** согласно данным РСА.

Для доказательства структур некоторых фотопродуктов были использованы двумерные эксперименты ЯМР. Кроме того, структура соединения **16g** была подтверждена с помощью РСА (Рис. 1).

В продолжение исследований по влиянию различных факторов на процесс фотоиндуцированной перегруппировки нами изучена вариация заместителей в фенильном фрагменте ДАЭ. Особое внимание было уделено метокси-производным, поскольку ранее сообщалось, что данный заместитель способствует протеканию как реакции элиминирования, так и раскрытию бензольного кольца, а в сильноокислых средах приводя к образованию трициклических структур.

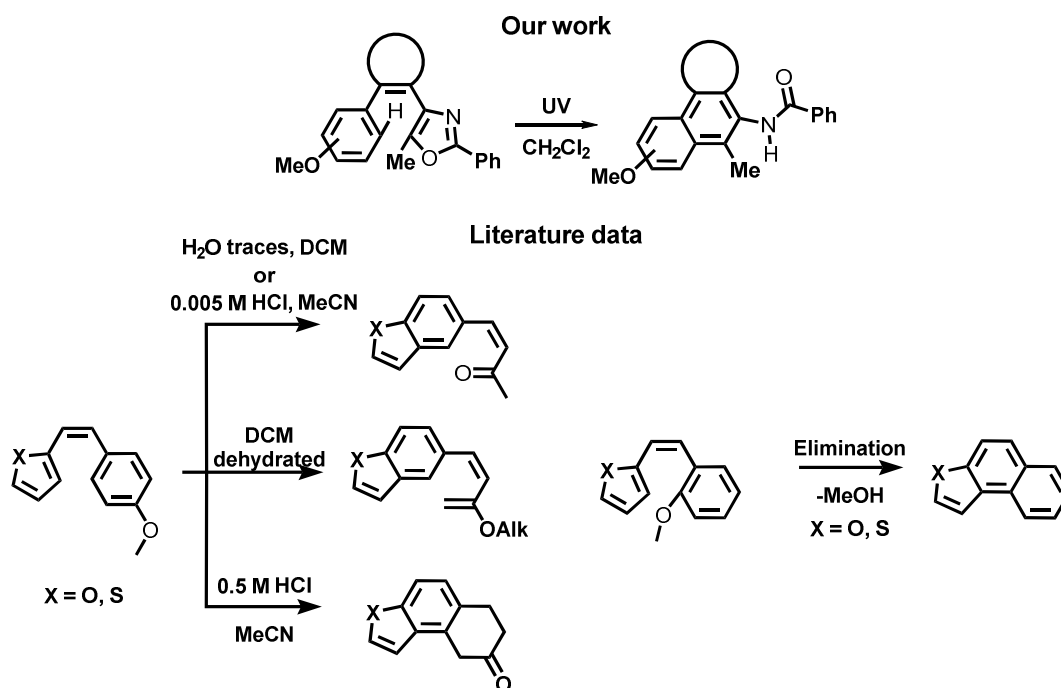
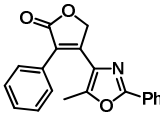
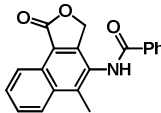
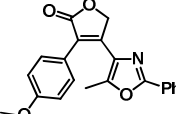
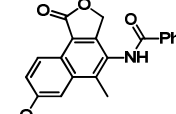
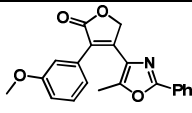
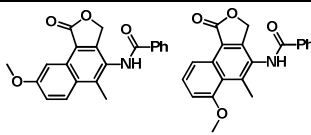
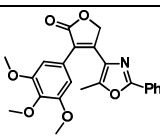
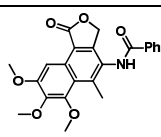
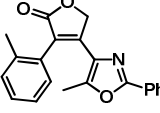
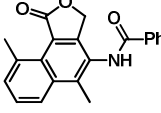
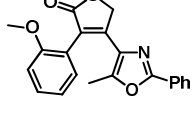
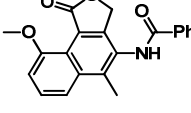


Схема 8. Фотоперегруппировка диарилэтеннов с метокси заместителями в арильном остатке.



Для решения поставленной задачи была синтезирована серия соединений с метокси- группой в различных положениях бензольного кольца (Таблица 1).

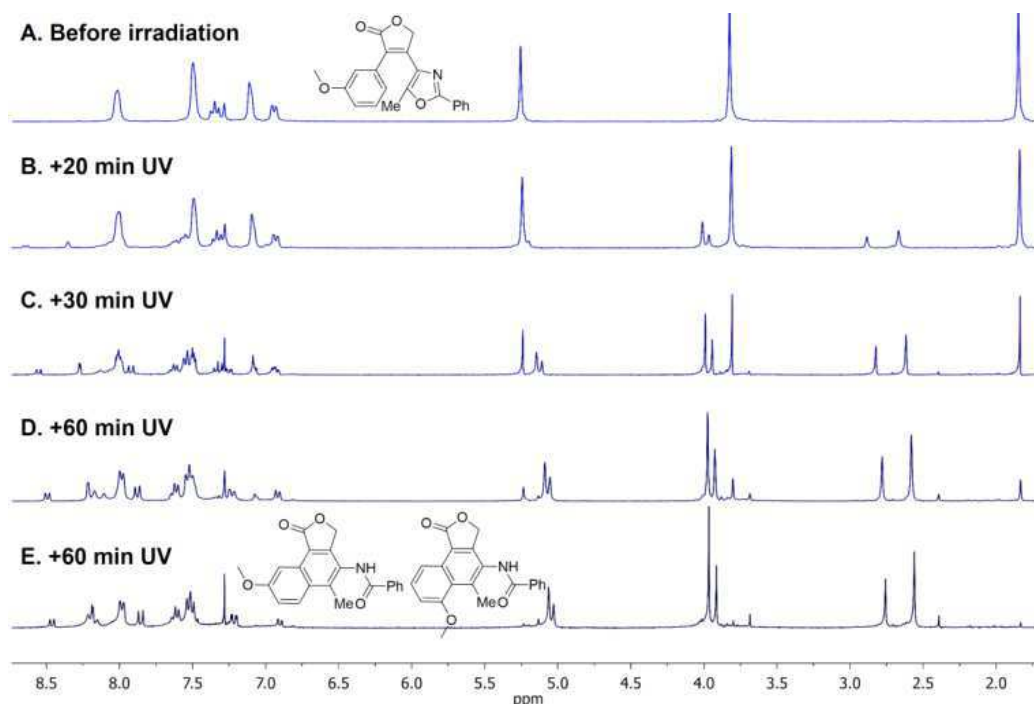
**Таблица 1.** Структура и выходы фотопродуктов.

	<b>Исходные диарилэтены</b>	<b>Фотопродукты</b>	<b>Выходы, %*</b>
1	 <b>13a</b>	 <b>19a</b>	90
2	 <b>13b</b>	 <b>19b</b>	78
3	 <b>13c</b>	 <b>19c'/19c''</b>	74
4	 <b>13d</b>	 <b>19d</b>	92
5	 <b>13e</b>	 <b>19e</b>	59
6	 <b>13f</b>	 <b>19f</b>	31

\* Выходы приведены для препаративных реакций - 0,2 г в 10 мл хлористого метилена; фотопродукты были очищены с помощью колоночной хроматографии.

Практически во всех случаях фотопродукты были выделены с весьма высокими выходами. Однако в случае соединений **13e** и **13f** они оказались невелики, причина этого изложена ниже. В случае **13c** мы ожидаемо выделили два структурных изомера **19c'** и **19c''** соответственно. В данном случае фотоциклизация протекает как по *орто*-, так и по

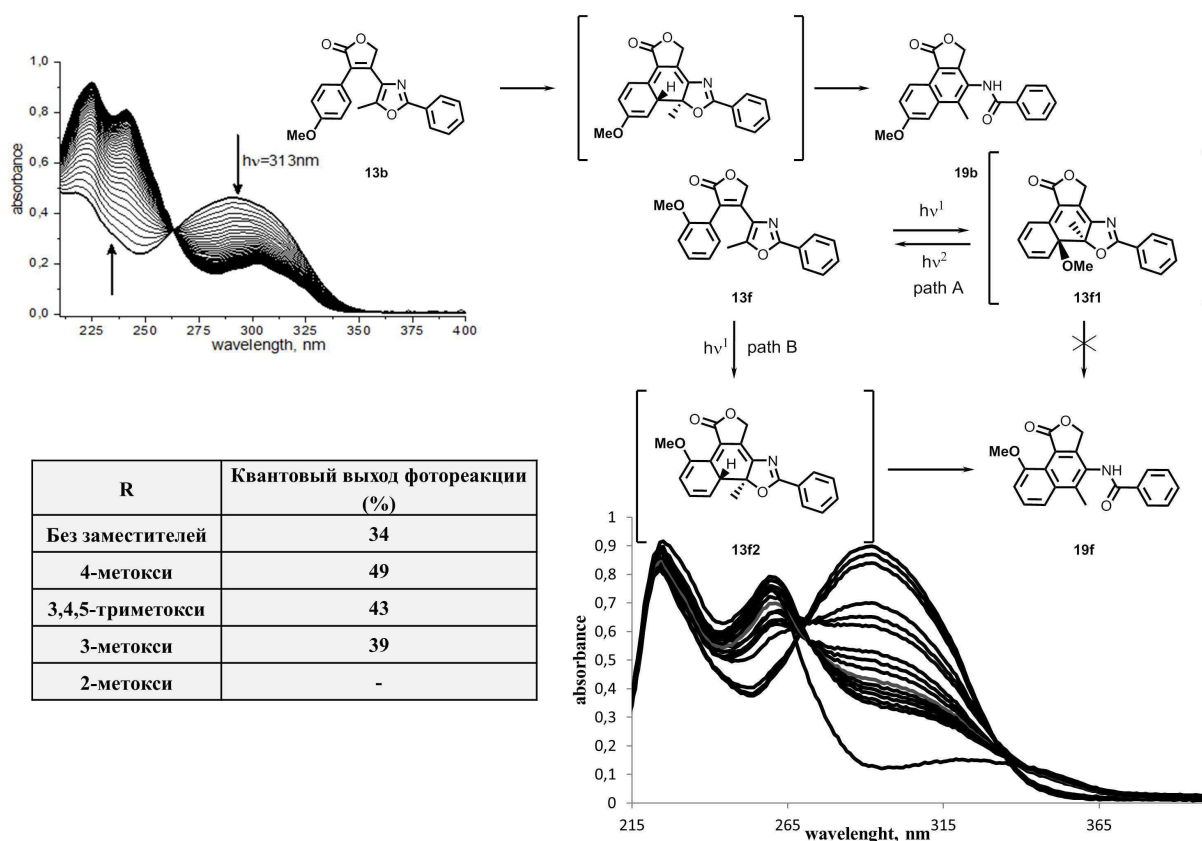
*para*-положениям к метокси-группе. Как видно из ЯМР мониторинга (Рис. 2) по мере исчезновения сигнала метокси-группы исходного диарилэтена (3.82 м.д.) наблюдается образование двух сигналов при 3.91 и 3.96 м.д. с соотношением около 1:1.8, отнесенным к *орто*- и *para*-изомеру соответственно.



**Рисунок 2.**  $^1\text{H}$  ЯМР мониторинг диарилэтена **13c** в  $\text{CDCl}_3$ .

Было проведено многостороннее исследование полученных диарилэтен. Изучены квантовые выходы для метокси-замещенных, за исключением *орто*-замещенного диарилэтена. Наибольшее значение получено для *para*-замещенного 49% и наименьшее – для незамещенного – 34%.

Спектральные исследования показали, что для *орто*-замещенного производного **13e** изобестической точки нет, что говорит о том, что во время фотореакции образуется больше одного продукта, чем, например, по сравнению с *para*-замещенным. Мы предположили, что в этом случае могут протекать два процесса: фотохромизм, с появлением окрашенной формы плюс фотоперегруппировка. А в случае *para*-замещенного только реакция фотоперегруппировки. Поскольку процесс фотохромизма равновесный, то в конечном итоге образуется продукт фотоперегруппировки (путь **B**). Скорость обратимой реакции зависит от термической стабильности фотоиндуцированной формы.

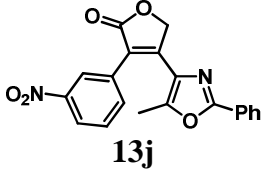
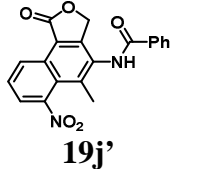
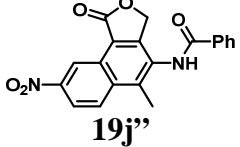
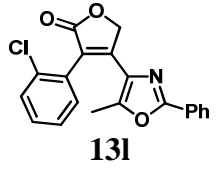
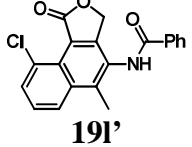
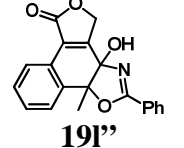
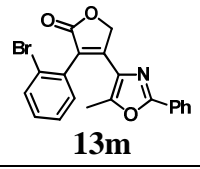
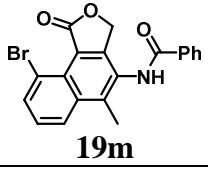
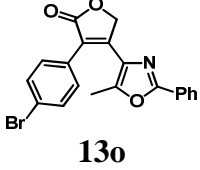
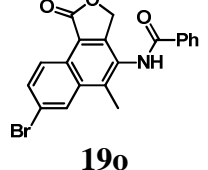
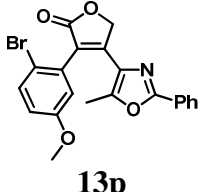
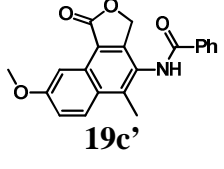
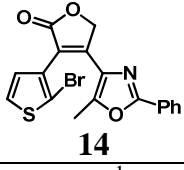
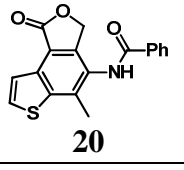


**Схема 9.** Спектры поглощения орто- и пара-замещенных производных дигетарилэненов

На следующем этапе наших исследований по влиянию заместителей на процесс фотоиндуцированной перегруппировки диарилэненов мы изучили фотоциклизацию 4-оксазолил-3-арилфуран-2(5*H*)-она, содержащего различные заместители в фенильном остатке, причем основное внимание было уделено заместителям при реакционном центре (*орто*-заместителям), поскольку кроме стерического фактора они могут способствовать протеканию конкурирующих процессов. Была исследована фотоциклизация диарилфуранонон, содержащих в качестве заместителей в фенильном остатке гидрокси- и нитро-группы, а также галогены (Таблица 2).

**Таблица 2.** Исходные диарилэнены и их фотопродукты

	Диарилэнены	Фотопродукты	Выходы, %
1	<p><b>13g</b></p>	<p><b>19a</b></p>	20*
2	<p><b>13h</b></p>	<p><b>19h</b></p>	97

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

\* выходы определены по  $^1\text{H}$  ЯМР спектру;

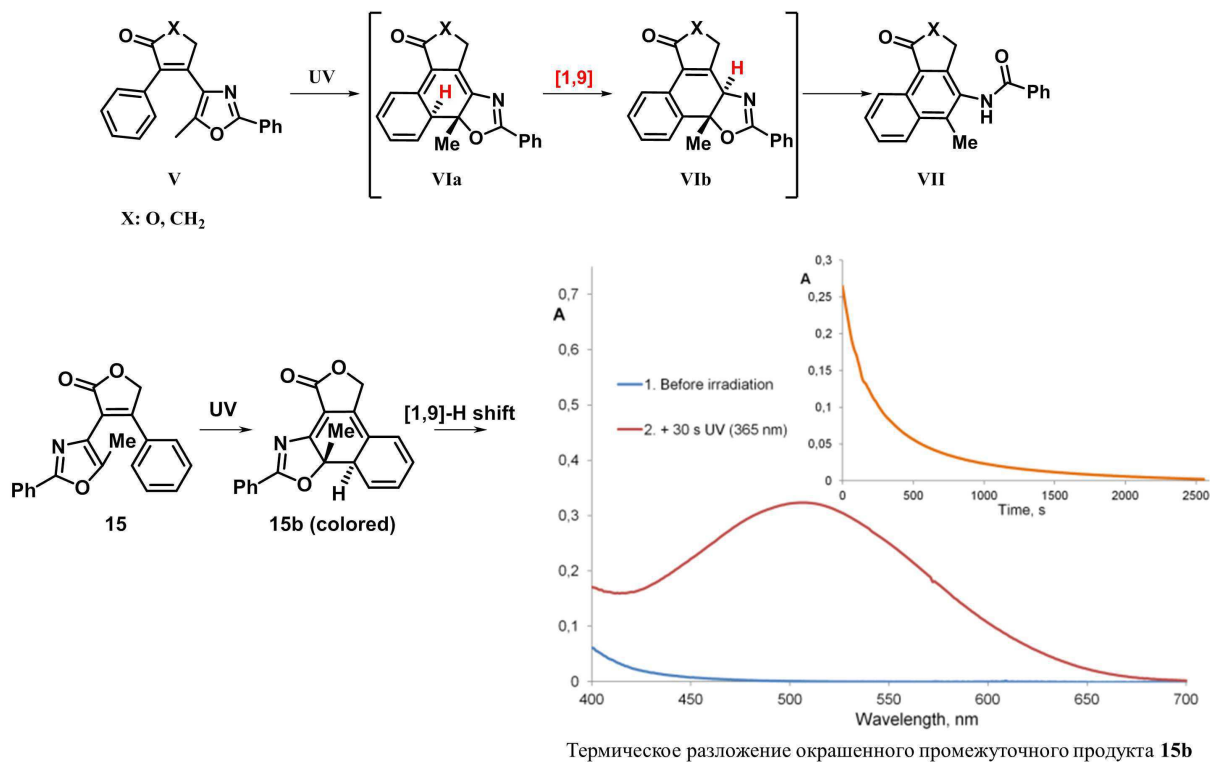
\*\* растворитель  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{NMP}$ .

Фотолиз 4-гидроксизамещенного фуранона **13h** протекает с высокими выходами также как и в случае 4-метокси-производного, тогда как реакция 2-гидрокси-производного **13g** сопровождается сильным осмолением и целевой продукт удалось выделить только с весьма низкими выходами. Возможно, причиной является конкурирующая фотохромная реакция, а также образование водородной связи между атомом водорода гидрокси-группы и атомом азота оксазольного кольца, препятствующей образованию благоприятной для фотоциклизации антипараллельной конфигурации. В случае нитро-производных фотопродукты были выделены только для 3-нитрозамещенного ДАЭ. Реакции 2- и 4-

нитропроизводных (соединения **13i** и **13k**) протекают с образованием сложных смесей трудноразделимых продуктов и выделить целевые соединения не удалось. Фотоциклизация вещества **13j** в хлористом метиле приводит к смеси двух ожидаемых изомеров (циклизация по положениям 2 и 4). Однако замена хлористого метилена на *N*-метилпирролидон (NMP) привела к образованию единственного изомера (циклизация по 4-му положению) с высокими выходами (85%). Возможно, причиной является сольватация нитрозамещенного ДАЭ в высокополярном NMP, что в свою очередь, может препятствовать фотоциклизации по второму положению фенильного остатка. Фотоциклизация 2-хлорпроизводного **13l** приводит к образованию двух продуктов со средними выходами (позиция 4 в Таблице 8). Первый из них – “нормальный” продукт фотоперегруппировки (циклизация по незамещенному положению б), второй - следствие циклизации по хлор-замещенному атому углерода, приводящей к производному дигидронафталина, не содержащему атом хлора. В случае 2-бром- и 2-йодпроизводных образуется сложная смесь продуктов, основной из которых - продукт циклизации по 6-му незамещенному положению. Сигналов, соответствующих продукту циклизации по галоген-замещенным атомам углерода не было зарегистрировано. По этой причине, чтобы исключить циклизацию по незамещенному атому углерода и направить фотолит по бром-замещенному атому углерода нами были синтезированы диарилэтены **13p** и **14**. Действительно, введение метокси-заместителя в положение 5 бензольного кольца затруднило циклизацию по незамещенному положению, но, к нашему удивлению, был выделен, хотя и с невысокими выходами (43 и 65%) нормальный продукт фотоперегруппировки, не содержащий атом брома. Аналог дигидронафталина зарегистрировать не удалось. Таким образом, найдено, что направление реакции фотоциклизации по галогензамещенному атому углерода сильно зависит от природы галогена: в случае хлорпроизводного образуется гидроксидигидронафталин **19l**, не содержащий атом хлора, тогда как диарилэтены **13p** и **14** циклизуются, давая нормальные продукты фотоперегруппировки **19c'** и **20** соответственно.

По ранее предложенному в нашей лаборатории механизму, на первой стадии происходит  $\pi$ -электроциклическая конротаторная фотореакция, приводящая к циклической форме **VIa**. Эта реакция является первой стадией хорошо известной фотохромной изомеризации, характерная для диарилэтенон и отвечает за образование окрашенной формы. На следующей стадии мы предполагаем протекание [1,9]-сигматропного сдвига, приводящее к интермедиату **VIb**, при этом восстанавливается ароматичность бензольного кольца с одновременным раскрытием пятичленного гетероцикла (оксазольного кольца). Для дополнительного подтверждения схемы

протекания фотоиницированной перегруппировки через стадию образования циклической формы был синтезирован изомерный диарилэтен **15** и исследован его фотолиз (Схема 10).

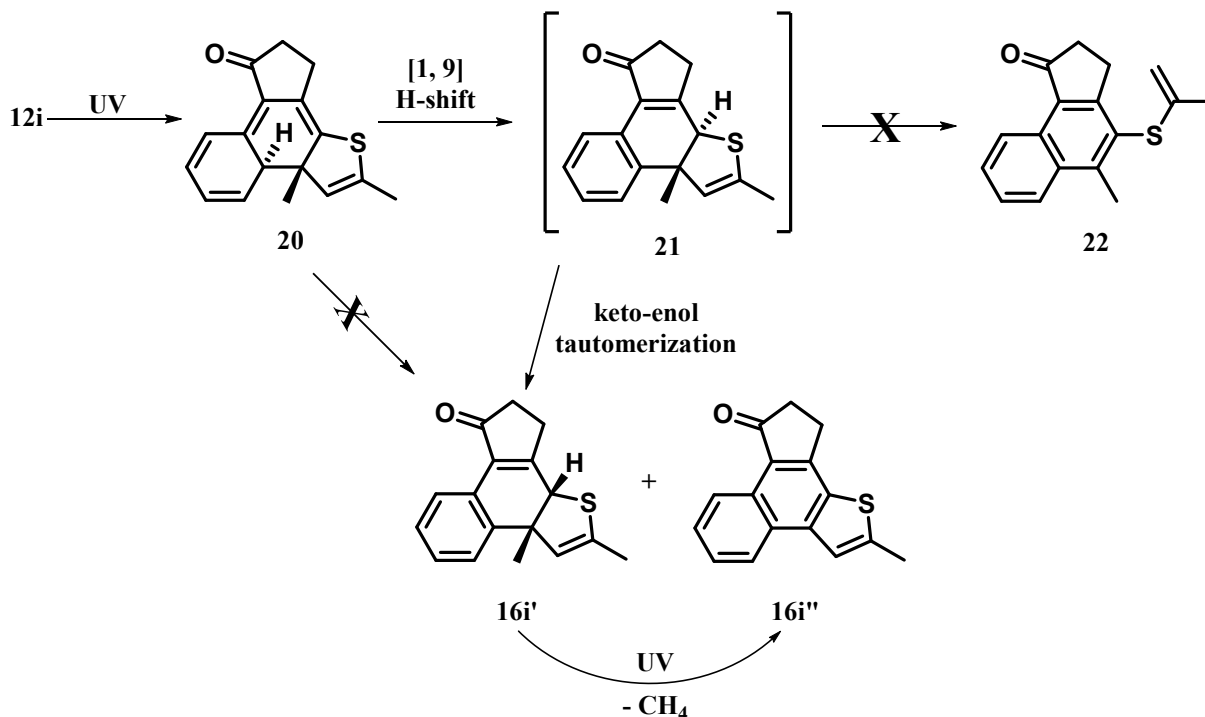


**Схема 10.** Предполагаемый механизм фотоиндуцированной перегруппировки диарилэтенев.

Важно подчеркнуть, что в ходе трансформации диарилэтена **15** был зафиксирован окрашенный интермедиат фотоперегруппировки **15b**, который подвергается быстрому обесцвечиванию за счет термического процесса [1,9]-сигматропного сдвига, характеризуемого периодом полупревращения около 100 с. В отличие от диарилэтена **15**, в случае **13a-d**, как было показано выше, продукты фотоциклизации крайне нестабильны и зафиксировать окрашенный интермедиат невозможно. Данный факт может быть объяснен протеканием 1,9-сигматропного сдвига с большей скоростью для соединений **13a-d** (оценочно, постоянная времени процесса менее 1с) и поэтому для них циклическую форму зарегистрировать не удалось.

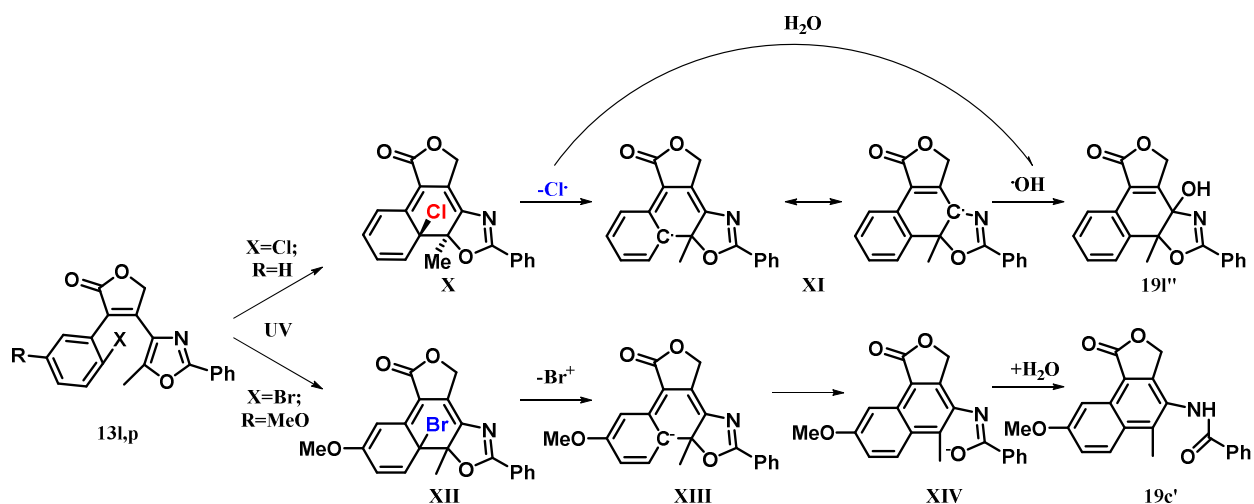
Интермедиат **III** предполагаемого механизма нами также был зафиксирован при использовании в качестве диарилэтена **12i** ( $\alpha$ -тиенилпроизводного), УФ-облучение которого привело к образованию соединений **16i'** и **16i''** (Схема 11). Продукт **16i'** и интермедиат **21** являются диастериомерами, превращение последнего в **16i'** происходит в результате кето-енольной изомеризации, приводя к более стабильному *син*-изомеру. Следует отметить, что прямое образование **16i'** из **20** за счет 1,9-сигматропной

перегруппировки является маловероятным, поскольку необходимо обращение конфигурации атома углерода. Соединение **16i''** образуется из **16i'** вероятно вследствие элиминирования молекулы метана. С помощью отдельного эксперимента было показано превращение **16i'** в **16i''** в аналогичных условиях, при облучении УФ светом.

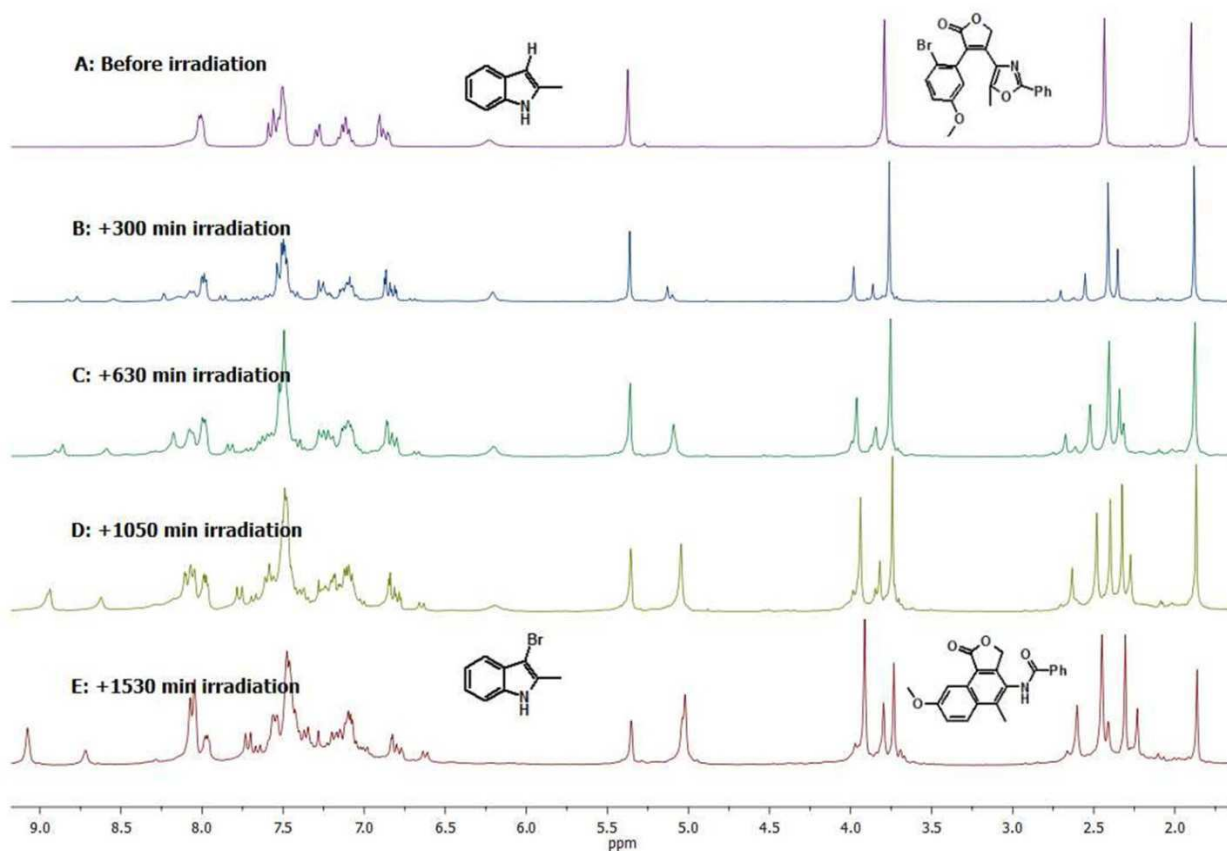


**Схема 11.** Фотореакция  $\alpha$ -тиенилзамещенного диарилэтена **12i**.

Альтернативный механизм нами был предложен для фотоциклизации  $\alpha$ -галогензамещенных ДАЭ (Схема 12). Как было отмечено выше, природа галогенного заместителя сильно влияет на направление реакции фотоциклизации. В случае хлорпроизводного образуется дигидронафталин **19i''**, тогда как бромзамещенный диарилэтен дает нормальный продукт фотореакции **19c'**. Мы предположили, что в обоих случаях реакция протекает через стадию элиминирования: хлор удаляется в виде радикала, тогда как во втором случае уходящей группой является бром-катион. Дальнейшая перегруппировка образующейся радикальной частицы с последующим взаимодействием с молекулой воды приводит к образованию дигидронафталина **19i''**. В случае бром-производного перегруппировка карбаниона **XIII** с последующим раскрытием оксазолинового кольца приводит к образованию нормального продукта.

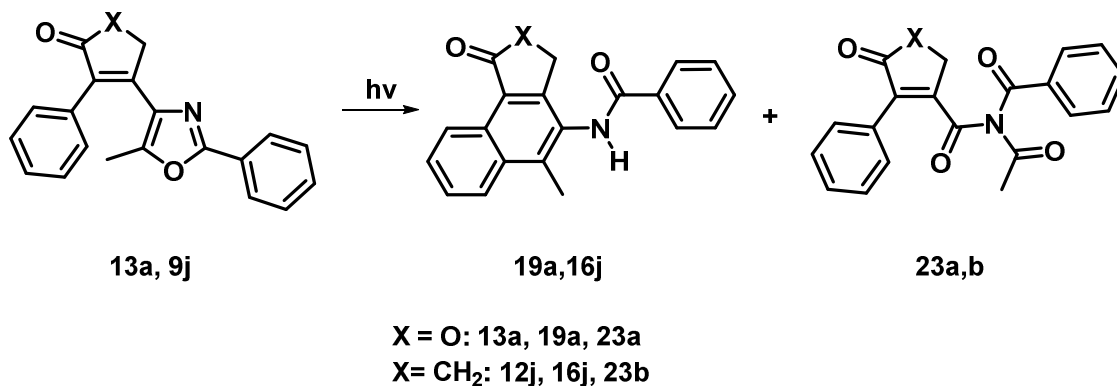


Косвенным подтверждением протекания фотоциклизации галогензамещенных диарилэтенев через стадию элиминирования является бромирование специально добавленного индола в условиях этой реакции: 3-броминдол был выделен с выходом 47% (Рис. 3). Однако провести хлорирование в аналогичных условиях при фотолизе 2-хлорзамещенного **13l** не удалось, возможно, причиной является низкая концентрация хлор-радикала в реакционной смеси.



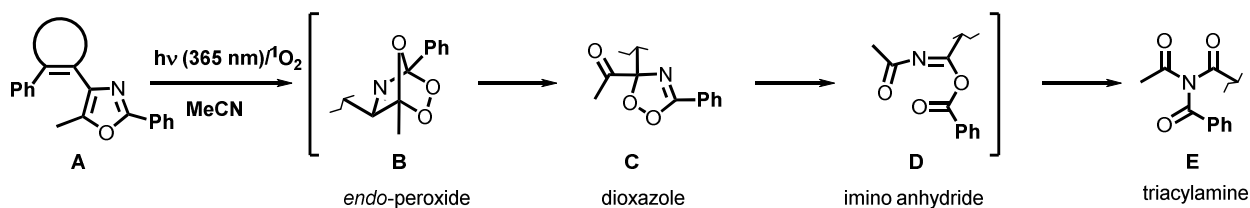


Завершающим этапом моего исследования явилось изучение влияния условий реакции на выходы целевых продуктов. Так как было обнаружено, что в зависимости от условий реакции наряду с фотопродуктом также идёт реакция гетарильного остатка с синглетным кислородом. В качестве сенсibilизатора выступает сам диарилэтен.



**Схема 13.** Фотолиз диарилэтенев.

Образование побочного продукта происходит по механизму [4+2] циклоприсоединения с образованием эндопероксида **B**, далее происходит перегруппировка Байера-Виллигера (**B**→**C**) и раскрытие кольца (**C**→**D**). Затем имеет место ещё одна перегруппировка и образование побочного продукта **E** (Схема 14).



**Схема 14.** Механизм образования триациламина

Для оптимизации условий реакции фотоциклизации диарилэтенев и тушения образующегося синглетного кислорода мы исследовали влияние природы различных растворителей и аминов на данный процесс (Таблица 3).

**Таблица 3.** Влияние растворителей на выходы фотопродуктов.<sup>a</sup>

№ п/п	Растворители	Время облучения (ч)	Выходы, % <sup>b</sup>		Примечание	Время облучения (ч)	Выходы, %		Примечание
			19a	23a			14j	23b	
1	MeCN	10	87	12		17	56	31	побочные продукты (13%)
2	MeCN + имидазол	5	99	0	1 экв. имидазола	25	99	0	1 экв. имидазола
3	DMF	3	97	3		5	81	19	
4	NMP	13	99	0		5	99	0	

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

<sup>a</sup> 0,04 г в 2 мл растворителя;

<sup>b</sup> выходы были определены по <sup>1</sup>H ЯМР.

В большинстве растворителей фотоперегруппировка для производного фуранона **13a** протекает с хорошими выходами, наблюдается минимальное образование побочного продукта, тогда как для диарилциклопентенона **12j** выходы триациламина **23b** существенно выше. Поскольку в этих реакциях, как было отмечено выше, генерация синглетного кислорода сенсбилизируется диарилэтенами, то и образование триациламина **23a,b** также зависит от их фотохимических характеристик. В случае производного циклопентенона **12j** наблюдается не только увеличение образования триациламина (этилацетат, ацетонитрил, толуол, ацетон и хлористый метилен), но и для полной конверсии требуется больше времени облучения. Наибольшие выходы триациламина **23b** наблюдались в таких растворителях как толуол и ацетонитрил, 25 и 31% соответственно. Кроме того, в случае циклопентенона в большинстве растворителей образовывались побочные продукты, строение которых установить не удалось из-за трудностей разделения. В этилацетате и этаноле выходы побочных продуктов существенно выше, чем триациламина **23b**. В этилацетате и этаноле выходы других побочных продуктов существенно выше, чем триациламина **23b**. По этой причине дальнейшие исследования по тушению синглетного кислорода аминами нами были

сконцентрированы на фураноновом производном **13a**. Наилучшие результаты по выходам целевых продуктов реакции фотоперегруппировки для обоих субстратов (соединения **12j** и **13a**) были получены в *N*-метил-2-пирролидоне (NMP), где не наблюдалось образования каких-либо побочных продуктов, в том числе триациламина.

Исследования по тушению синглетного кислорода нами проводилось в ацетоне в присутствии различных аминов. Для более точной оценки эффективности тушения синглетного кислорода аминами, в качестве модельной реакции была исследована фотоциклизация диарилэтена **13a** в присутствии дополнительного сенсibilизатора - нафталина. (Предварительно нами была исследована фотоциклизация ДАЭ в присутствии различных фотосенсibilизаторов, и было найдено, что нафталин наиболее эффективно сенсibilизирует генерацию синглетного кислорода в данной реакции; выходы триациламина составили 30%).

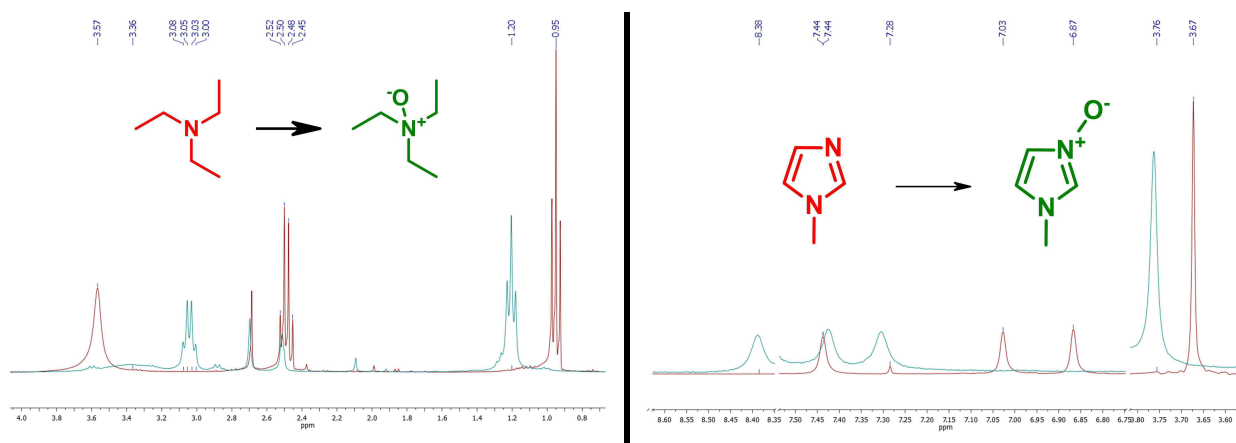
С целью тушения синглетного кислорода и предотвращения образования побочного процесса – [4+2]-циклоприсоединения, нами было исследовано влияние природы различных коммерчески доступных аминов на процесс фотоперегруппировки (Таблица 4). Во всех случаях были использованы эквимольные количества аминов. Как видно из таблицы практически все амины за исключением пиридина полностью гасят синглетный кислород, тем самым, предотвращая образование триациламина. Образование триациламина (12%) наблюдается только в реакции с участием пиридина (Таблица 4, позиция 9), хотя в значительной степени меньше, чем в присутствии нафталина без аминов (30%, Таблица 4, позиция 13).

**Таблица 4.** Влияние аминов на выходы фотопродуктов.\*

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

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

Применение вторичных и первичных аминов за исключением приводит к образованию смеси трудно разделяемых продуктов, включая целевой продукт, при этом продукт [4+2]-циклоприсоединения по  $^1\text{H}$  ЯМР не был зарегистрирован. Вероятно, наряду с тушением синглетного кислорода и реакции фотоперегруппировки протекают и другие процессы с вовлечением аминов, поскольку наблюдается их расходование. В случае DBU продукта фотоперегруппировки как и триациламина выделить не удалось, образуется сложная смесь трудноразделимых веществ. Возможно, вследствие сильных основных свойств DBU способствует протеканию других побочных процессов. В случае триэтиламина наряду с целевым продуктом наблюдается образование соответствующего *N*-оксида, что свидетельствует, в том числе, о химическом тушении синглетного кислорода. Выделить в чистом виде *N*-оксид триэтиламина нам не удалось, однако был зафиксирован сдвиг протонных сигналов в область слабого поля, что является косвенным подтверждением образования соответствующего *N*-оксида. Аналогичные сдвиги сигналов протонов в  $^1\text{H}$  ЯМР-спектрах были получены для DABCO и *N*-метилимидазола (Рисунок 4).

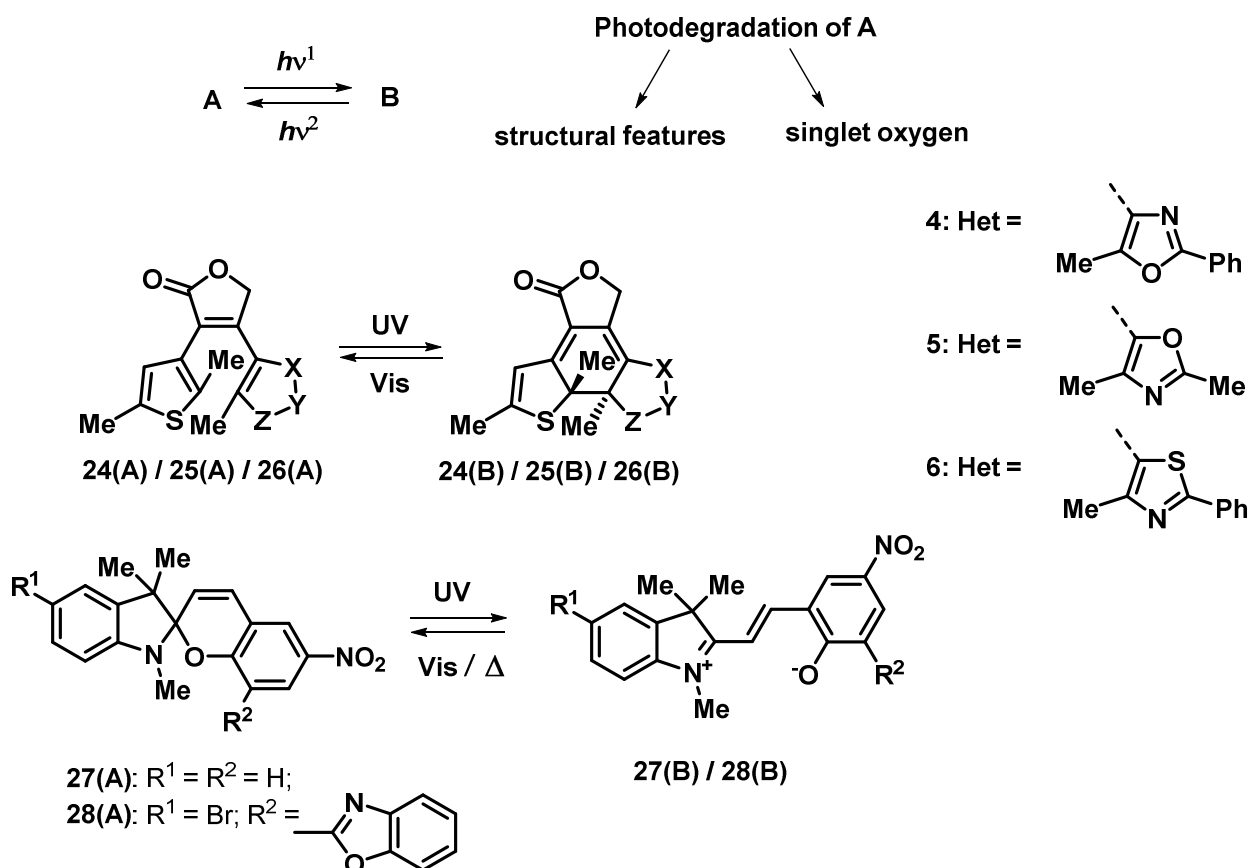


**Рисунок 4.** Образование *N*-оксидов триациламина и *N*-метилимидазола

Обращает на себя внимание тот факт, что в случае имидазола использование даже каталитических количеств (0,1 эквиволя) не приводит к образованию триациламина (обеспечивается полная дезактивация синглетного кислорода). Более того, нами было показано, что использование имидазола в качестве аддитива в фотореакции диарилэтена **12j** в ацетонитриле и этилацетате полностью предотвращает образования побочных продуктов, тогда как без него образование триациламина в этих растворителях составляло 31 и 23%, соответственно. Таким образом, было продемонстрировано, что имидазол является эффективным аддитивом для тушения синглетного кислорода в реакции фотоциклизации диарилэтенон.

С целью тестирования эффективности имидазола в тушении синглетного кислорода в других фотохимических процессах, нами была исследована фотодеградация

фотохромных соединений в аэробных условиях. Хорошо известно, что фотохромные соединения при продолжительном облучении УФ-светом подвергаются фотодеградации, предотвращение которой является одной из важнейших проблем для фотоактивных веществ. Существуют две основные причины фотодеградации фотохромных соединений. Первая из них связана со структурными особенностями фотохромной молекулы, приводящая к различным перегруппировкам и, как следствие, к снижению числа циклов (переключений). Вторая причина обусловлена взаимодействием фотохромной молекулы с синглетным кислородом, приводящая также к фотодеградации (Схема 15).

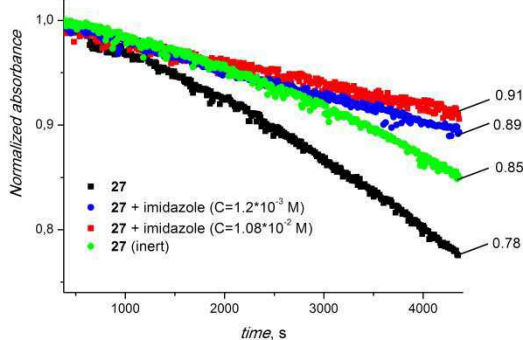


**Схема 15.** Фотохромизм модельных диарилэтенев и спиропиранов.

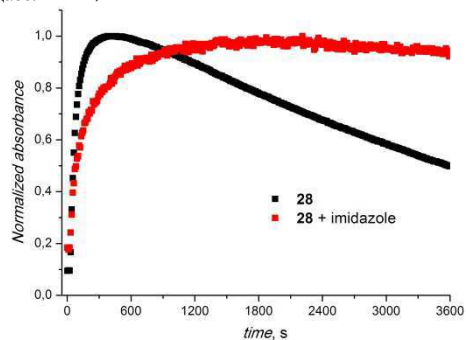
С целью тестирования эффективности имидазола в окислительных процессах фотодеградации органических фотохромов нами были исследованы два класса соединений: диарилэтены **24-26** и спиропираны **27** и **28**. Фотодеградация фотохромных диарилэтенев **24-26** и спиропирана **28** была проведена в двух условиях: в аэробных условиях без каких-либо добавок и в аэробных условиях в присутствии имидазола. Spiropyrane **27** дополнительно был тестирован также в инертной атмосфере аргона. Было найдено, что во всех случаях имидазол эффективно предотвращает окислительную фотодеградацию исследуемых фотохромных соединений. На рисунке **7А** приведен график зависимости нормированной оптической плотности от времени облучения для спиропирана **27**.

**Рисунок 5.**

(А) Зависимость нормированной оптической плотности при максимуме поглощения 557 нм мероцианина формы В спиропирана **27** от времени облучения (ацетонитрил,  $C = 1.4 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ ,  $\lambda = 365 \text{ нм}$ ,  $T = 293 \text{ K}$ )



(В) Зависимость нормализованной оптической плотности при 605 нм от времени при постоянном облучении УФ-светом ( $\lambda_{\text{обл}} = 365 \text{ нм}$ ,  $\Delta t = 10 \text{ с.}$ ) полимерных пленок, содержащих спиропиран **28**, без (черные точки) и при добавлении имидазола (красные точки).  $C_{\text{имидазол}} = 3,09 \cdot 10^{-2} \text{ M}$ .



Частичная фотодеградация фотохромных соединений, возможно, обусловлена структурными особенностями этих молекул, которые способствуют протеканию неокислительных процессов деструкции.

Для определения эффективности имидазола в тушении синглетного кислорода в полимерных материалах, нами изучена фотодеградация спиропирана **28** в полиметилметакрилате (Рисунок 7В). Как видно из рисунка, имидазол также эффективно предотвращает фотодеградацию спиропирана в полимерной матрице. Таким образом, впервые показано, что имидазол предотвращает окислительную фотодеградацию фотохромного соединения не только в растворе, но и в полимерной пленке.

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

## ВЫВОДЫ

1. Изучены границы применимости фотоиндуцированной перегруппировки фенилгетарилэтенон и найдено, что реакция носит общий характер: в нее вступают соединения, содержащие в качестве гетарильных остатков производные пятичленных гетероциклов (тиофен, оксазол, имидазол, тиазол, бензотиофен, индол и т.д.).
2. Проведено комплексное фотохимическое исследование влияния заместителей в фенильном остатке на процесс фотоиндуцированной перегруппировки диарилэтенон и найдено, что наличие *орто*-заместителя способствует протеканию конкурирующего процесса ре-циклизации диарилэтенон (фотохромный процесс).
3. С помощью ЯМР- и УФ-спектроскопии и квантово-химических расчетов исследованы некоторые механистические аспекты фотоиндуцированной перегруппировки диарилэтенон и предложен вероятный механизм данного превращения, который включает каскадный процесс фотоциклизации / [1,n]-H сдвиг / рециклизации периферийного гетероцикла. Найдено, что наличие в *орто*-положении арильного остатка галогенов (хлор, бром) способствует протеканию реакции фотоциклизации через стадию элиминирования, что было подтверждено бромированием индола как внешнего субстрата.
4. Разработан удобный эффективный метод дезоксидации N-оксидов оксазола и имидазола и синтезирован широкий ряд соответствующих гетарилэтанонон. Метод толерантен к различным функциональным группам, включая нитро- и ацетил-функции.
5. Впервые найдено, что в процессе фотоциклизации диарилэтены генерируют синглетный кислород, который вступает в реакцию Дильса-Альдера с гетероциклическим остатком исходной молекулы с образованием производного триациламина.
6. Изучена роль аминов в тушении синглетного кислорода, генерируемого в процессе фотоциклизации 1,2-гетарилфенилэтенон и найдено, что наиболее эффективными из них являются третичные амины, в первую очередь имидазол и DABCO, которые предотвращают окислительные побочные процессы.
7. Впервые продемонстрировано, что имидазол является эффективным аддитивом для предотвращения окислительных процессов фотодеградации фотохромных диарилэтенон и спиропиранон как в растворах, так и в полимерных материалах.

**Основные результаты ВКР изложены в следующих работах:**

**Статьи:**

1. A.G. Lvov, V.Z. Shirinian, A.V. Zakharov, M.M. Krayushkin, V.V. Kachala, I.V. Zavarzin, «General Photoinduced Sequential Electrocyclization/[1,9]-Sigmatropic Rearrangement/Ring-Opening Reaction of Diarylethenes» // *J. Org. Chem.* – **2015**. – V. 80 – Pp. 11491-11500.
2. A.V. Zakharov, E.B. Gaeva, A.G. Lvov, A.V. Metelitsa, V.Z. Shirinian, «Photochemical Rearrangement of Diarylethenes: Reaction Efficiency and Substituent Effects» // *J. Org. Chem.* - **2017**. – V. 82. – Pp. 8651-8661.
3. V.Z. Shirinian, I.A. Lonshakov, A.V. Zakharov, A.G. Lvov, M.M. Krayushkin, «Practical Deoxygenation of Oxazole *N*-Oxides by  $\text{PCl}_3$ /Collidine» // *Synthesis*, 2018, DOI: 10.1055/s-0037-1610278.
4. E.M. Glebov, N.V. Ruban, I.P. Pozdnyakov, V.P. Grivin, V.F. Plyusnin, A.G. Lvov, A.V. Zakharov, V.Z. Shirinian, «Mechanistic Aspects of Photoinduced Rearrangement of 2,3-Diarylcyclopentenone Bearing Benzene and Oxazole Moieties» // *J. Phys. Chem. A.* – **2018**. – V. 122 (36). – Pp. 7107-7117.

**Тезисы докладов:**

1. А.В. Захаров, А.Г. Львов, В.В. Качала, А.М. Янина, В.З. Ширинян, «Новая фотоперегруппировка в ряду диарилэтенев» // Сборник тезисов IV Всероссийской конференции по органической химии, Москва -**2015**, СТ-59.
2. А.Г. Львов, В.З. Ширинян, А.В. Захаров, А.М. Кавун, В.В. Качала, М.М. Краюшкин, «Новая фотоперегруппировка в ряду диарилэтенев» // Сборник тезисов IV Всероссийской конференции по органической химии, Москва, - **2015**, О-28.
3. А.Г. Львов, В.З. Ширинян, А.В. Захаров, А.М. Кавун, М.М. Краюшкин, «Новая фотоперегруппировка в ряду диарилэтенев: особенности и перспективы» // Материалы IV Всероссийской конференции с международным участием, посвященной 80-летию со дня рождения В.В. Базыльчика, Чебоксары –**2015**.
4. А.Г. Львов, В.З. Ширинян, А.В. Захаров, А.М. Кавун, В.В. Качала, М.М. Краюшкин, «Фотоперегруппировка гетарилфенилэтенев и диарилэтенев» // International Congresson Heterocyclic Chemistry “KOST-2015”, Москва– **2015**.
5. В.З. Ширинян, А.Г. Львов, А.В. Захаров, М.М. Краюшкин, «Фотохромные диарилэтены азольного ряда: новые превращения и возможности» // Материалы XII международного семинара по магнитному резонансу (спектроскопии, томографии и экологии), Ростов – на – Дону - **2015**, У-46.
6. А.В. Захаров, А.Г. Львов, В.З. Ширинян, «Фотоциклизация 1,2-



оксазолилфенилэтенон: влияние природы этенового мостика и заместителей в бензольном кольце на процесс» // Тезисы докладов I всероссийской молодежной школы – конференции, Москва, РУДН -**2016**.

7. Bulich E., Shirinian V., Lvov A., Zakharov A., Krayushkin M., «Photocyclization of Diarylethenes Comprising an Imidazole Moiety» // Dombay Organic Conference Cluster DOCC-2016, Dombay - **2016**.

8. Zakharov A.V., Lvov A.G., Shirinian V.Z., Krayushkin M.M., «Photocyclization of the 1,2-oxazolyphenylethens: a new method for synthesis of substituted naphthalene» // Dombay Organic Conference Cluster DOCC-2016, Dombay - **2016**.

9. А.В. Захаров, И.А. Лоншаков, В.З. Ширинян, А.Г. Львов, М.М. Краюшкин, «Фотоиндуцируемая перегруппировка диарилэтенон: влияние заместителей в арильном фрагменте» // Тезисы докладов IV Всероссийской молодежной конференции «Достижения молодых ученых: химические науки», Уфа -**2018**.