

Київський національний університет імені Тараса Шевченка

ВУЗ або наукова установа, де виконана робота

Міністерство освіти і науки України

Орган, до сфери управління якого належить установа

Київський національний університет імені Тараса Шевченка

Назва установи, де проводився захист дисертації

Міністерство освіти і науки України

Орган, до сфери управління якого належить установа

Кваліфікаційна наукова
праця на правах рукопису

СИСОЄВ ДМИТРО ОЛЕКСАНДРОВИЧ

УДК 547.721 + 547.556.31

ДИСЕРТАЦІЯ

**СИНТЕЗ ТА ДОСЛІДЖЕННЯ ФОТОХРОМНИХ ПЕРЕМИКАЧІВ
НА ОСНОВІ ДІАРИЛЕТЕНІВ ТА АЗОБЕНЗЕНІВ**

02.00.03 – органічна хімія

Природничі науки 102 Хімія

Подається на здобуття наукового ступеня кандидата хімічних наук

Дисертація містить результати власних досліджень. Використання ідей,
результатів і текстів інших авторів мають посилання на відповідне джерело

_____ Д. О. Сисоєв

Науковий керівник: Воловенко Ю. М., д.х.н., проф.

Київ – 2017

АНОТАЦІЯ

Сисоєв Д. О. Синтез та дослідження фотохромних перемикачів на основі діарилетенів та азобензенів. – Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата хімічних наук за спеціальністю 02.00.03 „Органічна хімія“. – Київський національний університет імені Тараса Шевченка МОН України, Київ, 2017.

Дисертація присвячена синтезу та дослідженню фотохромних властивостей молекулярних перемикачів на основі діарилетенів та азобензенів і встановленню структур нових сполук.

Був розроблений синтетичний підхід до раніше невідомого фотохромного діфурилетену з двома формільними групами.

Конденсація біс(форміл)діфурилетену з різними СН-кислотними сполуками та його взаємодія з похідними тіосемікарбазиду та фосфонієвими солями призвели до утворення продуктів з подовженою пі-системою, які були застосовані як об'єкти для молекулярної електроніки.

Біс(метилтіо)азобензен виявив фотохромні властивості в стабільній конструкції електрод-молекула-електрод, у той час як набагато більш гнучкий біс(тіоетил)азобензен виявив дуже низьку провідність.

Звуження циклоалкенового кільця молекулярних перемикачів на основі перфторциклобутену призвело до значного зростання квантового виходу циклореверсії фотохромних діарилетенів із пі-супряженими замісниками, тоді як у ацеталів біс(форміл)діфурилциклопентену і -бутену такого ефекту не спостерігалось.

Синтезовано нові симетричні діарилетени на основі ізоксазолу та піразолу і змішані піразоліл-фурильні молекулярні перемикачі та досліджено їх фотохромізм у розчині. Біс(оксазоліл)перфлуороциклопентен

розкладається під дією УФ-опромінення, у той час як піразоловмісні діарилетени виявляють оборотній фотохромізм.

Діарилетени зазнають несподіваного, невідомого раніше перетворення під дією нуклеофільних основ. Ретельне виділення продуктів реакції і визначення їх структури дозволило однозначно їх ідентифікувати. Нові похідні семичленного карбоциклу з анельованими гетероциклічними фрагментами утворилися в результаті депротонування метильної групи і подальшої атаки карбаніону на сусіднє гетероциклічне кільце відповідного діарилетену.

Структури найважливіших представників синтезованих сполук були підтверджені даними рентгеноструктурних досліджень.

Ключові слова: біс(фурил)перфлуороциклопентен, азобензени із кінцевими тільними залишками, фотохромні діарилетени, квантовий вихід, діарилперфлуороциклобутени, семичленні карбоцикли, піразоли, перетворення під дією основ, енаміни.

SUMMARY

Sysoiev D.O. Synthesis and investigation of photochromic switches based on diarylethenes and azobenzenes. – Qualifying scientific work in form of manuscript.

Thesis for the scientific degree of Candidate of Chemical Science in speciality 02.00.03 “Organic chemistry”. – Kyiv National Taras Shevchenko University MES of Ukraine, Kyiv, 2017.

This thesis is devoted to the synthesis, investigation of photochromic properties of molecular switches based on diarylethenes and azobenzenes, and to the determination of structures of new compounds.

A synthetic approach to the previously unknown photochromic difurylene bearing two formyl groups was developed. This scientific contribution opens a pathway to a broad variety of modification and substitution patterns.

Condensation of bis(formyl)difurylene with various CH-acidic compounds, its reaction with thiosemicarbazide derivatives and phosphonium salts were thoroughly investigated. Isolated products with extended pi-system were found to be practically applicable objects for molecular electronics.

Thiomethyl-terminated azobenzene and its homologue were synthesized for mechanically controlled break-junction experiment in order to avoid the problem of mechanical sulphur-gold bond rupture when using the directly thiolated azobenzene. Bis(thiomethyl)azobenzene exhibited good photochromic properties in a stable electrode-molecule-electrode construction, whereas much more flexible bis(thioethyl)azobenzene had a very low conductance value.

Cycloalkene ring contraction in the fluorinated cyclobutene-based molecular switches led to the remarkable enhancing of the cycloreversion quantum yield of the photochromic diarylethenes bearing pi-conjugated substituents, whereas in the acetal-protected bis(formyl)difurylcyclopentene and -butene no such effect was observed.

New symmetrical isoxazole- and pyrazole-based diarylethenes, and mixed pyrazolyl-furyl-based molecular switches were synthesized, and their photochromism was investigated in solution. Bis(oxazolyl) product decomposed under UV irradiation, whereas pyrazole-containing diarylethenes exhibited reversible photochromism.

Synthesized diarylethenes underwent an unexpected, previously unknown transformation induced by nucleophilic bases. Careful isolation of the reaction products and thorough structure determination allowed an unambiguous estimation of the formed species. New seven-membered carbocycle derivatives with annelated heterocyclic fragments were formed as a result of the deprotonation of the methyl group and subsequent carboanion attack on the neighbouring heterocyclic ring of corresponding diarylene.

The structures of key representatives of synthesized compounds were confirmed by the X-ray diffraction studies.

Key words: bis(furyl)perfluorocyclopentene, thiol-terminated azobenzenes, photochromic diarylethenes, quantum yield, diarylperfluorocyclobutenes, seven-membered carbocycles, pyrazoles, base-induced transformation, enamines.

СПИСОК ПУБЛІКАЦІЙ ЗДОБУВАЧА

1. Sysoiev D. Synthesis and photoswitching studies of difurylperfluorocyclopentenes with extended π -systems / **D. Sysoiev**, A. Fedoseev, Y. Kim [et al.] // Chem. Eur. J. – 2011. – Vol. 24. – P. 6663 – 6672. (*Особистий внесок здобувача: збір літературних даних, проведення експериментальних досліджень, встановлення будови отриманих сполук, написання статті*).

2. Kim Y. Charge transport characteristics of diarylethene photoswitching single-molecule junctions / Y. Kim, T. J. Hellmuth, **D. Sysoiev** [et al.] // Nano Lett. – 2012. – Vol. 12. – P. 3736 – 3742. (*Особистий внесок здобувача: синтез цільових сполук, написання синтетичної частини статті*).

3. Sysoiev D. Pronounced effects on switching efficiency of diarylcycloalkenes upon cycloalkene ring contraction / **D. Sysoiev**, T. Yushchenko, E. Scheer [et al.] // Chem. Commun. – 2012. – Vol. 48. – P. 11355 – 11357. (*Особистий внесок здобувача: збір літературних даних, обговорення постановки задачі, доказ будови отриманих сполук, проведення фотохімічних досліджень, написання статті*).

4. Kim Y. Charge transport in azobenzene-based single-molecule junctions / Y. Kim, A. Garcia-Lekue, **D. Sysoiev** [et al.] // Phys. Rev. Lett. – 2012. – Vol. 109. – P. 226801 – 226805. (*Особистий внесок здобувача: обговорення постановки задачі, хімічний синтез, фотохімічні дослідження, написання статті*).

5. Briechle V.M. Current-voltage characteristics of single-molecule diarylethene junctions measured with adjustable gold electrodes in solution / V.M.

Briechele, Y. Kim, P. Ehrenreich [et al.] // Beilstein J. Nanotechnol. – 2012. – Vol. 3. – P. 798 – 808. (*Особистий внесок здобувача: синтез та доказ будови цільових сполук, написання синтетичної частини статті*).

6. Sysoiev D. Influence of hetarylacetonitriles conjugated to a difurylene molecular switch on its photochemical properties / **D. Sysoiev**, T. Exner, T. Huhn [et al.] // Book of abstracts 13th international symposium ["JCF-Fruehjahrssymposium"], 23-26 March 2011. – Erlangen, 2011. – p. 224. (*Особистий внесок здобувача: хімічний синтез*).

7. Sysoiev D. Cycloreversion quantum yield enhancing in photochromic diarylethenes via central ring contraction / **D. Sysoiev** // Book of abstracts 14th international symposium ["JCF-Fruehjahrssymposium"], 18-21 March 2012. – Rostock, 2012. – p. 178. (*Особистий внесок здобувача: хімічний синтез, аналіз спектральних даних*).

8. Sysoiev D. Unexpected transformation of diarylethenes induced by secondary amines / **D. Sysoiev**, U. Groth, E. Scheer // Book of abstracts 15th international symposium ["JCF-Fruehjahrssymposium"], 6-9 March 2013. – Berlin, 2013. – p. 208. (*Особистий внесок здобувача: хімічний синтез, аналіз спектральних даних*).

9. Sysoiev D. Synthesis and photochemical properties of furan-based diarylethenes / **D. Sysoiev**, U. Groth, E. Scheer [et al.] // Book of abstracts 6th international conference ["6th international chemistry conference Toulouse-Kiev"], 30 May – 1 June 2011. – Toulouse, 2011. – p. CO08. (*Особистий внесок здобувача: хімічний синтез*).

10. Sysoiev D. Influence of π -conjugated substituents on the photoswitching of difurylethenes / **D. Sysoiev**, T. Huhn, E. Scheer [et al.] // Book of abstracts 7th international conference ["VIIth scientific international conference in chemistry "Kyiv-Toulouse"], 2-7 June 2013. – Kyiv, 2013. – p. 54. (*Особистий внесок здобувача: хімічний синтез, аналіз спектральних даних, підготовка доповіді*).

11. Сисоєв Д. Синтез нових молекулярних перемикачів-діфурилетенів і дослідження впливу структурних змін на їх фотохімічні властивості / Д.

Сисоєв, У. Грот, Ю. Воловенко // Тези доповідей третьої всеукраїнської наукової конференції студентів та аспірантів (з міжнародною участю) [“Хімічні Каразінські Читання - 2011”], 18-21 квітня 2011 р. – Х.: СПДФО Бровін О. В., 2011. – с. 120. (*Особистий внесок здобувача: хімічний синтез, аналіз спектральних даних, підготовка доповіді*).

12. Сисоєв Д. Залежність фотоперемикання діарилетенів від розміру «етенового» фрагменту / **Д. Сисоєв, У. Грот, Ю. Воловенко** // Тези доповідей десятої всеукраїнської конференції [“X Всеукраїнська конференція молодих вчених та студентів з актуальних питань хімії”], 17-19 квітня 2012 р. – Харків, 2011. – с. 28. (*Особистий внесок здобувача: хімічний синтез, аналіз спектральних даних, підготовка доповіді*).

13. Sysoiev D. Triazatriangulene-supported diarylethenes for charge transport through single molecules / **D. Sysoiev, J. Arnus, T. Huhn [et al.]** // Book of abstracts 6th international conference [“VII international conference "Chemistry of Nitrogen-Containing Heterocycles”], 12-16 November 2012. – Kharkov, 2012. – p. 13. (*Особистий внесок здобувача: хімічний синтез, аналіз спектральних даних, підготовка доповіді*).

15. Sysoiev D. Unexpected rearrangement of photochromic difurylethenes / **D. Sysoiev, T. Huhn, E. Scheer [et al.]** // Book of abstracts 4th international symposium [“Trends in Nanoscience 2013”], 24-28 February 2013. – Konstanz, 2013. – p. 145. (*Особистий внесок здобувача: хімічний синтез, аналіз спектральних даних*).

ЗМІСТ

СПИСОК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ	3
ВСТУП.....	5
РОЗДІЛ I. ОТРИМАННЯ ТА ЗАСТОСУВАННЯ ФОТОХРОМНИХ ДІАРИЛЕТЕНІВ ТА АЗОБЕНЗЕНІВ (ЛІТЕРАТУРНИЙ ОГЛЯД).....	10
1.1. Види фотохромних перемикачів: типи та застосування.	10
1.2. Азобензени	18
1.3. Спіропірани і споріднені до них сполуки	21
1.4. Діарилетени	22
РОЗДІЛ II. СИНТЕЗ ТА ФОТОХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ДІАРИЛЕТЕНІВ ТА АЗОБЕНЗЕНІВ	35
2.1. Метод BuLi/перфлуорциклоалкен.....	36
2.2. Підхід Макмеррі.....	38
2.3. Інші методи.....	39
2.4. Перемикачі на основі перфлуорциклопентену (C5F)	40
2.4.1. Похідні фурану	40
2.4.2. Похідні ізоксазолу та піразолу	50
2.5. Перемикачі на основі перфлуорциклобутену (C4F).....	54
2.6. Синтез та фотохімічні властивості 4-4'-заміщених азобензенів ..	59
РОЗДІЛ III. ПЕРЕТВОРЕННЯ ДІАРИЛЕТЕНІВ ПІД ДІЄЮ ОСНОВ-НУКЛЕОФІЛІВ.....	65
РОЗДІЛ IV. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА.....	78
ВИСНОВКИ.....	107
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ	108

СПИСОК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ

Ac	ацетил (CH ₃ CO)
AcOH	оцтова кислота
Ac ₂ O	оцтовий ангідрид
Ar	арил
ArLi	ариллітій
Bn	бензил (C ₆ H ₅ CH ₂)
Bpin	<i>B</i> -пінаколіл
Bu	бутил
^t Bu	<i>трет</i> -бутил
BuLi	бутиллітій
c	концентрація
COSY	кореляційна спектроскопія ЯМР
CuOTf	трифлат міді (I)
δ	хімічний зсув у спектрах ЯМР
Δ	нагрівання
DMF	диметилформамід
DMSO	диметилсульфоксид
e ⁻	електрон
E ₀	Molecular level alignment
ESI	"електроспрей" (метод іонізації)
ESR	електрон-спіновий резонанс
Et	етил
Et ₃ N	триетиламін
Et ₂ O	діетиловий етер
ε	коефіцієнт екстинкції
φ	квантовий вихід
FRET	ферстерівський резонансний перенос енергії
Γ	уширення енергетичного рівня
h	час у годинах

HMBC	гетероядерна багатозв'язкова кореляція
HRMS	мас-спектроскопія високої роздільної здатності
$h\nu$	квант світла
IR	інфрачервоний
J	константа спин-спінової взаємодії
λ_{abs}	максимум смуги поглинання
λ_{ex}	довжина хвилі збудження
λ_{em}	довжина хвилі емісії
M	метал
MALDI	матрично-активована лазерна десорбція/іонізація
Me	метил
MeOH	метанол
MCBJ	mechanically controlled break-junction
ml	мілілітр
m/z	співвідношення маси до заряду
nm	нанометр
NMR	ядерний магнітний резонанс
pH	<i>Potential Hydrogenii</i>
ppm	мільйонні частки
Py	піридин
RG	реагуючі групи
R_f	коефіцієнт розділення
t	час
T	температура
TFA	трифлуороцтова кислота
THF	тетрагідрофуран
TLC	тонкошарова хроматографія
TMSBr	триметилсилілбромід
UV	ультрафіолетове світло
Vis	видиме світло

ВСТУП

Актуальність теми. Фотохромні матеріали відомі дуже давно і застосовуються у виробництві барвників. Втім, з огляду на літературні дані науковий інтерес викликали фотохромні похідні діарилетенів та азобензенів тому, що на сьогодні немає загально прийнятої концепції залежності фотохімічних властивостей перемикаючих молекулярних систем, та практично не досліджено транспорт електричного струму через молекули дифурилетенів у механічно керованих мономолекулярних контактах. Похідні азобензенів та діарилетенів можуть використовуватися для створення носіїв інформації з високою ємністю та мають широкий спектр застосування у колоїдних та полімерних матеріалах. Серед багатьох прикладів практичного застосування фотохромних азобензенів та діарилетенів найбільш показовими є роботи М. Перікаса з Каталонського інституту хімічних досліджень (запропонував фоточутливу тіоамідну похідну азобензену для перемикання каталітичної активності тіоамідного фрагменту у реакції приєднання по Міхаелю за допомогою світла), співробітників берлінського університету ім. Гумбольдта на чолі з Ш. Хехтом (отримали гібрид азобензену з піридином і закріпили його на частинках силікагелю, що дало можливість контролювати каталітичну активність рН-залежного каталізу шляхом опромінення) та наукової групи М. Ірі з японського університету Кіушу (застосували діарилетен для зсуву довжини хвилі флуоресценції териленового хромофору).

Таким чином, синтез та вивчення фотохімічних перетворень нових похідних діарилетенів та азобензенів безперечно є актуальною проблемою, при вирішенні якої потрібно розробляти, отримувати та вивчати сполуки з якомога більшою кількістю хімічно активних функціональних груп.

Зв'язок роботи із науковими програмами, планами, темами. Дисертаційна робота виконана на кафедрі органічної хімії хімічного факультету Київського національного університету імені Тараса Шевченка в

рамках наукової теми кафедри «Нові гетероциклічні сполуки – ефективні джерела біологічно-активних речовин, флуоресцентних зондів, модифікаторів супрамолекулярних об'єктів» (бюджетна тема № 11БФ037-02) та у групі професора У. Грота Університету Констанц (Констанц, ФРН) у рамках наукової співпраці.

Мета і задачі дослідження. Метою даної роботи є отримання нових функціональних похідних діарилетенів та азобензенів та дослідження їх хімічних та фізико-хімічних властивостей.

Для досягнення поставленої мети було необхідно розв'язати наступні задачі:

- розробити методи синтезу фотохромних діарилетенів та їх похідних;
- дослідити фотохімічні властивості похідних діарилетенів та азобензену;
- встановити будову отриманих сполук.

Об'єкт дослідження – фотохромні діарилетени та азобензени.

Предмет дослідження – реакції фотоциклізації діарилетенів та фотоізомеризації азобензенів і використання одержаних сполук у цілеспрямованому синтезі фотохромних перемикачів.

Методи дослідження – органічний синтез, ЯМР-спектроскопія, УФ-спектроскопія, ІЧ-спектроскопія, мас-спектрометрія, елементний аналіз, рентгеноструктурне дослідження, хроматографія.

Наукова новизна одержаних результатів полягає у тому, що в дисертації вперше отримано такі результати:

- розроблено новий підхід до синтезу фотохромних діарилетенів – похідних фурану;
- синтезовано невідомі раніше функціональні похідні фотохромних діарилетенів за допомогою реакцій конденсації по альдегідній групі фуранового циклу;
- вперше синтезовано ряд фотохромних похідних тетрафлуорциклобутену та описана кінетика їх фотоперемикання у розчині;

- одержано та описано 35 нових фотохромних похідних діарилетенів та азобензену;
- описано невідомий раніше процес деградації діарилетенів під дією основ.

Проведені рентгеноструктурні дослідження представників отриманих нових сполук, які повністю підтверджують достовірність отриманих результатів.

Практичне значення одержаних результатів. Розроблений ефективний підхід до синтезу фотохромних діарилетенів – похідних фурану дозволяє отримати цільові продукти з високими виходами та сприяє подальшому дослідженню залежності фотоперемикання від структурних змін у молекулах. Створено ряд нових функціональних похідних діарилетенів та азобензенів, які можуть бути використані в створенні матеріалів зі значущими фізичними властивостями та з перспективою їх подальшого використання в якості молекулярних носіїв інформації та модифікаторів супрамолекулярних об'єктів.

Отримані результати доповнюють та розширюють знання в області синтезу та фотохімічних перетворень діарилетенів та азобензенів, що використане в учбовому процесі. Завдяки наявності функціональних груп синтезовані речовини можуть бути використані у фізичних експериментах із транспорту струму через мономолекулярні перемикачі. Дослідження проходження електричного струму крізь молекулу виявило чітку залежність провідності від структури перемикача в ряді отриманих сполук, що може бути використано для створення молекулярних пристроїв для зберігання інформації.

Особистий внесок здобувача. Дисертація є самостійною науковою працею, в якій висвітлені власні ідеї та розробки автора. Пошук, аналіз і систематизацію літературних даних, проведення експериментальної роботи із синтезу вихідних та цільових сполук, аналіз результатів спектральних досліджень та встановлення будови одержаних сполук було проведено

здобувачем особисто.

Постановка завдання дослідження та обговорення результатів проводились з науковим керівником д.х.н., проф. Ю.М.Воловенко. Рентгеноструктурні дослідження здійснено у співпраці з групою д.х.н. О.В.Шишкіна (НТК «Інститут монокристалів» НАН України, м. Харків).

В роботах, що написані у співавторстві, внесок здобувача полягає у наступному: [1] – збір літературних даних, проведення експериментальних досліджень, встановлення будови отриманих сполук, написання статті, [2] – синтез цільових сполук, написання синтетичної частини статті, [3] – збір літературних даних, обговорення постановки задачі, доказ будови отриманих сполук, проведення фотохімічних досліджень, написання статті, [4] – обговорення постановки задачі, хімічний синтез, фотохімічні дослідження, написання статті, [5] – синтез та доказ будови цільових сполук, написання синтетичної частини статті.

Автор вдячний проф. У. Гроту (Prof. Dr. U. Groth, Констанцький університет, м. Констанц, ФРН) за надання можливості виконати частину синтетичної роботи та провести фотохімічні експерименти з отриманими сполуками.

Апробація результатів роботи. Матеріали дисертаційної роботи доповідались та обговорювались на наукових міжнародних конференціях та семінарах:

- 13th International Symposium “JCF-Fruehjahrssymposium”, (Erlangen (Germany), 23-26 March 2011).
- 14th International Symposium “JCF-Fruehjahrssymposium”, (Rostock (Germany), 18-21 March 2012).
- 15th International Symposium “JCF-Fruehjahrssymposium”, (Berlin (Germany), 6-9 March 2013).
- 6th International Conference “6th international chemistry conference Toulouse-Kiev”, (Toulouse (France), 30 May – 1 June 2011).
- 7th International Conference “VIIth scientific international conference in

chemistry “Kyiv-Toulouse”, (Kyiv (Ukraine), 2-7 June 2013).

- Третя всеукраїнська наукова конференція студентів та аспірантів (з міжнародною участю) “Хімічні Каразінські Читання - 2011”, (Харків (Україна), 18-21 квітня 2011 р.).

- Десята всеукраїнська конференція “X Всеукраїнська конференція молодих вчених та студентів з актуальних питань хімії”, (Харків (Україна), 17-19 квітня 2012 р.).

- 6th International Conference “VII international conference "Chemistry of Nitrogen-Containing Heterocycles”, (Kharkov (Ukraine), 12-16 November 2012).

- 4th International Symposium “Trends in Nanoscience 2013”, (Kloster Irsee (Germany), 24-28 February 2013).

- Семінар з органічної хімії факультету хімії університету Констанц, ФРН, 2013 р. (керівники: доктор, професор У. Грот та доктор Т. Хун).

- Семінар з органічної та біофізичної хімії інституту ім. Макса Планка у м. Гьотінген, ФРН, 2012 р. (керівник: доктор Т. Жовен).

Публікації. Основні результати дисертації опубліковані в 14 роботах, з них 5 надруковано у фахових наукових журналах та 9 тез міжнародних конференцій.

Структура та обсяг дисертації. Дисертаційна робота складається із вступу, чотирьох розділів, висновку, списку використаних джерел із 133 найменувань на 14 стор., 18 ілюстрацій, 54 схем та 2 таблиць. Загальний обсяг дисертації становить 122 стор.

РОЗДІЛ I. ОТРИМАННЯ ТА ЗАСТОСУВАННЯ ФОТОХРОМНИХ ДІАРИЛЕТЕНІВ ТА АЗОБЕНЗОЛІВ (ЛІТЕРАТУРНИЙ ОГЛЯД)

В першому розділі дисертаційної роботи проведено огляд основних робіт, присвячених синтезу молекулярних перемикачів. Розглянуті види перемикачів. Наводяться основні методи їх одержання.

1.1. Види фотохромних перемикачів: типи та застосування.

Діарилетени – дуже цікаві об'єкти для прикладних наук завдяки можливості їх перемикання між двома станами, різними за геометричними та електронними властивостями, за допомогою світла UV/Vis. Кодування, зчитування і зберігання даних, фоточутливі полімерні плівки, офтальмологічні лінзи є варіантами можливих застосувань. Отже, важливими є розуміння механізму перемикання та передбачення залежності фотофізичних і фотохімічних властивостей діарилетенів від структурних змін у молекулах.

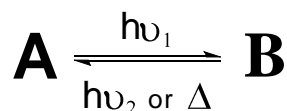
Для вивчення залежностей "структура-властивість" в дисертаційній роботі розглядаються діарилетени на основі фуранів, а також окремі похідні піразолу, ізоксазолу та тіофену (для порівняння з діфурилтенами). Для досягнення цієї мети були поставлені наступні завдання:

- розвиток синтетичного підходу до заміщених діфурилциклоалкенів;
- дослідження процесу перемикання між відкритими і закритими формами та його зв'язку зі спектроскопічними властивостями;
- передбачена модифікація фотохімічних властивостей діарилетенів.

Фотохромізм як явище – це “зворотна зміна між двома станами молекули з різними спектрами абсорбції під дією світла”.^{1a} Іншими словами,

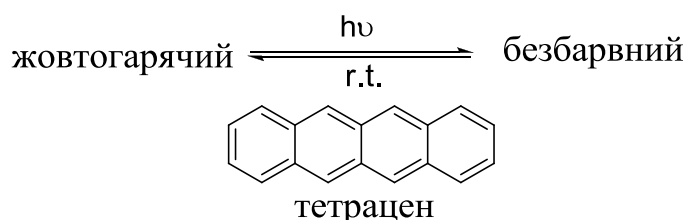
це спроможність сполуки до зворотних змін у спектрі поглинання у видимій області (а також інших властивостей) під дією опромінення.^{1b}

Схема 1. Фотохромізм як зворотнє перетворення між двома формами



Постійно зростаючий інтерес до даного явища викликаний можливістю керованої маніпуляції різними фізичними і фізико-хімічними процесами, такими як мембранний транспорт, оптичне перемикання і зберігання даних тощо.^{1, 26, 101, 123, 124, 125} Можливість перемикання між двома переважно різними станами обраної системи (провідник/ізолятор, кольоровий/безбарвний, парамагнітний/діамагнітний, зміна геометрії та самоорганізації в колоїдному середовищі) відкриває багато шляхів для різних міждисциплінарних застосувань (транспорт ліків, каталіз, мікроскопія клітини тощо). Скажімо, цікавим прикладом зберігання даних було видання Біблії в 1971 році, коли 1245 сторінок були поміщені на площу 6 кв.см.²

Фотохромні молекули були відомі більше ста років тому: жовтуваті кристали калійної солі дінітроетану червоніли під дією сонячних променів³; розчин тетрацену був жовтогарячим під час зберігання в темному місці й знебарвлювався, коли його виставляли на сонячне світло.⁴



Термін “фотохромізм” був запропонований Hirschberg'ом⁵ у 1950 році (від грецького *phos* (світло) і *chroma* (колір)). Згідно рекомендацій Міжнародного союзу фундаментальної та прикладної хімії (IUPAC)⁶,

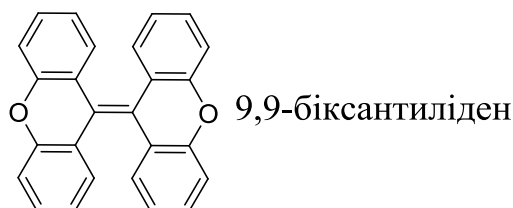
фотохромізм – це зворотнє перетворення між двома формами з різними спектрами поглинання, яке відбувається в одному або обох напрямках шляхом поглинання електромагнітного опромінення. Більш термодинамічно стабільна форма перетворюється в її ізомер за допомогою опромінення; зворотний процес може бути термічним (Т-фотохромізм) або фотохімічним (Р-фотохромізм). Більшість органічних фотохромних систем виявляє позитивний фотохромізм (спочатку безбарвна або жовтувата форма стає інтенсивно забарвленою в інший колір (наприклад, червоний або синій)), тоді як системи, які (наприклад) зазнають релаксації через фотоциклоприєднання (деякі спіропірани, похідні антраценів) та існують у забарвленій формі в темряві, виявляють негативний фотохромізм.

Далі наведено короткий огляд «хромізмів» (тобто процесів із зміною кольору в органічних молекулах) за Н. Duerr'ом “Organische Photochromie”.⁶

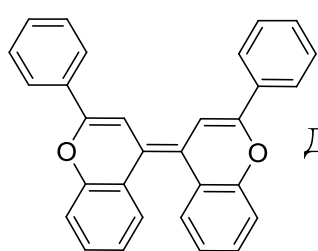
Геліохромізм спостерігається у фотохромних сполуках, що інтенсивно забарвлюються під дією ближнього ультрафіолетового випромінювання і повільно знебарвлюються під дією видимого світла, але достатньо ефективно знебарвлюються термічно за помірних температур.⁷

Електрохромізм – зворотні зміни спектру поглинання, зумовлені електрохімічною реакцією.⁸

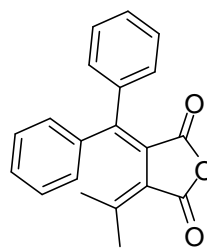
Термохромізм описує зворотні зміни кольору, пов'язані зі зміною температури. Так, 9,9-біксантиліден є безбарвним при охолодженні рідким азотом, зелено-жовтий при кімнатній температурі та синій у розтопі (318-320°C).



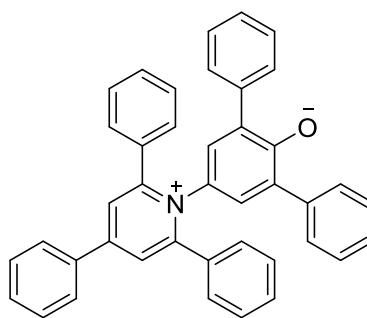
П'єзохромізм – це суттєва зміна кольору кристала під дією механічного тиску; колір, що утворився, змінюється на вихідний при зберіганні у темряві, або коли ушкоджений кристал розчиняють в органічному розчиннику, як у випадку діфлавіленів.^{9, 10} Навпаки, якщо колір не зникає ні у темряві, ні при розчиненні, спостерігається явище *трибохромізму* (неушкоджений кристал існує в метастабільній формі).¹¹



Діфенілфлавілен

Трибохромна
сполука

Сольватохромізм описує вплив розчинника на оборотні зміни абсорбції та емісії хімічної речовини.¹² Деякі бетаїнові барвники (приклад нижче) виявляють *галосольватохромізм*¹³ (хромофор залишається незмінним, доки іонна сила середовища впливає на зміну кольору).



2,6-Дифеніл-4-(2,4,6-трифеніл-1-піридинію)феноксид

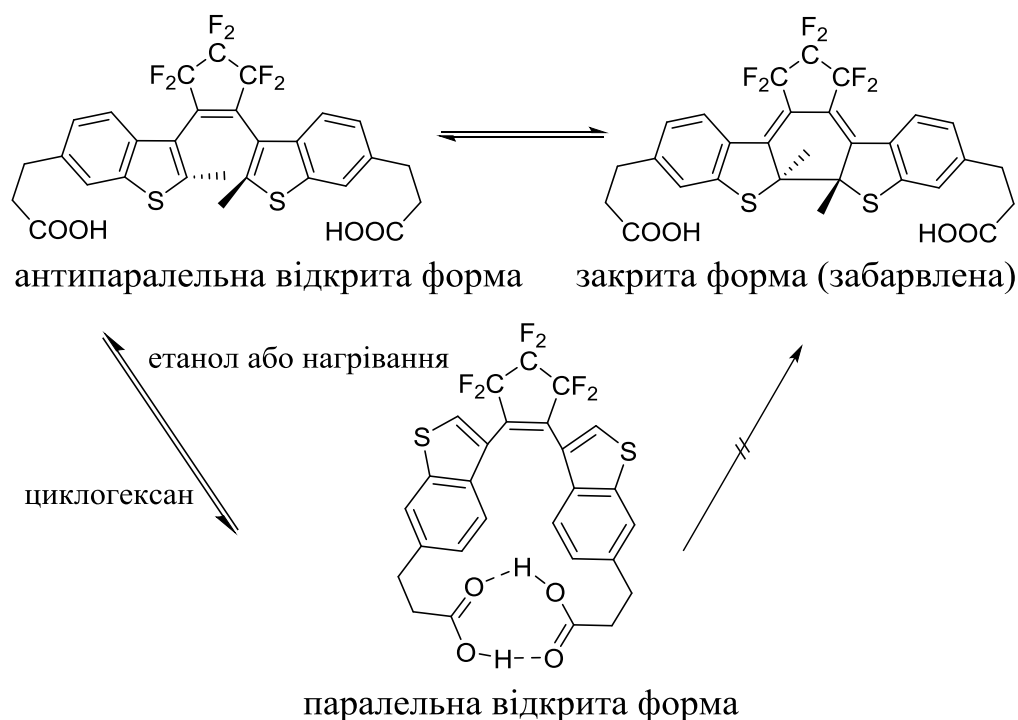
«*Gated*»-*фотохромізм*. Дуже цікавий тип фотохромізму, що спостерігається, коли одна або обидві форми фотохромної сполуки можуть бути зворотно переведені у «нефотохромний» стан (це нагадує відкриття/закриття воріт (gate)). Тому, «відкриття» воріт можливе за допомогою зовнішніх факторів впливу (протонування, редокс-процеси,

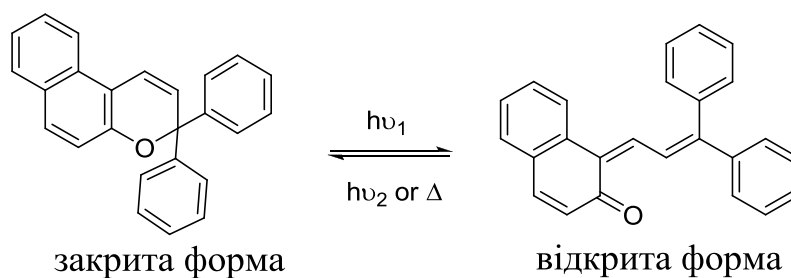
сольватаційні ефекти чи зміни температури). Це ілюструє схема 2: конротаторна фотоциклізація діарилетену можлива тільки з антипаралельної конформації; отже, циклізація неможлива у циклогексановому розчині (неактивна «паралельна» конформація стабілізована водневими зв'язками). Втім, нагрівання до 100 °С або додавання невеликої кількості етанолу сприяє проходженню фотохімічної реакції.¹⁴

Дворежимний фотохромізм спостерігається у складних системах; ним можна незалежно керувати двома різними зовнішніми факторами, такими як світло та електричний струм.¹⁵

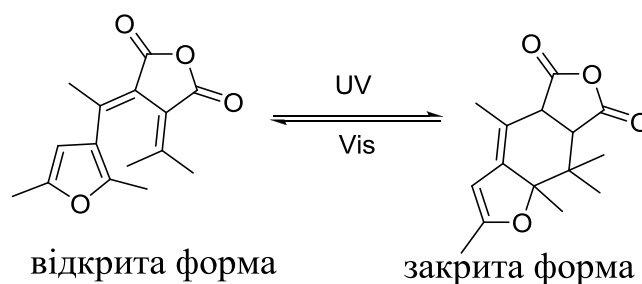
Серед різномайття фотохромних молекул можна вирізнити кілька типів (класів або родин), важливих з прикладної точки зору; вони наведені на схемах нижче. Докладна інформація може бути знайдена у відібраних публікаціях, поданих у дужках після назви класу.

Схема 2. «Gated»-фотохромізм похідного біс(бензтіазоліл)-перфлюороциклопентену.

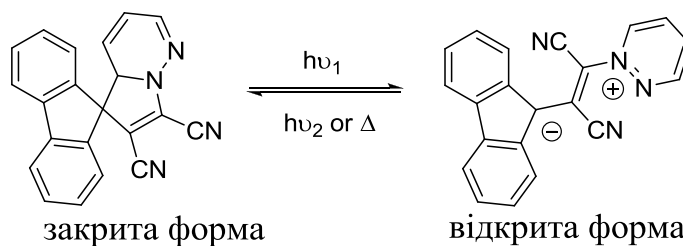




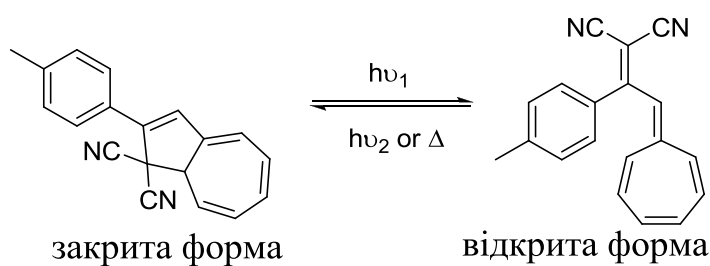
Фульгіди^{20, 21} (a) *Chem. Rev.*, 2000, 100 (5), 1717-1740; b) "Fulgides...": Н. Г. Геллер у "Посібнику з органічної фотохімії і фотобіології" CRC, Boca Raton, Флорида, 1995)



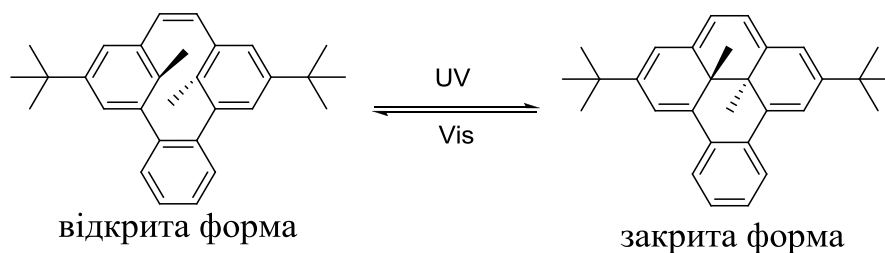
Спіродигідроіндолізину²² (*Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 1994, 246, 135-138)



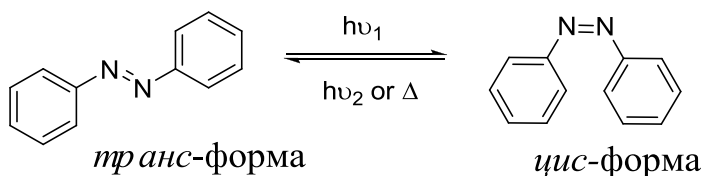
Дигідроазулені²³ (*J. Phys. Chem.*, 1993, 97 (16), 4110-17)



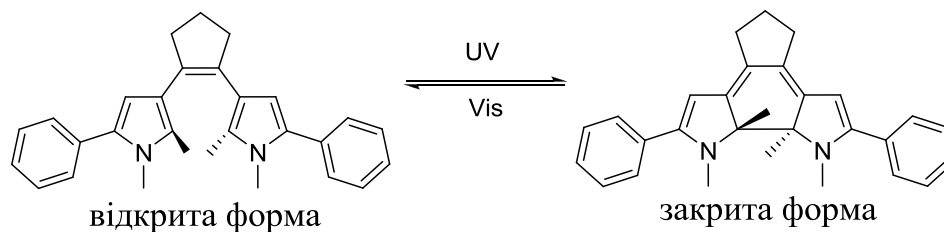
Дигідропірені²⁴ (*J. Chem. Soc.*, 2003, 125 (10), 2974-2988)



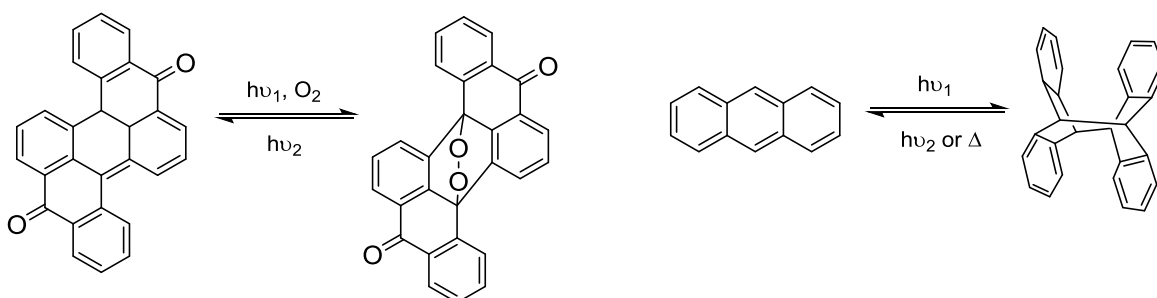
Азосполуки²⁵ (*Science*, 2008, 322 (5900), 395-399)



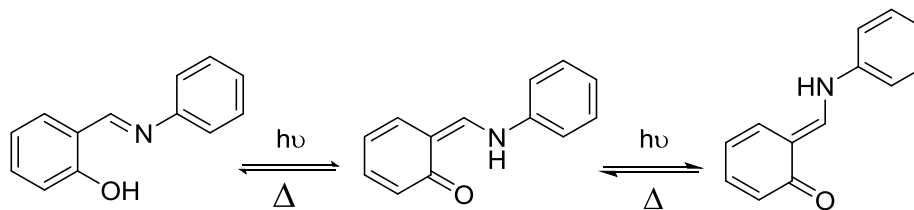
Діарилетени²⁶ (*Chem. Rev.*, 2000, 100, 1685-1716)



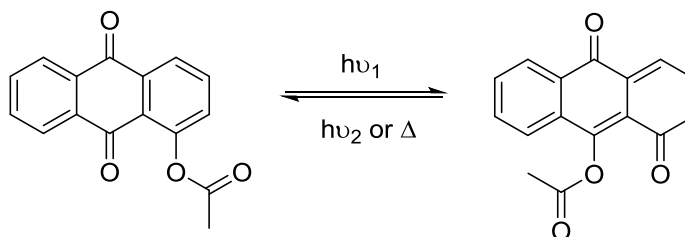
Поліциклічні сполуки ароматичного ряду



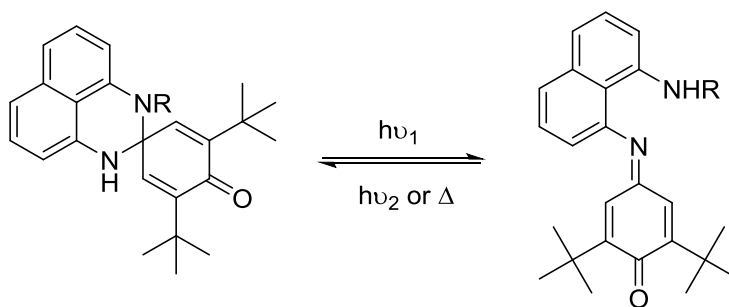
Аніли²⁷ (*Res. Chem. Intermediat.*, 1993, 19 (4), 299-306)



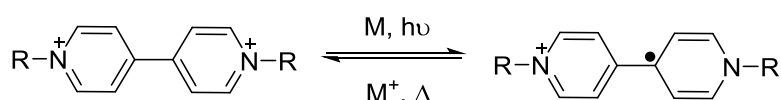
Поліциклічні хінони²⁸ (*US5945252A*, 1999)



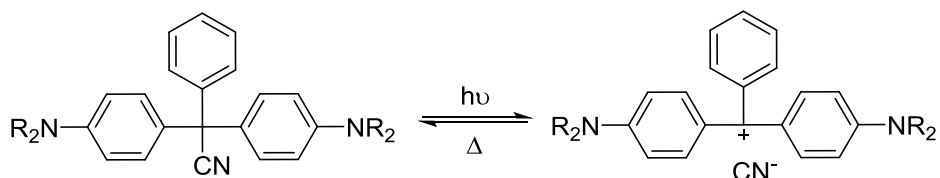
Перімідинспіроциклогексадієнони²⁹ (*ChemInform Abstract: Perimidinespirocyclohexadienones*. 2000, *Cheminform*, 31: no. doi: 10.1002/chin.200030282)



Віологени³⁰ (*J. Photochem. Photobiol.* 2001,73(5),469-472)



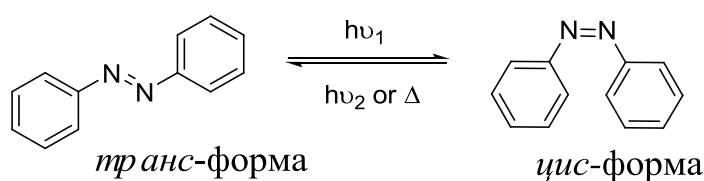
Похідні триарилметану



Звичайно, пошук інших класів органічних сполук із фотохромними властивостями відбувається і надалі. У межах даного літературного огляду розглянемо ті чотири класи цих сполук (азобензоли, діарилетени, спіропірани та фурилфульгіди), які використовуються найширше.

1.2. Азобензени

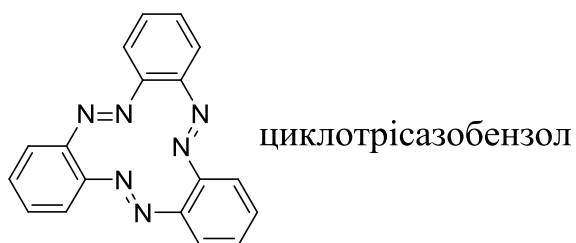
Азобензени – це молекули, що містять у своєму складі два бензенові кільця, відокремлені *азо*-групою (-N=N-), навколо якої спостерігається оборотна *цис-транс*-ізомеризація між *Z*- та *E*- геометричними ізомерами.



А) Механізм перемикання

Ізомеризація азобензену протікає без ускладнень, є повністю оборотним і вільним від сторонніх реакцій процесом, тобто однією з «найчистіших» відомих фотореакцій³¹. Термодинамічно більш стійка (приблизно на 50 кДж/моль)³² форма пласка, тоді як геометрія *цис*-ізомеру азобензену відповідає розташованим під прямим кутом до площини С-N=N-С бензеновим кільцям³³. Протягом тривалого часу механізм ізомеризації азобензену не був остаточно з'ясованим^{34 (a-c)} і вважався суперпозицією двох конкуруючих процесів залежно від спектрального класу хромофора та реакційного середовища: обертання навколо зв'язку N-N з руйнуванням подвійного зв'язку або інверсією з напівплінійним перехідним станом. Р. Tegeder та інші^{34 (d)} ретельно досліджували механізм перемикання азобензену на золотій поверхні Au (111). Альтернативне пояснення процесу ізомеризації через одночасний вигин обох фрагментів CNN було недавно опубліковано Diau.³⁵ Бар'єр фотоізомеризації - приблизно 200 кДж/моль.

Оскільки *Z*-ізомер термодинамічно менш стійкий, і в більшості випадків під час опромінення ультрафіолетовим світлом вдається досягти тільки фотостационарний стан (суміш *E*- та *Z*-ізомерів³⁶), Dreiding та колеги синтезував циклотрісазобензен із виходом 2.6%³⁷, сподіваючись підвищити стабільність *Z*-ізомеру шляхом розміщення перемикаючого фрагменту в напруженій макроциклічній структурі.

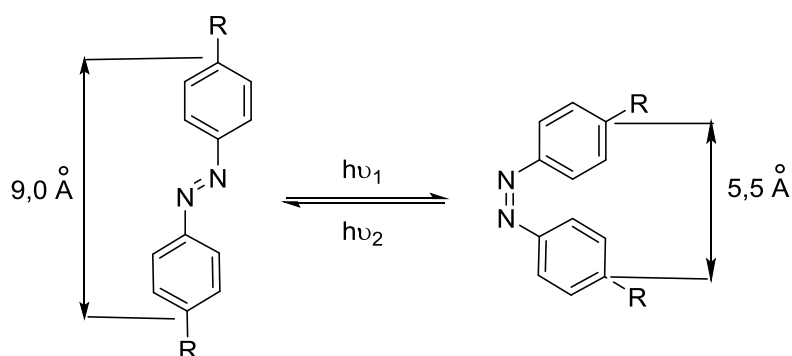


На жаль, ні опромінення в різних довжинах хвилі, ні «флеш»-фотоліз не спричинили перемикання *Z*-,*Z*-,*Z*-«циклотримерного» азобензену³⁶

В) Застосування

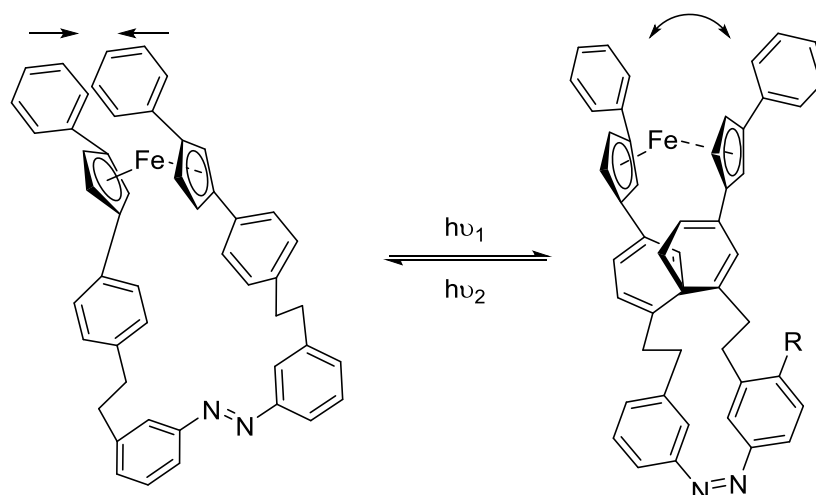
Найцікавіша особливість азобензольного фрагменту – це керована зміна форми, яка може спричинити зміни властивостей різних матеріалів на макрорівні (наприклад, у текстильній промисловості ³⁸). На схемі нижче зображено, як опромінення викликає істотні зміни геометрії в молекулі азобензену.

Схема 4. Зміна геометрії азобензену під дією опромінення³⁹



Можлива навіть імітація на молекулярному рівні такого відомого і часто вживаного «реального» об'єкта, як ножиці, використовуючи з'єднане з азобенzenом похідне фероцену (схема 5).

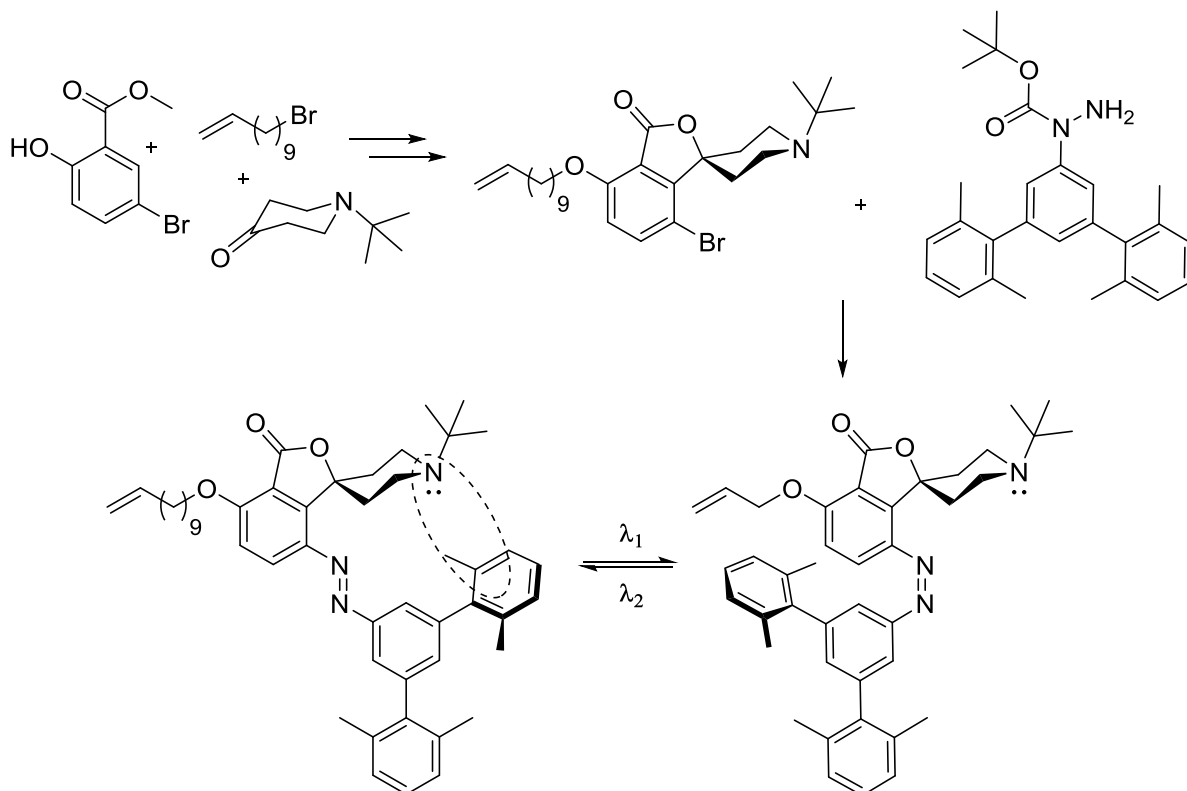
Схема 5. Світлочутливі молекулярні ножиці⁴⁰



Берлінським вченим на чолі з Ш. Хехтом вдалося створити молекулу із вторинним аміном у її складі, чия основність можна зворотно змінювати

шляхом опромінення (“Immobilization of a Photoswitchable Piperidine Base”, R. Stoll, S. Hecht, *Organic Letters*, **2009**, *11* (21), 4790-4793). Цей феномен використовують у контрольованому каталізі полімеризації.

Схема 6. Синтез світлочутливої основи

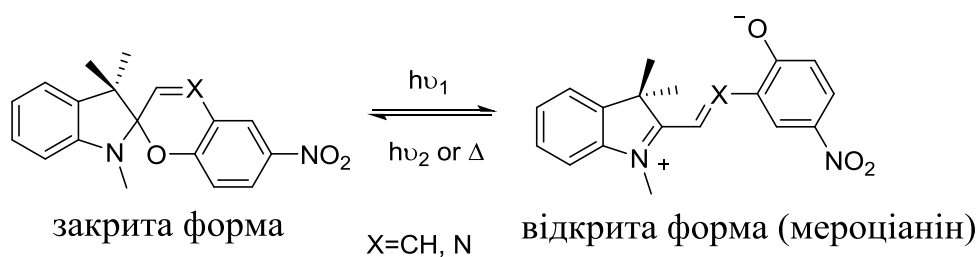


Інші застосування, такі як контроль фізичних властивостей полімерів і поверхонь, фоторегулювання біохімічної діяльності пептидів (фотоконтроль α -спіралі та β -структури)⁴¹, модуляція активності ензимів⁴² розглянуто у відповідних джерелах.^{43, 44}

1.3. Спіропірани і споріднені до них сполуки

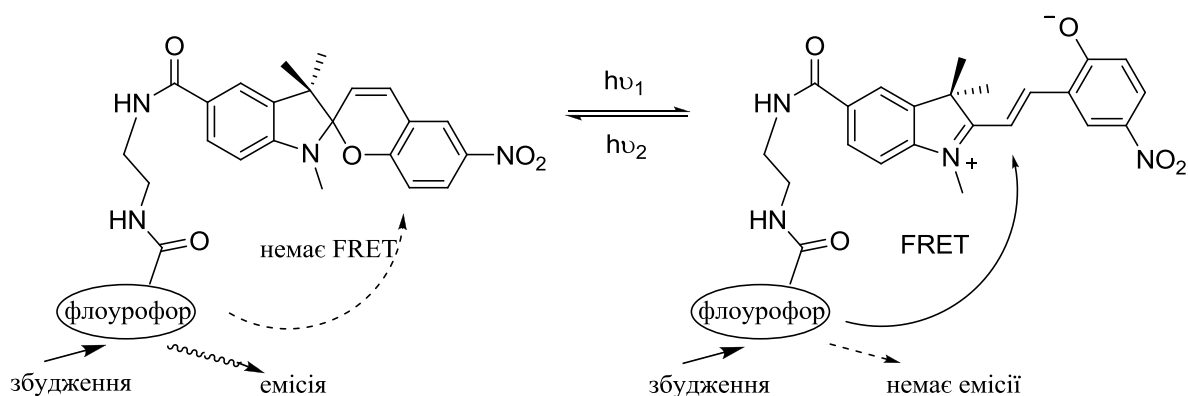
У спіропіранах (описані як фотохромні сполуки у 1952 році⁴⁵) і близьких до них за властивостями спірооксазінах (X=N))

Схема 7. Фотоперемикання спіропіранів



під дією світла відбувається зворотна фотохімічна дисоціація зв'язку С-О, внаслідок чого спостерігається взаємоперетворення між відкритою (мероціаніною, зі смугами поглинання в межах видимої ділянки спектру) й закритою (спіро-) формами. Серед численних прикладів застосування цього явища – виробництво пластмасових фотохромних лінз⁴⁶, фарбування поліамідних волокон⁴⁷ та керування флуоресценцією (як показано на схемі 8).

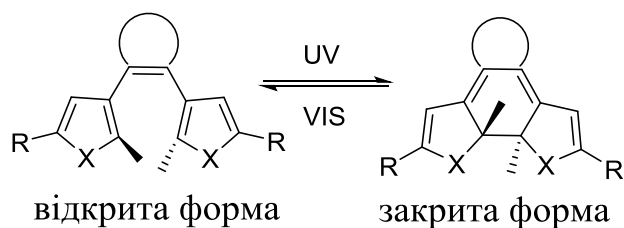
Схема 8. Фотоперемикання флуорофорів у спіропіранових похідних: передача енергії резонансу флуоресценції «пригнічує» флуоресценцію після перемикання спіропірану в його мероціанінову форму⁴⁸



1.4. Діарилетени

Діарилетени належать до термічно стійких фотохромних сполук; їх дуже важлива особливість, яка уможлиблює практичне застосування в різних технологіях, - витривалість. Це означає, що перемикання, викликане послідовним опроміненням UV/Vis, може бути повторено багато разів без побічних реакцій або формування продуктів незворотніх перегрупувань:

Схема 9. Фотохромізм діарилетенів



Детальніше властивості діарилетенів будуть обговорені далі, тоді як загальний короткий огляд цих фотохромних сполук наведено у систематичних оглядових публікаціях [26, 49, 50, 51].

А) Механізм перемикання

Фотохімічна циклізація діарилетенів може бути описана як електроциклічна циклізація 1,3,5-гексатрієнового фрагменту в циклогексаді-1,3-єновий із залученням шести π -електронів. Відповідно до правил Вудварда-Гофмана⁵², це може відбуватися тільки конротаторно (схема 10).

Схема 10. Фотоізомеризація 1,3,5-гексатрієн/циклогексаді-1,3-єн

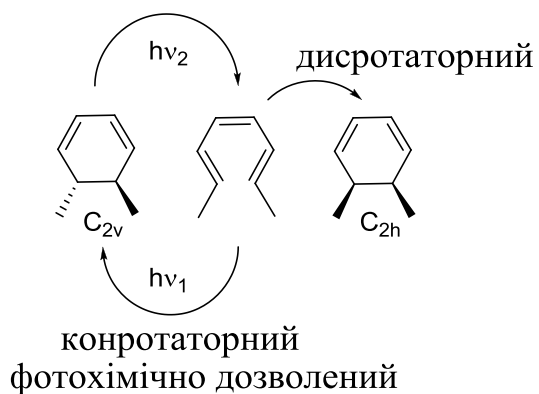
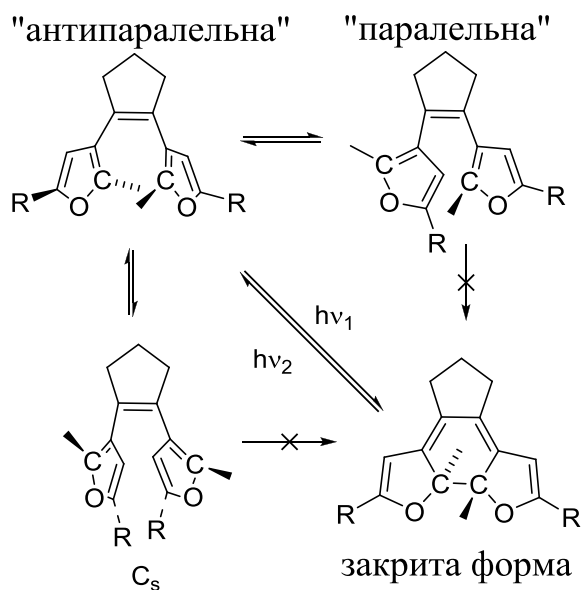


Схема 11. Можливі конформери відкритої форми діфурилетену (C_2 - і C_s -симетричні). Тільки «антипаралельний» ізомер може бути

«переключений» опроміненням: реагуючі центри (виділені атоми вуглецю) знаходяться достатньо близько для взаємодії



Це можливо під час взаємодії атомів вуглецю сусідніх арильних фрагментів діарилетену, що розташовуються в сприятливому положенні один до одного, тобто достатньо близько, щоб взаємодіяти; тому, у відкритій формі діарилетену закриття циклу може відбуватися тільки з «антипаралельної» конформації (схема 11). Інші можливі конформери, що знаходяться у стані рівноваги, не можуть переходити у закриту форму діарилетену.

Теоретичні дослідження механізмів перемикання⁵³ включають вивчення адіабатних каналів фотоізомеризації *цис*-діарилетенів⁵⁴, фемтосекундної динаміки реакції циклоутворення^{55, 56}, зворотнього фотоперемикання діарилетенів на золотій поверхні⁵⁷, модифікацію енергетичних рівнів⁵⁸ і мультифотонні реакції розмикання циклу⁵⁹.

В) Спектри поглинання

У спектрі UV/Vis відкритій формі діарилетену зазвичай відповідає вузька смуга у ділянці 250-330 нм; закрита форма характеризується

додатковою поглинальною смугою у видимій ділянці спектру (450 нм - 850 нм) залежно від замісників на арильних фрагментах.

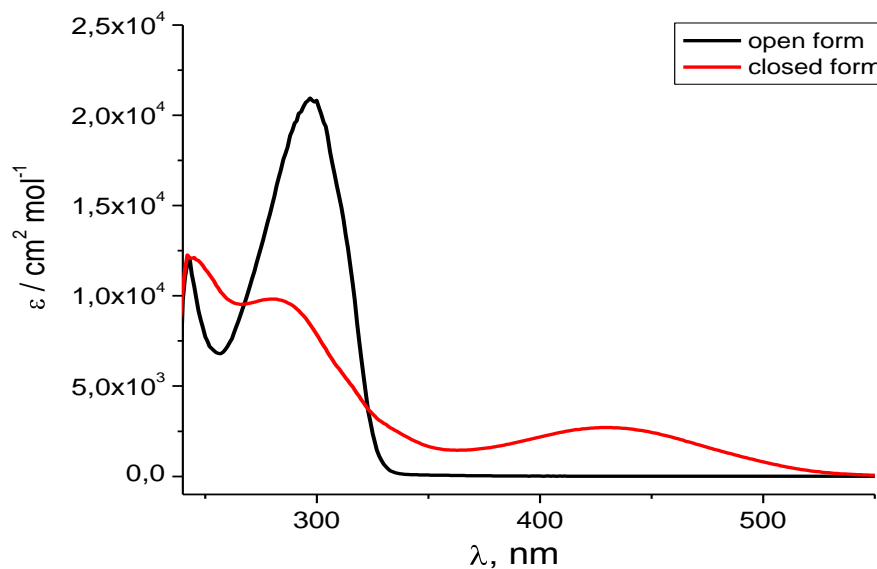


Рис. 1. Схематичне зображення спектрів UV/Vis відкритої і закритої форм діарилетену.

При опроміненні ультрафіолетовим світлом діарилетени фотоциклізуються; відповідний динамічний розвиток реакції у спектрі UV/Vis наведено нижче (рис. 2).

Теоретичні дослідження спектрів поглинання діарилетенів, спрямовані на вивчення їх нелінійних оптичних властивостей, енергій збудження, ширини забороненої зони тощо описано Р. Patel і А. Masunov⁶⁰; аналіз даних ЯМР-, раманівської, ІЧ- та ЕПР- спектроскопії діарилетенів з теоретичними обчисленнями обговорено в огляді Накамури.⁶¹

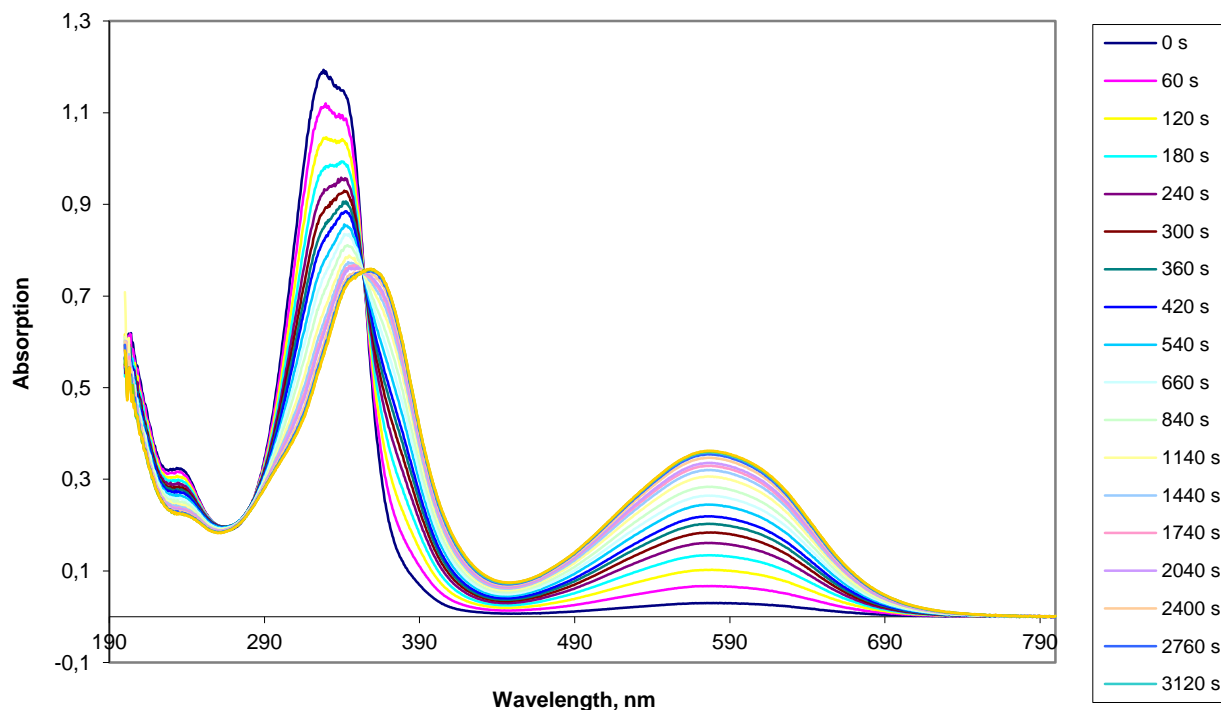


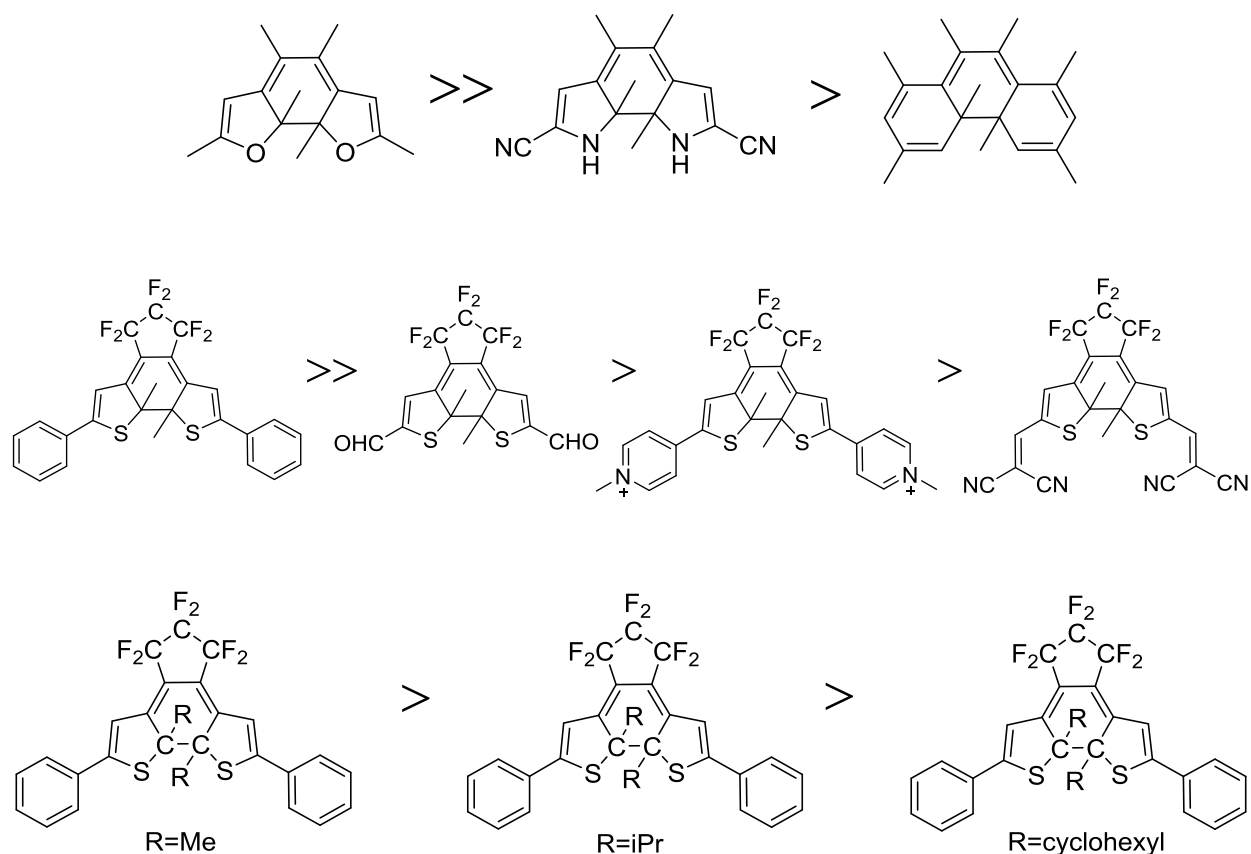
Рис. 2. Спектрокінетичний ряд опромінення діарилперфторциклопентену в метанолі світлом з довжиною хвилі 313 нм. Інтервали опромінення наведені в секундах. Концентрація $c_0 = 2.12 \cdot 10^{-5}$ М, потужність лампи $I_0 = 2.23 \cdot 10^{-8}$ Ейнштейн*см⁻²*с⁻¹.

С) Стабільність, температурна залежність та витривалість

Взагалі, теплова стабільність закритої форми діарилетену залежить від будови арилзаміщеної частини молекулярного перемикача, зокрема від її супряження із замісниками, тобто, енергія ароматичної стабілізації арилзаміщеного фрагменту уможлиблює конротаторну реакцію цикловерсії, дестабілізуючи у такий спосіб закрити форму діарилетену.⁶² Діарилетени, які складаються з фурану, тιοфену, селенофену або тіазолу термічно стійкі у закритій формі і не "відкриваються" навіть при 80°C, тоді як піррольні, фенільні або індольні похідні, що мають високі ароматичні енергії стабілізації, термічно нестійкі в закритій формі^{63, 64} Dulic і Feringa показали⁶⁵ істотну температурну залежність розмикання кільця і спостерігали

припинення фотохімічної реакції фотоперемикання нижче 130К в дітієнілетенових похідних. Kitagawa, Sasaki і Kobatake⁶⁶ систематизували вплив різних структурних властивостей фрагментів діарилетену на стабільність відносно термічної цикловерсії; були розглянуті ароматична енергія стабілізації арилзаміщених груп, електроноакцепторність замісників арильного фрагменту і вплив просторово ускладнених замісників на реагуючих атомах вуглецю (позначені як "C"):

Схема 12. Термічна стабільність діарилетенених "закритих" похідних [66]



Стабільність і витривалість фотохімічних діарилетенів залежить від побічних процесів, особливо від фотодеградації та утворення побічних продуктів (схема 13).

Схема 13. Фотохімічна реакція (тієн-1,1-діоксид-3-іл)-похідного діарилетену з утворенням двох побічних продуктів [68]

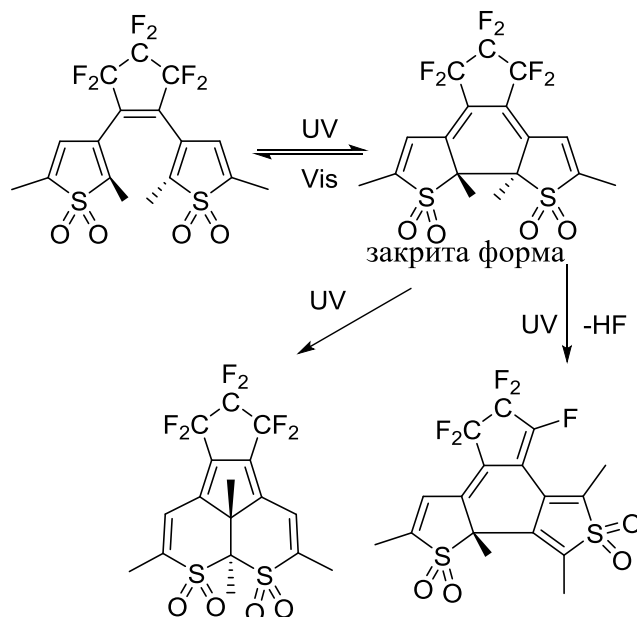
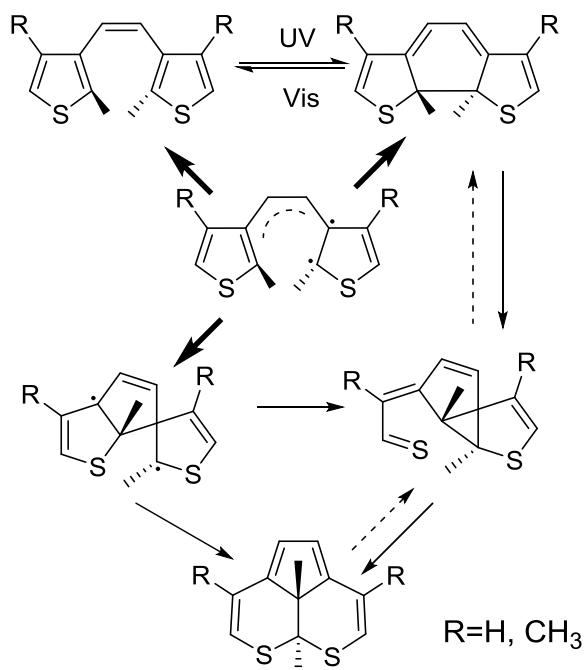


Схема 14. Утворення побічного продукту з діарилетенів (запропонований механізм) [71]



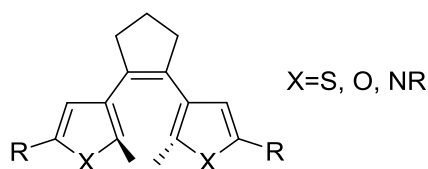
Механізм формування побічного продукту був теоретично досліджений Р. Patel⁶⁹; про експериментальні дані повідомив Irie⁷⁰, і це - саме

закрита форма діарилетену, з якої утворюється побічний продукт (значно більша витривалість заміщеного метильною групою діарилетена ($R=CH_3$) може бути пояснена стеричними перешкодами внаслідок відштовхування між метильною групою і сусіднім до неї CF_2 -фрагментом) (схема 14).

Тому, проектуючи структуру діарилетену для практичних застосувань, треба враховувати можливість підвищення витривалості молекули, вводячи великий замісник у положення, позначене як "R" на схемі 14.

D) Квантові виходи

Використання молекулярних носіїв пам'яті, матеріалів для зберігання даних або промислових барвників на основі фотохромних молекул вимагає високих квантових виходів фотохімічного перетворення між відкритою та закритою формами. Передбачається, що молекула діарилетену в розчині існує переважно у двох конформаціях: "паралельній" (активній) та "антипаралельній" (неактивній), які знаходяться у постійній рівновазі одна з одною. Тому "ефективність" фотохімічної реакції повинна залежати від співвідношення цих конформерів. Для найбільш часто використовуваних діарилетенів із загальною структурою



"паралельний" і "антипаралельний" конформери існують у співвідношенні 1/1 завдяки вільному обертанню навколо зв'язку C-C, що з'єднує арильну групу з циклоалкеном, у такий спосіб обмежуючи найвище можливе значення квантового виходу до 0.5 (це означає, що кожний поглинений квант ефективно перемкнув активний конформер до закритої форми). Якщо одна з конформацій більш вигідна (утруднене обертання через стеричні перешкоди, звуження центрального кільця, внутрішньомолекулярні водневі зв'язки), квантовий вихід можна заплановано змінити, також в разі потреби знизити

(якщо діарилетен вимушено залишається у неактивній конформації, наприклад, у вузькій порожнині циклодекстрину).⁷²

Крім того електроноакцепторні замісники в α -положенні арильних груп впливають на квантовий вихід цикловерсії і роблять фотохімічну реакцію діарилетену термічно зворотною.⁷³

Е) Зворотне перемикання властивостей молекул і матеріалів

Діарилетени можуть переключатися між двома геометрично та електронно різними станами під дією опромінення світлом. Ця особливість може бути передана іншим об'єктам на молекулярному і макроскопічному рівнях.

Схема 15. Стереохімія закриття циклу в діарилетені

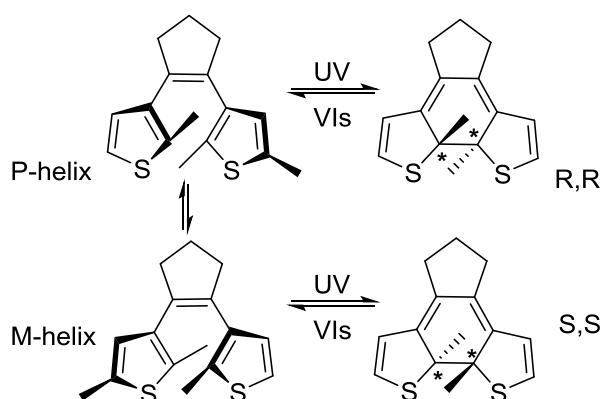
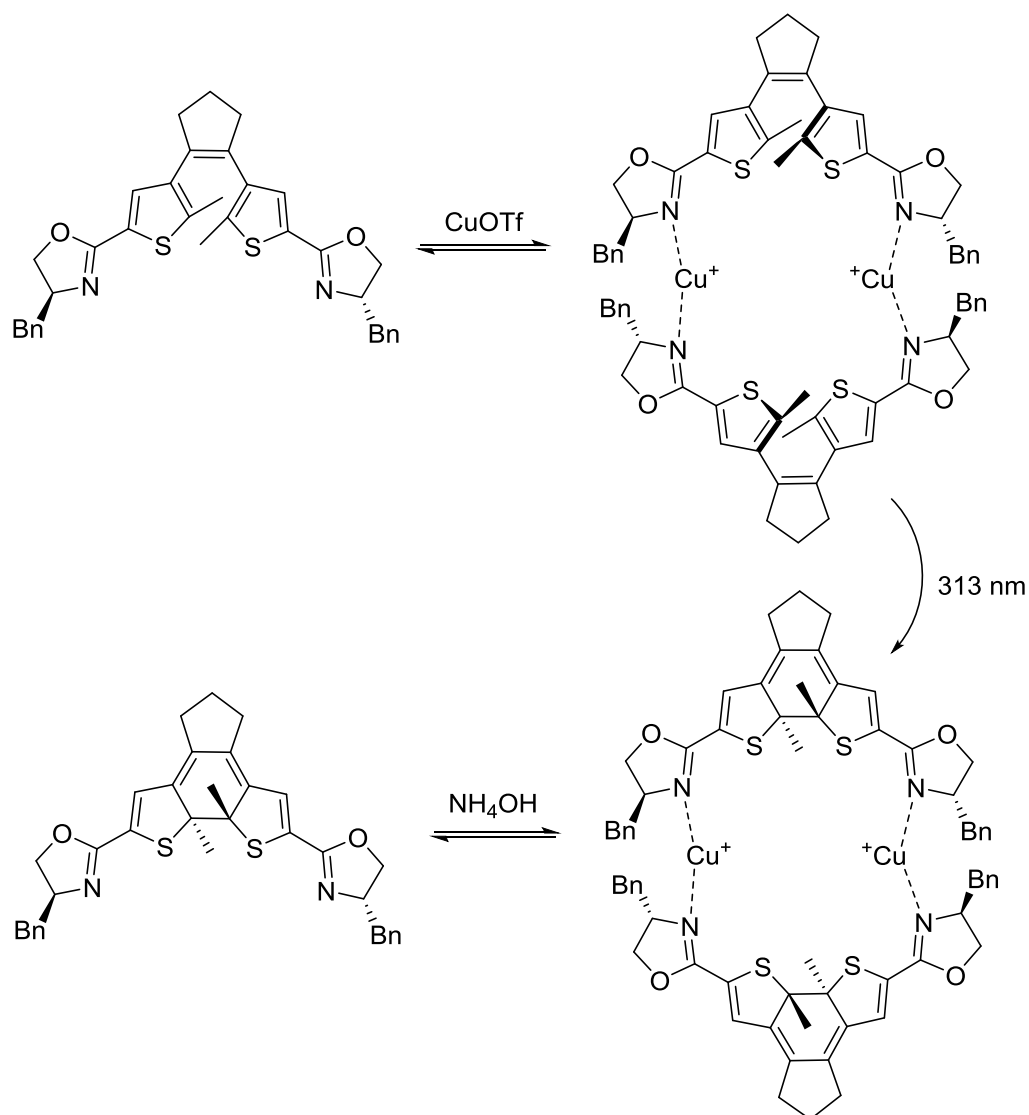


Схема 16. Діастереоселективне закриття циклу хірального діарилетену за участю Cu(I) ⁷⁴

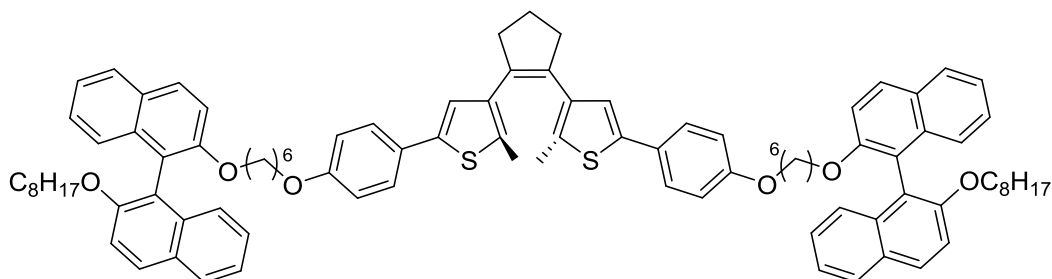


Внаслідок реакції закриття діарилетенового циклу у молекулі виникають два центри хіральності на реагуючих атомах вуглецю.

У загальному випадку утворюються два стереоізомери у співвідношенні 1/1. Однак, Н. Бренда і співробітники отримали⁷⁴ єдиний діастереомер закритої форми діарилетену, вводячи хіральний дігідроізоксазоліновий ліганд до арильних фрагментів (схема 16), і досягли діастереоселективного перемикування, керованого комплексоутворенням у лігандах.

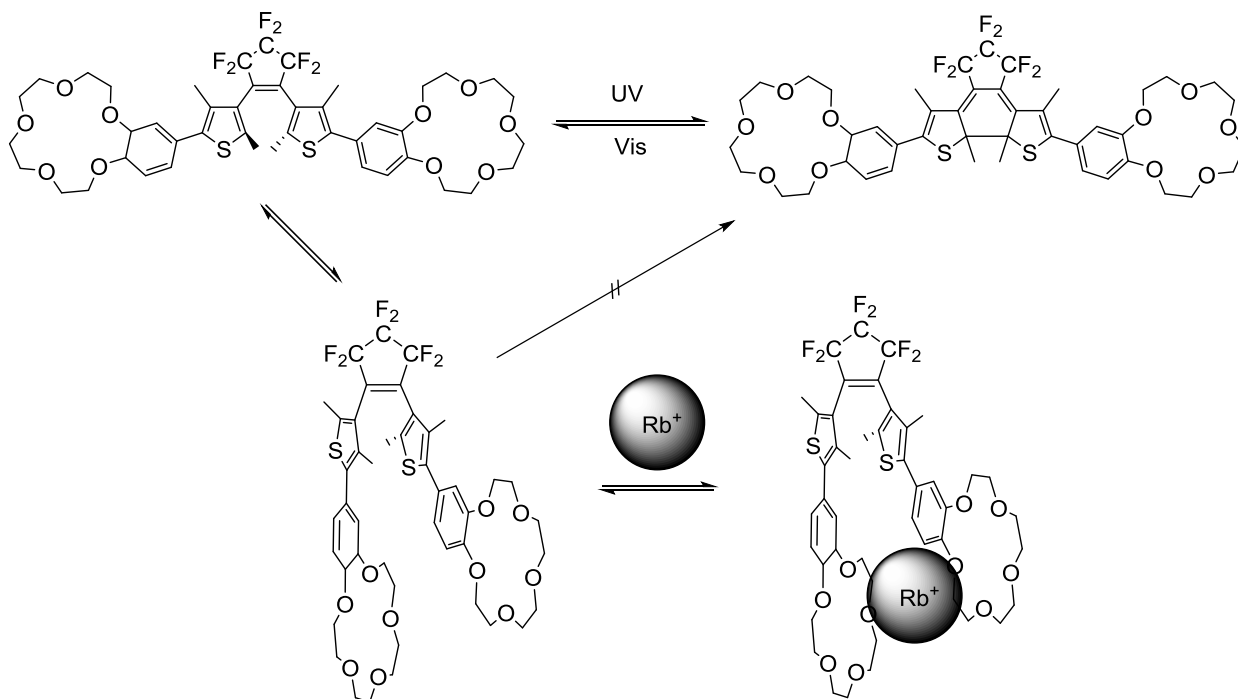
Провідність та відбиття світла у ахіральних рідких кристалах можна контролювати, якщо модифікувати їх перемикачем-дітієнілциклопентеном з осью хіральністю.⁷⁵

Схема 17. Діарилетен з високою потужністю спірального скручування для самоорганізації рідких кристалів [75]



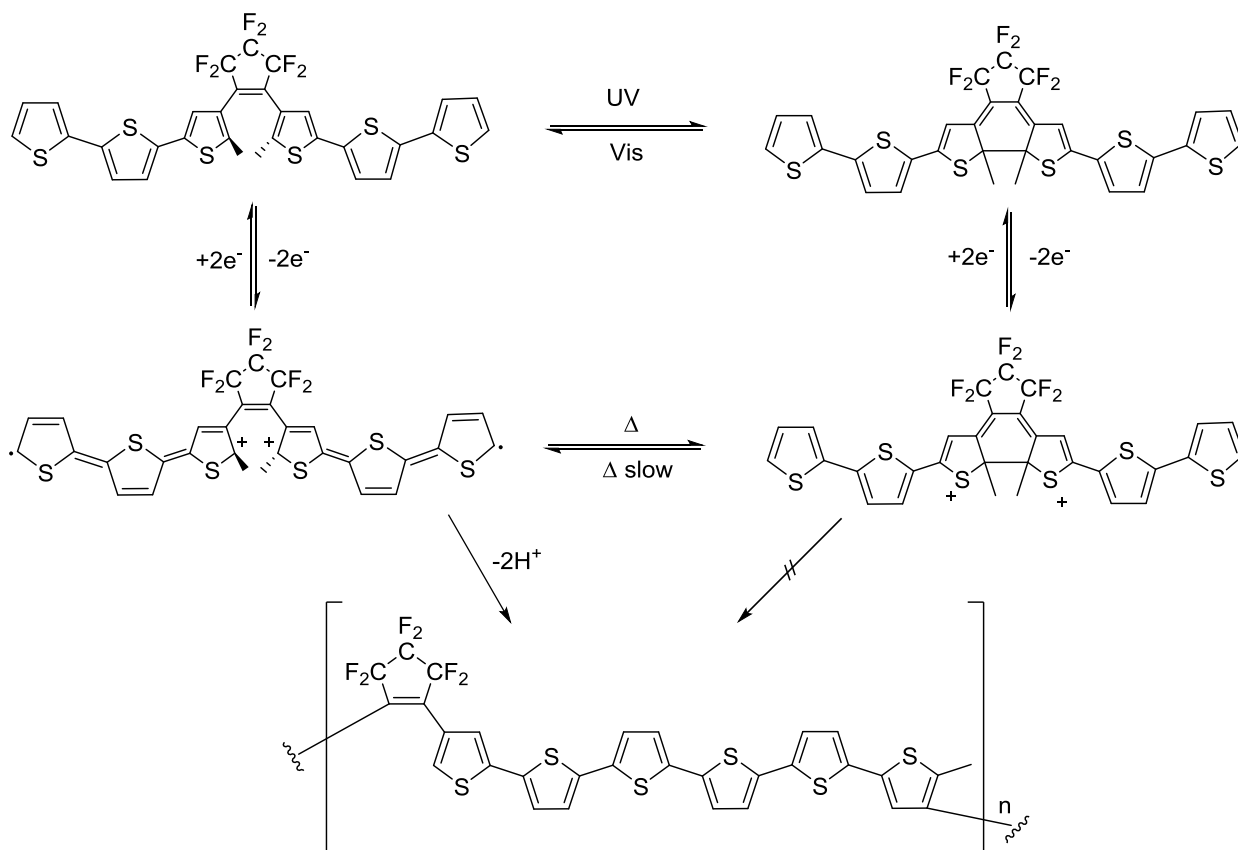
Діарилетени можуть використовуватися в аналітичних методах.⁷⁶ Заміщені з краун-етерами⁷⁷, вони виявляють сильний координаційний ефект у фотохімічно неактивній "антипаралельній" конформації.

Схема 18. Стабілізація фотохімічно неактивної форми діарилетену комплексоутворенням



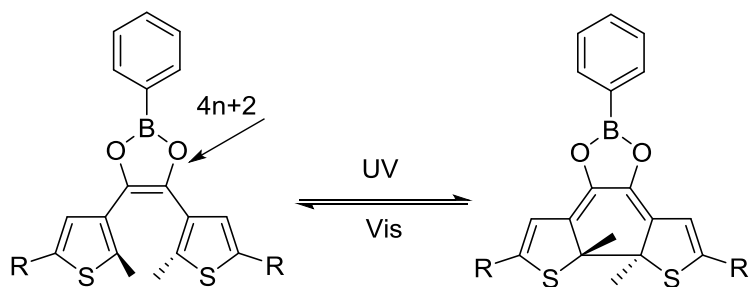
Areephong і Feringa⁷⁸ показали, що полімерні провідники можуть містити діарилетенові фрагменти, що робить можливим перемикування електрополімеризації.

Схема 19. Фотохімічно контрольована електрополімеризація [78]



Цікавий шлях модуляції кислотності Льюїса був запропонований V. Lemieux і співробітниками: фенілбороновий естер був включений до перемикаючого фрагменту діарилетену, і його кислотність була успішно переключена між "нейтральним" і кислим станами.

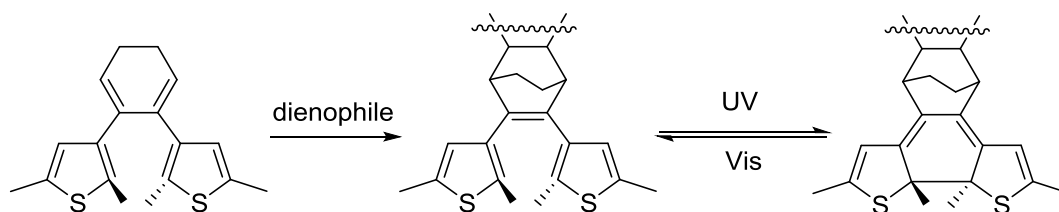
Схема 20. Більш ароматичний характер діоксаборольного кільця у відкритій формі діарилетену порівняно із закритою є причиною зменшення кислотності Льюїса атома бору [79]



Флюоресценцію також можна перемикаєти, застосовуючи діарилетени з флуорофорами у своєму складі.⁸⁰⁻⁸⁸

Цікавий приклад потенційного застосування діарилетенів дали V. Lemieux і N. Branda⁸⁹: дігієнілциклогексадієн з хімічно контрольованим фотохромізмом може використовуватися як детектор для отруйних сполук-дієнофілів (люісіт (2-хлорвінілдихлорарсін), 1,3-дихлорпропен тощо).

Схема 21. Детектор на основі діарилетену для отруйних сполук, що мають дієнофільний характер



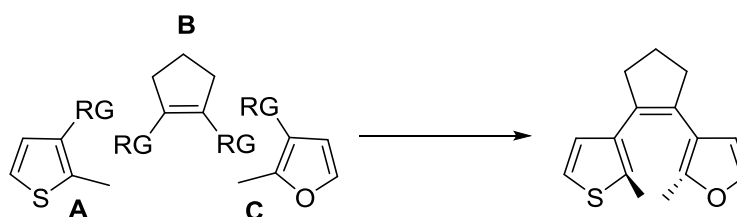
РОЗДІЛ II. СИНТЕЗ ТА ФОТОХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ДІАРИЛЕТЕНІВ ТА АЗОБЕНЗЕНІВ

Дігієнілетени - найвідоміший клас діарилетенів; більшість наукових публікацій присвячена молекулярним перемикачам – похідним тіофену через їх синтетичну доступність і чудові фотохімічні властивості (термічно незворотнє фотоперемикання, стабільність, опір утомі). Однак, є певні області, де застосування фотохромних сполук, що містять сірку у складі тіофену або метилтіольної групи (SCH₃) сумнівне через можливість неконтрольованої взаємодії із золотими електродами в експериментах МСВІ.

Фуран з його кисневим атомом не виявляє афінності до атомів золота (порівняно із тіофеном), так само як і гетероциклічні частини діарилетенів на основі ізоксазолу та піразолу. Зусилля впродовж даної роботи були присвячені дослідженню цієї тези з метою створення діарилетенів з хімічно активними замісниками, у такий спосіб уможливлуючи подальшу модифікацію молекулярного перемикача згідно до практичних вимог.

Діарилетен як цінний фотохромний фрагмент може бути синтезований шляхом утворення зв'язку С-С між трьома кільцями **A**, **B** і **C**, належним чином заміщеними активними групами або атомами (RG від reactive group), такими як похідні борної кислоти, алкілцинкові та алкілцинові похідні або атоми галогенів (схема 22).

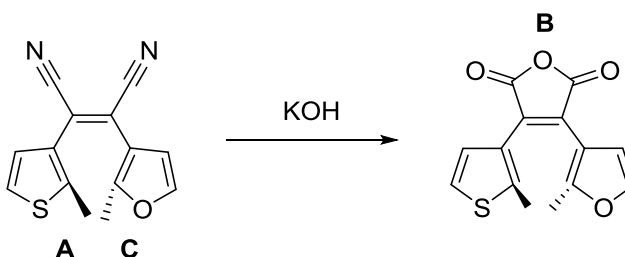
Схема 23. Схематичне (A+B+C)-утворення діарилетену



Альтернативний синтетичний метод базується на добудові фрагменту **B** за допомогою різних реакцій циклоутворення до фрагменту **A-C** (схема 24).

Звичайно, органічна хімія, а особливо її металоорганічна область пропонують багато процедур і методів побудови потрібної фотохромної молекули. Однак, дві з них найбільш часто використовуються в загальній лабораторній практиці.

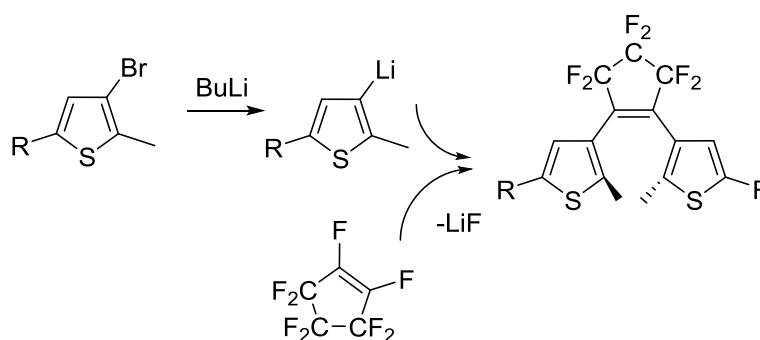
Схема 24. Приклад (AC+B)-утворення діарилетену



2.1. Метод BuLi/перфлуорциклоалкен

Можливість нуклеофильного заміщення атома флуору, зв'язаного з sp^2 -гібридизованим атомом вуглецю⁹⁰, успішно використовувалася вже в 1993 році групою Ж.-М. Лена для одержання різних фотохромних діарилетенів⁹¹ (схема 25).

Схема 25. (A+B+C)-утворення заміщених фотохромних дітієнілетенів

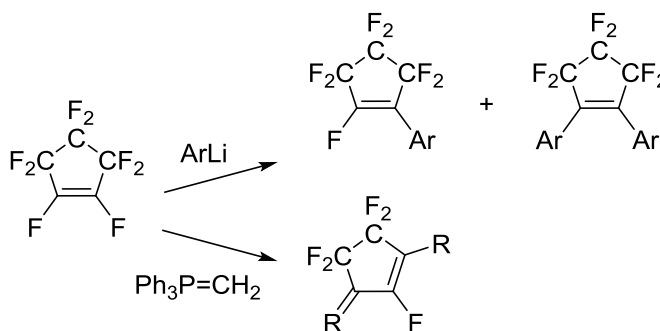


Звичайно, "трикомпонентна" реакція з літійованими гетероароматичними сполуками та перфлуорциклопентеном може бути проведена покроково з утворенням асиметричних похідних. Однак, проблема паралельного формування моно- та дизаміщених циклоалкенів вимагає додаткових процедур розділення утворених сумішей. Щоб спростити

одержання асиметричних ($A \neq C$) діарилетенів, Ushioгі запропонував систему мікропоточного синтезу.⁹²

Як майже кожний синтетичний метод (мабуть, крім реакції $\text{OH}^- + \text{H}^+ = \text{H}_2\text{O}$), підхід «BuLi/перфлуорциклопентен» також має свої незручності через декілька причин: безпосередньо вихідний матеріал (октафторциклопентен) дорогий і дуже леткий, а кілька можливих побічних реакцій помітно знижують загальний вихід діарилетену. Виявляється, що можливе не тільки заміщення атомів фтору на подвійному C-C-зв'язку, але також і тих, що знаходяться в алифатической частини (CF_2) центрального кільця молекули-перемикача (схема 26).

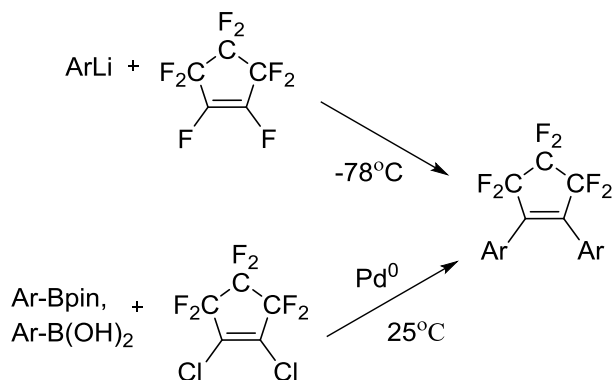
Схема 26. Реакція перфторциклопентену з нуклеофілами [93]



Крім того, навіть у вже сформованому діарилперфторциклопентені є можливість подальшого небажаного заміщення атомів фтору груп CF_2 (обговорено у третьому розділі).

Щоб подолати вищезгадані незручності, Хірто із співробітниками запропонували синтетичний протокол одержання діарилперфлуорциклопентенів за допомогою реакції Сузукі-Міяура, використовуючи 1,2-діхлорпохідні замість 1,2-діфлуорпохідних (схема 27).

Схема 27. Альтернативний підхід до синтезу діарилетенів [94]



Переваги - вища температура проведення реакції (порівняно з -78°C звичайного методу), дешевший і зручніший у використанні діхлорзаміщений циклопентен і значно стійкіші (гет)арилпохідні борної кислоти (порівняно з генерованим *in situ* літійованим (гет)арилпохідним у звичайному методі).

2.2. Підхід Макмеррі

Як альтернатива перемикачам на основі перфлуорциклопентенів (із гарними фотохімічними властивостями, але з відсутністю можливості модифікацій циклоалкенового фрагмента) групами Ферінга і Фана були детально досліджені дві технічно простіші і потенційно більш різноманітні процедури.^{95,96,97} Були отримані нові діарилетени, що не містили атомів флуору, і згодом було проведено порівняльне дослідження з аналогічними відповідними флуорованими похідними.⁹⁸ Цікаво, що "звичайні" перфторовані похідні стали також синтетично доступними через використання реакції Макмеррі із сумішшю TiCl_4/Zn для формування $\text{C}=\text{C}$ -зв'язку під час закриття кільця циклопентену.⁹⁹

Схема 28. Новий синтетичний підхід до симетричних фотохромних діарилперфторциклопентенів (за Макмеррі)

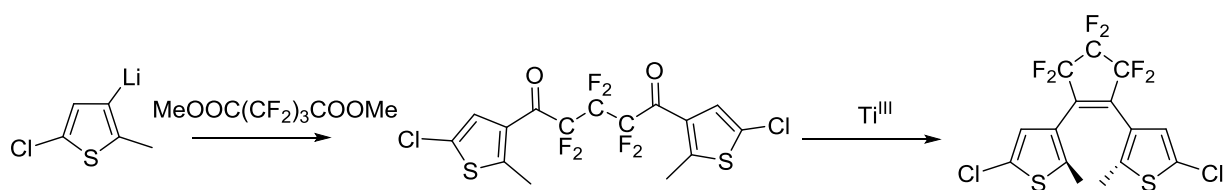
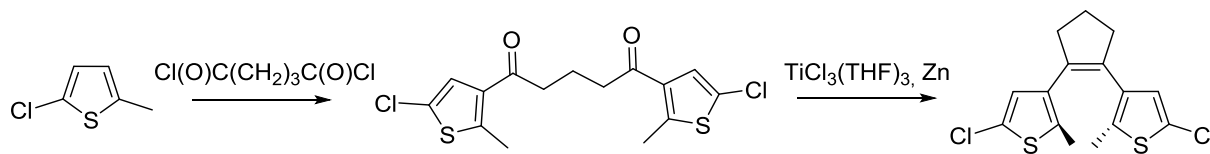


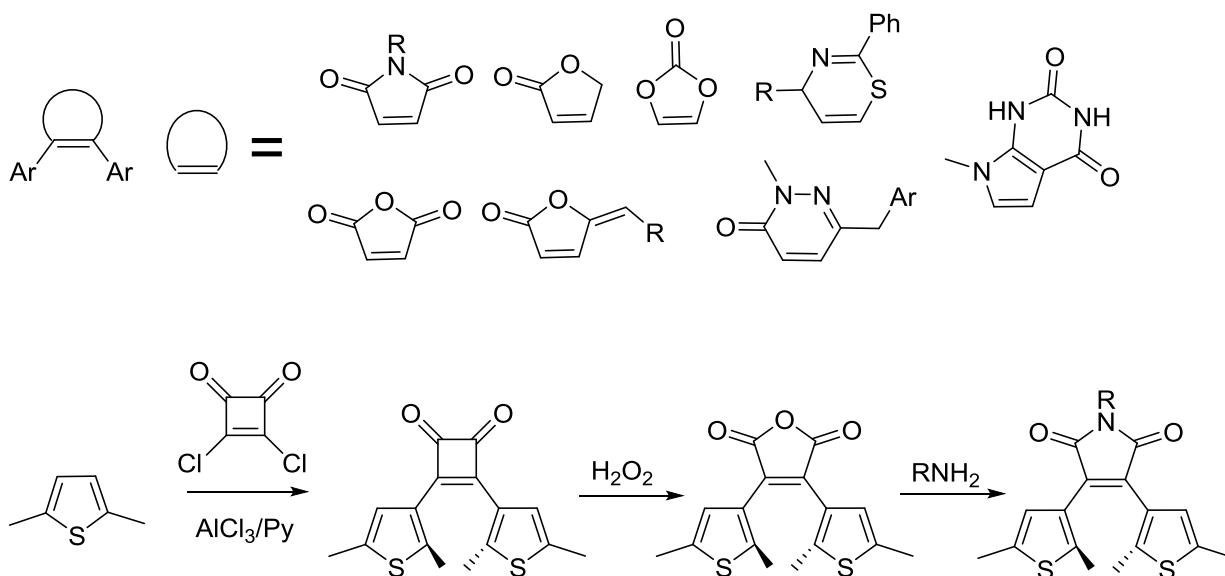
Схема 29. Отримання діарилциклопентену за реакціями Фріделя-Крафтса/Макмеррі

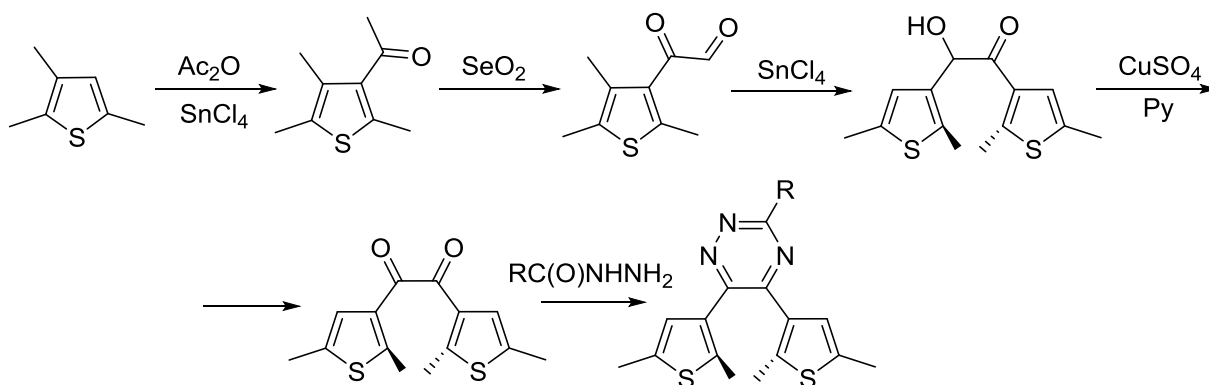


2.3. Інші методи

М. Краюшкін із співробітниками розробили метод отримання діарилетенів з різними центральними "етеновими" фрагментами; щоб з'єднати арилзаміщений фрагмент із замісником, що піддається структурним змінам, часто використовувалася реакція Фріделя-Крафтса, внаслідок чого було синтезовано велику кількість альтернативно з'єднаних діарилетенів і досліджено їх фотохімічні властивості.^{100, 101} (схема 30).

Схема 30. Реакція Фріделя-Крафтса як синтетичний підхід до діарилетенів



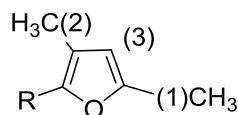


2.4. Перемикачі на основі перфлуорциклопентену (C5F)

У той час як тіофен досить подібний до бензену за своїми хімічними властивостями (вищій ступінь ароматичної стабілізації, електрофільне заміщення як характерна реакція тіофенового кільця), фуран має дієноподібні властивості і, до того ж, є нестійким до дії мінеральних кислот. Саме тому загальні підходи та синтетичні процедури для побудови діарилетенів з тіофенів, піролів і тіазолів часто виявляються незастосовними до синтезу діфурилетенів.

2.4.1. Похідні фурану

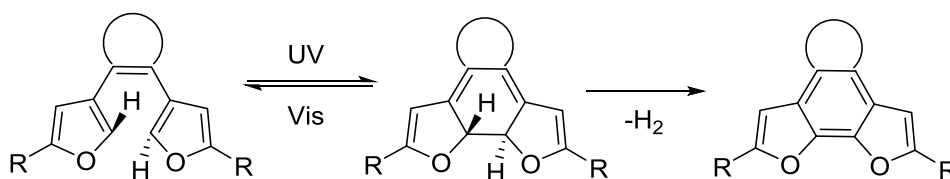
Вищезгадані особливості похідних фурану зумовлюють обмеження на синтетичні підходи до діфурилетенів. Інша важлива деталь – необхідність введення до перемикаючого фрагменту замісника **R**, що допускає подальші модифікації для побудови бажаних фотохромних об'єктів. "Ідеальний" стартовий фрагмент повинен бути схожим на наступну формулу:



Такий фрагмент має містити: метильну групу (1) (досить маленький замісник, що не сприяє розмиканню циклу), щоб уникнути дегідрогенізації, супроводжуваної ароматизацією до неактивної похідної фуробензофурану (схема 31); метильну групу (2) для створення стеричних перешкод, викликаних її взаємодією з циклоалкеновим фрагментом (знеможливилося формування побічного продукту (див. розділ «С) Стабільність, температурна

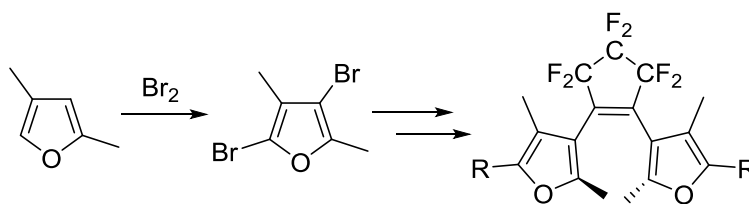
залежність та витривалість»); замісник **R** для подальшої модифікації (якщо він відсутній, то активний атом водню може вступати в небажані реакції, наприклад, з BuLi; вільне положення (3) або для бромовання з наступним металюванням і зчепленням із перфлуорциклопентеном, або для ацилювання/алкілювання у випадку використання синтетичного підходу за Макмерри.

Схема 31. Необоротне окисне перетворення діарилетену у відсутності замісників на реагуючих атомах вуглецю



Багатообіцяючою вихідною сполукою здавався 2,4-діметилфуран, який мав би зазнати перетворень згідно зі схемою 32, враховуючи різну схильність атомів бромів до заміщення.

Схема 32. Можливий шлях отримання стабільних діфурилетенів



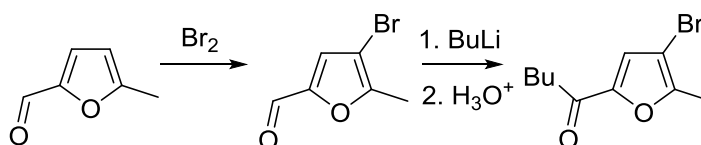
На жаль, усі спроби бромовання 2,4-діметилфурану закінчилися спонтанною полімеризацією, найбільш ймовірно викликаною протонуванням фуранового кільця та відкриттям циклу з утворенням дікарбонільної похідної. Суттєвим недоліком цієї вихідної сполуки також є її важкодоступність (процедура, наведена у [102], на жаль, не дозволяла отримувати 2,4-діметилфуран у необхідній кількості).

2-метилфуран було також введено у реакцію з бромом за різних умов, але спостерігались або вищезгадана полімеризація з утворенням чорної

смоли, або утворення полібромованих фуранів. Інакше кажучи, фурани із донорними замісниками виявилися непридатними субстратами для бромовання.

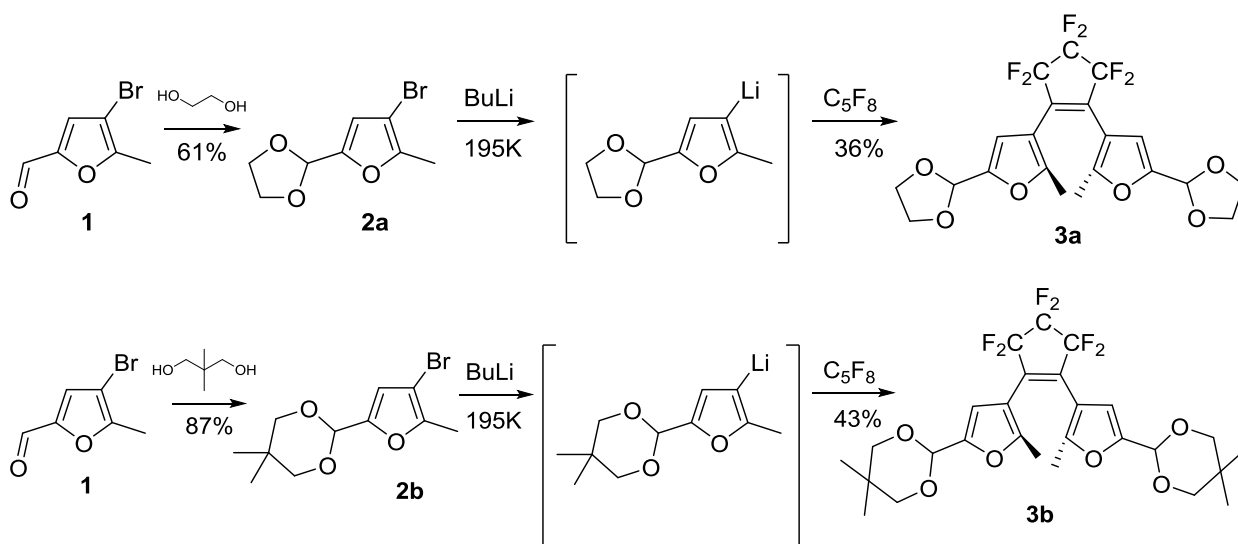
Саме тому як стартовий матеріал був обраний комерційно доступний 5-метил-2-фуральдегід. Дійсно, електроноакцепторна група CHO стабілізує кільце фурану, створює несприятливі умови для перебігу реакцій приєднання та орієнтує електрофільне бромовання у четверте положення фуранового кільця з утворенням монобромпохідної як єдиного продукту. Крім того, альдегідна група є досить активною і може бути перетворена на багато різних функціональних груп, що є важливим фактором для подальшої модифікації молекулярних перемикачів. Після успішного бромовання пряме металювання було неможливим у присутності альдегідної групи, яка кількісно перетворювалася на кетон під дією бутіллітію (схема 33).

Схема 33. Обмін галогену на метал знеможливлено присутністю активної альдегідної групи



Бромований альдегід **1** було перетворено на діацеталь **2a** згідно з публікацією [103]; в якості захисної групи було використано етиленгліколь. Подальше металювання *n*-бутиллітієм і реакція утвореного інтермедіату з октафлуорциклопентеном при $-78^\circ C$ призвели до формування 1,2-біс[5-(1,3-діоксолан-2-іл)-2-метилфуран-3-іл]перфлуорциклопентену (**3a**) (схема 34).

Схема 34. Синтез діацетальних похідних діфурилетену **3a і **3b****



Після перекристалізації з гексану та сублімації було вирощено монокристали **3a** під час повільної дифузії гексану у насичений розчин **3a** у діетиловому етері. Сполука кристалізується в моноклінній системі в центросиметричній просторовій групі $C2/c$, де половина молекули входить до складу асиметричної одиниці, в якій атом вуглецю C7 розташований на осі обертання другого порядку. Молекула в кристалічному стані існує в антипаралельній конформації, де обидва фуранові кільця спрямовані в різні боки від центрального гексафлуорциклопентену. У сполуці **3a** значення торсійного кута між фурановими кільцями (C4-C5-C4i-C5i) 11.46° набагато більше, ніж відповідне у двох інших відомих структурно споріднених похідних фурану (7.21° для C5F-Ph і 6.95° для C5F-Me). Однак, відстань 3.59 \AA між реагуючими атомами вуглецю C8 і C8i у кристалі **3a** (рис. 3) у достатній мірі корелює з відповідними літературними даними¹⁰⁴, доступними у Cambridge Structural Database з ідентифікаторами CESWED для C5F-Ph і CESWON для C5F-Me (3.54 \AA для C5F-Ph і 3.74 \AA для C5F-Me); для останньої сполуки відстань 4.2 \AA наведена як гранично достатня для фотохромного закриття циклу в кристалі¹⁰⁵.

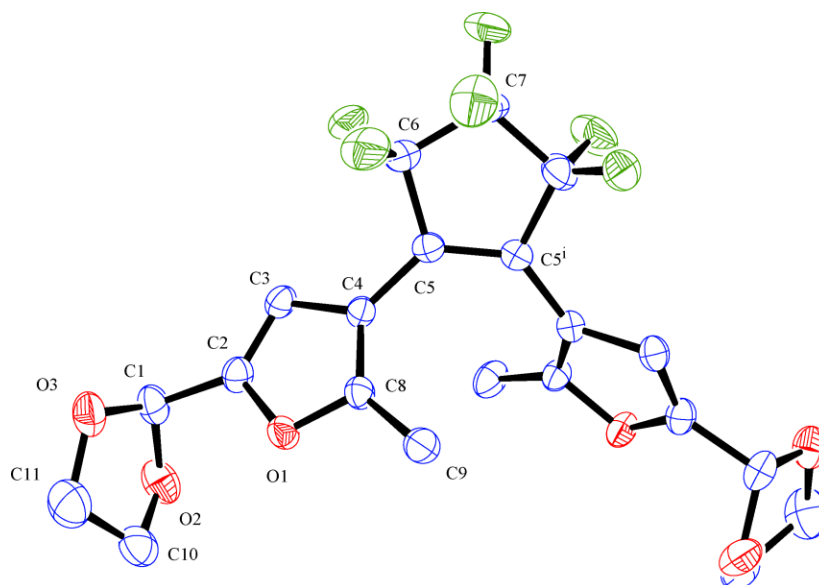


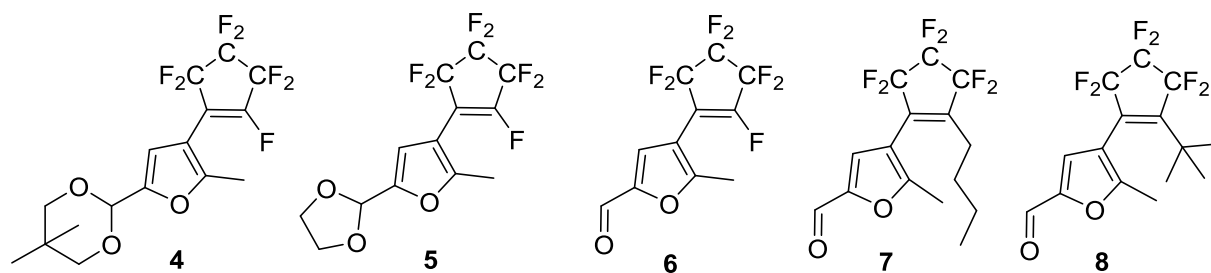
Рис. 3. Молекулярна структура захищеного діальдегіду **3a** згідно даних РСД (водневі атоми не зображено)

Спроби вдосконалити процедуру отримання захищеного діальдегіду **3** полягали в наступному:

1) використання 2,2-діметилпропан-1,3-діолу замість етиленгліколя як захисної групи: захищена бромзаміщена похідна **2b** була кристалічною речовиною (більш зручною у використанні порівняно з в'язкою **2a**), а утворення діацеталу було незворотним, що позитивно вплинуло на вихід реакції.

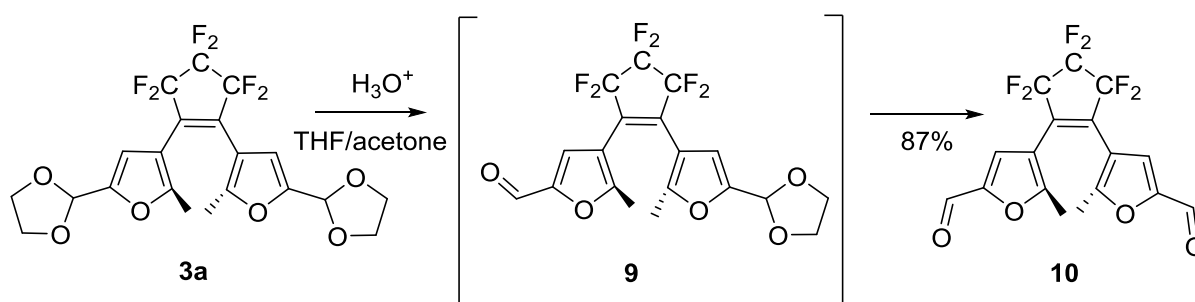
2) порівняння *n*-BuLi і *t*-BuLi як металюючих агентів при різній температурі реакції: з обома бутілітіями неодмінно спостерігалось утворення декількох побічних продуктів (деякі з них були ізольовані як із захищеною, так і з вільною альдегідною групою), але безпосереднє додавання *t*-BuLi (2.2 еквівалента) однією порцією до розчину діацеталу **2** при -90°C , перемішування реакційної суміші протягом 15 хвилин, додавання октафлуорциклопентену також однією порцією та подальшого перемішування реакційної суміші при 20°C протягом 3 годин призвело, до утворення чистого діарилетену **3** без істотної кількості альтернативних продуктів **4-8** (схема 31).

Схема 31. Напівпродукти та побічні продукти, виділені з реакційної суміші під час утворення діфурилетену 3



Зняття захисної групи шляхом додавання розчину HCl до розчину діацеталу у суміші ТГФ/ацетон/вода призвело до утворення бажаної вихідної сполуки **10**, в якій вільні альдегідні групи пропонують широкий діапазон можливостей для подальших модифікацій (подовження π -системи, введення аліфатичних замісників з метою покращення розчинності, з'єднання з хелатуючими лігандами для подальшої координації *d*-металів тощо). Незначна кількість монозахищеного діальдегіду **9** була виділена із реакційної суміші, але контролювати утворення цієї сполуки, корисної для подальшої несиметричної функціоналізації, не вдалося через швидке паралельне утворення бісальдегіду **10**.

Схема 32. Зняття ацетального захисту



Бісальдегід **10** вдалося отримати у вигляді монокристалів (рис. 4).

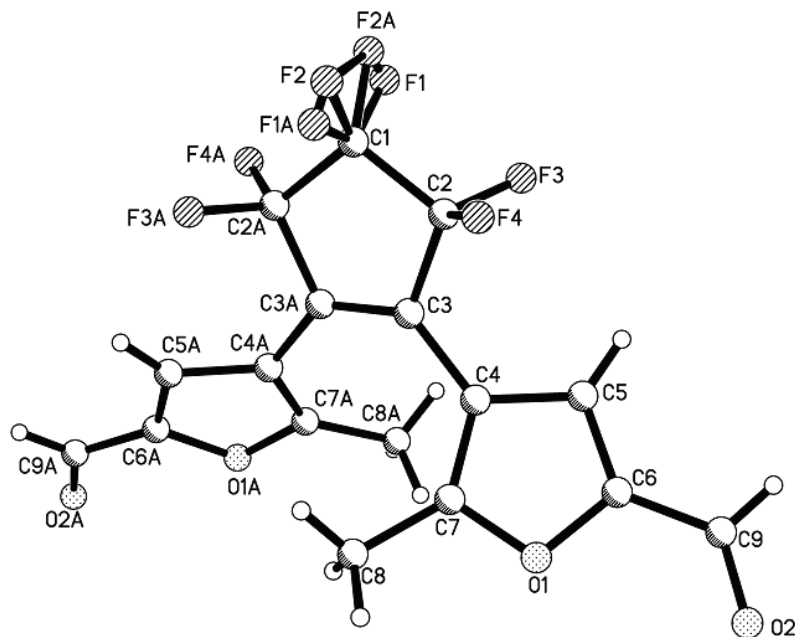
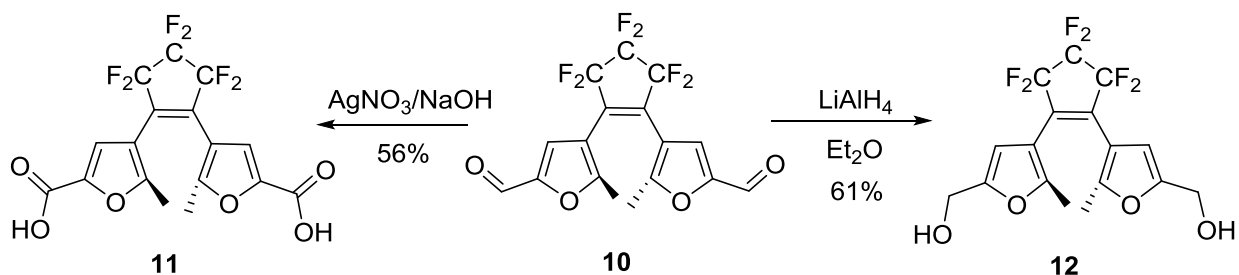


Рис. 4. Молекулярна структура бісальдегіду **10** згідно даних РСД

Альдегід **10** було окиснено та відновлено у звичайний спосіб до дікарбонової кислоти **11** та біс(гідроксиметил)похідної **12** нітратом срібла у лужному середовищі та алюмогідридом літію відповідно, що значно розширило можливості подальшої функціоналізації фотоперемикача (схема 33).

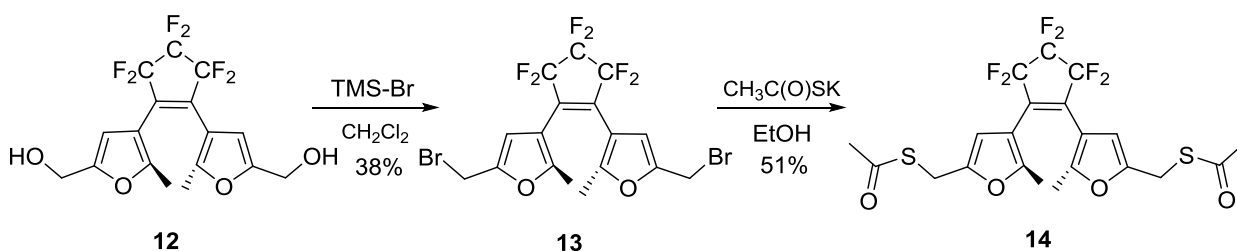
Схема 33. Окиснення та відновлення альдегідних груп в сполучі **10**



Виходячи із діолу **12** у дві стадії було отримано діарилетен **14** із захищеними тіометильними групами для подальшого використання в

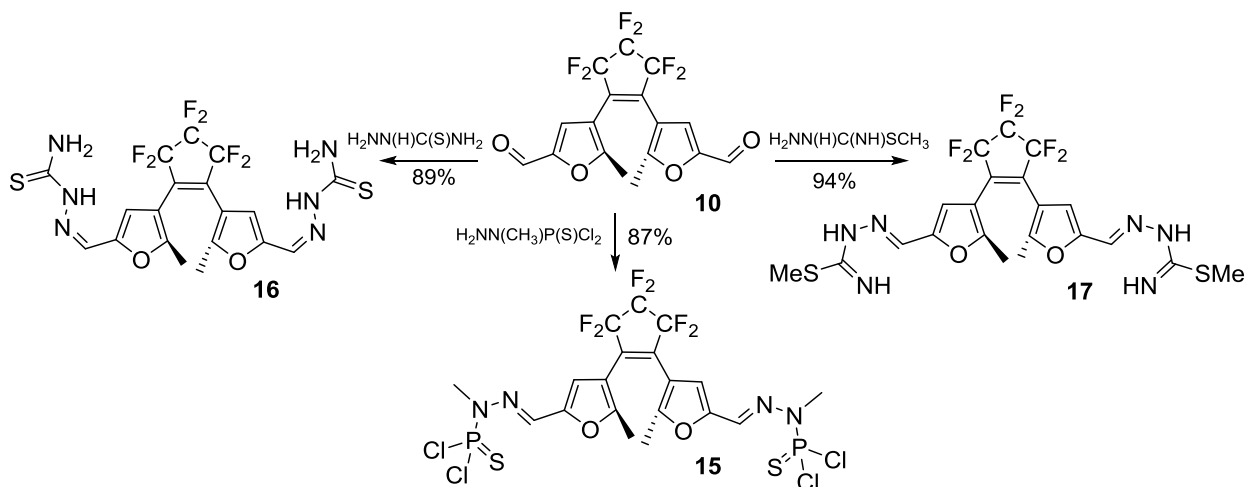
молекулярній електроніці як фотоперемикача, відокремленого від металевих контактів «ізолюючим» метиленовим фрагментом (схема 34).

Схема 34. Синтез діарилетену 14 із гнучко приєднаними захищеними тільними групами, здатними до приєднання до металевих електродів



Дані UV/Vis спектроскопії вказують на те, що подовження π -системи діарилетену шляхом введення π -супряжених замісників зумовлює батохромний зсув смуг поглинання закритої форми діарилетену; це також має вплив на повноту перетворення відкритої та закритої форми. Внаслідок (часткового) накладання короткохвильових смуг поглинання відкритої та закритої форм опромінення УФ-світлом викликає не тільки циклізацію відкритої форми до закритої, але й одночасну зворотню реакцію. Тому у фотостаціонарному стані (коли, незважаючи на подальше опромінення, жодних змін у спектрі UV/Vis не спостерігається, і досягнуто стан рівноваги) присутні і відкрита, і закрита форми діарилетену (у деяких випадках співвідношення може бути визначено за даними спектроскопії ЯМР). Введення π -супряжених замісників подовжує π -систему вздовж всієї молекули в закритій формі, що призводить до розділення короткохвильових смуг поглинання обох форм внаслідок батохромного зсуву смуг поглинання закритої форми. Це дає можливість селективного опромінення в області поглинання тільки відкритої форми і призводить до її повного перетворення в закриту форму діарилетену, що взагалі значно спрощує інтерпретацію експериментальних (фото)хімічних і фізичних даних під час використання молекулярного перемикача в експериментах з молекулярної провідності.

Схема 35. Функціоналізація діарилетену шляхом введення π -супряжених тіоамідних фрагментів



Це підтверджує наступний синтез тіосемікарбазидних похідних **15**, **16** і **17**: усі три азометинові молекулярні перемикачі повністю перейшли у закрити форму після опромінення світлом з довжиною хвилі 366 нм і були успішно використані у фізичних експериментах з молекулярної провідності (схема 35).¹⁰⁵

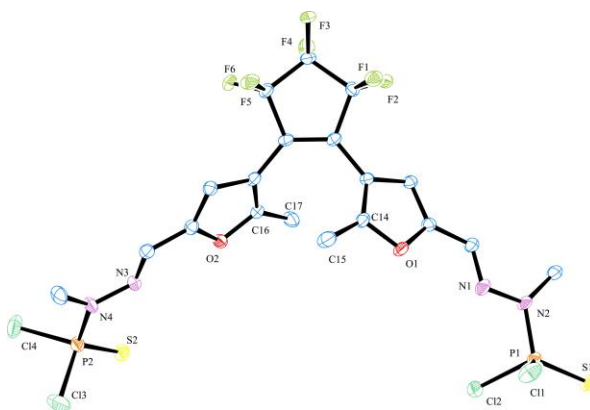
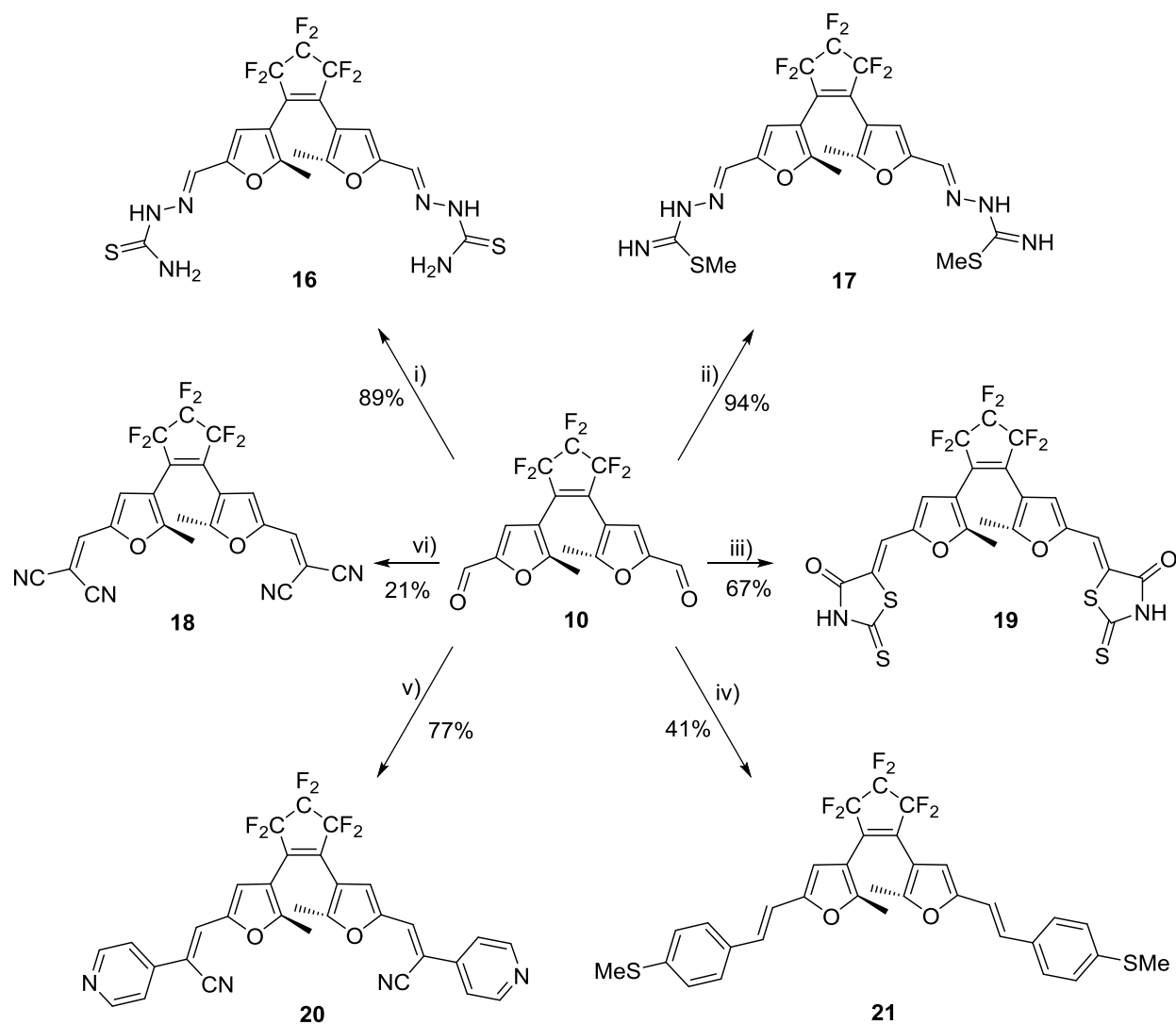


Рис. 5. Молекулярна структура фосфорвмісної азометинової похідної **15** згідно даних РСД

Положення смуг поглинання закритих форм цих діарилетенів в УФ-спектрах (батохромний зсув) та довжини зв'язків у азометинових фрагментах (з даних РСД) свідчать про наявність системи супряжених π -зв'язків вздовж всієї молекули перемикача, що є вирішальним аргументом на користь використання таких сполук в експериментах з молекулярної провідності.

Схема 36. Синтез функціоналізованих молекулярних перемикачів з утворенням азометинів (16, 17), за реакцією конденсації (18, 19, 20) та за реакцією Віттіга (21). Реагенти та умови перебігу реакції: i) тіосемікарбазид, метанол, 24 год; ii) метилтіосемікарбазид, метанол, 24 год; iii) роданін, діхлорметан, піперидин, 12 год; iv); бромід (4-(метилтіо)бензил)трифенілфосфонію, метанол, метілат натрію, 36 год; v) 2-(піридин-4-іл)ацетонітрил (гідрохлорид), K_2CO_3 , метанол, 48 год; vi) малодінітрил, піперидин, бензен, 4 год.

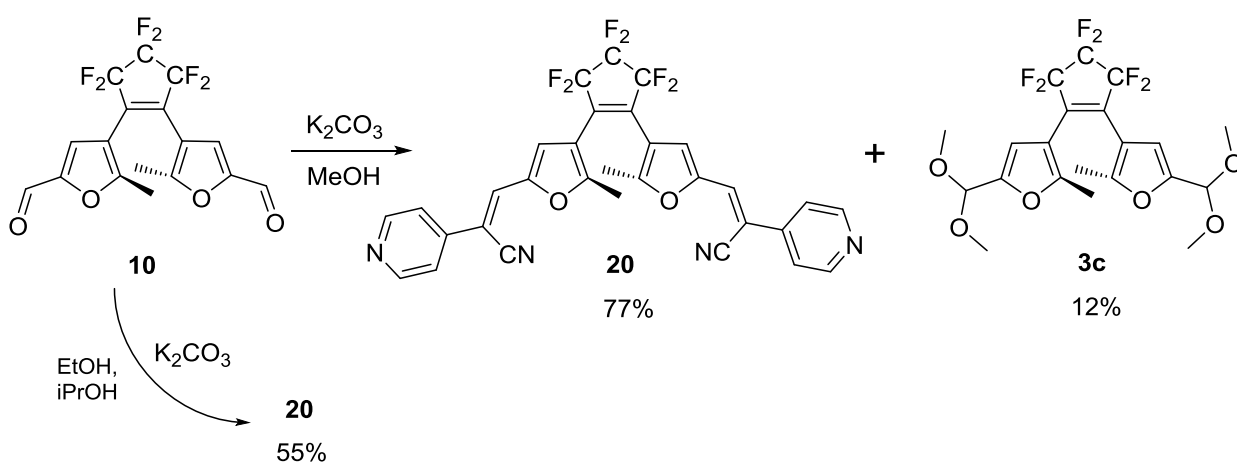


Для фізичних експериментів було також синтезовано чотири інші фотохромні діфурилциклопентени з вінілогічними π -супряженими замісниками **18-21** (схема 36). Всі кінцеві групи даних сполук, що містять атоми азоту та сірки, здатні до координації на атоми золотого з утворенням

стабільної механічної системи провідник-перемикач-провідник між двома золотими контактами.

Цікаво, що під час отримання сполуки **20** за реакцією конденсації альдегіду **10** з відповідним гетарилацетонітрилом завжди спостерігалось неминуче утворення побічного продукту **3c** (діацеталу, подібного до **3a** і **3b**). Заміна метанолу на етанол або ізопропанол призвела до зниження виходу реакції, але при цьому не спостерігалось утворення відповідних діацеталей.

Схема 37. Утворення побічного продукту – діацеталу 3c



2.4.2. Похідні ізоксазолу та піразолу

Отримання молекулярних перемикачів на основі піразолу було проведено групою С. Пу¹⁰⁶, і їм вдалося показати взаємозв'язок термічної стабільності закритої форми діарилетену з низькою енергією ароматичної стабілізації піразольного кільця. Діарилетени, що містять у своєму складі ізоксазольний фрагмент, описано тільки в патентах (Jpn. Kokai Tokkyo Koho, 1991, JP 03261777 A 19911121, Jpn. Kokai Tokkyo Koho, 1991, JP 03014538 A 19910123) та у не пов'язаних із фотохромізмом публікаціях^{107, 108}. Це може пояснити фотохімічною нестабільністю ізоксазольного кільця та його схильністю до перегрупувань під дією ультрафіолетового опромінення (схема 38)¹⁰⁹

Однак, вищезгадана група С. Пу дослідила несиметричні «гібридні» діарилетени на основі ізоксазолу та тіофену і виявила їх здатність до стабільного фотоперемикання¹¹⁰ (*Faming Zhuanli Shenqing (2010), CN 101851232 A 20101006*).

Схема 38. Фотохімічне перетворення ізоксазолів

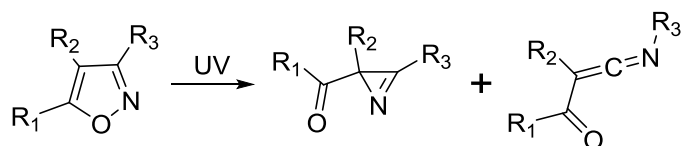


Схема 39. Відомі діарилетени на основі піразолу й ізоксазолу

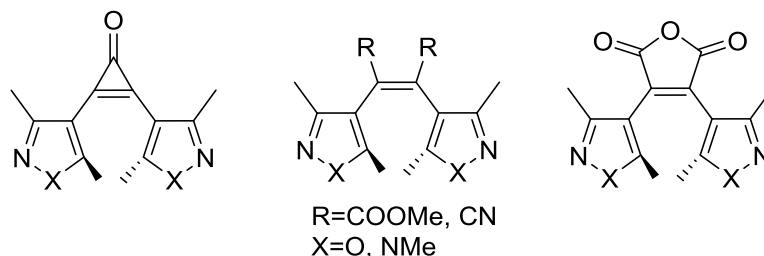
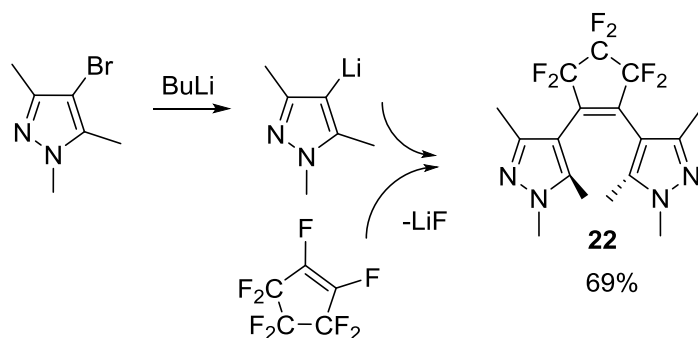
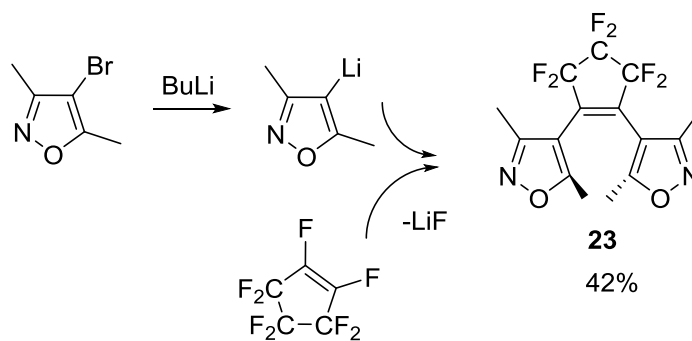


Схема 40. Синтез біс(піразолі)- та біс(ізоксазолі)-перфлуорциклопентенів





Цікаво, що біс(піразоліл)- та біс(ізоксазоліл)перфлуорциклопентени не були описані в літературі, тоді як відповідні діарилетени з іншими алкеновими з'єднуючими фрагментами описано¹⁰⁷ та запатентовано (Jpn. Kokai Tokkyo Koho (1991), JP 03261777 A 19911121) (схема 39).

Щоб дослідити здатність біс(піразоліл)- та біс(ізоксазоліл)етенів до зворотнього перемикачання під дією ультрафіолетового опромінення, враховуючи їх схильність до перегрупувань, було синтезовано два симетричні перемикачі **22** та **23** (схема 40), а також «змішані» піразолілфурилетеніві похідні **24-26** (схема 41). Сполука **23** не виявила фотохромних властивостей у розчині, а натомість перетворилась на суміш продуктів розкладу ізоксазольного циклу, у той час як сполуки **22**, **24**, **25** і **26** виявили зворотній фотохромізм у розчині.

Сполука **22** була також ізольована у вигляді монокристалу. Згідно з даними РСА, молекула існує у «антипаралельній» конформації, подібній до тіофенових і фуранових аналогів.

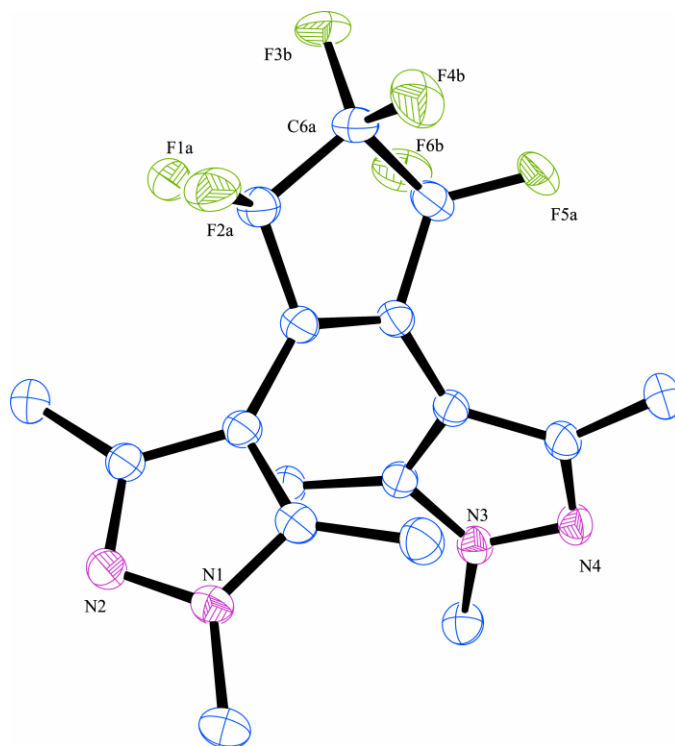
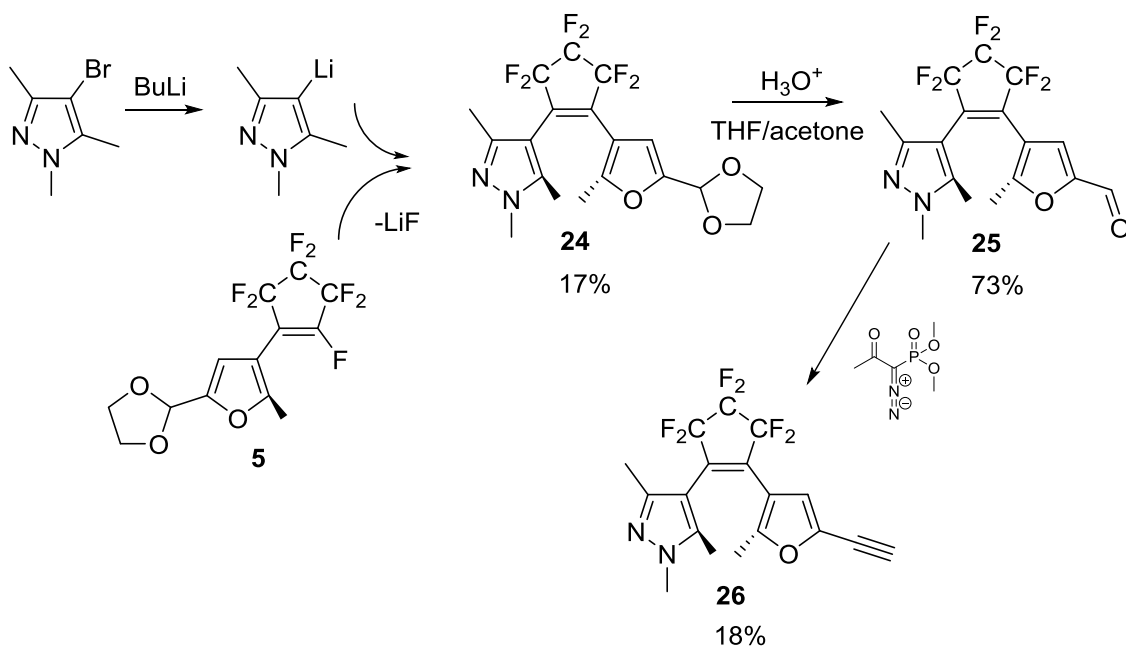


Рис. 6. Молекулярна структура 1,2-біс(1,3,5-триметил-1*H*-піразол-4-іл)перфлуорциклопентену (**22**) згідно даних РСД.

Схема 41. Синтез "гібридних" фотохромних діарилетенів



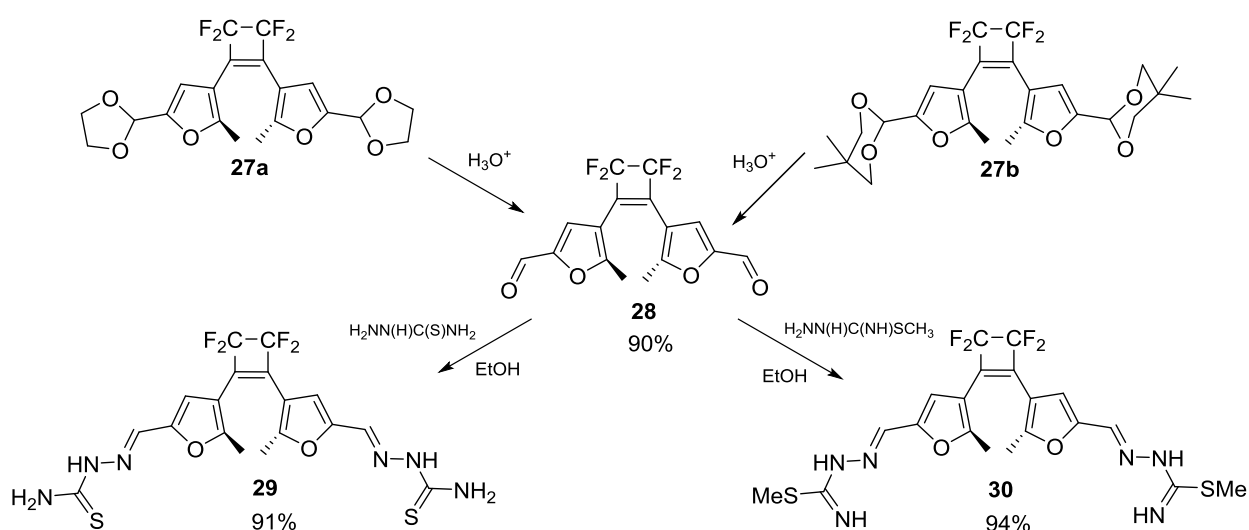
2.5. Перемикачі на основі перфлуорциклобутену (C4F)

На шляху до розуміння кореляції між структурою та властивостями діарилетенів важливу роль відіграє геометричний фактор: більшість діарилетенів, описаних в науковій літературі^{26, 50, 51}, має п'яти- (циклопентанові та малеїнові похідні) або шестичленний (циклогексанові та хіноїдні похідні)^{111, 112} з'єднуючий етеновий фрагмент. Діарилциклопропенони¹¹³ також відомі, але їх здатність до перемикання не описана і є сумнівною з геометричних міркувань. Отже, найбільш широко застосовуваними фотохромними діарилетенами є дітієнілперфлуорциклопентени, здатні до термічно незворотного перемикання з високими рівнем опору втомі та квантовими виходами, тоді як діарилциклобутенам присвячена лише невелика кількість публікацій^{114, 115, 116, 117, 118, 119, 120}. Велика відстань між двома реагуючими атомами вуглецю в сусідніх кільцях, викликана стеричною напруженістю циклобутенового фрагменту, вважалася причиною поганих фотохромних властивостей і низького рівня цікавості до таких сполук. Зменшення кільця до циклобутенового призводить до більш напруженої термодинамічно менш стійкої закритої форми діарилетену, що мало б відобразитися у зростанні швидкості реакції розмикання циклу і таким чином підвищити квантові виходи фотохімічного перетворення порівняно з відповідними діарилциклопентенами.¹⁰⁵

Перфлуорциклобутен був обраний замість нефлуорованого циклобутену, щоб запобігти можливому [2+2]-циклоприєднанню кисню повітря до подвійного зв'язку центрального кільця¹²¹. Відомо, що фотохромні властивості діарилетену майже не залежать від заміни атомів флуору у центральному кільці на водневі.¹²² Однак, перфлуоровані похідні більш термостійкі, що є важливим для тривалих експериментів. Було синтезовано молекули з різними π -супряженими замісниками (27-30, схема 42), і їх фотохімічні властивості було порівняно з відомими аналогами – похідними діарилциклопентену. Синтетичні процедури були такими самими,

як для сполук **3** і **10** та відповідних похідних **16** і **17** (гексафлуорциклобутен використовувався замість октафлуорциклопентену). У той час як хімічні та фізичні властивості діацеталей **27** досить подібні до їх циклопентенових аналогів, тіосемікарбазидні похідні **29** і **30** набагато гірше розчиняються у більшості розчинників і набагато повільніше перемикаються під дією УФ-світла до закритої форми.

Схема 42. Отримання фотохромних діфурилтетрафлуорциклобутенів



Структура біс(формілфурил)тетрафлуороциклобутену із ацетальним захистом альдегідних груп **27b** була охарактеризована методом РСА: кристали **27b** були отримані з насиченого розчину **27b** в гексані при $-20\text{ }^\circ\text{C}$.

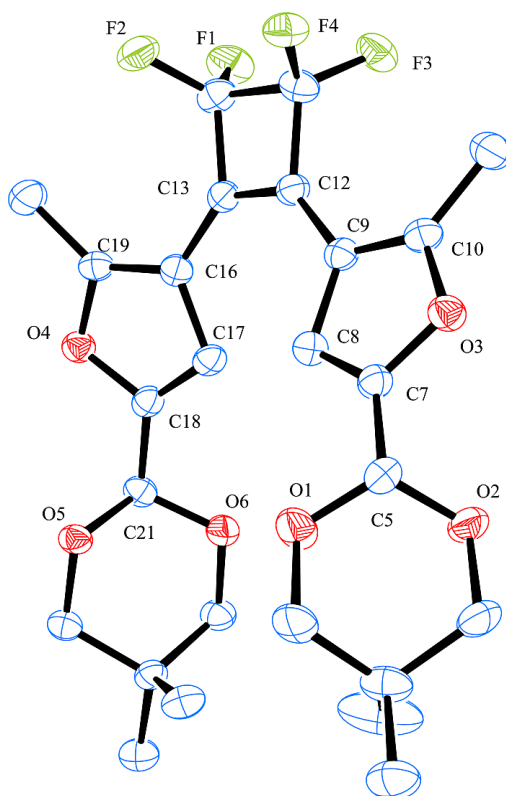


Рис. 7. Молекулярна структура діацеталу **27b** згідно даних РСД

Крім того, для порівняння фотохімічних властивостей аналогічних діарилетенів із змінами або в арильних фрагментах (фуран/тіофен), або в етеновому фрагменті (чотирьох- або п'ятичленне кільце) було синтезовано (шляхом аналогічних із синтезом сполуки **28** перетворень) тіофенкарбальдегідну похідну **31** (рис. 8).

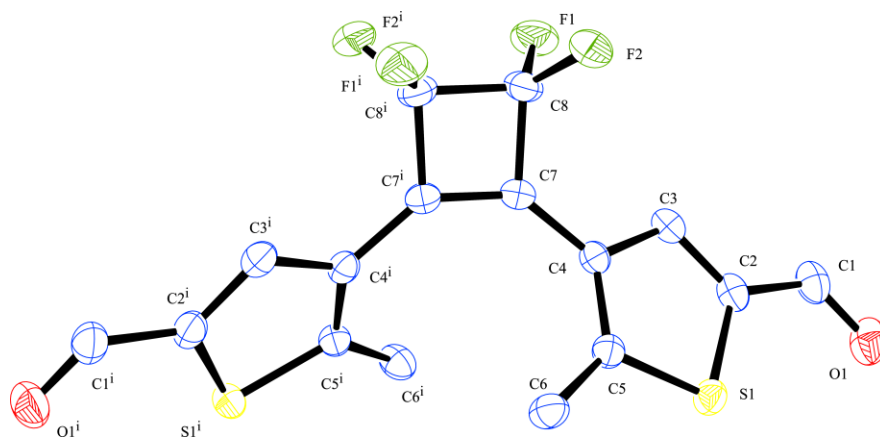
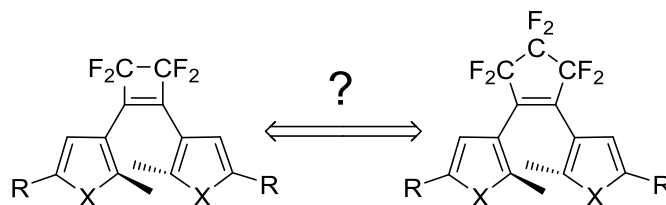


Рис. 8. Молекулярна структура альдегіду **31** згідно даних РСД

Під час опромінення розчинів діарилциклобутенів у хлороформі спостерігався оборотний фотохромізм (як і у відповідних діарилциклопентенів). Квантові виходи реакції розмикання циклу у перемикачах із подовженою π -системою зросли після введення циклобутенового фрагменту до складу діарилетенів.



Таблиця 1. Квантові виходи реакції розмикання циклу у порівнянні між діарилциклобутенами та діарилциклопентенами.

Замісник R	Число електронів, залучених до супряження в R	$\phi_{c \rightarrow o}(\lambda_2)$ C4F	$\phi_{c \rightarrow o}(\lambda_2)$ C5F
Acetal (3b/27b)	0	0.060	0.063
CHO (10/28)	2	-----	0.11
CHO (31/lit.)	2	0.710	0.40 ^(lit.)
TSC (16/29)	8	0.018	0.0049
MTSC (17/30)	8	0.007	0.0032

Усі сполуки було опромінено (у ацетонітрилі або хлороформі) світлом з довжиною хвилі, що відповідає смузї поглинання відкритої форми, до досягнення фотостационарного стану. Приклад спектрокінетичного ряду для **27b** наведено на рис. 9. Сполуку **27b** було опромінено світлом із довжиною хвилі 313 нм, що призвело до переходу відкритої форми діарилетену в закрити. Після встановлення фотостационарного стану цю сполуку було опромінено світлом із довжиною хвилі 438 нм, що призвело до реакції розмикання циклу з утворенням відкритої форми (схема 43).

Схема 43. Оборотно фотоперетворення діацеталу **27b**

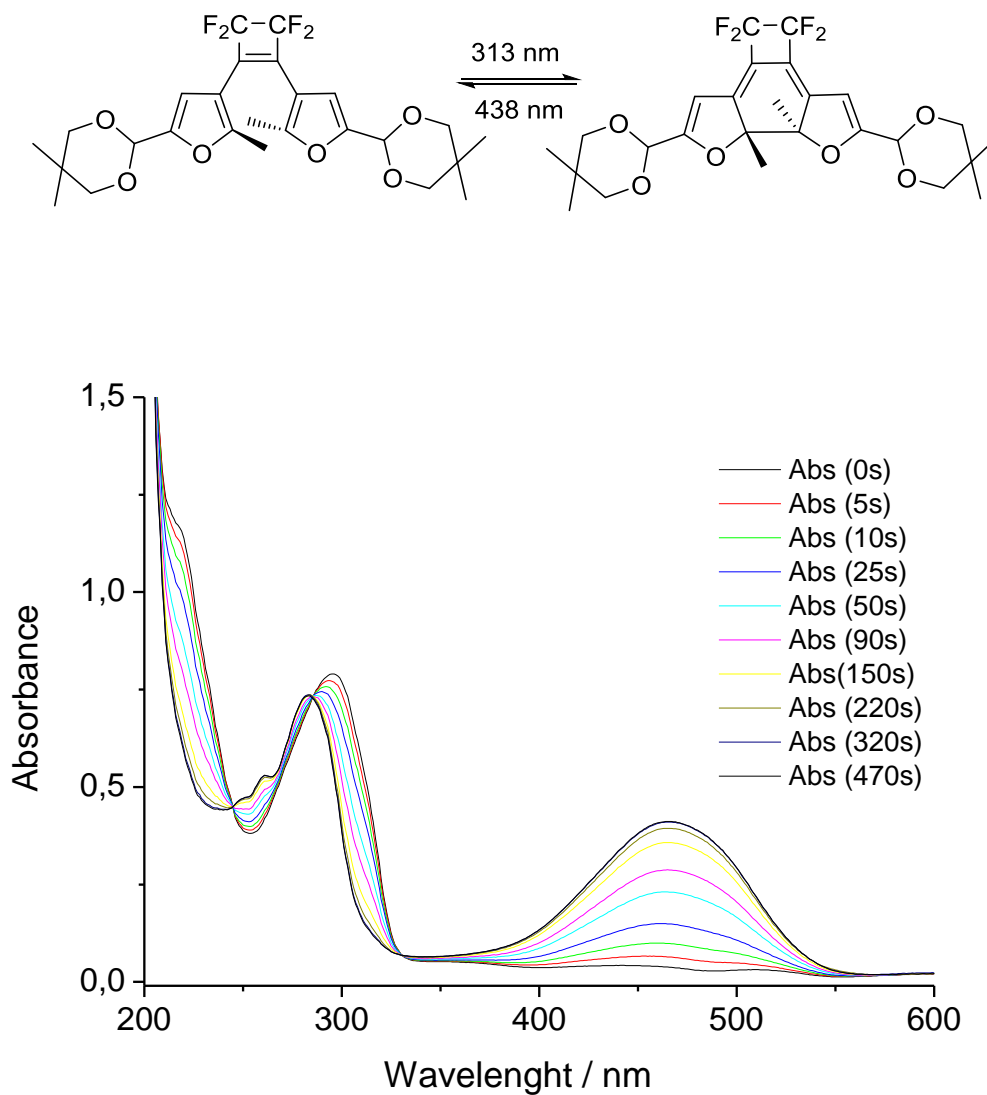
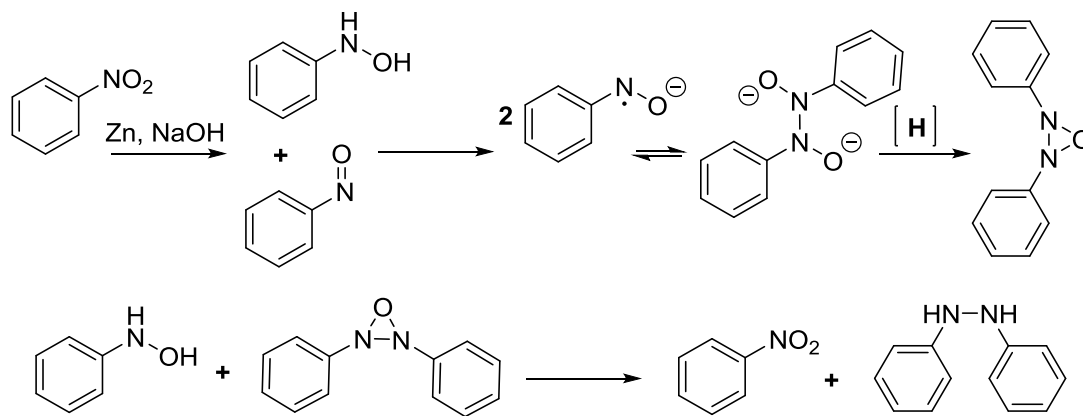


Рис. 9. Спектрокінетичний ряд опромінення **27b** в хлороформі світлом із довжиною хвилі 313 нм. Концентрація $c_0 = 3.89 \times 10^{-5}$ М, інтенсивність опромінення $I_0 = 1.32 \times 10^{-8}$ Ейнштейн $\times \text{см}^{-2} \times \text{с}^{-1}$, коефіцієнт екстинкції $\epsilon^{313}_{o \rightarrow c} = 2.03 \times 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ см}^{-1}$.

2.6. Синтез та фотохімічні властивості 4-4'-заміщених азобензолів

Аналіз літературних даних показав, що на сьогодні існує декілька методів синтезу 4,4'-заміщених азобензенів. Втім, стадії утворення N=N-зв'язку були в описаних методах здебільшого завершальними, а спроби відтворити методи подальшої модифікації вже отриманих *para*-заміщених азобензенів закінчилися невдало через складнощі відокремлення чисельних несиметричних побічних продуктів, що накопичувалися на кожній стадії (“Optical switching of coupled plasmons of Ag-nanoparticles by photoisomerisation of an azobenzene ligand”, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2007**, *9*, 651-658, P. Ahonen, D. Schiffrin, J. Paprotny, K. Kontturi; “Raman enhancement of azobenzene monolayers on substrates prepared by Langmuir-Blodgett deposition and electron-beam lithography techniques”, *Langmuir*, **2008**, *24*, 11313-11321, N. Marquestaut, A. Martin, D. Talaga, L. Servant, S. Ravaine et al). Навіть сам механізм відновлення нітробензенів у лужному середовищі часто переглядається у вчених колах (“Mechanism of the reduction of nitrobenzene in basic solution”, *Journal of the Korean Chemical Society*, **1976**, *20*, *1*, 56-58, I. Kim, J. Whang). Дослідження з використанням мічених атомів показали, що нітробензен під дією цинку в лужному середовищі перетворюється на нітрозобензен та фенілгідроксиамін, які взаємодіють з утворенням азоксибензену шляхом рекомбінації радикал-аніонного інтермедіату (схема 44). Однак, азоксибензен реагує далі з неповністю прореагувавшим фенілгідроксиаміном з утворенням вихідного нітробензену та 1,2-дифенілгідразину.

Схема 44. Продукти відновлення азобензену цинком у лужному середовищі

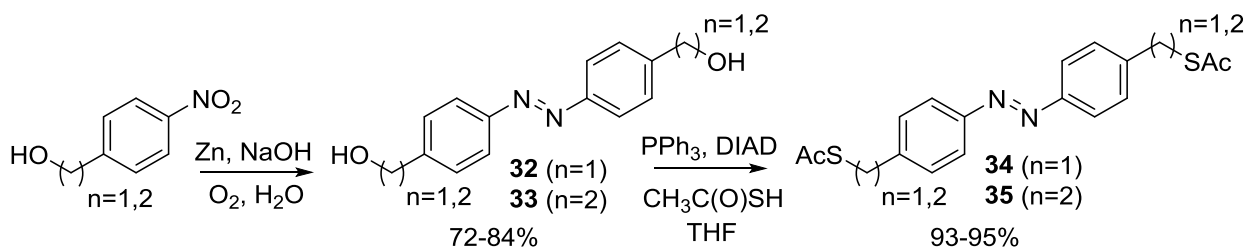


Для отримання цільових фотохромних тіоалкільних похідних азобензену довелося вдосконалити умови проведення синтезу. 4-гідроксиметилнітробензен було введено у взаємодію з цинковим пилом у лужному водно-спиртовому розчині при 70°C, що призвело до утворення суміші продуктів з фрагментом арил-N-N-арил. Після відокремлення неорганічних залишків шляхом гарячої фільтрації крізь реакційну суміш безпосередньо у колбі Бунзена продували повітря, таким чином отримуючи 4,4'-біс(гідроксиметил)азобензен **32** з виходом 72% після очищення перекристалізацією з бензену. Спроби заміни гідроксилу на атом бром (з використанням триметилсілброміду або трифенілфосфіну з тетрабромметаном) з метою введення тіольного фрагменту за допомогою тіосечовини були відкинуті через невисокі виходи реакції та необхідність додаткової стадії захисту бістіолу від окиснення. Варіант із тозилуванням гідроксилу і подальшою взаємодією з тіоацетатом калію також не виправдав сподівань через незручність виділення продукту реакції із реакційної суміші дуже схожих за властивостями сполук. Натомість заміну гідроксилу на тіоацильний фрагмент було проведено в одну стадію з виходом 93%, додаючи суміш тіооцтової кислоти та діолу до розчину трифенілфосфіну та дізопропілазодикарбоксилату у ТГФ.

Аналогічні перетворення було проведено з гомологічним 4-гідроксиетилнітробензенем, внаслідок чого було отримано 4,4'-біс(S-ацетилтіоетил)азобензен **35** з виходом 76% (у перерахунку на вихідну

нітропохідну) (схема 45). Структури сполук **34** і **35** були доведені за допомогою мас-спектрометрії високої роздільної здатності та спектроскопії ЯМР. У спектрах ^{13}C присутні характерні сигнали карбонільної групи при 195 м. ч. У спектрах ЯМР НМВС спостерігаються сигнали, що відповідають взаємодії метиленових протонів фрагменту SCH_2 з карбонільним атомом вуглецю.

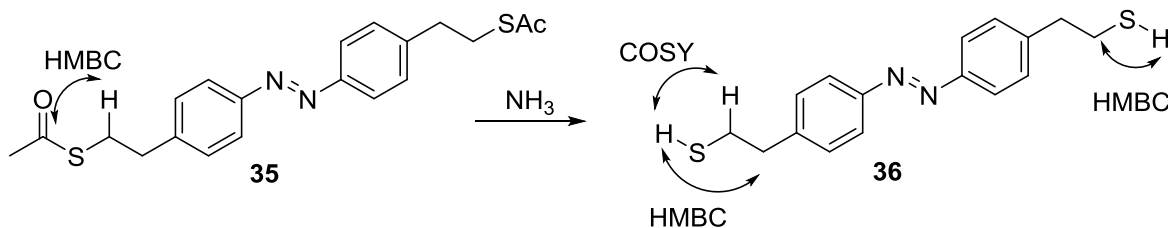
Схема 45. Отримання 4,4'-біс(S-ацилтіоалкіл)азобензенів



Отже, застосування *one-pot*-методики дозволило підвищити виходи цільових сполук та позбутися незручностей, пов'язаних з ізоляцією та очищенням азобензенів на проміжних стадіях.

Під час використання в експериментах з молекулярної провідності тіоалкільні похідні азобензенів необхідно було деацилювати *in situ*, тому для надання гарантій якості колегам-фізикам було виділено та охарактеризовано 4,4'-біс(тіоетил)азобензен **36**. Мультиплетність сигналів у протонному спектрі відповідає арилтіоетильному фрагменту: триплет, псевдоквартет та триплет для метиленових груп та тіолу відповідно. Відсутність окиснених дисульфідів у зразку підтверджено наявністю відповідних сигналів взаємодії тіольного протону із сусідніми метиленовими протонами та обома метиленовими атомами вуглецю у спектрах ЯМР COSY та НМВС відповідно (схема 46).

Схема 46. Зняття ацетального захисту з утворенням тіолу **36**



У даній роботі досліджено властивості транспорту електричного струму вздовж окремих азобензен-тіоалкільних молекул у механічно керованій з'єднувально-роз'єднувальній системі (МСВJ) при 4,2 К. Виміряно провідність окремих молекул, їх вольт-амперні характеристики та спектри IETS. Азобензени, модифіковані метиленовими групами у бічних ланцюгах з термінальним атомом сірки були розроблені, щоб контролювати міцність зчеплення між перемикаючим фрагментом фотохромної молекули і металевими електродами. Відомо, що процес фотоперемикання може бути пригнічений, коли перемикаючий фрагмент знаходиться занадто близько до золотих електродів. Крім того, бічні ланцюги мають привносити достатню гнучкість для адаптації молекули до відстані між електродами в обох геометричних станах без порушення контакту з металевими електродами.

Цис- або транс-ізомери, утворені шляхом опромінення УФ або видимим світлом відповідно, розміщуються на літографічно сформованих золотих електродах, а потім монтуються в спеціально розроблений кріостат, оснащений системою МСВJ.

Азобензени змінюють свою конформацію в результаті цис-транс-ізомеризації під дією опромінення ультрафіолетовим або видимим світлом і, як очікується, при цьому значно змінюється провідність молекулярних пристроїв. Цис-ізомери мають кращу провідність, ніж транс-ізомери: $(4.9 \pm 3.4) \cdot 10^{-7} G_0$ та $(1.6 \pm 0.7) \cdot 10^{-7} G_0$ відповідно, де квант провідності $G_0 = 2e^2/h$. Цю відносно невелику різницю між значеннями провідності цис- і транс-форм і невелике значення провідності пояснено впливом бічних метиленових фрагментів, які виступають як тунельні бар'єри, що впливають на падіння напруги у перемикаючій ділянці азобензену.

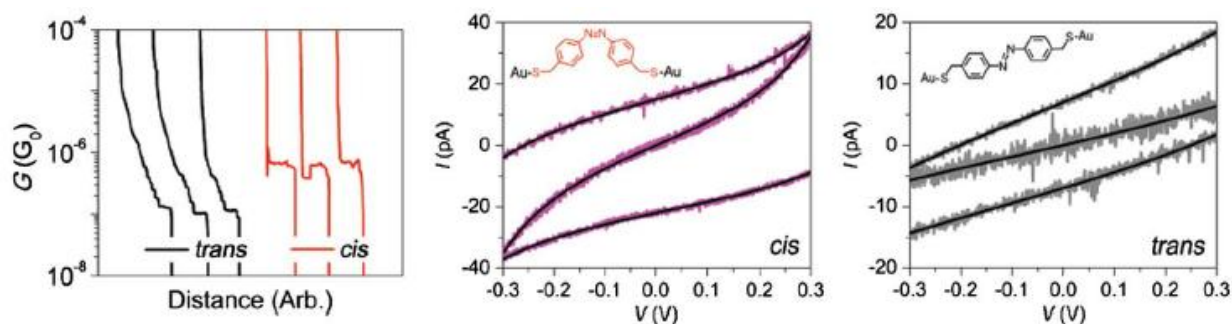


Рис. 10. Характеристична залежність «провідність-відстань» та I-V криві для азобензену 34 у системі МСВІ.

Було експериментально і теоретично досліджено еластичний і непружний транспорт струму в окремих молекулах азобензенів; результати показують, що відповідальний за проходження струму енергетичний рівень транс-ізомеру сильніше відрізняється від енергетичного рівня Фермі електроду, ніж відповідний рівень цис-ізомеру, що призводить до зниження провідності приблизно втричі.

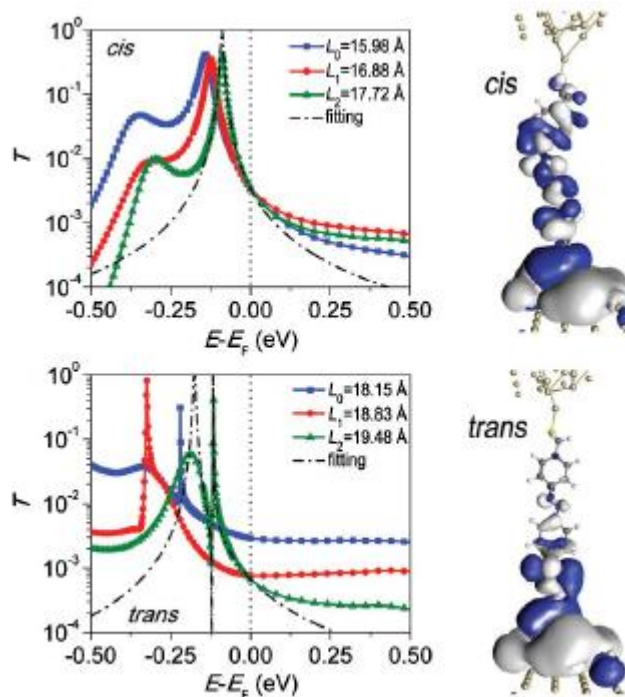


Рис. 11. Криві трансмісії для *цис*- та *транс*-ізомерів 34 для різних міжконтактних відстаней.

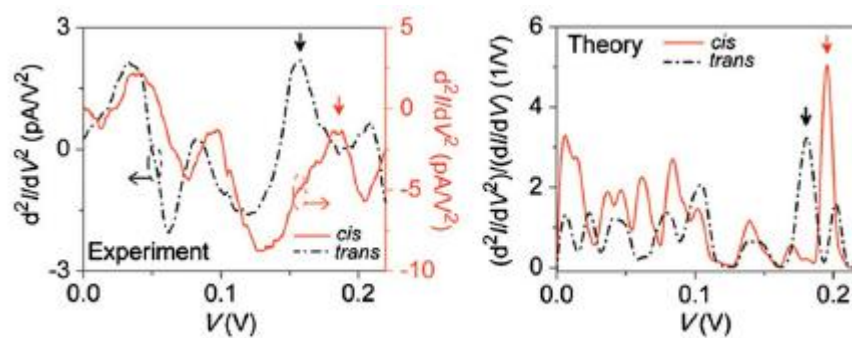


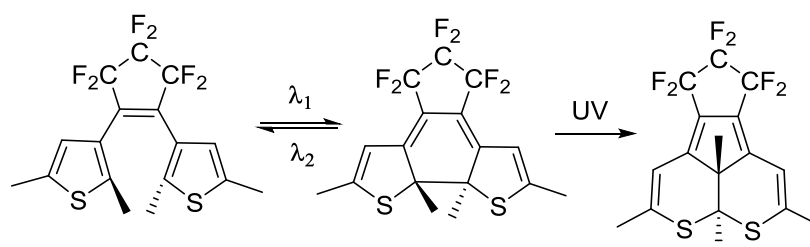
Рис. 12. Експериментальні (для 6 меВ) та теоретично розраховані (для 5 меВ) спектри ІЕТС *цис*- та *транс*-ізомерів 34 за 4.2 К.

РОЗДІЛ III. ПЕРЕТВОРЕННЯ ДІАРИЛЕТЕНІВ ПІД ДІЄЮ ОСНОВ-НУКЛЕОФІЛІВ

На сьогодні відомо багато прикладів використання діарилетенів у різних галузях фізики, біології та матеріалознавства. Очевидними вимогами до матеріалів на основі фотоперемикачів є їх чистота та стабільність під час застосування. Хімічну чистоту та однорідність у достатній мірі гарантують сучасні методи аналізу, але, наприклад, опір утомі або здатність до перегрупувань при робочій температурі або опроміненні можна охарактеризувати лише розуміючи взаємозалежність «структура-властивість» в окремому класі сполук та механізм процесу деградації (або перетворення) на молекулярному рівні. Саме тому надзвичайну увагу привертають хімічні та фотохімічні трансформації діарилетенів, які відбуваються за умов, в яких працюють матеріалознавці та інші дослідники фотохромних матеріалів на макрорівні.

Цінність діарилетенів полягає у можливості їх зворотнього перемикання між двома станами, різними за електронною структурою, провідністю та в меншій мірі геометрією, під дією опромінення світлом з різними довжинами хвиль. Паралельно протікає реакція фотоізомеризації закритої форми, що призводить до незворотної деградації фотохромного матеріалу (схема 47)^{68, 71}.

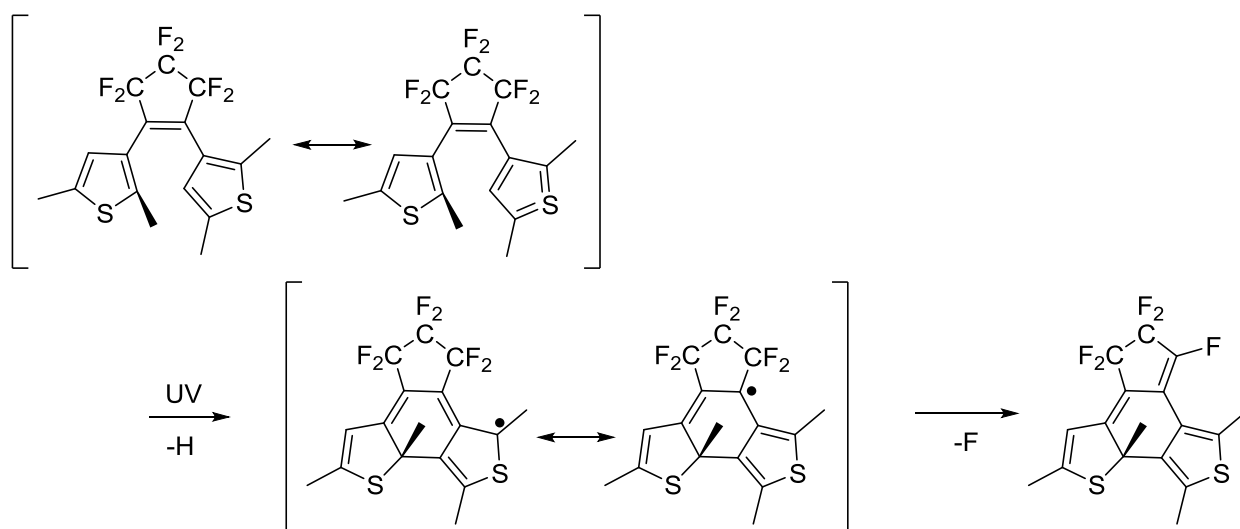
Схема 47. Деградація діарилетенів під дією УФ-опромінення



Фотохромні β-незаміщені дітієнілети здатні до внутрішньомолекулярної незворотної фотоциклізації під дією опромінення

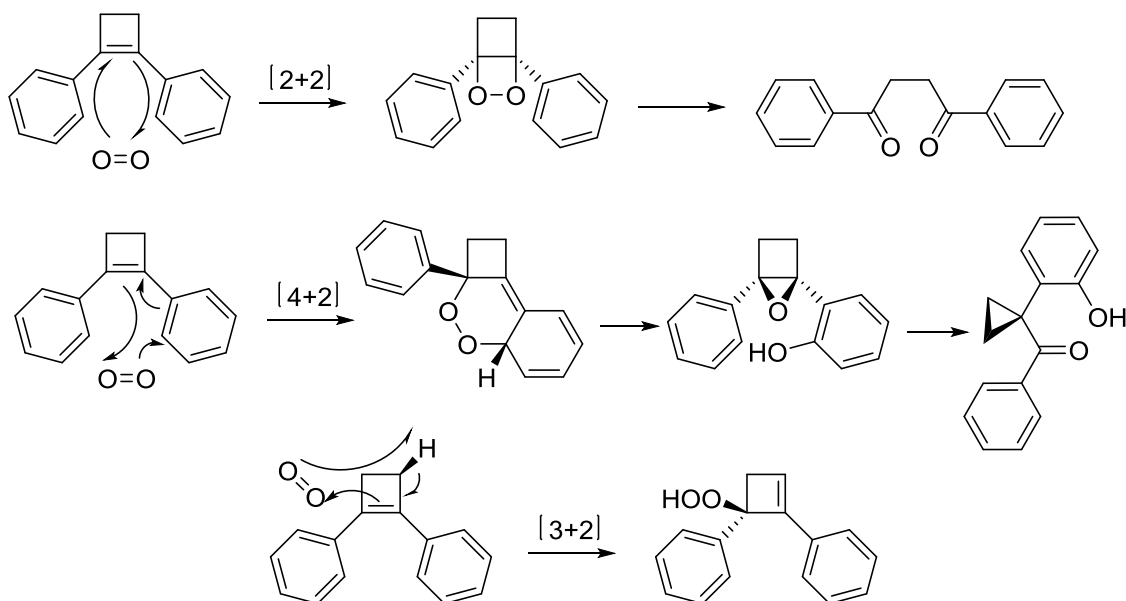
тих довжин хвиль, які використовуються для зворотнього фотоперемикання (“Fatigue mechanism of photochromic 1,2-bis(2,5-dimethyl-3-thienyl)perfluorocyclopentene”, Bull. Chem. Soc. Jpn., **2000**, 73, 2389-2394, K. Higashiguchi, K. Matsuda, S. Kobatake, T. Yamada, T. Kawai, M. Irie) (схема 48).

Схема 48. Механізм деструктивної фотоциклізації діарилетену



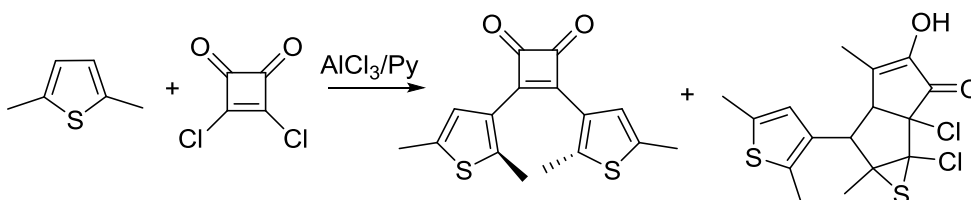
Етеновий фрагмент діарилетенів здатний до приєднання молекулярного кисня, що викликає певні незручності під час проведення експериментів з фотохромними матеріалами (“Quantitative self-sensitized photooxidation of 1,2-diarylcyclobutene derivatives by singlet oxygen”, Synthesis, **2007**, 9, 1421-1425, J. Kühni, J.-L. Debieux, P. Belser) (схема 49).

Схема 49. Взаємодія діарилциклобутенів із киснем



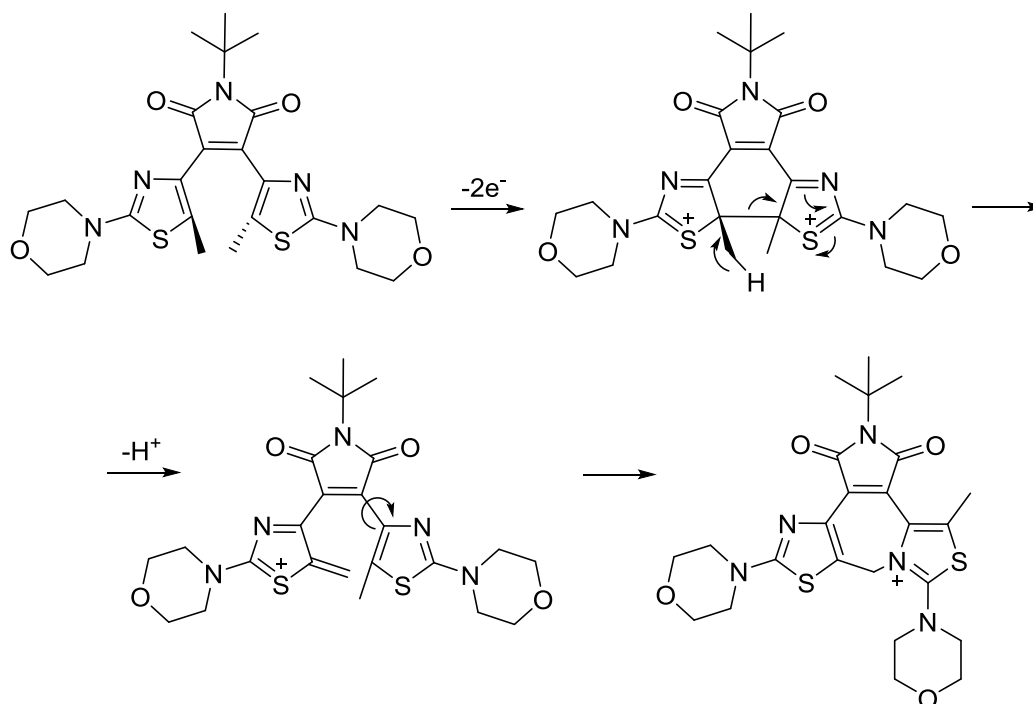
Незворотні перетворення діарилетенів трапляються навіть під час синтезу перемикаючого фрагменту, тобто на початкових стадіях (“Photochromic dihetarylethenes p.13”, Russ. Chem. Bull. Int. Ed., **2002**, 51(8), 1510-1514, M. Krayushkin, V. Shirinian, L. Belen’kii, A. Shadronov та ін.) (схема 50).

Схема 50. Деградація діарилетенів під час їх отримання



Окисне замикання циклу в діарилетені може супроводжуватися утворенням семичленного циклу в фотохромному фрагменті молекули (“Switching with orthogonal stimuli: electrochemical ring-closure and photochemical ring-opening of bis(thiazolyl)maleimides”, Chem. Sci., **2013**, 4, 1028-1040, M. Herder, M. Utecht, N. Manicke, L. Grubert et al) (схема 51).

Схема 51. Електрохімічна деградація діарилетену



Увагу привертає той факт, що вищенаведені продукти перетворень діарилетенів було виділено та охарактеризовано завдяки увазі та цікавості синтетиків-експериментаторів, які мали час та натхнення для аналізу мінорних побічних продуктів проведених реакцій.

Під час виконання дисертаційної роботи багато уваги було приділено оптимізації методів синтезу цільових сполук з метою запобігання утворення побічних продуктів реакцій отримання та модифікації діарилетенів, або принаймні спрямування реакцій у бік збільшення виходів бажаних сполук.

Тому дуже несподіваними виявилися виходи проведених реакцій конденсації карбонільних груп бісальдегіду **10** з активними метиленовими компонентами: вони були систематично нижчими за очікувані і несумірними з аналогічними виходами добре вивчених процедур. Увагу також було звернуто на нехарактерне інтенсивне забарвлення реакційної суміші у малиновий або синьо-зелений колір. Оскільки вихідна сполука і можливі продукти реакції мали містити у своєму складі гексафлуороциклопентеновий фрагмент, після видалення розчинника з реакційної суміші було знято спектр ^{19}F ЯМР (рис. 13). Крім сигналів очікуваного симетричного продукту

конденсації **18** у спектрі був присутній набір дещо уширених дублетів із схожими КССВ.

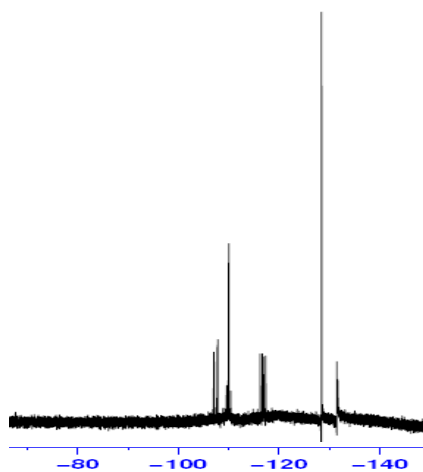


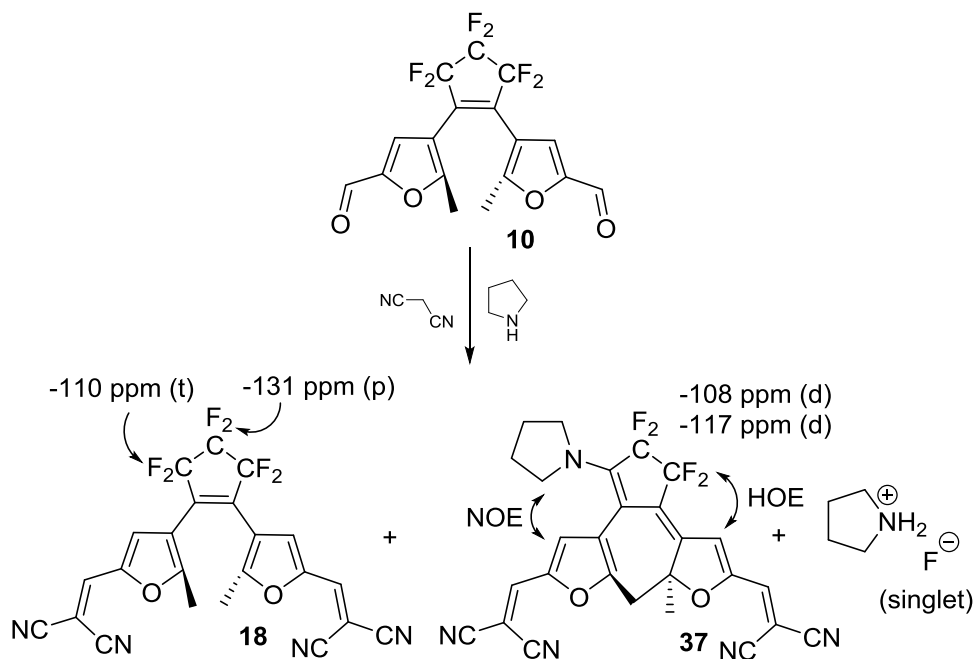
Рис. 13. Спектр ЯМР ^{19}F реакційної суміші.

Спектри ЯМР ^{19}F симетричних 1,2-діарилгексафлуорциклопентенів містять два характерні сигнали: псевдотриплет при -110 м. ч. та псевдоквінтет при -131.5 м. ч. з відносною інтенсивністю 4:2. Аналіз реакційної суміші під час взаємодії діфурилетенового бісальдегіду **10** з малодінітрилом в присутності піролідину виявив (окрім очікуваної тетранітрильної похідної **18**) присутність невідомої флуорвмісної сполуки з парами дублетів при -108 та -117 м. ч., а також еквімолярної кількості гідрофлуориду піролідину

Аналіз відповідного протонного спектру не призвів до ідентифікації утворених сполук. Після численних спроб вдалося отримати фракцію малинового кольору шляхом хроматографії з використанням силікагелю у присутності основи в елюенті. Хроматомас-спектр підтвердив наявність однієї сполуки з молярною масою 519, що відрізнялася від молярної маси очікуваного продукту конденсації 488 на 31. Оскільки в реакційній суміші був присутній піролідин, а у спектрі ^{19}F ЯМР спостерігалися лише чотири дублети з відносними інтегральними інтенсивностями 1:1:1:1, було висунуто

припущення, що молекула фотохромного продукту конденсації приєднала піролідин і втратила два атоми флуору та два атоми водню.

Схема 52. Утворення циклогепта-1,4-дієнового кільця з перемикаючого гекса-1,3,5-трієнового фрагменту діарилетену



Контрольний експеримент із використанням піперидину замість піролідину призвів до виділення гомологічної сполуки малинового кольору з масою 533 та майже ідентичним спектром ^{19}F ЯМР. У протонних та вуглецевих спектрах спостерігалися подвоєння кількості сигналів діарилетену та поява відповідних піролідінових (або піперидинових) сигналів. Найбільш сильні зміни спостерігалися в аліфатичній ділянці спектрів: синглет метильних груп при 2 м. ч. зник, а натомість з'явилися два дублети при 3 м. ч. та синглет при 1 м. ч з відносними інтегральними інтенсивностями 1:1:3 відповідно. Питання щодо природи зв'язку між діарилетеновим фрагментом та піролідиним (ковалентно приєднані чи йонна пара) було вирішено за допомогою двовимірної спектроскопії ЯМР. Дійсно, піролідин був ковалентно з'єднаний із флуорованим кільцем, про що свідчили відповідні сигнали взаємодії протонів у другому та п'ятому положеннях піролідінового

кільця з сусіднім атомом флуору, протоном фуранового кільця та атомом вуглецю зв'язку C-N. Оскільки під дією УФ-опромінення на розчин невідомої сполуки не відбулося фотоперемикання, було припущено, що фотохромний гексатрієновий фрагмент діарилетену також зазнав структурних змін.

Узагальнення вищенаведених фактів дозволило запропонувати структуру невідомої сполуки, яка не протирічила експериментальним хімічним і спектроскопічним даним.

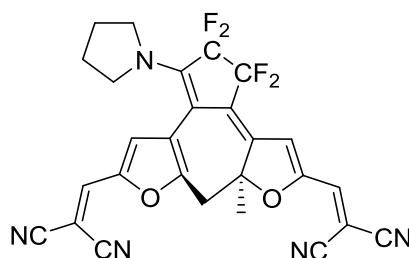


Рис. 14. Запропонована структура виділеної забарвленої сполуки (зображено один з двох енантіомерів)

Наступним кроком було дослідження умов реакції конденсації бісальдегіду **10** з малодінітрилом, оскільки саме з цією метиленактивною сполукою вдалося виділити стабільні продукти взаємодії з циклічними амінами.

По-перше, було протестовано вплив розчинника. Реакція іде як у неполярних (бензол), так і у полярних протонних (метанол, етанол) і апротонних (ДМФА) розчинниках.

По-друге, реакцію було проведено в аеробних та анаеробних умовах, щоб виключити вплив кисню. Реакція іде як на повітрі, так і у дегазованому розчині.

По-третє, успішне виділення продукту конденсації та приєднання піролідину після реакції у темряві дозволило відкинути радикальний механізм нового перетворення.

Нарешті було проведено скрінінг основ. У присутності гідроксил-іону, алкоголятів лужних металів або первинних амінів реакція конденсації супроводжувалась утворенням забарвлених побічних продуктів, але реакційна суміш швидко набувала темного кольору, і з неї вдавалося виділити тільки симетричний продукт конденсації. Третинні аміни у каталітичній кількості не викликали жодних змін, у той час як їх надлишок призводив до утворення неідентифікованих продуктів темного кольору. Використання вторинних амінів в якості основ призвело до найкращих результатів: паралельно із реакцією конденсації утворювався невідомий забарвлений продукт у достатній для ідентифікації кількості.

Таблиця 2. Утворення побічних продуктів під дією різних основ на розчин бісальдегіду та малонітрилу

Основа	Продукт
піролідин	суміш 18 і 37
піперидин	суміш 18 і 38
метилбутиламін	суміш 18 і 39
метилаліламін	суміш 18 і 40
діциклогексиламін	суміш 18 , 41 і 42
піридин	18
тіазолідин	18

З реакційної суміші у разі використання діциклогексиламіну було виділено (крім **18** і **41**) забарвлену у зелено-синій колір важкорозчинну сполуку із подібними до **41** спектральними властивостями за винятком відсутніх сигналів аміну. Мас-спектр з піком 513 [М-Н] в негативному модусі відповідав найбільш ймовірно сполуці **42**, утвореної в результаті «приєднання» малонітрильного фрагменту до циклопентенового кільця, яке «втратило» два атоми флуору (рис. 15).

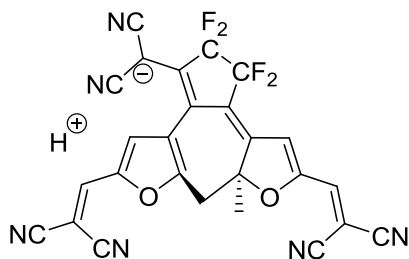
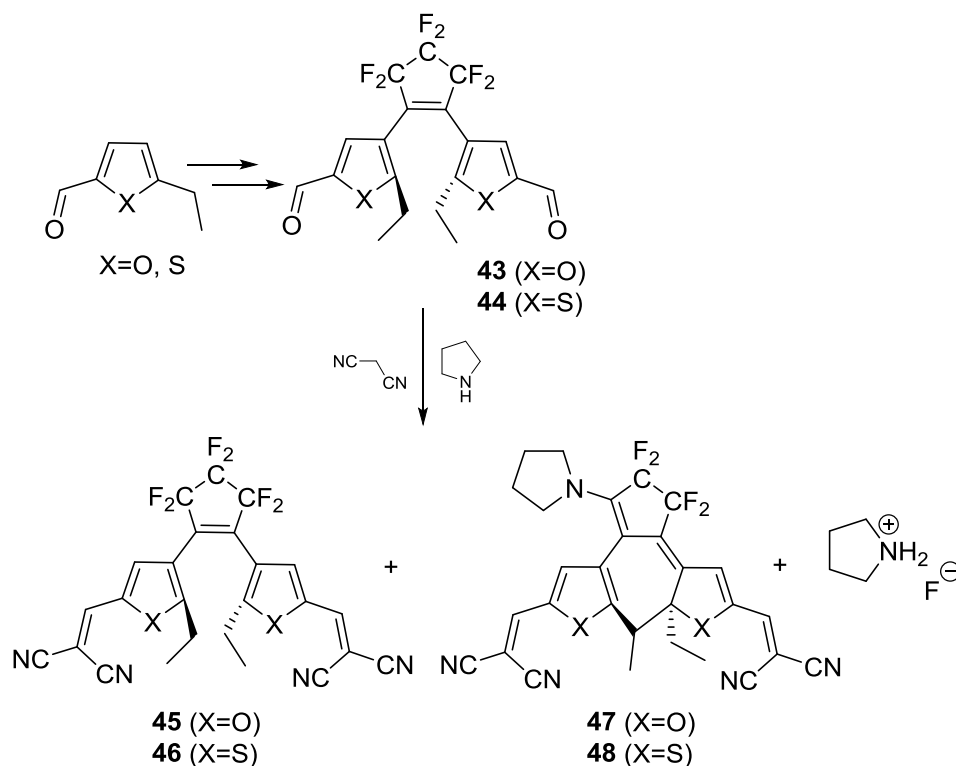


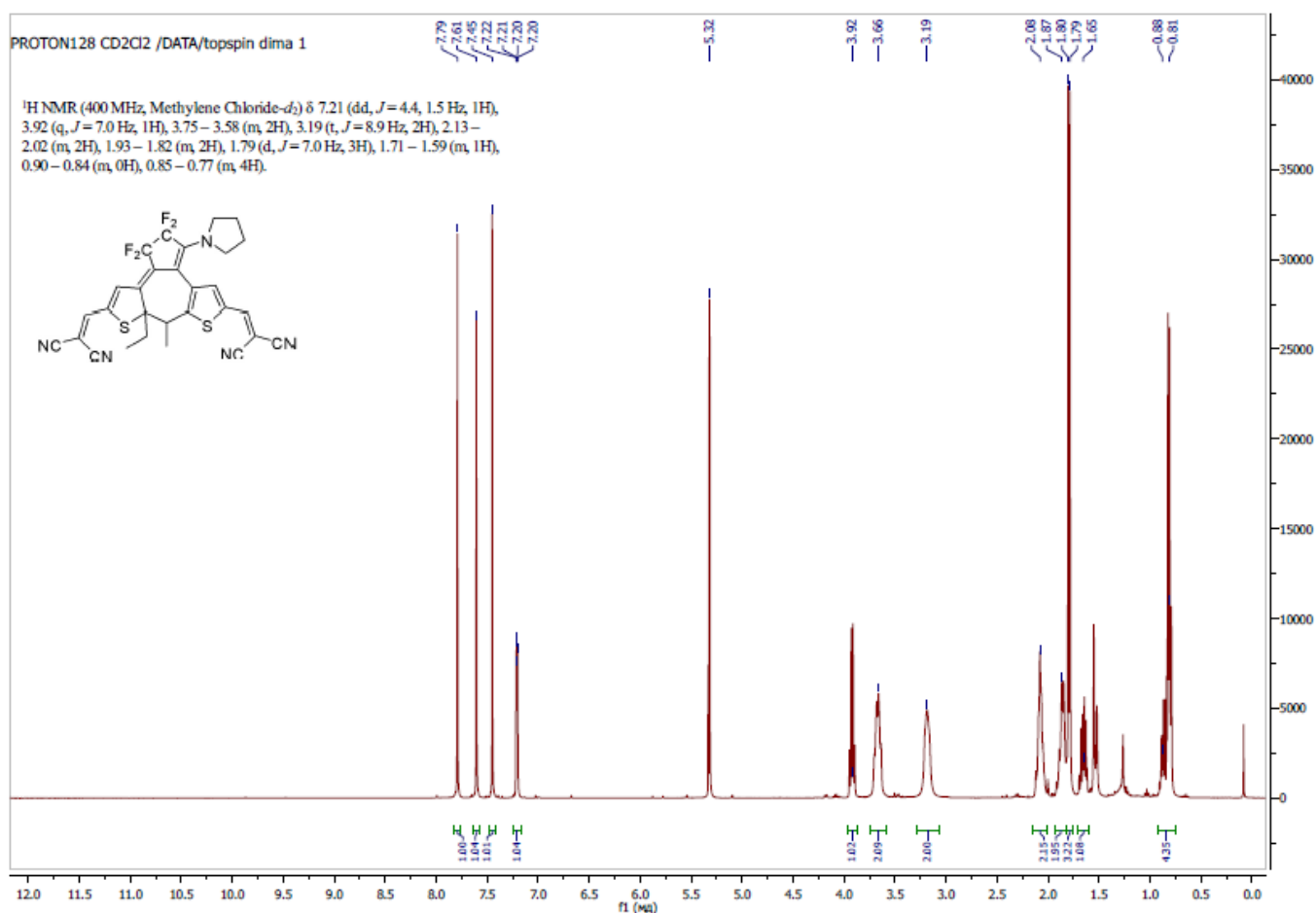
Рис. 15. Молекулярна структура сполуки **42** згідно даних спектроскопії ЯМР та мас-спектрометрії

Для більш детального вивчення перебігу реакції утворення незвичайних похідних циклогепта-1,4-дієну було синтезовано (аналогічно до **18** і **37**) гомологічні діфурил- та дітієнілетенові малонітрильні похідні **45-48**, в яких метильні групи перемикаючого фрагменту було замінено на етильні (схема 53).

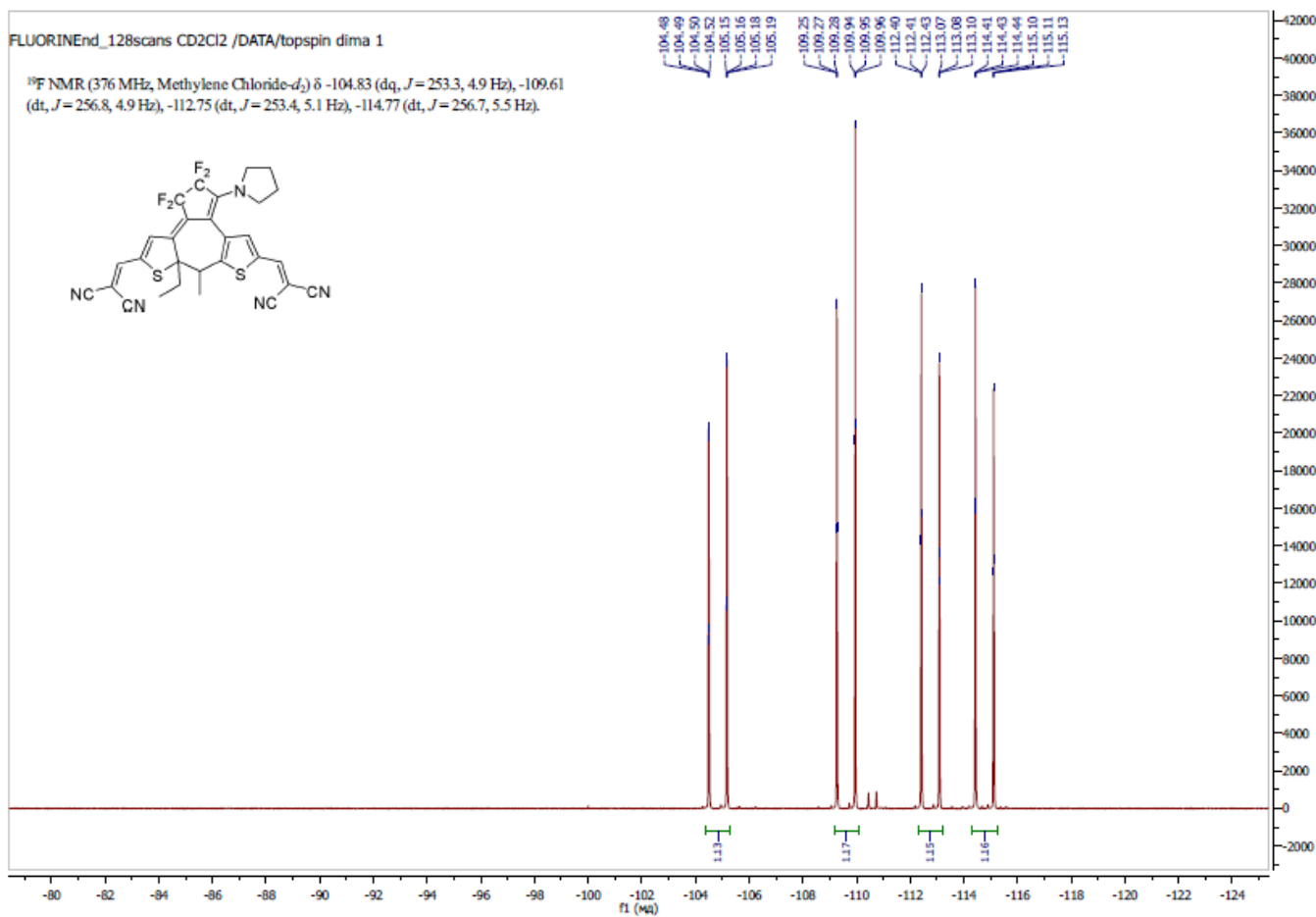
Схема 53. Синтез діарилетенів із етильними замісниками у перемикаючому фрагменті та їх перетворення під дією піролідину



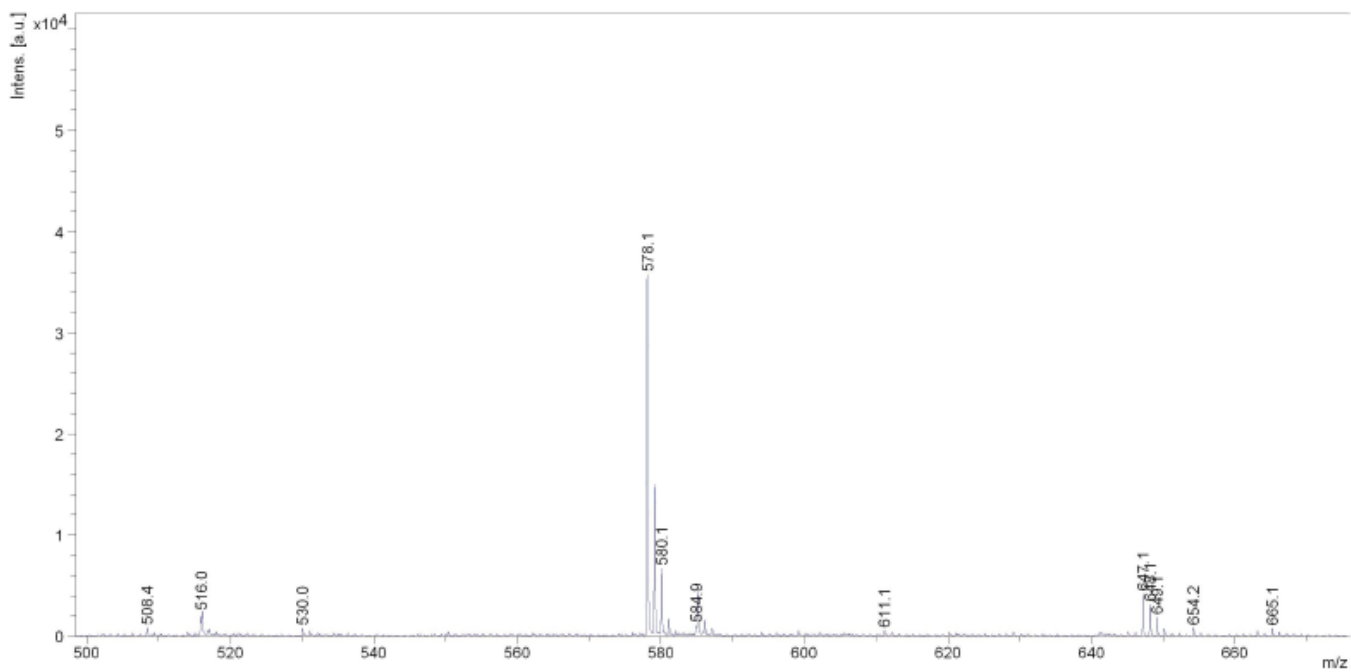
Результатом численних спроб отримати стабільну сполуку нового типу став успішний синтез та виділення у вигляді монокристалів піролідинової похідної продукту трансформації фотохромного дігієнілетену **48**. У протонному спектрі чітко видно дисиметричні сигнали в ароматичній ділянці, які відповідають протонам тієнового та дігідротієнового фрагментів молекули, а також мультиплети протонів піролідинового кільця. У спектрі ЯМР ^{19}F присутні чотири (псевдо)дублети, що свідчить про магнітну нееквівалентність всіх чотирьох атомів флуору, що в свою чергу цілком узгоджується із запропонованою структурою **48**.



a)



б)



с)

Рис. 16. Мас-спектр (с) та спектри ЯМР ^1H (а) та ^{19}F (б) сполуки 48

Рентгеноструктурний аналіз цієї сполуки дозволив однозначно встановити її структуру та підтвердити припущення щодо механізму перетворення (рис. 17).

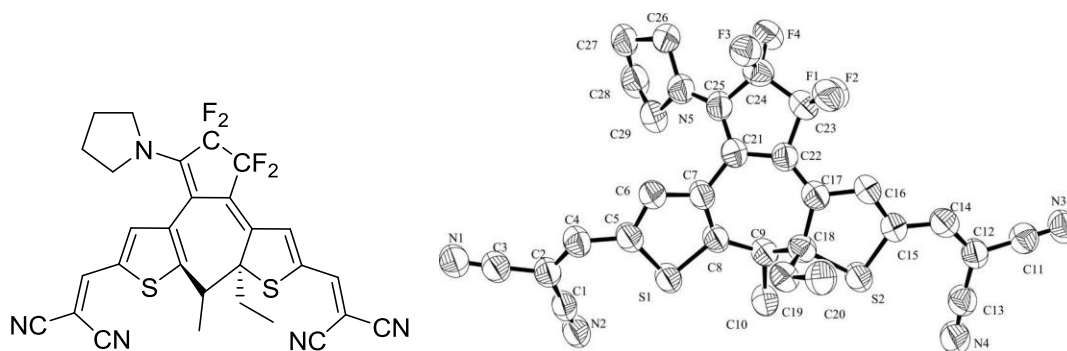


Рис. 17. Молекулярна структура енаміну 48

Запропоновано наступний механізм: спочатку відбувається депротонування метильної групи діарилетену. Мезомерно стабілізований карбаніон атакує сусіднє гетероароматичне кільце, внаслідок чого відбувається зсув електронної густини вздовж супряжених подвійних зв'язків з наступним відщепленням флуорид-іону. Далі відбувається заміщення атому флуору у вінільному положенні на піролідиновий фрагмент (схема 54). Припущення щодо такого перебігу реакції підтверджують ізольовані гомологічні сполуки **42** і **49**, де в якості нуклеофілу замість основного каталізатору виступив депротонований реагент (рис. 18). Дані мас-спектрометрії (отримані у негативному режимі) підтвердили карбаніонну природу отриманих продуктів заміщення атому флуору на малодінітрильний фрагмент (513.0740 для [М-Н] сполуки **42** та 541.1078 для [М-Н] сполуки **49** відповідно).

Схема 54. Запропонований механізм утворення похідних циклогекса-1,4-дієну з діарилетену під дією вторинних амінів

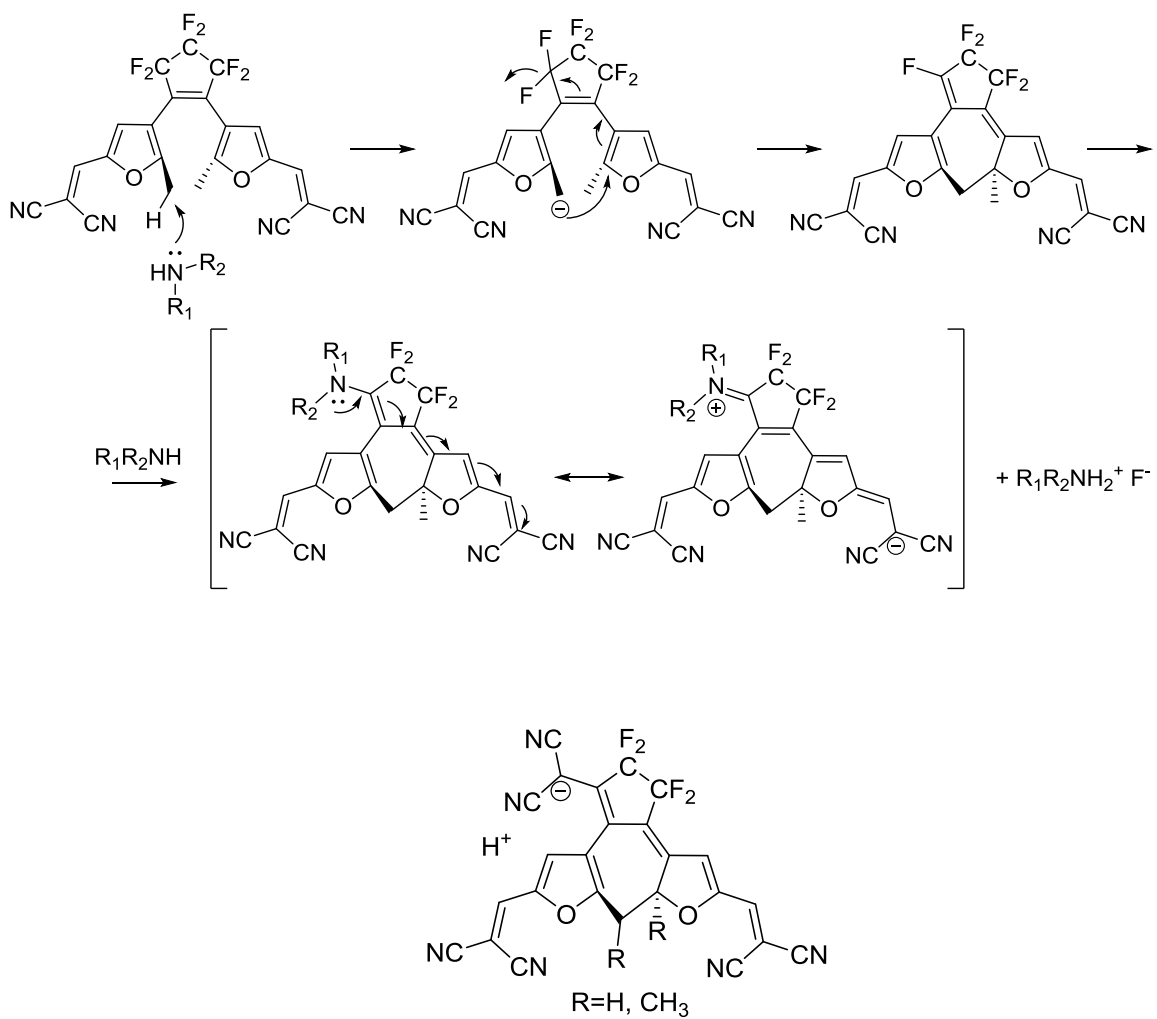


Рис. 18. Молекулярна структура гомологічних сполук 42 і 49

Розділ IV. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА

Усі операції з чутливими до вологи та кисню сполуками були виконані в атмосфері азоту, використовуючи колби Шленка.

Розчинники були очищені та зневожені за стандартними процедурами.

Вихідні сполуки були придбані у компаній Acros, Sigma-Aldrich, Fluka, Fluorochem, ABCR і AlfaAesar.

Хроматографічне розділення сумішей виконувалося на МС Kieselgel 60 (сілікагель Macherey-Nagel, Düren, Німеччина).

Тонкошарову хроматографію було виконано на полімерних пластинах Polygram Sil G/uv₂₅₄ (0.2 мм сілікагелю, Macherey-Nagel, Düren, Німеччина). Для проявлення використовувалася ультрафіолетова лампа (254 нм).

Елементний аналіз був виконаний на CHN-аналізаторі Heraeus (CHN-O-RAPID) лабораторією мікроаналізу університету Констанц.

Аналітична HPLC була виконана на колонці Merck RP-18 (250 x 4.1 мм) з використанням градієнтної ацетонитрильно-водної суміші (УФ-проявлення при 254 нм).

GC/MS було виконано на приладі GC/MS Agilent 7890A/5975C (EI, 70 eV). Спектри HRMS ESI/FT-ICR були зареєстровані на приладі APEX Bruker II FT/ICR. Спектри FAB MS були отримані на приладі Finnigan MAT 8200. Спектри MALDI-TOF були зареєстровані на приладі Bruker Biflex III. ІЧ-спектри були зареєстровані на спектрометрі Perkin-Elmer 100. УФ-спектри були зареєстровані на спектрофотометрі CARY 50.

Спектри ЯМР були зареєстровані на спектрометрах Bruker Avance DRX600 (600 МГц) та ECP-Eclipse Jeol 400 (400 МГц). Константи спінової взаємодії J наведені в герцах. Використовано наступні скорочення для опису мультиплетів: с – синглет, д – дублет, т – триплет, к – квартет, п – пентет, дд – дублет дублетів, тт – триплет триплетів, м. – мультиплет.

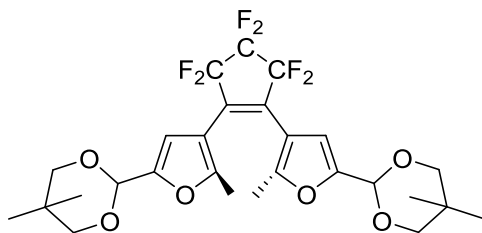
У наступних описах спектрів ЯМР для зручності використано наступну нумерацію атомів вуглецю в молекулах діарилетенів:



1,2-Біс(5-(1,3-діоксолан-2-іл)-2-метилфуран-3-іл)перфлуорциклопентен (3а)

До розчину **2a** (7.58 г, 32.7 ммоль) у сухому ТГФ (50 мл) додали крапля за краплею *t*BuLi (52.5 мл, 79 ммоль, 1.5 М/гексан) при -78°C в атмосфері N_2 , і реакційна суміш перемішувалася протягом 30 хвилин при -78°C . Розчин октафлуорциклопентену (2.2 мл, 16.4 ммоль) у сухому ТГФ (5 мл) було додано до реакційної суміші крапля за краплею впродовж 5 хвилин, після чого реакційну суміш було нагріто до кімнатної температури і залишено на ніч. Після нейтралізації водним розчином NH_4Cl органічний розчинник було вилучено у вакуумі масляного насоса, до залишку додано 100 мл води, і утворену суміш було екстраговано діетиловим етером (3x100 мл). Об'єднані органічні фази були висушені над MgSO_4 , і розчинник було вилучено у вакуумі. Після хроматографії залишку на колонці було отримано 2.84 г **3a** у вигляді жовтого масла, яке було достатньо чистим для використання у наступній стадії. Сполука була отримана в аналітично чистій формі у вигляді слабо забарвлених у коричневий колір кристалів після перекристалізації з гексану. Вихід: 36 %. $R_f = 0.31$ (сілікагель, гексан/ЕтОАс 2:1); т. топл. $98-99^{\circ}\text{C}$; ^1H ЯМР (400 МГц, CDCl_3 , 25°C): $\delta = 1.96$ (с, 6H; CH_3), 3.93-4.01 (м, 4H; CH_2), 4.04-4.11 (м, 4H; CH_2), 5.80 (с, 2H; CH (ацеталь)), 6.42 м. ч. (с, 2H; Ar-H (фурил)); ^{13}C ЯМР (100 МГц, CDCl_3 , 25°C): $\delta = 13.51$ (CH_3), 65.25 (CH_2), 97.27 (CH (ацеталь)), 109.30 (C-4), 109.49 (C-3), 110.9 (м, $\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2$), 116.25 (тт, $^1J(\text{C},\text{F}) = 257$, $^2J(\text{C},\text{F}) = 24$ Гц; $\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2$), 132.37 (т, $^2J(\text{C},\text{F}) = 24$ Гц; CCF_2), 150.60 (C-5), 153.88 м. ч. (C-2); ^{19}F ЯМР (376 МГц,

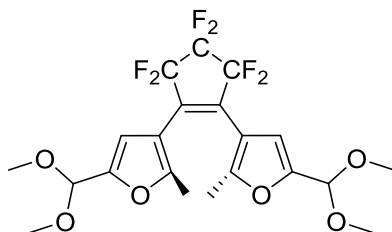
CDCl_3 , 25°C): $\delta = -110.10$ (т, $^3J(\text{F},\text{F}) = 5.2$ Гц, 4F; $\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2$), -131.63 м. ч. (м, 2F; $\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2$); ІЧ: $\nu = 2896, 1685, 1612, 1292, 1279$ cm^{-1} ; ESI-MS: m/z : 480 $[\text{M}]^+$, 435.73; HRMS теор. для $\text{C}_{21}\text{H}_{18}\text{F}_6\text{O}_6$ $[\text{M}+\text{H}]^+$: 481.1080; знайдено: 481.1069; елементний аналіз теор. (%) для $\text{C}_{21}\text{H}_{18}\text{F}_6\text{O}_6$: С 52.51, Н 3.78; знайдено: С 52.48, Н 3.95.



1,2-Біс(5-(5,5-діметил-1,3-діоксан-2-іл)-2-метилфуран-3-іл)-перфлуорциклопентен (3b)

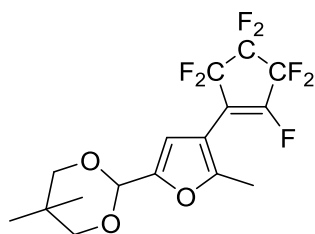
До розчину **2a** (2.41 г, 8.77 ммоль) у сухому ТГФ (50 мл) додали крапля за краплею *n*BuLi (6.1 мл, 9.76 ммоль, 1.6 М/гексан) при -78°C в атмосфері N_2 , і реакційна суміш перемішувалася протягом 30 хвилин при -78°C . Розчин октафлуорциклопентену (0.57 мл, 4.3 ммоль) у сухому ТГФ (5 мл) було додано до реакційної суміші крапля за краплею впродовж 5 хвилин, після чого реакційну суміш було нагріто до кімнатної температури і залишено на ніч. Після нейтралізації водним розчином NH_4Cl органічний розчинник було вилучено у вакуумі масляного насоса, до залишку додано 100 мл води, і утворену суміш було екстраговано діетиловим етером (3x100 мл). Об'єднані органічні фази були висушені над MgSO_4 , і розчинник було вилучено у вакуумі. Після хроматографії залишку на колонці було отримано 1.06 г **3b** у вигляді жовтого масла, яке було достатньо чистим для використання у наступній стадії. Сполука була отримана в аналітично чистій формі у вигляді білих кристалів після перекристалізації з гексану. Вихід: 43 %; т. топл. $130-133^\circ\text{C}$; ^1H ЯМР (400 МГц, CDCl_3 , 25°C): $\delta = 0.79$ (с, 6H; CH_3), 1.28 (с, 6H; CH_3), 1.99 (с, 6H; CH_3 (фурил)), 3.59 (д, $^2J(\text{H},\text{H}) = 10.9$ Гц; 4H; CH_2), 3.75 (д, $^2J(\text{H},\text{H}) = 11.3$ Гц, 4H; CH_2), 5.39 (с, 2H; CH (ацеталь)), 6.47 м. ч

(с, 2H; Ar-H (фурил)); ^{13}C NMR (100 МГц, CDCl_3 , 25°C): $\delta = 13.65$ (CH_3 (фурил)), 21.97 (CH_3), 23.09 (CH_3), 30.55 ($\text{C}(\text{CH}_3)_2$), 77.66 (CH_2), 95.75 (CH (ацеталь)), 108.35 (C-4), 109.71 (C-3), 110.81 (м, $\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2$), 116.22 (м, $\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2$), 132.43 (м, CCF_2), 150.45 (C-5), 153.42 м. ч. (C-2); ^{19}F ЯМР (376 МГц, CDCl_3 , 25°C): $\delta = -110.01$ (т, $^3J(\text{F},\text{F}) = 5.2$ Гц, 4F; $\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2$), -131.67 м. ч. (м, 2F; $\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2$); ІЧ: $\nu = 2962, 2855, 1395, 1275$ cm^{-1} ; FAB MS: m/z : 565 $[\text{M}+1]^+$; HRMS теор. для $\text{C}_{27}\text{H}_{30}\text{F}_6\text{O}_6$ $[\text{M}+\text{H}]^+$: 565.2019; знайдено: 565.2004; елементний аналіз теор. (%) для $\text{C}_{27}\text{H}_{30}\text{F}_6\text{O}_6$: С 57.45, Н 5.36; знайдено: С 57.22, Н 5.39. Закрита форма **3b**: темно-жовта аморфна речовина; ^1H ЯМР (400 МГц, CDCl_3 , 25°C): $\delta = 0.78$ (с, 6H; CH_3), 1.23 (с, 6H; CH_3), 1.59 (с, 6H; CH_3 (фурил)), 3.53 (д, $^2J(\text{H},\text{H}) = 11.3$ Гц; 4H; CH_2), 3.72 (м, 4H; CH_2), 5.11 (с, 2H; CH (ацеталь)), 6.00 м. ч. (с, 2H; Ar-H (фурил)); ^{19}F ЯМР (376 МГц, CDCl_3 , 25°C): $\delta = -114.26$ (т, 4F, $^3J(\text{F},\text{F}) = 6.1$ Гц; $\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2$), -133.75 м. ч. (м, 2F; $\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2$).

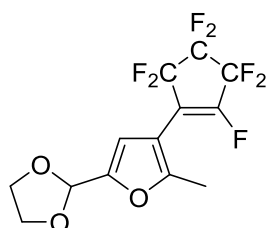


1,2-Біс(5-(диметокси)-2-метилфуран-3-іл)перфлуорциклопентен (3с)

Ізольований у вигляді олії жовтого кольору (побічний продукт реакцій за участю **10** у метанолі). ^1H ЯМР (600 МГц, CDCl_3 , 25°C): $\delta = 1.94$ (с, 6H; CH_3 (фурил)), 3.33 (с, 6H; OCH_3), 5.36 (с, 2H; CH (ацеталь)), 6.45 м. ч. (с, 2H; Ar-H (фурил)); ^{13}C ЯМР (150 МГц, CDCl_3 , 25°C): $\delta = 13.41$ (CH_3 (фурил)), 52.85 (OCH_3), 97.42 (CH (ацеталь)), 109.06 (CH (фурил)), 109.55 (C-3), 112.08 (м, $\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2$), 116.11 (м, $\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2$), 132.27 (м, CCF_2), 150.23 (C-5), 152.98 м. ч. (C-2); ^{19}F ЯМР (376 МГц, CDCl_3 , 25°C): $\delta = -110.15$ (м, 4F; $\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2$), -131.56 м. ч. (м, 2F; $\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2$); ESI-MS: m/z : 484 $[\text{M}]^+$, 453, 407.

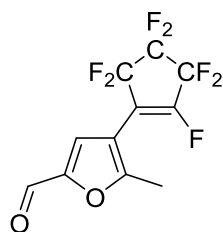


5,5-Диметил-2-(5-метил-4-(перфлуороциклопент-1-еніл)фуран-2-іл)-1,3-діоксан (4): знайдено у реакційній суміші; ESI-MS: m/z : 388 $[M]^+$, 303.



2-(5-Метил-4-(перфлуороциклопент-1-еніл)фуран-2-іл)-1,3-діоксолан (5): ізольований як побічний продукт у синтезі **3а**.

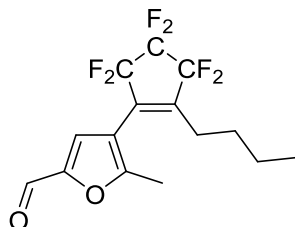
^1H ЯМР (400 МГц, CDCl_3 , 25°C): δ = 2.42 (с, 3H; CH_3), 3.95 (м, 2H; CH_2), 4.08 (м, 2H; CH_2), 5.86 (с, 1H; CH (ацеталь)), 6.61 м. ч. (с, 1H; Ar-H (фурил)); ^{13}C ЯМР (100 МГц, CDCl_3 , 25°C): δ = 14.11 (CH_3), 65.49 (CH_2), 97.41 (CH (ацеталь)), 109.16, 109.19, 151.05 (C-5), 155.41 м. ч. (C-2); ^{19}F ЯМР (376 МГц, CDCl_3 , 25°C): δ = -107.90 (м, 2F), -117.55 (м, 2F), -129.70 (м, 2F), -130.37 м. ч. (м, 1F); ESI-MS: m/z : 346 $[M]^+$.



5-Метил-4-(перфлуороциклопент-1-еніл)фуран-2-карбальдегід (6)

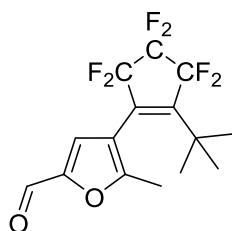
^1H ЯМР (400 МГц, CDCl_3 , 25°C): δ = 2.57 (с, 3H; CH_3), 7.40 (с, 1H; Ar-H (фурил)), 9.62 м. ч. (с, 1H; CHO); ^{13}C ЯМР (100 МГц, CDCl_3 , 25°C): δ = 14.45

(CH₃), 107.71, 120.74, 151.85, 160.08, 176.98 м. ч. (CHO); ¹⁹F ЯМР (376 МГц, CDCl₃, 25°C): δ = -107.87 (м, 2F), -117.88 (м, 2F), -127.45 (м, 1F), -129.71 м. ч. (м, 2F); ІЧ: ν = 2959, 2840, 1688 (C=O), 1533, 1127 см⁻¹; ESI-MS: *m/z*: 301 [M-H]⁺.



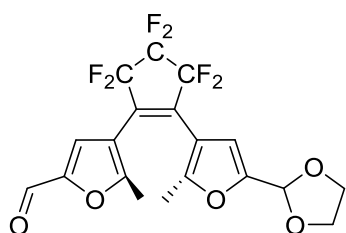
4-(2-Бутил-3,3,4,4,5,5-гексафлуороциклопент-1-еніл)-5-метилфуран-2-карбальдегід (7)

Жовта олія; ¹H ЯМР (400 МГц, CDCl₃, 25°C): δ = 0.87 (м, 3H; CH₃CH₂), 1.30 (м, 2H; CH₃CH₂), 1.53 (м, 2H; CH₃CH₂CH₂), 2.32 (м, 2H; C₃H₇CH₂), 2.39 (с, 3H; CH₃), 7.16 (с, 1H; Ar-H (фурил)), 9.60 м. ч. (с, 1H; CHO); ¹³C ЯМР (100 МГц, CDCl₃, 25°C): δ = 13.51 (CH₃), 13.65 (CH₃CH₂), 22.79 (CH₃CH₂), 25.03 (C₂H₅CH₂), 29.16 (C₃H₇CH₂), 110.10 (CF₂CF₂CF₂), 111.12 (C-3), 111.50 (BuCCF₂), 116.10 (ArCCF₂), 122.41 (CH (фурил)), 132.25 (ArCCF₂), 145.70 (BuCCF₂), 152.00 (C-5), 158.24 (C-2), 177.15 м. ч. (CHO); ¹⁹F ЯМР (376 МГц, CDCl₃, 25°C): δ = -110.97 (м, 1F; ArCCF₂), -112.65 (м, 1F; ArCCF₂), -115.25 (м, 1F; BuCCF₂), -115.90 (м, 1F; BuCCF₂), -129.53 (м, 1F; CF₂CF₂CF₂), -132.19 м. ч. (м, 1F; CF₂CF₂CF₂); кореляції підтверджено за допомогою методів ¹H-¹³C-HSQC, ¹H-¹³C-HMBC, ¹⁹F-¹³C-HSQC та ¹⁹F-¹³C-HMBC; ESI-MS: *m/z*: 340 [M]⁺.



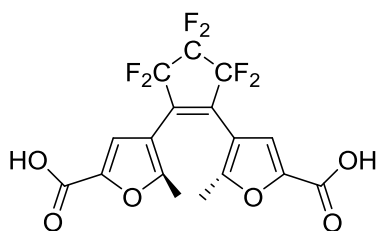
4-(2-*tert*-бутил-3,3,4,4,5,5-гексафлуороциклопент-1-еніл)-5-метилфуран-2-карбальдегід (8)

Жовта олія; ^1H ЯМР (400 МГц, CDCl_3 , 25°C): $\delta = 1.21$ (с, 9H; $(\text{CH}_3)_3\text{C}$), 2.36 (с, 3H; CH_3), 7.08 (с, 1H; Ar-H (фурил)), 9.60 м. ч. (с, 1H; CHO); ^{13}C ЯМР (100 МГц, CDCl_3 , 25°C): $\delta = 12.99$ (CH_3), 29.56 ($(\text{CH}_3)_3\text{C}$), 42.24 ($(\text{CH}_3)_3\text{C}$), 100.01, 112.03, 151.75, 157.23, 177.81 м. ч. (CHO); ^{19}F ЯМР (376 МГц, CDCl_3 , 25°C): $\delta = -108.10$ (м, 2F), -112.09 (м, 2F), -132.90 м. ч. (м, 2F); ESI-MS: m/z : 340 $[\text{M}]^+$.



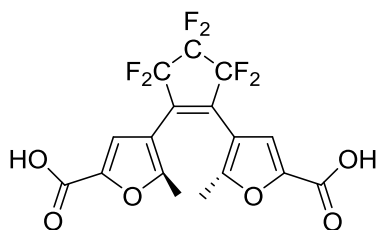
4-(2-(5-(1,3-діоксолан-2-іл)-2-метилфуран-3-іл)-3,3,4,4,5,5-гексафлуороциклопент-1-еніл)-5-метилфуран-2-карбальдегід (9)

Коричнева олія; ^1H ЯМР (400 МГц, CDCl_3 , 25°C): $\delta = 1.99$ (с, 3H; CH_3), 2.07 (с, 3H; CH_3), 3.97 (м, 2H; CH_2), 4.08 (м, 2H; CH_2), 5.80 (с, 1H; CH (ацеталь)), 6.40 (с, 1H; CH (фурил)), 7.24 (с, 1H; CH (фурил)), 9.54 м. ч. (с, 1H; CHO); ^{13}C ЯМР (100 МГц, CDCl_3 , 25°C): $\delta = 13.58$ (CH_3), 13.85 (CH_3), 65.35 (CH_2), 97.22 (CH (ацеталь)), 108.92, 109.22, 112.06, 121.49, 151.31, 152.03, 154.07, 159.14, 176.96 м. ч. (CHO); ^{19}F ЯМР (376 МГц, CDCl_3 , 25°C): $\delta = -110.05$ (м, 2F), -110.32 (м, 2F), -131.65 м. ч. (м, 2F; $\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2$); ІЧ: $\nu = 3125$, 2840, 1682 ($\text{C}=\text{O}$), 1537, 1277 cm^{-1} ; ESI-MS: m/z : 436 $[\text{M}]^+$.



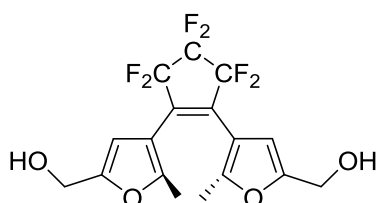
1,2-Біс(2-метил-5-формілфуран-3-іл)перфлуорциклопентен (10)

За (0.78 г, 1.63 ммоль) розчинили в суміші ТГФ (50 мл) і ацетону (50 мл) і додали концентровану соляну кислоту (3 мл), після чого перемішували розчин протягом 12 годин. Реакцію контролювали за допомогою ТШХ. Після завершення реакції органічні розчинники були вилучені у вакуумі, і залишок був оброблений водним розчином NaHCO_3 . Після екстракції діетиловим етером (3x50 мл) об'єднані органічні фракції були висушені над MgSO_4 , і розчинник був вилучений у вакуумі. Залишок був очищений методом хроматографії, що дало змогу отримати 0.55 г сполуки **10**. Аналітично чистий зразок **10** був отриманий після перекристалізації з діетилового етеру у вигляді білих кристалів. Вихід: 87 %. $R_f = 0.26$ (гексан/ЕтОАс 5:2); т. топл. 116-118°C; ^1H ЯМР (600 МГц, CDCl_3 , 25°C): $\delta = 2.11$ (с, 6H; CH_3), 7.23 (с, 2H; Ar-H), 9.59 м. ч. (с, 2H, CHO); ^{13}C ЯМР (150 МГц, CDCl_3 , 25°C): $\delta = 13.96$ (CH_3), 110.55 (м, $\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2$), 111.70 (C-3), 115.80 (тт, $^1J(\text{C},\text{F}) = 256$, $^2J(\text{C},\text{F}) = 24$ Гц; $\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2$), 120.71 (C-4), 132.80 (т, $^2J(\text{C},\text{F}) = 24$ Гц; CCF_2), 152.15 (C-2), 158.95 (C-5), 176.93 м. ч. (CHO); ^{19}F ЯМР (376 МГц, CDCl_3 , 25°C): $\delta = -110.10$ (т, $^3J(\text{F},\text{F}) = 4.9$ Гц, 4F; $\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2$), -131.63 м. ч. (м, 2F; $\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2$); кореляції підтверджено експериментами ^1H - ^{13}C -HSQC, ^1H - ^{13}C -HMBC, ^{19}F - ^{13}C -HSQC і ^{19}F - ^{13}C -HMBC; ІЧ: $\nu = 3136, 2880, 1672$ (C=O), 1651, 1590, 1537 cm^{-1} ; ESI-MS: m/z : 392 [M^+], 377, 307; HRMS теор. для $\text{C}_{17}\text{H}_{10}\text{F}_6\text{O}_4$ [$\text{M}+\text{H}$] $^+$: 393.0556; знайдено: 393.0529; елементний аналіз теор. (%) для $\text{C}_{17}\text{H}_{10}\text{F}_6\text{O}_4$: C 52.05, H 2.57; знайдено: C 52.39, H 2.93. Закрита форма **10**: темно-рожеві кристали; ^1H ЯМР (400 МГц, CDCl_3 , 25°C): $\delta = 1.71$ (с, 6H; CH_3), 6.61 (с, 2H; CH (фурил)), 9.71 м. ч. (с, 2H, CHO); ^{13}C ЯМР (100 МГц, CDCl_3 , 25°C): $\delta = 16.18$ (CH_3), 93.76 (CCH_3), 111.24 (CH (фурил)), 164.94 (CCHO), 181.71 м. ч. (CHO); ^{19}F ЯМР (376 МГц, CDCl_3 , 25°C): $\delta = -114.51$ (м, 4F; $\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2$), -133.61 м. ч. (м, 2F; $\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2$).



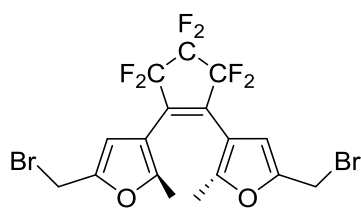
4,4'-(перфлуороциклопент-1-ен-1,2-діл)біс(5-метилфуран-2-карбонова кислота) (11)

NaOH (76.5 мг, 1.91 ммоль) було розведено в крижаній воді (4 мл). Нітрат срібла (164 мг, 0.96 ммоль) було додано однією порцією, і розчин інтенсивно перемішували впродовж 5 хвилин. Сполуку **10** (100 мг, 0.25 ммоль) було розведено в метанолі (5 мл), і розчин додали до водної суспензії щойно утвореного гідратованого оксиду срібла. Суміш перемішували протягом 40 хвилин, потім відфільтрували темний осад срібла, і фільтрат було підкислено до pH=2 концентрованим розчином HCl. Утворилося 60 мг білого осаду сполуки **11**. Вихід: 56 %. ^1H ЯМР (400 МГц, *d6*-ДМСО, 25°C): δ = 2.04 (с, 6H; CH₃), 7.22 (с, 2H; Ar-H), 13.40 м. ч. (уширений сигнал, 2H, COOH); ^{13}C ЯМР (150 МГц, *d6*-ДМСО, 25°C): δ = 13.23 (CH₃), 109.80 (C-3), 110.38 (м, CF₂CF₂CF₂), 115.61 (м, CF₂CF₂CF₂), 117.30 (CH (фурил)), 132.35 (м, CCF₂), 144.60 (C-5), 156.88 (C-2), 158.49 м. ч. (COOH); ^{19}F ЯМР (376 МГц, *d6*-ДМСО, 25°C): δ = -109.34 (м, 4F; CF₂CF₂CF₂), -130.55 м. ч. (м, 2F; CF₂CF₂CF₂); ІЧ: ν = 2900, 2593, 1692 (C=O), 1539, 1419, 1272 см⁻¹; EI-MS: m/z : 424 [M⁺].



1,2-Біс(2-метил-5-гідроксиметилфуран-3-іл)перфлуороциклопентен (12)

Сполуку **10** (0.21 г, 0.54 ммоль) було розчинено у сухому діетиловому етері (100 мл), і розчин був охолоджений до 0°C. LiAlH₄ (0.2 г, 5.36 ммоль) було додано порціями, утримуючи температуру біля 0°C, і реакційну суміш нагріли до кімнатної температури. Після перемішування протягом 5 годин (перебіг реакції контролювали за допомогою ТШХ) суміш охолодили крижаною водою, додали води і відокремили органічну фазу. Після висушування над MgSO₄ органічний розчинник був вилучений у вакуумі, і було отримано 0.13 г аналітично чистої жовтої олії (продукт перетворився за декілька тижнів на коричневі кристали). Вихід: 61 %. т. топл. 97-99°C; ¹H ЯМР (600 МГц, CDCl₃, 25°C): δ = 1.96 (с, 6H; CH₃), 2.21 (уширений сигнал, 2H; OH), 4.52 (с, 4H; CH₂), 6.27 м. ч. (с, 2H, Ar-H (фурил)); ¹³C ЯМР (150 МГц, CDCl₃, 25°C): δ = 13.58 (CH₃), 57.3 (CH₂), 108.52 (C-4), 109.86 (C-3), 111.03 (м, CF₂CF₂CF₂), 116.37 (тт, ¹J(C,F) = 255, ²J(C,F) = 24 Гц; CF₂CF₂CF₂), 132.46 (т, ²J(C,F) = 24 Гц; CCF₂), 153.37 (C-2), 153.55 м. ч. (C-5); ¹⁹F ЯМР (376 МГц, CDCl₃, 25°C): δ = -109.94 (м, 4F; CF₂CF₂CF₂), -131.53 м. ч. (м, 2F; CF₂CF₂CF₂); ІЧ: ν = 3268 (уширена смуга, OH), 1579, 1423, 1342, 1278 см⁻¹; MALDI-TOF-MS: m/z: 396.3 [M⁺], 379.4.

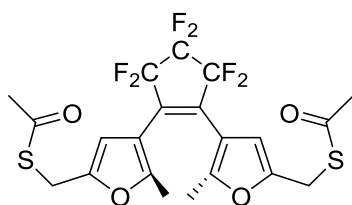


1,2-Біс(2-метил-5-бромметилфуран-3-іл)перфлуороциклопентен

(13)

Сполуку **12** (60 мг, 0.15 моль) було розчинено у хлороформі (7 мл) в атмосфері азоту, і розчин був охолоджений до 0°C. Триметилбромсілан (TMSBr) (0.14 г, 0.92 ммоль) було додано однією порцією, і реакційну суміш було нагріто до кімнатної температури. Після перемішування протягом 3 годин (повноту перебігу реакції перевіряли за допомогою ТШХ) суміш була

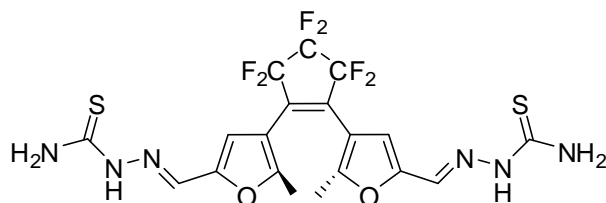
нейтралізована водним розчином NaHCO_3 і екстрагована діхлорметаном (3x50 мл). Органічна фаза була відділена, висушена над MgSO_4 , і органічний розчинник було вилучено у вакуумі. Коричневу олію, що залишилася, було очищено за допомогою хроматографії, використовуючи суміш гексан/ EtOAc 2/1 як елюент ($R_f = 0.46$). Було отримано 30 мг блідо-коричневих кристалів. Вихід: 38 %. ^1H ЯМР (400 МГц, CDCl_3 , 25°C): $\delta = 1.98$ (с, 6H; CH_3), 4.43 (с, 4H; CH_2), 6.41 м. ч. (с, 2H, Ar-H (фурил)); ^{13}C ЯМР (100 МГц, CDCl_3 , 25°C): $\delta = 13.64$ (CH_3), 22.80 (CH_2), 110.10 (CH (фурил)), 110.44 (C-3), 110.93 (м, $\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2$), 116.18 (м, $\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2$), 132.37 (м, CCF_2), 150.10 (CCH_2), 154.25 м. ч. (CCH_3); ^{19}F ЯМР (376 МГц, CDCl_3 , 25°C): $\delta = -110.11$ (м, 4F; $\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2$), -131.56 м. ч. (м, 2F; $\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2$); кореляції підтверджено експериментами ^1H - ^{13}C -HSQC, ^1H - ^{13}C -HMBC, ^{19}F - ^{13}C -HSQC і ^{19}F - ^{13}C -HMBC; ІЧ: $\nu = 2924, 1429, 1299, 1273, 815 \text{ cm}^{-1}$; EI-MS: m/z : 522 $[\text{M}]^+$, 362 $[\text{M}-2\text{Br}]^+$, 307; HRMS теор. для $\text{C}_{17}\text{H}_{12}\text{F}_6\text{O}_2\text{Br}$ $[\text{M}-\text{Br}+\text{H}]^+$: 440.9925 і 442.9905; знайдено: 440.9900 і 442.9885; елементний аналіз теор. (%) для $\text{C}_{17}\text{H}_{12}\text{F}_6\text{O}_2\text{Br}_2$: C 39.11, H 2.32; знайдено: C 39.99, H 2.61.



**1,2-Біс(2-метил-5-(ацетилтіометил)фуран-3-іл)-
перфлуорциклопентен (15)**

Сполуку **14** (30 мг, 0.057 ммоль) було розчинено у сухому киплячому етанолі (5 мл) і додали калію тіоацетат (20 мг, 0.175 ммоль). Після кип'ятіння протягом 12 годин суміш була охолоджена, розведена водою і екстрагована діетиловим етером (3x50 мл). Органічна фаза була відділена, висушена над MgSO_4 , і органічний розчинник було вилучено у вакуумі. Утворену темну олію було очищено за допомогою хроматографії, використовуючи суміш

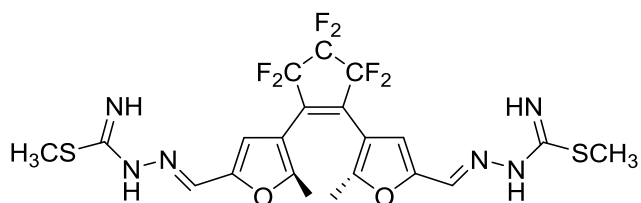
гексан/EtOAc 2:1 як елюент ($R_f = 0.38$). Було отримано 15 мг аналітично чистої аморфної речовини помаранчевого кольору. Вихід: 51 %. ^1H ЯМР (400 МГц, CDCl_3 , 25°C): $\delta = 1.90$ (с, 6H; CH_3), 2.36 (с, 6H; CH_3CO), 4.07 (с, 4H; CH_2), 6.21 м. ч. (с, 2H, Ar-H (фурил)); ^{13}C ЯМР (100 МГц, CDCl_3 , 25°C): $\delta = 13.46$ (CH_3), 25.70 (CH_2), 30.50 (CH_3CO), 108.38 (CH (фурил)), 110.03 (C-3), 116.18 ($\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2$), 132.42 (CCF_2), 150.17 (CCH_2), 152.80 (CCH_3), 194.25 м. ч. (C=O); ^{19}F ЯМР (376 МГц, CDCl_3 , 25°C): $\delta = -110.05$ (м, 4F; $\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2$), -131.61 м. ч. (м, 2F; $\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2$); кореляції підтверджено експериментами ^1H - ^{13}C -HSQC, ^1H - ^{13}C -HMBC ^{19}F - ^{13}C -HSQC; ІЧ: $\nu = 2923$, 1693 (C=O), 1574, 1276, 1105 cm^{-1} ; HRMS теор. для $\text{C}_{21}\text{H}_{18}\text{F}_6\text{O}_4\text{S}_2$ $[\text{M}+\text{Na}]^+$: 535.0443; знайдено: 535.0176.



1,2Біс(2-метил-5-((E)-(2-тіокарбамоілгідрозо)метил)фуран-3-іл)перфлуороциклопентен (16)

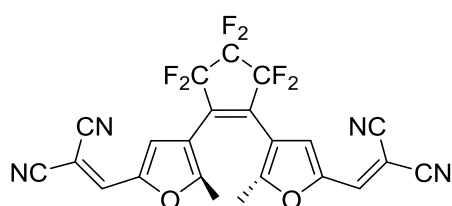
Сполуку **11** (50 мг, 0.13 ммоль) і тіосемікарбазид (23 мг, 0.26 ммоль) розчинили в гарячому етанолі (10 мл) і додали краплину оцтової кислоти. Реакційну суміш перемішували 24 години при кімнатній температурі, після чого її вилили у воду (30 мл) і відфільтрували утворений осад. Було отримано (після миття холодним етанолом (3 мл) і висушування на повітрі) 61 мг темно-коричневих кристалів. Вихід: 89 %. Т. топл. 203°C ; ^1H ЯМР (600 МГц, *d6*-диметилсульфоксид, 25°C): $\delta = 1.95$ (с, 6H; CH_3), 7.07 (с, 2H; Ar-H (фурил)), 7.74 (br, 2H), 7.89 (с, 2H; HC-6), 8.25 (br, 2H), 11.50 ppm (br, 2H; HNN); ^{13}C ЯМР (150 МГц, *d6*-диметилсульфоксид, 25°C): $\delta = 13.58$ (CH_3), 110.68 (C-3), 110.84 (м, $\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2$), 112.11 (C-4), 116.06 (тт, 1J (C, F) = 254, 2J (C, F) = 24 Гц; $\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2$), 131.80 (C-6), 132.16 (т, 2J (C, F) = 24 Гц; CCF_2), 149.62 (C-5), 155.14 (C-2), 177.83 м. ч. (C=S); ^{19}F ЯМР (376 МГц, *d6*-диметилсульфоксид, 25°C): $\delta = -109.37$ (br, 4F; $\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2$), -130.78 м. ч. (br,

2F; CF₂CF₂CF₂); ІЧ: $\nu = 3422, 3526, 3144, 2962, 1590, 1504, 1275 \text{ cm}^{-1}$; FAB MS: m/z : 539 [M+H]⁺, 462, 389; HRMS теор. для C₁₉H₁₆F₆N₆O₂S₂ [M+H]⁺: 539.0753; знайдено: 539.0750; елементний аналіз теор. (%) для C₁₉H₂₀F₆N₆O₄S₂ [M+2H₂O]: C 39.72, H 3.51, S 11.16; знайдено: C 39.58, H 3.36, S 11.23. Закритий ізомер форми **16**: темно-сині кристали; ¹H ЯМР (400 МГц, CDCl₃, 25°C): $\delta = 1.64$ (с, 6H; CH₃), 6.44 (с, 2H; CH (фурил)), 7.70 м. ч. (с, 2H; HC-6); ¹³C ЯМР (100 МГц, CDCl₃, 25°C): $\delta = 16.55$ (CH₃), 94.11 (CCH₃), 107.10 (CH (фурил)), 132.33 (C=N), 148.39 (C-3), 167.28 (C-5), 180.98 м. ч. (C=S); ¹⁹F ЯМР (376 МГц, CDCl₃, 25°C): $\delta = -115.43$ (м, 4F; CF₂CF₂CF₂), -135.13 м. ч. (м, 2F; CF₂CF₂CF₂).

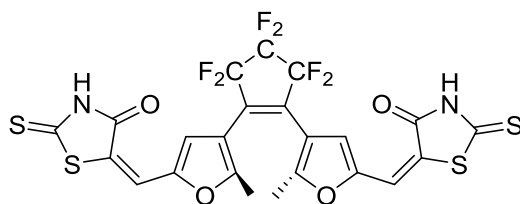


Диметил 2,2'-(((перфлуорциклопентен-1-ен-1,2-дііл)біс(5-метилфуран-4,2-дііл))біс(метаніліден))(2E,2'E)-біс(гідразин-1-карбамідотіоат) (17): **11** (50 мг, 0.13 ммоль) і метилтіосемікарбазид (27 мг, 0.26 ммоль) були розчинені в гарячому етанолі (10 мл) з декількома краплями чистої оцтової кислоти. Суміш перемішувалася впродовж 24 годин за кімнатної температури і згодом була вилита у воду (30 мл). Осад був відфільтрований. Після промиття холодним етанолом (3 мл) і висушування було отримано 68 мг синіх кристалів. Вихід: 97 %. Т. топл. 157°C; ¹H ЯМР (600 МГц, *d*₆-диметилсульфоксид, 25°C): $\delta = 1.97$ (с, 6H; CH₃), 2.98 с, 6H; SCH₃), 7.04 (с, 2H; Ar-H (фурил)), 7.90 (с, 2H; HC-6), 8.29 (br, 2H; C=NH), 11.51 м. ч. (br, 2H; HNN); ¹³C ЯМР (150 МГц, *d*₆-диметилсульфоксид, 25°C): $\delta = 13.42$ (CH₃), 30.87 (SCH₃), 110.51 (C-3), 110.69 (м, CF₂CF₂CF₂), 111.62 (C-4), 115.79 (тт, ¹J (C, F) = 255, ²J (C, F) = 24 Гц; CF₂CF₂CF₂), 131.05 (C-6), 132.07 (т, ²J (C, F) = 24 Гц; CCF₂), 149.63 (C-5), 154.85 (C-2), 177.51 м. ч. (C=N); ¹⁹F ЯМР (376 МГц, *d*₆-диметилсульфоксид, 25°C): $\delta = -109.33$ (br, 4F;

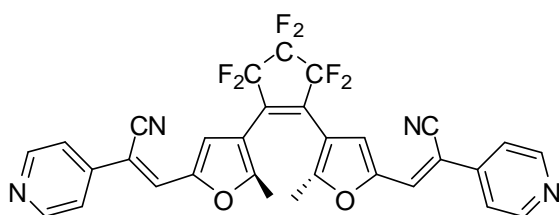
$CF_2CF_2CF_2$), -130.77 м. ч. (br, 2F; $CF_2CF_2CF_2$); ІЧ: $\nu = 3138, 2940, 1540, 1277, 1243 \text{ см}^{-1}$; HRMS теор. для $C_{21}H_{20}F_6N_6O_2S_2 [M+H]^+$: 567.1066; знайдено: 567.0986. Закрита форма **17**: темно-сині кристали; 1H ЯМР (400 МГц, $CDCl_3$, $25^\circ C$): $\delta = 1.63$ (с, 6H; CH_3), 3.14 (с, 6H; SCH_3), 6.43 (с, 2H; CH (фурил)), 7.66 м. ч. (с, 2H; HC-6); ^{13}C ЯМР (100 МГц, $CDCl_3$, $25^\circ C$): $\delta = 16.59$ (CH_3), 94.05 (CCH_3), 106.41 (CH (фурил)), 131.29 (HC=N), 148.50 (C-3), 150.18 (C=NH), 167.64 м. ч. (C-5); ^{19}F ЯМР (376 МГц, $CDCl_3$, $25^\circ C$): $\delta = -115.37$ (м, 4F; $CF_2CF_2CF_2$), -135.07 м. ч. (м, 2F; $CF_2CF_2CF_2$).



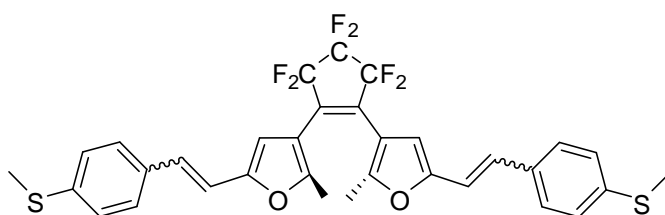
2,2'-(((перфлуорциклопент-1-ен-1,2-дііл)біс(5-метилфуран-4,2-дііл)біс(метаніліден))дімалононітрил (18): До розчину **11** (50 мг, 0.13 ммоль) і малодінітрилу (18 мг, 0.28 ммоль) у бензолі (5 мл) був доданий піперидин (2 краплі), і суміш перемішували протягом 48 годин. Органічний розчинник був випарований, і залишок пропустили крізь хроматографічну колонку (сілікагель, гексан/EtOAc 1:1 як елюент). Було отримано 13 мг кристалів фіалкового кольору. Вихід: 21 %. 1H ЯМР (400 МГц, $CDCl_3$, $25^\circ C$): $\delta = 2.25$ (с, 6H; CH_3), 7.25 (с, 2H; Ar-H (фурил)), 7.41 м. ч. (с, 2H, C-6); ^{13}C ЯМР (100 МГц, $CDCl_3$, $25^\circ C$): $\delta = 14.40$ (CH_3), 79.94 (C-7), 110.60 (м, $CF_2CF_2CF_2$), 112.32 (CN (*транс* до HC-6), 113.20 (C-3), 113.35 (CN (*цис* до HC-6), 115.66 (тт, 1J (C, F) = 256, 2J (C, F) = 24 Гц; $CF_2CF_2CF_2$), 122.27 (C-4), 133.14 (т, 2J (C, F) = 24 Гц; CCF_2), 141.89 (C-6), 147.69 (C-5), 160.43 м. ч. (C-2); ^{19}F ЯМР (376 МГц, $CDCl_3$, $25^\circ C$): $\delta = -109.99$ (т, 3J (F, F) = 4.8 Гц, 4F; $CF_2CF_2CF_2$), -131.47 м. ч. (м, 2F; $CF_2CF_2CF_2$); кореляції, підтверджені 1H - ^{13}C -HSQC і 1H - ^{13}C -HMBC (*цис*- 3J (H, CN) = 7.2 Гц, *транс*- 3J (H, CN) = 13 Гц) експериментами; ІЧ: $\nu = 3059, 2237$ ($C\equiv N$), 2225 ($C\equiv N$), 1615 $см^{-1}$; FAB MS: m/z : 511 $[M+Na]^+$, 489 $[M+H]^+$.



(5E, 5'E)-5,5'-(((перфлуорциклопент-1-ен-1,2-дііл)біс(5-метилфуран-4,2-дііл))біс(метаніліден))біс(2-тіоксотіазолідин-4-он) (19): До розчину **11** (0.2 г, 0.51 ммоль) і роданіну (0.13 г, 1 ммоль) в CH_2Cl_2 (30 мл) додали піперидин (0.2 мл). Реакційну суміш перемішували впродовж 24 годин, органічний розчинник був згодом випарований, і залишок був очищений на хроматографічній колонці. Отримано 0.21 г кристалів золотистого кольору. Вихід: 67 %. $R_f = 0.43$ (гексан/EtOAc 1:1); т. топл. 106°C ; ^1H ЯМР (600 МГц, CDCl_3 , 25°C): $\delta = 2.12$ (с, 6H; CH_3), 4.30 (br, 2H; NH), 6.67 (с, 2H; Ar-H (фурил)), 7.20 м. ч. (с, 2H, C-6); ^{13}C ЯМР (150 МГц, CDCl_3 , 25°C): $\delta = 14.19$ (CH_3), 110.85 (м, $\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2$), 112.52 (C-3), 115.35 (C-6), 116.00 (тт, $^1J(\text{C}, \text{F}) = 257$, $^2J(\text{C}, \text{F}) = 24$ Гц; $\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2$), 116.82 (C-4), 128.39 (C-7), 132.78 (т, $^2J(\text{C}, \text{F}) = 24$ Гц; CCF_2), 150.11 (C-5), 157.18 (C-2), 174.65 (C=O), 200.04 м. ч. (C=S); ^{19}F ЯМР (376 МГц, CDCl_3 , 25°C): $\delta = -109.91$ (м, $^3J(\text{F}, \text{F}) = 5.4$ Гц, 4F; $\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2$), -131.44 м. ч. (м, 2F; $\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2$); кореляції підтверджені ^1H - ^{13}C -HSQC і ^1H - ^{13}C -HMBC ($^3J(\text{H}, \text{C}=\text{O}) = 21$ Гц) експериментами; ІЧ: $\nu = 3101$, 2849, 1686 (C=O), 1607, 1421 cm^{-1} ; EI-MS: m/z : 622 [M^+], 535; HRMS теор. для $\text{C}_{23}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{S}_4\text{F}_6\text{O}_4$ [$\text{M}+\text{H}$] $^+$: 622.9657; знайдено: 622.9660; елементний аналіз теор. (%) для $\text{C}_{23}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{S}_4\text{F}_6\text{O}_4$: C 44.37, H 1.94, N 4.50; знайдено: C 44.28, H 2.93, N 4.48.



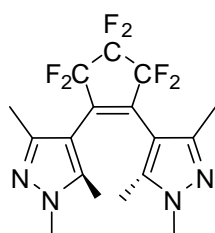
1,2-біс(2-метил-5-((Z)-(2-ціано-2-(піридин-4-іл)вініл))фуран-3-іл)перфлуорциклопентен (20): **11** (0.1 г, 0.25 ммоль) і піридин-4-ацетонітрилу гідрохлорид (0.08 г, 0.5 ммоль) розчинили у сухому метанолі (10 мл). Після додавання K_2CO_3 (0.176 г, 1.27 ммоль) суміш перемішували протягом 48 годин. Додали етер (50 мл), промили послідовно водою (30 мл), водним розчином K_2CO_3 (30 мл) і знову водою (30 мл). Органічна фракція була висушена над $MgSO_4$, розчинник був випарований, і темному залишок був очищений за допомогою хроматографії (сілікагель, гексан/ЕтОАс 1:1 в якості елюенту). Отримано 0.12 г коричневих кристалів. Вихід: 77 %. Т. топл. $182^\circ C$; 1H ЯМР (600 МГц, $CDCl_3$, $25^\circ C$): δ = 2.24 (с, 6H; CH_3), 7.24 (с, 2H; Ar-H (фурил)), 7.47 (с, 2H; C-6), 7.51 (дд, 3J (H, H) = 4.6, 4J (H, H) = 1.7 Гц), 4H; C-9), 8.69 м. ч. (дд, 3J (H, H) = 4.6, 4J (H, H) = 1.7 Гц), 4H; C-10); ^{13}C ЯМР (150 МГц, $CDCl_3$, $25^\circ C$): δ = 14.02 (CH_3), 106.63 (C-7), 110.82 (м, $CF_2CF_2CF_2$), 112.30 (C-3), 115.90 (м, $CF_2CF_2CF_2$), 116.31 (CN), 117.23 (C-4), 119.60 (C-9), 128.91 (C-6), 132.90 (т, 2J (C, F) = 24 Гц; CCF_2), 140.75 (C-8), 149.07 (C-5), 150.78 (C-10), 157.01 м. ч. (C-2); ^{19}F ЯМР (376 МГц, $CDCl_3$, $25^\circ C$): δ = -109.94 (м, 4F; $CF_2CF_2CF_2$), -131.46 м. ч. (м, 2F; $CF_2CF_2CF_2$); ІЧ: ν = 3048, 2216 ($C\equiv N$), 1591, 1415, 1275 cm^{-1} ; FAB MS: m/z : 592 [M^+], 506; HRMS теор. для $C_{31}H_{18}F_6N_4O_2$ [$M+H$] $^+$: 593.1407; знайдено: 593.1394.



1,2-біс(2-метил-5-(E)-(4-метилтіостирил)фуран-3-

іл)перфлуорциклопентен (21) (суміш діастереомерів): (4-метилтіо)бензилтрифенілфосфонію бромід (0.67 г, 1.4 ммоль) був розчинений у сухому метанолі (50 мл), що містив $MeONa$ (0.17 г, 3.15 ммоль). Після перемішування протягом 15 хвилин сполука **11** (0.25 г, 0.64 ммоль) була додана до реакційної суміші, і перемішування продовжили ще 3

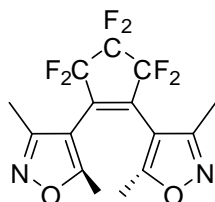
години. Суміш нейтралізували водним розчином NH_4Cl і упарили. Масляний залишок змішали з дихлорметаном (150 мл) і водою (50 мл). Органічна фаза була відділена, висушена над MgSO_4 , і розчинник був випарений. Було отримано 0.17 г темно-синіх кристалів. Вихід: 41 %. ^1H ЯМР (600 МГц, CDCl_3 , 25°C): $\delta = 2.03$ (с, 6H; CH_3), 2.50 (с, 6H; SCH_3), 6.23 (с, 1H), 6.31 (м, 2H), 6.43 (м, 1H), 6.77 (м, 1H), 6.99 (м, 1H), 7.20 (м, 4H), 7.36 м. ч. (м, 4H); ^{19}F ЯМР (376 МГц, *db*-диметилсульфоксид, 25°C): $\delta = -109.857$ (м, 4F; $\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2$), -131.49 м. ч. (м, 2F; $\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2$); MALDI-TOF-MS: m/z : 634 [M^+], 633, 632.



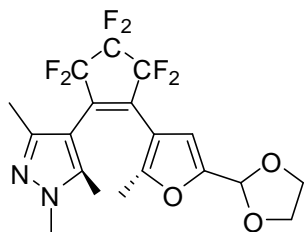
1,2-біс(1,3,5-триметил-1H-піразол-4-іл)перфлуорциклопентен (22):

До розчину 4-бромо-1,3,5-триметил-1H-піразолу (38 мг, 0.20 ммоль) у сухому ТГФ (25 мл) був доданий *t*BuLi (0.27 мл, 0.44 ммоль, 1.6 М/гексан) за -78°C під струмом N_2 , і суміш перемішували протягом 30 хвилин за -78°C . Розчин октафлуорциклопентену (0.015 мл, 0.11 ммоль) у сухому ТГФ (1 мл) було додано по краплях протягом 5 хвилин, і суміш залишили нагріватися до кімнатної температури. Після обробки водним розчином NH_4Cl органічний розчинник був випарований, до залишку додали воду (50 мл) і екстрагували діетиловим етером (3x25 мл). Об'єднані органічні фази були висушені над MgSO_4 , і розчинник був випарований. Після хроматографії на колонці отримано 27 мг сполуки **22** у вигляді жовтої олії. Сполуку було отримано в аналітично чистій формі (білі кристали) після перекристалізації у хлороформі. Вихід: 69 %. ^1H ЯМР (400 МГц, CDCl_3 , 25°C): $\delta = 1.97$ (с, 6H; CH_3NCCH_3), 1.98 (с, 6H; $\text{CH}_3\text{NNCCH}_3$), 3.68 м. ч. (с, 6H; NCH_3); ^{13}C ЯМР (100 МГц, CDCl_3 , 25°C): $\delta = 10.58$ (CH_3NCCH_3), 12.79 ($\text{CH}_3\text{NNCCH}_3$), 106.11 ($\text{CH}_3\text{NC}(\text{CH}_3)\text{C}$), 111.34 (м, $\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2$), 116.30 (м, $\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2$), 136.57 (м, CCF_2), 139.00 (CH_3NC), 146.34 м. ч. (CH_3NNC); ^{19}F ЯМР (376 МГц, CDCl_3 ,

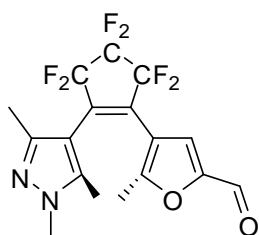
25°C): $\delta = -110.12$ (м, 4F; $CF_2CF_2CF_2$), -133.24 м. ч. (м, 2F; $CF_2CF_2CF_2$); ІЧ: $\nu = 2933, 1268$ cm^{-1} ; ESI-MS: m/z : 393 $[M+H]^+$, 377; HRMS теор. для $C_{17}H_{18}F_6N_4$ $[M+H]^+$: 393.1508; знайдено: 393.1506.



1,2-біс(3,5-диметилізоксазол-4-іл)перфлуорциклопентен (23): До розчину 4-бромо-3,5-диметилізоксазолу (0.76 г, 4.32 ммоль) у сухому ТГФ (50 мл) був доданий *t*BuLi (6.05 мл, 9.07 ммоль, 1.5 М/гексан) за $-78^\circ C$ під струмом N_2 , і суміш перемішували протягом 30 хвилин за $-78^\circ C$. Розчин октафлуорциклопентену (0.29 мл, 2.16 ммоль) у сухому ТГФ (5 мл) було додано по краплях протягом 10 хвилин, і суміш залишили нагріватися до кімнатної температури. Після обробки водним розчином NH_4Cl органічний розчинник був випарований, залишок оброблений водою (100 мл) та екстрагований діетиловим етером (3x50 мл). Об'єднані органічні фази були висушені над $MgSO_4$, і розчинник був випарований. Після хроматографії на колонці було отримано 0.33 г **23** у вигляді жовтої олії. Після декількох тижнів зберігання утворилися білі кристали. Вихід: 42 %. 1H ЯМР (600 МГц, $CDCl_3$, $25^\circ C$): $\delta = 2.10$ (с, 6H; $NCCH_3$), 2.24 м. ч. (с, 6H; $OCCH_3$); ^{13}C ЯМР (150 МГц, $CDCl_3$, $25^\circ C$): $\delta = 10.80$ ($NCCH_3$), 12.24 ($OCCH_3$), 104.12 ($OC(CH_3)C$), 110.77 (м, $CF_2CF_2CF_2$), 115.61 (м, $CF_2CF_2CF_2$), 135.42 (м, CCF_2), 157.96 (NC) 169.50 м. ч. (OC); ^{19}F ЯМР (376 МГц, $CDCl_3$, $25^\circ C$): $\delta = -110.67$ (м, 4F; $CF_2CF_2CF_2$), -133.41 м. ч. (м, 2F; $CF_2CF_2CF_2$); ІЧ: $\nu = 2986, 2941, 1277$ cm^{-1} ; ESI-MS: m/z : 366 $[M]^+$; HRMS теор. для $C_{15}H_{12}F_6N_2O_2$ $[M+H]^+$: 367.0876; знайдено: 367.0851.

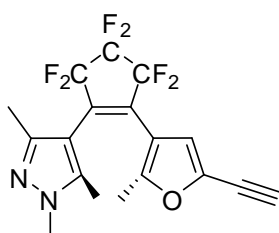


4-(2-(5-(1,3-діоксолан-2-іл)-2-метилфуран-3-іл)-3,3,4,5,5-гексафлуорциклопент-1-еніл)-1,3,5-триметил-1*H*-піразол (24): До розчину 4-бромо-1,3,5-триметил-1*H*-піразолу (0.32 г, 1.69 ммоль) у сухому ТГФ (25 мл) був доданий *n*BuLi (1.16 мл, 1.86 ммоль, 1.6 М/гексан) за -78°C під струмом N₂, і реакційна суміш перемішувалася протягом 30 хвилин за -78°C. Розчин **6** (0.58 г, 1.67 ммоль) у сухому ТГФ (10 мл) був доданий по краплях, і суміш залишили нагріватися до кімнатної температури. Після обробки водним розчином NH₄Cl органічний розчинник був випарований, залишок оброблений водою (50 мл) та екстрагований діетиловим етером (3x25 мл). Об'єднані органічні фази були висушені над MgSO₄, і розчинник був випарований. Після хроматографії на колонці було отримано 0.12 г сполуки **24** у вигляді жовтої олії. Вихід: 17 %. ¹H ЯМР (600 МГц, CDCl₃, 25°C): δ = 1.92 (с, 3H; CH₃ (фурил)), 1.96 (с, 3H; CH₃NCCCH₃), 2.01 (с, 3H; CH₃NNCCCH₃), 3.69 (с, 3H; NCH₃), 3.96 (м, 2H; CH₂), 4.05 (м, 2H; CH₂), 5.76 (с, 1H; CH (ацеталь)), 6.35 м. ч. (с, 1H; Ar-H (фурил)); ¹³C ЯМР (150 МГц, CDCl₃, 25°C): δ = 10.61 (CH₃NCCCH₃), 12.81 (CH₃NNCCCH₃), 13.68 (CH₃ (фурил)), 36.41 (NCH₃), 65.42 (CH₂), 97.41 (CH (ацеталь)), 106.30 (CH₃NCC), 109.44 (CH (фурил)), 109.80 (C-3), 111.20 (м, CF₂CF₂CF₂), 116.39 (м, CF₂CF₂CF₂), 133.29 (м, CCF₂), 135.44 (м, CCF₂), 139.20 (CH₃NC), 146.54 (CH₃NNC), 150.32 (C-5), 154.09 м. ч. (C-2); ¹⁹F ЯМР (376 МГц, CDCl₃, 25°C): δ = -109.77 (br, 2F), -110.48 (м, 2F), -132.44 м. ч. (м, 2F); IR: ν = 2962, 1684, 1258, 1072, 1008 cm⁻¹; ESI-MS: *m/z*: 436 [M]⁺; HRMS теор. для C₁₉H₁₈F₆O₃N₂ [M+H]⁺: 437.1294; знайдено: 437.1318.



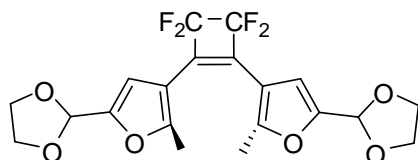
4-(3,3,4,4,5,5-гексафлуор-2-(1,3,5-триметил-1H-піразол-4-іл)-циклопент-1-еніл)-5-метилфуран-2-карбальдегід (25): Сполуку **24** (80 мг, 0.18 ммоль) було розчинено в ТГФ (25 мл). Ацетон (25 мл) і конц. HCl (3 мл) були додані до розчину, і суміш перемішували з контролем по ТШХ. Після повного зняття захисної групи органічні розчинники були випаровані, і залишок було оброблено водним розчином гідрокарбонату натрію та екстраговано діетиловим етером (3x25 мл). Об'єднані органічні фази були висушені над MgSO₄, і розчинник був випарований. Після хроматографії на колонці було отримано 53 мг сполуки **25** у вигляді жовтої олії. Вихід: 73 %.

¹H ЯМР (400 МГц, CDCl₃, 25°C): δ = 2.00 (br, 6H; CH₃NCCCH₃, CH₃NNCCCH₃), 2.04 (с, 3H; CH₃ (фурил)), 3.71 (с, 3H; NCH₃), 7.17 (с, 1H; Ar-H (фурил)), 9.51 м. ч. (с, 1H; CHO); ¹³C ЯМР (100 МГц, CDCl₃, 25°C): δ = 10.58 (CH₃NCCCH₃), 12.76 (CH₃NNCCCH₃), 13.95 (CH₃ (фурил)), 36.43 (NCH₃), 105.66 (CH₃NCC), 110.58 (CF₂CF₂CF₂), 112.58 (C-3), 116.12 (м, CF₂CF₂CF₂), 121.43 (CH (фурил)), 133.58 (м, CCF₂), 135.70 (м, CCF₂), 139.09 (CH₃NC), 146.33 (CH₃NNC), 151.76 (C-5), 159.12 (C-2), 176.97 м. ч. (CHO); ¹⁹F ЯМР (376 МГц, CDCl₃, 25°C): δ = -110.11 (br, 2F), -110.37 (br, 2F), -132.48 м. ч. (br, 2F); ІЧ: ν = 2929, 1685 (C=O), 1528, 1273 см⁻¹; ESI-MS: m/z: 392 [M]⁺, 363; HRMS теор. для C₁₇H₁₄F₆O₂N₂ [M+H]⁺: 393.1032; знайдено: 393.1017.



4-(2-(5-етиніл-2-метилфуран-3-іл)-3,3,4,4,5,5-гексафлуорциклопент-1-еніл)-1,3,5-триметил-1H-піразол (26): Сполуку **25** (55 мг, 0.14 ммоль)

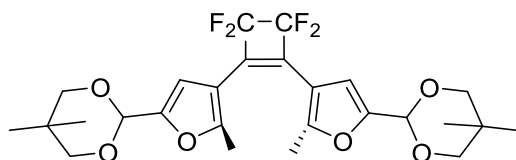
було розчинено у сухому метанолі (5 мл) в атмосфері азоту разом із карбонатом калію (39 мг, 0.28 ммоль). Розчин був дегазований. Діетил 1-діазо-2-оксопропілфосфонат (реактив Bestmann-Ohira) (33 мг, 0.17 ммоль) повільно додали по краплях, і розчин перемішували протягом 3 години. Після видалення розчинника залишок очистили на хроматографічній колонці, використовуючи суміш гексан/EtOAc 2/1 в якості елюента. Отримано продукт (9.62 мг) у вигляді олії фіалкового кольору, яка згодом перетворилася на тверду речовину. Вихід: 17 %. ^1H ЯМР (400 МГц, CDCl_3 , 25°C): δ = 1.94 (с, 3H; CH_3 (фурил)), 1.98 (с, 3H; $\text{CH}_3\text{NCCCH}_3$), 2.00 (с, 3H; $\text{CH}_3\text{NNCCCH}_3$), 3.37 (с, 1H; CH (алкін)), 3.70 (с, 3H; NCH_3), 6.53 м. ч. (с, 1H; Ar-H (фурил)); ^{13}C ЯМР (100 МГц, CDCl_3 , 25°C): δ = 10.63 ($\text{CH}_3\text{NCCCH}_3$), 12.82 ($\text{CH}_3\text{NNCCCH}_3$), 13.82 (CH_3 (фурил)), 36.47 (NCH_3), 72.98 (*sp*-CCH), 82.99 (*sp*-CH), 106.10 (CH_3NCC), 110.34 (C-3), 116.36 (CH (фурил)), 135.64 (C-5), 139.13 (CH_3NC), 146.54 (CH_3NNC), 154.52 м. ч. (C-2); ^{19}F ЯМР (376 МГц, CDCl_3 , 25°C): δ = -109.95 (br, 2F), -110.39 (br, 2F), -132.48 м. ч. (br, 2F); ІЧ: ν = 3306, 2930, 2110, 1273, 1072 cm^{-1} ; ESI-MS: m/z : 388 $[\text{M}]^+$.



1,2-біс(5-(1,3-діоксолан-2-іл)-2-метилфуран-3-

іл)перфлуорциклобутен (27а): До розчину сполуки **3a** (1.33 г, 5.7 ммоль) у сухому ТГФ (50 мл) додали по краплях *n*BuLi (3.6 мл, 5.76 ммоль, 1.6 М/гексан)за -78°C під струмом N_2 , і суміш перемішували протягом 30 хвилин за -78°C . Розчин октафлуорциклобутену (467 мг, 2.88 ммоль) у сухому ТГФ (1.1 мл) було додано по краплях протягом 3 хвилин, і суміш залишили нагріватися до кімнатної температури. Після обробки водним розчином NH_4Cl органічний розчинник був випарований, залишок оброблений водою (100 мл) та екстрагований діетиловим етером (3x50 мл). Об'єднані органічні фази були висушені над MgSO_4 , і розчинник був

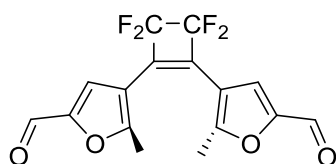
випарований. Після хроматографії на колонці було отримано 0.18 г речовини **27a** у вигляді жовтої олії. Вихід: 15 %. ^1H ЯМР (400 МГц, CDCl_3 , 25°C): δ = 2.43 (с, 6H; CH_3), 4.02 (м, 4H; CH_2), 4.13 (м, 4H; CH_2), 5.85 (с, 2H; CH (ацеталь)), 6.50 м. ч. (с, 2H; Ar-H (фурил)); ^{13}C ЯМР (100 МГц, CDCl_3 , 25°C): δ = 13.75 (CH_3), 65.44 (CH_2), 97.37 (CH (ацеталь)), 109.38 (CH (фурил)), 109.62 (C-3), 118.57 (м, CF_2), 135.15 (м, CCF_2), 150.62 (C-5), 155.02 м. ч. (C-2); ^{19}F ЯМР (376 МГц, CDCl_3 , 25°C): δ = -110.19 (с, 4F); ІЧ: ν = 2958, 2892, 1685, 1616, 1577, 1314, 1224 cm^{-1} ; ESI-MS: m/z : 430 $[\text{M}]^+$; HRMS теор. для $\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{F}_4\text{O}_6$ $[\text{M}+\text{H}]^+$: 431.1112; знайдено: 431.1070.



1,2-біс(5-(5,5-диметил-1,3-діоксан-2-іл)-2-метилфуран-3-

іл)перфлуорциклобутен (**27b**): До розчину сполуки **3b** (отриманої за методом, описаним у [127]) (3.2 г, 11.7 ммоль) у сухому ТГФ (20 мл) було додано по краплях $t\text{BuLi}$ (17.72 мл, 28 ммоль, 1.6 М/гексан) за -78°C під струмом N_2 , і суміш перемішували протягом 30 хвилин за -78°C . Розчин гексафлуорциклобутену (0.95 г, 5.86 ммоль) у сухому ТГФ (1 мл) було додано по краплях, і суміш залишили нагріватися до кімнатної температури. Після обробки водним розчином NH_4Cl органічний розчинник був випарований, залишок оброблений водою (100 мл) та екстрагований діетиловим етером (3x100 мл). Об'єднані органічні фази були висушені над MgSO_4 , і розчинник був випарований. Після хроматографії на колонці було отримано 1.7 г речовини **27b** у вигляді жовтої олії. Сполука була отримана в аналітично чистій формі як жовтуваті кристали після перекристалізації у гексані і сублімації. Вихід: 56 %. R_f = 0.45 (сілікагель, гексан/ EtOAc 2:1); т. топл. $184\text{--}186^\circ\text{C}$; ^1H ЯМР (400 МГц, CDCl_3 , 25°C): δ = 0.78 (с, 6H; CH_3), 1.25 (с, 6H; CH_3), 2.41 (с, 6H, CH_3 (фурил)), 3.58 (д, 2J (H, H) = 10.9 Гц; 4H; CH_2),

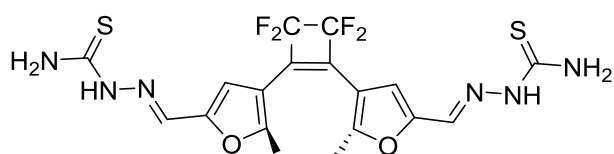
3.73 (д, 2J (H, H) = 11.3 Гц; 4H; CH₂), 5.39 (с, 2H; CH (ацеталь)), 6.50 м.ч. (с, 2H; Ar-H (фурил)); ^{13}C ЯМР (100 МГц, CDCl₃, 25°C): δ = 13.40 (CH₃ (фурил)), 22.61 (CH₃), 22.80 (CH₃), 30.29 (CMe₂), 77.31 (CH₂), 95.41 (CH (ацеталь)), 107.86 (C-4), 109.52 (C-3), 118.51 (м, CF₂), 135.16 (м, CCF₂), 150.62 (C-5), 153.96 м. ч. (C-2); ^{19}F ЯМР (376 МГц, CDCl₃, 25°C): δ = -110.48 (с, 4F); ІЧ: ν = 2959, 2864, 1580, 1464, 1315 1223, 1087 см⁻¹; FAB MS: m/z : 514 [M⁺], 343; HRMS теор. для C₂₆H₃₀F₄O₆ [M+H]⁺: 515.2051; знайдено: 515.1922; елементний аналіз теор. (%) для C₂₆H₃₀F₄O₆: С 60,69, Н 5,88; знайдено: С 60,73, Н 6,13. Закритий ізомер сполуки **27b**: оранжева-помаранчева-темно-жовтогаряча олія; ^1H ЯМР (400 МГц, CD₃OD, 25°C): δ = 0.78 (6H, CH₃), 1.21 (6H, CH₃), 1.54 (с, 6H; CH₃), 5.20 (с, 2H; CH (ацеталь)), 5.85 м. ч. (с, 2H; CH (фурил)); ^{19}F ЯМР (376 МГц, CD₃OD, 25°C): δ = -109.60 (м, 2F, 2J (F, C) = 207 Гц), -113.78 м. ч. (м, 2F, 2J (F,C) = 207 Гц).



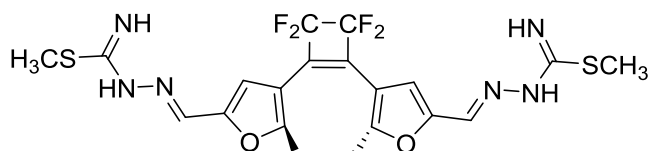
1,2-біс(2-метил-5-формілфуран-3-іл)перфлуорциклобутен (28):

Сполуку **27b** (0.5 г, 0.97 ммоль) було розчинено в ТГФ (20 мл). Ацетон (20 мл) і конц. HCl (5 мл) були додані до розчину, і суміш перемішували з контролем по ТШХ. Після повного зняття захисної групи органічні розчинники були випаровані, і залишок було оброблено водним розчином гідрокарбонату натрію та екстраговано діетиловим етером (3x50 мл). Об'єднані органічні фази були висушені над MgSO₄, і розчинник був випарований. Після хроматографії на колонці було отримано 0.3 г сполуки **28** у вигляді коричневої олії. Аналітично чисті жовтуваті кристали сполуки **28** були отримані після перекристалізації у хлороформі і сублімації. Вихід: 90 %. R_f=0.27 (гексан/EtOAc 2:1); ^1H ЯМР (400 МГц, CDCl₃, 25°C): δ = 2.57 (с, 6H; CH₃), 7.24 (с, 2H; Ar-H), 9.63 м. ч. (с, 2H, CHO); ^{13}C ЯМР (150 МГц, CDCl₃, 25°C): δ = 14.16 (CH₃), 111.62 (C-3), 118.19 (м, CF₂), 120.00 (CH

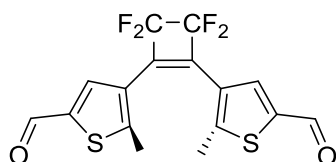
(фурил)), 135.81 (м, CCF_2), 152.24 (C-5), 160.23 (C-2), 177.20 м. ч. (CHO); ^{19}F ЯМР (376 МГц, CDCl_3 , 25°C): $\delta = -110.05$ (с, 4F); кореляції підтверджено ^1H - ^{13}C -HSQC, ^1H - ^{13}C -HMBC, ^{19}F - ^{13}C -HSQC та ^{19}F - ^{13}C -HMBC експериментами; ІЧ: $\nu = 3122, 2828, 1671$ (C=O), 1317, 1094 cm^{-1} ; MS: m/z : 342 [M^+]; HRMS теор. для $\text{C}_{16}\text{H}_{10}\text{F}_4\text{O}_4$ [$\text{M}+\text{H}$] $^+$: 343.0588; знайдено: 343.0577; елементний аналіз теор. (%) для $\text{C}_{16}\text{H}_{10}\text{F}_4\text{O}_4$: С 56.15, Н 2.95; знайдено: С 56.33, Н 3.30.



1,2-біс(2-метил-5-((E)-(2-тіокарбамоїлгідразо)метил)фуран-3-іл)перфлуороциклобутен (29): Сполуку **28** (100 мг, 0.29 ммоль) та тіосемікарбазид (53 мг, 0.58 ммоль) розчинили у киплячому етанолі (7 мл) з декількома краплями чистої оцтової кислоти. Суміш нагрівали до кипіння впродовж трьох годин. Після охолодження до кімнатної температури суміш вилили у воду (30 мл) та одразу відфільтрували осад. Після промиття холодним спиртом (3 мл) і просушки було отримано 13 мг блідо-жовтих кристалів. Вихід: 91 %. Т. топл. $>190^\circ\text{C}$; ^1H ЯМР (400 МГц, *d*₆-диметилсульфоксид, 25°C): $\delta = 2.43$ (с, 6H; CH_3), 7.13 (с, 2H; Ar-H (фурил)), 7.76 (br, 2H), 7.93 (с, 2H; HC=N), 8.27 (br, 2H), 11.54 м. ч. (br, 2H; HNN); ^{13}C ЯМР (100 МГц, *d*₆-диметилсульфоксид, 25°C): $\delta = 13.61$ (CH_3), 110.27 (C-3), 111.55 (CH (фурил)), 118.80 (CF_2 (з ^{19}F - ^{13}C -HSQC)), 131.29 (C=N), 149.46 (C-5), 155.97 (C-2), 177.90 м. ч. (C=S); ^{19}F ЯМР (376 МГц, *d*₆-диметилсульфоксид, 25°C): $\delta = -109.38$ м. ч. (с); ІЧ: $\nu = 3257, 3143, 2972, 1582, 1513, 1458$ cm^{-1} ; HRMS теор. для $\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{F}_4\text{N}_6\text{O}_2\text{S}_2$ [$\text{M}+\text{H}$] $^+$: 489.0785; знайдено: 489.0773.

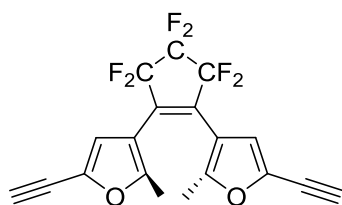


1,2-біс(2-метил-5-((E)-(1-метилтіо-1-імінометилгідразо)метил)фуран-3-іл)перфлуорциклобутен (30):
 Сполуку **28** (50 мг, 0.15 ммоль) і метилтіосемікарбазид (30 мг, 0.29 ммоль) розчинили у киплячому етанолі (5 мл) з декількома краплями чистої оцтової кислоти. Суміш нагрівали до кипіння впродовж трьох годин. Після охолодження до кімнатної температури суміш вилили у воду (30 мл) та одразу відфільтрували осад. Після промиття холодним спиртом (3 мл) і просушки було отримано 71 мг блідо-жовтих кристалів. Вихід: 94 %. Т. топл. >190°C; ¹H ЯМР(400 МГц, *d6*-диметилсульфоксид, 25°C): δ = 2.44 (с, 6H; CH₃), 2.99 (с, 6H; SCH₃), 7.07 (с, 2H; Ar-H (фурил)), 7.93 (с, 2H; HC-6), 8.28 (br, 2H; C=NH), 11.59 м. ч. (br, 2H; HNN); ¹³C ЯМР (100 МГц, *d6*-диметилсульфоксид, 25°C): δ = 13.61 (CH₃), 30.92 (SCH₃), 110.26 (C-3), 111.76 (CH (фурил)), 119.04 (CF₂ (з ¹⁹F-¹³C-HSQC)), 130.86 (C=N), 149.46 (C-5), 155.91 (C-2), 177.58 м. ч. (C=N); ¹⁹F ЯМР (376 МГц, *d6*-диметилсульфоксид, 25°C): δ = -109.40 м. ч. (с); ІЧ: ν = 3636, 3384, 3124, 2972, 1545, 1514 1321, 1244 см⁻¹; HRMS теор. для C₂₀H₂₀F₄N₆O₂S₂ [M+H]⁺: 517.1098; знайдено: 517.1077.



1,2-біс(2-метил-5-формілтієн-3-іл)перфлуорциклобутен (31): До розчину 3-бромо-2-метил-5-тієнілальдегіду неопентилацеталю (отриманого згідно методики [128]) (0.97 г, 3.35 ммоль) у сухому ТГФ (20 мл) було додано по краплях *n*BuLi (2.1 мл, 3.36 ммоль, 1.6 М/гексан) за -78°C під струмом N₂, і суміш перемішували протягом 30 хвилин за -78°C. Розчин гексафлуорциклобутену (0.3 г, 1.86 ммоль) у сухому ТГФ (0.7 мл) було додано по краплях, і суміш залишили нагріватися до кімнатної температури. Після обробки водним розчином NH₄Cl органічний розчинник був випарований, залишок оброблений водою (50 мл) та екстрагований

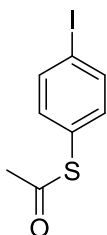
діетиловим етером (3x50 мл). Об'єднані органічні фази були висушені над MgSO_4 , і розчинник був випарований. Залишок було розчинено в ТГФ (5 мл), додали ацетон (20 мл), воду (10 мл) та конц. HCl (5 мл), і суміш перемішували з контролем по ТШХ. Після повного зняття захисної групи органічні розчинники були випаровані, і залишок було оброблено водним розчином гідрокарбонату натрію та екстраговано діетиловим етером (3x50 мл). Об'єднані органічні фази були висушені над MgSO_4 , і розчинник був випарований. Після хроматографії на колонці було отримано 0.43 г сполуки **31** у вигляді коричневих кристалів. Аналітично чисту сполуку **31** було отримано після перекристалізації у гексані у вигляді жовтих кристалів. Вихід: 69 %. $R_f = 0.13$ (гексан/ EtOAc 2:1); темніє за 90°C з наступним розкладанням; ^1H ЯМР (600 МГц, CDCl_3 , 25°C): $\delta = 2.57$ (с, 6H; CH_3), 7.76 (с, 2H; Ar-H), 9.89 м. ч. (с, 2H, CHO); ^{13}C ЯМР (150 МГц, CDCl_3 , 25°C): $\delta = 16.01$ (CH_3), 118.41 (м, CF_2), 126.49 (C-3), 135.86 (CH (арил)), 138.86 (м, CCF_2), 142.17 (C-5), 153.13 (C-2), 182.25 м. ч. (CHO); ^{19}F ЯМР (376 МГц, CDCl_3 , 25°C): $\delta = -110.16$ (с, 4F); ІЧ: $\nu = 1654$ (C=O), 1537, 1440, 1392 cm^{-1} ; MS: m/z : 374 [M^+]; HRMS теор. для $\text{C}_{16}\text{H}_{10}\text{F}_4\text{O}_2\text{S}_2$ [$\text{M}+\text{H}$] $^+$: 375.0131; знайдено: 375.0098. Закритий форма сполуки **31**: зелені кристали; ^1H ЯМР (400 МГц, CDCl_3 , 25°C): $\delta = 2.25$ (с, 6H; CH_3), 6.76 (с, 2H; CH (арил)), 9.85 м. ч. (с, 2H, CHO); ^{19}F ЯМР (376 МГц, CDCl_3 , 25°C): $\delta = -111.11$ (м, 2F), -111.32 м. ч. (м, 2F).



1,2-біс(2-метил-5-етинілфуран-3-іл)перфлуорциклопентен (50):

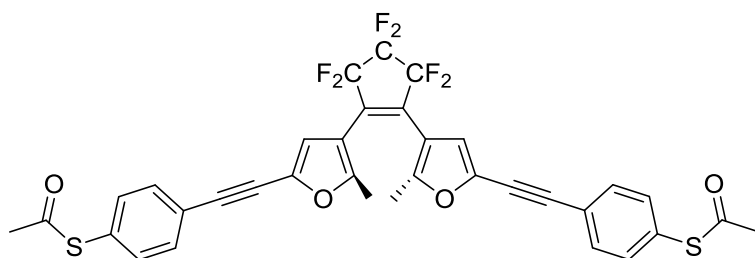
Сполуку **11** (55 мг, 0.14 ммоль) розчинили у сухому метанолі (5 мл) в атмосфері азоту і додали карбонат калію (78 мг, 0.56 ммоль). Розчин був дегазований. Діетил 1-діазо-2-оксопропілфосфонат (реактив Bestmann-Ohira)

(65 мг, 0.34 ммоль) повільно додавали до розчину, і суміш перемішували протягом 3 годин. Після випаровування розчинника отриману темну олію очистили на хроматографічній колонці, використовуючи гексан/EtOAc 2/1 в якості елюенту. Отримано 49 мг аналітично чистої фіолетової олії. Вихід: 90 %. ^1H ЯМР (400 МГц, CDCl_3 , 25°C): δ = 1.98 (с, 6H; CH_3), 3.41 (с, 2H; CCH), 6.63 м. ч. (с, 2H, Ar-H (фурил)); ^{13}C ЯМР (100 МГц, CDCl_3 , 25°C): δ = 13.78 (CH_3), 72.78 (CCH), 83.18 (CCH), 109.96 (C-3), 110.79 (м, $\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2$), 116.03 ($\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2$), 116.22 (CH (фурил)), 132.23 (CCF_2), 136.01 (CCCH), 154.44 м. ч. (CCH_3); ^{19}F ЯМР (376 МГц, CDCl_3 , 25°C): δ = -110.17 (м, 4F; $\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2$), -131.58 м. ч. (м, 2F; $\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2$); ІЧ: ν = 3299, 2929, 2101 cm^{-1} ; EI-MS: m/z : 384 $[\text{M}]^+$, 369 $[\text{M}-\text{CH}_3]^+$; FAB MS: m/z : 384 $[\text{M}]^+$.



S-4-йодофеніл етантіоат (32a): Ця сполука була отримана за процедурою, описаною Грико⁶⁷: до розчину *N,N*-диметилацетаміду (3.39 г, 39.0 ммоль) і 4-йодобензолсульфонілхлориду (4.00 г, 12.4 ммоль) у 1,2-дихлоретані (100 мл) було додано цинковий пил (2.95 г, 45.5 ммоль), дихлордиметилсилан (5.85 г, 45.5 ммоль) і додатково 1,2-дихлоретан (100 мл). Суміш нагріли до 75°C і перемішували впродовж 2.5 годин. Температура була тоді знижена до 55°C, і було додано ацетилхлорид (2.78 мл, 40.0 ммоль). За 20 хвилин суміш реакції вилили на лід. Водний шар був екстрагований метиленхлоридом, і об'єднані органічні шари були промиті водою та висушені над сульфатом магнію. Розчинники були випаровані. Сполука **32a** була отримана як безбарвна олія, яка кристалізувалася під час зберігання. Після очищення за допомогою хроматографії (80 грамів SiO_2 , хлорид метилену/гексан 1:4; після вимивання неполярних домішок 2:4) було отримано 3.37 г **32a** у вигляді безбарвних кристалів. Вихід: 97 %.

Спектроскопічні дані були в повній відповідності з описаними в літературі. ^1H ЯМР (400 МГц, CDCl_3 , 25°C): $\delta = 2.40$ (с, 3H; CH_3), 7.11 (д, $^3J(\text{H}, \text{H}) = 8.0$ Гц), 2H; CH *орто* до SAc), 7.72 м. ч. (д, $^3J(\text{H}, \text{H}) = 8.0$ Гц), 2H; CH *мета* до SAc); ^{13}C ЯМР (100 МГц, CDCl_3 , 25°C): $\delta = 30.40$ (CH_3CO), 96.20 (C *пара* до SAc), 128.01 (C- SAc), 136.20 (CH *орто* до SAc), 138.60 (CH *мета* до SAc), 193.60 м. ч. ($\text{SC}=\text{O}$); ІЧ: $\nu = 1691\text{ см}^{-1}$ ($\text{C}=\text{O}$); елементний аналіз теор. (%) для $\text{C}_8\text{H}_7\text{IOS}$: C 34.55, H 2.54; знайдено: C 34.33, H 2.84.



1,2-біс(2-метил-5-((4-(ацетилтіо)феніл)етиніл))фуран-3-

іл)перфлуорциклопентен (51): Сполуку **50** (30 мг, 0.078 ммоль), **32a** (43.4 мг, 0.156 ммоль) і сухий дізопропілетиламін (60 мг, 0.465 ммоль) були поміщені у колбу Шленка. Сухий ТГФ (10 мл) був доданий до суміші, і розчин був дегазований. $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ (2.2 мг, 2 мол. %) і CuI (0.3 мг, 1 мол. %), були додані до суміші, яку потім перемішували протягом 24 годин за 50°C . Розчинник випарили, і масляний залишок був очищений на хроматографічній колонці, використовуючи суміш гексан/ EtOAc 4:1 в якості елюенту. Отримано 12.4 мг фіолетових кристалів. ($R_f = 0.16$). Вихід: 23 %. ^1H ЯМР (600 МГц, CDCl_3 , 25°C): $\delta = 2.04$ (с, 6H; CH_3 (фурил)), 2.42 (с, 6H; CH_3CO), 6.69 (с, 2H; Ar-H (фурил)), 7.39 (д, $^3J(\text{H}, \text{H}) = 8.2$ гц), 4H; CH *орто* до SAc), 7.52 м. ч. (д, $^3J(\text{H}, \text{H}) = 8.2$ Гц), 4H; CH *мета* до SAc); ^{13}C ЯМР (150 МГц, CDCl_3 , 25°C): $\delta = 13.98$ (CH_3 (фурил)), 30.55 (CH_3CO), 79.96 (*sp*-C в бік фурану), 93.98 (*sp*-C у бік фенілу), 110.58 (C-3), 115.85 (CH (фурил)), 123.15 (C *пара* до SAc), 129.31 (C- SAc), 132.14 (CH *мета* до SAc), 134.49 (CH *орто* до SAc), 136.79 (C-5), 154.68 (C-2), 193.39 м. ч. ($\text{SC}=\text{O}$); ^{19}F ЯМР (376 МГц, CDCl_3 , 25°C): $\delta = -110.01$ (м, 4F; $\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2$), -131.46 м. ч. (м, 2F; $\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2$);

ИЧ: $\nu = 2929, 2196, 1708$ (C=O), 1274 см^{-1} ; HRMS теор. для $\text{C}_{35}\text{H}_{22}\text{F}_6\text{O}_4\text{S}_2$
[M+H]⁺: 685.0942; найдено: 685.0485.

ВИСНОВКИ

Дисертацію присвячено отриманню нових функціональних похідних діарилетенів та азобензенів та дослідженню їх хімічних та фізико-хімічних характеристик. Найбільш важливі наукові результати, здобуті в дисертації, наступні:

1. Розроблено новий підхід до синтезу фотохромних діарилетенів – похідних фурану.
2. Синтезовано невідомі раніше функціональні похідні фотохромних діарилетенів за допомогою реакції конденсації по карбонільній групі фуранового циклу.
3. Вперше синтезовано ряд фотохромних похідних тетрафлуорциклобутену та досліджено їх реакційну здатність.
4. Одержано та описано 38 нових фотохромних похідних діарилетенів та азобензену.
5. Описано невідомий раніше процес трансформації діарилетенів під дією основ-нуклеофілів.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. B. L. Feringa, W. F. Jager, B. de Lange, "Organic materials for reversible optical data storage", *Tetrahedron*, **1993**, 49 (37), 8267-8310; (b) V. A. Barachevsky, Yu. P. Strokach, Yu. A. Puankov, O. I. Kobeleva, T. M. Valova, K. S. Levchenko, V. N. Yarovenko, M. M. Krayushkin, "Light-sensitive heterocyclic compounds for information nanotechnologies", *Arkivoc* **2009**, 9, 70-95.
2. G. H. Brown, *Photochromism*, Wiley-Interscience: New York, **1971**.
3. E. ter Meer, "Ueber Dinitroverbindungen der Fettreihe", *Justus Liebigs Ann. Chem.*, **1876**, 181, 1-22.
4. J. Fritzsche, "Sur les carbures d'hydrogène solides tirés du goudron de houille", *C. R. Hebd. Seances Acad. Sci.*, **1867**, 69, 1035.
5. Y. Hirshberg, "Photochromie dans la serie de la bianthrone", *C. R. Hebd. Seances Acad. Sci.*, **1950**, 231, 903.
6. H. Duerr, "Organische Photochromie", *Angew. Chem.* **2004**, 116, 3404-3418.
7. H. G. Heller, *Photochromics for the Future Electronic Materials* (ed.: L. S. Miller, J. B. Mullin), Plenum, Oxford, **1991**.
8. P. M. S. Monk, R. J. Mortimer, D. R. Rosseinsky, *Electrochromism: Fundamentals und Applications*, VCH, Weinheim, **1995**.
9. A. Schoenberg, S. Nickel, "The dichromylenes and the valence tautomerism of unsaturated systems" *Ber. Dtsch. Chem. Ges. B.*, **1931**, 64, 2323-2327.
10. A. Schönberg, M. Elkaschef, M. Nosseir, M. M. Sidky, "Experiments with 4-Thiopyrones and with 2,2',6,6'-Tetraphenyl-4,4'-dipyrylene. The Piesochromism of Diflavylene", *J. Am. Chem. Soc.* **1958**, 80, 6312-6315.
11. H. G. Heller, A. M. Asiri, "Tribochromic Compounds and their Applications", *PCT, Int. Appl.* WO 9426729, **1994**.

12. P. Suppan, N. Ghoneim, *Solvatochromism*, Royal Society of Chemistry: Cambridge, **1997**.
13. C. Reichardt, *Solvents and Solvent Effects in Organic Chemistry*, VCH: Weinheim, **1990**.
14. M. Irie, O. Miyatake, K. Uchida, "Blocked photochromism of diarylethenes" *J. Am. Chem. Soc.*, **1992**, *114*, 8715-8716.
15. *IUPAC Compendium of chemical terminology*, **2007**.
16. S. H. Kawai, S. L. Gilat, J.-M. Lehn, "A dual-mode optical-electrical molecular switching device", *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**, *8*, 1011-1013.
17. C. Beyer, H.-A. Wagenknecht, "Synthesis of Spiropyrans As Building Blocks for Molecular Switches and Dyads", *J. Org. Chem.*, **2010**, *75* (8), 2752–2755.
18. G. Berkovic, V. Krongauz, V. Weiss, "Spirooxazines for Memories and Switches", *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 1741-1753.
19. A. Yassar, H. Jaafari, N. Rebière-Galy, M. Frigoli, C. Moustrou, A. Samat, R. Guglielmetti, "Photochromic oligothiophene substituted chromenes a new approach towards a molecular switch: electrical characterisation", *Eur. Phys. J. Appl. Phys.*, **2002**, *18*, 3-8.
20. Y. Yokoyama, "Fulgides for Memories and Switches", *Chem. Rev.*, **2000**, *100*(5), 1717-1740.
21. H. G. Heller, "Fulgides and Related Systems", *Handbook of Organic Photochemistry and Photobiology*, Part I (ed.: W. M. Horspool, P.-S. Song), CRC: Boca Raton, FL, **1995**.
22. H. Duerr, C. Kranz, "A new type of photochromic spirodihydroindolizines and their ability of cation binding", *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **1994**, *246*, 135-138.
23. H. Goerner, C. Fischer, S. Gierisch, J. Daub, "Dihydroazulene/Vinylheptafulvene Photochromism: Effects of Substituents,

- Solvent, and Temperature in the Photorearrangement of Dihydroazulenes to Vinylheptafulvenes”, *J. Phys. Chem.*, **1993**, 97 (16), 4110–4117.
24. R. H. Mitchell та інші, “Synthesis and photochromic properties of molecules containing [e]-annelated dihydropyrenes”, *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, 125 (10), 2974–2988.
 25. P. Gorostiza, E. Isacoff, “Optical switches for remote and noninvasive control of cell signaling”, *Science*, **2008**, 322(5900), 395-399.
 26. M. Irie, “Diarylethenes for Memories and Switches”, *Chem. Rev.*, **2000**, 100, 1685-1716.
 27. F. Wang, L. Qin, M. Fan, “Transient absorption spectra and photochromic mechanism of Schiff bases”, *Res. Chem. Intermed.*, **1993**, 19 (4), 299-306.
 28. N. Sokoluk та інші, US5945252A, **1999**.
 29. V. Minkin, V. Komissarov, V. Kharlanov, “ChemInform Abstract: Perimidinespirocyclohexadienones”, *ChemInform*, **2000**, 31, doi: 10.1002/chin.200030282.
 30. T. Kuwabara, M. Sugiyama, M. Nanasawa, “Photochromism of viologens included in crown ether cavity”, *Photochem. Photobiol.* **2001**, 73(5), 469-472.
 31. H. Rau, “Photochemistry of azobenzenes”, *Photochemistry and Photophysics*, Vol. 2, (ed.: J. Rebek), CRC Press: Boca Raton, FL, **1990**, 119-141.
 32. Mita, K. Horie, K. Hirao, “Photochemistry in polymer solids. 9. Photoisomerization of azobenzene in a polycarbonate film”, *Macromolecules*, **1989**, 22, 558-563.
 33. R. El Halabieh, O. Mermut, “Using light to control physical properties of polymers and surfaces with azobenzene chromophores”, C. Barrett, *Pure Appl. Chem.*, **2004**, 76, (7-8), 1445-1465.
 34. a) A. Altomare, F. Ciardelli, N. Tirelli, R. Solaro, "4-Vinylazobenzene: polymerizability and photochromic properties of its polymers", *Macromolecules*, **1997**, 30, 1298-1303; (b) R. Turansky, M. Konopka, N. L. Doltsinis, I. Stich, D. Marx, "Switching of functionalized azobenzene

- suspended between gold tips by mechanochemical, photochemical, and opto-mechanical means", *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2010**, *12* (42), 13922-13932;
- (c) M. Boeckmann, N. L. Doltsinis, D. Marx, "Unraveling a Chemically Enhanced Photoswitch: Bridged Azobenzene", *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2010**, *49* (19), 3382-3384;
- (d) E. R. McNellis, C. Bronner, J. Meyer, M. Weinelt, P. Tegeder, K. Reuter, "Azobenzene versus 3,3',5,5'-tetra-tert-butyl-azobenzene (TBA) at Au(111): characterizing the role of spacer groups", *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2010**, *12* (24), 6404-6412.
35. E. Diau, "A New Trans-to-Cis Photoisomerization Mechanism of Azobenzene on the S1 (n, π) Surface", *J. Phys. Chem. A*, **2004**, *108* (6), 950–956.
36. R. Reuter, N. Hostettler, M. Neuburger, H. Wegner, "Oligoazobenzenes - switching in a new dimension", *CHIMIA International Journal for Chemistry*, **2010**, *64* (3), 180-183.
37. H. Hilpert, L. Hoesch, A.S. Dreiding, "Triaziridines. 4. Synthesis of cis-2,3-diisopropyltriaziridine-1-carboxylate esters", *Helv. Chim. Acta*, **1985**, *2*, 325.
38. E. Merian, "Steric factors influencing the dyeing of hydrophobic fibers", *Text. Res. J.*, **1966**, *36*, 612-618.
39. M. Irie, "Steric factors influencing the dyeing of hydrophobic fibers", *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **2008**, *81*, 917–926.
40. T. Muraoka, K. Kinbara, Y. Kobayashi, T. Aida, "Light-Driven Open–Close Motion of Chiral Molecular Scissors", *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, *125* (19), 5612–5613.
41. A. Fissi, O. Pieroni, E. Balestreri, C. Amato, "Photoresponsive Polypeptides. Photomodulation of the Macromolecular Structure in Poly(N ϵ ((phenylazophenyl)sulfonyl)-l-lysine)", *Macromolecules*, **1996**, *29*, 4680–4685.

42. M. Higuchi, T. Kinoshita, "Photoresponsive behavior of self-assembling systems by amphiphilic α -helix with azobenzene unit", *J. Photochem. Photobiol. B*, **1998**, *42* (2), 143-150.
43. R. H. El Halabieh, O. Mermut, C. J. Barrett, "Using light to control physical properties of polymers and surfaces with azobenzene chromophores", *Pure Appl. Chem.*, **2004**, *76* (7-8), 1445-1465.
44. J. A. Delaire, K. Nakatani, "Linear and Nonlinear Optical Properties of Photochromic Molecules and Materials", *Chem. Rev.*, **2000**, *100* (5), 1817-1846.
45. E. Fischer, Y. Hirshberg, "Formation of colored forms of spirans by low-temperature irradiation", *J. Chem. Soc.*, **1952**, 4522-4524.
46. J. C. Crano, T. Flood, D. Knowles, A. Kumar and B. Van Gemert, "Photochromic compounds: Chemistry and application in ophthalmic lenses", *Pure Appl. Chem.*, **1996**, *68* (7), 1395-1398.
47. R. M. El-Shishtawy, "Functional Dyes, and Some Hi-Tech Applications", *Int. J. Photoenergy*, **2009**, Article ID 434897, 1-21, doi:10.1155/2009/434897.
48. B. Seefeldt, R. Kasper, M. Beining, J. Mattay, J. Arden-Jacob, N. Kemnitzer, K. Drexhage, M. Heilemann and M. Sauer, "Spiropyran as molecular optical switches", *Photochem. Photobiol. Sci.*, **2010**, *9*, 213-220.
49. M. Irie, "Photochromic diarylethenes for photonic devices", *Pure and Appl. Chem.*, **1996**, *68* (7), 1367-1371.
50. H. Tian, S. Yang, "Recent progresses on diarylethene based photochromic switches", *Chem. Soc. Rev.*, **2004**, *33* (2), 85-97.
51. M. Irie, "Photochromism of diarylethene molecules and crystals", *Proc. Jpn. Acad., Ser. B*, **2010**, *86* (5), 472-483.
52. R. B. Woodward, R. Hoffmann, *The Conservation of Orbital Symmetry*, Verlag Chemie: Weinheim, **1970**.
53. S. Nakamura, M. Irie, "Thermally irreversible photochromic systems. A theoretical study", *J. Org. Chem.*, **1988**, *53* (26), 6136-6138.

54. U. Mazzucato, A. Spalletti, G. Bartocci, G. Galiazzo, "Evidence of adiabatic channels in the singlet photoisomerization of cis-1,2-diarylethenes: a fluorimetric study", *Coord. Chem. Rev.*, **1993**, *125* (1-2), 251-260.
55. J. Ern, A. Bens, H.-D. Martin, S. Mukamel, D. Schmid, S. Tretiak, E. Tsiper, C. Kryschi, "Femtosecond reaction dynamics of a photochromic dithienylethene derivative", *J. Lumin.*, **2000**, *87-89*, 742-744.
56. J. Ern, A. T. Bens, H.-D. Martin, K. Kuldova, H. P. Trommsdorff, C. Kryschi, "Ring-Opening and -Closure Reaction Dynamics of a Photochromic Dithienylethene Derivative", *J. Phys. Chem. A*, **2002**, *106* (9), 1654–1660.
57. A. Staykov and K. Yoshizawa, "Photochemical Reversibility of Ring-Closing and Ring-Opening Reactions in Diarylperfluorocyclopentenes", *J. Phys. Chem. C*, **2009**, *113* (9), 3826–3834.
58. F. L. E. Jakobsson, P. Marsal, S. Braun, M. Fahlman, M. Berggren, J. Cornil, X. Crispin, "Tuning the Energy Levels of Photochromic Diarylethene Compounds for Opto-Electronic Switch Devices", *J. Phys. Chem. C*, **2009**, *113* (42), 18396–18405.
59. Y. Ishibashi, K. Okuno, C. Ota, T. Umesato, T. Katayama, M. Murakami, S. Kobatake, M. Irie and H. Miyasaka, "Multiphoton-gated cycloreversion reactions of photochromic diarylethene derivatives with low reaction yields upon one-photon visible excitation", *Photochem. Photobiol. Sci.*, **2010**, *9*, 172-180.
60. P. D. Patel, A. E. Masunov, "Theoretical Study of Photochromic Compounds. 1. Bond Length Alternation and Absorption Spectra for the Open and Closed Forms of 29 Diarylethene Derivatives", *J. Phys. Chem. A*, **2009**, *113* (29), 8409–8414.
61. S. Nakamura, S. Yokojima, K. Uchida, T. Tsujioka, A. Goldberg, A. Murakami, K. Shinoda, M. Mikami, T. Kobayashi, S. Kobatake, K. Matsuda, M. Irie, "Theoretical investigation on photochromic diarylethenes: A short review", *J. Photochem. Photobiol., A*, **2008**, *200* (1), 10-18.

62. P. D. Patel, A. E. Masunov, "Theoretical Study of Photochromic Compounds: Part 3. Prediction of Thermal Stability", *J. Phys. Chem. C*, **2011**, *115* (20), 10292–10297.
63. M. Irie, *Photochromism: Memories and switches – Introduction*, *Chem. Rev.*, **2000**, *100* (5), 1683.
64. M. Irie, M. Mohri, "Thermally Irreversible Photochromic Systems - Reversible Photocyclization of Diarylethene Derivatives", *J. Org. Chem.*, **1988**, *53* (4), 803– 808.
65. D. Dulić, T. Kudernac, A. Pužys, B. L. Feringa, B. J. van Wees, "Temperature Gating of the Ring-Opening Process in Diarylethene Molecular Switches", *Adv. Mater.*, **2007**, *19* (19), 2898–2902.
66. D. Kitagawa, K. Sasaki, S. Kobatake, "Correlation between Steric Substituent Constants and Thermal Cycloreversion Reactivity of Diarylethene Closed-Ring Isomers", *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **2011**, *84* (2), 141–147.
67. D. T. Gryko та інші., "Synthesis of "Porphyrin-Linker-Thiol" Molecules with Diverse Linkers for Studies of Molecular-Based Information Storage", *J. Org. Chem.*, **2000**, *65*, 7345–7355.
68. Y.-C. Jeong, E. Kim, K.-H. Ahn, S. I. Yang, "Fatigue Property of Oxidized Photochromic Dithienylethene Derivative for Permanent Optical Recording", *Bull. Korean Chem. Soc.*, **2005**, *26* (11), 1675-1676.
69. P. D. Patel, I. A. Mikhailov, K. D. Belfield, A. E. Masunov, "Theoretical study of photochromic compounds, part 2: Thermal mechanism for byproduct formation and fatigue resistance of diarylethenes used as data storage materials", *Int. J. Quantum Chem.*, **2009**, *109* (15), 3711–3722.
70. K. Higashiguchi, K. Matsuda, S. Kobatake, T. Yamada, T. Kawai, M. Irie, "Fatigue Mechanism of Photochromic 1,2-Bis(2,5-dimethyl-3-thienyl)perfluorocyclopentene", *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **2000**, *73* (10), 2389-2394.
71. P. D. Patel, I. A. Mikhailov, K. D. Belfield, A. E. Masunov, "Theoretical study of photochromic compounds, part 2: Thermal mechanism for byproduct

- formation and fatigue resistance of diarylethenes used as data storage materials", *Int. J. Quantum Chem.*, **2009**, *109* (15), 3711–3722.
72. M. Yamada, M. Takeshita, M. Irie, "Photochromism of Diarylethene Diammonium Derivative in the Cyclodextrin Cavity", *Mol. Cryst. Liq. Cryst. Sci. Technol., Sect. A*, **2006**, *345* (1), 107-112.
73. K. Higashiguchi, K. Matsuda, Y. Asano, A. Murakami, S. Nakamura, M. Irie, "Photochromism of Dithienylethenes Containing Fluorinated Thiophene Rings", *Eur. J. Org. Chem.*, **2005**, *1*, 91-97.
74. E. Murguly, T. B. Norsten, N. R. Branda, "Nondestructive data processing based on chiroptical 1,2-dithienylethene photochromes", *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2001**, *40* (9), 1752-1755.
75. Y. Li, A. Urbas, Q. Li, "Synthesis and Characterization of Light-Driven Dithienylcyclopentene Switches with Axial Chirality", *J. Org. Chem.*, **2011**, *76* (17), 7148–7156.
76. M. Takeshita, M. Irie, "Photoresponsive Tweezers for Alkali Metal Ions. Photochromic Diarylethenes Having Two Crown Ether Moieties", *J. Org. Chem.*, **1998**, *63* (19), 6643-6649.
77. M. Takeshita, C. F. Soong, M. Irie, "Alkali metal ion effect on the photochromism of 1,2-bis(2,4-dimethylthien-3-yl)-perfluorocyclopentene having benzo-15-crown-5 moieties", *Tetrahedron Lett.*, **1998**, *39* (42), 7717-7720.
78. J. Areephong, T. Kudernac, J. J. D. de Jong, G. T. Carroll, D. Pantorott, J. Hjelm, W. R. Browne, B. L. Feringa, "On/Off Photoswitching of the Electropolymerizability of Terthiophenes", *Journal of the American Chemical Society*, **2008**, *130* (39), 12850-12851.
79. V. Lemieux, M. D. Spantulescu, K. K. Baldrige, N. R. Branda, "Modulating the Lewis Acidity of Boron Using a Photoswitch", *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2008**, *47* (27), 5034–5037.

80. C. Fan, S. Pu, W. Liu, "Photochromic fluorescence switching diarylethene flanking a methoxy group", *Key Eng. Mater.*, **2011**, 474-476 (*Pt. 2, Advanced Materials and Computer Science*), 1515-1518.
81. M. Liu, S. Pu, G. Liu, C. Fan, S. Cui, "Synthesis and fluorescence switching of a new photochromic diarylethene", *J. Phys. Conf. Ser.*, **2011**, 276, 012075/1-012075/4.
82. X. Cao, J. Zhou, Y. Zou, M. Zhang, X. Yu, S. Zhang, T. Yi, C. Huang, "Fluorescence and Morphology Modulation in a Photochromic Diarylethene Self-Assembly System", *Langmuir*, **2011**, 27 (8), 5090-5097.
83. H.-H. Liu, Y. Chen, "Construction of multilevel fluorescent switch using photochromic diarylethene and fluorescent dye ", *Dyes Pigm.*, **2011**, 89 (3), 212-216.
84. B. Seefeldt, K. Altenhoener, O. Tomic, T. Geisler, M. Sauer, J. Mattay, "Kinetic studies on visible-light-switchable photochromic fluorophores based on diarylethenes", *Photochem. Photobiol. Sci.*, **2011**, 10 (9), 1488-1495.
85. C. M. Davis, E. S. Childress, E. J. Harbron, "Ensemble and Single-Particle Fluorescence Photomodulation in Diarylethene -Doped Conjugated Polymer Nanoparticles", *J. Phys. Chem. C*, **2011**, 115 (39), 19065–19073.
86. W. Liu, S. Pu, D. Jiang, S. Cui, G. Liu, C. Fan, "Fluorescent probes for Al(III) and Cr(III) based on a photochromic diarylethene bearing a fluorescent rhodamine unit", *Microchim. Acta*, **2011**, 174 (3-4), 329-336.
87. V. F. Traven, A. Y. Bochkov, M. M. Krayushkin, V. N. Yarovenko, B. V. Nabatov, S. M. Dolotov, V. A. Barachevsky, I. P. Beletskaya "Coumarinyl(thienyl)thiazoles: Novel Photochromes with Modulated Fluorescence", *Org. Lett.*, **2008**, 10 (6), 1319–1322.
88. T. Fukaminato, T. Sasaki, T. Kawai, N. Tamai, M. Irie, "Digital Photoswitching of Fluorescence Based on the Photochromism of Diarylethene Derivatives at a Single-Molecule Level", *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, 126 (45), 14843–14849.

89. V. Lemieux, N. R. Branda, "Reactivity-Gated Photochromism of 1,2-Dithienylethenes for Potential Use in Dosimetry Applications", *Org. Lett.*, **2005**, 7 (14), 2969–2972.
90. S. Dixon, "Elimination Reaction of Fluoroolefins with Organolithium Compounds", *J. Org. Chem.*, **1956**, 21 (4), 400–403.
91. S. Gilat, S. Kawai and J.-M. Lehn, "Light-triggered electrical and optical switching devices", *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1993**, 1439-1442.
92. Y. Ushioji, T. Hase, Y. Inuma, A. Takata and J. Yoshida, "Synthesis of photochromic diarylethenes using a microflow system", *Chem. Commun.*, **2007**, 2947-2949.
93. S. Yamada, E. Ishii, T. Konno and T. Ishihara, "Reaction of perfluorocyclopentene with various carbon nucleophiles - heteroaromatic lithium reagents, enolate and phosphonium ylide", *Org. Biomol. Chem.*, **2007**, 5, 1442-1449.
94. S. Hiroto, K. Suzuki, H. Kamiya, H. Shinokubo, "Synthetic protocol for diarylethenes through Suzuki–Miyaura coupling", *Chem. Commun.*, **2011**, 47, 7149-7151.
95. Z.-N. Huang, B.-A. Xu, S. Jin, M.-G. Fan, "Facile Synthesis of Novel Photochromic 1,2-Diheteroaryl-Substituted Cycloalkenes by Titanium-Induced Intramolecular Coupling Reaction", *Synthesis*, **1998**, 8, 1092-1094.
96. L. N. Lucas, J. van Esch, R. M. Kellogg, B. L. Feringa, "A new class of photochromic 1,2- diarylethenes; synthesis and switching properties of bis(3-thienyl)cyclopentenes", *Chem. Commun.*, **1998**, 2313-2314.
97. P. Fan та інших, "Novel Photochromic Compounds Responding to InGaN Diode Laser; Synthesis and Photochromic Behavior of Dibenzothiophenylcycloalkenes", *Chinese Chemical Letters*, **1999**, 10 (8), 693-696.
98. J. J. D. de Jong, L. N. Lucas, R. Hania, A. Pugzlys, R. M. Kellogg, B. L. Feringa, K. Duppen, J. H. van Esch, "H vs. F-in-a-central-ring-discussion details in Photochromic Properties of Perhydro- and

- Perfluorodithienylcyclopentene Molecular Switches", *Eur. J. Org. Chem.*, **2003**, *10*, 1887–1893.
99. L. N. Lucas, J. van Esch, R. M. Kellogg, B. L. Feringa, "A new synthetic route to symmetric photochromic diarylperfluorocyclopentenes", *Tetrahedron Letters*, **1999**, *40* (9), 1775.
100. V. A. Barachevsky, Yu. P. Stokach, Yu. A. Puankov, O. I. Kobeleva, T. M. Valova, K. S. Levchenko, V. N. Yarovenko, M. M. Krayushkin, "Light-sensitive heterocyclic compounds for information nanotechnologies", *ARKIVOC*, **2009**, *IX*, 70-95.
101. M. M. Krayushkin, "Synthesis of Photochromic Dihetarylethenes. (Review)", *Chem. Heterocycl. Compd.*, **2001**, *37* (1), 15-36.
102. P. E. Verkade, C. P. van Dijk, P. H. Witjens, "Researches on the alkoxy-amino-nitrobenzenes: VI. A survey of their anaesthetic properties", *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas*, **1949**, *68* (7), 639–648.
103. M. Gorzynski, D. Rewicki, "Synthese von Alkyl-2,3-dihydrothieno[2,3-c]furanen, Aromastoffen des Kaffees", *Liebigs Ann. Chem.*, **1986**, *4*, 625–637.
104. T. Yamaguchi, M. Irie, "Photochromic and fluorescent properties of bisfurylene derivatives", *J. Mater. Chem.*, **2006**, *16*, 4690-4694.
105. D. Sysoiev, A. Fedoseev, Y. Kim, T. E. Exner, J. Boneberg, T. Huhn, P. Leiderer, E. Scheer, U. Groth, U. E. Steiner, "Synthesis and Photoswitching Studies of Difurylperfluorocyclopentenes with Extended π -Systems", *Chemistry - A European Journal*, **2011**, *17* (24), 6663–6672.
106. S. Pu, T. Yang, J. Xu, B. Chen, "Syntheses and properties of new photochromic diarylene derivatives having a pyrazole unit", *Tetrahedron Lett.*, **2006**, *47* (36), 6473-6477.
107. Yu. V. Skornyakov, N. A. Lozinskaya, M. V. Proskurnina, N. S. Zefirov, "Electrophilic Substitution in Aromatic and Heteroaromatic Substrates by Trichlorocyclopropenylum Tetrachloroaluminate", *Russ. J. Org. Chem.*, **2005**, *41* (5), 689-693.

108. A. Alberola, A. P. Serrano, M. T. Rodriguez Rodriguez, C. Orozco, "Modification of sidechains at C-4 position of isoxazole rings by Wittig and Grignard reactions", *An. Quim. C-Org. Bioq.*, **1989**, 85 (1), 13-17.
109. R. R. Sauers, S. D. Van Arnum, "Some novel isoxazole photochemistry: A comparison with vinyl azide chemistry", *Tetrahedron Lett.*, **1987**, 28 (47), 5797-5800.
110. S. Pu, H. Li, G. Liu, W. Liu, S. Cui, C. Fan, "Synthesis and the effects of substitution upon photochromic diarylethenes bearing an isoxazole moiety", *Tetrahedron*, **2011**, 67 (7), 1438-1447.
111. Z.-N. Huang, B.-A. Xu, S. Jin, M.-G. Fan, "Facile synthesis of novel photochromic 1,2-diheteroaryl-substituted cycloalkenes by titanium-induced intramolecular coupling reaction", *Synthesis*, **1998**, 8, 1092-1094.
112. X. Deng, L. S. Liebeskind, "A contribution to the design of molecular switches: novel acid-mediated ring-closing-photochemical ring-opening of 2,3-bis(heteroaryl)quinones (heteroaryl = thienyl, furanyl, pyrrolyl)", *J. Am. Chem. Soc.*, **2001**, 123 (31), 7703-7704.
113. Yu. V. Skornyakov, N. A. Lozinskaya, M. V. Proskurnina, N. S. Zefirov, "Electrophilic Substitution in Aromatic and Heteroaromatic Substrates by Trichlorocyclopropenylum Tetrachloroaluminate", *Russ. J. Org. Chem.*, **2005**, 41 (5), 689-693.
114. B. König, P. R. Raster, P., S. Weiss, G. Hilt "Synthesis and Photoisomerization of Diarylcyclobutenes", *Synthesis*, **2011**, 905-908.
115. J. Kühni, P. Belser "Gated photochromism of 1,2- diarylethenes", *Org. Lett.*, **2007**, 9, 1915-1918.
116. M. M. Krayushkin, V. Z. Shirinian, L. I. Belen'kii, A. Y. Shadronov, A. Y. Martynkin, B. M. Uzhinov "Synthesis of photochromic derivatives of cyclobuten-1,2-dione", *Mendeleev Commun.*, **2002**, 141-143.
117. V. Z. Shirinyan, M. M. Krayushkin, L. I. Belen'kii, L. G. Vorontsova, Z. A. Starikova, A. Y. Martynkin, V. L. Ivanov, B. M. Uzhinov "Photochromic dihetarylethenes. 8. A new approach to the synthesis of 3,4-bis(2,5-dimethyl-3-

- thienyl)furan-2,5-dione as potential photochrome", *Chem. Heterocycl. Compd. (N. Y., NY, U. S.)*, **2001**, 77-84.
118. M. Hanazawa, R. Sumiya, Y. Horikawa, M. Irie "Thermally Irreversible Photochromic Systems - Reversible Photocyclization of 1,2-Bis(2-methylbenzo[b]thiophen-3-yl)perfluorocycloalkene Derivatives", *Chem. Commun.*, **1992**, 206-207.
119. M. Matsuoka, H. Soejima, T. Kitao "Syntheses of 3,4-Bisaryl-3-Cyclobutene-1,2-Diones and Related Heterocycles", *Dyes Pigm.*, **1991**, *16*, 309-315.
120. W. Ried, R. Lantzsch "Reactions with Cyclobutenediones .19. Ring Opening of Diarylcyclobutenediones with Grignard Compounds", *Chem. Ber.*, **1971**, *104*, 679-680.
121. J. Kühni, J. L. Debieux, P. Belser "Quantitative self-sensitized photooxidation of 1,2-diarylcyclobutene derivatives by singlet oxygen", *Synthesis*, **2007**, 1421-1425.
122. J. J. D. de Jong, L. N. Lucas, R. Hania, A. Pugzlys, R. M. Kellogg, B. L. Feringa, K. Duppen, J. H. van Esch "Photochromic properties of perhydro- and perfluorodithienylcyclopentene molecular switches", *Eur. J. Org. Chem.*, **2003**, 1887-1893.
123. W. R. Browne, B. L. Feringa, "Light and Redox Switchable Molecular Components for Molecular Electronics", *Chimia (Aarau)*, **2010**, *64* (6), 398-403.
124. M. M. Krayushkin, B. M. Uzhinov, A. Yu. Martynkin, D. L. Dzhavadov, M. A. Kalik, V. L. Ivanov, F. M. Stoyanovich, L. D. Uzhinova, O. Yu. Zolotarskaya, "Thermally irreversible photochromic dithienylethenes", *Int. J. Photoenergy*, **1999**, *1* (3), 183-190, doi:10.1155/S1110662X9900032X.
125. V. A. Barachevsky, "Synthetic and natural organic photochromic systems for optic application", *Int. J. Photoenergy*, **1999**, *1* (3), 191-195, doi:10.1155/S1110662X99000331.
126. Y. Kim, private communication, SFB 767, University of Konstanz, **2012**.

127. H. Haarmann and W. Eberbach, "The use of furanyl titanium compounds for the synthesis of 2,4-substituted furans.", *Tetrahedron Letters*, **1991**, 32(7), 903-906.
128. A. Osuka *ma ihui*, "Synthesis and Photoisomerization of Dithienylethene-Bridged Diporphyrins.", *J. Org. Chem.*, **2001**, 66(11), 3913-3923.
129. J. C. Cuevas, E. Scheer, *Molecular electronics : an introduction to theory and experiment*, World Scientific: Singapore, **2010**.
130. Y. Kim, T. Pietsch, A. Erbe, W. Belzig, E. Scheer, "Benzenedithiol: A Broad-Range Single-Channel Molecular Conductor", *Nano Lett.*, **2011**, 11 (9), 3734-3738.
131. L. A. Zotti, T. Kirchner, J. C. Cuevas, F. Pauly, T. Huhn, E. Scheer, A. Erbe, "Revealing the role of anchoring groups in the electrical conduction through single-molecule junctions", *Small*, **2010**, 6(14), 1529-1535.
132. E. H. Huisman, C. M. Guédon, B. J. van Wees, S. J. van der Molen, " Interpretation of Transition Voltage Spectroscopy", *Nano Lett.*, **2009**, 9(11), 3909-3913.
133. M. Büttiker, Y. Imry, R. Landauer, S. Pinhas, "Generalized many-channel conductance formula with application to small rings", *Phys. Rev. B*, **1985**, 31(10), 6207-6215.