

**ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ АВТОНОМНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ
УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«НОВОСИБИРСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»**

На правах рукописи



Иванов Константин Сергеевич

**Аннелированные спиро[4.4]нонан-1,6-дионы: подходы к синтезу,
функционализация и оптоэлектронные свойства**

1.4.3. Органическая химия

Диссертация

на соискание ученой степени кандидата химических наук

Научный руководитель:

к.х.н. Мостович Евгений Алексеевич

Содержание

Список используемых сокращений	4
Введение.....	6
Глава 1. Методы построения гомосопряжённых и спиросопряжённых систем (обзор литературы).....	13
1.1. Фотофизические основы люминесценции	13
1.2. Принципы дизайна TADF-материалов	15
1.3. Методы синтеза TADF-эмиттеров на основе триптицена.....	17
1.4. Методы синтеза TADF-эмиттеров на основе циклофанов	20
1.5. Методы синтеза TADF-эмиттеров на основе спиросопряжённых молекул	23
1.5.1. С-ацилирование енолята/енола	25
1.5.2. Построение спироциклического остова с помощью реакций замещения с последующим циклоприсоединением	28
1.5.3. Построение спироциклического остова путем присоединения по кратной связи C=O.....	33
1.5.4. Построение спироциклического остова с помощью реакций замещения.....	37
1.5.5. Металлокомплексный катализ	39
1.6. Методы изучения фотофизических свойств эмиттеров.....	41
Вывод по обзору литературы	44
Глава 2. Spiro[4.4]нонан-1,6-дион как платформа для создания материалов для органической оптоэлектроники (обсуждение результатов).....	46
2.1. Разработка метода синтеза производных Spiro[4.4]нонан-1,6-диона посредством реакции двойного внутримолекулярного ацилирования.....	47
2.2. Разработка метода синтеза производных Spiro[4.4]нонан-1,6-диона посредством тандемной реакции [4+2]-циклоприсоединения/ароматизации.....	54
2.2.1. Фуран и его производные как потенциальные диены для [4+2]-циклоприсоединения/ароматизации	56
2.2.2. Серосодержащие синтетические эквиваленты диенов для [4+2]-циклоприсоединения/ароматизации	59
2.2.3. Бромсодержащие синтетические эквиваленты <i>орто</i> -хинодиметанов для [4+2]-циклоприсоединения/ароматизации	60
2.2.4. Замещённые цикlopента-2,4-диен-1-оны как потенциальные диены для [4+2]-циклоприсоединения/ароматизации	64
2.3. Исследование эффекта спиросопряжения в производных 2,2'-спироби[индан]-1,1'-диона	68
2.3.1. Получение ряда спиросопряжённых молекул и их неспиросопряжённых аналогов	69
2.3.2. Исследование соединений sPT , sPTP , sPTTP и их неспиросопряжённых аналогов методами ЦВА и УФ-Вид спектроскопии.....	72

2.4. Синтез несимметричных донорно-акцепторных спироциклов на основе 2,2'-спироби[индан]-1,1'-диона.....	79
2.4.1. Синтез несимметричных спироциклов посредством tandemной реакции [4+2]-циклоприсоединения/ароматизации	79
2.4.2. Синтез несимметричных спироциклов посредством реакции Кнёвенагеля	80
2.4.3. Синтез несимметричных спироциклов посредством Pd-катализируемых реакций кросс-сочетания Сузуки	83
2.4.4. Исследование оптических свойств несимметричных соединений, полученных посредством конденсации Кнёвенагеля	87
2.4.5. Исследование оптических свойств несимметричных соединений, полученных посредством Pd-катализируемых реакций кросс-сочетания	90
Глава 3. Экспериментальная часть	93
Выводы и заключение.....	144
Список литературы	145
Приложение 1.	160
Приложение 2.	161
Приложение 3.	162
Приложение 4.	163

Список используемых сокращений

Δ – кипячение с обратным холодильником;
 18-С-6 – 18-краун-6 эфир;
 AcOH – уксусная кислота;
 AIBN – азобисизобутиронитрил;
 B₂Pin₂ – бис(пинаколато)дибор;
 BTEAC – бутилтриэтиламмония хлорид;
 COD – циклооктадиен-1,5;
 dba – дибензилиденацетон;
 DBU – диазабициклоундецен;
 DDQ – 2,3-дихлор-5,6-дицианохинон;
 DMBA – 1,3-диметилбутиламин;
 dppf – 1,1'-бис(дифенилфосфино)ферроцен;
 dppp – 1,3-бис(дифенилфосфо)пропан
 DuanPhos – 2,2'-ди-*трет*-бутил-2,3,2',3'-тетрагидро-1*H*,1'*H*-(1,1')биизофосфиндолил;
e.r. – соотношение энантиомеров;
e.e. – энантиомерный избыток;
 E_g – энергетическая щель (разницы энергий ВЗМО и НСМО)
 FWHM – ширина на полувысоте;
 G-II – катализатор Граббса второго поколения;
 IBF – 1,3-дифенилизобензофуран;
 IQE – внутренняя квантовая эффективность;
 ISC – интеркомбинационное рассеяние;
 LDA – диизопропиламид лития;
m-CPBA – *мета*-хлорнадбензойная кислота;
 MS – молекулярные сита;
 MsOH – метансульфокислота;
 MWI – микроволновое излучение;
 NaHMDS – бис(триметилсилил)амид натрия;
 NBS – *N*-бромсукцинимид;
 NCS – *N*-хлорсукцинимид;
o-DCB – *орто*-дихлорбензол;
 OFET – органический тонкоплёночный полевой транзистор;
 OLED – органический светоизлучающий диод;

OPVC – органическая фотоэлектрическая ячейка;
 PCP – [2.2]парациклофан;
p-TsOH – *para*-толуолсульфокислота;
 r.t. – комнатная температура (25°C);
rac – рацемический;
 RCEM – алкен-алкинный метатезис с замыканием кольца;
 RISC – обратное интеркомбинационное рассеяние;
 RuPhos – 2-дициклогексилфосфино-2',6'-диизопропоксибифенил;
 TADF – термически активируемая задержанная флуоресценция;
 TBAB – тетра(*n*-бутил)аммония бромид;
 TBAHS – тетра(*n*-бутил)аммония гидросульфат;
 TBAF₆ – тетрабутиламмония гексафторфосфат;
 TfOH – трифторметансульфокислота;
 TRES – времяразрешенный спектр эмиссии;
 XPhos – дициклогексил[2',4',6'-трис(пропан-2-ил)[1,1'-бифенил]-2-ил]фосфин;
 АМК – активная метиленовая компонента;
 ВЗМО – высшая занятая молекулярная орбиталь;
 ГХ-МС – газовая хроматография – масс-спектрометрия;
 ДМСО – диметилсульфоксид;
 ДМФА – *N,N*-диметилформамид;
 ИК – спектроскопия в инфракрасной области спектра;
 НСМО – низшая свободная молекулярная орбиталь;
 РСА – рентгеноструктурный анализ;
 Ср – цикlopentadiенил анион;
 ТГФ – тетрагидрофуран;
 ТСХ – тонкослойная хроматография;
 ТФУ – трифторуксусная кислота;
 УФ-Вид – оптическая спектроскопия в ультрафиолетовом и видимом областях спектра;
 ЦВА – циклическая вольтамперометрия;
 ЭПР – электронный парамагнитный резонанс;
 ЯМР – ядерный магнитный резонанс.

Введение

Актуальность темы исследования. Органические светоизлучающие полупроводниковые материалы являются ключевыми материалами высокотехнологической электронной индустрии 21 века. Они нашли широкое применение в создании органических светодиодов (OLEDs) для тонких, легких и гибких дисплеев мобильных устройств, телевизионных экранов и систем освещения [1–3], транзисторов и сенсоров [4], а также в перспективе и органических лазеров с электрической накачкой [5; 6]. Преимуществом использования органических материалов по сравнению с неорганическими является возможность непосредственно влиять на их свойства (спектры поглощения и эмиссии, электронные свойства, морфологию и др.) путем варьирования структуры молекул, из которых они состоят. Тем не менее, известные органические материалы все еще обладают рядом недостатков, ограничивающих их повсеместное использование. К ним можно отнести высокую реакционную способность органических полупроводниковых молекул по отношению к кислороду воздуха и воде, значительную стоимость молекулярного дизайна и синтеза, фото- и электродеградацию, низкую эффективность люминесценции. Поэтому исследования в области разработки новых органических полупроводниковых материалов с повышенной стабильностью и улучшенными оптико-электронными характеристиками являются актуальной и перспективной научной задачей.

Ключевым недостатком OLED на основе классических флуоресцентных органических материалов первого поколения является фундаментальное ограничение на общую эффективность устройств, связанное со спиновой статистикой – лишь четверть образующихся экситонов является синглетными и может быть конвертирована в излучение, тогда как триплетные экситоны безызлучательно релаксируют в основное состояние в основном за счет термического распада [7]. Фосфоресцентные материалы OLED второго поколения позволили добиться практически 100% внутренней квантовой эффективности, однако высокая стоимость металлов платиновой группы, которые являются неотъемлемыми компонентами данных эмиттеров, существенно ограничивает возможность масштабирования данной технологии [8]. Третье поколение эмиттеров опирается на явление термически активируемой задержанной флуоресценцией (TADF), заключающееся в том, что помимо «быстрой» флуоресценции (характерное время $\sim 10^{-9}$ с) присутствует задержанная компонента люминесценции, со временем жизни $\sim 10^{-6}$ с и спектром эмиссии идентичным флуоресценции, так называемая Е-флуоресценция. TADF-эмиттеры имеют ключевую структурную особенность – молекула состоит из стерически разделенных электроноизбыточного (донор) и электрононедостаточного (акцептор) блоков, связанных общей π -системой [9].

Таким образом, поиск новых классов эмиттеров, демонстрирующих высокие значения внутренней квантовой эффективности в OLED, является актуальной задачей, решение которой позволит найти новые применения для органических светоизлучающих материалов. Использование классической архитектуры донор - π -линкер - акцептор приводит к конформационной лабильности получаемых молекул и, как следствие, уширению спектра эмиссии соединений. Однако, использование спироциклического линкера позволяет, с одной стороны, добиться ортогональности донорной и акцепторной π -подсистем, необходимой для реализации TADF, а с другой – за счёт эффекта неклассического сопряжения через пространство (спиросопряжения) – обеспечить значительную силу осциллятора излучательного перехода $S_1 \rightarrow S_0$. Комплексное и систематическое исследование закономерностей «структура – свойство» для спироциклических соединений позволит углубить понимание явления спиросопряжения и конструировать материалы для органической электроники с заранее заданными характеристиками.

Степень разработанности темы. В литературе представлены теоретические и экспериментальные обоснования явления спиросопряжения, основанные на УФ-Вид, ^{13}C ЯМР, фотоэлектронной спектроскопии, а также на селективности протекания реакции Дильса-Альдера для спиросопряжённых диенов и на данных циклической вольтамперометрии [10–15]. Однако стратегии для сознательного подбора и внедрения спиросопряжённых фрагментов в функциональные материалы или даже простые хромофорные системы были ограничены использованием производных 9,9'-спироби[флуорена] [16] и 2,2'-спироби[индан]-1,1',3,3'-тетраона [13], в то время как более доступные и устойчивые производные спиро[4.4]нонан-1,6-диона, равно как и его аналоги, содержащие аннелированный (гетеро)цикл, не были исследованы вовсе. Методы построения спироциклических молекул ранее концентрировались на конструировании спироцентра на поздних стадиях синтеза, что в случае неуспеха могло привести к обрыву всей синтетической цепочки; создание же базового спироциклического блока на ранних стадиях и последующее расширение π -системы описано не было. Кроме того, для расширения областей применения спироциклических π -сопряжённых систем необходима разработка материалов с тонко настраиваемыми параметрами, что возможно лишь при достаточно глубоком понимании эффекта спиросопряжения и взаимосвязей «структура – свойство» в данных молекулярных системах.

Цель работы – разработка эффективных методов синтеза спироциклических π -сопряжённых соединений на основе спиро[4.4]нонан-1,6-диона и исследование их оптоэлектронных свойств для оценки перспективности использования в устройствах органической оптоэлектроники.

Поставленная цель определила целесообразность решения следующих **задач**:

1. Исследовать реакционную способность 2,2'-ди([гет]арилметил)малоновых кислот в реакции двойного внутримолекулярного ацилирования для получения аннелированных с различными ароматическими системами спиро[4.4]нонан-1,6-дионов;
2. Исследовать реакционную способность спиро[4.4]нонан-2,7-диен-1,6-диона в реакции [4+2]-циклоприсоединения/ароматизации для получения симметричных и несимметричных спироциклических производных спиро[4.4]нонан-1,6-диона;
3. Исследовать влияние эффекта спиросопряжения на оптоэлектронные свойства соединений в линейке симметричных фенилен/тиофениленовых олигомеров с помощью методов циклической вольтамперометрии и УФ-Вид спектроскопии;
4. Исследовать реакционную способность 6,6'-дибром-2,2'-спироби[индан]-1,1'-диона в Pd-катализируемых реакциях кросс-сочетания Стилле и Сузуки, а также в конденсации Кнёвенагеля с малононитрилом для получения несимметричных донорно-акцепторных производных спиро[4.4]нонана и изучения их оптоэлектронных свойств.

Научная новизна. Найден *новый* эффективный метод синтеза аннелированных спиро[4.4]нонан-1,6-дионов из 2,2'-ди(арилметил)малоновых кислот с использованием реакции двойного внутримолекулярного ацилирования в безводном хлористом метиле в присутствии пентоксида фосфора. Установлено, что в рамках данного метода возможно получение производных спиро[4.4]нонан-1,6-диона, содержащих аннелированные гетероциклические, углеводородные и галогензамещённые ароматические системы. Показано, что полученные спироциклы устойчивы в условиях реакций Стилле и Сузуки и могут быть модифицированы различными π -системами.

Впервые предложен метод конструирования симметричных и несимметричных спироциклических молекул посредством тандемной реакции [4+2]-циклоприсоединения/ароматизации, где в качестве π 2-компоненты используется спиро[4.4]нонан-2,7-диен-1,6-дион, а в качестве π 4-компонент 1,3-дифенилбензо[с]фуран, производные 2,5-дифенилциклопентадиена или замещённый *орто*-хинодиметан, генерируемый при обработке $\alpha\alpha'\alpha'$ -тетрабром-*о*-ксилола иодидом натрия. Обнаружено, что использование кислоты Льюиса в реакции с 1,3-дифенилбензо[с]фураном критически необходимо для успешного протекания процесса деоксигенирования аддукта Дильса-Альдера. Показано, что в реакции с производными 2,5-дифенилциклопентадиена не требуется присутствие внешнего окислителя, поскольку им выступает избыток диена.

На примере линейки спироциклических фенилен/тиофениленовых олигомеров с увеличивающимся размером π -системы, а также ряда их не спироциклических аналогов с использованием методов циклической вольтамперометрии и УФ-Вид спектроскопии *впервые*

показано, что для производных спиро[4.4]нонан-1,6-диона характерно слабое спиросопряжение π -подсистем на уровне 20 мэВ.

С использованием методов стационарной и времязрешенной флуоресцентной спектроскопий *впервые* показано, что некоторые несимметричные производные, полученные посредством Pd-катализируемых реакций кросс-сочетания 6,6'-дибром-2,2'-спироби[индан]-1,1'-диона с двумя различными арилбороновыми кислотами в условиях реакции Сузуки или путём конденсация Кнёвенагеля ряда симметричных производных спиро[4.4]нонан-1,6-диона с малонитрилом проявляют термически активируемую задержанную флуоресценцию или демонстрируют эффективный внутримолекулярный перенос энергии с электроноизбыточного фрагмента молекулы через спироатом на электронодефицитный фрагмент.

Теоретическая и практическая значимость. Разработанные методы синтеза и особенности синтетических модификаций аннелированных производных спиро[4.4]нонан-1,6-диона открывают возможности для синтеза новых органических светоизлучающих функциональных материалов, расширяя как теоретические представления процессах, происходящих в молекулах-эмиттерах, так и практические знания о химических свойствах спироциклических соединений. Полученные в рамках работы взаимосвязи типа «структура-свойства» позволяют в некоторой степени предсказывать свойства будущих спироциклических систем и конструировать материалы с заранее заданными характеристиками. Обнаруженный в рамках данной работы эффект спиросопряжения и транспорт энергии в производных спиро[4.4]нонан-1,6-диона позволит в будущем использовать данные эффекты для создания более эффективных и стабильных флуоресцентных материалов, поглощающих излучение в более широком диапазоне, но обладающих узкой полосой эмиссии. Исследованный в данной работе спироциклический структурный мотив позволяет создавать соединения с термически активируемой задержанной люминесценцией, что открывает путь к новому структурному классу TADF-эмиттеров, являющихся передовым классом люминесцентных материалов для органических светодиодов.

Методология и методы исследования. В ходе выполнения работы использовались современные методы тонкого органического синтеза, такие как: реакции кросс-сочетания, катализируемые комплексами переходных металлов; реакции [4+2]-циклоприсоединения; синтез активных металлоорганических соединений, а также приёмы работы в безводных условиях, инертной атмосфере и при низких температурах. Выделение и очистка соединений осуществлялись методами экстракции, осаждения, колоночной и препаративной тонкослойной хроматографии, кристаллизации. В работе использовались физико-химические методы установления структуры и чистоты химических соединений: ЯМР, ИК, масс-спектрометрия высокого разрешения, элементный анализ, рентгеноструктурный анализ. Оптоэлектронные

свойства синтезированных соединений исследовались методами циклической вольтамперометрии, УФ-Вид спектроскопии, а также методами стационарной и времяразрешенной флуоресцентной спектроскопии при комнатной температуре и 77 К.

Положения, выносимые на защиту:

1. Методы получения аннелированных спиро[4.4]нонан-1,6-дионов посредством реакции двойного внутримолекулярно ацилирования или тандемной реакции [4+2]-циклоприсоединения/ароматизации;
2. Методы получения симметричных производных 2,2'-спироби[индан]-1,1'-диона посредством кросс-сочетания Стилле и несимметричных производных 2,2'-спироби[индан]-1,1'-диона посредством конденсации Кнёвенагеля, а также кросс-сочетания Сузуки с двумя арилбороновыми эфирами;
3. Ряд модельных соединений для исследования феномена спиро сопряжения в производных 2,2'-спироби[индан]-1,1'-диона методами циклической вольтамперометрии и УФ-Вид спектроскопии;
4. Результаты изучения оптоэлектронных свойств несимметричных производных спиро[4.4]нонана методами стационарной и времяразрешенной спектроскопий, а также методом циклической вольтамперометрии.

Степень достоверности полученных результатов обеспечена тщательностью проведения экспериментальной работы и применением современных физико-химических методов анализа структур. Строение всех впервые синтезированных соединений доказано методами ^1H , ^{13}C ЯМР спектроскопии, а также масс-спектроскопии высокого разрешения. Для 12 соединений удалось вырастить монокристаллы и исследовать их методом рентгеноструктурного анализа; полученные структурные данные депонированы в Cambridge Crystallographic Data Center (CCDC). Часть соединений дополнительно охарактеризована методами ИК-спектроскопии и элементного анализа. Достоверность результатов подтверждается независимой экспертизой опубликованных материалов в рецензируемых научных изданиях и апробацией на российских и международных конференциях.

Структура диссертации. Работа изложена на 163 страницах машинописного текста, содержит 63 схемы, 9 рисунков, 7 графиков и 13 таблиц. Диссертационная работа состоит из введения, литературного обзора, обсуждения результатов, экспериментальной части, выводов, списка цитируемой литературы (186 литературных источников) и 4 приложений (стр. 160-163).

Апробация работы. Работа выполнена в Лаборатории низкоуглеродных химических технологий Факультета естественных наук Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Новосибирский национальный исследовательский государственный университет» (НГУ). Разработка методов синтеза и

исследование оптоэлектронных свойств соединений, описанных в данной работе, являлись основой научно-исследовательских проектов, поддержанных РНФ № 19-13-00327, а также Министерством науки и высшего образования России № FSUS-2021-0014.

Результаты работы докладывались на следующих конференциях: 9th International Fall School on Organic Electronics-2023 (IFSOE-2023; Москва, 2023); 7th International Fall School on Organic Electronics-2021 (IFSOE-2021; Москва, 2021); 5th International Fall School on Organic Electronics-2019 (IFSOE-2019; Московская обл., 2019); Всероссийская научная конференции «Марковниковские чтения. Органическая химия: от Марковникова до наших дней» (WSOC-2021; Сочи, 2021); 9th International Workshop on Organic Electronics (ORGEL-2019; Новосибирск, 2019); XI International Conference on Chemistry for Young Scientists (Mendeleev-2019; Санкт-Петербург, 2019); Международный молодежный научный форум «ЛОМОНОСОВ-2020» (Москва, 2020); 57-я Международная научная студенческая конференция (МНСК-2019; Новосибирск, 2019); 58-я Международная научная студенческая конференция (МНСК-2020; Новосибирск, 2020); 59-я Международная научная студенческая конференция (МНСК-2021; Новосибирск, 2021); 60-я Международная научная студенческая конференция (МНСК-2022; Новосибирск, 2022); 61-я Международная научная студенческая конференция (МНСК-2023; Новосибирск, 2023).

По теме диссертации опубликовано 12 сообщений в виде тезисов докладов и 2 статьи в рецензируемых научных журналах, рекомендованных ВАК:

1. P₂O₅-Promoted Cyclization of Di[aryl(hetaryl)methyl] Malonic Acids as a Pathway to Fused Spiro[4.4]nonane-1,6-Diones. Konstantin S. Ivanov, Tim Riesebeck, Alexandrina D. Skolyapova, Irina V. Liakisheva, Maxim S. Kazantsev, Alina A. Sonina, Roman Yu. Peshkov, Evgeny A. Mostovich.
The Journal of Organic Chemistry – 2022 – V.87 – N.5 – P. 2456–2469;
doi: 10.1021/acs.joc.1c02379;
2. Construction of Annulated Spiro[4.4]-nonane-diones via the Tandem [4+2]-Cycloaddition-Aromatization Reaction. Konstantin S. Ivanov, Denis E. Samburskiy, Leila V. Zargarova, Vladislav Yu. Komarov, Evgeny A. Mostovich.
The Journal of Organic Chemistry – 2023 – V.88 – N.15 – P. 11003–11009;
doi: 10.1021/acs.joc.3c00981.

Личный вклад соискателя состоит в поиске, анализе и обобщении научной литературы по теме диссертации. Автор принимал непосредственное участие в планировании и проведении всех химических экспериментов, получении и обработке экспериментальных данных, анализе и интерпретации полученных результатов, подготовке научных статей и тезисов к публикации.

Благодарности. Иногда сложно бывает найти поворотные точки в жизни, те моменты, когда всё меняется, а будущее определяется на многие годы вперёд. Но автор точно помнит тех

людей, череда встреч с которыми привела его к написанию данной работы. Автор благодарит Стружко Татьяну Владимировну за терпение в обучении основам химии, поддержку и демонстрацию красоты и обширности данной науки. Автор выражает благодарность первому научному руководителю к.х.н. Мельниковой-Беккер Кристине Сергеевне за демонстрацию автору изящества и разнообразия органической химии, за обучение базовым экспериментальным навыкам и за огромный опыт, полученный во время синтезов, проведённых «в четыре руки». Автор выражает огромную признательность научному руководителю к.х.н. Мостовичу Евгению Алексеевичу за помощь в проведении исследований, постановке задач и анализе результатов; за предоставленную свободу научного поиска и поддержку предлагаемых идей; за переданные знания, навыки и опыт, в том числе и административной работы.

Отдельные слова благодарности автор выражает Демьяненко Алёне Игоревне за регистрацию ЦВА; Таракановской Дарье Денисовне за выполнение квантовохимических расчётов; Сониной Алине Александровне и Заргаровой Лейле Вакиловне за проведение рентгеноструктурного анализа; к.х.н. Ельцову Илье Владимировичу за регистрацию спектров ЯМР и обучение работе на спектрометре ЯМР; к.х.н. Нефёдову Андрею Алексеевичу за обучение работе на ГХ-МС; д.х.н. Ткачёву Алексею Васильевичу и к.х.н. Воробьеву Алексею Юрьевичу за увлекательные учебные курсы, а также ценные советы, не раз позволявшие пройти сложные стадии синтеза. Автор благодарит всех сотрудников кафедры органической химии ФЕН НГУ в особенности к.х.н. Халфину Ирину Александровну и Коровникову Ирину Кимовну за помощь и отзывчивость.

Автор благодарит всех действующих и бывших сотрудников Лаборатории низкоуглеродных химических технологий ФЕН НГУ, в особенности Кузьмина Юрия Владиславовича и Дылыкова Бадму Цыбенжаповича за дружескую вечно ироничную рабочую атмосферу. Автор выражает сердечную благодарность Лубову Дмитрию Петровичу, Самбурскому Денису Евгеньевичу и к.х.н. Сколяповой Александrine Дмитриевне за всестороннюю поддержку, советы и дружеское участие.

Самые теплые слова благодарности автор выражает жене, маме и папе, брату, а также всем родственникам, далёким и близким, за любовь, заботу, терпение и поддержку в самые сложные времена.

Глава 1. Методы построения гомосопряжённых и спиросопряжённых систем (обзор литературы)

1.1. Фотофизические основы люминесценции

Генерация света в OLED может быть основана на любом из четырех основных фотофизических механизмов люминесценции: флуоресценция, фосфоресценция, термически активируемая задержанная флуоресценция (Thermally Activated Delayed Fluorescence, TADF) и гиперфлуоресценция – комбинация TADF и синглет-синглетного обменного переноса энергии на молекулу акцептора с коротким временем жизни флуоресценции (Рисунок 1).

Ключевым недостатком органических светодиодов на основе классических флуоресцентных материалов является фундаментальное ограничение на общую эффективность устройств, связанное с правилами спиновой статистики. При рекомбинации носителей заряда – электрона и дырки – синглетные и триплетные экситоны образуются в соотношении 1:3 соответственно и, следовательно, лишь четверть образующихся экситонов может быть конвертирована в излучение. Триплетные экситоны в органических молекулах, как правило, безызлучательно релаксируют в основное состояние, что также сказывается на времени жизни устройства [7].

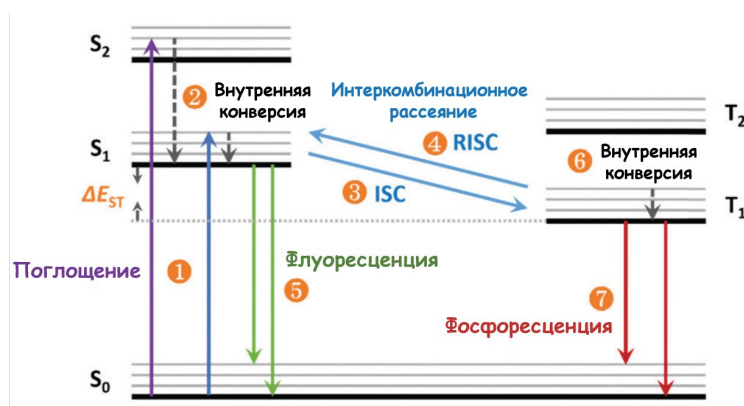


Рисунок 1. Диаграмма Яблонского для процессов флуоресценции ($1 \rightarrow 2 \rightarrow 5$) и термически активируемой задержанной флуоресценции ($1 \rightarrow 2 \rightarrow 3 \rightarrow 4 \rightarrow 5$); 1: поглощение, 2, 6: внутренняя конверсия, 3: интеркомбинационное рассеяние (ISC), 4: обратное интеркомбинационное рассеяние (RISC), 5: флуоресценция, 7: фосфоресценция

Решением данной проблемы эффективности OLED стало использование фосфоресцентных материалов. Для большинства органических молекул, находящихся в синглетном основном состоянии S_0 , излучательный $T_1 \rightarrow S_0$ переход запрещен по спину; использование же эмиттеров, в состав которых включен элемент с большой атомной массой, например, Ir, Pt и Ru, реже Cu, Ag, Au, позволяет снять запрет на излучательный переход $T_1 \rightarrow S_0$ за счет эффективного спин-орбитального взаимодействия [8]. Применение фосфоресцентных

эмиттеров в OLED позволило добиться практически 100% внутренней квантовой эффективности, однако высокая стоимость металлов платиновой группы и ограниченность их запасов существенно ограничивают возможность масштабирования данной технологии.

В первой половине 2012 года группой японских ученых под руководством проф. Чихая Адачи (Chihaya Adachi) был предложен новый подход к созданию OLED на основе материалов, обладающих TADF. Явление задержанной флуоресценции ранее было известно для молекул эозина и заключается в том, что помимо «быстрой» флуоресценции (характерное время $\sim 10^{-9}$ с) наблюдалась задержанная компонента люминесценции, с временем жизни, характерным для фосфоресценции ($\sim 10^{-6}$ с), но спектром эмиссии идентичным флуоресценции. Адачи предложил такой дизайн молекул, в котором электроноизбыточный (донор) и электрононедостаточный (акцептор) структурные блоки связаны единой π -системой, но разделены стерически. Указанный подход позволил добиться эффективной локализации электронной плотности основного S_0 и возбужденного S_1 состояний на доноре (B3MO) и акцепторе (H3MO) [9].

Механизм TADF представлен на рисунке 1. Обратное интеркомбинационное рассеяние (Reversed Intersystem Crossing, RISC, переход $T_1 \rightarrow S_1$) реализуется термически, если разница энергий S_1 и T_1 возбужденных электронных состояний молекулы (ΔE_{ST}) сопоставима с величиной kT , поскольку константа скорости данного процесса k_{RISC} в первом приближении может быть описана уравнением Больцмана (Формула 1).

$$k_{RISC} = e^{-\frac{\Delta E_{ST}}{kT}} \quad (\text{Формула 1})$$

Разница энергий первого синглетного (E_S) и триплетного (E_T) возбужденных состояний молекулы может быть описана в терминах орбитальной энергии (E), энергии электронного отталкивания (кулоновский интеграл, K) и энергии обмена (резонансный интеграл, J) двух неспаренных электронов в возбужденном состоянии формулами 2 и 3.

$$E_S = E + K + J \quad (\text{Формула 2})$$

$$E_T = E + K - J \quad (\text{Формула 3})$$

$$\Delta E_{ST} = E_S - E_T = 2J \quad (\text{Формула 4})$$

В силу единого электронного строения обоих возбуждённых состояний, E , K и J имеют соответственно равные величины, однако из-за одинакового спинового состояния неспаренных электронов в триплетном состоянии E_T уменьшена (Формула 3), в то время как E_S увеличена на J (Формула 2). Таким образом, ΔE_{ST} , определяемая как разность E_S и E_T , равна двум обменным интегралам (Формула 4). Поскольку в первом синглетном и триплетном возбужденных состояниях электронная плотность неспаренных электронов в основном распределена по граничным орбиталям, то обменный интеграл может быть вычислен по формуле 5:

$$J = \iint \varphi_L(1)\varphi_H(2) \left(\frac{e^2}{r_{12}} \right) \varphi_L(2)\varphi_H(1) dr_1 dr_2, \quad (\text{Формула 5})$$

где φ_L и φ_H – волновые функции НСМО и ВЗМО соответственно, e – заряд электрона. Из Формул 4 и 5 следует, что уменьшение ΔE_{ST} возможно за счёт минимизации интеграла перекрывания $\langle \varphi_H | \varphi_L \rangle$, иначе говоря за счёт пространственного разделения ВЗМО и НСМО [17].

1.2. Принципы дизайна TADF-материалов

Уменьшить степень перекрывания граничных орбиталей возможно различными путями – так появились различные структурные классы TADF-эмиттеров (Схема 1). Обобщая литературные данные, можно выделить несколько способов обеспечения ортогональности ВЗМО и НСМО (приведены ниже).

1. Конструирование донорно-акцепторной (D-A) структуры, в которой донорный и акцепторный фрагменты ортогонализированы друг относительно друга посредством стерического отталкивания объёмных заместителей (Схема 1, **1 и 2**) [18–20].
2. Конструирование архитектуры множественного резонанса (мультирезонансная архитектура, MR-TADF). Данный способ опирается на чередование атомов с вакантной обителью и неподелённой парой электронов (чаще всего бора и азота, соответственно) в 1,2,3-положениях бензольного ядра, что позволяет локализовать избыток электронной плотности на альтернантной системе, не перекрывающейся с областями недостатка электронной плотности, т.е. пространственно разделить ВЗМО и НСМО в рамках одной жёсткой полициклической системы. НСМО в таких системах преимущественно локализована на атоме бора и *орто-/пара*-положениях по отношению к нему, а ВЗМО локализована на атомах азота и *мета*-положениях по отношению к атому бора. MR-TADF-эмиттеры демонстрируют не только рекордно высокую внутреннюю квантовую эффективность OLED ($\approx 100\%$), но и значительное уменьшение ширины полосы эмиссии ($\text{FWHM} \approx 28$ нм, в то время как для классических донорно-акцепторных TADF-эмиттеров это значение варьируется в диапазоне 70-100 нм) [21] (Схема 1, **3**).
3. Конструирование донорно-акцепторной (D-A) структуры, в которой донорный и акцепторный фрагменты геометрически разнесены в пространстве посредством спиролинкера, триптиценового или циклофанового фрагмента (Схема 1, **4-6**) [18; 22], обеспечивающих неклассическое гомосопряжение π -подсистем через пространство.

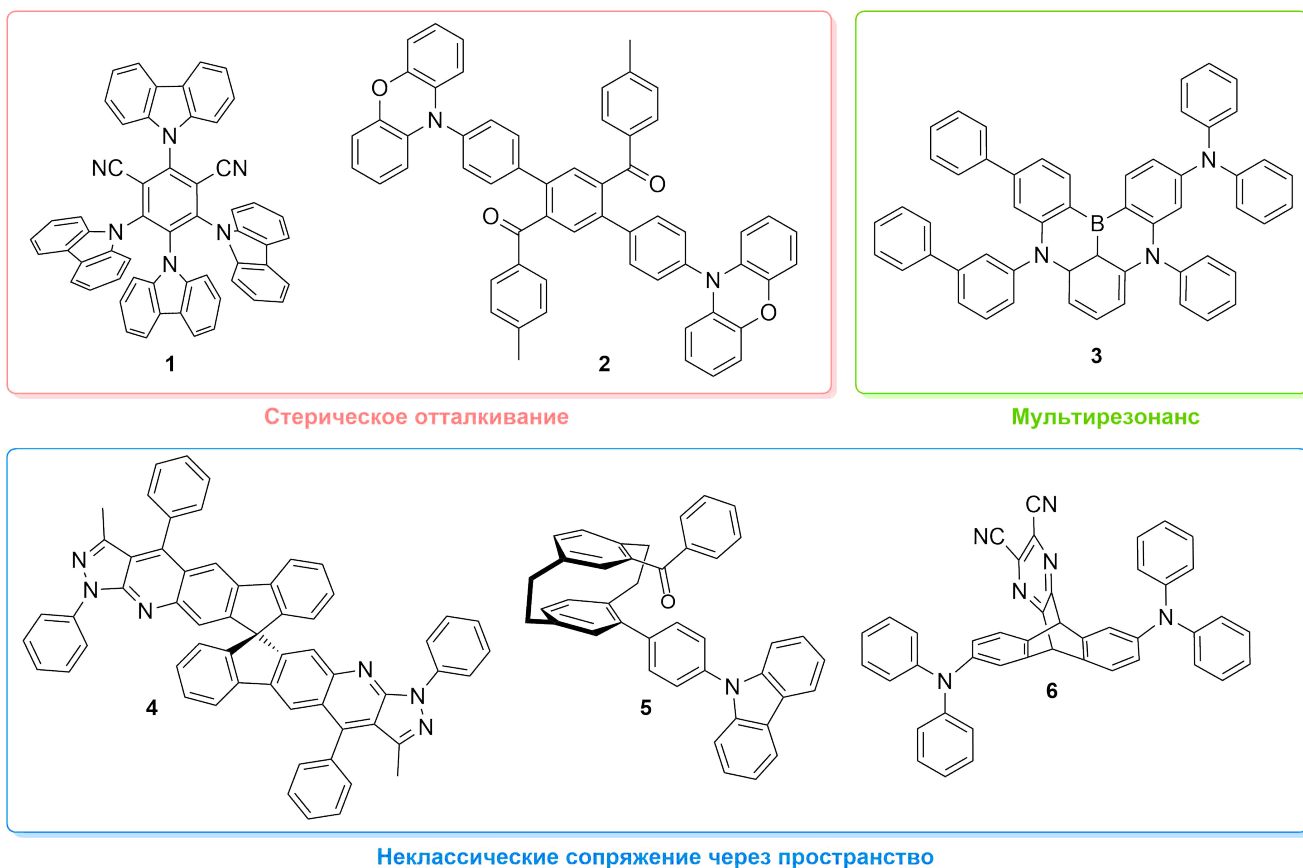


Схема 1. Классификация структурных особенностей TADF-эмиттеров: стерическое отталкивание функциональных групп (соединения 1, 2); мультирезонансная архитектура (соединение 3); гомосопряжение посредством спиролинкера, циклофанового или триптиценового остова (соединения 4, 5, 6, соответственно)

Ключевым недостатком мультирезонансных эмиттеров, наряду с сложностью синтеза, является трудность настройки спектра эмиссии, поскольку базовое полициклическое ядро, содержащее бор и азот, представляет собой обширную π -систему с максимумом эмиссии в синезелёной области видимого спектра. Единственный путь модификации – расширение сопряжённой системы – неизбежно приведёт к ещё большему батохромному сдвигу максимума эмиссии. Таким образом, конструирование синих эмиттеров, представляющих особенный интерес и лимитирующих создание полноцветных TADF-дисплеев в промышленности, встречает дополнительные трудности, связанные с имманентным свойством базовой структуры соединений с MR-TADF.

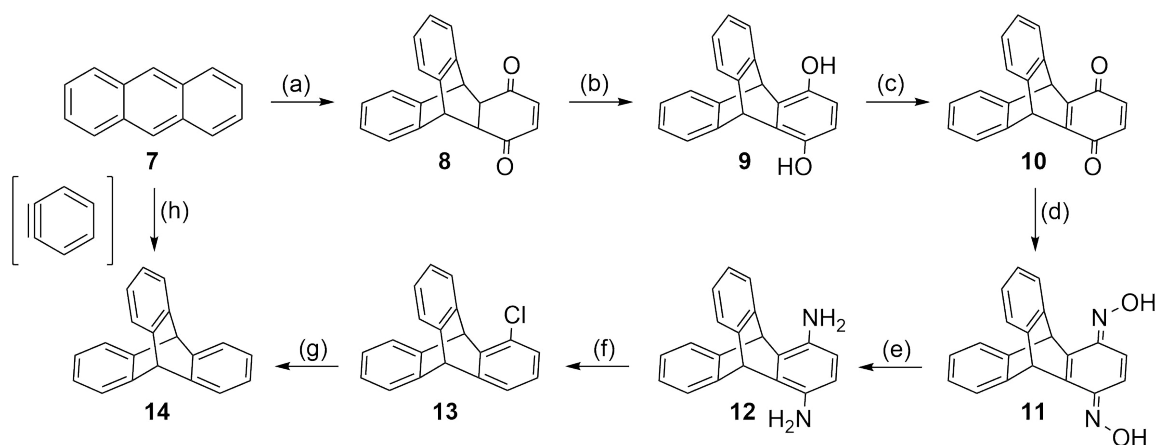
Указанного недостатка лишены донорно-акцепторные структуры, поскольку величина π -системы хромофора в них может варьироваться в широких пределах. Наиболее популярный подход – стерическое отталкивание объемных функциональных групп – тем не менее, не лишен недостатков: соединения данного строения проявляют сильный батохромный сдвиг полосы флуоресценции из-за эффективной делокализации возбужденного состояния, а также низкую

квантовую эффективность флуоресценции из-за малой силы осциллятора и уменьшения вероятности излучательного перехода $S_1 \rightarrow S_0$. В свою очередь, триптиценовый и циклофановый остовы, а также спиросопряжённые системы заслуживают отдельного рассмотрения.

1.3. Методы синтеза TADF-эмиттеров на основе триптицена

Триптицен **14** был впервые синтезирован в ходе работы группы исследователей под руководством Бартлетта [23] еще в 1942 году в результате 7-ми стадийной синтетической цепочки (Схема 2, путь (a-g)). Построение углеродного остова осуществлялось посредством реакции Дильса-Альдера антрацена **7** с *para*-хиноном, после чего следовали стадии, направленные на избавление от карбонильных групп в аддукте **8** и конструирование ароматической системы.

Однако действительно удобным в получении триптицен **14** стал только спустя 14 лет, когда Виттиг впервые заявил об открытии реакции [4+2]-циклоприсоединения между антраценом **7** и дегидробензолом [24], что позволило в одну стадию с лучшим, чем у Бартлетта выходом (28% vs. 16%), получать целевой триптицен **14** (Схема 2, путь (h)). В исследовании Виттига дегидробензол было предложено генерировать *in situ* из 2-фторфенилмагниибромид. Тем не менее, в последующие годы было предложено немало других синтетических эквивалентов дегидробензола в рамках синтеза триптицена: *ortho*-дiazонийбензоат [25], бромбензол и *tert*-бутилат калия [26], однако самыми эффективными оказались варианты, предложенные Фридманом и Логуйо [27], а также Китамурой [28] (Схема 2). Первый метод предполагает использование анраниловой кислоты в качестве предшественника дегидробензола, претерпевающей диазотирование амилнитритом с последующим распадом и образованием азота, углекислого газа и арина, что позволяло получить целевой продукт **14** с хорошим выходом в 59%. Второй подход, заключающийся в использовании тетрабутиламмонийфторида и (фенил)[2-(триметилсилил)фенил]иодонийтрифлата давал еще больший выход триптицена **14** – 86%, поскольку сочетал мягкие условия генерации арина и крайне хорошую уходящую группу на основе диарилиодониевой соли.



Подход Бартлетта - путь (a-g), выход на 7 стадий **16%**

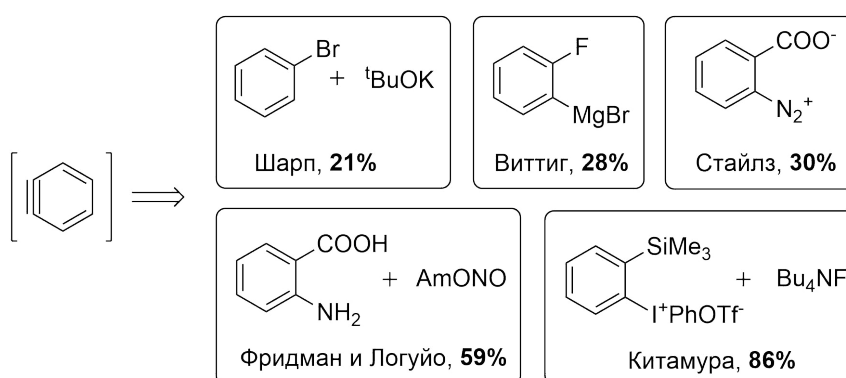


Схема 2. (a) пара-хинон, орто-ксилол, Δ , 2 ч, 83%; (b) AcOH, HBr, Δ , 30 мин, 90%; (c) AcOH, KBrO₃, Δ , 5 мин, 93%; (d) NH₂OH·HCl, этанол, кипячение, 2 ч, 78%; (e) SnCl₂, HCl, EtOH, 60°C, 5 мин, 86%; (f) AcOH, H₂SO₄, NaNO₂, 15°C, затем NaH₂PO₂, HCl, r.t., ca. 36%; (g) KOH, EtOH, Pd/CaCO₃, N₂H₄·H₂O, r.t., колич.

Говоря о прямой модификации триптицена, стоит упомянуть сложности, возникающие при его нитровании (равно как и формилировании и ацилировании). Поскольку нитротриптицены дают доступ, например, к амино-, гидроксид- и галогенид-производным, их получение представляло большой интерес, реализация которого, тем не менее, встретила трудности. Проблема заключается в том, что реакции электрофильного ароматического замещения затруднительны в *орто*-положениях по отношению к мостиковым атомам углерода. Например, нитрование исходного триптицена (HNO₃/AcOH в Ac₂O, 27°C) дает продукты с соотношением замещения α к β как 1 к 40. Эта особенность является проявлением так называемого «конденсированного *орто*-эффекта» [29], согласно которому реакционная способность по отношению к электрофилам значительно снижается в положениях арильного кольца, находящихся в *орто*-положении по отношению к конденсированному напряженному кольцу [30].

Из современных примеров синтеза триптиценов достойны упоминания работы Кавасуми [18] и Хуанга [31]. В первой показано получение гомосопряженной D-A-D системы из диамина **15** в качестве исходного соединения (Схема 3). Для этого, после аминирования по Бахвальду-Хартвигу в присутствии тетрафторбората три-*трет*-бутилфосфония в качестве палладиевого лиганда, необходимо было провести реакцию Дильса-Альдера с винилкарбонатом при 180°C. На последующий перевод карбоната в диол (с помощью кипячения в 4М растворе NaOH), а затем – в дион **17** (с помощью окисления по Сверну трифторуксусным ангидридом при пониженной температуре) ушло еще две стадии, проводившиеся без выделения. Наконец, после реакции диона **17** с диаминамалеонитрилом в системе AcOH:EtOH при кипячении был получен целевой продукт **18** с выходом 32%.

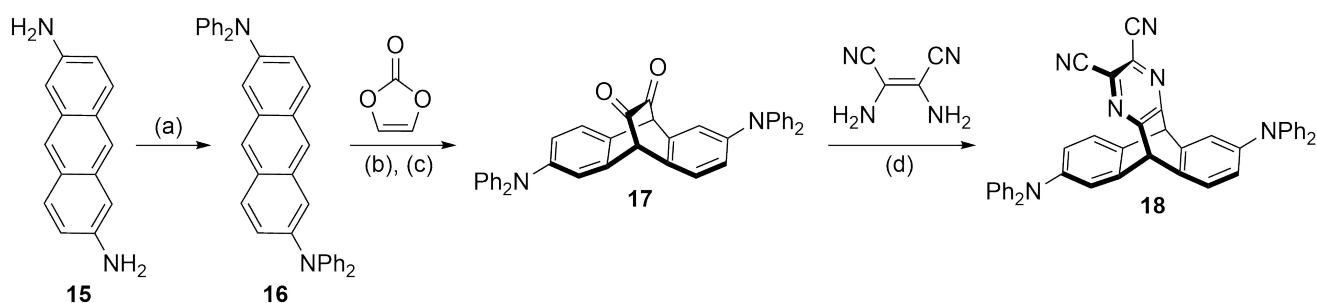


Схема 3. (a) PhI , $Pd(OAc)_2$, $P^tBu_3 \cdot HBF_4$, диоксан; (b) (i) ксилол, 180 °C, 24 ч; (ii) 4N NaOH, ТГФ, кипячение, 2 ч; (c) $(CF_3CO)_2O$, ДМСО, CH_2Cl_2 , –78°C, 1 ч, затем $i-Pr_2NEt$; (d) диаминамаленитрил, EtOH/AcOH, кипячение, 1 ч, 32% на 5 стадий

Во второй работе показан принципиально иной способ включения в структуру донорного фрагмента: в этот раз карбазол было решено сделать частью триптицевого остова, что требовало получения аннелированной структуры (Схема 4). Стремление исследователей получить именно такую молекулу обуславливалось предположением о более ярко выраженном эффекте гомосопряжения в ней [31]. Так, беря за стартовое соединение триптицен **14**, исследователи сперва нитровали его (региоселективность этого превращения уже была обсуждена выше), а затем, восстановив до амина **19**, сперва провели аминирование по Бахвальду-Хартвигу с 2-хлор-1-бромбензолом в присутствии палладиевого катализатора третьего поколения, потом – прямое палладий-катализируемое C-H арилирование в присутствии пиваловой кислоты в качестве сокатализатора, сопровождавшееся замыканием пятичленного цикла. Данная синтетическая цепочка позволила получить донорный блок **20** на основе триптицена с общим выходом 38% на 4 стадии. Параллельно 1-бром-4-иодбензол перевели в литиевое производное, чтобы затем ввести его в реакцию с хлоридом **21** для получения бромпроизводного **22**. После проведения на последней стадии аминирования по Бахвальду-Хартвигу между амином **20** и бромидом **22** в присутствии трис(дибензилиденацетон)дипалладия целевой продукт **23** был получен с хорошим выходом.

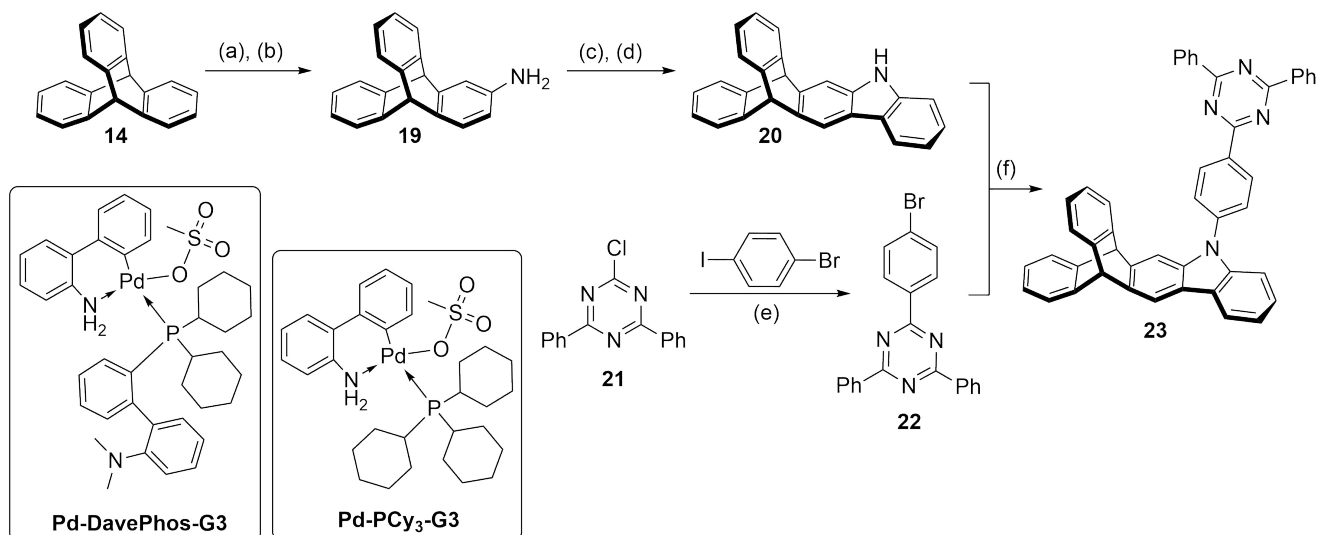


Схема 4. (a) HNO_3 , AcOH , 70°C , 6 ч, 64%; (b) H_2 , Pd/C , EtOH , $r.t.$, 12 ч, без выделения; (c) **Pd-DavePhos-G3**, $2\text{Cl-1Br-C}_6\text{H}_4$, NaO^tBu , диоксан, 80°C , 3 ч, 80%; (d) **Pd-PCy₃-G3**, K_2CO_3 , PivOH , AcN(Me)_2 , 110°C , 16 ч, 68%; (e) BuLi , ТГФ , -78°C , 1 ч, 28%; (f) Pd_2dba_3 , XPhos , NaO^tBu , диоксан, 80°C , 16 ч, 76%

1.4. Методы синтеза TADF-эмиттеров на основе циклофанов

Поскольку химия циклофанов необычайно обширна и разнообразна, приведем лишь ссылки на несколько работ, в которых дано подробное, близкое к исчерпывающему, описание химических свойств этого класса соединений [32–34], а в рамках данного обзора сконцентрируем внимание на современных примерах модификаций циклофанового остова для синтеза TADF-эмиттеров.

Первой заявленной демонстрацией возможности TADF, обусловленного «пространственным» сопряжением в циклофановом скелете, послужила работа группы исследователей под руководством Брэзе 2018 года [35] (Схема 5). В ней были получены псевдогем- и псевдотранс-изомеры донорно-акцепторных [2.2]парациклофанов (PCP). Для синтеза псевдоцис-изомера **28** потребовалось ацилировать PCP **24** по Фриделю-Крафтсу, после чего, используя трансаннулярный направляющий эффект, провести селективное электрофильное ароматическое бромирование. Псевдотранс-изомер **31** был получен после цепочки превращений: сперва электрофильное ароматическое бромирование PCP **24**, дающее псевдопара-дибромпроизводное **29**, затем монолитиирование с последующим добавлением бензоилхлорида. Полученные прекурсоры **26** и **30** были введены в реакцию Сузуки-Мияуры, что позволило получить целевые изомеры **28** и **31** с выходами 57% и 76%, соответственно.

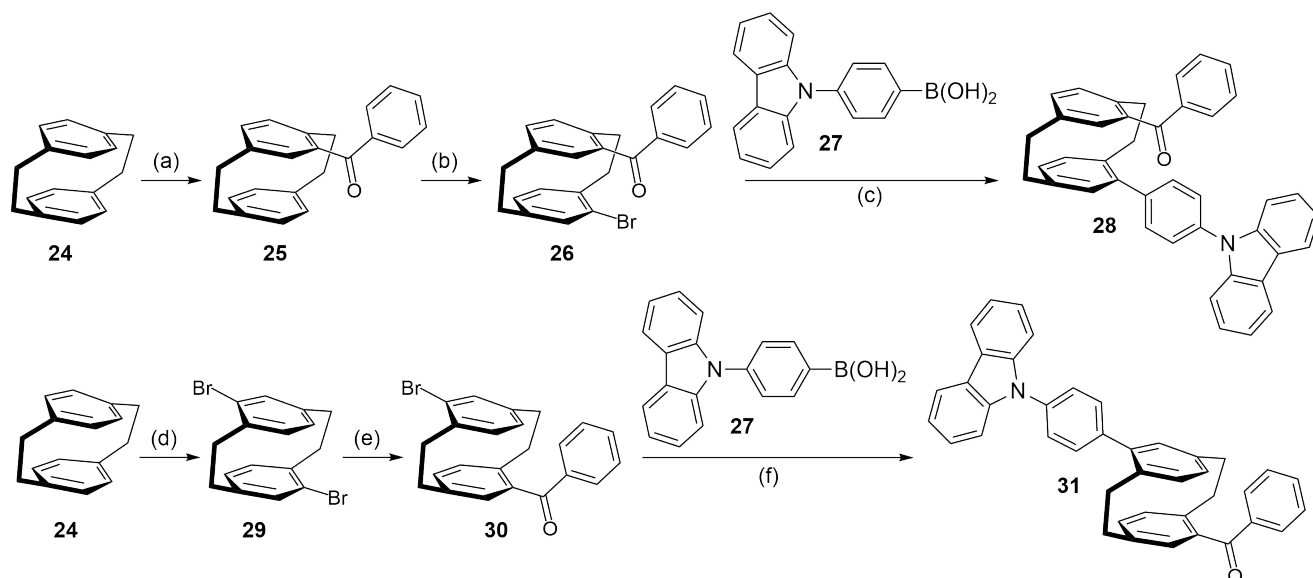


Схема 5. (a) PhCOCl , AlCl_3 , CH_2Cl_2 , -10°C , 1 ч, 79%; (b) Br_2 , Fe , CH_2Cl_2 , $r.t.$, 3 д, 46%; (c) $\text{Pd}(\text{OAc})_2$, K_2CO_3 , RuPhos , толуол, вода, 75°C , 16 ч, 57%; (d) Br_2 , Fe , CH_2Cl_2 , $r.t.$, 3 д, 28%; (e) BuLi , ТГФ, -80°C , 1ч, затем PhCOCl , $r.t.$, 16 ч, 68%; (f) $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$, Cs_2CO_3 , ТГФ, H_2O , 75°C , 16 ч, 76%

Примером получения несимметричных парациклофанов посредством элегантной межмолекулярной циклизации может послужить синтетическая цепочка, предложенная Оффрейем [36]. Два полученных суммарно в семь стадий прекурсора – дитиол **33** и дибромид **35** – при медленном добавлении в раствор гидроксида калия в метаноле позволяют с удовлетворительным выходом получить продукт **36**, который в дальнейшем модифицируют в реакции кросс-сочетания Бахвальда-Хартвига до донорно-акцепторного циклофана **37** (Схема 6).

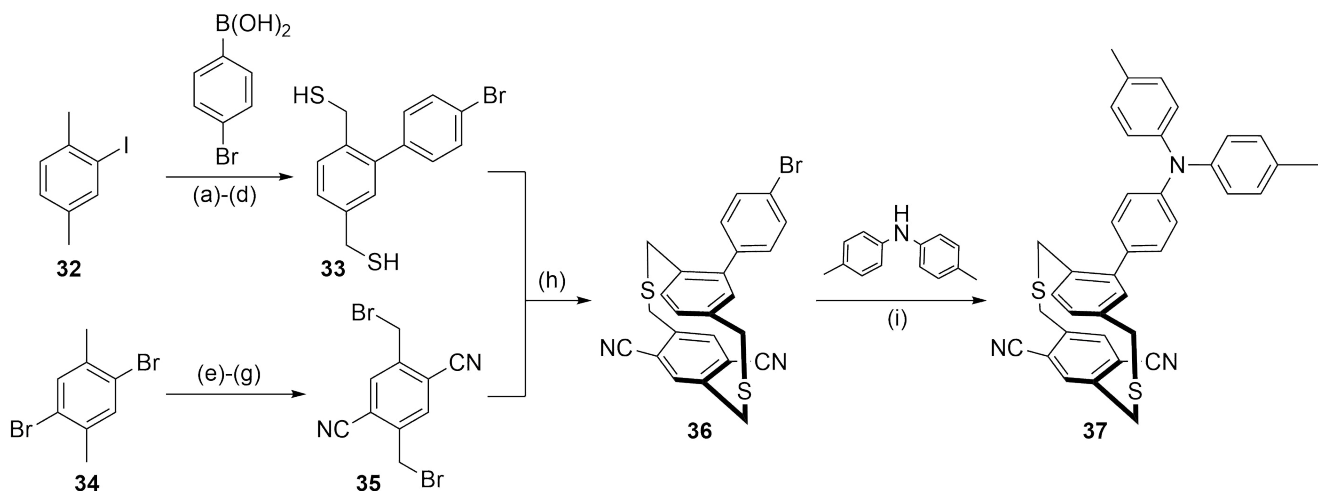


Схема 6. (a) $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$, K_2CO_3 , H_2O , ТГФ, кипячение; (b) NBS , AIBN , CH_3CN , кипячение; (c) тиомочевина, EtOH , кипячение; (d) KOH , H_2O , кипячение, 70% на 4 стадии; (e) CuCN , ДМФА, кипячение; (f) FeCl_3 , HCl , H_2O , кипячение; (g) NBS , AIBN , CHCl_3 , кипячение, 47% на три стадии; (h) KOH , MeOH , CH_2Cl_2 , $r.t.$, 10 ч, 30%; (i) $\text{Pd}(\text{OAc})_2$, P^tBu_3 , Cs_2CO_3 , ДМФА, 100°C , 35%

Представляющей большой синтетический интерес является работа Монтанари [37], в которой показана возможность получения [2.2]парациклофандиенов из [2.2]парациклофанов, содержащих функциональные группы в алифатических мостиках посредством реакций элиминирования (Схема 7). Метод основывается на двойной перегруппировке Пуммерера дитиациклофановых прекурсоров с последующим уменьшением кольца за счет фотохимического элиминирования серы. Получив дитиациклофан **40** из соответствующих дитиола **38** и дибромида **39** в присутствии 2 эквивалентов щелочи, исследователи сперва окислили его *мета*-хлорнадбензойной кислотой до дисульфоксида, а затем – после проведения реакции с уксусным ангидридом в присутствии каталитического количества ацетата натрия – смогли выделить смесь стерео- и региоизомерных продуктов перегруппировки Пуммерера **41**. Продукт элиминирования серы **42** был получен количественно посредством облучения (были использованы ртутные газоразрядные лампы низкого давления) раствора сульфида **41** в бензоле в присутствии триэтоксифосфина. Наконец, после E2-элиминирования ацетатных групп действием LDA целевой продукт **43** был получен с выходом 58% (Схема 7).

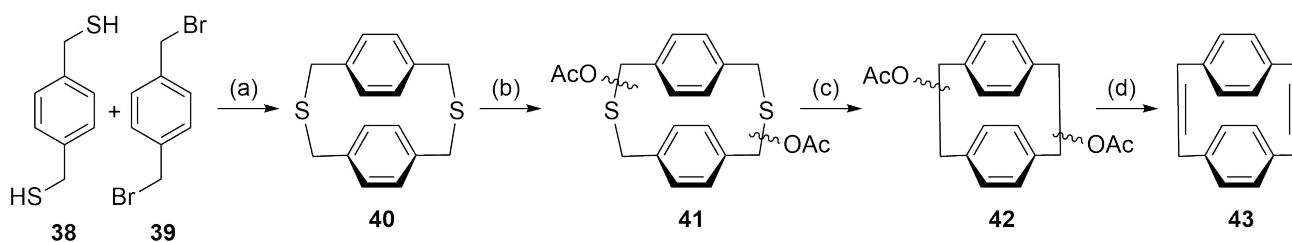


Схема 7. (a) KOH, бензол, EtOH, *r.t.*, 72 ч, 51%; (b) *m*-CPBA, CHCl₃, *r.t.*, 16 ч, затем Ac₂O, AcONa, 130°C, 5 ч, 51%; (c) P(OEt)₃, толуол, *r.t.*, 8 ч, 100%; (d) LDA, ТГФ, *r.t.*, 24 ч, 58%

Любопытным примером синтеза жесткого молекулярного остова с ортогонализованными друг относительно друга π -подсистемами можно назвать работу Вонга (Схема 8) [38; 39]. В ней исследователи, сперва получив из диола **44** бензо[2.2]парациклофан **45**, провели его радикальное бромирование, выделяя преимущественно *гем*-дибромид **46** (что связывают с куда бóльшим снятием напряжения в случае генерации бензильного радикала на атоме углерода, связанным с атомом галогена, по сравнению со вторым атомом углерода). Затем, генерируя *in situ* дегидробензольное производное действием *трет*-бутилата калия, провели реакцию с изобензофураном (что примечательно, с фураном реакция также протекает, однако с куда меньшим выходом: 11% vs. 74%). Полученный интермедиат **47** был с хорошим выходом восстановлен алюмогидридом лития в присутствии тетрахлорида титана до целевого соединения **48**, в котором ароматические системы дополнительно сближены за счёт более жёсткого линкера по сравнению с РСР (виниленовый против этиленового).

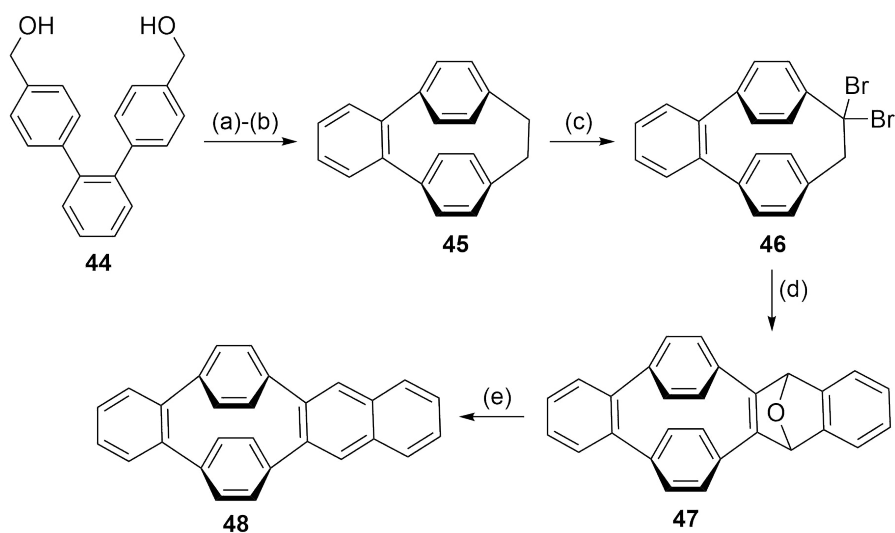


Схема 8. (a) HBr , H_2O , 100°C , 72 ч, без выделения; (b) PhLi , Et_2O , *r.t.*, 5 ч, 17% на две стадии; (c) NBS , CCl_4 , кипячение, 5 ч, 29%; (d) изобензофуран, $^t\text{BuOK}$, ТГФ, *r.t.*, 74%; (e) LiAlH_4 , TiCl_4 , ТГФ, *r.t.*, 77%

1.5. Методы синтеза TADF-эмиттеров на основе спиросопряженных молекул

Концепция спиросопряжения была впервые выдвинута в 1967 году Симмонсом и Фукунага [40]. Она описывает возможность пространственного сопряжения двух ортогональных друг другу π -систем, разделённых sp^3 -гибридным атомом углерода – спироцентром (спироатомом).

Основные положения данной концепции удобно пояснить на примере модельной спиросопряжённой системы – спиро[4.4]нонатетраена (Рисунок 2). В данном соединении все атомы углерода, кроме четвертичного, обладают p -орбиталями, образующими две взаимно ортогональные сопряжённые π -системы.

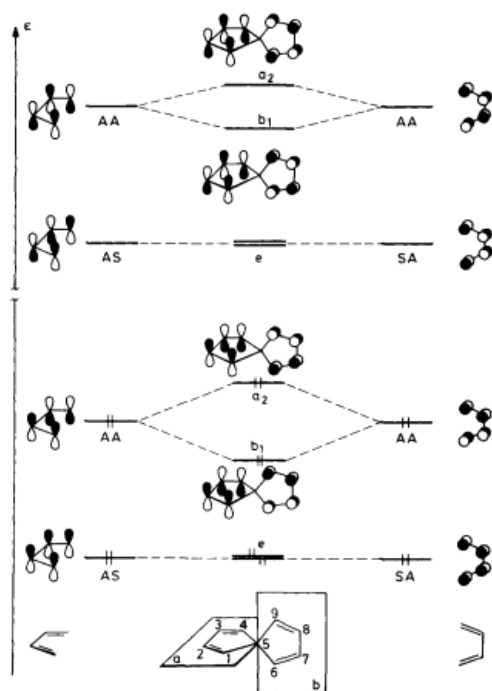


Рисунок 2. Расположение молекулярных орбиталей спиро[4.4]нонатеена, обеспечивающее спиросопряжение.

Адаптировано из [41]

Четыре молекулярные орбитали бутadiенового фрагмента представлены на рисунке 2. Каждая из них характеризуется симметричностью (S) или антисимметричностью (A) по отношению к плоскостям симметрии a и b , соответственно, образуемых двумя π -подсистемами. Из соображений симметрии следует, что эффективно взаимодействовать между собой могут лишь орбитали антисимметричные по отношению к обеим плоскостям (AA). При реализации связывающего взаимодействия π_2 -орбиталей бутадиена общая энергия производной молекулярной орбитали понижается, иначе – повышается, образуя новую ВЗМО спироцикла. Орбитали, образованные из π_3 -орбиталей бутадиена, практически не сдвигаются по шкале энергий, поскольку взаимодействие орбиталей несвязывающее, что приводит к сохранению энергии НСМО в спироцикле [41].

Исходя из теории возмущений, спировзаимодействие между двумя взаимно ортогональными системами становится тем больше, чем больше перекрытие фрагментов орбиталей, граничащих со спироцентром, и чем меньше разница энергий между исходными взаимодействующими орбиталями. Естественное ограничение на первое условие – пространственное разделение взаимодействующих орбиталей спироцентром; в случае второго условия, максимальная эффективность достигается при взаимодействии двух идентичных π -систем (имеющих равную энергию) [41].

Помимо этого, следует учитывать вклад орбитальных коэффициентов перед взаимодействующими атомными орбиталями в составе молекулярной орбитали: чем больше их произведение, тем больший эффект спиросопряжения будет наблюдаться [41]. Этот факт, наряду с запретом по симметрии, часто обуславливает расщепление взаимодействующих не ВЗМО, а НСМО, как, например, в случае тетракетона **49** [13]. Поскольку локализация ВЗМО в известном смысле определяется областью избытка электронной плотности, а НСМО – недостатка электронной плотности, и, принимая во внимание электроакцепторный характер карбонильной группы, можно предположить, что орбитальные коэффициенты на атомах углерода карбонильной группы в ВЗМО малы, и, как следствие, мало расщепление уровней ВЗМО π -систем молекулы, расположенных по обе стороны от спироцентра. В то же время, орбитальные коэффициенты на атомах углерода в НСМО велики, что находит отражение в

значительном изменении уровней НСМО и НСМО+1 в спиродинере по сравнению с неспиросопряжённой частью [16].

Таким образом, в случае связывающего взаимодействия энергии граничных орбиталей спиросопряжённой молекулы изменяются по сравнению с её неспиросопряжённым аналогом, что отражается на оптических и электронных свойствах и может быть зафиксировано физико-химическими методами (УФ-Вид спектроскопия, ЭПР, ЦВА) [42]. Поэтому феномен спиросопряжения может являться удобным инструментом молекулярного дизайна для тонкой настройки оптоэлектронных свойств органических соединений. Так, в 2,2'-спиробииндан-1,1',3,3'-тетраноне **49** (Рисунок 3, **с**) вследствие спиросопряжения наблюдается понижение энергии НСМО на величину равную примерно 0,3 эВ по сравнению с его гипотетическим неспиросопряжённым аналогом [40].

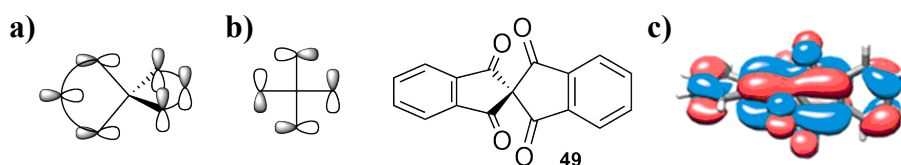


Рисунок 3. Модель перекрывания орбиталей для реализации спиросопряжения;

(a) пространственное расположение граничных со спироцентром атомных орбиталей, (b) проекция Фишера граничных со спироцентром атомных орбиталей, (c) распределение электронной плотности ВЗМО в 2,2'-спироби[индан]-1,1',3,3'-тетраноне **49**, адаптировано из [43]

Второй особенностью спироциклических соединений, обуславливающей их широкое применение в органической электронике, является их объемное строение, снижающее нежелательные агрегационные эффекты – образование эксимеров или концентрационное гашение флуоресценции [1; 2; 22; 43]. Таким образом, спироциклические соединения за счет совокупности их уникальных физико-химических свойств заняли особую нишу в органических полупроводниковых материалах.

Далее рассмотрены методы построения спироциклических систем, являющихся производными спиро[4.4]нонана и содержащих ароматическую систему, аннелированную к базовой структуре.

1.5.1. С-ацилирование енолята/енола

Кислотно-катализируемая циклизация карбоновых кислот [43–45] или их производных [46–48] является достаточно хорошо изученным методом синтеза симметричных спироциклов (Схема 9), однако практически не используется в синтезе асимметричных соединений несмотря на простоту проведения и доступность реагентов. Стоит также отметить

жёсткость используемых условий циклизации (концентрированные кислоты Брёнстеда и сильные кислоты Льюиса), что значительно ограничивает список функциональных групп, которые могут содержать субстраты, подвергающиеся циклизации. Помимо этого, атака ацилиевого катиона, генерируемого из соответствующих кислоты **53** или хлорангида **52**, направляется правилами классического ароматического электрофильного замещения, что в случае, например, производных нафталина обуславливает невозможность получения продуктов β -ацилирования при наличии реакционноспособного α -положения.

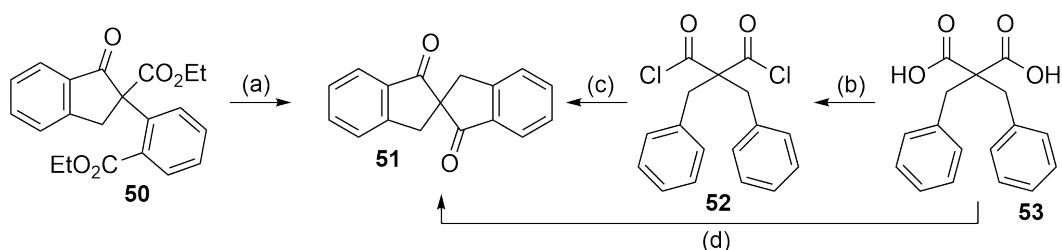


Схема 9. (a) 70% H_2SO_4 , от 50 до 130 °C, 89%; (b) PCl_5 или $SOCl_2$, Δ , 2 ч, без выделения, (c) $AlCl_3$, или $SnCl_4$, или $FeCl_3$, CS_2 , 60%; (d) P_2O_5 или полифосфорная кислота, нитробензол/гексан, *r.t.*, 35%

Альтернативный метод получения спироциклических соединений предложили Рахемтула и сотр. [49]. Он основывается на внутримолекулярной нуклеофильной атаке енолят-аниона, генерируемого из замещенного индана **54** или **55** в присутствии основания и катализатора межфазного переноса, по активированной сложноэфирной группе (Схема 10). Более того, было показано, что использование хирального катализатора межфазного переноса (например, **56**) позволяет получить дикетон **51** с высокой степенью оптической чистоты.

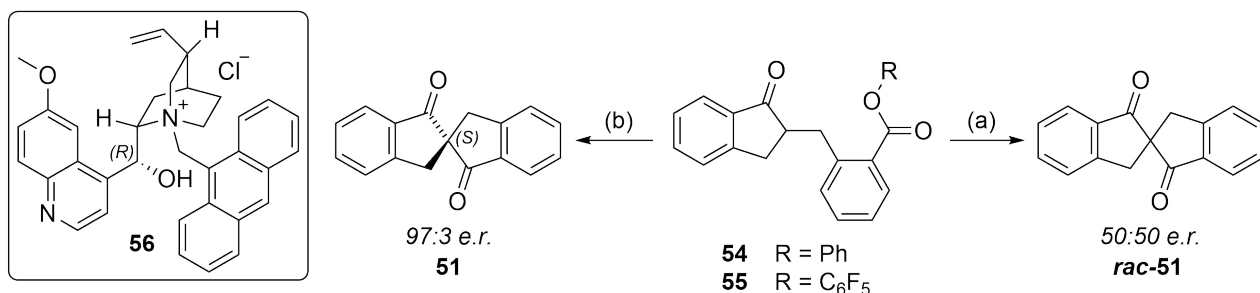


Схема 10. (a) KOH , $TBAB$, H_2O /толуол, 16 ч, 90%; (b) K_3PO_4 , **56**, H_2O /толуол, 48 ч, 93%

Еще одним методом построения четвертичного центра является электрофильная деароматизация активированной формильной группой в присутствии *N*-гетероциклического карбена (генерируется *in situ*, предшественник **61**, Схема 11), позволяющая получать спироциклы с неуглеродными атомами, связанными со спироцентром [50; 51]. Не останавливаясь детально на данном структурном фрагменте, отметим только, что окружение

спироатома могут составлять и исключительно гетероатомы как, например, в спироциклическом ортокарбонате **60** [52].

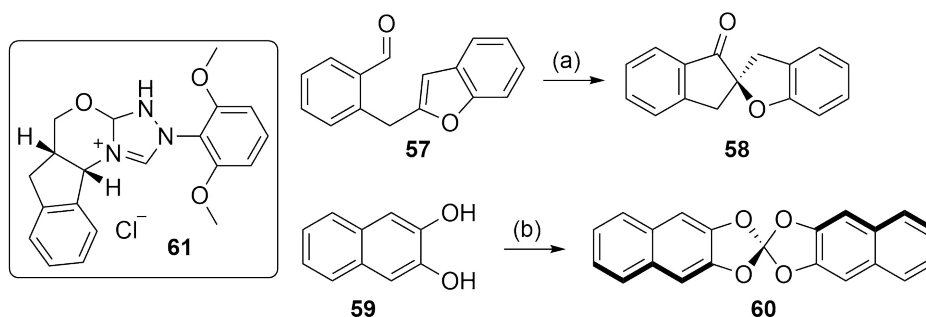


Схема 11. (a) **61** (20 моль%), K_2CO_3 , диоксан, 80 °C, 16 ч, 52%; (b) CS_2 , Cu_2Cl_2 , NEt_3 , CH_3CN , 6 ч, 63%

Совершенствуя методы синтеза хиральных катализаторов, содержащих остов спиро[4.4]нонана, группа Ту разработала подход к получению оптически чистых спиро-1,3-дикетонов посредством органокаталитических реакций (Схема 12) [53].

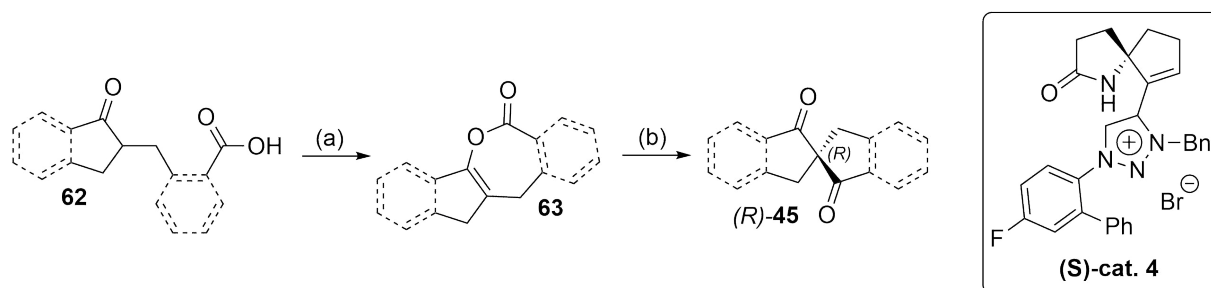


Схема 12. (a) P_2O_5 , Tf_2O , 0°C, 1 ч, 37-51%; (b) **(S)-cat. 4** (20 моль%), CS_2CO_3 (20 моль%), CH_2Cl_2 , r.t., 55-95%, e.e. 39-87%

Ключевой катализатор данной реакции – хиральная соль триазолия **(S)-cat. 4** – участвует в активации сложноэфирной группы субстрата к нуклеофильному присоединению енола лактона за счёт образования водородной связи с амидным фрагментом, а также электростатического взаимодействия с триазолиевым ядром (Схема 13, **TS**). Дальнейший разрыв связи C-O приводит к генерации двух карбонильных групп в целевом спироцикле (Схема 13, **TS'**). Энантиомерный избыток для 20 полученных в данной работе спироциклических производных колеблется в диапазоне 39-87% при общем выходе спироциклических продуктов 55-95%. Стоит, однако, отметить сложность синтеза используемого органокатализатора **(S)-cat. 4** (5 стадий) и субстратов для реакции, получаемых из соответствующих ω -замещённых пропионовых кислот (или *орто*-метилбензойной кислоты) путем внутримолекулярного ацилирования енола по атому кислорода (Схема 12, стадия (a)).

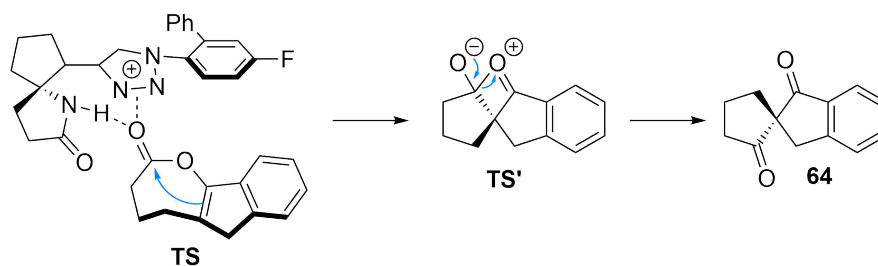


Схема 13. Предполагаемая схема реакции спироциклизации при использовании **(S)-cat. 4** [53]

1.5.2. Построение спироциклического остова с помощью реакций замещения с последующим циклоприсоединением

Классические методы получения функционализированных производных бензола в основном опираются на реакции электрофильного и нуклеофильного ароматического замещения. Однако эти подходы, несмотря на их простоту, часто обладают низкой региоселективностью реакций, а также сложностью их проведения при наличии в субстрате ряда лабильных функциональных групп. Альтернативой этим методам являются различные реакции циклоприсоединения, которые зачастую обладают большей региоселективностью и простотой исполнения.

Можно предложить два ретросинтетических пути, основанных на реакции циклоприсоединения, для синтеза спироциклического остова **65**: используя реакцию [2+2+2] циклоприсоединения замещенных алкинов, позволяющую не только сформировать спироцикл, но и создать аннелированное к нему ароматическое ядро (Схема 14, путь А), или используя реакцию [4+2]-циклоприсоединения с последующей ароматизацией аддукта Дильса-Альдера (Схема 14, путь Б). Используя данные подходы, Кофа и Маниваннан синтезировали ряд линейных аннелированных ароматических спироциклических соединений (Схемы 15, 16) [54].

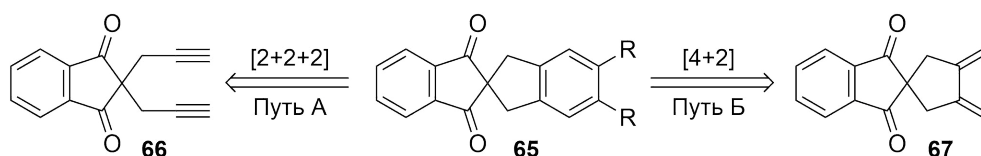


Схема 14. Варианты синтеза соединения **65**

Для реализации первой стратегии (Схема 15) ключевой интермедиат **66** был синтезирован алкилированием 1,3-индандинона **68** двумя эквивалентами пропаргилбромида **69** в присутствии K_2CO_3 и катализатора межфазного переноса. Полученное соединение **66** было далее введено в реакцию [2+2+2]-циклоприсоединения с замещенными алкинами **70a-i**, катализ осуществлялся η^5 -циклопентадиенильным комплексом кобальта $CoCr(CO)_2$. Медленное добавление диена **66** и катализатора в кипящий раствор алкина в сухом толуоле в инертной атмосфере позволило

получить целевые спироциклические соединения **71a-i** с выходами от удовлетворительных до хороших.

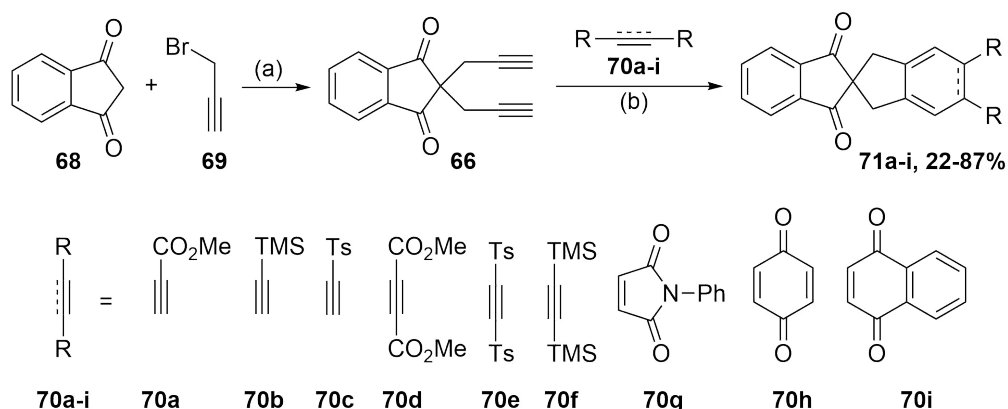


Схема 15. (a) K_2CO_3 , TBAHS, CH_3CN , r.t., 6 ч, 58%, (b) **70a-i**, $\text{CoCp}(\text{CO})_2$, толуол/н-октан, 10 ч, 22-87%

В качестве активной метиленовой компоненты (АМК, **72a-i**, Схема 16) могут выступать и другие соединения, способные к депротонированию в условиях реакции. Аналогично описанному выше циклоприсоединению протекает реакция бут-2-ин-1,4-диола **74** с диинам **73a-i** (Схема 16, стадия (b)), являющееся ключевой стадией синтеза предшественников активной диеновой компоненты в реакциях Дильса-Альдера – султинов **78a-i**. При проведении реакции в сухом этаноле в присутствии катализатора Уилкинсона целевые диолы **76a-i** получаются с выходами 46-80%. Стоит отметить, что использование каталитических количеств $\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_4$ существенно увеличивает выход реакции, что связано с активацией катализатора за счет ослабления связывания карбонильной группы с металлоцентром. Дальнейшая обработка полученных диолов **76a-i** PBr_3 в сухом хлористом метиле позволила получить дибромпроизводные **77a-i** с хорошими выходами.

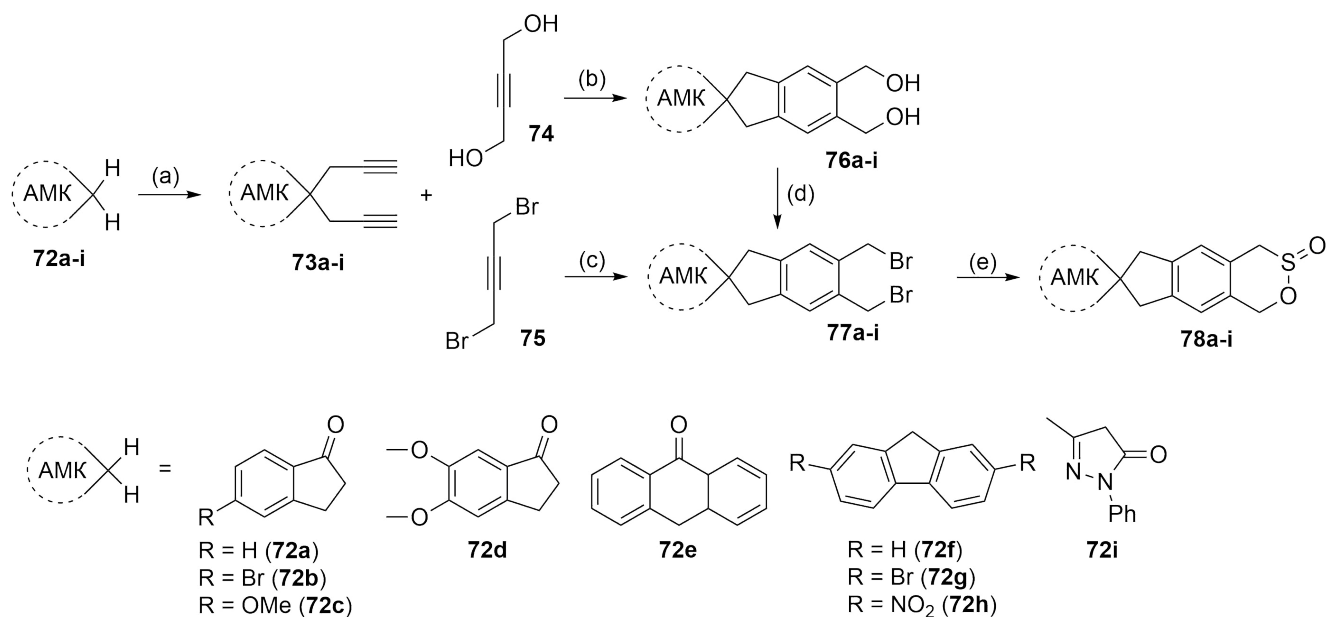


Схема 16. Синтез предшественника орто-хинодиметана; (a) NaOH, или K_2CO_3 , или NaH, BTEAC или TBAHS, пропаргилбромид, 25°C, 10–18 ч, 65–94%; (b) $\text{Rh}(\text{PPh}_3)_3\text{Cl}$, $\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_4$, EtOH, Δ , 15–24 ч; 46–80% (c) $\text{Mo}(\text{CO})_6$, MeCN, MWI, 90°C, 10 мин, 61–72%; (d) PBr_3 , CH_2Cl_2 , 25°C, 10–26 ч, 42–75%; (e) ронгалит, ТВАВ, ДМФА, от 0°C до 25°C, 3–6 ч, 64–92%

Дибромиды **77a-i** можно получить и альтернативным путем, минуя стадию нуклеофильного замещения с PBr_3 , вводя в реакцию [2+2+2] циклоприсоединения 1,4-дибромбутин-2 **75** (Схема 16, стадия (c)). Катализатором в данном случае выступает $\text{Mo}(\text{CO})_6$, а сама реакция ведется при микроволновом нагреве. Полученные дибромпроизводные **77a-i** далее превращаются в султиновые производные **78a-i** при реакции с ронгалитом в диметилформамиде (Схема 16, стадия (e)) [55]. Схема образования султина из соответствующего дибромиды представлена на схеме 17.

Султиновые производные **78a-i** при нагревании в толуоле высвобождают высокореакционноспособные диены **78-int-I**, которые далее активно взаимодействуют с диенофилами по реакции Дильса-Альдера. Окислительная ароматизация полученных аддуктов **78-int-II** в присутствии DDQ позволяет синтезировать соответствующие ароматические спироциклические системы **79a-f** (Схема 17).

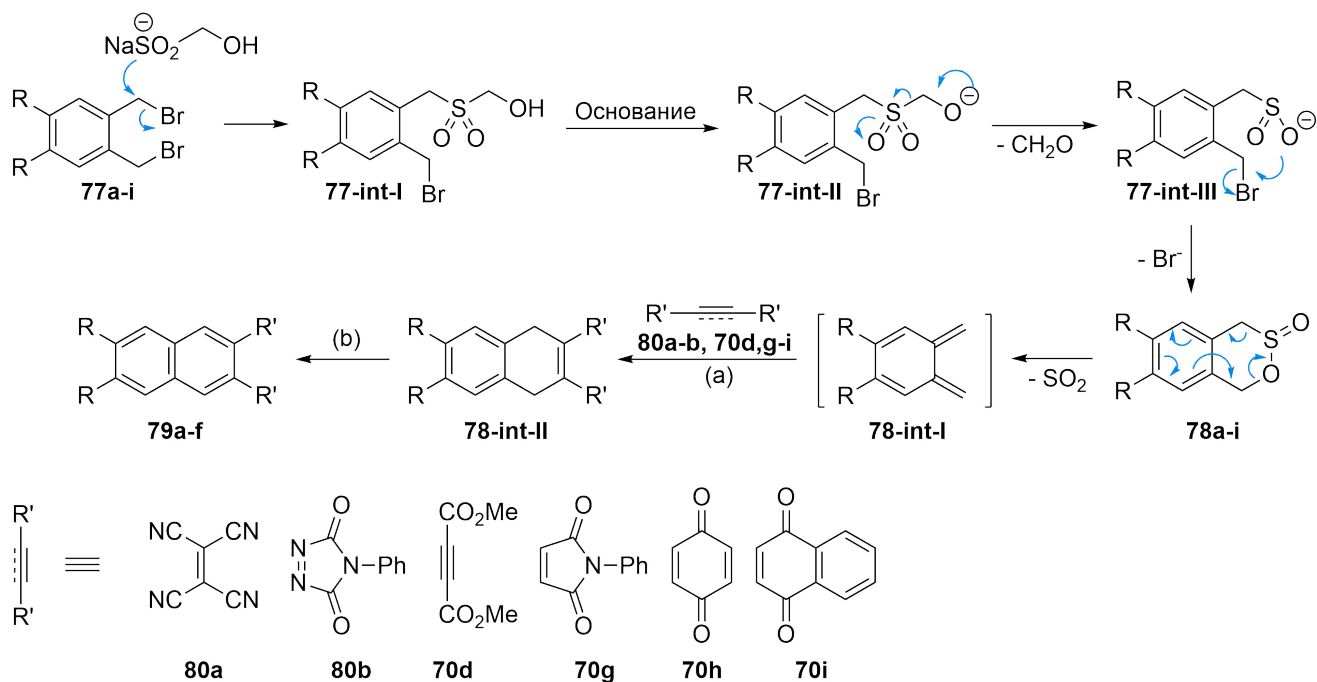


Схема 17. Схема реакции дибромидов **77a-i** с ронгалитом и дальнейшее генерирование *o*-хинодиметанов **78-int-I** из султинов **78a-i**; (a) диенофил, толуол, Δ, 12–24 ч; (b) DDQ, толуол, Δ, 24 ч, 64–90 %

Распространив данную синтетическую стратегию на субстраты с двумя активными метиленовыми группами **81a-c**, Кофа и Али синтезировали линейку сопряженных спироциклических соединений углового строения **83a-c** (Схема 18) [54].

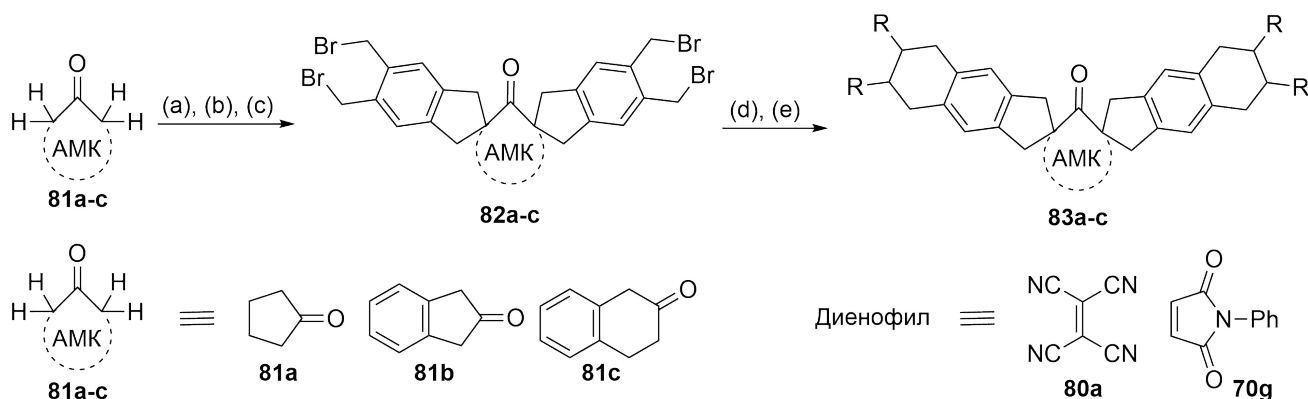


Схема 18. Примеры угловых ароматических спироциклические систем; (a) NaH, пропаргилбромид, ТГФ, 25 °С, 12–24 ч, 70–85%; (b) бутин-2-диол-1,4, Rh(PPh₃)₃Cl, Ti(O^{*i*}Pr)₄, EtOH, Δ, 24–30 ч, без выделения; (c) PBr₃, CH₂Cl₂, 25 °С, 15–30 ч, 41–52%, (общий выход на 2 стадии); (d) ронгалит, ТВАВ, ДМФА, от 0 °С до 25 °С, 3–5 ч, 68–75%; (e) диенофил, толуол, Δ, 12–24 ч, 80–88%

Альтернативным методом построения спироцикла, конденсированного с ароматическим ядром, можно назвать метод алкен-алкинного метатезиса (Ring Closing Enyne Metathesis, RCEM), позволяющий получать циклические сопряженные диены, содержащие одну внециклическую

двойную связь (как, например, в соединении **87**, Схема 19), дальнейшее введение которых в реакцию Дильса-Альдера с последующей окислительной ароматизацией приводит к целевым ароматическим продуктам (Схема 19).

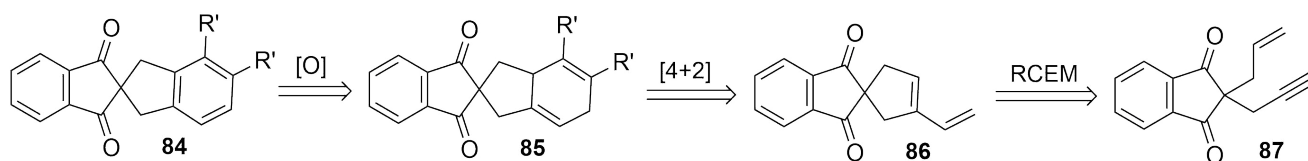


Схема 19. Ретросинтез спироцикла **87** с использованием RCEM

Данная реакция являлась ключевой стадией синтеза ряда ароматических аннелированных спироциклических соединений углового строения, осуществлённого Кофа и сотр. (Схема 20) [54]. Базовым строительным блоком в данной синтетической цепочке является енин **89**, получаемый в результате последовательных реакций алкилирования 1,3-индандиона **68** пропаргилбромидом в присутствии каталитических количеств мелкодисперсной меди и бромистым аллилом (Схема 20, стадии (a), (b)).

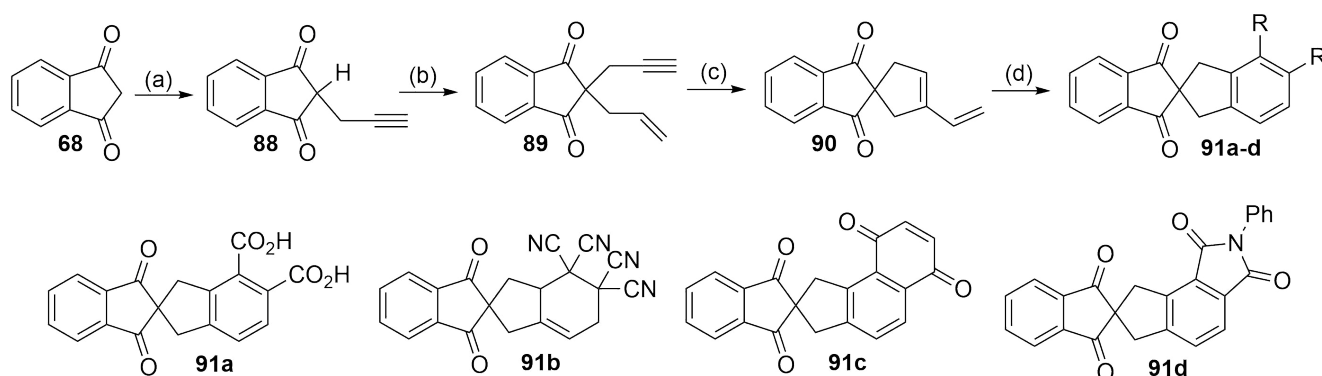


Схема 20. (a) NaH, пропаргилбромид, TBAB, Cu, ТГФ, 25°C, 2–12 ч, 39–63%; (b) NaH, аллилбромид, TBAB, ТГФ, 25°C 2–20 ч, 61–79%; (c) **G-II** (7,5 моль%), Ti(OⁱPr)₄ (20 моль%), этилен, CH₂Cl₂, 25°C, 5–16 ч, 51–68%; (d) (i) диенофил, толуол, Δ, 8–24 ч; (ii) MnO₂, толуол, Δ, 24 ч, 59–91 %

Дальнейшая RCEM-циклизация с этиленом в присутствии катализатора Граббса второго поколения (**G-II**) и каталитических количеств Ti(OⁱPr)₄ позволила получить циклический сопряженный диен **90**. Введение в реакцию Дильса-Альдера с активными диенофилами и ароматизация полученных аддуктов MnO₂ позволили получить целевые спирособъединения **91a-d** с хорошими выходами.

Возможно также проведение полностью внутримолекулярной реакции [2+2+2]-циклоприсоединения алкинов. Танака и сотр. [56] разработали методику синтеза спироциклического производного пиридина посредством реакции двойного [2+2+2]-циклоприсоединения (Схема 21). В качестве исходного соединения был взят линейный

тетраин **92**, который в присутствии родиевого катализатора $Rh(COD)_2BF_4$ в сухом хлористом метиле подвергался циклизации, давая почти с количественным выходом целевое спиросоединение **93**. Стоит также отметить, что в рамках данной реакции образуются две гетероароматические системы.

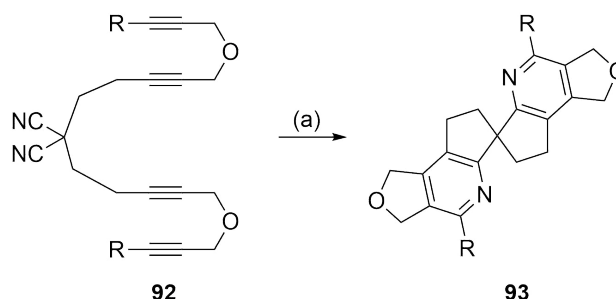


Схема 21. Внутримолекулярный вариант $[2+2+2]$ циклоприсоединения; (a) $Rh(COD)_2BF_4$, CH_2Cl_2 , r.t., 5 ч, 99%

1.5.3. Построение спироциклического остова путем присоединения по кратной связи C=O

Наиболее часто используемым в органической электронике спироциклическим структурным мотивом является 9,9'-спиробифлуорен **96**, его гетероциклические аналоги и олиго- и полимерные производные. Исторически первым методом получения спиробифлуорена является *o*-галогенбиарильный метод, известный также как реакция Кларксона-Гомберга (Схема 22) [57].

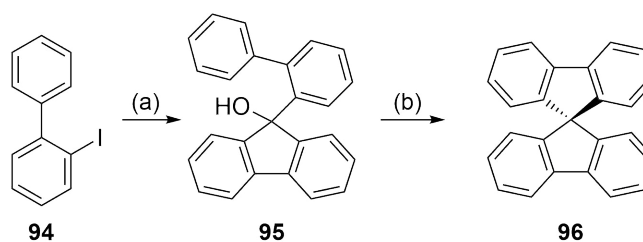


Схема 22. (a) Mg, Et_2O , 3 ч, затем флуоренон, 70%; (b) $AcOH, HCl$, 1 ч, 60%

В качестве исходного субстрата используется галогенпроизводное **94**, из которого на первой стадии получают соответствующий реактив Гриньяра и далее вводят в реакцию с флуореноном. Выделенный третичный спирт **95** при нагревании в смеси $AcOH/HCl$ претерпевает внутримолекулярную электрофильную циклизацию с образованием спиробифлуорена **96**.

Описанный метод, концептуально заключающийся в синтезе металлоорганического соединения, нуклеофильного присоединения по карбонильной группе и последующей кислотнокатализируемой циклизации, активно применяется в синтезах современных материалов для органической электроники (Схема 23); так, например, производные спироцикла **100**

показывают высокую дырочную проводимость в тонких пленках, а также круговую поляризацию люминесценции при выделении одного из энантиомеров [3].

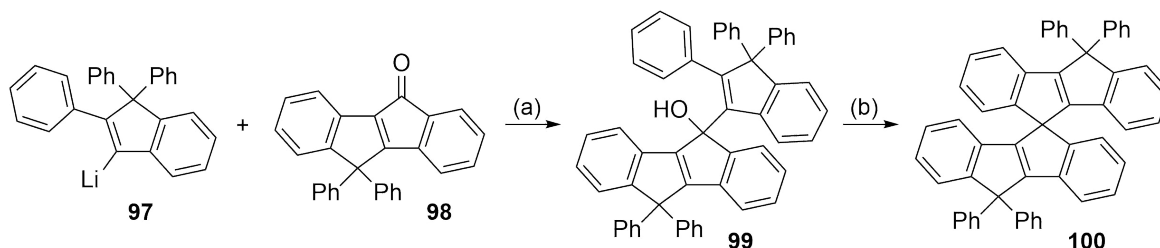


Схема 23. (a) ТГФ, от -78°C до $r.t.$, 1 ч, без выделения; (b) $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$, CH_2Cl_2 , 10 мин, 67% на две стадии

Современные варианты проведения реакции Кларксона-Гомберга часто включают в себя различные модификации исходных условий: использование изопропилмагнийхлорида в комплексе с хлоридом лития (известного также как Turbo Grignard) [58], литийорганических реагентов [3; 59–64]; проведение второй стадии в присутствии смеси уксусной и соляной кислот [1; 59; 62; 64; 65], метансульфокислоты [66], трифторметансульфокислоты [63], эфирата трехфтористого бора [3] или реагента Итона [58].

Сборку ряда производных спиробифлуорена с донорными группами можно проводить с использованием реакций электрофильного ароматического замещения. Например, Жай и сотр. предложили двухстадийный метод синтеза тетраметоксипроизводного спиробифлуорена **104** с высоким выходом путем последовательных реакций электрофильного алкилирования диметилпирокатехина **101** 9-флуореноном **102** в присутствии смеси минеральных и органических кислот и последующего окисления интермедиата **103** по Шолью в присутствии DDQ (Схема 24) [45; 57; 67].

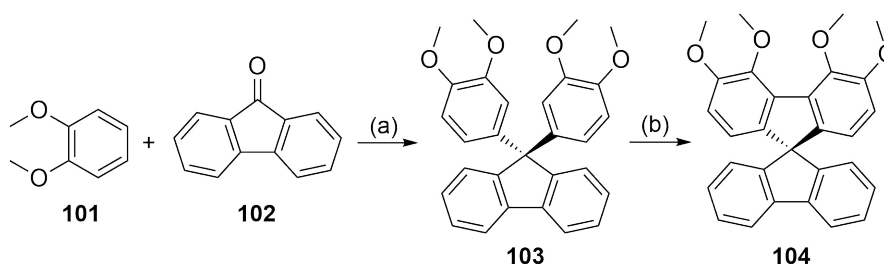


Схема 24. (a) 2-меркаптоуксусная кислота, H_2SO_4 , H_2O , 16 ч, 80°C , 94%; (b) DDQ, HCl , CH_2Cl_2 , 1 ч, 0°C , 100%

В случае предорганизации субстрата (например, **108**, Схема 25) дополнительная стадия окисления не требуется [50; 57; 63].

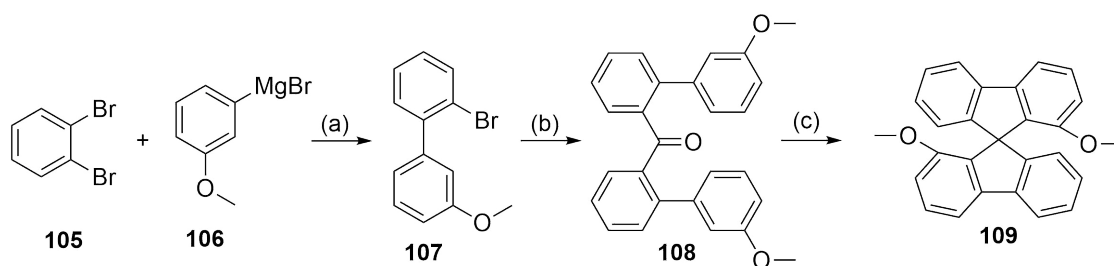


Схема 25. (a) $Pd(PPh_3)_4$, диэтиловый эфир, 4 ч, 95%; (b) $BuLi$, $(EtO)_2CO$, ТГФ, 4 ч, 70%;
(c) $MsOH$, 3 ч, 50%

Среди кислородсодержащих аналогов спиробифлуорена следует отметить замещенные производные спироксанта **112**, широко применяемые в органической электронике [57]. Классическим методом синтеза кислородсодержащих спироциклических соединений являются уже упомянутый *o*-галогенбиарильный метод. Кларксон и сотр. получили спироцикл **112**, используя в качестве исходного соединения 1-иодо-2-феноксibenзол **111**, а позже показали возможность осуществления того же синтеза с использованием *o*-иодбифенила **114** в качестве исходного субстрата (Схема 26).

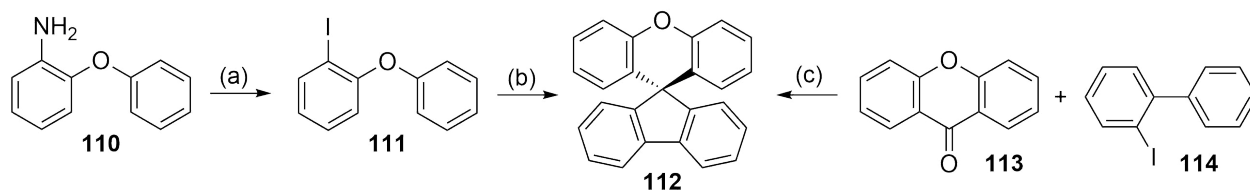


Схема 26. (a) $NaNO_2$, CH_2Cl_2 , $0^\circ C$, затем KI , 4 ч, 58%; (b) Mg , Et_2O , 2 ч, Δ , затем флуоренон, затем $MsOH$, 1 ч, 48%, (c) Mg , Et_2O , 2 ч, Δ , затем **113**, затем $MsOH$, 65%

Формирование ксантенового фрагмента возможно осуществить непосредственно в ходе реакции. Так, к тому же спироциклическому продукту **112**, а не к ожидаемому соединению **115**, приводит реакция фенола с флуореноном в метансульфокислоте, проведённая Кси и сотр. (Схема 27) [68].

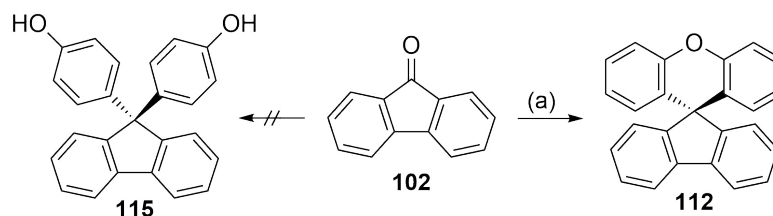


Схема 27. (a) Фенол, $MsOH$, *r.t.*, 12 ч, 60%

Изящным методом синтеза линейных спироциклических соединений является кислотно-катализируемая конденсация производных ароматических аминов и тиолов с производными нингидрина (Схема 28) [69; 70]. Полученный в результате окисления кетона **116** диоксидом селена нингидрин **117** был далее введен в реакцию с ароматическими аминами/тиолами **118a-c**,

что привело к образованию спироциклов **119a-c** в качестве основных продуктов и **120a-c** в качестве минорных (наибольший вклад в реакции с дитиолом).

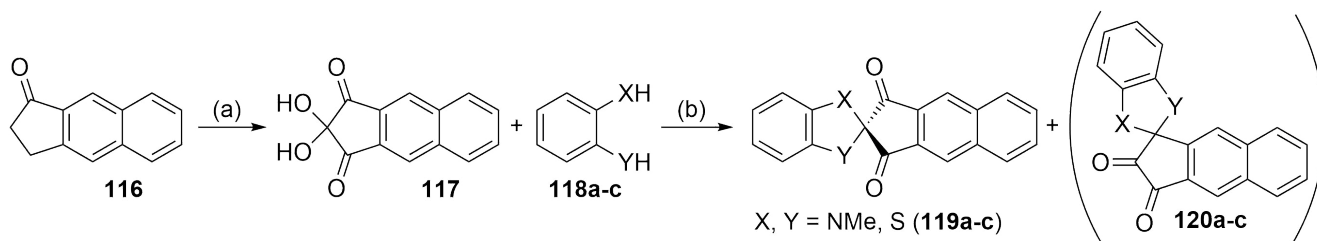


Схема 28. (a) SeO_2 , AcOH , Δ , 4 ч, 51%; (b) $p\text{-TsOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$, толуол, Δ , 20 ч, 53-71%

Для снижения вклада побочного процесса, Восснер и Эссер предложили использовать 2,2'-дихлорбензоиндандион **122** вместо нингидрина и его аналогов, что позволило проводить конденсацию в основных условиях и добиться отличных выходов для тиольных и фенольных нуклеофилов (Схема 29) [70].

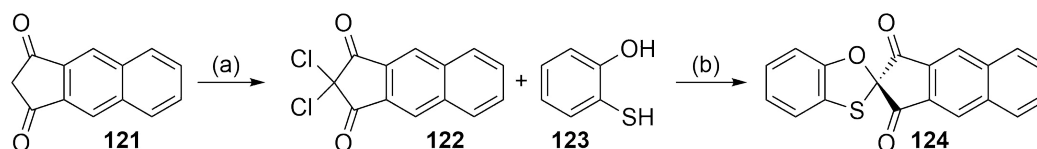


Схема 29. (a) NCS , EtOH , $r.t.$, 23 ч, 97%; (b) K_2CO_3 , MeCN , 65°C , 87%

Стоит, однако, отметить, что аналогичная с точки зрения ретросинтетического анализа реакция конденсации 2,2-дибром-1,3-индандиона **126** с дитиолановым производным **125** не привела к образованию желаемого продукта **127** [43], вероятно, из-за стерических затруднений, связанных с необходимостью двукратной нуклеофильной атаки (Схема 30).

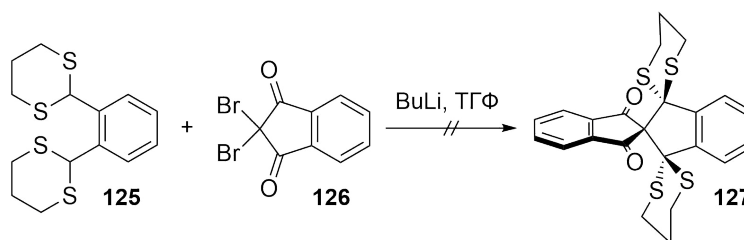


Схема 30. Неудачный пример использования дитиолана для синтеза спироцикла **127**

Еще одним вариантом пространственного разделения донорного и акцепторного фрагментов с помощью спироциклического мотива является предложенное группой исследователей под руководством Лиао [71] производное стерически нагруженного флуорена **134**. Для этого бор-производное флуоренона **129** сперва модифицировали триазиновым фрагментом **128** с помощью реакции кросс-сочетания Сузуки, а затем – трифениламином **133** посредством литиирования и кислотно-катализируемой циклизации, уже встречавшейся выше (Схема 31).

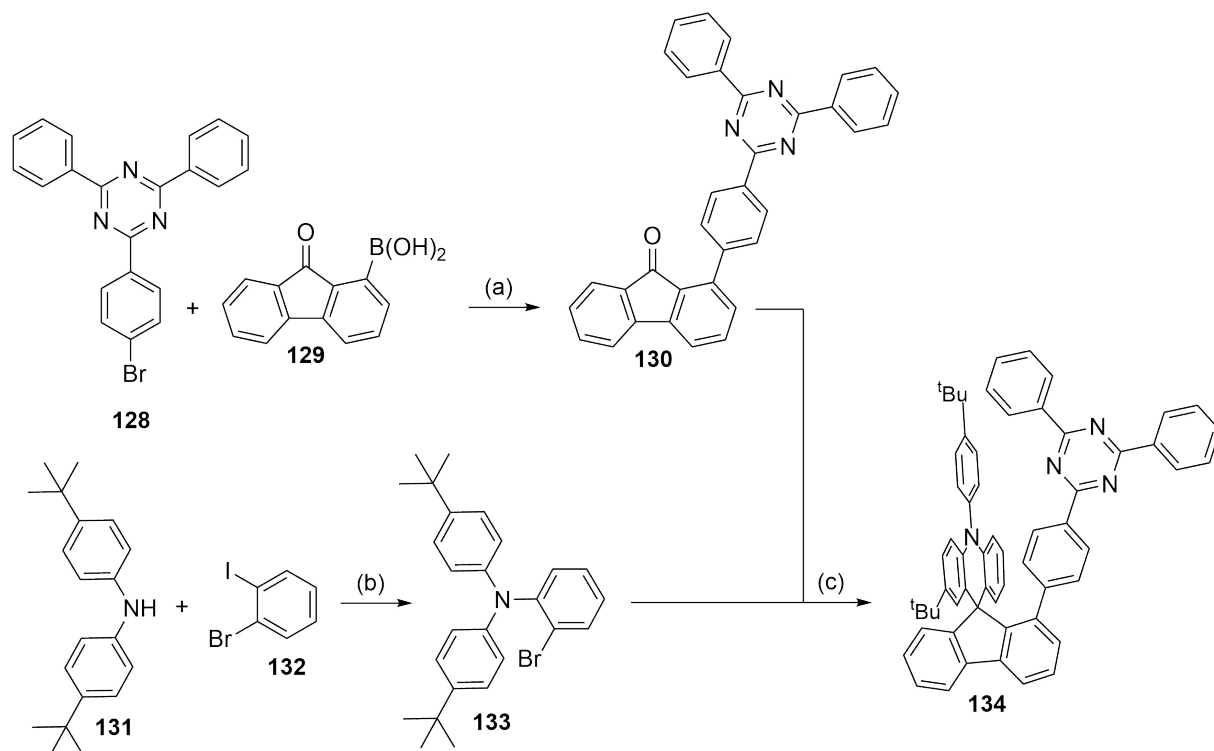


Схема 31. (a) $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$, K_2CO_3 , H_2O , ТГФ, 65°C , 86%; (b) Cu , K_2CO_3 , 18-C-6, DCB, 180°C , 80%; (c) BuLi , ТГФ, -78°C , 1 ч, затем **130**, затем, HCl , AcOH , 100°C , 70%

1.5.4. Построение спироциклического остова с помощью реакций замещения

Одним из самых простых и в то же время эффективных методов синтеза спироциклических соединений является сборка спироциклического остова путем реакций последовательного двойного алкилирования [72–76] или ацилирования карбоциклического атома углерода С-Н-активной компоненты сложными эфирами [49] или хлорангидридами карбоновых кислот [72; 77].

Следуя этому пути, коллектив Каца получил базовую структуру спиро[4,4]нона-2,7-диен-1,6-диона **139** [78]. Ключевой стадией синтеза являлось внутримолекулярное ацилирование по двойной связи в молекуле хлорангидрида диаллилзамещённой малоновой кислоты **138** в присутствии AlCl_3 , что после аллильной перегруппировки позволило получить целевой спироцикл **139** (Схема 32). Для более полной реализации спиросопряжения в полученной молекуле, непредельный кетон **139** был восстановлен алюмогидридом лития, превращён в соответствующее дихлорпроизводное **141** и на финальной стадии введён в реакцию E2 элиминирования с *трет*-бутилатом калия при пониженном давлении. При отгонке из реакционной емкости продуктов реакции и конденсации их в азотной ловушке, в собранной ёмкости удалось зафиксировать тетраен **142**, время полураспада которого составляет 310 секунд при 34°C . Столь низкая устойчивость связана с высокой реакционной способностью полученного диена в реакциях [4+2]-циклоприсоединения, в особенности димеризации [78].

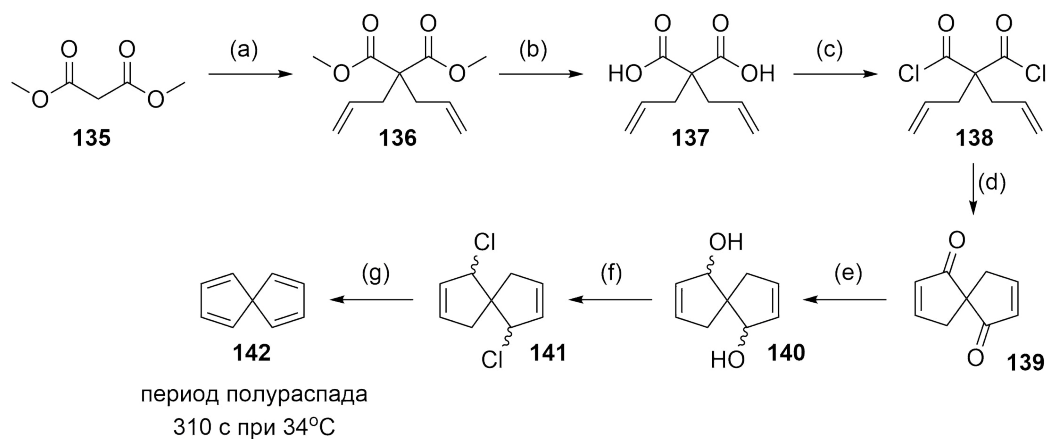


Схема 32. (a) аллилбромид, NaH, ТГФ, *r.t.*, 5 ч, 91%; (b) NaOH, MeOH/H₂O (1:1), кипение, 1 ч, затем HCl (5%), *r.t.*, 10 мин, 72%; (c) SOCl₂, кипение, 2 ч, 72%; (d) AlCl₃, CH₃NO₂/CH₂Cl₂ (3:100), *r.t.*, 40 мин, 70%; (e) LiAlH₄, ТГФ, 0°C, 45 мин, 30%; (f) SOCl₂, пиридин, 0°C, 20 мин, без выделения; (g) ^tBuOK, тетраглим, 34°C, 2 ч, 23%

Альтернативно, Вилбур и сотр. осуществили синтез спироциклического тетракетона **49**, используя реакцию хлорангидрида **143** с 1,3-индандионом **68** в присутствии NaH (Схема 33). К сожалению, авторам не удалось осуществить данный синтез в одну стадию. В силу того, что электрофильность карбонильных групп у промежуточно образующегося спироцикла **49** больше, чем у исходного 1,3-индандиона **68**, реакция не останавливается на тетракетоне **49**, а протекает дальше с образованием конечного пентакетона **144**, окисление которого на второй стадии системой NaIO₄/RuCl₃ привело к образованию целевого тетракетона **49** с удовлетворительным выходом.

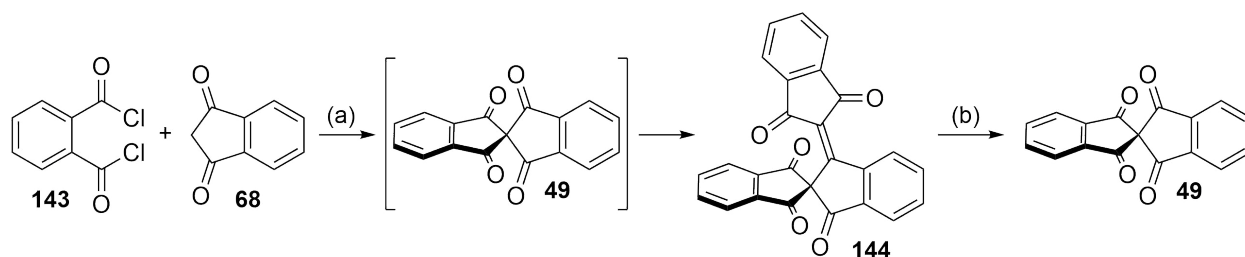


Схема 33. (a) NaH, ТГФ, от 0°C до *r.t.*, 20 ч, 23%; (b) NaIO₄, RuCl₃, MeCN/CH₂Cl₂/H₂O (2:2:3), 45°C, 8 ч, затем *r.t.*, 16 ч, 45%

Эффективный и простой метод синтеза спироциклических соединений, в котором в качестве исходного соединения используется 1,2,4,5-тетра(бромметил)бензол **146**, был разработан Кофом и сотр. (Схема 34) [79]. Соединение **146** было получено при обработке дуrola **145** *N*-бромсукцинимидом в CH₂Cl₂ при облучении светом. Селективное алкилирование различных активных метиленовых компонент (например, **68**, **72a**, **149-151**; Схема 34) полученным бромпроизводным **146** в присутствии тетра(*n*-бутил)аммония гидросульфата позволяет получить базовые спироциклические строительные блоки **147a-e** с хорошими

выходами. Дальнейшая реакция **147a-e** с ронгалитом в диметилформамиде позволяет получить султины **148a-e** – удобный источник *o*-хинодиметана, использующийся в реакциях Дильса-Альдера для дальнейшей модификации субстрата.

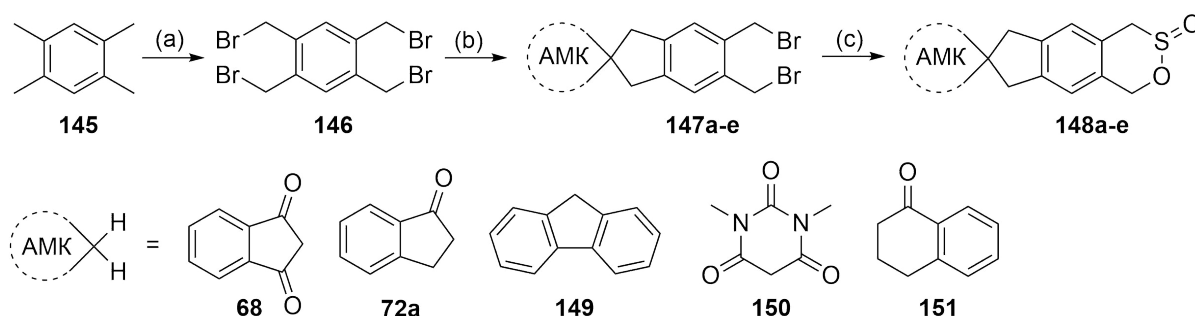


Схема 34. (a) *NBS*, CH_2Cl_2 , 500 Вт лампа, Δ , 20 ч, 47%; (b) *AMK*, *NaH* или K_2CO_3 , *TBAHS*, *MeCN* или *ТГФ*, 8–24 ч, 8–68%; (c) *ронгалит*, *ТВАВ*, *ДМФА*, от 0°C до 25°C, 3–6 ч, 64–92%

1.5.5. Металлокомплексный катализ

Полученные в предыдущем разделе спироциклические структуры могут быть далее модифицированы посредством стереоселективного и региоселективного окисления пероксидом водорода в присутствии биомиметических комплексов марганца (Схема 35) [80]. Возможности данного метода показаны на широком круге субстратов с электронодонорными и акцепторными функциональными группами (20 примеров). Механизм реакции окисления включает в себя образование активной частицы – оксоманганата – которая селективно окисляет бензильное положение спироцикла до бензильного радикала, последующие гидроксилирование и повторное окисление оксоманганатом до кетона приводят к целевым спироциклическим дикетонам **153**, **155** с выходом 34-80% и энантиомерным избытком 67-94%.

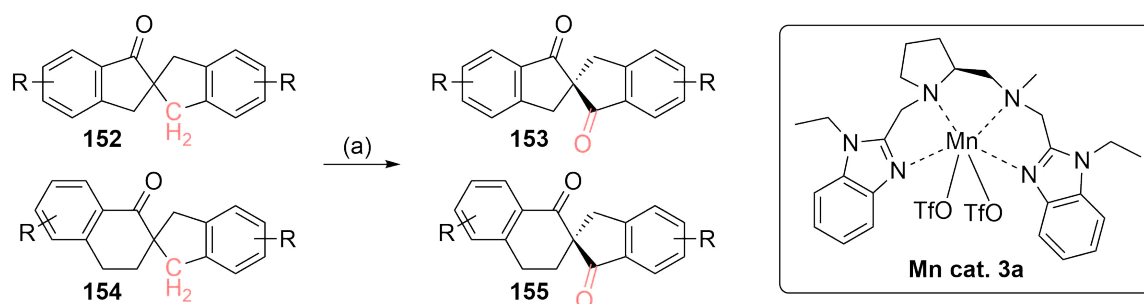


Схема 35. (a) *Mn cat. 3a* (0.5 моль%), H_2O_2 , *DMBA*, $\text{CH}_2\text{Cl}_2\text{:MeCN}$ (1:1), -30°C, *Ar*, 34-80%

В свете набирающего популярность последнее время катализа комплексами золота, появилась работа Джанга и сотр., посвященная изучению двойной альдольной конденсации, ведущей к производным 2,2'-спироби[индана] [81]. Исследователи, наработав внушительный список из 24 примеров, предлагают следующую синтетическую стратегию (Схема 36): доступный *орто*-бромбензальдегид **156** вводится в реакцию Соногаширы, затем превращается в

ацеталь посредством добавления триметилортоформиата и, наконец, удаляется силильная защита, приводя к фенилацетилену **158**. Затем, после конденсации с *орто*-фталальдегидом **159** и последующего окисления диоксидом марганца, была проведена ключевая реакция внутримолекулярной конденсации альдегида **160** в присутствии золотого катализатора **IPrAuCl**, что позволило получить целевые спироциклы **161** с хорошим или отличным выходами.

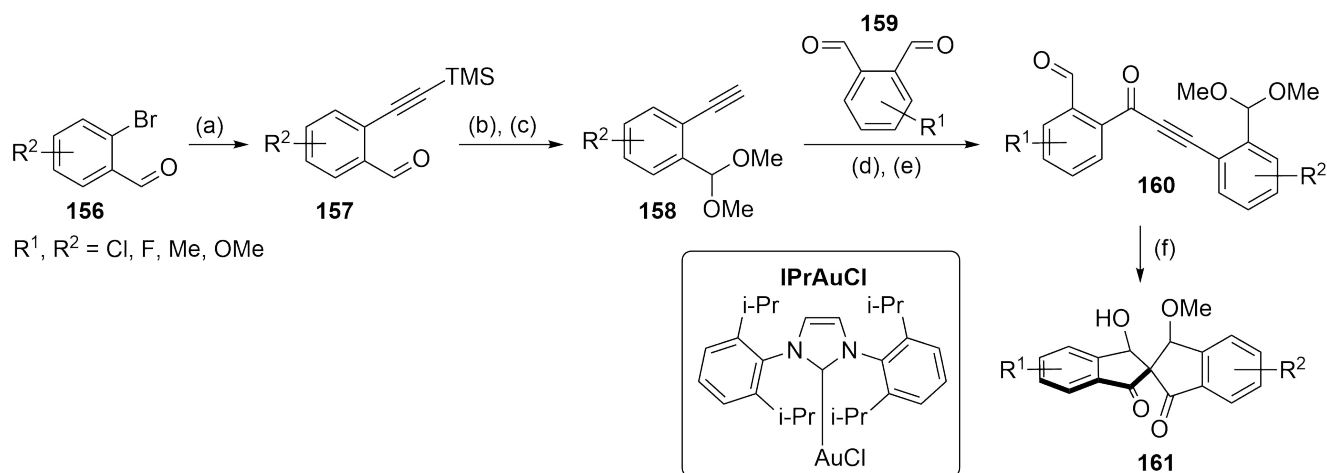


Схема 36. (a) $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$ (5 моль%), CuI , NEt_3 , ТГФ, 60°C , без выделения; (b) $\text{HC}(\text{OMe})_3$, TsOH , *r.t.*, 12 ч, без выделения; (c) K_2CO_3 , MeOH , кипение, 2 ч, 85-93% на три стадии; (d) BuLi , ТГФ, -80°C , 1 ч, без выделения; (e) MnO_2 , CH_2Cl_2 , *r.t.*, 12 ч, 61-64% на две стадии; (f) **IPrAuCl** (3 моль%), AgOTf (3 моль%), ТГФ, 25°C , 65-90%

Совсем недавно Ву, Джоу и Танг [82] впервые описали энантиоселективную реакцию α -карбонилирующего арилирования, которая позволяет получать большое разнообразие хиральных спиро- β,β' -дикетонов с большими перспективами дальнейшего модифицирования (Схема 37). В ходе оптимизации ключевой стадии в первую очередь внимание было уделено подбору хирального лиганда: его отсутствие, либо, например, использование PPh_3 или DuanPhos не позволяло получить каких-либо энантиомерных избытков, в то время как (*R,R*)-Ph-BPE позволил получить самые высокие значения *e.e.*, достигающие 94%. В качестве основания лучше всего подошли *трет*-бутилат калия, а также бис(триметилсилил)амид натрия, причем более слабые основания, такие как DBU или K_3PO_4 , показали свою непригодность в данном случае. Также значительную роль в эффективности реакции сыграло добавление молекулярных сит, выступивших в роли основания и источника катионов. Что примечательно, квантовохимические расчеты, приведенные в публикации, предполагают протекание трансформации через стадию восстановительного элиминирования, а не нуклеофильного присоединения (Схема 37).

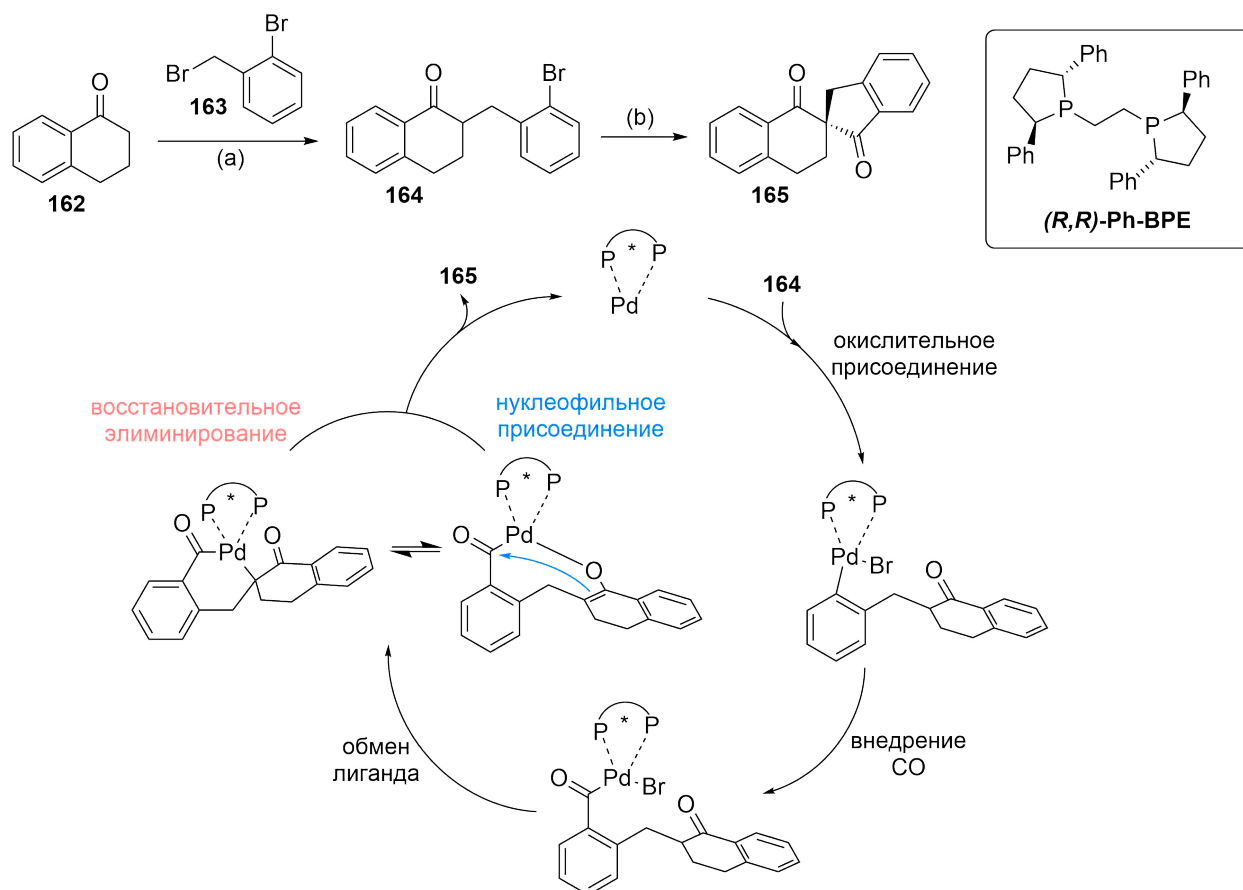


Схема 37. (a) LDA, ТГФ, -80°C , 1 ч, без выделения; (b) Pd_2dba_3 (2 моль%), (R,R) -Ph-BPE (3 моль%), NaHDMS, MS 4Å, CO (1.5 атм), диглим, 93%, e.e. 88%

Продemonстрированные методы, основанные на металлокомплексном катализе, хорошо применимы для модификации субстрата на поздних стадиях синтеза, однако требуют сложных в получении или дорогих катализаторов, что ограничивает их применимость.

1.6. Методы изучения фотофизических свойств эмиттеров

Термически активируемая задержанная флуоресценция (TADF), также известная как замедленная флуоресценция Е-типа, была впервые обнаружена в 1924 году Фрэнсисом Перреном [83]. В 2012 году она привлекла к себе внимание и стала известна широкой аудитории, когда профессор Чихая Адачи и его коллеги из Университета Кюсю использовали механизм TADF для сбора триплетных экситонов в органических светоизлучающих диодах (OLED) и создали новый тип высокоэффективных OLED, не требующих использования тяжелых металлов [9]. С тех пор TADF стала наиболее популярным подходом к сбору триплетных экситонов в OLED, а новые TADF-эмиттеры с хорошей стабильностью и привлекательными цветовыми координатами стали предметом исследований.

OLED-дисплеи являются одним из самых популярных типов дисплеев для телевизоров и смартфонов, предлагая более высокие коэффициенты контрастности и меньшее

энергопотребление, чем обычные ЖК-дисплеи. В OLED слои органических полупроводников располагаются между двумя электродами, а электроны и дырки инжектируются в органический полупроводник под действием приложенного электрического напряжения. При столкновении электроны и дырки сначала образуют кулоновски связанные электронно-дырочные пары, называемые экситонами, которые затем могут рекомбинировать, генерируя свет. В силу спиновой статистики 25% образованных экситонов будут находиться в синглетном состоянии (S_1), а 75% – в триплетном (T_1). В первых конструкциях OLED, в которых использовались флуоресцентные молекулярные эмиттеры, излучало только состояние S_1 , а излучательный переход $T_1 \rightarrow S_0$ был запрещен из-за необходимости сохранения углового момента спина. Поэтому OLED первого поколения были ограничены максимальной внутренней квантовой эффективностью (IQE) в 25% (Рисунок 4, а) [84].

Для преодоления этого ограничения в структуру фосфоресцентных эмиттеров второго поколения включались такие тяжёлые металлы как иридий и платина, за счёт которых увеличивалась сила спин-орбитального взаимодействия между угловым моментом спина и орбитальным угловым моментом, и излучательный переход $T_1 \rightarrow S_0$ становился разрешенным (Рисунок 4, б). Такой подход позволяет достичь IQE в 100%, однако использование тяжелых металлов имеет ряд существенных недостатков. Такие металлы являются редкими и дорогими, поэтому их невозможно использовать в больших объемах на производстве. Кроме того, фосфоресцентные эмиттеры особенно в синей области спектра характеризуются низкой стабильностью [85].

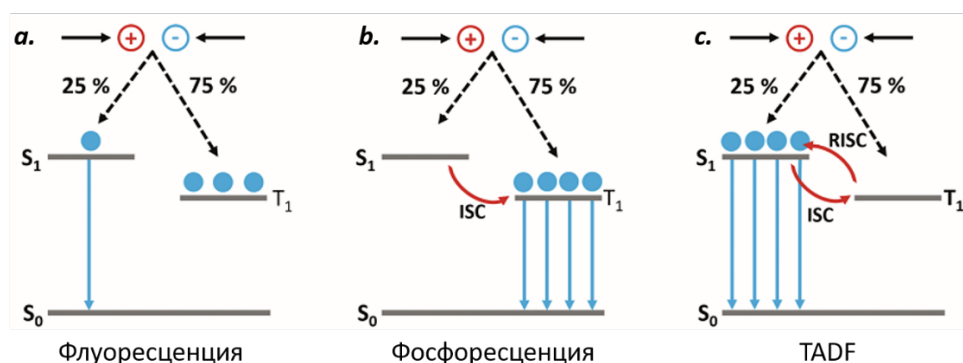


Рисунок 4. Фотофизические механизмы люминесценции; (а) флуоресценция, (б) фосфоресценция, (с) TADF

Эти недостатки привели к разработке не содержащих тяжелых металлов OLED 3-го поколения, которые работают по механизму TADF. В TADF-эмиттерах состояния S_1 и T_1 близки по энергии, что позволяет экситонам, генерируемым в состоянии T_1 , участвовать в процессе термически активируемой обратной интеркомбинационной конверсии (RISC) в состояние S_1 , из которого они могут затем излучательно распадаться до S_0 , что приводит к задержанной

флуоресценции (Рисунок 4, с) [85]. Используя явление TADF, можно достичь IQE на уровне 100% без использования тяжелых металлов. Полная характеристика TADF-эмиттера включает в себя ряд исследований, описанных ниже.

Первым шагом является определение энергий уровней S_1 и T_1 для оценки потенциальной реализуемости механизма TADF. Спектр люминесценции при комнатной температуре позволяет определить положение уровня S_1 , проведя касательную к высокоэнергетической части полосы эмиссии, соответствующей процессу флуоресценции. Аналогичные измерения, проведенные для спектра при 77 К с задержкой при регистрации сигнала на уровне сотен микросекунд, позволяют определить энергию уровня T_1 , поскольку при низкой температуре процесс флуоресценции подавляется, и спектр формируется только процессом фосфоресценции.

Дальнейшей проверкой наличия TADF является измерение интенсивности фотолюминесценции в отсутствие и в присутствии кислорода. Поскольку TADF включает RISC из состояния T_1 , то любой механизм, уменьшающий заселенность состояния T_1 , уменьшит интенсивность эмиссии TADF. Молекулярный кислород имеет триплетное основное состояние и поэтому является гасителем триплетных состояний путем переноса на него энергии. Значительное снижение интенсивности люминесценции при насыщении раствора кислородом позволяет предположить, что состояние T_1 участвует в процессе эмиссии и является первым индикатором того, что процесс излучения может быть обусловлен TADF [86].

Чтобы окончательно убедиться в наличии TADF, необходимо измерить временной отклик эмиссии. Спад интенсивности эмиссии TADF-материала имеет характерное биэкспоненциальное поведение, состоящее из быстрой компоненты со временем жизни порядка десяти наносекунд и задержанной компоненты со временем жизни порядка микросекунд. Быстрая компонента может быть однозначно определена как процесс флуоресценции, возникающей при переходе $S_1 \rightarrow S_0$. Задержанная компонента может быть либо задержанной флуоресценцией $S_1 \rightarrow S_0$ после повторного заселения S_1 через RISC из T_1 , либо прямой фосфоресценцией $T_1 \rightarrow S_0$. Невозможно окончательно отличить эти механизмы только в рамках простого времяразрешённого эксперимента [86].

Один из методов определения происхождения задержанной компоненты заключается в сравнении спектральной формы быстрой и задержанной компонент путем получения спектра эмиссии с временным разрешением (TRES). При измерении TRES затухание эмиссии измеряется как функция длины волны эмиссии для построения трехмерного спектра. Затем данные TRES могут быть «нарезаны» для получения снимка спектра излучения в определенное время после лазерной вспышки. Если полученные «срезовые» спектры быстрой и задержанной компонент идентичны, можно заключить, что задержанная компонента является задержанной флуоресценцией [86].

Вторым методом определения происхождения задержанной компоненты является измерение температурной зависимости интенсивности люминесценции. Если задержанная компонента сильно подавляется при охлаждении образца до 77 К, то этот факт указывает на то, что она возникает в результате термически активируемого процесса. При 300 К молекула имеет достаточно тепловой энергии, чтобы преодолеть энергетический зазор ΔE_{ST} между S_1 и T_1 . RISC протекает и заселяет состояние S_1 , вызывая задержанную флуоресценцию, а депопуляция состояния T_1 подавляет фосфоресценцию. При охлаждении образца до 77 К ситуация меняется на противоположную, молекула больше не имеет достаточно тепловой энергии для преодоления ΔE_{ST} и RISC не происходит, что приводит к подавлению задержанной флуоресценции и усилению фосфоресценции. Долгоживущая фосфоресценция показывает противоположную тенденцию: она присутствует при 77 К, но подавляется при нагревании образца до 300 К [86].

Вывод по обзору литературы

Как видно из представленного обзора литературы, существует значительное количество структурных фрагментов (производные триптицена, циклофанов, спиробифлуорена и т.д.), позволяющих реализовать явление термически активируемой задержанной флуоресценции. Наибольшее пространство для исследований и химических модификаций предоставляет спироциклическая архитектура, которая может быть сконструирована как в рамках реакции нуклеофильного замещения атомов водорода в активной метиленовой компоненте с последующими электроциклическими реакциями Дильса-Альдера, [2+2+2]-циклоприсоединения и RCEM, так и при конденсации кето-группы с бидентатными нуклеофилами. Синтетическую последовательность, заключающуюся в присоединении литий- и магнийорганических производных к карбонильной группе и кислотно-прототируемой циклизации полученного третичного спирта до спироцикла, можно в некоторых случаях упростить, проведя катализируемую кислотой реакцию двойного ароматического электрофильного замещения, используя карбонильную группу в качестве дважды электрофильной частицы. Методы, включающие использование комплексов переходных металлов, также позволяют осуществлять сборку спироциклов, предоставляя помимо этого возможность изменять окружение спироатома путем прямого C-H окисления ближайших к нему метиленовых групп. Однако большинство из представленных в литературе методов сосредоточены на конструировании спироцентра на поздних стадиях синтеза, что в случае неудачного протекания реакции может привести к обрыву всей синтетической цепочки. Помимо этого, известные спироциклические соединения имеют X-образную геометрию (как, например, 9,9'-спиробифлуорен), что препятствует их плотной упаковке в кристалле и, как следствие, ухудшает полупроводниковые свойства.

Анализ приведенных выше данных по использованию в органической оптоэлектронике молекул, содержащих спироциклический структурный фрагмент, свидетельствует о том, что влияние спироциклической архитектуры на оптические свойства молекулы остается малоизученным. В то же время, спиросопряжение предоставляет уникальную возможность тонкой настройки оптоэлектронных и морфологических свойств материала. Так, степень взаимодействия взаимно ортогональных π -подсистем, расположенных по разные стороны от спироцентра в спиро[4.4]нонane, может варьироваться путем изменения заместителей при четвертичном атоме углерода на гетероатомы – O, S, N, – карбонильные группы, ароматические системы [69; 70; 87]. Помимо этого, наличие структурно жёсткого и пространственно объёмного спироциклического фрагмента в молекуле приводит к улучшению физических параметров материала, таких как подвижность зарядов и морфологическая стабильность, а также снижает влияние агрегационных эффектов, например, образования эксимеров [69; 70; 87; 88]. Интересно и то, что поскольку производные спиро[4.4]нонан-1,6-диона хиральны, то энантиомерно чистые эмиттеры на их основе могут обладать круговой поляризацией люминесценции, что открывает перспективы их использования в качестве активных сред для органических лазеров и биологического зондирования [89]. В связи с этим представляется ценным разработать методы синтеза спироциклических соединений, в которых сборка спирофрагмента проведена на ранних стадиях синтеза, а полученный строительный блок имеет потенциал к дальнейшей химической модификации, в том числе с образованием протяжённых молекул, чья топология может способствовать их более плотной упаковке в кристалле и улучшению полупроводниковых свойств.

Глава 2. Spiро[4.4]нонан-1,6-дион как платформа для создания материалов для органической оптоэлектроники (обсуждение результатов)

Построение целевой спироциклической структуры можно осуществить двумя принципиально разными способами. Первый подход основывается на двойном внутримолекулярном ацилировании (Схема 38, путь **a**). Субстратом для этой реакции выступают 2,2-(метиларил)малоновые кислоты, которые могут быть получены в результате последовательного алкилирования малонового эфира соответствующими бромметиларенами и гидролиза полученного сложного эфира. Полученный таким образом спироциклический строительный блок может быть далее модифицирован посредством реакций кросс-сочетания, если в исходной структуре присутствует соответствующий реакционный центр (Схема 38, путь **b**). Основные недостатки данного подхода проистекают из ключевой стадии – реакции электрофильного ароматического замещения. Так, электронодефицитные субстраты не будут подвергаться спироциклизации, поскольку ароматическая система дезактивирована по отношению к электрофилам. В то же время, наличие в метиларене нескольких неэквивалентных реакционных центров (Схема 38, красная и синяя точки) приведет к образованию региоизомерных спироциклов, разделение которых может быть проблематичным.

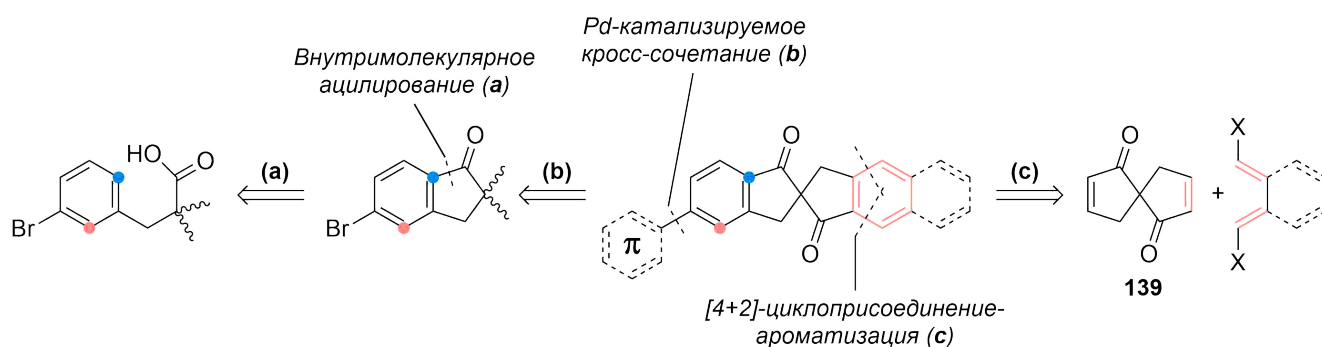


Схема 38. Возможные пути синтеза и модификации спироциклов

Альтернативный путь получения спиросопряжённых структур опирается на конвергентный способ наращивания сопряженной цепи путем модификации базового строительного блока – спиро[4.4]нонан-2,7-диен-1,6-диола **139** – посредством тандемной реакции [4+2]-циклоприсоединения с последующей ароматизацией аддукта (Схема 38, путь **c**). В рамках данного метода удобно синтезировать аннелированные соединения (спироциклические аналоги полиаценов), обладающие более жёсткой молекулярной структурой по сравнению с σ -связанными ароматическими ядрами (аналоги полифениленов). Наличие полиаценового фрагмента позволяет минимизировать энергию реорганизации, что может положительно повлиять на перенос заряда в таких системах.

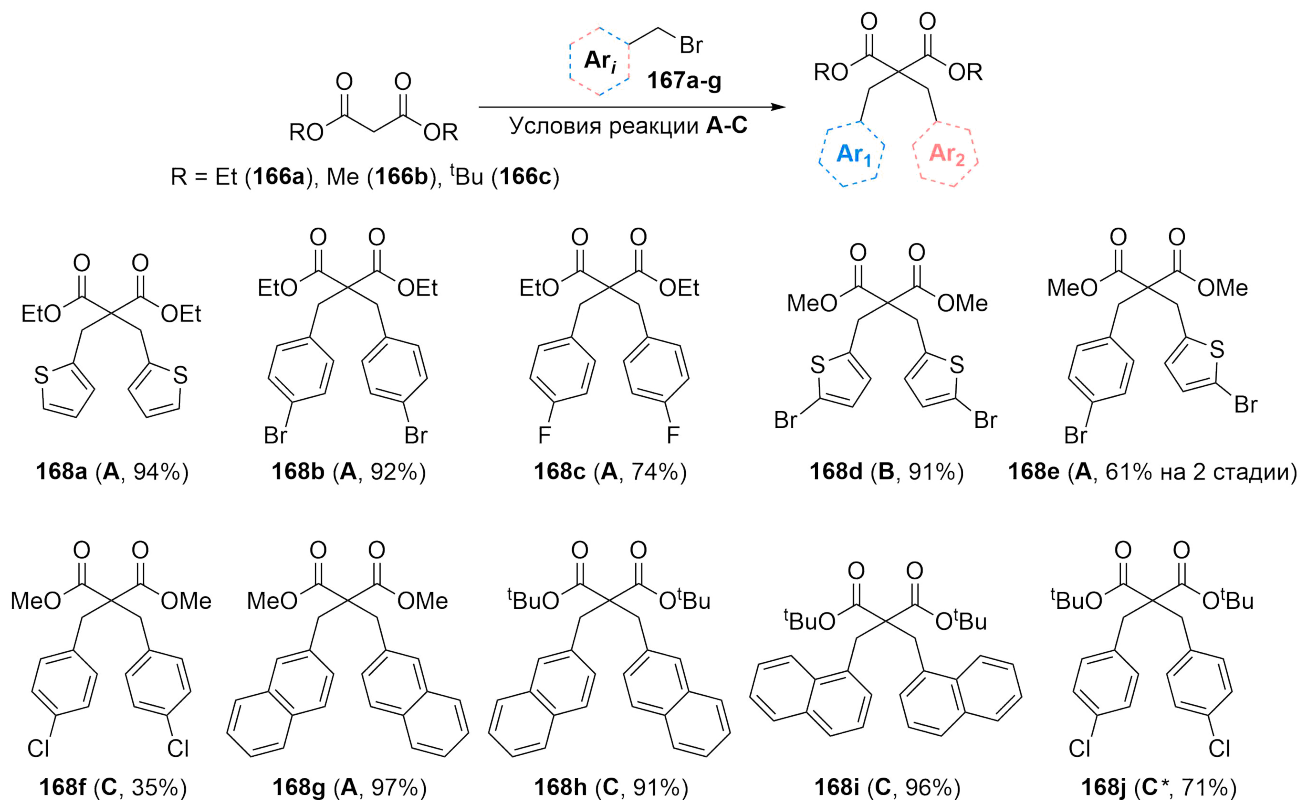
2.1. Разработка метода синтеза производных спиро[4.4]нонан-1,6-диона посредством реакции двойного внутримолекулярного ацилирования

Исторически первые методы синтеза производных спиро[4.4]нонан-1,6-диона опирались на внутримолекулярную электрофильную циклизацию 2,2-добензилмалоновых кислот [13; 43; 90] или их дихлорангидридов [13; 91; 92] в присутствии кислот Льюиса при пониженном давлении, а также на кислотнo-катализируемую циклизацию α -(*орто*-карбоксибензил)уксусных кислот [93–95]. Данные подходы требуют жёстких условий проведения реакции, и непригодны для получения структур, содержащих чувствительные к кислотам группы. Выходы варьируются в диапазоне от 8% до 70%, и наблюдается низкая воспроизводимость результатов. Поэтому разработка надёжного метода получения целевых спироциклических структур в мягких условиях представляет большой интерес.

Исследуя универсальные пути получения спироциклических π -сопряженных систем, в качестве отправной точки мы выбрали электрофильную циклизацию производных малоновой кислоты. Разработанная схема включает следующие стадии: во-первых, последовательное алкилирование малонового эфира двумя эквивалентными или неэквивалентными бромметил(гетеро)ароматическими соединениями, во-вторых, превращение малонового эфира в соответствующую кислоту, и, наконец, спироциклизацию в мягких электрофильных условиях в присутствии пентоксида фосфора.

Используя литературные протоколы реакции [72; 96; 97], малоновые эфиры **166a-c** были проалкилированы набором бромметил(гетеро)ароматических соединений **167a-g**, что позволило получить ряд соответствующих сложных эфиров **168a-j**. Обобщенные результаты этой стадии представлены на схеме 39. Несимметричный сложный эфир **168e** получен последовательным алкилированием диэтилмалоната одним эквивалентом 4-бромбензилбромида в кипящем безводном ТГФ, а затем дополнительным эквивалентом 5-бром-2-бромметилтиофена с выходом 61% на две стадии. Во всех случаях алкилирование проходило гладко, и желаемые продукты **168a-j** выделены с хорошими или отличными выходами независимо от используемого основания (NaNH или MeONa). Тем не менее, использование менее реакционноспособного 4-хлорбензилхлорида привело к образованию малонового эфира **168f** с относительно низким выходом 35% в стандартных условиях. Однако увеличение температуры реакции и переход к *трет*-бутилмалонату позволили получить эфир **168j** с выходом 71%. Примечательно, что в реакции с ди(*трет*-бутил)малонатом в присутствии MeONa в безводном ТГФ продукта переэтерификации не наблюдалось. Стоит отметить, что на следующей стадии гидролиза метилового или этилового эфиров малоновой кислоты (см. далее) образуется значительное количество продуктов декарбоксилирования, и, таким образом, использование ди(*трет*-

бутил)малоната является предпочтительным, поскольку в условиях удаления *трет*-бутильной группы образующаяся малоновая кислота не подвергается декарбоксилированию.



Условия реакции:

(A) NaH (2.1 экв.), ТГФ, от 0°C до 25°C, 12 ч

(B) MeONa (2.25 экв.), MeOH, от 0°C до 25°C, 12 ч

(C) MeONa (2.1 экв.), ТГФ, 25°C, 12 ч

*Реакцию проводили при кипячении в ТГФ; использовали 4-хлорбензилхлорид

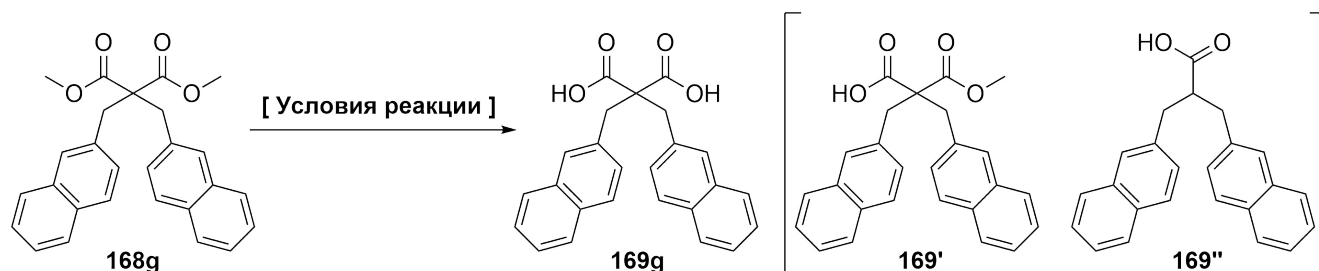
Схема 39. Условия получения 2,2-дизамещенных малоновых эфиров **168a-j**

На следующей стадии синтеза из эфиров **168a-j** получали соответствующие малоновые кислоты. Несмотря на кажущуюся простоту трансформации и высокую степень изученности данной реакции [13; 98–104], этот этап неожиданно вызвал значительные затруднения. Так, в половине случаев 2,2-дизамещенные диметил- и диэтилмалонаты были успешно гидролизваны NaOH в водно-метанольном растворе при кипячении до соответствующих натриевых солей малоновых кислот; последующее подкисление реакционной смеси HCl позволило с умеренными или хорошими выходами получить целевые малоновые кислоты (**169a-e**, выход неочищенного продукта 60-88%).

Однако при гидролизе сложных эфиров **168f** и **168g** в аналогичных условиях образовывались только соответствующие моногидролизованные продукты или продукты полного гидролиза-декарбоксилирования. Эфир **168g** было решено использовать в качестве модельного соединения для оптимизации стадии гидролиза (Таблица 1). Увеличение времени реакции, варьирование используемого основания (NaOH, KOH, LiOH) или растворителя не привело к получению желаемых кислот, а в реакционной смеси фиксировались нежелательные

продукты декарбоксилирования малоновой кислоты. При попытке провести гидролиз в присутствии сильных протонных кислот (водный раствор HCl или трифторуксусная кислота) удалось выделить исключительно исходный малоновый эфир **168g**. Проведение реакции в условиях S_N2 замещения при метильной группе в ДМФА в присутствии безводных LiBr или LiI в качестве источника нуклеофилов привело к регенерации исходного эфира **168g** в случае использования LiBr и полному разложению реагента в случае LiI.

Таблица 1. Оптимизация условий проведения стадии гидролиза **168g**



№	Реагенты	Растворитель	t°	Время	Основной продукт ^a
1	NaOH (5 экв.)	MeOH:H ₂ O (2:1)	Δ	3 ч	169'
2	NaOH (5 экв.)	MeOH:H ₂ O (10:3)	Δ	8 ч	169'
3	NaOH (5 экв.)	ТГФ:MeOH:H ₂ O (10:10:3)	Δ	8 ч	169'
4	NaOH (5 экв.), NBu ₄ F (10 моль%)	EtOH:H ₂ O (1:1)	Δ	24 ч	169''
5	NaOH (5 экв.)	EtOH:H ₂ O (1:1)	Δ	24 ч	169'
6	NaOH (5 экв.)	EtOH:H ₂ O (1:1)	r.t.	120 ч	169'
7	NaOH (5 экв.)	MeOH:H ₂ O (1:1)	40°C	16 ч	169'
8	KOH (6 экв.)	EtOH:H ₂ O (4:1)	Δ	16 ч	169''
9	KOH (6 экв.)	MeOH:H ₂ O (8:1)	r.t.	8 ч	н/р ^b
10	LiOH·H ₂ O (10 экв.)	MeOH:H ₂ O (2:1)	40°C	16 ч	169'
11	LiOH·H ₂ O (5 экв.)	Диглим	r.t.	48 ч	- ^c
12	LiOH·H ₂ O (2.5 экв.)	ТГФ:H ₂ O (3:2)	50°C	16 ч	н/р ^b
13	LiBr (10 экв.)	ТГФ:H ₂ O (1:1)	r.t.	96 ч	н/р ^b
14	LiBr (20 экв.)	ДМФА	120°C	16 ч	н/р ^b
15	LiI (20 экв.)	ДМФА	120°C	72 ч	- ^c
16	HCl (1M)	CH ₂ Cl ₂ :H ₂ O (1:1)	r.t.	24 ч	н/р ^b
17	ТФУ (60 экв.)	-	r.t.	8 ч	н/р ^b

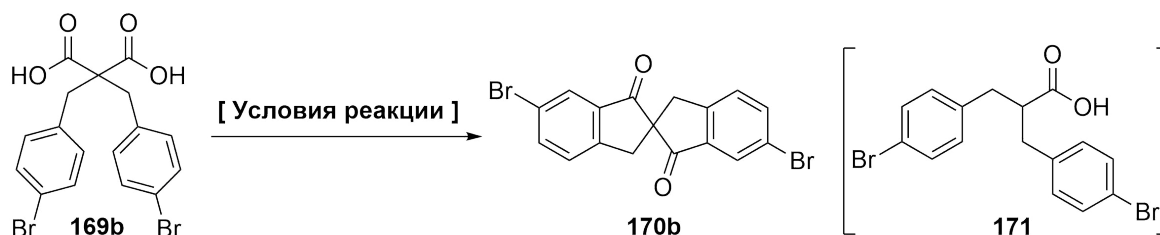
^a Основной продукт установлен на основании анализа ¹H ЯМР спектра реакционной массы; ^b Реакция не протекает, выделен исходный сложный эфир **168g**; ^c Разложение субстрата, ¹H ЯМР спектр не поддается интерпретации.

Решением данной проблемы стала замена диметилмалоната на ди(*трет*-бутил)малонат. Удаление *трет*-бутильной группы легко протекает в присутствии трифторуксусной кислоты в CH₂Cl₂ при комнатной температуре, что минимизирует вклад процесса декарбоксилирования, характерного для малоновых кислот при повышенной температуре. В рамках данного подхода удалось получить целевые малоновые кислоты **169h-j** с отличными выходами сырого продукта в

диапазоне 89-91%. Все полученные на данной стадии малоновые кислоты использовались на следующем этапе без дополнительной очистки.

Исследуя универсальные пути получения спироциклических систем, в качестве отправной точки мы выбрали электрофильную циклизацию производных малоновой кислоты, взяв за основу метод спироциклизации, предложенный Эссер и коллегами [43]. Однако проведение реакции в описанных в работе [43] условиях (гексан/нитробензол/окись фосфора) не позволило получить целевой спироцикл, а привело только к декарбоксилированию субстрата. Данная неудача сподвигла нас к более детальному исследованию возможных условий проведения стадии спироциклизации. В результате, нам удалось расширить границы применимости данного метода спироциклизации, а также увеличить выход спироциклических продуктов.

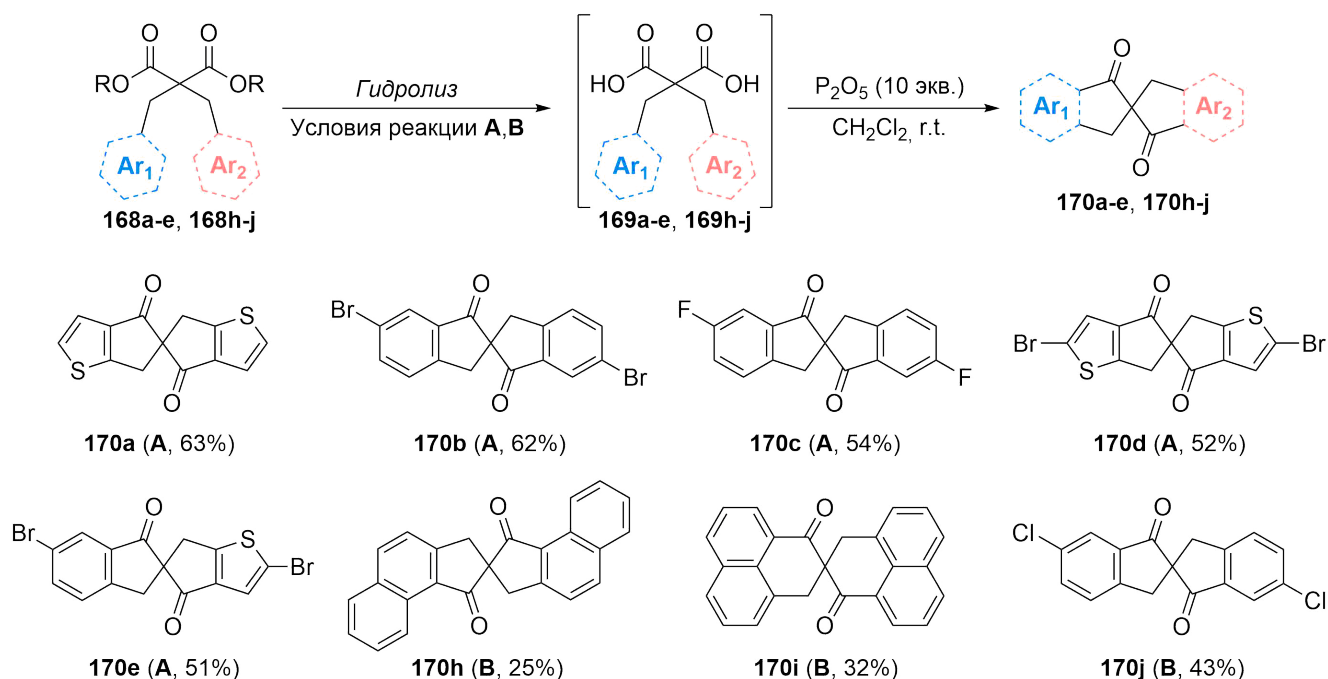
В качестве модельного субстрата для реакции спироциклизации использовали 2,2-бис(4-бромбензил)малоновую кислоту **169b**, поскольку образующийся спироцикл **170b** является удобным строительным блоком, которой можно модифицировать различными π -системами посредством дальнейших реакций кросс-сочетания. Исследование возможности промотирования электрофильной спироциклизации начали с сильных кислот Брэнстеда, таких как метансульфокислота, трифторуксусная и полифосфорная кислоты, которые признаны эффективными реагентами для осуществления внутримолекулярных циклизаций [105–109]. Тем не менее, при использовании метансульфокислоты при комнатной температуре реакция не протекает, и регенерируется субстрат, в то время как при нагревании реакционной смеси до 100°C выделили исключительно продукт декарбоксилирования **171** (Таблица 2; строки 1, 2). Использование трифторуксусной кислоты также не привело к образованию продукта **170b** (Таблица 2; строки 3, 4, 10). Для полифосфорной кислоты наблюдалось осмоление реакционной массы (Таблица 2, строки 8, 9). Использование хлорсульфоновой кислоты [110] привело к полному разложению исходной малоновой кислоты и образованию сложной смеси, трудно поддающейся анализу (Таблица 2; строка 5). Добавление $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ привело только к разложению исходной кислоты (Таблица 2; строки 6, 7). Наконец, использование пентоксида фосфора привело к образованию целевого спироцикла **170b** с выходами от умеренного до хорошего (Таблица 2, строки 11-13, 15). Уменьшение количества пентоксида фосфора с 10 до 5 эквивалентов или проведение реакции в толуоле значительно снизило выход выделенного продукта спироциклизации **170b** до 27 и 35%, соответственно. При повышении температуры декарбоксилирование становится преобладающим процессом, что следует из данных в таблице 2 (строки 2, 14).

Таблица 2. Оптимизация условий стадии спироциклизации на примере **169b**

№	Реагент	Растворитель	t°	Время	Продукт ^a	Выход ^b (%)
1	MsOH (70 экв.)	CH ₂ Cl ₂	25°C	24 ч	- ^c	н/а
2	MsOH (70 экв.)	-	100°C	24 ч	171	н/а
3	CF ₃ CO ₂ H (70 экв.)	CH ₂ Cl ₂	25°C	24 ч	- ^c	н/а
4	CF ₃ CO ₂ H (150 экв.)	-	25°C	24 ч	- ^c	н/а
5	HSO ₃ Cl (3 экв.)	CH ₂ Cl ₂	0°C	4 ч	-	-
6	BF ₃ ·Et ₂ O (3 экв.)	CH ₂ Cl ₂	25°C	8 ч	-	-
7	BF ₃ ·Et ₂ O (3 экв.)	CH ₂ Cl ₂	40°C	8 ч	-	-
8	P ₂ O ₅ (10 экв.), H ₃ PO ₄ (5 экв.)	-	50°C	24 ч	-	-
9	P ₂ O ₅ (15 экв.), H ₃ PO ₄ (5 экв.)	-	25°C	24 ч	- ^c	н/а
10	P ₂ O ₅ (10 экв.)	CF ₃ CO ₂ H	25°C	24 ч	- ^c	н/а
11	P ₂ O ₅ (10 экв.)	MsOH	25°C	24 ч	170b	45
12	P ₂ O ₅ (10 экв.)	PhCH ₃	25°C	24 ч	170b	35
13	P ₂ O ₅ (10 экв.)	CH ₂ Cl ₂	25°C	24 ч	170b	62
14	P ₂ O ₅ (10 экв.)	CH ₂ Cl ₂	40°C	24 ч	171	н/а
15	P ₂ O ₅ (5 экв.)	CH ₂ Cl ₂	25°C	24 ч	170b	27

^a Основной продукт определен посредством методов ¹H, ¹³C ЯМР; ^b Препаративный выход; ^c Выделена исходная дикислота **169b**.

Таким образом, определив оптимальные условия проведения стадии спироциклизации – 10 экв. P₂O₅ в безводном CH₂Cl₂, – мы синтезировали ряд спироциклов **170a-e, h-j** (Схема 40) с выходами от удовлетворительных до хороших (25-63%). Стоит отметить, что в рамках данного подхода невозможно получить оптически чистые производные спиро[4.4]нонан-1,6-диона, поскольку все используемые вещества ахиральны, и отсутствует стереонаправляющий фактор; во всех последующих реакциях, связанных с образованием спироцентра, получаются рацемические смеси *R*- и *S*-спироциклов.



Условия реакций:

(A) NaOH (4 экв.), MeOH/H₂O (3:1), Δ, 5ч

(B) ТФУ, CH₂Cl₂, 25°C, 48ч

Схема 40. Синтез спиросоединений 170a-e, h-j

Тиофенсодержащие спироциклические ядра представляют определённый интерес в контексте создания новых полупроводниковых материалов, поскольку широко используются в таких устройствах, как тонкопленочные полевые транзисторы (OFET) и солнечные батареи (OPVC) [111–113]. Так, 2,2-бис(тиофен-2-илметил)малоновая кислота **169a** введена в реакцию спироциклизации в оптимизированных условиях, что позволило получить соответствующее спиросоединение **170a** с выходом 63%. Аналогичное превращение было проведено с использованием 5-бромтиофенового производного **168d** в качестве субстрата, поскольку наличие атома брома в молекуле позволяет вводить полученный спироцикл **170** в дальнейшие реакции кросс-сочетания с целью наращивания π-системы.

В случае нафталиновых производных **168h,i** можно ожидать три типа продуктов циклизации: "угловые" **170h, 172d**, "линейные" **172a, 170i** или их комбинации **172b,c**, поскольку известны случаи обратимости реакции ацилирования по Фриделю-Крафтсу при проведении реакции в полифосфорной кислоте [114]. Это может привести к существованию и потенциальной возможность проведения реакции в условиях термодинамического или кинетического контролей (Схема 41; синие точки – термодинамический контроль, красные точки – кинетический контроль). Тем не менее, электрофильная атака для **168h** и **168i** в обоих случаях протекает по С-1 положению нафталина (Схема 41, красные точки), что приводит к образованию 5- и 6-членных спироциклических соединений **170h** и **170i**, соответственно, а другие возможные продукты **172a-d** в реакционной смеси обнаружены не были. Для проверки возможности обратимости данной

реакции реакцию массу из синтеза **170h** после 16 часов перемешивания при комнатной температуре нагрели до кипения CH_2Cl_2 и выдерживали дополнительно 48 часов. По данным ^1H ЯМР образца реакционной системы продукты изомеризации спироцикла **170h** не были зафиксированы. Это позволяет говорить о практической необратимости реакции ацилирования в используемых условиях, а преимущественное направление атаки электрофила определяется более низкой энергией активации ацилирования нафталина по α -положению, чем по β -положению [115].

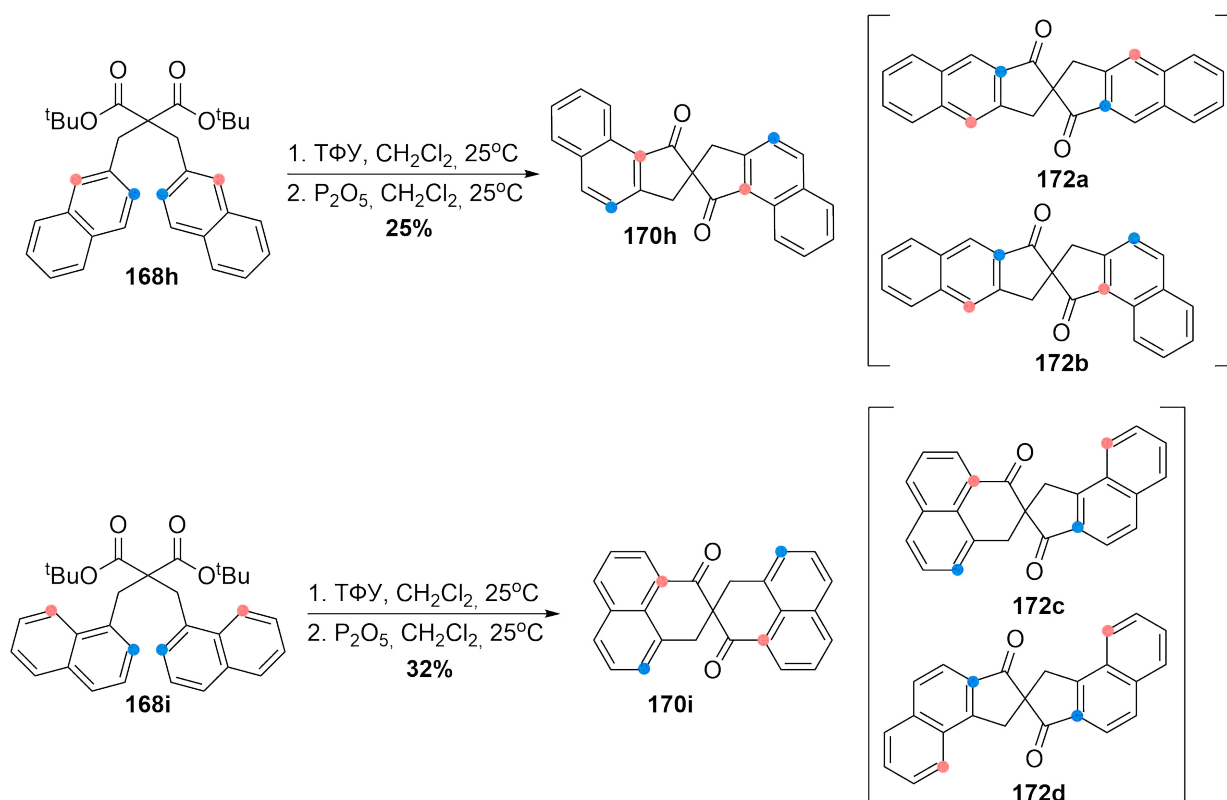


Схема 41. Синтез спироциклов на основе нафталина (образование соединений в скобках не было зафиксировано по данным ^1H ЯМР).

Помимо этого, спироциклизация может быть осуществлена с несимметричной кислотой **169e**, что приводит к несимметричному спирособединению **170e** с умеренным выходом.

Надежность предложенного метода спироциклизации была продемонстрирована синтезом спироциклов **170b** и **170d** на граммовых загрузках. Однако ключевые параметры реакции, такие как эффективность перемешивания и время реакции, должны быть оптимизированы для каждого конкретного масштаба.

Таким образом, предложенный трёхстадийный метод синтеза, включающий заключительную стадию электрофильной внутримолекулярной циклизации 2,2'-ди[метил(гет)арен]замещённых малоновых кислот в присутствии 10 экв. пентоксида фосфора в безводном CH_2Cl_2 , позволяет получать как симметричные, так и несимметричные аннелированные производные спиро[4.4]нонан-1,6-диона с хорошими выходами. Полученные в

рамках предложенного подхода спироциклы могут содержать не только углеводородные и галогензамещённые ароматические фрагменты, но и гетероциклы. Использование *трет*-бутилового эфира малоновой кислоты является одной из ключевых особенностей предложенного метода т.к. в этом случае превращение эфира в малоновую кислоту происходит в мягких условиях кислотного катализа, тогда как в случае метилового или этилового эфиров при их реакции омыления или кислотного гидролиза происходит образование исключительно продуктов декарбоксилирования.

2.2. Разработка метода синтеза производных спиро[4.4]нонан-1,6-диона посредством тандемной реакции [4+2]-циклоприсоединения/ароматизации

Следует отметить, что в описанном в Главе 2.1. методе получения производных 2,2'-спироби[индан]-1,1'-диона построение спироцикла осуществляется на последней стадии синтеза. Это увеличивает вероятность того, что спироциклизация станет "узким местом" всей синтетической цепочки и не позволит получить целевые соединения. Поэтому для повышения надёжности синтеза представляет интерес реализация модульного принципа сборки спироциклической молекулы: базовый спироциклический блок – спиро[4.4]нона-2,7-диен-1,6-дион **139** – последовательно вводится в тандемные реакции [4+2]-циклоприсоединения/ароматизации с различными функционализированными диенами [116]. Предлагаемый подход реализует модель конвергентного синтеза, в котором за малое число стадий происходит значительное усложнение структуры субстрата. Каждый из участвующих в тандемной реакции строительных блоков может быть синтезирован независимо из доступных реагентов. Поскольку базовый спироциклический блок **139** располагает двумя диенофильными реакционными центрами, открывается возможность получения как симметричных, так и несимметричных спироциклических соединений – потенциальных TADF-эмиттеров [117; 118]. Более того, мы сделали акцент на построении аннелированных ароматических π -систем, поскольку подобные соединения находят многочисленные применения в органической оптоэлектронике [119–123].

Базовый спироциклический диенофильный строительный блок **139** синтезировали по известной в литературе методике (Схема 42) [78]. В рамках данной синтетической цепочки на первой стадии диметилмалонат дважды проалкилировали аллилбромидом **173** в присутствии гидрида натрия в безводном ТГФ. Полученный сложный эфир **136** гидролизировали в водно-этанольном растворе щёлочи; после подкисления реакционной системы 2,2-дизамещённую малоновую кислоту **137** выделили в виде белого порошка. Обработка дикислоты **137** хлористым тионилом с последующей электрофильной циклизацией полученного дихлорангидрида **138** в

присутствии AlCl_3 в смеси безводных CH_2Cl_2 и MeNO_2 позволила получить базовый спироциклический блок **139** с хорошим выходом (суммарный выход на 4 стадии – 33%).

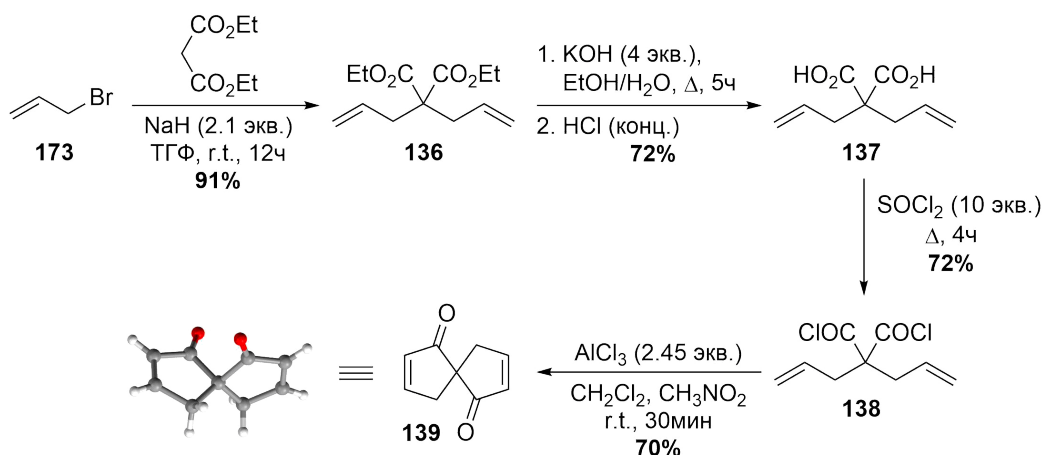


Схема 42. Синтез базового спироциклического блока **139**. Молекулярная структура **139** согласно данным монокристаллического РСА.

Получив таким образом исходный спироциклический строительный блок **139**, мы изучили его реакционную способность к отношению различным диенам и предшественникам диенов **174–183** (Схема 43). Синтез соединений **175** [124; 125], **178** [126], **179** [127], **180** [128], **181** [129] и **182** [130] осуществлён по литературным методикам; соединения **174**, **176**, **177**, **183** являются коммерчески доступными.

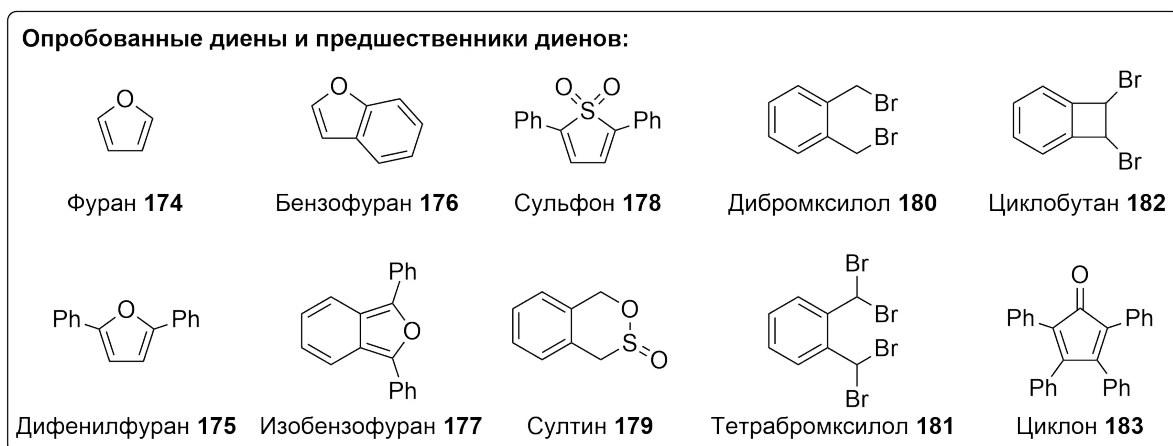
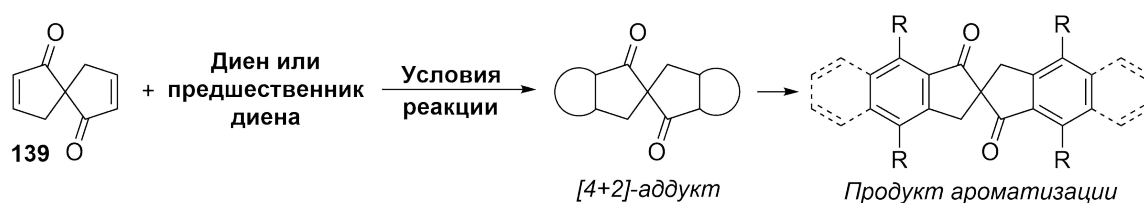


Схема 43. Диены и их предшественники, испробованные для изучения реакционной способности спироцикла **139**

2.2.1. Фуран и его производные как потенциальные диены для [4+2]-циклоприсоединения/ароматизации

Одним из наиболее часто используемых классов диенов в реакции [4+2]-циклоприсоединения являются фуран **174** и его производные такие как 2,5-дифенилфуран **175**, бензо[*b*]фуран **176** и 1,3-дифенилизобензофуран **177** [131–133]. Последний, будучи одним из самых сильных диенов благодаря стабилизированной *o*-хиноидной структуре, показал отличные результаты в реакции циклоприсоединения/ароматизации со спироциклом **139**, давая как моно-, так и ди-[4+2]-аддукты, последующая немедленная ароматизация которых под действием $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ привела к желаемым производным спироби[циклопента[*b*]нафталина] **184-s** и **184-d** (Таблица 3).

Предполагаемая схема данной реакции представлен на схеме 44 и включает в себя стадию [4+2]-циклоприсоединения 1,3-дифенилизобензофурана **177** к спироциклу **139**, приводящую к образованию бициклического интермедиата **184-int-I**, который претерпевает последовательное двойное деоксигенирование под действием $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$.

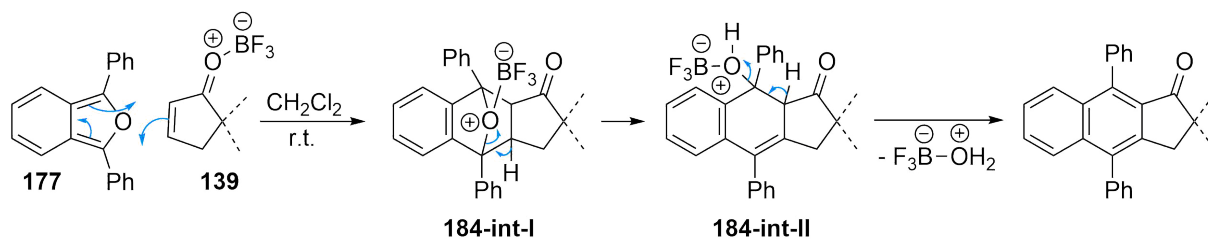
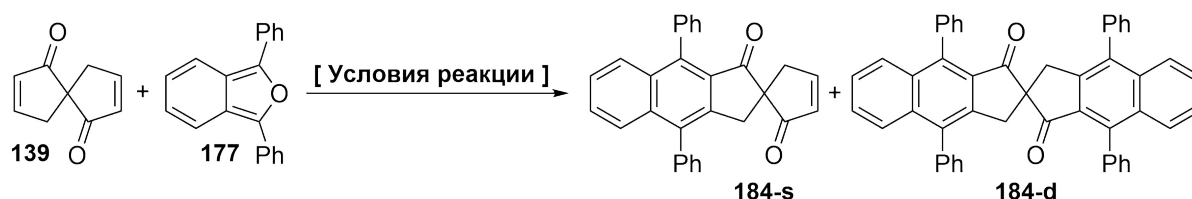


Схема 44. Предполагаемая схема реакции [4+2]-циклоприсоединения/ароматизации при использовании 1,3-дифенилизобензофурана **177** в качестве диена

При более детальном изучении условий протекания данной реакции (Таблица 3) было установлено, что в отсутствие кислот Льюиса реакция не протекает; выделены исходные соединения (Таблица 3, строки 1-3), в то же время добавление эфира трехфтористого бора позволяет получить целевые продукты **184-s** и **184-d** (строка 4). Это можно объяснить тем фактом, что электрофильность и, как следствие, реакционная способность диенофила в реакции Дильса-Альдера значительно увеличивается за счёт координации кислоты Льюиса к неподелённой паре электронов атома кислорода [134]. Помимо этого, наблюдаемый феномен, связан, вероятно, и с тем, что реакция циклоприсоединения в значительной степени обратима, и равновесная концентрация аддукта может быть мала. Однако добавление кислоты Льюиса необратимо выводит аддукт из равновесия с реагентами, поскольку после стадии формальной «дегидратации» образуются устойчивые и нереакционноспособные ароматические соединения **184-s** и **184-d**. При использовании более сильных кислот Льюиса (AlCl_3 и VBr_3 vs.

$\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$) наблюдалась полная конверсия реагентов, но ожидаемые продукты реакции не были зафиксированы (строки 5, 6).

Таблица 3. Оптимизация условий реакции спироцикла **139** с IBF **177**.



№	Отношение 139:177	Условия реакции	Результат (^1H ЯМР)
1	1:1	Безводный DCE, Δ , 72 ч	Исходные соединения
2	1:1	Безводный DCE, MW (200 Вт; 3 бар), 30 мин	Исходные соединения
3	1:2	Безводный толуол, Δ , 16 ч	Исходные соединения
4	1:2	Безводный CH_2Cl_2 , $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ (1 экв.), r.t., 10 ч	139 (66 моль%), 184-s (15 моль%), 184-d (19 моль%)
5	1:2	Безводный CH_2Cl_2 , BBr_3 (1 экв.), r.t., 10 ч	Разложение реагентов
6	1:2	Безводный CH_2Cl_2 , AlCl_3 (1 экв.), r.t., 10 ч	Разложение реагентов
7	1:2	Безводный CH_2Cl_2 , $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ (2 экв.), r.t., 16 ч	184-d (100 моль%)
8	1:1	Безводный CH_2Cl_2 , $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ (2 экв.), r.t., 16 ч	Отношение 184-s/184-d 0.36
9	3:1	Безводный CH_2Cl_2 , $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ (2 экв.), r.t., 16 ч	Отношение 184-s/184-d 6.58
10	5:1	Безводный CH_2Cl_2 , $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ (2 экв.), r.t., 16 ч	Отношение 184-s/184-d 11.84

Спироцикл **139** представляет собой удобную платформу для синтеза несимметричных π -сопряженных молекул, содержащих электронодонорные и электроноакцепторные подсистемы, соединенные спироатомом. Данный класс соединений может обладать уникальными оптоэлектронными свойствами, такими как термически активируемая задержанная флуоресценция или синглетное деление [135–137], поэтому управление глубиной протекания реакции и возможность селективного получения продуктов моно- и ди-[4+2]-циклоприсоединения/ароматизации имеют существенное значение.

Так, ди-аддукт **184-d** можно получить, используя 2 эквивалента 1,3-дифенилизобензофурана **177** и один эквивалент спироцикла **139** (Таблица 3, строка 7). С другой стороны, лучшие выходы продукта моно-[4+2]-циклоприсоединения/ароматизации **184-s** достигаются при высоком соотношении спироцикла **139** к 1,3-дифенилизобензофурану **177**. Из данных таблицы 3 (строки 8-10) следует, что хорошая селективность достигается при

пятикратном избытке спироцикла **139** над IBF. Оптимальные условия реакции представлены на схеме 45. Непрореагировавший спироцикл **139** может быть легко регенерирован после очистки реакционной смеси с помощью колоночной хроматографии. Более того, дивергентный синтетический подход, т.е. независимый синтез как основного спироцикла **139**, так и различных изобензофуранов, может привести к более высоким общим выходам, чем линейные синтетические маршруты.

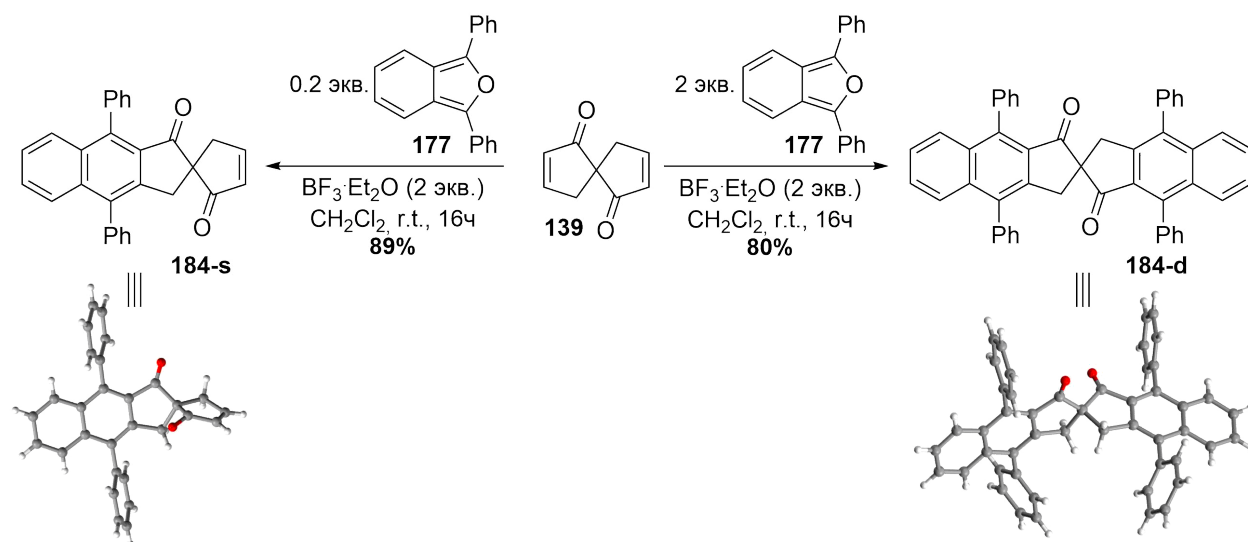
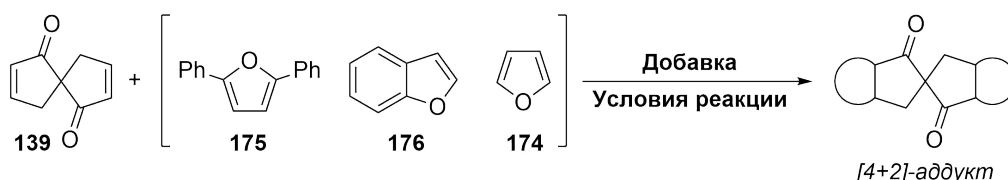


Схема 45. Реакции спирокетона **139** с 1,3-дифенилизобензофураном **177**. Молекулярные структуры **184-s** и **184-d** установлены согласно данным РСА монокристалла.

При использовании в качестве диена 2,5-дифенилфурана **175** или бензо[*b*]фурана **176** в CH_2Cl_2 при комнатной температуре или кипячении были выделены лишь исходные вещества (Таблица 4, строки 1, 4). Добавление кислоты Льюиса также не способствовало протеканию реакции (строки 2, 3, 5), что связано с меньшей активностью использованных диенов по сравнению с 1,3-дифенилизобензофураном **177** [138]. Фуран **174** не вступал в реакцию со спироциклом **139** в отсутствие кислоты Льюиса (строка 6), а добавление $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ приводило только к его деградации наряду с выделением спироцикла **139** (строка 7).

Таблица 4. Подбор условий реакций спироцикла **139** с диенами **174-176**.



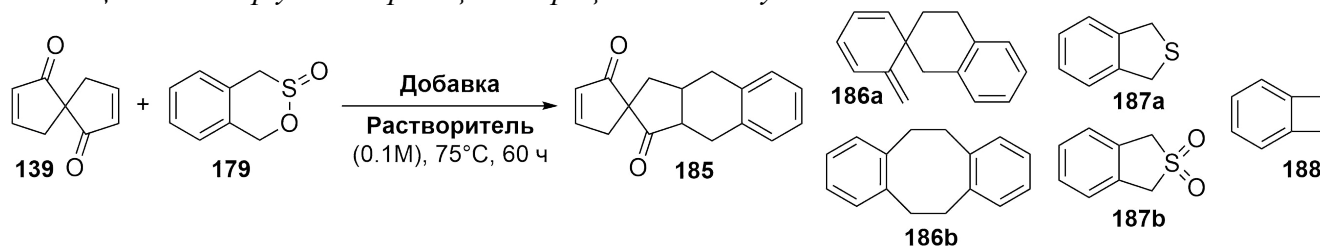
№	Диен (2 экв.)	Добавка	Условия реакции	Результат (ГХ-МС)
1	175	-	Безводный CH_2Cl_2 , Δ или r.t., 24ч	Нет реакции, выделены оба исходных реагента
2	175	$\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ (2 экв.)	Безводный CH_2Cl_2 , Δ , 16ч	Нет реакции, выделены оба исходных реагента

3	175	BF ₃ ·Et ₂ O (2 экв.)	Безводный толуол, Δ, 16ч	Нет реакции, выделены оба исходных реагента
4	176	-	Безводный CH ₂ Cl ₂ , Δ или r.t., 72ч	Нет реакции, выделены оба исходных реагента
5	176	BF ₃ ·Et ₂ O (2 экв.)	Безводный толуол, Δ или r.t., 16ч	Нет реакции, выделены оба исходных реагента
6	174	-	Безводный CH ₂ Cl ₂ , r.t., 16ч	Нет реакции, выделены оба исходных реагента
7	174	BF ₃ ·Et ₂ O (2 экв.)	Безводный CH ₂ Cl ₂ , r.t., 18ч	Выделен спироцикл 139

Таким образом, в изученной серии производных фурана единственным активным в реакции [4+2]-циклоприсоединения/ароматизации со спироциклом **139** оказался 1,3-дифенилизобензофуран **177**. Реакция протекает только в присутствии кислоты Льюиса (BF₃·Et₂O), участвующей в стадии деоксигенирования образующегося промежуточного аддукта Дильса-Альдера. Применение более сильных кислот Льюиса (BBr₃ или AlCl₃) приводит только к полному разложению исходных соединений. Получение продукта двойного [4+2]-циклоприсоединения/ароматизации предполагает использование двух эквивалентов 1,3-дифенилизобензофурана **177** на один эквивалент диенофила, в то время как достаточная селективность по продукту моно-[4+2]-циклоприсоединения/ароматизации достигается при соотношении диен:диенофил не менее, чем 1:5.

2.2.2. Серосодержащие синтетические эквиваленты диенов для [4+2]-циклоприсоединения/ароматизации

Различные серосодержащие гетероциклы, например, тιοфен-*S*-оксиды [139; 140], сульфоны [141; 142] и султины [32] также способны выступать в качестве диенов в реакциях [4+2]-циклоприсоединения или генерировать *орто*-хинодиметаны *in situ* при нагревании. Тем не менее, реакция спироцикла **139** с сульфоном **178** в *орто*-дихлорбензоле при кипячении привела только к полному разложению исходных веществ, в то время как при использовании султина **179** в качестве основного продукта фиксировался бензоциклобутан **188** – продукт внутримолекулярного конротаторного замыкания цикла в промежуточно образующемся *орто*-хинодиметане (Таблица 5, строки 1, 2); продукт [4+2]-циклоприсоединения **185** зафиксирован в следовых количествах. Добавление кислот Льюиса (BF₃·Et₂O, BBr₃ или TiCl₄) не привело к образованию желаемых продуктов (строки 3-5). При использовании бромида бора в качестве промотирующей реакцию добавки основными среди побочных продуктов реакции являлись 1,2-ди(бромметил)бензол и 1-бромметил-2-метилбензол, что, по-видимому, вызвано реакцией нуклеофильного замещения при бензильных атомах углерода в султине **179**.

Таблица 5. Подбор условий реакций спироцикла **139** с султином **179**^a.

№	Добавка	Растворитель	185, %	186a,b, %	187a,b, %	188, %	Прочие продукты
1	-	ДМФА	3	7	3	37	50%
2	-	<i>o</i> -DCB, 130°C	3	-	-	32	65%
3	BF ₃ (2 экв.)	<i>o</i> -ксилол	4	7	-	19	70%
4	BBr ₃ (2 экв.)	<i>o</i> -ксилол	-	-	14	2	84% ^b
5	TiCl ₄ (2 экв.)	<i>o</i> -ксилол	-	-	-	-	100%

^a Определение состава реакционной массы осуществлялось с помощью ГХ-МС; проценты, указанные в таблице, считались как доля соответствующего сигнала к общей площади всех сигналов на хроматограмме; ^b Основными продуктами реакции являлись 1,2-ди(бромметил)бензол (22%) и 1-бромметил-2-метилбензол (10%).

Таким образом, ни один из использованных серосодержащих синтетических эквивалентов диенов не является достаточно реакционноспособным в [4+2]-циклоприсоединении/ароматизации со спироциклом **139** в исследованных условиях. Изученные соединения в большей степени подвержены процессам изомеризации (в случае султина **179**) или термической деградации (в случае сульфона **178**).

2.2.3. Бромсодержащие синтетические эквиваленты *орто*-хинодиметанов для [4+2]-циклоприсоединения/ароматизации

Реакционноспособные *орто*-хинодиметаны могут быть также получены восстановительным дебромированием тетра- или дибром-*о*-ксилола [143]. Для того, чтобы проверить эффективность такой реакции, растворы спироцикла **139** и бромидов **180** и **181** в безводном ДМФА выдерживали при 60°C в течение 72 часов в присутствии NaI. В данных условиях тетрабром-*о*-ксилол **181** вступает в реакцию циклоприсоединения с последующей ароматизацией, образуя соответствующие производные нафталина **189-s** и **189-d** (Таблица 6). Предполагаемая схема реакции представлена на схеме 46 и включает в себя образование реакционноспособного интермедиата **189-int-I**, несущего два атома галогена, обеспечивающих возможность дальнейшей ароматизации интермедиата **189-int-II**.

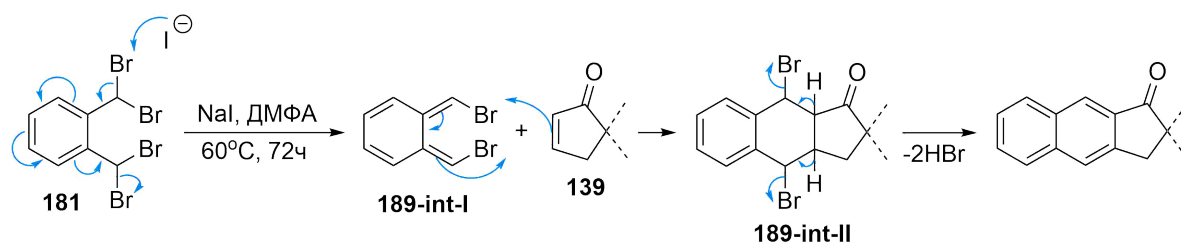
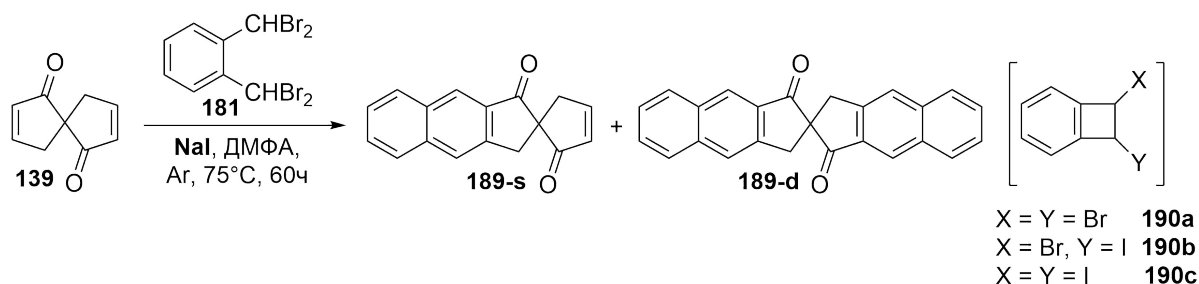


Схема 46. Предполагаемая схема реакции $[4+2]$ -циклоприсоединения/ароматизации при использовании тетрабромксилола **181** в качестве предшественника диена

Для выяснения оптимальных условий проведения реакции было исследовано влияние нескольких параметров на эффективность протекания реакции (Таблица 6). Поскольку активный диен образуется вследствие атаки аниона иода, концентрация NaI в реакционной смеси должна влиять на эффективность протекания реакции.

Таблица 6. Оптимизация условий реакции спироцикла **139** с тетрабром-*о*-ксилолом **181**^а.



№	181, экв.	NaI, экв.	139, %	189-s, %	189-d, %	190a, %	190b, %	190c, %
1	2	1	10	следы	-	4	-	-
2	2	2	11	1	-	22	-	-
3	2	4	13	18	-	53	1	-
4	2	6	7	29	следы	54	5	-
5	2	10	9	33	следы	34	14	-
6	2	14	6	28	следы	22	30	12
7	2	18	7	34	1	14	23	14
8	2	24	8	33	1	4	22	26
9	2	30	9	32	1	2	19	32
10	4	12	3	38	3	41	13	1
11	6	18	1	30	3	41	17	1

^а Определение состава реакционной массы осуществлялось с помощью ГХ-МС; проценты, указанные в таблице, считались как доля соответствующего сигнала к общей площади всех сигналов на хроматограмме.

Из данных в таблице 6 (строки 1-9) следует, что при увеличении загрузок NaI до 10 экв. содержание в смеси моно- $[4+2]$ -аддукта **189-s** растет, а при использовании более 10 экв. достигает плато. В то же время, для всех экспериментов суммарное содержание в смеси цикlobутановых производных **190a-c** составляет около 50%. Их присутствие объясняется конкурирующей реакцией внутримолекулярного замыкания цикла, характерной для *орто*-

хинодиметанов, а остающиеся в структуре атомы брома в используемых условиях подвержены классическому S_N2 замещению анионами иода [144].

Максимальной конверсии исходного спироцикла **139** удалось достичь при четырехкратном избытке диена по отношению к диенофилу (Таблица 6, строки 4, 10, 11), однако даже в этих условиях основным продуктом был продукт моно-[4+2]-циклоприсоединения/ароматизации **189-s**. Использование альтернативных растворителей (ДМСО, толуол, *o*-DCB), а также микроволнового облучения не привели к получению желаемых продуктов. Так или иначе, оптимизировав условия реакции, мы провели реакцию в масштабе грамма и выделили продукт моноприсоединения **189-s** с выходом 51%, а также продукт диприсоединения **189-d** с выходом 23% (выход по спироциклу **139**, Схема 47).

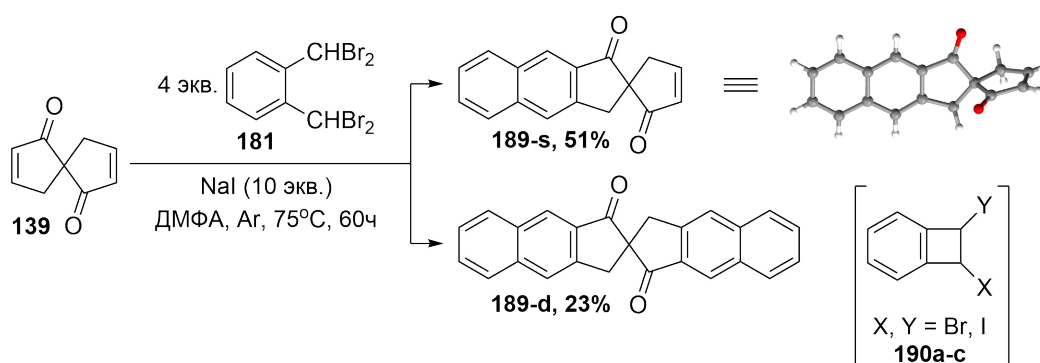


Схема 47. Получение спироциклов **189-s** и **189-d**. Молекулярная структура **189-s** установлена согласно данным РСА монокристалла

Развивая подход к наращиванию π -системы посредством восстановительного дебромирования тетрабромидов и принимая во внимание необходимость синтеза несимметричных донорно-акцепторных структур, мы синтезировали ряд донорных (**181**, **193**) и акцепторных (**196**, **197**) тетрабромидов с целью изучения возможности их аннелирования к спироциклу **139** (Схема 48).

Тетрабромиды **181** и **193** с хорошими выходами получены в результате радикального бромирования избытком NBS *орто*-ксилола и 2,3-диметилнафталина, соответственно. Аналогичная реакция для дицианодиметилпирозина **198**, полученного при конденсации диаминамалеонитрила с диацетилем **194**, не протекает – удается выделить лишь исходный гетероцикл. Поэтому тетрабромид **197** синтезировали конденсацией диаминамалеонитрила с тетрабромдиацетилем **195**, полученным из диацетила **194** электрофильным бромированием избытком молекулярного брома с выходом 95%. В результате аналогичной конденсации *орто*-фенилендиамина получен тетрабромид **196**.

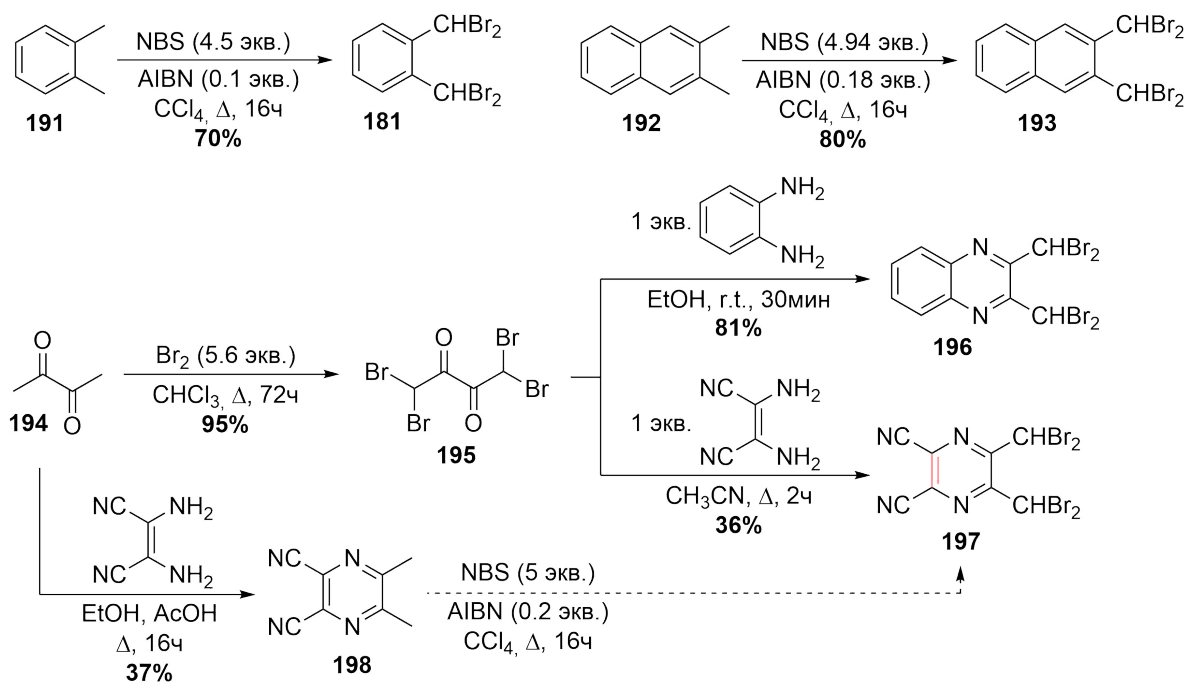


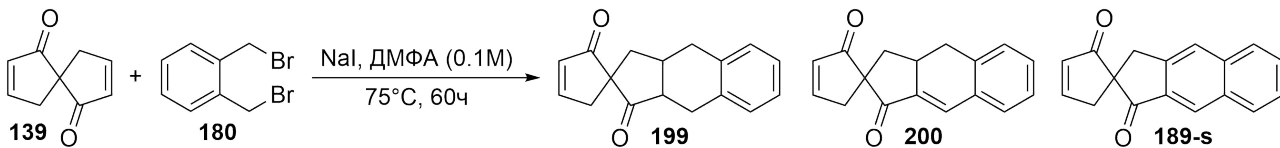
Схема 48. Пути синтеза тетрабромидов **181**, **193**, **196**, **197**.

Получив таким образом ряд тетрабромидов, мы далее ввели их в реакцию [4+2]-циклоприсоединения/ароматизации в оптимизированных ранее условиях. К сожалению, ни в одном из этих случаев целевые продукты не были выделены. Так, при использовании электронодефицитного дицианопиразина **197** более высокая реакционная способность нитрильной группы по сравнению с сопряженной двойной связью спироцикла **139** в реакциях циклоприсоединения, а также наличие активной диенофильной компоненты в гетероцикле (Схема 48, выделена красным) привели к осмолению реакционной смеси; спироцикл **139** выделен из реакционной смеси в неизменном виде. В свою очередь, более высокая стабильность хиноидной структуры диенов, образованных из **193** и **196**, привела к их меньшей реакционной способности по отношению к диенофилу; по данным ГХ-МС были зафиксированы только продукты внутримолекулярной циклизации с образованием 1,2-дигидроциклобута[*b*]нафталина и 1,2-дигидроциклобута[*b*]хиноксалина. Стоит отметить, что известные в литературе реакции тетрабромида **193** с различными акцепторным диенофилами протекают с низкими выходами (5-20%) [145; 146].

Дибромкислород **180** реагирует со спироциклом **139** аналогичным образом, однако последующая стадия ароматизации не может произойти (в образующемся аддукте отсутствуют функциональные группы, способные к элиминированию). Получаемые в данном случае циклогексановые производные могут быть далее окислены до ароматических соединений [147], однако это требует проведения дополнительной стадии синтеза. При некоторых обстоятельствах (высокий выход на стадиях [4+2]-циклоприсоединения и дальнейшего окисления, простота обработки реакционных смесей) двухстадийный синтез можно предпочесть одностадийному, но

протекающему с умеренным выходом. Однако в данном случае низкая эффективность первой стадии [4+2]-циклоприсоединения сильно ограничивает общий выход двухстадийного синтеза, что делает тандемный процесс с участием тетрабромида **181** более привлекательным (Таблица 7). Циклобутановое производное **182**, потенциально способное генерировать *орто*-хинодиметан при нагревании [148; 149], не реагировало со спироциклом **139** при выдерживании в кипящем ДМФА. Вероятно, повышение температуры реакции позволило бы облегчить процесс генерации активного диена, однако это же могло бы привести и к увеличению вклада нежелательных процессов, ведущих к разложению целевых соединений.

Таблица 7. Подбор условий реакций спироцикла **139** с дибромидом **180**.

									
№	185, экв.	NaI, экв.	139, %	180, %	199, %	200, %	189-s, %	Прочие продукты	
1	1	10	65	-	3	-	-	32%	
2	2	20	15	9	10	2	2	62%	
3	4	40	8	14	4	2	3	69%	

^a Определение состава реакционной массы осуществлялось с помощью ГХ-МС; проценты, указанные в таблице, считались как доля соответствующего сигнала к общей площади всех сигналов на хроматограмме.

Таким образом, изучено взаимодействие спироцикла **139** с донорными (**181**, **193**) и акцепторными (**196**, **197**) тетрабромидами; найдено, что акцепторные тетрабромиды не вступают в реакцию [4+2]-циклоприсоединения, а реагируют внутримолекулярно, давая производные циклобутана (в случае **196**), или деградируют в условиях реакции (в случае **197**). Увеличение конденсированной системы при тетрабромбутеновом фрагменте (**181** vs. **193**) приводит к снижению его реакционной способности в [4+2]-циклоприсоединении. При использовании избытка тетрабромксилола **181** (4 экв.) основным продуктом является моно-аддукт **189-s**, что позволяет говорить о затруднённости второго [4+2]-циклоприсоединения/ароматизации и рассматривать данный способ как удобный метод синтеза моно-аддуктов.

2.2.4. Замещённые цикlopента-2,4-диен-1-оны как потенциальные диены для [4+2]-циклоприсоединения/ароматизации

Альтернативным методом конструирования аннелированных ароматических систем является циклоприсоединение к спироциклу **139** различных производных цикlopента-2,4-диен-1-она (циклона) [150–152]. Наиболее легко данная реакция протекает для диенофилов, содержащих тройную связь (Схема 49, а), поскольку образующийся на первой стадии

аддукт **201-int-I** при высокой температуре претерпевает декарбонилирование, приводящее к образованию ароматической системы [151]. В то же время, известно ограниченное число работ, посвящённых циклоприсоединению производных цикlopента-2,4-диен-1-она к диенофилам, содержащим двойную связь [153–156] (Схема 49, **b**). Во всех примерах использовались активные акцепторнозамещённые диенофилы; продуктами реакций оказывались соответствующие ароматические соединения, а промежуточно образующийся аддукт Дильса-Альдера удалось выделить в единственном случае [155]. Механизм протекания стадии дегидрирования в рамках данного процесса остается неисследованным. При этом, ароматизацию частично гидрированного соединения **202-int-II** можно осуществить *one-pot* (т.е. повести обе стадии в одной ёмкости без обработки реакционной массы и выделения промежуточных продуктов) при обработке реакционной смеси молекулярным бромом [156]. Образующееся таким образом дибромпроизводное претерпевает дегидрогалогенирование, сходное с указанным на схеме 46, приводящее к целевому ароматическому продукту.

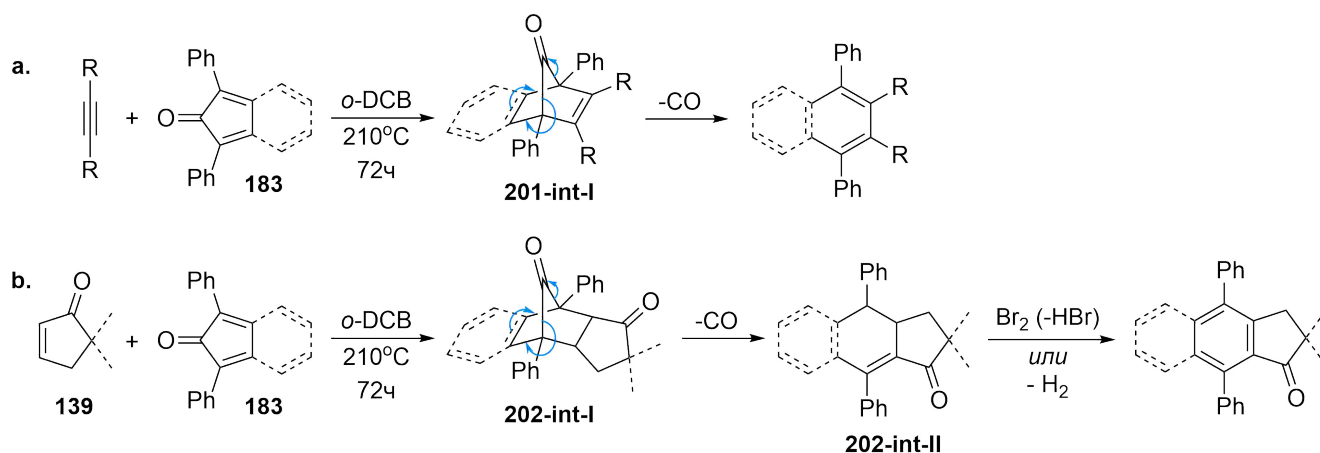
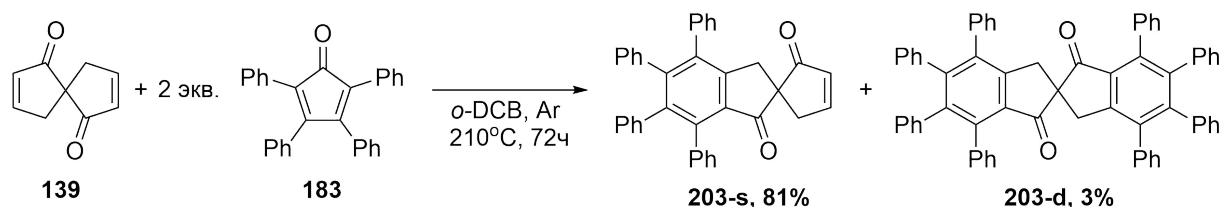


Схема 49. Предполагаемая схема реакции $[4+2]$ -циклоприсоединения/ароматизации при использовании производных цикlopента-2,4-диен-1-она в качестве диенов; (а) – диенофил содержит тройную связь, (b) – диенофил содержит двойную связь

Было выяснено, что реакция спироцикла **139** с коммерчески доступным тетрациклоном **183** протекает гладко в кипящем *o*-DCB в течение 72 часов, в связи с чем указанные условия использовали во всех экспериментах с циклонами (Схема 50). При соотношении диен:диенофил 2:1 удалось выделить как моно- **203-s**, так и ди- **203-d** аддукты с большим преобладанием **203-s** (81% vs. 3%), что может быть связано с высокой стерической нагруженностью моноаддукта **203-s**, которая препятствует протеканию второго циклоприсоединения. С другой стороны, ранее на схеме 49 было показано, что финальная стадия ароматизации требует присутствия окислителя, а в используемых условиях явный окислитель (молекулярный бром, кислород и т.п.) отсутствует. Это даёт основание предположить, что один из двух внесенных эквивалентов тетрациклона **183** участвует в $[4+2]$ -циклоприсоединении, а

второй является окислителем для декарбонилированного интермедиата (**202-int-II** на Схеме 49). Несмотря на тот факт, что в данной реакции ни частично гидрированный тетрациклон, ни интермедиат, аналогичный **202-int-II**, выделены не были, предложенное объяснение подтверждается дальнейшими экспериментами (см. ниже).



*Схема 50. Реакция спирокетона **139** с тетрациклоном **183**.*

Стремясь расширить синтетические возможности реакции [4+2]-циклоприсоединения/ароматизации с использованием производных цикlopента-2,4-диен-1-она, синтезировали циклоны **206** и **209** на основе аценафтена и фенантролина, соответственно (Схема 51). Для этого α -фенилэтилацетат **204** подвергли конденсации Кляйзена, используя NaH в качестве основания, образующийся β -кетозэфир декарбоксилировали в присутствии уксусной и соляной кислот, получая дибензилкетон **205**. Последний конденсировали с аценафтенхиноном в этанольном растворе NaOH при кипячении, что позволило получить желаемый ацециклон **206** с отличным выходом.

Синтез электронодефицитного циклона **209** протекал аналогично: α -дикетон **208**, образованный окислением фенантролина **207** в смеси концентрированной серной и дымящей азотной кислот в присутствии KBr, вводили в конденсацию с дибензилкетон **205**, получая целевой продукт **209** с высоким выходом. Стоит отметить, что циклон **209** отличается крайне низкой растворимостью в доступных органических растворителях. Зарегистрировать спектры ^1H и ^{13}C ЯМР удалось только для дважды протонированной формы данного соединения (в смеси $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}/\text{CDCl}_3$).

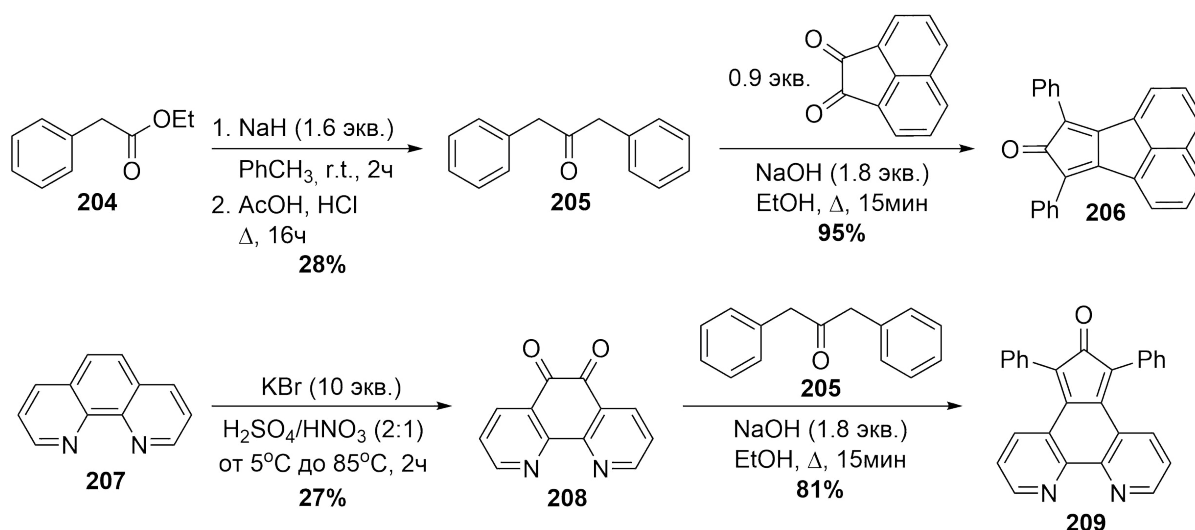


Схема 51. Пути синтеза циклонов **206** и **209**.

При введении в реакцию эквимольных количеств спироцикла **139** и ацециклона **206** выделен только продукт двойного [4+2]-циклоприсоединения/ароматизации **210**; моно-аддукт отсутствовал в смеси продуктов реакции по данным ^1H ЯМР (Схема 52). В то же время, в данном эксперименте удалось выделить побочный продукт частичного восстановления ацециклона – **211**, который может образовываться в результате восстановления исходного циклона **206** декарбонилированным интермедиатом (**202-int-II**, Схема 49). Данный факт подтверждает ранее высказанное предположение о механизме окислительной ароматизации. Строение продукта **211** установлено методом рентгеноструктурного анализа монокристалла; *транс*-расположение атомов водорода также согласуется с величиной константы спин-спинового взаимодействия в спектре ^1H ЯМР – алифатические протоны расположены в области 4,99 (d, $J = 6,5$ Гц) и 4,11 (d, $J = 6,5$ Гц) м.д.

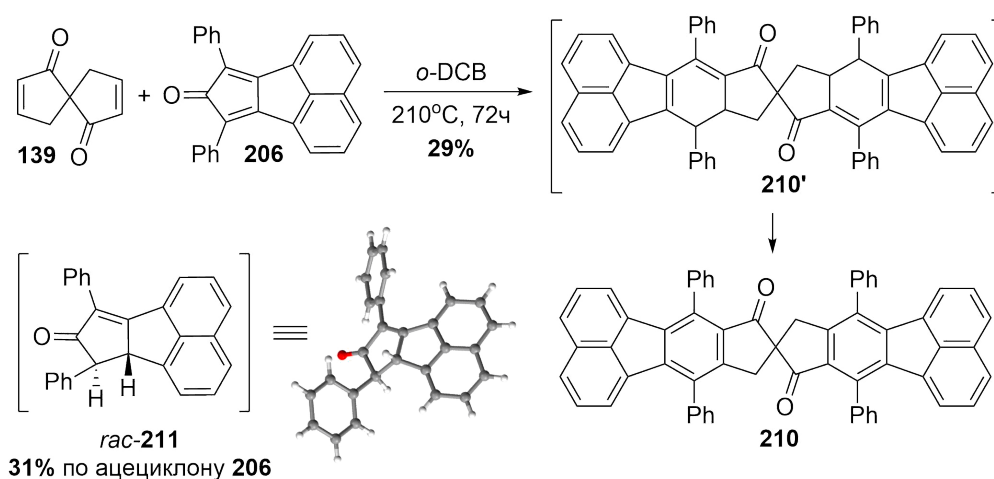


Схема 52. Реакция спирокетона **139** с ацециклоном **206**. Молекулярная структура **211** определена согласно данным РСА монокристалла.

Попытки ввести в реакцию циклон **209** при повышенной температуре в *o*-DCB или нитробензоле оказались безуспешными – после кипячения в течение 6 дней были выделены исходные соединения. Это может быть связано с двумя факторами: низкой растворимостью циклона **209** в использованных растворителях и электронными особенностями диена (электронодефицитная природа бипиридинового остова понижает энергию ВЗМО, что негативно сказывается на эффективности орбитального взаимодействия при [4+2]-циклоприсоединении).

Таким образом, показано, что замещённые цикlopента-2,4-диен-1-оны вступают в реакцию [4+2]-циклоприсоединения/ароматизации со спироциклом **139**. В результате данной реакции возможно получение моно- и диаддуктов, поскольку повторное циклоприсоединение затруднено по стерическим причинам. Присутствие внешнего окислителя для прохождения стадии финальной ароматизации интермедиата не требуется, так как в качестве такового может выступать сам цикlopента-2,4-диен-1-он (продемонстрировано на примере циклона **206**). В случае производного фенантролина **209** реакция [4+2]-циклоприсоединения не протекает, что может быть обусловлено как его электронодефицитной природой, так и низкой растворимостью.

2.3. Исследование эффекта спиросопряжения в производных 2,2'-спироби[индан]-1,1'-диона

Открытие спиросопряжения относят к работам Симмонса и Гоффмана 1967 года [40; 157]. Оно возникает в результате неклассического межпространственного орбитального взаимодействия двух π -систем, ортогональных друг другу и связанных общим тетраэдрическим атомом [41]. При таком взаимодействии образуются стабилизированные связывающие и дестабилизированные разрыхляющие молекулярные орбитали. Несколько исследований предоставили теоретические [40; 41; 157; 158] и экспериментальные доказательства спиросопряжения по селективности в реакциях Дильса-Альдера спиросопряженных диенов [10; 11] или с использованием спектроскопических методов, включая, среди прочего [12], УФ-Вид спектроскопию [13] и фотоэлектронную спектроскопию [14; 15]. Однако стратегии для сознательного подбора и внедрения спиросопряжённого фрагмента в функциональные материалы или даже простые системы в настоящее время неизвестны. Поэтому развитие концепций управления эффектом спиросопряжения наряду с разработкой методов синтеза спироциклов могло бы значительно расширить области применения органических функциональных материалов.

2.3.1. Получение ряда спиросопряжённых молекул и их неспиросопряжённых аналогов

В качестве базового спироциклического блока при синтезе ряда спиросопряженных соединений был выбран наиболее доступный спироциклический дибромид **170b**. Увеличение π -системы было решено проводить посредством кросс-сочетания Стилле, используя различные тиафенсодержащие органостаннаны, поскольку соединения на основе тиафена часто используются в органической электронике [111–113], а кросс-сочетание Стилле происходит в ненуклеофильных условиях, что критически важно, поскольку базовый спироциклический блок может претерпевать деградацию под действием сильных нуклеофилов [13]. Органостаннаны **212a-d** синтезировали по аналогии с литературными методиками [159–162].

При введении в реакцию Стилле спироцикла **170b** с оловоорганическими соединениями **212a** и **212b** удалось получить соединения **sPT** и **sPTP** с выходами 69% и 93%, соответственно (Схема 53). Структура **sPT** подтверждена данными РСА монокристалла (Рисунок 4), полученного паровой диффузией из смеси CH_2Cl_2 /гексан.

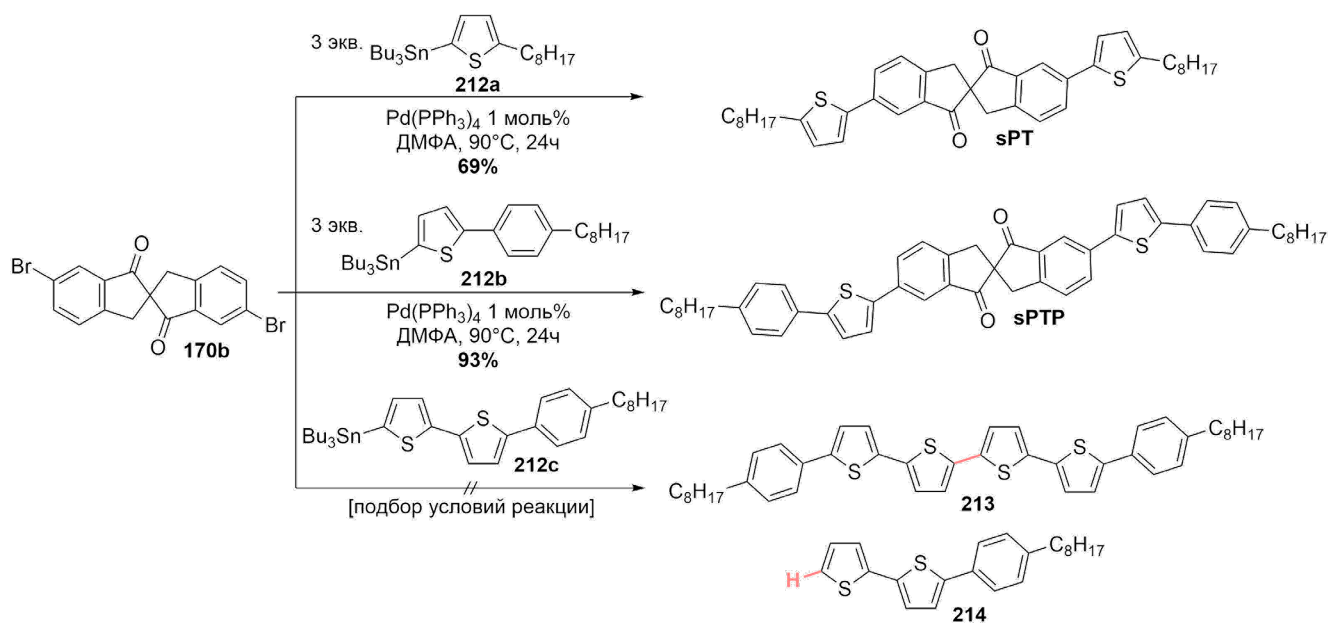


Схема 53. Получение спиросопряженных соединений **sPT** и **sPTP**.

В монокристалле **sPT** плоскости π -подсистем по обе стороны от спироцентра практически ортогональны, а также чётко прослеживается сегрегация областей, образованных алифатическими заместителями (Рисунок 4а, красное выделение), и областей, образованных ароматическими остовами молекул (Рисунок 4а, синее выделение). Такое строение кристалла позволяет предположить наличие канала проводимости зарядов вдоль «ароматической» области в монокристалле.

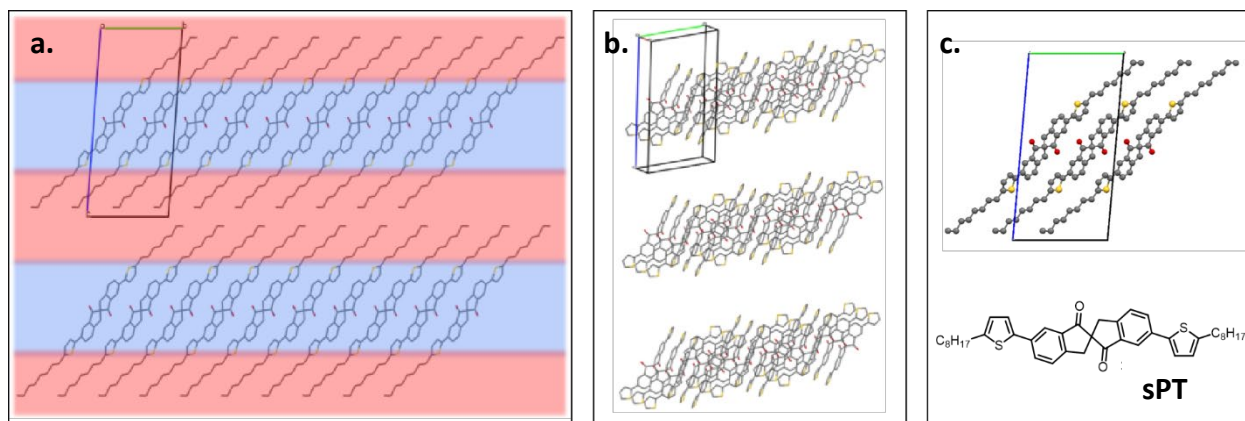


Рисунок 4. Данные рентгеноструктурного анализа монокристалла **sPT**; (а) – сегрегация «алифатической» области (красный) и «ароматической» области (синий) в монокристалле **sPT**; (б) – строение «ароматической» области (октильные заместители опущены для наглядности); (с) – расположение молекул **sPT** в монокристалле.

Стоит отметить, что прямое кросс-сочетание спироцикла **170b** с арилстаннаном **212c** приводило либо к продукту гомосочетания **213**, либо гидродестаннирования **214** наряду с полным разложением спироциклического ядра (Таблица 8, строки 1-5). Все попытки подобрать условия реакции (варьирование растворителя, температуры, катализатора и его количества) привели к обнаружению лишь следовых количеств целевого продукта **sPTTP** (Таблица 8, строки 6, 7).

Таблица 8. Подбор условий реакции для кросс-сочетания Стилле в рамках синтеза **sPTTP**

№	Экв. [Sn]	Катализатор	Растворитель	t°	Время	Продукт ^a
1	2.3	Pd(PPh ₃) ₄ 1 моль%	ДМФА	90°C	14 ч	217
2	2.3	Pd(PPh ₃) ₄ 1 моль %	ДМФА	120°C	24 ч	217
3	2.4	Pd(PPh ₃) ₄ 5 моль %	ДМФА	90°C	16 ч	217
4	2.4	Pd(PPh ₃) ₄ 5 моль %	PhCH ₃	90°C	16 ч	217
5	2.4	Pd(PPh ₃) ₄ 5 моль %	PhCH ₃ : ДМФА (1:1)	90°C	16 ч	216
6	2.7	Pd(PPh ₃) ₄ 5 моль %	ТГФ	Δ	48 ч	Следы sPTTP
7	2.7	Pd(PPh ₃) ₄ 5 моль %, dppp 5 моль %	ТГФ	Δ	48 ч	Следы sPTTP

^a – структура продуктов установлена на основании данных ¹H ЯМР

Полученные результаты заставили нас пересмотреть синтетический путь к **sPTTP** и применить стратегию последовательного удлинения π-системы (Схема 54). На первой стадии спироцикл **170b** арилировали три(*n*-бутил)тиофенилстаннаном в присутствии каталитического количества Pd(PPh₃)₄, получая с выходом 39% дитиофенпроизводное **215**, которое затем вводили

в реакцию электрофильного бромирования. Дибромид **216** далее ввели в реакцию кросс-сочетания с органостаннаном **212d**, содержащим додециловый фрагмент, повышающий растворимость конечного продукта. Финальный продукт **sPTTP** выделен с выходом 20% на последней стадии в виде жёлто-оранжевого порошка, труднорастворимого в большинстве органических растворителей.

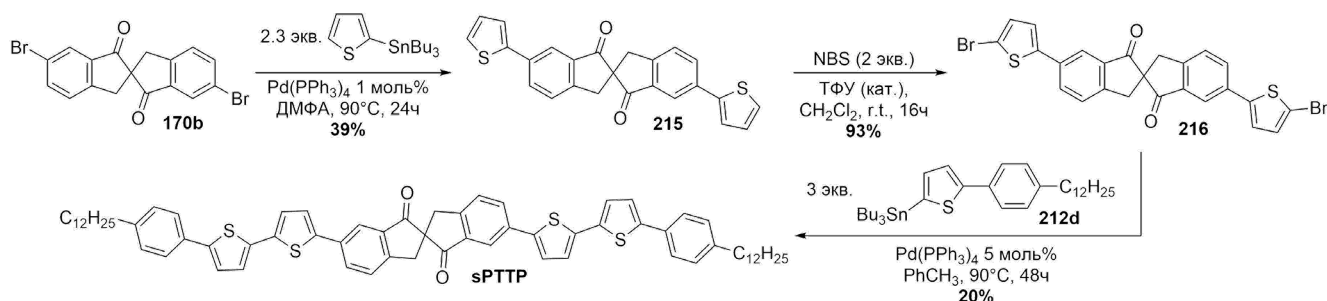


Схема 54. Синтез спироцикла sPTTP.

Для оценки эффекта спиросопряжения в полученных молекулах (**sPT**, **sPTR**, **sPTTP**) использовали соединения-сравнения (**PT**, **PTR**, **PTTP**) – структурно схожие производные 6-бром-2,2-диметилиндан-1-она **217**, поскольку у них имитирован спироцентр, и отсутствуют дополнительные заместители, изменяющие электронное строение π -системы. Базовый строительный блок **217** получен в результате исчерпывающего метилирования кетона **218** иодистым метилом в присутствии NaH в безводном ТГФ (Схема 56).

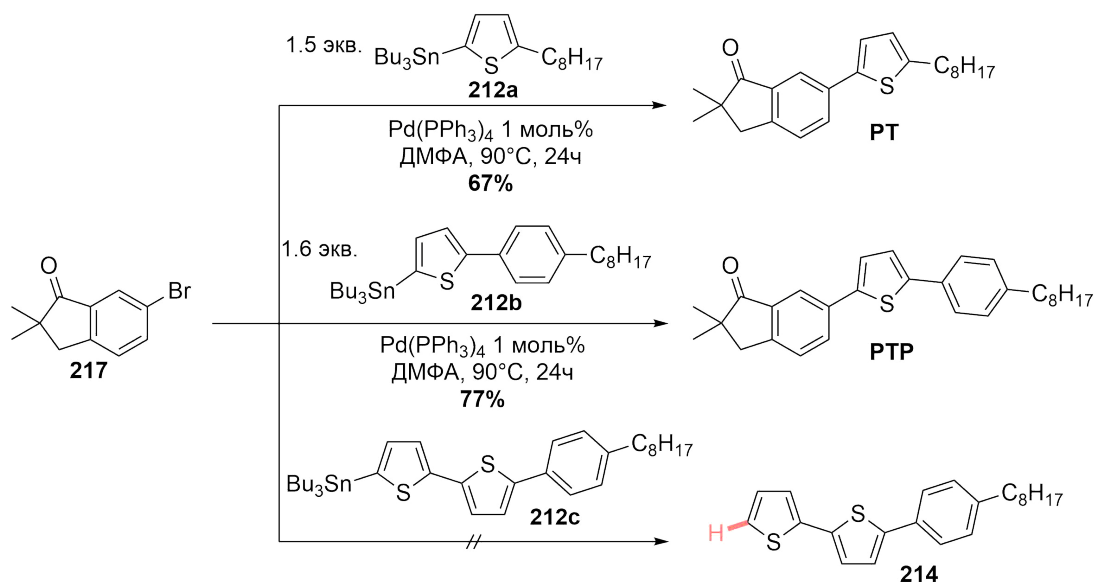


Схема 55. Получение соединений PT и PTR.

Кросс-сочетание Стилле полученного бромиды **217** с органостаннанами **212a** и **212b**, как и в случае со спиросопряжёнными системами **sPT** и **sPTR**, привело к образованию целевых структур **PT** и **PTR** с умеренными выходами. Аналогичная реакция с **212c**, однако, не привела к целевому полициклическому соединению **PTTP**; по данным ЯМР зафиксирован только продукт

гидродестаннилирования **214** (Схема 55). Оказалось, что получаемые в рамках данной работы оловоорганические соединения разлагаются при очистке методом колоночной хроматографии на силикагеле (Macherey-Nagel Silica 60 0.063-0.200 мм). Поскольку определение состава смеси происходило после её хроматографирования, непрореагировавший органостаннан **212с** мог подвергнуться разложению и тем самым обеспечить присутствие **214** в анализируемых фракциях.

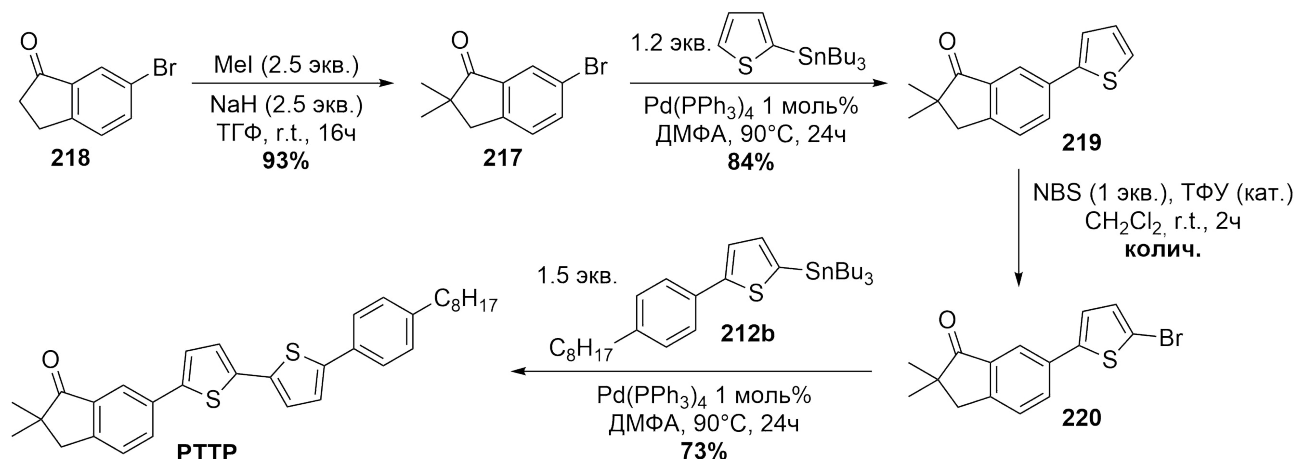


Схема 56. Получение соединения **PTTP**.

Получение полициклического соединения **PTTP** осуществляли, вновь используя стратегию последовательного удлинения π -системы (Схема 56). В результате трёх последовательных реакций – кросс-сочетания Стилле, электрофильного бромирования и повторного кросс-сочетания Стилле – **PTTP** был получен с выходом 61% на три стадии. Имея таким образом на руках все необходимые соединения, мы далее сконцентрировали внимание на изучении феномена спиросопряжения.

Таким образом, для изучения спиросопряжения синтезировано три пары производных спироби[индан]-1,1'-диона. Использование протяжённых π -систем обеспечивает плотную упаковку молекул в монокристалле и образование пространственно разделённых областей, образованных алкильными заместителями и ароматическими системами, что подтверждается анализом организации **sPT** в монокристалле.

2.3.2. Исследование соединений **sPT**, **sPTR**, **sPTTP** и их неспиросопряжённых аналогов методами ЦВА и УФ-Вид спектроскопии

В качестве соединения сравнения при исследовании эффективности спиросопряжения в производных спиро[4.4]нонан-1,6-диона (**sPT**, **sPTR**, **sPTTP**) были выбраны структуры **PT**, **PTR**, **PTTP** (Рисунок 5). Данный выбор обусловлен использованием аналогичной серии соединений в опубликованной ранее работе, посвященной изучению спиросопряжения в замещённых 2,2'-спироби[индан]-1,1',3,3'-тетраонах [13]. Модельные структуры **PT**, **PTR**, **PTTP** содержат идентичную своим спироциклическим аналогам π -систему, однако спироцентр в них эмулирован

четвертичным атомом углерода; отсутствие какой бы то ни было π -системы «по другую сторону» от четвертичного атома углерода исключает любое взаимодействие через пространство и, как следствие, не вносит возмущений в электронное строение эталонной π -системы.

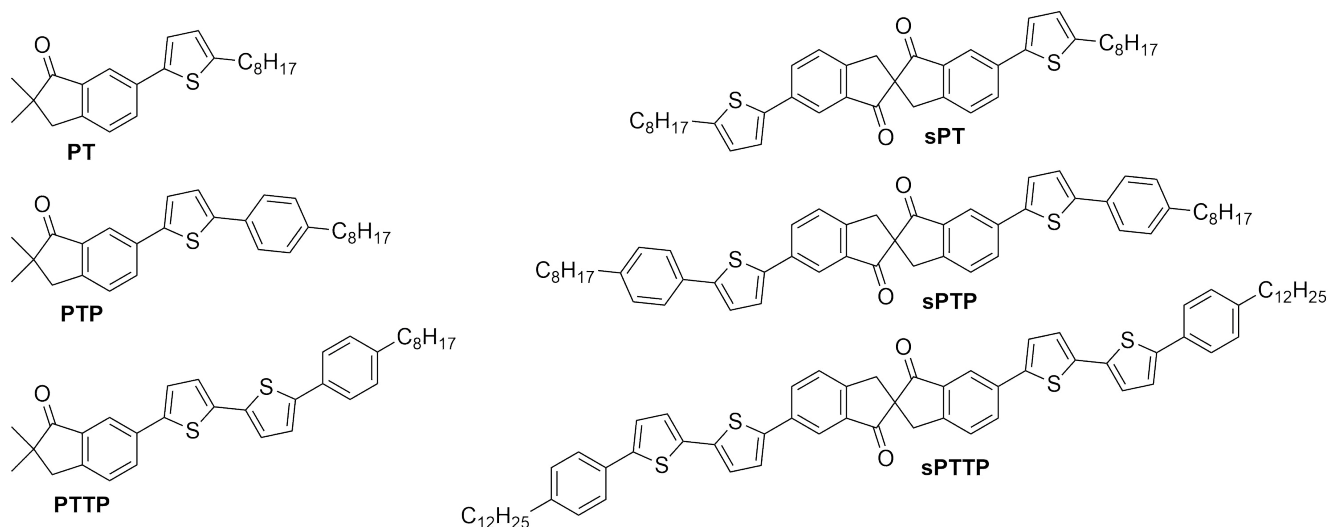


Рисунок 5. Пары соединений, использованных для изучения эффективности спиро сопряжения в производных спиро[4.4]нонан-1,6-диона

Предположить наличие эффекта спиро сопряжения в исследуемых соединениях (sPT, sPTP, sPTTP) позволяет качественный анализ взаимодействия граничных орбиталей карбонильных групп, непосредственно связанных со спироцентром (Рисунок 6).

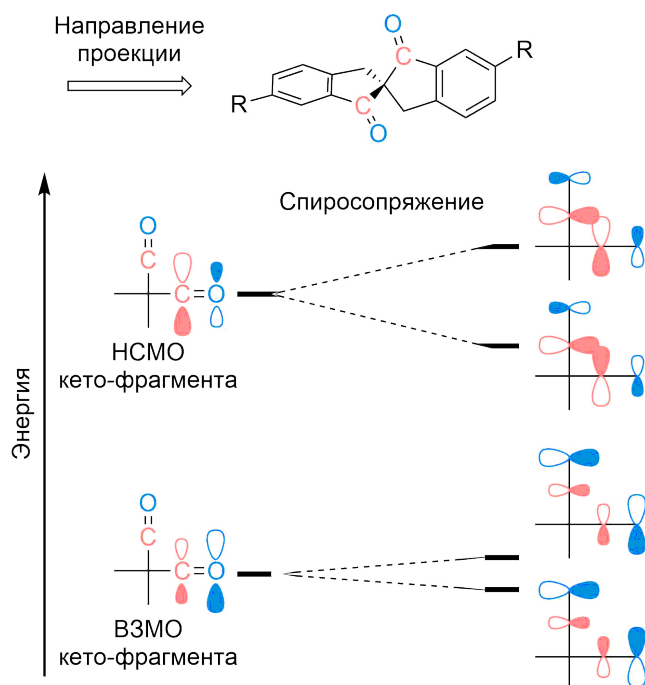


Рисунок 6. Схема расщепления орбиталей в спироби[индан]-1,1'-дионе в результате спиро сопряжения.

можно ожидать, что в исследуемых системах будет фиксироваться значительное понижение

Так, каждая из граничных орбиталей карбонильной группы, может взаимодействовать связывающим и анти-связывающим образом с аналогичной орбиталью, находящейся по другую сторону от спироцентра. Следует отметить, что симметрия орбиталей карбонильной группы допускает расщепление в результате спиро сопряжения как ВЗМО, так и НСМО (что отличает данный класс структур от модельной углеводородной системы, рассмотренной в Главе 1.5). Величина этого расщепления зависит от величины орбитальных коэффициентов [41]. И поскольку перекрывание большими долями орбиталей наблюдается при взаимодействии НСМО, то

энергии НСМО при малом изменении энергии ВЗМО, как и в замещённых 2,2'-спироби[индан]-1,1',3,3'-тетраонах [13].

Данные рассуждения подтверждаются результатами квантовохимических расчётов. Для получения оптимизированных структур и свойств основных состояний проведены расчеты в рамках теории функционала плотности (DFT), используя уровень теории B3LYP/6-311++G(d,p) с дисперсией GD3DJ.

Анализ орбитальных распределений в **sPT**, **sPTR** и **sPTTP** показал, что существенное взаимодействие ВЗМО отсутствует: области локализации ВЗМО в спироциклических димерах соответствуют распределениям в соединениях сравнения (Рисунки 7-9). С другой стороны, во всех димерах **sPT**, **sPTR**, **sPTTP** НСМО сосредоточена на фрагменте 2,2'-спироби[индан]-1,1'-диона без смещения в π -систему молекул (что наблюдается в линейке **PT**, **PTR**, **PTTP**). Это может свидетельствовать в пользу взаимодействия НСМО исследуемых спироциклов. Рассчитанные энергии НСМО (Рисунки 7-9, синий цвет) составили: -2,01 эВ для **sPT** (уменьшение по сравнению с **PT** на 0,16 эВ), -2,04 эВ для **sPTR** (уменьшение по сравнению с **PTR** на 0,15 эВ) и -2,08 эВ для **sPTTP** (уменьшение по сравнению с **PTTP** на 0,01 эВ). Несмотря на значительные различия по величине, в центре нашего внимания находится общее снижение энергии НСМО, наблюдаемое при переходе к спироциклическим молекулам при практической неизменности энергии ВЗМО.

Уровни энергии НСМО для соединений **sPT**, **sPTR** и **sPTTP** были также определены альтернативным способом. Для этого были смоделированы УФ-Вид спектры, которые, обрабатываясь аналогично экспериментально получаемым данным, позволили извлечь информацию о величине энергетической щели E_g . Исходя из полученных значений рассчитаны энергии НСМО по формуле $E(\text{НСМО}) = E(\text{ВЗМО}) + E_g$ (Рисунки 7-9, зелёный цвет). При таком метода подсчёта понижение уровней энергии НСМО при переходе от спироциклов к соединениям сравнения не столь значимое (10-70 мэВ), однако общий тренд на снижение отчётливо прослеживается.

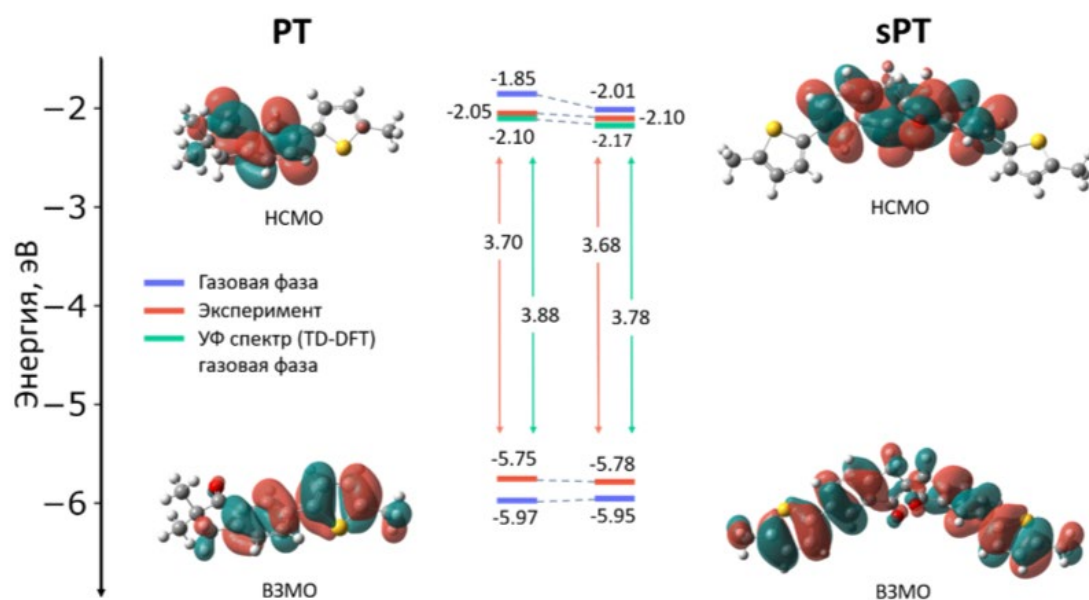


Рисунок 7. Уровни энергий граничных орбиталей для **PT** и **sPT**, полученные в результате квантовохимических расчётов (уровень теории: $B3LYP/6-311++G(d,p)$).

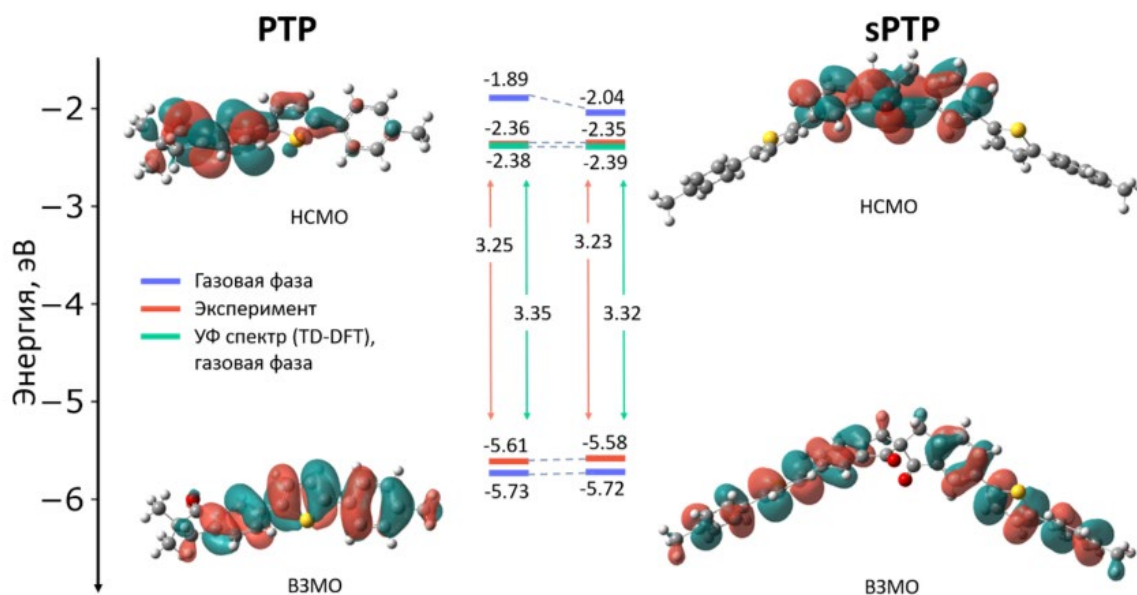


Рисунок 8. Уровни энергий граничных орбиталей для **PTP** и **sPTP**, полученные в результате квантовохимических расчётов (уровень теории: $B3LYP/6-311++G(d,p)$).

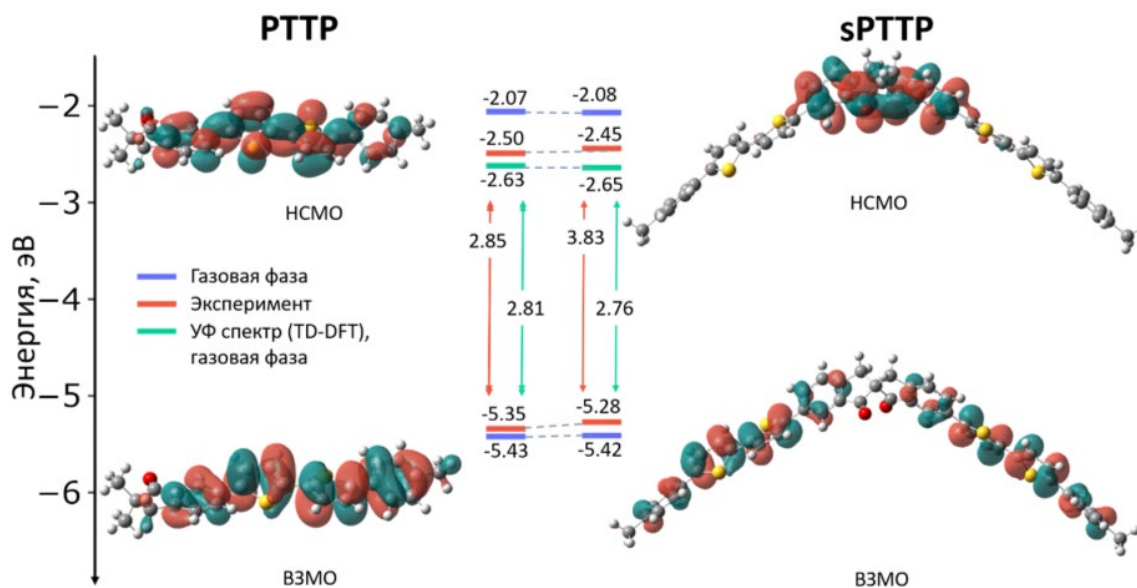


Рисунок 9. Уровни энергий граничных орбиталей для **PTTP** и **sPTTP**, полученные в результате квантовохимических расчётов (уровень теории: *B3LYP/6-311++G(d,p)*).

Сравнивая величины энергетической щели E_g для линейки спироциклов и соединений сравнения (Таблица 9), можно отметить, что теоретические предсказания показывают разницу в диапазоне 30-100 мэВ, что можно объяснить наличием эффекта спиросопряжения в исследуемых молекулах.

Таблица 9. Рассчитанные величины E_g для спиродимеров и их неспиросопряженных аналогов

	PT	sPT	PTP	sPTP	PTTP	sPTTP
E_g , эВ	3.88	3.78	3.35	3.32	2.81	2.76

Экспериментально исследовать поведения молекулярных орбиталей было решено с привлечением УФ-Вид спектроскопии, поскольку в рамках данного метода исследуются в том числе и переходы между граничными орбиталями. При реализации спиросопряжения орбитали сдвигаются по энергии так, что $\Delta E(\text{ВЗМО-НСМО})$ уменьшается [13; 41]. В спектрах поглощения спиросопряжённых соединений, таким образом, должен наблюдаться батохромный сдвиг полосы поглощения по сравнению с неспиросопряжёнными аналогами, величина которого коррелирует с эффективностью спиросопряжения.

Спектры поглощения полученных спиросопряжённых соединений **sPT**, **sPTP** и **sPTTP**, а также их неспиросопряженных аналогов **PT**, **PTP** и **PTTP** представлены на графике 1, ключевые параметры суммированы в таблице 10. Для каждой пары соединений спектр поглощения образован уширенной полосой $\pi \rightarrow \pi^*$ перехода с максимумами для спироциклических димеров **sPT**, **sPTP** и **sPTTP** на 303, 338 и 382 нм, соответственно; форма спектра неизменна за исключением сдвига в стороны больших длин волн для спиродимеров в силу понижения энергии π^* орбитали. Полоса поглощения, связанная с $n \rightarrow \pi^*$ переходом, вероятно, теряется на фоне

интенсивной полосы $\pi \rightarrow \pi^*$ перехода. Для оценки эффективности спиросопряжения были определены величины E_g для каждого соединения, путем проведения касательной к наиболее длинноволновой ниспадающей части графика.

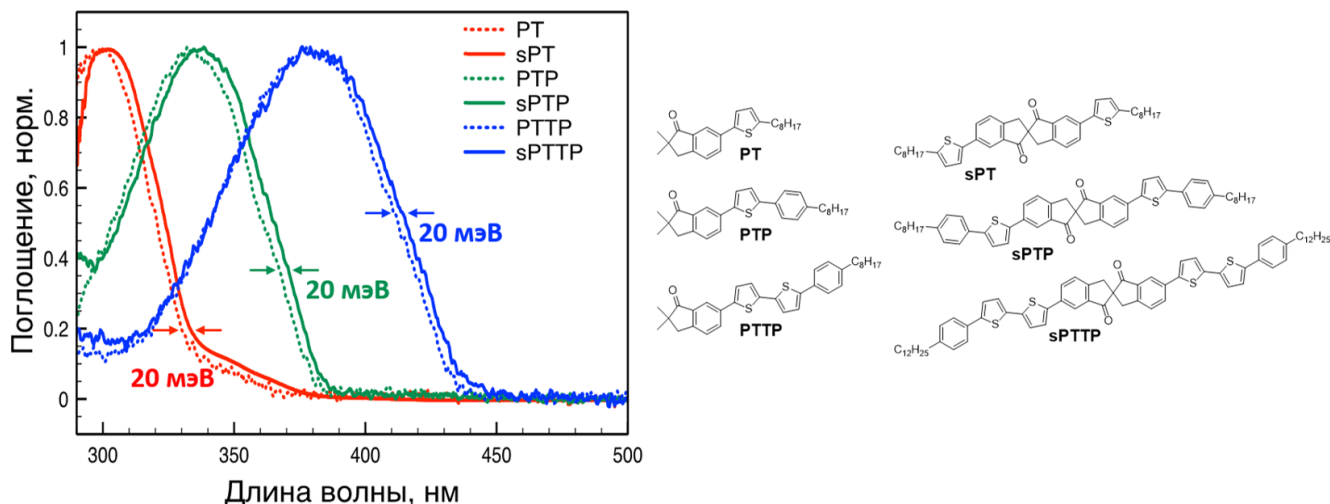


График 1. Нормализованные спектры поглощения соединений **sPT**, **sPTR** и **sPTTP**
(раствор в CH_2Cl_2 , 10^{-5} M, 298K)

Таблица 10. Величины E_g для спиродимеров и их неспиросопряженных аналогов

	PT	sPT	PTR	sPTR	PTTP	sPTTP
$\lambda_{\text{Abs}}(\text{max})$, нм	300	303	333	338	377	382
λ_{Onset} , нм	335	337	381	384	435	438
E_g (оптич.), эВ	3.70	3.68	3.25	3.23	2.85	2.83
ΔE_g , эВ	0.02		0.02		0.02	

Как видно из представленных данных, для каждой из трёх пар соединений величина ΔE_g составляет 20 мэВ, что практически на порядок меньше, чем для описанного в литературе тетракетона **49** (20 мэВ vs. 200-300 мэВ) [13]. Небольшая величина эффекта объясняется существенно ослабленным перекрыванием граничных орбиталей кетогрупп, вызванным как их электронным строением, как и искаженной геометрией спироциклического фрагмента. В случае 9,9'-спиробифлуорена **96** или тетракетона **49** во взаимодействие вступают четыре орбитали, расположенные строго ортогонально друг к другу [13; 16] (Схема 57, левая часть), что и обеспечивает значительный эффект спиросопряжения. При рассмотрении же производных спиро[4.4]нонан-1,6-диона (например, **170a**, Схема 57) можно отметить, что взаимодействуют лишь две орбитали, лежащие на атомах углерода карбонильных групп. Несмотря на то, что карбонильные группы сближены в пространстве (Схема 57, правая часть), единственная область связывающего взаимодействия в случаях **sPT**, **sPTR** и **sPTTP** не может составить конкуренцию четырем таким областям в случае, например, тетракетона **49**.

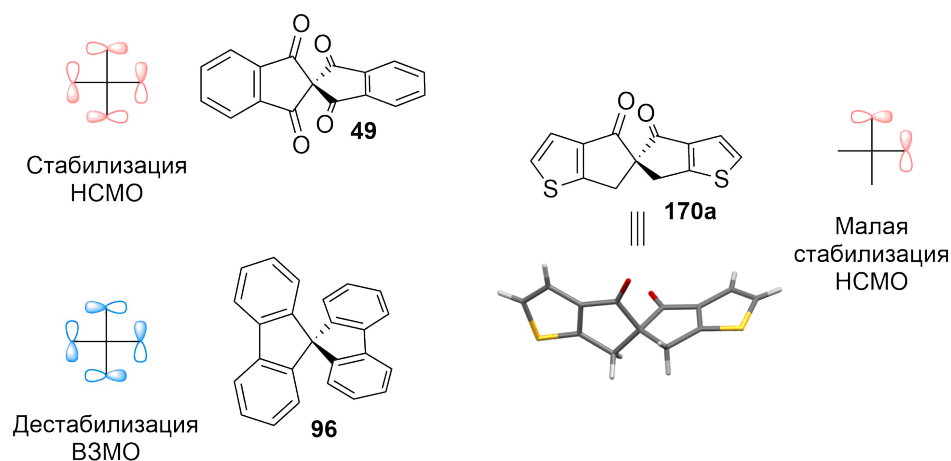


Схема 57. Сравнение типов взаимодействия орбиталей в тетракетоне **49**, 9,9'-спиробифлуорене **96** и 2,2'-спироби[циклопента[*b*]тиофен]-1,1'-дионе **170a**. Структура соединения **170a** получена на основании данных РСА монокристалла.

Дополнительным методом исследования полученных структур являлся метод циклической вольтамперометрии, позволяющий получить данные о энергии ВЗМО (т.е. о потенциале первого окисления). Полученные циклические вольтамперограммы представлены попарно на графике 2. Поскольку процессы окисления носили необратимый или квазиобратимый характер, то для вычисления энергии ВЗМО использовались потенциалы начала окисления, а не потенциалы полуволн.

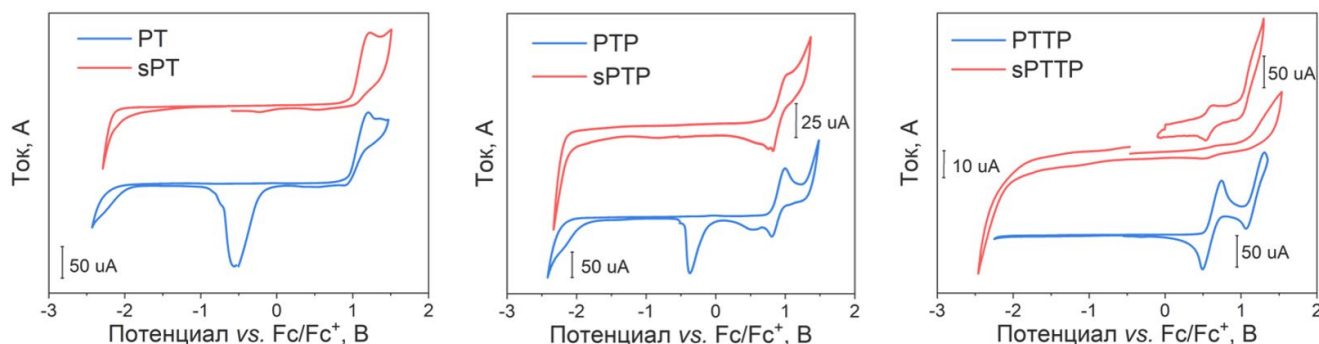


График 2. ЦВА спиродимеров и их неспиросопряжённых аналогов (10^{-5} М раствор в CH_2Cl_2 ; электролит: 0.1 М ТВАРФ₆; скорость развертки потенциала: 100 мВ/с; 298К)

Энергии ВЗМО и НСМО для всех исследованных молекул приведены в таблице 11 (приняты во внимание величины оптических щелей E_g для определения положения уровней НСМО). На основании полученных данных сложно сделать однозначные выводы, скорее можно выделить некоторые тренды: энергии НСМО для спиродимеров схожи или несколько ниже, чем для их неспиросопряжённых аналогов, в то время как энергии ВЗМО схожи или несколько выше. Обе тенденции косвенно подтверждают наличие слабого эффекта спиросопряжения в исследованных структурах. Увеличение энергии ВЗМО в рамках одной серии (sPT, sPTP, sPTTP

или **РТ**, **РТР**, **РТТР**) равно как и уменьшение энергии НСМО связано с увеличением размера π -системы за счёт введения дополнительных ароматических ядер.

Таблица 11. Уровни энергий ВЗМО/НСМО для спиродимеров и их неспиросопряжённых аналогов

	РТ	sРТ	РТР	sРТР	РТТР	sРТТР
E(НСМО), эВ	-2.05	-2.10	-2.36	-2.35	-2.50	-2.45
E(ВЗМО), эВ	-5.75	-5.78	-5.61	-5.58	-5.35	-5.28

* $E(\text{НСМО}) = E(\text{ВЗМО}) + E_g$

Таким образом, в рамках использованной модели с привлечением квантовохимических расчётов и метода УФ-Вид спектроскопии показано, что для производных спиро[4.4]нонан-1,6-диона характерно слабое спиросопряжение π -систем, разделённых спироатомом (на уровне 20 мэВ), в то время как метод циклической вольтамперометрии не позволяет сделать однозначный вывод о наличии или отсутствии спиросопряжения в изученных структурах. Малая величина взаимодействия обусловлена низкой эффективностью перекрывания р-орбиталей карбонильных групп близ спироцентра и наличием единственной такой области в исследованных структурах.

2.4. Синтез несимметричных донорно-акцепторных спироциклов на основе 2,2'-спироби[индан]-1,1'-диона

В контексте создания органических светоизлучающих материалов на основе 2,2'-спироби[индан]-1,1'-диона представляет особый интерес синтез несимметричных, в частности донорно-акцепторных структур, поскольку для сходных систем на основе 9,9'-спиробифлуорена показано наличие TADF наряду с высокой квантовой эффективностью флуоресценции [118].

Для базового спироциклического блока **170b** возможны два направления модификации, приводящие к несимметричным структурам: кросс-сочетание по связи C-Br или конденсация Кнёвенагеля по одной из карбонильных групп с активной метиленовой компонентой (роданин, малонитрил и т.д.). В случае модификации спиро[4.4]нонан-1,6-диона посредством tandemной реакции [4+2]-циклоприсоединения/ароматизации получение несимметричных молекул осуществляется путём реакции моно-аддуктов с отличными диенами.

2.4.1. Синтез несимметричных спироциклов посредством tandemной реакции [4+2]-циклоприсоединения/ароматизации

Для демонстрации принципиальной возможности получения несимметричных спиросоединений по реакции [4+2]-циклоприсоединения/ароматизации в качестве диеновой компоненты использовали 1,3-дифенилизобензофуран, поскольку ранее было установлено

(Схема 51), что реакция с ним протекает за короткое время, а обработка реакционной массы не вызывает затруднений. В качестве диенофилов выбрали доступные моно-аддукты **189-s** и **203-s**. Несимметричные спироциклы **221** и **222** получены с выходами 48% и 23%, соответственно (Схема 58).

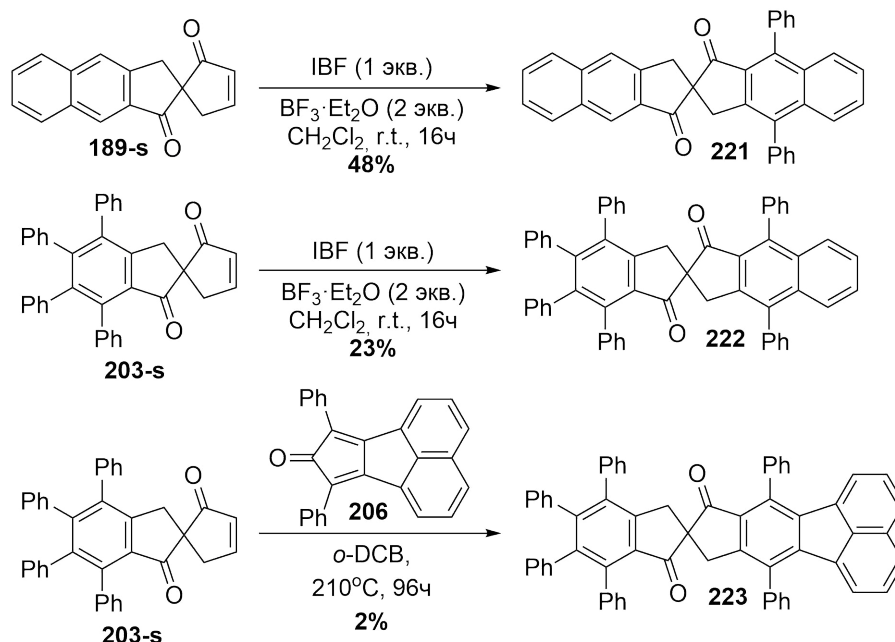


Схема 58. Получение несимметричных спироциклов **221-223**.

Также в качестве диена мы попытались использовать циклон **206**, однако выход продукта **223** оказался неудовлетворительным (2%) из-за низкой стерической доступности диенофильной компоненты в сочетании с низкой активностью диеновой компоненты.

Таким образом, показана возможность получения несимметричных спироциклов по тандемной реакции [4+2]-циклоприсоединения/ароматизации. Низкие выходы реакций связаны со стерической нагруженностью субстратов.

2.4.2. Синтез несимметричных спироциклов посредством реакции Кнёвенагеля

Помимо предложенного в предыдущей главе метода синтеза несимметричных структур, возможно введение асимметрии в спироцикл посредством модификации одной из карбонильных групп базового блока **170b** в рамках реакции Кнёвенагеля с малонитрилом.

Принципиальная возможность такой модификации исследована для спироцикла **170b** (Схема 59). Оказалось, что проведение конденсации с избытком малонитрила (13 экв.) в пиридине приводит исключительно к продукту конденсации Кнёвенагеля по одной из двух потенциально доступных карбонильных групп спироцикла **170b**, позволяя получать цианопроизводное **224** с выходом 48%. Такая селективность характерна и для соединений **229** и **230** (см. далее Схема 61), что связано, вероятно, со стерическими затруднениями повторной атаки

после первой конденсации. Оптимизация условий конденсации показала, что наилучшие выходы достигаются при кипячении спироцикла **170b** с избытком малононитрила в безводном пиридине. Присутствие кислоты Льюиса (2 экв. TiCl_4) привело лишь к снижению выхода продукта моноконденсации **224** (до 23%), а реакция в хлорбензоле с эквимольным количеством пиридина характеризовалась нулевой конверсией исходного спироцикла, в то время как использование сильного основания (NaNH) для генерации нуклеофила привело к полному разложению спироцикла **170b** (по данным ^1H ЯМР).

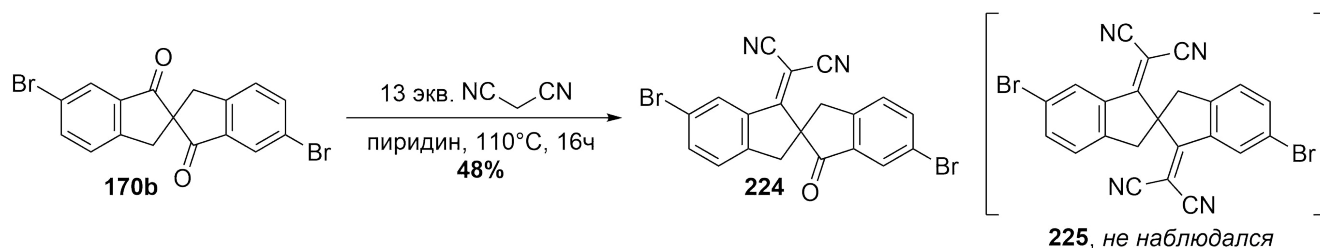


Схема 59. Проведение реакции Кнёвенагеля со спироциклом **170b**.

Показав таким образом реализуемость данной трансформации, мы далее сконцентрировали усилия на получении донорных спиросоединений, которые путем введения малононитрильного фрагмента могли быть модифицированы в D-spiro-A структуры. Для этого на первом этапе были синтезированы симметричные спироциклы **229** и **230**, содержащие донорные (карбазольные) фрагменты. Для осуществления финальной стадии кросс-сочетания была выбрана реакция Стилле, поскольку наличие двух карбонильных групп при четвертичном атоме углерода спироцентра делает подобные системы потенциально чувствительными к сильным нуклеофилам. Таким образом, ненуклеофильный протокол данной реакции, наряду с хорошей растворимостью оловоорганических соединений, позволяющей проводить превращение в мягких гомогенных условиях, является удобным вариантом удлинения π -системы.

Для этого сперва медь-катализируемым аминированием *para*-бромидбензола получали 9-(4-бромфенил)-9H-карбазол **227** с количественным выходом. Затем превращали его в соответствующее оловоорганическое соединение **228** последовательным металлизированием *n*-BuLi и переметаллизированием с Bu_3SnCl . Полученный продукт **228** использовали в следующей стадии без дополнительной очистки. Финальная стадия этой синтетической цепочки проведена в безводном ДМФА в присутствии каталитических количеств $\text{Pd(PPh}_3)_4$ при нагревании, что позволило с 24% выходом получить целевое соединение **229** (Схема 60). Попытка вовлечь спироцикл **170d** в реакцию Стилле в описанных условиях не увенчалась успехом: фиксировалась полная конверсия исходного дибромидида **170d**, однако по данным ^1H ЯМР целевого соединения в смеси продуктов реакции не наблюдалось. Спироцикл **230** удалось получить с выходом 15% в результате двукратного увеличения загрузки палладиевого катализатора (с 0,05 экв. до 0,10 экв.)

и использования добавки CuBr (0,20 экв.) (Схема 60). Так как известно, что CuBr способствует протеканию скорость определяющей реакции ассоциативного трансметаллирования путем связывания освободившегося трифенилфосфинного лиганда [163].

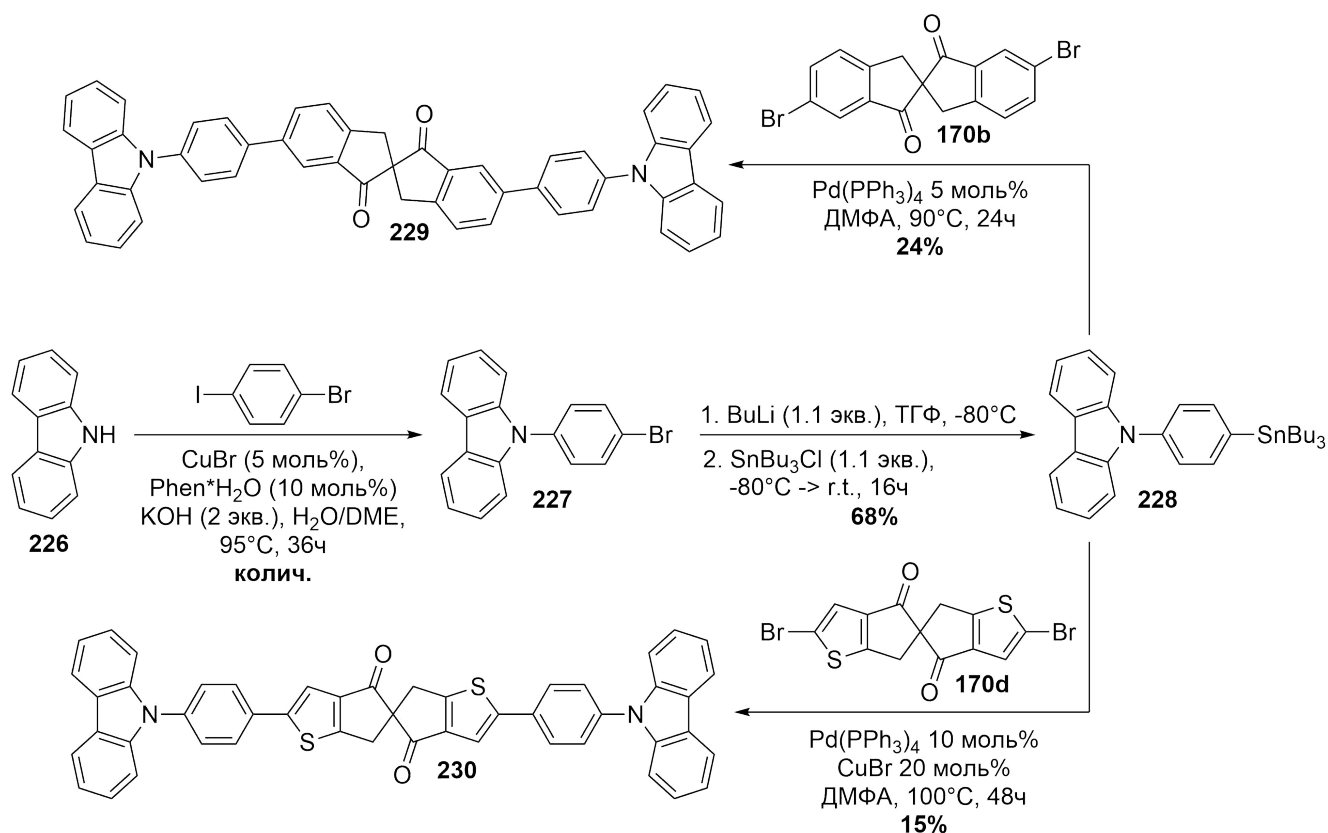


Схема 60. Получение спироциклов **229** и **230**.

Симметричный спироцикл **229** вводили в реакцию с 13 эквивалентами малонитрила в пиридине при кипячении, получая несимметричную структуру **231** с выходом 26% (Схема 61). В этих условиях тиофеновый спироцикетон **230** также реагировал с образованием целевого продукта **232** (по данным ¹H ЯМР), который, тем не менее, не удалось выделить в индивидуальном виде ввиду хроматографической однородности реакционной смеси.

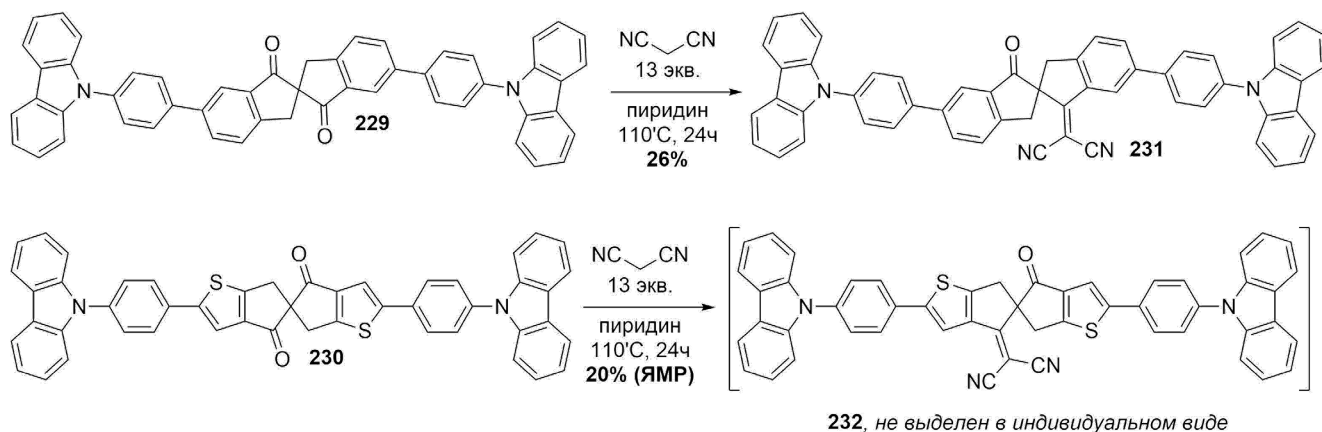


Схема 61. Конденсация спироциклов **229** и **230** с малонитрилом.

Для более детального изучения свойств спироцикла **231** синтезировали соединения, имеющие π -систему, совпадающую только с донорной или только с акцепторной частью исходной молекулы исходной молекулы **231** – соединения **233** и **234**, – поскольку сравнение их фотофизических свойств может помочь в исследовании влияния спиро сопряжения на внутримолекулярный перенос энергии в спироциклических донорно-акцепторных системах. Для получения этих соединений использовали следующую последовательность превращений: кросс-сочетание Стилле бромида **217** с органостаннаном **228**, и следующая за этим стадия конденсации Кнёвенагеля с малононитрилом в кипящем безводном пиридине (Схема 62).

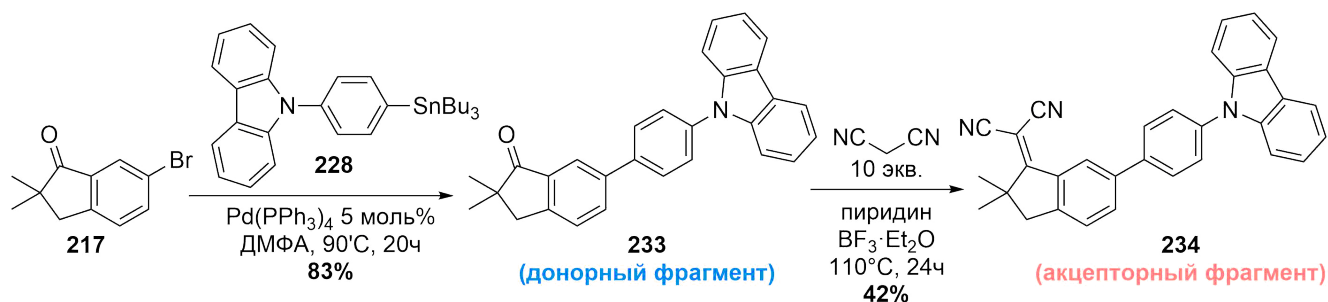


Схема 62. Получение структурных фрагментов спироцикла **231**.

Таким образом, показано, что конденсация производных 2,2'-спироби[индан]-1,1'-диона с малононитрилом протекает селективно только для одной карбонильной группы исследованных спироциклов и является доступным подходом к получению несимметричных донорно-акцепторных спиросоединений.

2.4.3. Синтез несимметричных спироциклов посредством Pd-катализируемых реакций кросс-сочетания Сузуки

Кросс-сочетание Сузуки арилбороновых кислот и их эфиров остаётся одним из самых эффективных методов построения сопряженных молекул через образование связей Ar-Ar' [164]. Электроноизбыточные (донорные, **238-239**) и электрононедостаточные (акцепторные, **240-241**) бороновые эфиры получали из соответствующих коммерчески доступных бромидов **227**, **235-237** посредством классической палладий-катализируемой реакции боририрования по Мияура в присутствии ацетата калия в качестве основания (Схема 63).

Классические условия кросс-сочетания Сузуки подразумевают использование сильного основания (зачастую водной щёлочи) для активации борорганического компонента [165], в свою очередь, присутствие в системе сильных нуклеофилов может вызвать разложение спироцикла **170b**. Таким образом, для осуществления кросс-сочетания спироцикла **170b** с арилбороновыми производными применили слабонуклеофильные условия: реакция проводилась в присутствии KF и KOAc в безводной среде. Фторид калия участвует в трёх процессах каталитического цикла: во-первых, фторид-ион необходим для кватернизации атома бора и

превращении борсодержащего фрагмента в хорошую уходящую группу в реакциях кросс-сочетания; во-вторых, фторид-анион замещает атом галогена в металлокомплексе, появляющемся после окислительного присоединения арилгалогенида. Образованная таким способом частица со связью Pd-F способна более активно координировать арилборное производное. В-третьих, фторид-анион промотирует стадию восстановительного элиминирования, поскольку образует малоустойчивый пентакоординированный комплекс палладия [166]. Основности второй добавки – ацетата калия – недостаточно для кватернизации боронового эфира, однако он также участвует в обмене с атомом галогена в органо-палладиевом комплексе, давая более реакционноспособный на стадии переметаллирования интермедиат [167]. При этом стоит отметить роль системы растворителей: если диоксан выступает в качестве стандартного растворителя в реакции Сузуки, то ДМФА отвечает за повышенную растворимость неорганических солей и обеспечение координационной ненасыщенности палладиевого катализатора [167].

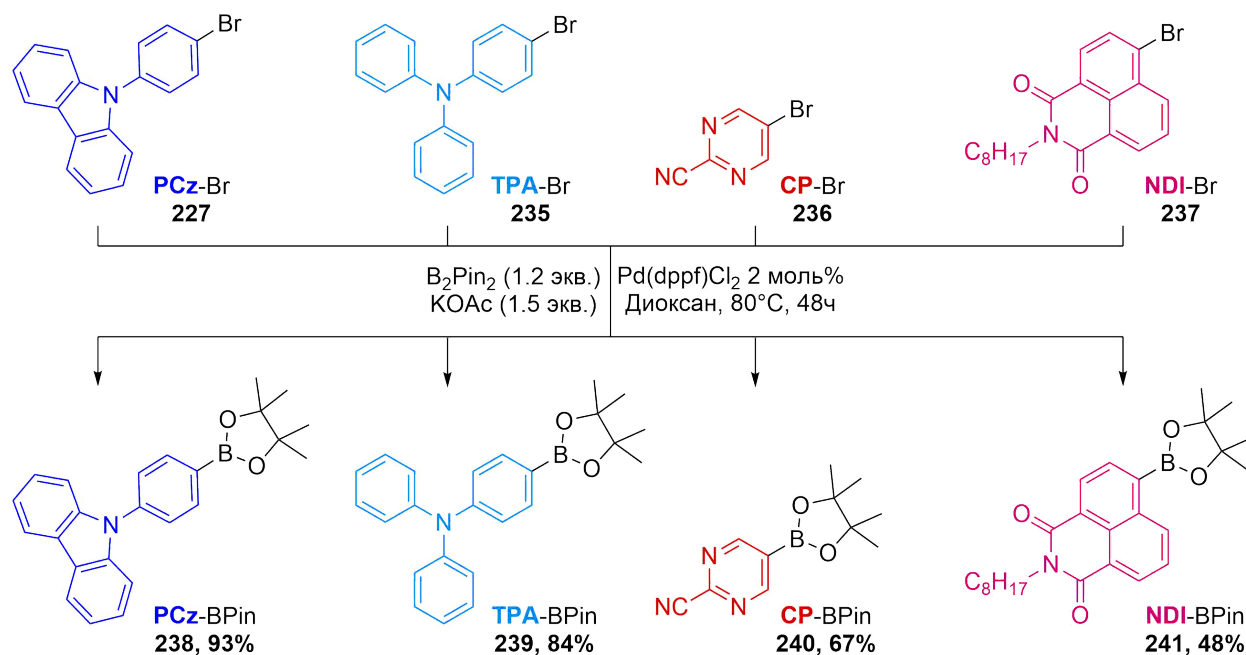


Схема 63. Получение донорных (238-239, синяя гамма) и акцепторных (240-241, красная гамма) пинаколилборанов, выступающих в роли реагентов в реакции кросс-сочетания Сузуки.

В рамках апробирования условий реакции кросс-сочетания Сузуки мы получили симметричный карбазолсодержащий спироцикл **229** в реакции дибромида **170b** с одним эквивалентом боронового эфира **238**. Неожиданно, что при эквимольном соотношении реагентов (Таблица 12, строка 1) в реакции не образуется даже следовых количеств продукта моно-сочетания, фиксируется только соединение **229**. Для получения продукта моно-сочетания заменили дибромид **170b** на его аналог **170-BrI**, содержащий более реакционноспособную на стадии окислительного присоединения связь C-I [168] (Таблица 12, строка 2). Тем не менее, по

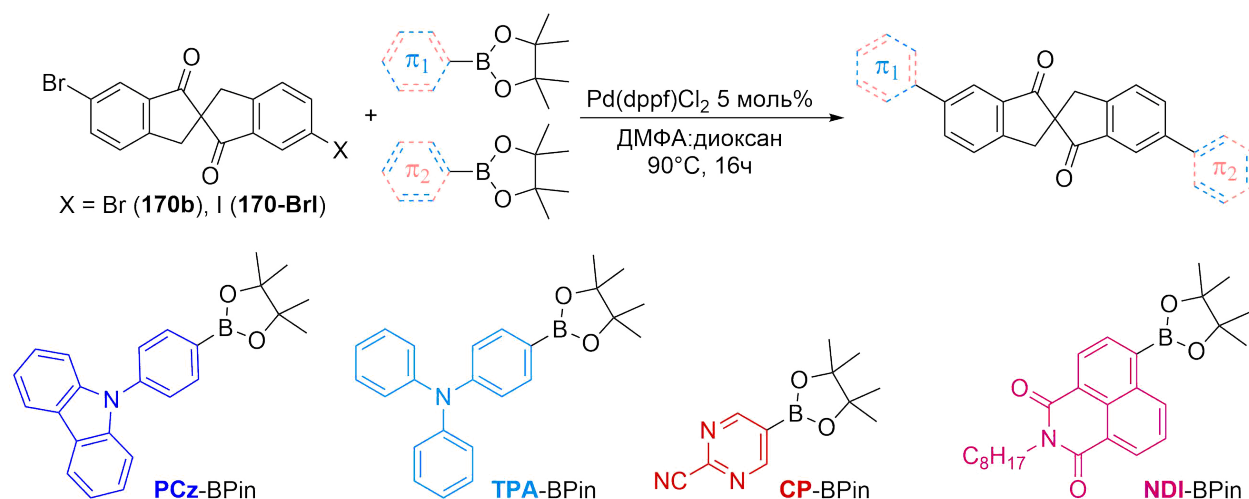
данным ^1H ЯМР вновь образовывался лишь продукт ди-присоединения **229**. Полученные данные позволяют высказать предположение о том, что лимитирующей стадией процесса является диффузия реагентов в «клетку» растворителя, покидает которую уже продукт диарилирования **229**. Руководствуясь этим допущением, можно ожидать, что распределение продуктов реакции будет определяться только относительным содержанием строительных блоков в системе.

Для проверки этой гипотезы, провели реакцию между дибромидом **170b** и эквимольной смесью нафталимидного **241** и карбазольного **238** бороновых эфиров, получив несимметричную D-spiro-A структуру **242** с выходом 6% (Таблица 12, строка 3), но при этом также выделив симметричный карбазолсодержащий спироцикл **229** с выходом по спироциклу 59%. Полученный результат однозначно демонстрирует значительно большую предпочтительность вовлечения в реакцию кросс-сочетания донорного фрагмента по сравнению с акцепторным (поскольку на стадии переметаллирования металлоцентр – Pd(II) – проявляет электрофильные свойства). Принимая это во внимание, для проведения реакции с цианопиримидиновым **240** и карбазолсодержащим **238** бороновыми эфирами (Таблиц 12, строки 4, 5) использовали 4,5-кратный избыток акцепторного блока, что привело к желаемому продукту, хоть и с неудовлетворительным выходом: после обеих попыток, в каждой из которых варьировалось количество активирующих добавок (по 4 экв. KF и KOAc в первой и по 22 экв. – во второй) удавалось выделить лишь следовые количества несимметричного спироцикла **243** с максимальным выходом 3%. Столь низкий выход может быть связан с деградацией пиримидинового фрагмента в условиях реакции.

Большого успеха удалось достичь при внедрении двух разных донорных блоков: реакция с эквимольной смесью трифениламинового **239** и карбазольного **238** бороновых эфиров протекает с образованием всех возможных продуктов (Таблица 12, строка 6), двух симметричных – **229** и **245**, – а также несимметричного **244**.

Неудачей обернулась попытка провести модификацию тиофенового спироцикла **170d** посредством реакции Сузуки, возможно, из-за большей донорности тиофенового спироцикла по сравнению с его бензольным аналогом **170b**, и, следовательно, пониженной реакционной способности на стадии окислительного присоединения в каталитическом цикле.

Таблица 12. Оптимизационная таблица проведения реакции кросс-сочетания Сузуки.



№	X	π ₁	π ₂	Условия	Продукты
1	Br	PCz (1 экв.)	-	KF (4 экв.), KOAc (4 экв.)	π ₁ , π ₂ = PCz, 229 ; 82%
2	I	PCz (1 экв.)	-	KF (4 экв.), KOAc (4 экв.)	π ₁ , π ₂ = PCz, 229 ^a
3	Br	PCz (1 экв.)	NDI (1 экв.)	KF (4 экв.), KOAc (4 экв.)	π ₁ , π ₂ = PCz, 229 ; 59% π ₁ = PCz, π ₂ = NDI, 242 ; 6%
4	Br	PCz (1 экв.)	CP (4,5 экв.)	KF (4 экв.), KOAc (4 экв.)	π ₁ = PCz, π ₂ = CP, 243 ; 3%
5	Br	PCz (1 экв.)	CP (4,5 экв.)	KF (22 экв.), KOAc (22 экв.)	^b
6	Br	PCz (1 экв.)	TPA (1 экв.)	KF (4 экв.), KOAc (4 экв.)	π ₁ , π ₂ = PCz, 229 ; 30% π ₁ = PCz, π ₂ = TPA, 244 ; 18% π ₁ , π ₂ = TPA, 245 ; 4%

^a – не выделено, продукт определен по данным ¹H ЯМР; ^b – по данным ¹H ЯМР зафиксированы следовые количества несимметричного продукта **243**.

На основе полученных данных можно заключить, что в слабонуклеофильных условиях проведения реакции Сузуки последовательно модифицировать спироциклические дигалогениды не удастся, даже в случае разных по реакционной способности групп (связь C-I vs. C-Br). Разработанная каталитическая система в силу своей активности, вероятно, делает лимитирующей стадией диффузию бороновых эфиров к каталитическому центру, давая исключительно продукт двойного сочетания. Помимо этого, при попытке получить несимметричную структуру, вводя в одну реакционную смесь борпроизводные разного электронного строения, следует брать значительный избыток акцепторного фрагмента ввиду его уступающей донорному фрагменту реакционной способности. При этом, основными продуктами в этом случае будут оставаться симметричные донор-содержащие ди-замещённые спиросоединения.

Таким образом, показана возможность получения несимметричных спироциклических соединений в рамках Pd-катализируемого кросс-сочетания двух различных арилбороновых

эфиров и спироциклического диалогенида в слабонуклеофильных условиях. Получение продуктов моносочетания в используемых условиях затруднено.

2.4.4. Исследование оптических свойств несимметричных соединений, полученных посредством конденсации Кнёвенагеля

Исследование оптических свойств несимметричного спироцикла **231**, а также его донорного и акцепторного фрагментов, содержащих карбонильную группу и малонитрильный фрагмент (соединения **233** и **234**, соответственно), было решено начать с определения величины оптического зазора E_g , а также энергий первого синглетного S_1 и триплетного T_1 электронных возбужденных состояний. Для этого для каждого из соединений были зарегистрированы спектры поглощения (График 3, а), флуоресценции (График 3, б) и фосфоресценции (График 3, с). Касательная к наиболее длинноволновой части спектра поглощения вещества отсекает при пересечении с базовой линией величину E_g , в то время как касательные к наиболее коротковолновым частям спектров флуоресценции с фосфоресценции соединения отсекают энергии S_1 и T_1 , соответственно. Полученные данные суммированы в таблице 13.

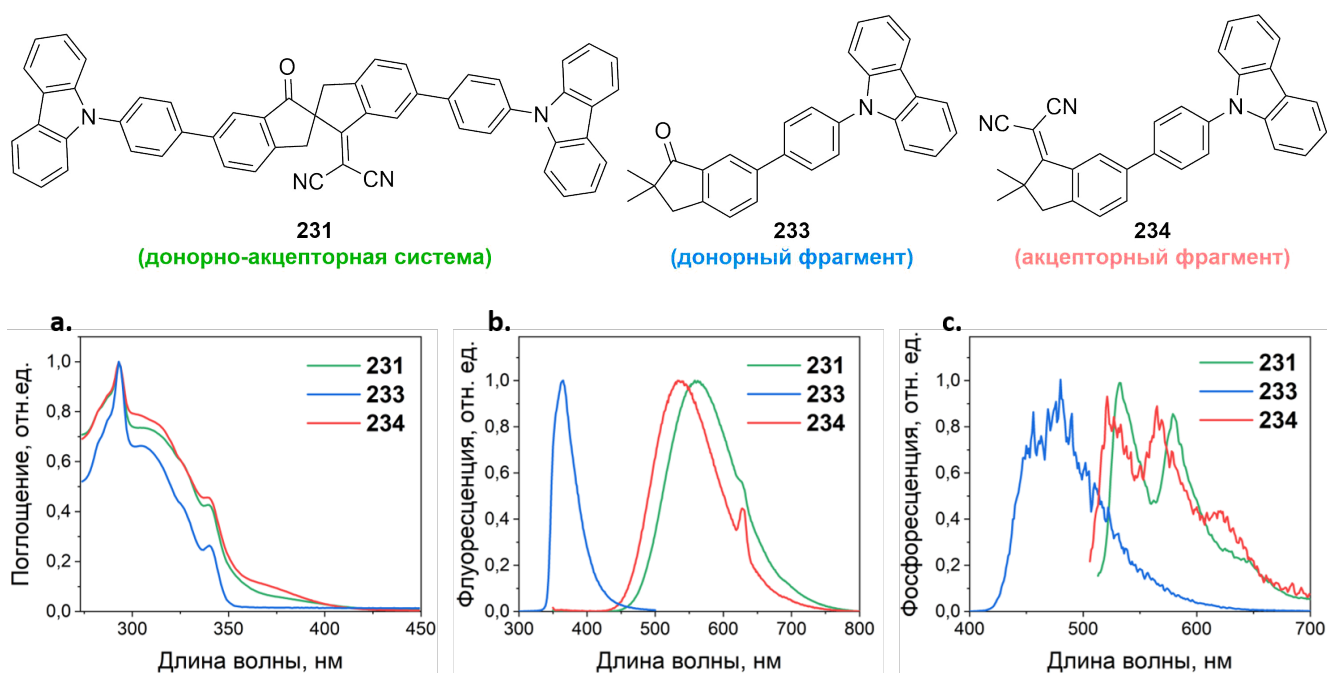


График 3. (а) Спектры поглощения для соединений **231**, **233**, **234** (2-Ме-ТГФ, $C = 10^{-5}$ М, 298К);
 (б) Спектры флуоресценции соединений **231**, **233**, **234** (2-Ме-ТГФ, $C = 10^{-5}$ М, 298К;
 возбуждение на 315 нм); (с) Спектры фосфоресценции соединений **231**, **233**, **234** (2-Ме-ТГФ,
 $C = 10^{-5}$ М, 77К; возбуждение на 315 нм)

Спектры поглощения (График 3, а) всех исследованных соединений демонстрируют сходство, связанное с их структурным единством. Так, наиболее интенсивные полосы в районе 292, 307, 326 и 340 нм соответствуют $\pi \rightarrow \pi^*$ и $n \rightarrow \pi^*$ переходам во фрагменте карбазола, в то

время как переходы, обусловленные наличием фениленового и инданового фрагмента, находятся вне рабочего диапазона спектрометра (< 250 нм). Стоит отметить, что полоса переноса заряда (плечо в районе 350-400 нм) наиболее выражена для соединений, содержащих малонитрильный фрагмент – спироцикла **231** и акцепторного фрагмента **234** – в силу большей электронодефицитности данной функциональной группы по сравнению с карбонильной группой в соединении **233** (полоса переноса заряда крайне слабо выражена). Поскольку каждый из исследуемых эмиттеров принадлежит к структурному типу «донор-линкер-акцептор», то энергии ВЗМО и НСМО молекул в основном определяются энергиями соответствующих орбиталей в донорном и акцепторном фрагментах, соответственно. Так, в соединении **233** в качестве акцептора выступает производное кетона, чья НСМО более дестабилизирована по сравнению с производным малонитрила в соединении **234**, что и приводит к большей величине E_g для структуры **233**.

Спектры флуоресценции всех исследованных структур (График 3, **b**) характеризуются наличием единственной бесструктурной полосы эмиссии на 365 нм (**233**), 533 нм (**234**) и 558 нм (**231**). Интересно отметить, что, исходя из общих предположений, можно было бы ожидать наличия двух полос эмиссии в спектре флуоресценции несимметричного спироцикла **231**, поскольку он состоит из двух слабо взаимодействующих флуорофоров, спектры эмиссии которых должны мало отличаться от спектров флуоресценции молекул-фрагментов **233** и **234**. В действительности, фиксируется одна полоса, соответствующая смещённой в результате спиросопряжения полосе эмиссии акцепторного фрагмента **234**, что свидетельствует о возможности внутримолекулярного транспорта энергии в полученной структуре **231** (График 4, **a**). Перенос энергии с одной π -подсистемы на другую (с карбонилсодержащей части молекула на циано-замещённый фрагмент) с последующей эмиссией подтверждается также значительным перекрыванием спектра эмиссии донорного фрагмента **233** со спектром поглощения акцепторного фрагмента **234** (График 4, **b**), что позволяет предположить Фёрстеровский механизм переноса. Явление транспорта энергии с одной π -подсистемы на другую является перспективным феноменом и может быть использовано для увеличения области поглощения молекулы, сохраняя при этом положение максимума эмиссии.

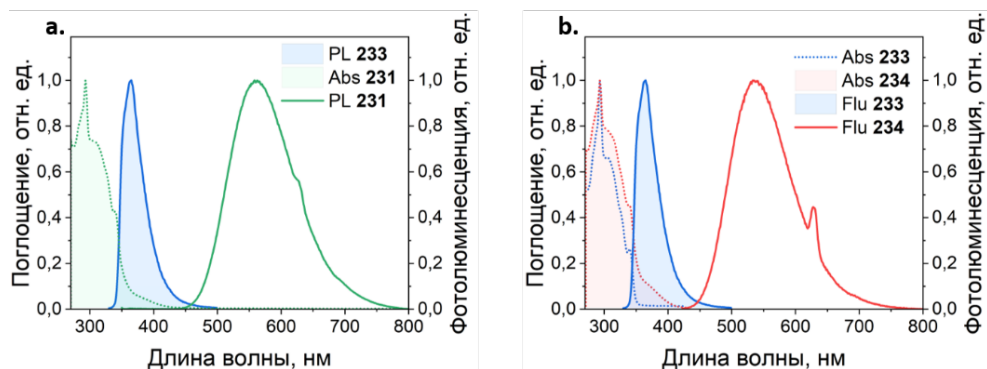
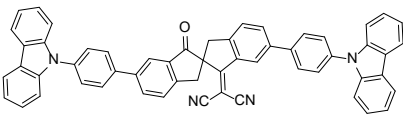
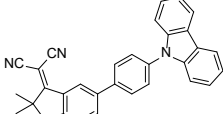
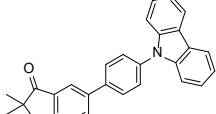


График 4. Доказательство переноса энергии в соединении **231**; обозначения:

PL – фотолюминесценция, *Abs* – поглощение, *Flu* – флуоресценция (2-Ме-ТГФ, $C = 10^{-5}$ M, 298K; возбуждение на 315 нм).

Спектры фосфоресценции (График 3, с) показывают аналогичное спектрам флуоресценции поведение: для несимметричного спироцикла **231** и акцепторного фрагмента **234** спектры имеют схожую форму и смещены относительно друг друга на ~ 10-15 нм, в то время как спектр фосфоресценции донорного фрагмента **233** значительно удалён от них. Тонкая структура спектров проявляется из-за пониженной температуры (77 K), при которой осуществлялась регистрация спектров.

Таблица 13. Оптические параметры соединений **231**, **233**, **234**.

Соединение			
	231	234	233
S₁, эВ	2,62	2,71	3,53
T₁, эВ	2,40	2,47	2,93
ΔE_{СТ}, эВ	0,22	0,24	0,60
E_g, эВ	2,92	2,99	3,54
E(ВЗМО), эВ	-4,98	-5,49	-5,42
E(НСМО), эВ	-2,06	-2,50	-1,88

Результаты времяразрешённых экспериментов для несимметричного спироцикла **231**, и акцепторного фрагмента **234** представлены на графике 5. Исходя из полученных ранее данных об энергиях энергия S₁ и T₁ состояний для полученных молекул можно сделать вывод, что эффективность TADF для них низка из-за значительной разницы в энергиях указанных состояний (ΔE_{СТ} порядка 0,2 эВ). Однако спектры на графике 5 (зарегистрированные в аргоне) имеют биэкспоненциальный характер, характерный для TADF-эмиттеров. Спадание интенсивности люминесценции в совокупности с уменьшением времени свечения при насыщении системы кислородом также подтверждают присутствие TADF в данных системах.

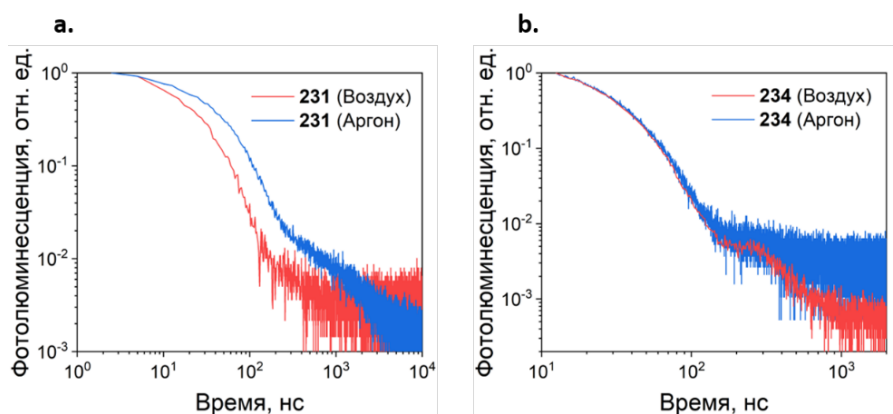


График 5. Временноразрешенные спектры эмиссии соединений **231** (a) и **234** (b) в присутствии и в отсутствие кислорода.

Таким образом, в исследованном несимметричном спироцикле **231** наблюдается транспорт энергии с донорного фрагмента молекулы на акцепторный по Ферстеровскому механизму (о чем свидетельствует перекрывание спектров эмиссии донорного фрагмента и спектра поглощения акцепторного фрагмента), а также термически активируемая задержанная флуоресценция, что подтверждается данными временноразрешенной флуоресцентной спектроскопии.

2.4.5. Исследование оптических свойств несимметричных соединений, полученных посредством Pd-катализируемых реакций кросс-сочетания

Для несимметричного спироцикла **242**, содержащего нафталимидный и карбазольный фрагменты, были зарегистрированы спектры флуоресценции и фосфоресценции при комнатной температуре и 77 К (График 6). Спектр флуоресценции при комнатной температуре представлен одной полосой с максимумом на 409 нм, в то время как при пониженной температуре проявляется тонкая структура спектра (392 нм, 409 нм), вызванная, вероятно, уменьшением числа колебательных степеней свободы в молекуле. Абсолютный квантовый выход люминесценции **242** составил 21% (измерено в интегрирующей сфере).

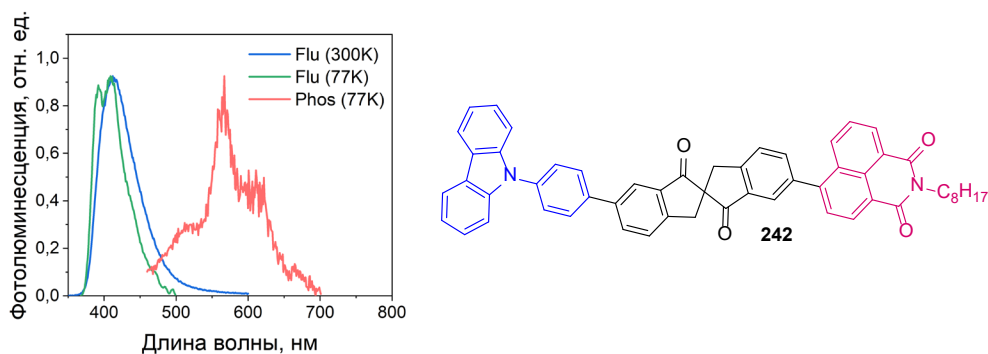


График 6. Спектры фотолуминесценции несимметричного спироцикла **242**; обозначения: Flu – флуоресценция, Phos – фосфоресценция; (2-Ме-ТГФ, $C = 10^{-5}$ М; возбуждение на 315 нм).

Регистрация времяразрешённых спектров эмиссии для спироцикла **242** проводилась либо в растворе, содержащем кислород (График 7, красная линия), либо в растворе, насыщенном аргоном для минимизации тушения триплетных возбужденных состояний (График 7, синяя линия). Как видно из представленных спектров, интенсивность люминесценции снижается в присутствии кислорода, однако различие невелико. Это может говорить как об отсутствии вовлечения триплетных состояний в излучательный процесс, так и о крайне эффективном обратном интеркомбинационном рассеянии триплетных состояний в синглетные (RISC), протекающем быстрее, чем происходит тушение триплетных экситонов кислородом. Спектры имеют биэкспоненциальный вид, типичный для TADF-эмиттеров, с характерным временем быстрой компоненты флуоресценции порядка 1 нс (График 7, **a**), и задержанной компоненты порядка 500 нс (График 7, **b**). Задержанная компонента излучения может быть вызвана, потенциально, триплет-триплетной аннигиляцией или излучением эксимеров, однако вероятность данных процессов мала при использованной концентрации раствора ($C = 10^{-5}$ M).

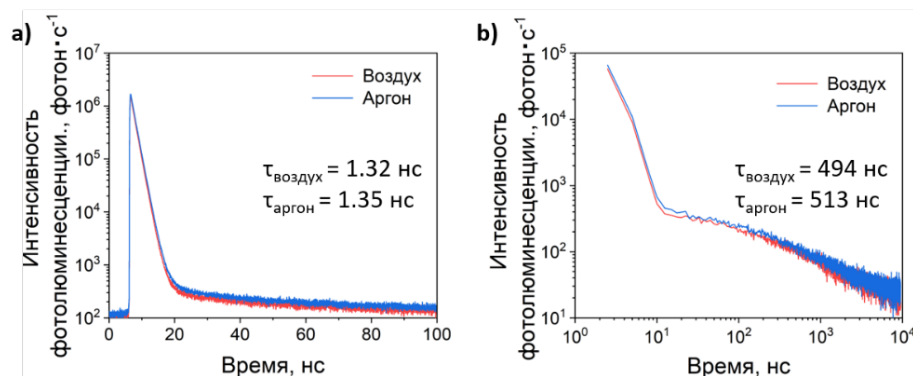


График 7. Времяразрешённые спектры эмиссии спироцикла **242** в присутствии и в отсутствие кислорода; (a) спектр на коротких временах (до 10 нс; линейная шкала времени), (b) спектр на длительных временах (до 10 мкс; логарифмическая шкала времени).

Таким образом, можно резюмировать, что использование спироциклического структурного фрагмента спиро[4.4]нонан-1,6-диона является перспективным с точки зрения синтеза несимметричных донорно-акцепторных структур, потенциальных TADF-эмиттеров. Целевые несимметричные соединения можно получать несколькими принципиально различными путями, снижая тем самым вероятность того, что стадия образования спироцикла станет «бутылочным горлышком» всего синтеза. Помимо этого, для спироциклических соединений, содержащих ароматические заместители в обоих циклах, доказано неклассическое спиро сопряжение за счёт перекрывания электронных плотностей двух взаимодействующих π -подсистем близ четвертичного атома углерода. В контексте создания TADF-эмиттеров с пространственно разделёнными ВЗМО и НСМО это означает увеличение, а в общем случае возможность тонкой настройки, силы осциллятора излучательного перехода $S_1 \rightarrow S_0$, что ведёт к

повышению внутреннего квантового выхода люминесценции получаемых материалов. Разработанные методы изменения окружения спироцентра, равно как и способы модификации связанных π -подсистем посредством реакций кросс-сочетания открывают простор для синтеза органических материалов с множеством наперед заданных свойств.

Глава 3. Экспериментальная часть

Материалы. Исходные материалы были приобретены у коммерческих поставщиков (Sigma-Aldrich, Acros Organics, Alfa Aesar) и использовались без дополнительной очистки. Тетрагидрофуран и дихлорметан обезвожены перегонкой над алюмогидридом лития и пентоксидом фосфора, соответственно; *орто*-дихлорбензол и толуол обезвожены перегонкой над гидридом кальция и металлическим натрием с бензофеноном в качестве индикатора, соответственно; пиридин выдержан над активированными молекулярными ситами 4Å не менее 48 часов перед использованием. *N,N*-диметилформамид и диоксан выдержаны над активированными молекулярными ситами 3Å не менее 48 часов перед использованием. Бензилбромиды **167a-g** синтезированы по литературным методикам [169–173]. Оловоорганические производные **212a-d** синтезированы по литературным методикам [145; 160; 162].

Синтез. Обработка и очистка реакционных смесей проводились на воздухе. Аналитическую тонкослойную хроматографию проводили с использованием пластин Macherey-Nagel Kieselgel 60 PF₂₅₄, покрытых силикагелем (0,25 мм); полученные хроматограммы проявляли в парах йода или анализировали при УФ-облучении (254 и 365 нм). Препаративную тонкослойную хроматографию проводили с использованием вручную нанесённых пластин (20 × 20 см, 30 г силикагеля Merck 60 PF₂₅₄, содержащего гипс). Колоночную хроматографию проводили с использованием Macherey-Nagel Kieselgel 60 (40–63 мкм). Растворы концентрировали на ротационном испарителе при пониженном давлении в вакууме мембранного насоса (80 мм. рт. ст.)

Характеризация соединений. Аналитические исследования проводились в Химическом сервисном центре коллективного пользования НИОХ СО РАН, ЦКП «Масс-спектрометрические исследования» Международного томографического центра СО РАН и в Новосибирском государственном университете.

Спектры ядерного магнитного резонанса (ЯМР) зарегистрированы на спектрометрах Bruker AVANCE III 500 (на частотах 500.03, 125.73, 470.01 МГц для ядер ¹H, ¹³C, ¹⁹F, соответственно) и Bruker AVANCE III 400 (на частотах 400.13 и 100.61 МГц для ядер ¹H и ¹³C, соответственно). Химические сдвиги сигналов (δ) приведены в миллионных долях (м.д.), значения констант спин-спинового взаимодействия (*J*) в герцах (Гц). В качестве внутреннего стандарта использовали остаточные сигналы растворителя в CDCl₃ (δ_H 7.26, δ_C 77.16 м.д.) и DMSO-d₆ (δ_H 2.50, δ_C 39.50 м.д.). Химические сдвиги в спектрах ¹⁹F ЯМР приведены относительно внешнего стандарта (гексафторбензол). Спектры ¹³C, ¹⁹F ЯМР зарегистрированы в режиме развязки от протонов. Мультиплетность сигналов указана следующим образом:

s (синглет), d (дублет), t (триплет), q (квартет), p (квинтет) и как комбинации данных расщеплений – dd (дублет дублетов), dt (дублет триплетов) и т.д.

Для регистрации масс-спектров, определения молекулярных масс и элементного состава использовали масс-спектрометр высокого разрешения DFS Thermo Scientific, США (в режиме полного сканирования в диапазоне m/z 0-800, ионизация электронным ударом 70 эВ, прямой ввод образца); температура ионизационной камеры 220-270°C. Масс-спектры высокого разрешения MALDI были получены на приборе Ultraflex III TOF/TOF 200 (Bruker Daltonics).

Элементный анализ проведён с помощью CHN-анализатора (EURO EA).

Температуры плавления определялись на приборе METTLER TOLEDO FP900, США.

Инфракрасные спектры регистрировали в режиме НПВО с использованием ИК-Фурье спектрометра Agilent Cary 630 в чистом виде (комнатная температура, 4000-600 cm^{-1}).

Анализ реакционных масс при оптимизационных исследованиях проводили с использованием установки ГХ-МС (ГХ: Agilent Technologies 6890N; квадрупольный масс-анализатор: Agilent Technologies 5973 inert; автосамплер: Agilent Technologies 7683 Series). Колонка для ГХ: HP5MS (30 м x 0,320 мм, 0,5 мкм). Температурный режим: 50°C (5 мин), нагрев до 280°C с градиентом 10°/мин, 280°C (15 мин). Задержка растворителя: 3 мин. Полученные хроматограммы анализировали с использованием базы данных масс-спектров NIST11.

Циклические вольтамперометрические измерения проводили в дегазированном 10^{-5} М растворе аналита (растворитель – безводный хлористый метилен) на Р-8 Nano потенциостате/гальваностате (Элинс, Россия) в сочетании с трехэлектродной ячейкой; в качестве электролита использован 0,1 М тетрабутиламмония гексафторфосфат. Стеклоуглеродный дисковый электрод ($d = 3$ мм), Pt проволока и Ag/AgCl электрод использовались в качестве рабочего, вспомогательного и электрода сравнения, соответственно. Электрод сравнения был откалиброван по окислительно-восстановительному потенциалу ферроцена Fc/Fc^+ (-4.8 эВ). В силу необратимости или квазиобратимости процессов окисления в анализируемых системах для вычисления энергии ВЗМО использовались потенциалы начала окисления, а не потенциалы полуволн. Измерение проводилось путем проведения касательной к возрастающей части пика окисления, пересечение которой с продолжением базовой линии определялось как потенциал начала окисления; полученное значение нормировалось относительно потенциала окисления ферроцена Fc/Fc^+ (-4.8 эВ).

Спектры поглощения зарегистрированы на спектрофотометре УФ-видимого диапазона Cary 60 (Agilent) в безводном хлористом метиле. Концентрация раствора – 10^{-5} М, длина кюветы – 1 см. Стационарные спектры флуоресценции зарегистрированы на спектрофлуориметре Cary Eclipse (Agilent) в 2-метилтетрагидрофуране (2-Ме-ТГФ) на длине волны возбуждения 315 нм; концентрация раствора – 10^{-5} М, длина кюветы – 1 см. Абсолютный

квантовый выход определен для 10^{-5} М растворов веществ в безводном хлористом метиле с использованием комплекса для измерения абсолютного квантового выхода люминесценции кристаллов и тонких пленок: источник света с настраиваемой длиной волны излучения Newport TLS-300XU (длина волны 250-1800 нм), интегрирующая сфера Newport 819C-SL-3.3 (Spectralon), модульный оптоволоконный спектрометр OceanInsight QE PRO (275-1075 нм); длина кварцевой кюветы – 1 см, длина волны возбуждения – 315 нм. Времяразрешённые измерения выполнены на комплексе для изучения кинетики фотолюминесценции на основе платы счета фотонов TimeHarp 260, импульсного лазера LDH-I-IB-375-P (375 нм), монохроматора и детектора фотонов (PMA-Hybrid-40, Picoquant); 10^{-5} М раствор в хлористом метиле, длина кварцевой кюветы – 1 см, длина волны возбуждения – 375 нм. Перед фотофизическими измерениями каждое из исследуемых веществ дополнительно очищали методом препаративной тонкослойной хроматографии. Оптическая чистота соединений подтверждалась сравнением спектров возбуждения и поглощения.

Рентгеноструктурный анализ монокристаллов фаз проводился с использованием метода ω - и ϕ -сканирования с шагом 0.5° . В качестве источника излучения использовалось $\text{MoK}\alpha$ излучение. Эксперимент для фазы **139** проводился на дифрактометре Bruker KAPPA APEX II. Прибор оснащен четырехкружным гониометром, CCD детектором APEX II, имеет тонкофокусную герметичную трубку Mo, а также графитовый монохроматор. Измерение проводилось при комнатной температуре. Эксперименты для фаз **170a**, **c-j**, **184-s**, **184-d**, **189-s**, **211** проводились на дифрактометре Bruker D8 Venture. Этот прибор имеет трехкруговой гониометр с фиксированным χ , детектором CMOS PHOTON III. В качестве источника использовался микрофокусный Mo- μS 3.0 с фокусирующими зеркалами Монтеля. Измерения проводились в термостате с потоком N_2 при температуре 150 К. Обработка данных проводилась с использованием пакетов APEX 2/APEX 3. Кристаллические структуры были определены с помощью программ ShelXT и уточнены при помощи ShelXL, с использованием графического интерфейса Olex2. Атомные смещения для неводородных атомов уточнялись в гармоническом анизотропном приближении. Остаточные пики на картах разностной электронной плотности для **184-s**, **184-d** указывают на частичное разупорядочение фрагментов C5O. Сумма занятостей альтернативных мажорных и минорных позиций атомов O была ограничена как единица. Атомные смещения минорных атомов O были уточнены изотропно. Поскольку атомы C фрагментов C5O не были расщеплены в структурных моделях, расстояния C-O в некоторых минорных ориентациях были систематически ниже предполагаемых. Атомы водорода были расположены геометрически и уточнены в модели "наездника". Все изученные структуры были депонированы в Кембриджскую базу кристаллографических данных (CCDC), уникальные

идентификаторы указаны в экспериментальной части при соответствующих соединениях. Сводная таблица параметров приведена в приложениях 1, 2.

Общая методика алкилирования малоновых эфиров, протокол А.

К раствору диметил- или диэтилмалоната (1 экв.) в безводном ТГФ (2 мл/ммоль малонового эфира) добавили гидрид натрия (60% в минеральном масле; 2,1 экв.) тремя равными порциями с интервалом в 5 минут. После прекращения выделения газа (примерно через 15 минут), добавили соответствующий бромметиларен (2 экв.) одной порцией. Реакционную смесь перемешивали при комнатной температуре в течение 12 часов, непрореагировавший NaH нейтрализовали водой (20 мл) и разбавили диэтиловым эфиром (2 мл/ммоль малонового эфира). Органический слой отделили, а водный слой дважды экстрагировали диэтиловым эфиром (2 мл/ммоль малонового эфира). Объединенный органический экстракт промыли насыщенным раствором NaCl (50 мл), сушили над безводным MgSO₄, осушитель отфильтровали, раствор концентрировали при пониженном давлении. После очистки остатка методом колоночной хроматографии получили соответствующий 2,2-замещённый малоновый эфир.

Общая методика алкилирования малоновых эфиров, протокол В.

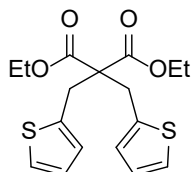
К раствору MeONa, который был получен *in situ* из натрия (2,25 экв.) и безводного метанола (0,5 мл/ммоль натрия) при интенсивном перемешивании в течение 30 минут, по каплям добавляли диметилмалонат (1 экв.). Раствор перемешивали при комнатной температуре в течение 30 минут, затем охлаждали до 0°C, выпадал белый осадок. Соответствующий бромметиларен (2 экв.) добавили одной порцией и перемешивали при 0°C в течение 30 мин, после чего температуру повысили до комнатной. После перемешивания при комнатной температуре в течение 12 часов, к реакционной массе добавили водный раствор HCl (1 М) до pH = 4. Выпавший белый осадок отфильтровали, промыли водой (3x10 мл) и высушили в высоком вакууме до постоянного веса, получив соответствующий 2,2-замещённый малоновый эфир. Дополнительная очистка не требовалась.

Общая методика алкилирования малоновых эфиров, протокол С.

К раствору ди-*трет*-бутилмалоната (1 экв.) в безводном ТГФ (2 мл/ммоль малонового эфира) добавили MeONa (2,1 экв.) одной порцией. Полученную суспензию перемешивали при комнатной температуре в течение 30 минут, затем охладили до 0°C. Соответствующий бромметиларен (2 экв.) добавили одной порцией и перемешивали при 0°C в течение 30 мин, после чего температуру повысили до комнатной. После перемешивания при комнатной температуре в течение 12 часов, к реакционной смеси добавили воду (20 мл) и разбавили диэтиловым эфиром (2 мл/ммоль малонового эфира). Органический слой отделили, а водный слой дважды экстрагировали диэтиловым эфиром (2 мл/ммоль малонового эфира).

Объединенный органический экстракт осушили над безводным MgSO_4 , осушитель отфильтровали, раствор концентрировали при пониженном давлении. После очистки остатка методом колоночной хроматографии получили соответствующий 2,2-замещённый малоновый эфир.

Диэтил-2,2-бис(тиофен-2-илметил)малонат, (168a)



Соединение синтезировано в соответствии с общей методикой алкилирования малоновых эфиров, протокол А.

Загрузки реагентов: диэтилмалонат (2,40 г, 2,3 мл, 15 ммоль, 1 экв.), 2-(бромметил)тиофен (5,32 г, 30 ммоль, 2 экв.), NaN (60% в минеральном масле; 1,36 г, 34 ммоль, 2,27 экв.), безводный ТГФ (30 мл).

Очистка: колоночная хроматография (силикагель; гексан/ CH_2Cl_2 от 1:0 до 0:1).

Выход: светло-оранжевая вязкая жидкость (5,00 г, 94%).

$^1\text{H ЯМР}$ (500 МГц, CDCl_3) δ , м.д., (J , Гц): 7.19 (dd, $J = 5.2, 1.2$ Гц, 2H), 6.95 (dd, $J = 5.2, 3.4$ Гц, 2H), 6.89 (d, $J = 3.1$ Гц, 2H), 4.20 (q, $J = 7.1$ Гц, 4H), 3.49 (s, 4H), 1.25 (t, $J = 7.1$ Гц, 6H).

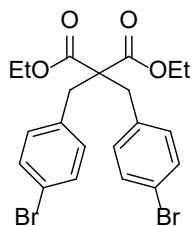
$^{13}\text{C ЯМР}$ (126 МГц, CDCl_3) δ , м.д.: 170.1, 137.6, 127.8, 126.8, 125.0, 61.8, 60.2, 32.4, 14.1.

МСВР (EI) m/z : вычислено для $[\text{M}^+]$ $\text{C}_{17}\text{H}_{20}\text{O}_4\text{S}_2$ 352.0798; найдено 352.0792.

ИК (KBr), ν , cm^{-1} : 2982, 1736, 1437, 1296, 1244, 1205, 1147, 700.

Элементный анализ: вычислено для $\text{C}_{17}\text{H}_{20}\text{O}_4\text{S}_2$: C, 57.93; H, 5.72; S, 18.19; найдено: C, 58.32; H, 5.64; S, 18.19.

Диэтил-2,2-бис(4-бромбензил)малонат, (168b)



Соединение синтезировано в соответствии с общей методикой алкилирования малоновых эфиров, протокол А.

Загрузки реагентов: диэтилмалонат (3,15 г, 3,0 мл, 20 ммоль, 1 экв.), 4-бромбензилбромид (10,00 г, 40 ммоль, 2 экв.), NaN (60% в минеральном масле; 1,80 г, 45 ммоль, 2,25 экв.), безводный ТГФ (40 мл).

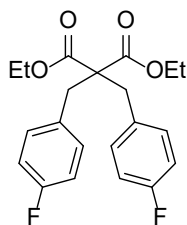
Очистка: колоночная хроматография (силикагель; гексан/ CH_2Cl_2 от 1:0 до 0:1).

Выход: белый порошок (9,167 г, 92%).

Спектральные данные совпадают с приведенными в литературе [43].

¹H ЯМР (500 МГц, CDCl₃) δ, м.д., (J, Гц): 7.39 (d, J = 8.4 Гц, 4H), 7.02 (d, J = 8.4 Гц, 4H), 4.10 (q, J = 7.1 Гц, 4H), 3.15 (s, 4H), 1.16 (t, J = 7.1 Гц, 6H).

Диэтил-2,2-бис(4-фторбензил)малонат, (168c)



Соединение синтезировано в соответствии с общей методикой алкилирования малоновых эфиров, протокол А.

Загрузки реагентов: диэтилмалонат (3,15 г, 3,0 мл, 20 ммоль, 1 экв.), 4-фторбензилбромид (7,572 г, 40 ммоль, 2 экв.), NaH (60% в минеральном масле; 1,80 г, 45 ммоль, 2,25 экв.), безводный ТГФ (40 мл).

Очистка: колоночная хроматография (силикагель; гексан/CH₂Cl₂ от 1:0 до 0:1).

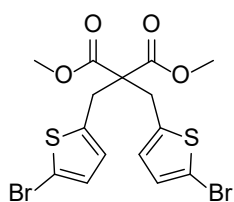
Выход: белый порошок (5,570 г, 74%).

¹H ЯМР (500 МГц, CDCl₃) δ, м.д., (J, Гц): 7.12 (dd, J = 8.5, 5.4 Гц, 4H), 6.95 (t, J = 8.6 Гц, 4H), 4.09 (q, J = 7.1 Гц, 4H), 3.18 (s, 4H), 1.15 (t, J = 7.1 Гц, 6H).

¹³C ЯМР (126 МГц, CDCl₃) δ, м.д.: 170.9, 162.2 (d, J = 245.5 Гц), 131.8 (d, J = 7.9 Гц), 130.5 (d, J = 7.8 Гц), 115.2 (d, J = 21.3 Гц), 61.5, 60.4, 39.0, 14.0.

¹⁹F ЯМР (470 МГц, CDCl₃) δ, м.д.: -116.97 (m).

Диметил-2,2-бис((5-бромтиофен-2-ил)метил)малонат, (168d)



Соединение синтезировано в соответствии с общей методикой алкилирования малоновых эфиров, протокол В.

Загрузки реагентов: диэтилмалонат (522 мг, 0,5 мл, 3,3 ммоль, 1 экв.), 2-бром-5-(бромметил)тиофен (1,67 г, 6,5 ммоль, 2 экв.), натрий (161 мг, 7 ммоль, 2,1 экв.), безводный MeOH (10 мл).

Очистка: колоночная хроматография (силикагель; гексан/CH₂Cl₂ от 1:0 до 0:1).

Выход: светло-жёлтое вязкое масло (1,45 г, 91%).

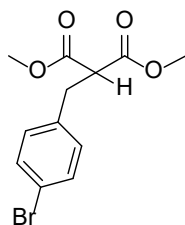
¹H ЯМР (400 МГц, CDCl₃) δ, м.д., (J, Гц): 6.88 (d, J = 3.7 Гц, 2H), 6.60 (d, J = 3.7 Гц, 2H), 3.75 (s, 6H), 3.38 (s, 4H).

^{13}C ЯМР (101 МГц, CDCl_3) δ , м.д.: 170.1, 139.0, 129.7, 128.4, 111.4, 59.9, 53.0, 33.2.

МСВР (EI) m/z : вычислено для $[\text{M}^+]$ $\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{Br}_2\text{O}_4\text{S}_2$ 479.8695; найдено 479.8689.

ИК (KBr), ν , cm^{-1} : 2951, 1738, 1439, 1228, 1201, 1146, 970, 798, 733.

Диметил-2-(4-бромбензил)малонат, (168e-1)

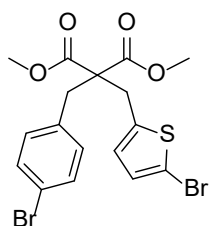


К раствору диметилмалоната (264 мг, 0,23 мл, 2 ммоль, 1 экв.) в безводном ТГФ (4 мл) при комнатной температуре добавили NaN (60% в минеральном масле; 85 мг, 2,1 ммоль, 1,05 экв.) в три равные порции. После прекращения выделения газа (примерно через 5 минут) реакционную смесь нагрели до температуры кипения растворителя. 4-Бромбензилбромид (250 мг, 1 ммоль, 1 экв.) растворили в безводном ТГФ (4 мл) и добавили одной порцией в кипящую реакционную смесь. Реакционную массу нагревали в течение 3 часов, затем нейтрализовали водой (10 мл) и разбавили Et_2O (5 мл). Органический слой отделили, а водный слой экстрагировали Et_2O (2x10 мл). Объединенные органические экстракты осушили над безводным MgSO_4 и концентрировали при пониженном давлении. После очистки остатка методом колоночной хроматографии (силикагель; гексан/этилацетат 4:1) получали целевой эфир **168e-1** в виде светло-жёлтого масла (446 мг, 74%).

Спектральные данные совпадают с приведенными в литературе [174].

^1H ЯМР (500 МГц, CDCl_3) δ , м.д., (J , Гц): 7.39 (d, $J = 8.4$ Гц, 4H), 7.07 (d, $J = 8.4$ Гц, 4H), 3.69 (s, 6H), 3.63 (t, $J = 7.8$ Гц, 1H), 3.16 (d, $J = 7.8$ Гц, 2H).

Диметил-2-(4-бромбензил)-2-((5-бромтиофен-2-ил)метил)малонат, (168e)



Соединение синтезировано в соответствии с общей методикой алкилирования малоновых эфиров, протокол А. В качестве исходного соединения использовали диметил-2-(4-бромбензил)малонат **168e-1**.

Загрузки реагентов: диметил-2-(4-бромбензил)малонат **168e-1** (909 мг, 3 ммоль, 1 экв.), 2-бром-5-(бромметил)тиофен (845 мг, 3,3 ммоль, 1,1 экв.), NaN (60% в минеральном масле; 114 мг, 3,6 ммоль, 1,2 экв.), безводный ТГФ (6 мл).

Очистка: колоночная хроматография (силикагель; гексан/этилацетат от 1:0 до 0:1).

Выход: светло-коричневая паста (1,188 г, 83%).

¹H ЯМР (500 МГц, CDCl₃) δ, м.д., (J, Гц): 7.40 (d, J = 8.3 Гц, 2H), 7.01 (d, J = 8.3 Гц, 2H), 6.88 (d, J = 3.7 Гц, 1H), 6.58 (d, J = 3.7 Гц, 1H), 3.70 (s, 6H), 3.30 (s, 2H), 3.22 (s, 2H).

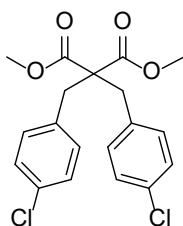
¹³C ЯМР (126 МГц, CDCl₃) δ, м.д.: 170.5, 139.4, 134.7, 131.8, 131.6, 129.6, 128.2, 121.4, 111.2, 60.1, 52.7, 38.4, 34.0.

МСВР (EI) m/z: вычислено для [M⁺] C₁₇H₁₆Br₂O₄S 473.9131; найдено 473.9127.

ИК (KBr), ν, см⁻¹: 2951, 1736, 1487, 1437, 1201, 1072, 798.

Элементный анализ: вычислено для C₁₇H₁₆Br₂O₄S: C, 42.88; H, 3.39; S, 6.73, Br, 33.56; найдено: C, 43.36; H, 3.34; S, 6.93; Br, 32.96.

Диметил-2,2-бис(4-хлорбензил)малонат, (168f)



Соединение синтезировано в соответствии с общей методикой алкилирования малоновых эфиров, протокол С.

Загрузки реагентов: диметилмалонат (793 мг, 0,686 мл, 6 ммоль, 1 экв.), 1-хлор-4-(хлорметил)бензол (1,932 г, 12 ммоль, 2 экв.), NaOMe (680 мг, 2,1 ммоль, 2,2 экв.), безводный THF (12 мл).

Очистка: колоночная хроматография (силикагель; гексан/этилацетат 9:1).

Выход: бесцветные пластинчатые кристаллы (795 мг, 35%).

¹H ЯМР (500 МГц, CDCl₃) δ, м.д., (J, Гц): 7.25 (d, J = 8.3 Гц, 4H), 7.06 (d, J = 8.3 Гц, 4H), 3.64 (s, 6H), 3.17 (s, 4H).

¹³C ЯМР (126 МГц, CDCl₃) δ, м.д.: 171.1, 134.6, 133.2, 131.5, 128.6, 60.5, 52.5, 39.3.

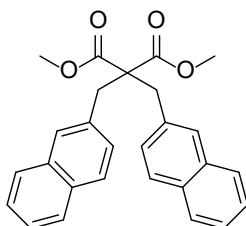
МСВР (EI) m/z: вычислено для [M⁺] C₁₉H₁₈Cl₂O₄ 380.0577; найдено 380.0581.

Элементный анализ: вычислено для C₁₉H₁₈Cl₂O₄: C, 59.86; H, 4.76; найдено: C, 60.55; H, 5.39.

ИК (KBr), ν, см⁻¹: 2953, 1734, 1491, 1269, 1207, 1174, 1093, 829, 534.

Т. плав.: 99.5-108.6°C.

Диметил-2,2-бис(нафт-2-илметил)малонат, (168g)



Соединение синтезировано в соответствии с общей методикой алкилирования малоновых эфиров, протокол А.

Загрузки реагентов: диметилмалонат (2,970 г, 2,6 мл, 22,5 ммоль, 1 экв.), 2-(бромметил)нафталин (10,580 г, 45 ммоль, 2 экв.), NaH (60% в минеральном масле; 2,00 г, 50 ммоль, 2,2 экв.), безводный ТГФ (50 мл).

Очистка: колоночная хроматография (силикагель; гексан/ CH_2Cl_2 от 1:0 до 0:1).

Выход: светло-жёлтый порошок (9,00 г, 97%).

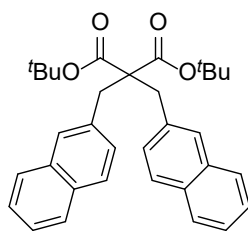
^1H ЯМР (500 МГц, CDCl_3) δ , м.д., (J , Гц): 7.87 – 7.78 (m, 6H), 7.67 (d, J = 1.8 Гц, 2H), 7.52 – 7.45 (m, 4H), 7.32 (dd, J = 8.4, 1.8 Гц, 2H), 3.69 (s, 6H), 3.49 (s, 4H).

^{13}C ЯМР (126 МГц, CDCl_3) δ , м.д.: 171.5, 133.9, 133.5, 132.6, 129.2, 128.3, 127.9, 127.8, 127.7, 126.2, 125.9, 60.8, 52.4, 39.9.

МСВР (EI) m/z : вычислено для $[\text{M}^+]$ $\text{C}_{27}\text{H}_{24}\text{O}_4$ 412.1669; найдено 412.1665.

ИК (KBr), ν , cm^{-1} : 2951, 2931, 1734, 1431, 1288, 1213, 1200, 1180, 825, 754, 480.

Ди(трет-бутил)-2,2-бис(нафт-2-илметил)малонат, (**168h**)



Соединение синтезировано в соответствии с общей методикой алкилирования малоновых эфиров, протокол С.

Загрузки реагентов: ди(трет-бутил)малонат (433 мг, 2 ммоль, 1 экв.), 2-(бромметил)нафталин (884 мг, 4 ммоль, 2 экв.), NaOMe (227 мг, 4,2 ммоль, 2,1 экв.), безводный ТГФ (10 мл).

Очистка: колоночная хроматография (силикагель; гексан/этилацетат от 1:0 до 9:1).

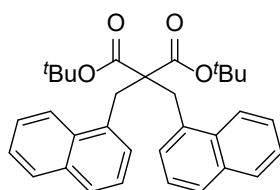
Выход: белый порошок (904 мг, 91%).

^1H ЯМР (500 МГц, CDCl_3) δ , м.д., (J , Гц): 7.86 – 7.82 (m, 2H), 7.78 (t, J = 7.7 Гц, 4H), 7.70 (d, J = 1.8 Гц, 2H), 7.50 – 7.44 (m, 4H), 7.41 (dd, J = 8.5, 1.8 Гц, 2H), 3.43 (s, 4H), 1.44 (s, 18H).

^{13}C ЯМР (126 МГц, CDCl_3) δ , м.д.: 170.5, 134.7, 133.4, 132.5, 129.2, 128.9, 127.71, 127.68, 127.63, 126.0, 125.6, 82.0, 60.7, 39.2, 28.0.

Элементный анализ: вычислено для $\text{C}_{33}\text{H}_{36}\text{O}_4$: С, 79.81; Н, 7.31; найдено: С, 80.20; Н, 7.01.

Ди(трет-бутил)-2,2-бис(нафт-1-илметил)малонат, (**168i**)



Соединение синтезировано в соответствии с общей методикой алкилирования малоновых эфиров, протокол С.

Загрузки реагентов: ди(*трет*-бутил)малонат (865 мг, 4 ммоль, 1 экв.), 1-(бромметил)нафталин (1,769 г, 8 ммоль, 2 экв.), NaOMe (459 мг, 8,5 ммоль, 2,1 экв.), безводный ТГФ (10 мл).

Очистка: колоночная хроматография (силикагель; гексан/этилацетат от 1:0 до 9:1).

Выход: бесцветное вязкое масло (1,455 г, 96%).

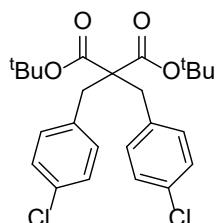
¹H ЯМР (500 МГц, CDCl₃) δ, м.д., (J, Гц): 8.08 (d, J = 8.2 Гц, 2H), 7.81 (d, J = 7.9 Гц, 2H), 7.73 (d, J = 8.1 Гц, 2H), 7.53 (d, J = 7.1 Гц, 2H), 7.44 – 7.35 (m, 6H), 3.87 (s, 4H), 1.14 (s, 18H).

¹³C ЯМР (126 МГц, CDCl₃) δ, м.д.: 170.8, 134.0, 133.9, 133.3, 128.8, 127.6, 127.3, 125.9, 125.5, 125.3, 124.5, 81.8, 60.5, 35.2, 27.6.

ИК (KBr), ν, см⁻¹: 3049, 2976, 2931, 1722, 1365, 1252, 1163, 1136, 847, 785, 771.

МСВР (EI) m/z: вычислено для [M⁺] C₃₃H₃₆O₄ 496.2608; найдено 496.2611.

Ди(*трет*-бутил)-2,2-бис(4-хлорбензил)малонат, (**168j**)



Соединение синтезировано в соответствии с общей методикой алкилирования малоновых эфиров, протокол С (модификация: при кипении ТГФ).

Загрузки реагентов: ди(*трет*-бутил)малонат (649 мг, 3 ммоль, 1 экв.), 1-хлор-4-(хлорметил)бензол (966 мг, 0,776 мл, 6 ммоль, 2 экв.), NaOMe (340 мг, 6,3 ммоль, 2,1 экв.), безводный ТГФ (10 мл).

Очистка: колоночная хроматография (силикагель; гексан/этилацетат 9:1).

Выход: белый порошок (992 мг, 71%).

¹H ЯМР (500 МГц, CDCl₃) δ, м.д., (J, Гц): 7.23 (d, J = 8.2 Гц, 4H), 7.12 (d, J = 8.2 Гц, 4H), 3.12 (s, 4H), 1.39 (s, 18H).

¹³C ЯМР (126 МГц, CDCl₃) δ, м.д.: 170.1, 135.4, 132.8, 131.8, 128.4, 82.3, 60.3, 38.8, 28.0.

МСВР (EI) m/z: вычислено для [M⁺] C₂₅H₃₀Cl₂O₄ 464.1516; найдено 464.1512.

Т. плав.: 68.3°C (разложение).

Элементный анализ: вычислено для C₂₅H₃₀Cl₂O₄: C, 64.52; H, 6.50; найдено: C, 64.43; H, 7.01.

ИК (KBr), ν, см⁻¹: 2982, 1740, 1714, 1493, 1367, 1275, 1257, 1159, 1144, 847.

Общая методика спироциклизации, протокол А.

Стадия 1. К раствору 2,2-дизамещенного малонового эфира (1 экв.) в метаноле (1 мл/ммоль эфира) добавили порошок NaOH (5 экв.) и воду (0,5 мл/ммоль эфира). Реакционную смесь

кипятили с обратным холодильником в течение 5 часов, после чего метанол удалили при пониженном давлении. Остаток разбавили водой (5 мл/ммоль эфира) и промыли CH_2Cl_2 (5 мл/ммоль эфира). К водному слою добавили водный раствор HCl (1 М) до $\text{pH} = 2$ и трижды экстрагировали CH_2Cl_2 (10 мл/ммоль эфира). Объединенный органический экстракт осушили над безводным MgSO_4 , осушитель отфильтровали, фильтрат концентрировали при пониженном давлении. Полученную таким образом 2,2'-дизамещенную малоновую кислоту использовали без дополнительной очистки для следующей стадии синтеза.

Стадия 2. При интенсивном перемешивании к раствору 2,2'-дизамещенной малоновой кислоты (1 экв.) в безводном CH_2Cl_2 (40 мл/ммоль кислоты) добавили P_2O_5 (10 экв.) одной порцией. Полученную суспензию интенсивно перемешивали при комнатной температуре в течение 18 часов; цвет реакционной массы менялся от бледно-жёлтого до алого. Реакционную смесь перенесли в делительную воронку, разбавили CH_2Cl_2 (30 мл/ммоль кислоты) и аккуратно добавили воду (80 мл/ммоль кислоты). *Примечание: при интенсивном встряхивании двухфазная система превращается в густой однородный гель, работа с которым затруднительна. Поэтому на стадии промывания водой следует вращательными движениями приводить в соприкосновение органическую и водную фазы для растворения присутствующих полифосфорных кислот.* Прозрачный органический слой отделили, водный слой трижды экстрагировали CH_2Cl_2 (20 мл/ммоль кислоты). Объединенный органический экстракт дважды промыли насыщенным раствором NaCl (50 мл/ммоль кислоты), осушили над безводным MgSO_4 , осушитель отфильтровали, фильтрат концентрировали при пониженном давлении. Остаток очищали методом колоночной хроматографии.

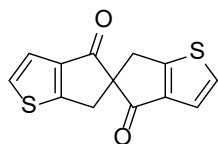
Общая методика спироциклизации, протокол В.

Стадия 1. К раствору 2,2-дизамещенного ди(*трет*-бутил)малоната (1 экв.) в безводном CH_2Cl_2 (10 мл/ммоль эфира) добавили трифторуксусную кислоту (6 экв.). Прозрачный бесцветный раствор перемешивали при комнатной температуре в течение 48 часов, после чего удалили все летучие компоненты при пониженном давлении. Полученную таким образом 2,2-дизамещенную малоновую кислоту использовали без дополнительной очистки для следующей стадии синтеза.

Стадия 2. При интенсивном перемешивании к раствору 2,2-дизамещенной малоновой кислоты (1 экв.) в безводном CH_2Cl_2 (40 мл/ммоль кислоты) добавили P_2O_5 (10 экв.) одной порцией. Полученную суспензию интенсивно перемешивали при комнатной температуре в течение 18 часов; цвет реакционной массы менялся от бледно-жёлтого до алого. Реакционную смесь переносили в делительную воронку, разбавили CH_2Cl_2 (30 мл/ммоль кислоты) и аккуратно добавили воду (80 мл/ммоль кислоты). *Примечание: при интенсивном встряхивании двухфазная система превращается в густой однородный гель, работа с которым затруднительна. Поэтому на стадии промывания водой следует вращательными движениями приводить в*

соприкосновение органическую и водную фазы для растворения присутствующих полифосфорных кислот. Прозрачный органический слой отделили, водный слой трижды экстрагировали CH_2Cl_2 (20 мл/ммоль кислоты). Объединенный органический экстракт дважды промыли насыщенным раствором NaCl (50 мл/ммоль кислоты), осушили над безводным MgSO_4 , осушитель отфильтровали, фильтрат концентрировали при пониженном давлении. Остаток очищали методом колоночной хроматографии.

5,5'-спироби[циклопента[b]тиофен]-4,4'-(6H,6'H)-дион, (170a)



Соединение синтезировано в соответствии с общей методикой спироциклизации, протокол А.

Загрузки реагентов: **стадия 1** – 2,2-дизамещенный малоновый эфир **168a** (4,320 г, 12,3 ммоль, 1 экв.), NaOH (2,480 г, 62 ммоль, 5 экв.), MeOH (13 мл), H_2O (6 мл). Соответствующая малоновая кислота **169a** получена в виде темно-коричневого порошка (2,626 г, 72%); **стадия 2** – 2,2-дизамещенная малоновая кислота **169a** (2,15 г, 7,3 ммоль, 1 экв.), P_2O_5 (10,366 г, 73 ммоль, 10 экв.), безводный CH_2Cl_2 (280 мл).

Очистка: колоночная хроматография (силикагель; $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$ 40:1).

Выход: светло-коричневый порошок (1,19 г, 63%; 45% на две стадии).

^1H ЯМР (400 МГц, CDCl_3) δ , м.д., (J , Гц): 7.38 (d, $J = 5.1$ Гц, 2H), 7.16 (d, $J = 5.1$ Гц, 2H), 3.74 (d, $J = 17.2$ Гц, 2H), 3.25 (d, $J = 17.2$ Гц, 2H).

^{13}C ЯМР (101 МГц, CDCl_3) δ , м.д.: 193.7, 169.8, 144.1, 131.7, 120.3, 75.8, 35.9.

МСВР (EI) m/z : вычислено для $[\text{M}^+]$ $\text{C}_{13}\text{H}_8\text{O}_2\text{S}_2$ 259.9960; найдено 259.9958.

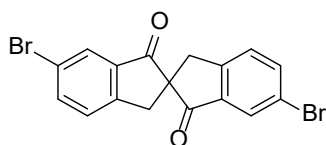
ИК (KBr), ν , cm^{-1} : 3076, 1686, 1510, 1390, 1246, 1020, 879, 741.

Элементный анализ: вычислено для $\text{C}_{13}\text{H}_8\text{O}_2\text{S}_2$: C, 59.98; H, 3.10; S, 24.63; найдено: C, 60.17; H, 2.96; S, 24.80.

Т. плав.: 262.0°C (разложение).

РСА: CCDC 2096178.

6,6'-дибром-2,2'-спироби[индан]-1,1'-дион, (170b)



Соединение синтезировано в соответствии с общей методикой спироциклизации, протокол А.

Загрузки реагентов: **стадия 1** – 2,2-дизамещенный малоновый эфир **168b** (2,350 г, 5 ммоль, 1 экв.), NaOH (1,000 г, 25 ммоль, 5 экв.), MeOH (10 мл) и H_2O (5 мл). Соответствующая малоновая кислота **169b** получена в виде бледно-желтого вязкого масла (1,34 г, 60%);

стадия 2 – 2,2-дизамещённая малоновая кислота **169b** (1,50 г, 3,4 ммоль, 1 экв.), P_2O_5 (4,828 г, 34 ммоль, 10 экв.), безводный CH_2Cl_2 (130 мл).

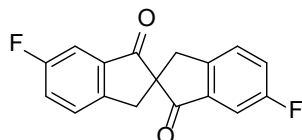
Очистка: перекристаллизация из кипящего ацетона.

Выход: бледно-бежевый порошок (850 мг, 62%; 37% на две стадии).

Спектральные данные совпадают с приведенными в литературе [43].

1H ЯМР (400 МГц, $CDCl_3$) δ , м.д., (J , Гц): 7.88 (d, J = 1.9 Гц, 2H), 7.76 (dd, J = 8.1, 1.9 Гц, 2H), 7.45 (d, J = 8.1 Гц, 2H), 3.65 (d, J = 17.1 Гц, 2H), 3.13 (d, J = 17.1 Гц, 2H).

6,6'-дифтор-2,2'-спироби[индан]-1,1'(3H,3'H)-дион, (170c)



Соединение синтезировано в соответствии с общей методикой спироциклизации, протокол А.

Загрузки реагентов: **стадия 1** – 2,2-дизамещенный малоновый эфир **168c** (6,930 г, 18,4 ммоль, 1 экв.), NaOH (3,68 г, 92 ммоль, 5 экв.), MeOH (20 мл), H_2O (10 мл). Соответствующая малоновая кислота **169c** получена в виде бежевого порошка (3,535 г, 60%). **1H ЯМР** (500 МГц, $CDCl_3$) δ , м.д., (J , Гц): 7.20 – 7.16 (m, 4H), 6.95 (t, J = 8.6 Гц, 4H), 3.42 (s, 4H). **^{13}C ЯМР** (126 МГц, $CDCl_3$) δ , м.д., (J , Гц): 175.3, 131.1 (d, J = 8.0 Гц), 130.7 (d, J = 3.4 Гц), 115.9 (d, J = 21.3 Гц), 61.7, 42.9. **^{19}F ЯМР** (470 МГц, $CDCl_3$) δ , м.д., (J , Гц): 50.39-50.33 (m); **стадия 2** – 2,2-дизамещенная малоновая кислота **169c** (800 мг, 2,5 ммоль, 1 экв.), P_2O_5 (3,55 г, 25 ммоль, 10 экв.), безводный CH_2Cl_2 (100 мл).

Очистка: колоночная хроматография (силикагель; CH_2Cl_2).

Выход: бежевый порошок (384 мг, 54%; 32% на две стадии).

1H ЯМР (500 МГц, $CDCl_3$) δ , м.д., (J , Гц): 7.53 (dd, J = 8.1, 4.5 Гц, 2H), 7.41 – 7.36 (m, 4H), 3.68 (d, J = 16.7 Гц, 2H), 3.16 (d, J = 16.7 Гц, 2H).

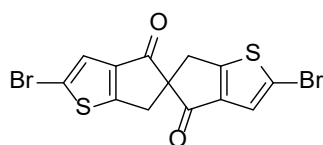
^{13}C ЯМР (126 МГц, $CDCl_3$) δ , м.д.: 201.2, 162.7 (d, J = 248.8 Гц), 149.2 (d, J = 2.2 Гц), 137.1 (d, J = 7.6 Гц), 127.9 (d, J = 8.1 Гц), 123.3 (d, J = 23.9 Гц), 110.9 (d, J = 22.2 Гц), 67.3, 37.4.

^{19}F ЯМР (470 МГц, $CDCl_3$) δ , м.д., (J , Гц): 50.8 (q, J = 7.6 Гц).

Элементный анализ: вычислено для $C_{17}H_{10}F_2O_2$: C, 71.83; H, 3.55; найдено: C, 71.73; H, 3.62.

РСА: CCDC 2112175.

2,2'-дибром-5,5'-спироби[циклопента[b]тиофен]-4,4'(6H,6'H)-дион, (170d)



Соединение синтезировано в соответствии с общей методикой спироциклизации, протокол А.

Загрузки реагентов: **стадия 1** – 2,2-дизамещенный малоновый эфир **168d** (1,45 г, 3 ммоль, 1 экв.), NaOH (600 мг, 15 ммоль, 5 экв.), MeOH (10 мл) и H₂O (5 мл). Соответствующая малоновая кислота **169d** получена в виде белого порошка после перекристаллизации из CH₂Cl₂ (825 мг, 61%). ¹H ЯМР (500 МГц, CDCl₃) δ, м.д., (J, Гц): 6.92 (d, J = 3.7 Гц, 2H), 6.70 (d, J = 3.7 Гц, 2H), 3.48 (s, 4H). ¹³C ЯМР (126 МГц, CDCl₃) δ, м.д.: 174.3, 137.8, 130.2, 128.8, 111.9, 60.7, 34.9. МСВР (EI) m/z: вычислено для [M⁺] C₁₃H₁₀Br₂O₄S₂ 451.8382; найдено 451.8367. ИК (KBr), ν, см⁻¹: 2929 (шир.), 2600, 1730, 1707, 1441, 1236, 1203, 964, 795; **стадия 2** – 2,2-дизамещенная малоновая кислота **169d** (750 мг, 1,7 ммоль, 1 экв.), P₂O₅ (2,414 г, 17 ммоль, 10 экв.), безводный CH₂Cl₂ (70 мл).

Очистка: колоночная хроматография (силикагель; CH₂Cl₂/MeOH 40:1).

Выход: светло-коричневый порошок (360 мг, 52%; 32% на две стадии).

¹H ЯМР (400 МГц, CDCl₃) δ, м.д., (J, Гц): 7.18 (s, 2H), 3.65 (d, J = 17.3 Гц, 2H), 3.19 (d, J = 17.3 Гц, 2H).

¹³C ЯМР (126 МГц, CDCl₃) δ, м.д.: 191.8, 169.3, 143.1, 122.9, 118.4, 72.5, 36.1.

МСВР (EI) m/z: вычислено для [M⁺] C₁₃H₆Br₂O₂S₂ 415.8171; найдено 415.8171.

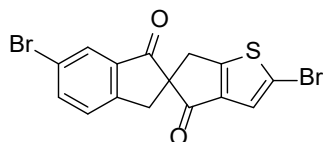
ИК (KBr), ν, см⁻¹: 2919, 1691, 1520, 1385, 1167, 1007, 480.

Элементный анализ: вычислено для C₁₃H₆Br₂O₂S₂: C, 37.34; H, 1.45; S, 15.34; найдено: C, 37.57; H, 1.44; S, 15.46.

Т. плав.: 223.5°C (разложение).

РСА: CCDC 2096182.

2,6'-дибромспиро[циклопента[b]тиофен-5,2'-индан]-1',4(3'H,6H)-дион, (**170e**)



Соединение синтезировано в соответствии с общей методикой спироциклизации, протокол А.

Загрузки реагентов: **стадия 1** – 2,2-дизамещенный малоновый эфир **168e** (1,821 г, 3,8 ммоль, 1 экв.), NaOH (768 мг, 19 ммоль, 5 экв.), MeOH (20 мл), H₂O (5 мл). Соответствующая малоновая кислота **169e** получена в виде оранжевой хрустящей пены (1,492 г, 88%); **стадия 2** – 2,2-дизамещенная малоновая кислота **169e** (1,492 г, 3,33 ммоль, 1 экв.), P₂O₅ (4,728 г, 33,3 ммоль, 10 экв.), безводный CH₂Cl₂ (130 мл).

Очистка: колоночная хроматография (силикагель; гексан/этилацетат 9:1).

Выход: бледно-коричневый порошок (703 мг, 51%; 45% на две стадии).

Монокристаллический образец получен при кристаллизации методом встречной диффузии растворителей в двухслойной системе растворитель/антирастворитель (CH₂Cl₂/гексан) в виде прямоугольных бледно-коричневых кристаллов.

¹H ЯМР (500 МГц, CDCl₃) δ , м.д., (*J*, Гц): 7.89 (d, *J* = 2.0 Гц, 1H), 7.76 (dd, *J* = 8.1, 2.0 Гц, 1H), 7.44 (d, *J* = 8.1 Гц, 1H), 7.17 (s, 1H), 3.67 (d, *J* = 5.0 Гц, 1H), 3.64 (d, *J* = 5.0 Гц, 1H), 3.17 (d, *J* = 9.2 Гц, 1H), 3.14 (d, *J* = 9.2 Гц, 1H).

¹³C ЯМР (126 МГц, CDCl₃) δ , м.д.: 200.3, 192.2, 169.3, 152.1, 143.1, 138.4, 137.1, 128.04, 127.98, 122.9, 122.3, 118.3, 69.5, 37.4, 36.2.

МСВР (EI) *m/z*: вычислено для [M⁺] C₁₅H₈Br₂O₂S 409.8606; найдено 409.8608.

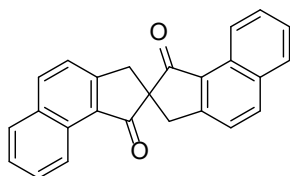
ИК (KBr), ν , см⁻¹: 1720, 1691, 1429, 1385, 1252, 1200, 1182, 1012, 824.

Элементный анализ: вычислено для C₁₅H₈Br₂O₂S: C, 43.72; H, 1.96; найдено: C, 43.80; H, 1.86.

Т. плав.: 197.4°C (разложение).

РСА: CCDC 2096203.

2,2'-спироби[циклопента[а]нафталин]-1,1'-(3H,3'H)-дион, (**170h**)



Соединение синтезировано в соответствии с общей методикой спироциклизации, протокол В.

Загрузки реагентов: **стадия 1** – 2,2-дизамещенный малоновый эфир **168h** (257 мг, 0,52 ммоль, 1 экв.), трифторуксусная кислота (354 мг, 0,238 мл, 3,11 ммоль, 6 экв.), безводный CH₂Cl₂ (6 мл). Соответствующая малоновая кислота **169h** получена в виде белого порошка (180 мг, 91%).

¹H ЯМР (500 МГц, DMSO-d₆) δ , м.д., (*J*, Гц): 7.90 (d, *J* = 7.8 Гц, 2H), 7.86 (d, *J* = 8.0 Гц, 4H), 7.76 (s, 2H), 7.54-7.47 (m, 4H), 7.41 (d, *J* = 8.4 Гц, 2H), 3.26 (s, 4H). **¹³C ЯМР** (126 МГц, DMSO-d₆) δ , м.д.: 172.3, 134.4, 132.78, 131.9, 128.6, 128.4, 127.5, 127.36, 127.34, 126.0, 125.6, 59.4, 38.3; **стадия 2** – 2,2-дизамещенная малоновая кислота **169h** (199 мг, 0,52 ммоль, 1 экв.), P₂O₅ (710 мг, 5,2 ммоль, 10 экв.), безводный CH₂Cl₂ (20 мл).

Очистка: колоночная хроматография (силикагель; CH₂Cl₂).

Выход: белый порошок (46 мг, 25%; 23% на две стадии).

Монокристаллический образец получен при кристаллизации методом встречной диффузии растворителей в двухслойной системе растворитель/антирастворитель (CH₂Cl₂/гексан) в виде бесцветных тонких игл.

¹H ЯМР (500 МГц, CDCl₃) δ , м.д., (*J*, Гц): 9.00 (d, *J* = 8.4 Гц, 2H), 8.13 (d, *J* = 8.4 Гц, 2H), 7.93 (d, *J* = 8.2 Гц, 2H), 7.67 – 7.62 (m, 4H), 7.59 – 7.54 (m, 2H), 3.88 (d, *J* = 17.2 Гц, 2H), 3.35 (d, *J* = 17.2 Гц, 2H).

¹³C ЯМР (126 МГц, CDCl₃) δ , м.д.: 202.9, 157.7, 136.6, 133.1, 130.0, 129.9, 129.3, 128.4, 126.9, 124.2, 123.8, 66.5, 38.5.

МСВР (EI) *m/z*: вычислено для [M⁺] C₂₅H₁₆O₂ 348.1145; найдено 348.1148.

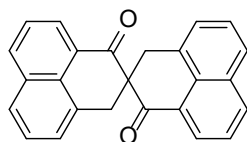
Элементный анализ: вычислено для $C_{25}H_{16}O_2$: С, 86.19; Н, 4.63; найдено: С, 86.06; Н, 5.15.

ИК (KBr), ν , cm^{-1} : 3047, 2920, 1693, 1676, 1572, 1516, 1439, 1304, 1171, 1078, 756.

Т. плав.: 197.4°C (разложение).

РСА: CCDC 2096197.

1H,1'H,3H,3'H-2,2'-спироби[феналин]-1,1'-дион, (170i)



Соединение синтезировано в соответствии с общей методикой спироциклизации, протокол В.

Загрузки реагентов: **стадия 1** – 2,2-дизамещенный малоновый эфир **168i** (1,455 г, 2,93 ммоль, 1 экв.), трифторуксусная кислота (2 г, 1,35 мл, 17,6 ммоль, 6 экв.), безводный CH_2Cl_2 (30 мл).

Соответствующая малоновая кислота **169i** получена в виде белого порошка (999 мг, 89%).

1H ЯМР (500 МГц, $DMSO-d_6$) δ , м.д., (J , Гц): 7.94 (d, $J = 8.6$ Гц, 2H), 7.89 (d, $J = 8.1$ Гц, 2H), 7.80 (d, $J = 7.5$ Гц, 2H), 7.47 – 7.31 (m, 8H), 3.73 (s, 4H); **стадия 2** – 2,2-дизамещенная малоновая кислота **169i** (414 мг, 1,08 ммоль, 1 экв.), P_2O_5 (1,53 г, 10,8 ммоль, 10 экв.), безводный CH_2Cl_2 (40 мл).

Очистка: колоночная хроматография (силикагель; гексан/ CH_2Cl_2 1:2).

Выход: белый порошок (59 мг, 32%).

Монокристаллический образец получен при кристаллизации методом встречной диффузии растворителей в двухслойной системе растворитель/антирастворитель (CH_2Cl_2 /гексан) в виде прямоугольных бесцветных кристаллов.

1H ЯМР (500 МГц, $CDCl_3$) δ , м.д., (J , Гц): 8.14 – 8.10 (m, 4H), 7.83 (d, $J = 8.2$ Гц, 2H), 7.61 (t, $J = 7.7$ Гц, 2H), 7.48 (dd, $J = 8.3, 6.9$ Гц, 2H), 7.36 (d, $J = 6.9$ Гц, 2H), 3.99 (d, $J = 16.4$ Гц, 2H), 3.43 (d, $J = 16.4$ Гц, 2H).

^{13}C ЯМР (126 МГц, $CDCl_3$) δ , м.д.: 197.3, 134.4, 133.1, 130.9, 130.7, 129.2, 126.7, 126.6, 126.4 (шир.), 126.2, 58.6, 37.8.

МСВР (EI) m/z : вычислено для $[M^+]$ $C_{25}H_{16}O_2$ 348.1145; найдено 348.1139.

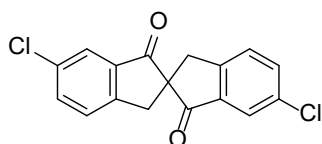
ИК (KBr), ν , cm^{-1} : 3041, 2908, 1672, 1335, 1240, 831, 768.

Элементный анализ: вычислено для $C_{25}H_{16}O_2$: С, 86.19; Н, 4.63; найдено: С, 85.70; Н, 4.51.

Т. плав.: 214.6°C (разложение).

РСА: CCDC 2096198.

6,6'-дихлор-2,2'-спироби[индан]-1,1'(3H,3'H)-дион, (170j)



Соединение синтезировано в соответствии с модифицированной методикой спироциклизации, протокол В.

Загрузки реагентов: **стадия 1** – 2,2-дизамещенный малоновый эфир **168j** (574 мг, 1,23 ммоль, 1 экв.), трифторуксусная кислота (844 мг, 0,567 мл, 7,4 ммоль, 6 экв.), безводный CH_2Cl_2 (12 мл). Для полной конверсии исходного эфира **168j** в соответствующую кислоту **169j** потребовалось 96 часов перемешивания реакционной смеси при комнатной температуре. Соответствующая малоновая кислота **169j** получена в виде бесцветного вязкого масла (390 мг, 90%). ^1H ЯМР (500 МГц, CDCl_3) δ , м.д., (J , Гц): 7.22 (d, $J = 8.4$ Гц, 4H), 7.15 (d, $J = 8.4$ Гц, 4H), 3.40 (s, 4H). ^{13}C ЯМР (126 МГц, CDCl_3) δ , м.д.: 175.3, 134.0, 133.6, 130.9, 129.1, 61.3, 43.2; **стадия 2** – 2,2-дизамещенная малоновая кислота **169j** (574 мг, 1,23 ммоль, 1 экв.), P_2O_5 (1,747 г, 12,3 ммоль, 10 экв.), безводный CH_2Cl_2 (50 мл).

Очистка: колоночная хроматография (силикагель; CH_2Cl_2).

Выход: бледно-желтый порошок (168 мг, 43%; 39% на две стадии).

Монокристаллический образец получен при кристаллизации методом встречной диффузии растворителей в двухслойной системе растворитель/антирастворитель (CH_2Cl_2 /гексан) в виде бледно-желтых параллелепипедов.

^1H ЯМР (500 МГц, CDCl_3) δ , м.д., (J , Гц): 7.72 (d, $J = 2.1$ Гц, 2H), 7.62 (dd, $J = 8.2, 2.1$ Гц, 2H), 7.51 (d, $J = 8.2$ Гц, 2H), 3.68 (d, $J = 17.0$ Гц, 2H), 3.16 (d, $J = 17.0$ Гц, 2H).

^{13}C ЯМР (126 МГц, CDCl_3) δ , м.д.: 200.8, 151.8, 136.9, 135.6, 134.6, 127.7, 124.9, 66.7, 37.5.

МСВР (EI) m/z : вычислено для $[\text{M}^+]$ $\text{C}_{17}\text{H}_{10}\text{Cl}_2\text{O}_2$ 316.0052; найдено 316.0051.

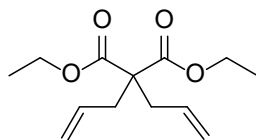
ИК (KBr), ν , cm^{-1} : 3074, 2941, 2914, 1697, 1423, 1250, 1182, 1014, 854, 683.

Элементный анализ: вычислено для $\text{C}_{17}\text{H}_{10}\text{Cl}_2\text{O}_2$ C, 64.38; H, 3.18. Найдено: C, 68.12; H, 4.24.

Т. плав.: 237.3°C (разложение).

РСА: CCDC 2096188.

Диэтил-2,2-диаллилмалонат, (136)



Реакцию проводили в соответствии с модифицированной литературной методикой [78].

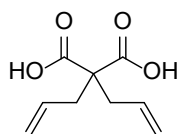
NaN (60% в минеральном масле; 10,400 г, 260 ммоль, 2,1 экв.) диспергировали в безводном ТГФ (120 мл) с последующим охлаждением до 2°C с помощью ледяной бани. Диэтилмалонат (19,840 г, 18,7 мл, 124 ммоль, 1 экв.) добавляли по каплям в течение 30 минут (наблюдалось интенсивное выделение водорода). Полученную серую суспензию перемешивали в течение 15 минут при той же температуре, после чего по каплям добавляли бромистый аллил (30,000 г, 21,4 мл, 248 ммоль, 2 экв.) с такой скоростью, чтобы поддерживать медленное выделение

водорода из реакционной массы. Белую реакционную смесь далее перемешивали при комнатной температуре в течение 12 часов, прежде чем нейтрализовать насыщенным раствором NH_4Cl (50 мл). Органическую фазу отделили; водную фазу экстрагировали эфиром (3 x 100 мл). Объединенный органический экстракт промыли насыщенным водным раствором NaCl (1 x 200 мл), осушили над безводным Na_2SO_4 и сконцентрировали при пониженном давлении до постоянной массы. Полученное бледно-жёлтое масло перегнали при пониженном давлении (0,1 мторр; $t^\circ = 69\text{--}71^\circ\text{C}$). Целевое соединение **136** получено в виде бесцветной жидкости (27,170 г, 91%).

Спектральные данные совпадают с приведенными в литературе [78].

^1H ЯМР (500 МГц, CDCl_3) δ , м.д., (J , Гц): 5.69 – 5.52 (m, 2H), 5.12 – 5.00 (m, 4H), 4.20 – 4.08 (m, 4H), 2.63 – 2.53 (m, 4H), 1.31 – 1.13 (m, 6H).

2,2-диаллилмалоновая кислота, (**137**)



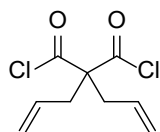
Реакцию проводили в соответствии с литературной методикой [78].

Эфир **136** (27,170 г, 113 ммоль, 1 экв.) гидролизовали с помощью KOH (25,312 г, 452 ммоль, 4 экв.) в смеси EtOH (70 мл) и H_2O (70 мл) при кипячении. После подкисления реакционной смеси концентрированной HCl до $\text{pH} = 2$ и фильтрации выпавшего осадка, целевое соединение **137** получено в виде белого порошка (14,950 г, 72%). Дополнительная очистка не потребовалась.

Спектральные данные совпадают с приведенными в литературе [78].

^1H ЯМР (500 МГц, CDCl_3) δ , м.д., (J , Гц): 5,71 (ddt, $J = 17.4, 10.2, 7.4$ Гц, 2H), 5,24 – 5,12 (m, 4H), 2,71 (d, $J = 7.4$ Гц, 4H).

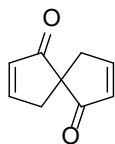
2,2-диаллилмалонилдихлорид, (**138**)



Реакцию проводили в соответствии с литературной методикой [78].

Хлорангидрид **138** получен из малоновой кислоты **137** (14,710 г, 80 ммоль, 1 экв.) и SOCl_2 (95,130 г, 58 мл, 800 ммоль, 10 экв.). Сырой продукт перегоняли при пониженном давлении (0,1 мторр; $t^\circ = 55\text{--}57^\circ\text{C}$). Целевое соединение **138** получено в виде прозрачной жидкости с бледно-розовым оттенком (12,715 г, 72%). *Примечание: полученное соединение очень гигроскопично, и было сразу же использовано для следующей стадии спироциклизации.*

спиро[4.4]нона-2,7-диен-1,6-дион, (**139**)



Реакцию проводили в соответствии с литературной методикой [78].

Хлорангидрид **138** (12,712 г, 57,5 ммоль, 1 экв.) был введен в реакцию электрофильной циклизации в присутствии AlCl_3 (18,8 г, 141 ммоль, 2,45 экв.) в смеси безводных CH_2Cl_2 (110 мл) и CH_3NO_2 (4 мл). После перекристаллизации сырого продукта из смеси бензол:гексан (1/1 об/об), целевое соединение **139** получено в виде светло-коричневых игольчатых кристаллов (5,931 г, 70%).

Спектральные данные совпадают с приведенными в литературе [78].

^1H ЯМР (500 МГц, CDCl_3) δ , м.д., (J , Гц): 7.91 (dt, $J = 6.1, 2.9$ Гц, 2H), 6.20 (dd, $J = 5.7, 2.6$ Гц, 2H), 3.07 (dt, $J = 19.0, 2.7$ Гц, 2H), 2.64 (dt, $J = 18.9, 2.4$ Гц, 2H).

^{13}C ЯМР (126 МГц, CDCl_3) δ , м.д.: 204.7, 165.0, 132.5, 60.8, 40.1.

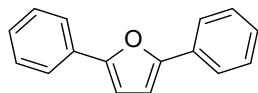
МСВР (EI) m/z : вычислено для $[\text{M}^+]$ $\text{C}_9\text{H}_8\text{O}_2$ 148,0519; найдено 148,0517.

Т. плав.: 111.1-112.3°C.

Элементный анализ: вычислено для $\text{C}_9\text{H}_8\text{O}_2$: С, 72,96; Н, 5,44; найдено: С, 73,91; Н, 6,00.

РСА: CCDC 2254827.

2,5-дифенилфуран, (**175**)



Фуран **174** (681 мг, 728 мкл, 10 ммоль, 1 экв.) и NBS (3,560 г, 20 ммоль, 2 экв.) растворили в этилацетате (150 мл), после чего выдерживали в ультразвуковой бане при 45°C в течение 1 часа (пока цвет реакционной смеси не изменился с бледно-жёлтого на бесцветный). Полученный раствор промыли водой (3 x 150 мл), осушили над безводным MgSO_4 и концентрировали при пониженном давлении. Полученное светло-жёлтое масло использовали для следующей стадии кросс-сочетания Сузуки без дополнительной очистки.

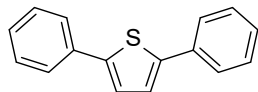
2,5-Дибромофуран из предыдущей стадии растворили в ТГФ (40 мл) и H_2O (10 мл); в реакционную смесь добавили фенилбороновую кислоту (3,048 г, 25 ммоль, 2,5 экв.), K_2CO_3 (13,820 г, 100 ммоль, 10 экв.) и Aliquat 336 (200 мкл). Систему барботировали аргоном в течение 40 минут, затем добавили $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (116 мг, 0,1 ммоль, 1 моль%). Бледно-коричневую смесь нагрели до 70°C и перемешивали при этой температуре в течение 5 часов. Полученную двухфазную систему разбавили H_2O (50 мл) и экстрагировали эфиром (3 x 60 мл). Объединенный органический экстракт промыли насыщенным водным раствором NaCl (2 x 150 мл), осушили над безводным MgSO_4 и концентрировали при пониженном давлении. Остаток очистили методом колоночной хроматографии (силикагель; CH_2Cl_2 :гексан 2:1; $R_f = 0,73$). Целевое соединение **175**

получено в виде белого порошка (1,115 г, 51% на 2 стадии) с интенсивной синей флуоресценцией в растворе (возбуждение на 254 нм).

Спектральные данные совпадают с приведенными в литературе [125].

¹H ЯМР (500 МГц, CDCl₃) δ, м.д., (J, Гц): 7.78 (d, J = 7.3 Гц, 4H), 7.43 (t, J = 7.7 Гц, 4H), 7.30 (t, J = 7.4 Гц, 2H), 6.76 (s, 2H).

2,5-дифенилтиофен, (178-1)

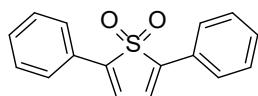


2,5-Дибромтиофен (902 мг, 420 мкл, 3,73 ммоль, 1 экв.) растворили в диглиме (18 мл) и H₂O (2 мл); к реакционной смеси добавили фенилбороновую кислоту (1,002 г, 8,2 ммоль, 2,2 экв.), K₂CO₃ (2,265 г, 16,4 ммоль, 4,4 экв.) и Aliquat 336 (200 мкл). Двухфазную систему барботировали аргоном в течение 40 минут, затем добавили Pd(PPh₃)₄ (17 мг, 1,5 мкмоль, 4 моль%). Светло-коричневую реакционную массу нагрели до 100°C и перемешивали при этой температуре в течение 18 часов. Полученную коричнево-черную двухфазную систему разбавили насыщенным водным раствором NaCl (20 мл) и экстрагировали этилацетатом (3 x 20 мл). Объединенный органический экстракт промыли водой (5 x 100 мл), насыщенным водным раствором NaCl (3 x 50 мл), осушили над безводным MgSO₄ и концентрировали при пониженном давлении. После очистки остатка методом колоночной хроматографии (силикагель; CH₂Cl₂:гексан 2:1; R_f = 0,65) целевой продукт **178-1** получен в виде желтого порошка (807 мг, 92%).

Спектральные данные совпадают с приведенными в литературе [126].

¹H ЯМР (500 МГц, CDCl₃) δ, м.д., (J, Гц): 7.64 (d, J = 7.2 Гц, 4H), 7.39 (t, J = 7.7 Гц, 4H), 7.31 – 7.28 (m, 4H).

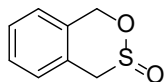
2,3-дифенилтиофен-1,1-диоксид, (178)



Раствор *m*-CPBA (70% водная паста; 522 мг, 2,12 ммоль, 2,7 экв.) в CH₂Cl₂ (4 мл) добавляли по каплям к раствору 2,5-дифенилтиофена **178-1** (184 мг, 0,78 ммоль, 1 экв.) в CH₂Cl₂ (4 мл) в течение 10 минут. Полученную красно-коричневую реакционную смесь перемешивали при комнатной температуре в течение 72 часов, после чего отфильтровали осадок. Фильтрат промыли насыщенным раствором NaHCO₃ (2 x 30 мл), осушили над MgSO₄ и концентрировали при пониженном давлении. Остаток очистили методом колоночной хроматографии (силикагель; CH₂Cl₂; R_f = 0,46). Целевое соединение **178** получено в виде жёлтого порошка (62 мг, 30%).

Спектральные данные совпадают с приведенными в литературе [175].

¹H ЯМР (500 МГц, CDCl₃) δ, м.д., (J, Гц): 7.80 (d, J = 6.8 Гц, 4H), 7.50 – 7.42 (m, 6H), 7.03 (s, 2H).

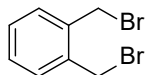
1,4-дигидробензо[d][1,2]оксатиин-3-оксид, (179)

Реакцию проводили в соответствии с модифицированной литературной методикой [127].

Ронгалит (3,510 г, 22,7 ммоль, 4 экв.), 1,2-бис(бромметил)бензол (1,500 г, 5,7 ммоль, 1 экв.) и ТВАВ (549 мг, 1,7 ммоль, 0,3 экв.) растворили в ДМФА (100 мл) при 0°C в атмосфере аргона. Реакционную смесь перемешивали при этой температуре в течение 16 часов. Полученную белую суспензию разбавили водой (100 мл) и экстрагировали CH_2Cl_2 (3 x 50 мл). Объединенный органический экстракт промыли водой (3 x 300 мл), насыщенным водным раствором NaCl (2 x 200 мл), осушили над безводным MgSO_4 и концентрировали при пониженном давлении. Целевое соединение **179** получено в виде светло-жёлтого масла (616 мг, 65%). Дополнительная очистка не потребовалась.

Спектральные данные совпадают с представленными в литературе [127].

¹H ЯМР (500 МГц, CDCl_3) δ , м.д., (*J*, Гц): 7.37 – 7.30 (m, 2H), 7.24 – 7.18 (m, 2H), 5.27 (d, *J* = 13.7 Гц, 1H), 4.93 (d, *J* = 13.7 Гц, 1H), 4.37 (d, *J* = 15.4 Гц, 1H), 3.53 (d, *J* = 15.4 Гц, 1H).

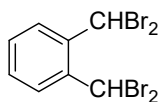
1,2-бис(бромметил)бензол, (180)

Орто-ксилол (10,000 г, 11,4 мл, 94,3 ммоль, 1 экв.), NBS (36,940 г, 208 ммоль, 2,2 экв.) и AIBN (1,700 г, 10,4 ммоль, 0,11 экв.) диспергировали в CCl_4 (170 мл) и нагрели до кипения растворителя. *Примечание: AIBN имеет тенденцию к взрывоподобному разложению с выделением N_2 вблизи точки кипения растворителя, т.е. при 77°C. Убедитесь, что реакционная система достаточно велика, чтобы аккумулировать газообразные продукты и предотвратить разбрызгивание.* Реакционную массу кипятили с обратным холодильником в течение 24 часов, после чего остудили до комнатной температуры, отфильтровали осадок, промыли его CCl_4 (2 x 10 мл). Объединенный фильтрат промыли насыщенным раствором Na_2SO_3 (2 x 30 мл), осушили над безводным MgSO_4 и концентрировали при пониженном давлении. Полученное коричневое масло разбавили гексаном (15 мл), нагрели до кипения (гомогенный раствор) и медленно охладили до комнатной температуры. Выпавшие кристаллы отфильтровали, промыли холодным гексаном (5 мл) и высушили в потоке воздуха. Целевое соединение **180** получено в виде бесцветных прямоугольных кристаллов (14,152 г, 57%).

Спектральные данные совпадают с представленными в литературе [128].

¹H ЯМР (500 МГц, CDCl_3) δ , м.д., (*J*, Гц): 7.37 (dt, *J* = 7.4, 3.6 Гц, 2H), 7.31 (dd, *J* = 5.7, 3.4 Гц, 2H), 4.67 (s, 4H).

1,2-бис(дибромметил)бензол, (181)

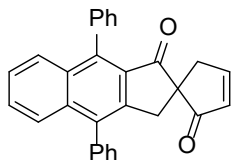


Орто-ксилол (10,62 г, 12,1 мл, 100 ммоль, 1 экв.), NBS (80,101 г, 450 ммоль, 4,5 экв.) и AIBN (1,640 г, 10 ммоль, 0,1 экв.) диспергировали в CCl_4 (300 мл) и нагрели до кипения растворителя. *Примечание: AIBN имеет тенденцию к взрывоподобному разложению с выделением N_2 вблизи точки кипения растворителя, т.е. при 77°C. Убедитесь, что реакционная система достаточно велика, чтобы аккумулировать газообразные продукты и предотвратить разбрызгивание.* Реакционную массу кипятили с обратным холодильником в течение 16 часов, после чего остудили до комнатной температуры, отфильтровали осадок, промыли его CCl_4 (2 x 30 мл). Объединенный фильтрат промыли насыщенным раствором Na_2SO_3 (2 x 30 мл), осушили над безводным MgSO_4 и концентрировали при пониженном давлении. Полученное оранжевое масло разбавили гексаном (50 мл), нагрели до кипения (гомогенный раствор) и медленно охладили до комнатной температуры. Выпавший аморфный осадок отфильтровали, промыли холодным гексаном (20 мл) и высушили в потоке воздуха. Целевое соединение **181** получено в виде светло-жёлтого порошка (29,605 г, 70%).

Спектральные данные совпадают с представленными в литературе [129].

^1H ЯМР (500 МГц, CDCl_3) δ , м.д., (J , Гц): 7.67 (br. s, 2H), 7.38 (dd, J = 5.9, 3.5 Гц, 2H), 7.14 (br. s, 2H).

4',9'-дифенилспиро[циклопентан-1,2'-циклопента[b]нафталин]-3-ен-1',2(3'H)-дион, (**184-s**)



Спиродикетон **139** (222 мг, 1,5 ммоль, 5 экв.) растворили в безводном CH_2Cl_2 (5 мл), раствор барботировали аргоном в течение 15 минут, после чего добавили 1,3-дифенилизобензофуран (81 мг, 0,3 ммоль, 1 экв.). $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ (43 мг, 37 мкл, 0,3 ммоль, 1 экв.) одной порцией; цвет раствора сразу же изменился с сияюще-жёлтого на светло-жёлтый. Реакционную смесь перемешивали при комнатной температуре в течение 10 часов в отсутствие света. Полученный бледно-желтый раствор разбавили водой (2 мл) и экстрагировали CH_2Cl_2 (3 x 5 мл). Объединенный органический экстракт промывали насыщенным раствором NaCl (1 x 20 мл), осушили над безводным MgSO_4 и концентрировали при пониженном давлении. Твёрдый жёлтый остаток очистили методом препаративной тонкослойной хроматографии (силикагель с гипсом; CH_2Cl_2). Целевое соединение **184-s** получено в виде светло-жёлтого порошка (R_f = 0,16; 107 мг, 89%) с интенсивной синей люминесценцией в растворе (возбуждение на 405 нм). Монокристаллический образец получен при кристаллизации методом встречной диффузии

растворителей в двухслойной системе растворитель/антирастворитель (CH_2Cl_2 /гексан) в виде светло-жёлтых коротких игл.

^1H ЯМР (500 МГц, CDCl_3) δ , м.д., (J , Гц): 7.86 – 7.81 (m, 1H), 7.79 (d, J = 8.5 Гц, 1H), 7.71 (d, J = 8.5 Гц, 1H), 7.61 – 7.46 (m, 8H), 7.43 – 7.31 (m, 4H), 6.15 – 6.10 (m, 1H), 3.46 (d, J = 17.1 Гц, 1H), 3.19 (d, J = 18.8 Гц, 1H), 3.00 (d, J = 17.1 Гц, 1H), 2.63 (d, J = 18.9 Гц, 1H).

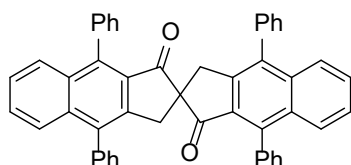
^{13}C ЯМР (126 МГц, CDCl_3) δ , м.д.: 205.8, 201.2, 164.7, 144.1, 140.9, 137.6, 136.5, 136.1, 135.9, 132.7, 132.3, 130.4, 130.1, 129.9, 129.8, 129.1, 129.0, 128.9, 128.81, 128.79, 128.4, 127.97, 127.96, 127.9, 126.2, 126.1, 64.1, 40.7, 36.3.

МСВР (MALDI-TOF) m/z : вычислено для $[\text{M}^+]$ $\text{C}_{29}\text{H}_{20}\text{O}_2$ 400.1458; найдено 400.1227.

ИК (KBr), ν , cm^{-1} : 3047, 2917, 2849, 1724, 1689, 1580, 1336, 1055, 1082, 772, 730, 694.

РСА: CCDC 2254830.

*4,4',9,9'-тетрафенил-2,2'-спироби[циклопента[*b*]нафталин]-1,1'-(3*H*,3'*H*)-дион, (184-d)*



Спиродикетон **139** (28 мг, 0,189 ммоль, 1 экв.) и $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ (54 мг, 47 мкл, 0,378 ммоль, 2 экв.) растворили в безводном CH_2Cl_2 (6 мл), раствор барботировали аргоном в течение 15 минут, после чего добавляли раствор 1,3-дифенилизобензофурана (102 мг, 0,378 ммоль, 2 экв.) в безводном CH_2Cl_2 (4 мл) по каплям в течение 15 минут. Реакционную смесь перемешивали при комнатной температуре в течение 24 часов в отсутствие света. Полученный бледно-жёлтый раствор разбавили водой (10 мл) и экстрагировали CH_2Cl_2 (3 x 10 мл). Объединенный органический экстракт промыли насыщенным водным раствором NaCl (1 x 30 мл), осушили над безводным MgSO_4 и концентрировали при пониженном давлении. Твердый жёлтый остаток очистили методом препаративной тонкослойной хроматографии (силикагель с гипсом; CH_2Cl_2). Целевое соединение **184-d** получено в виде бледно-жёлтого порошка (R_f = 0,63; 98 мг, 80%) с интенсивной синей люминесценцией в растворе (возбуждение на 405 нм). Монокристаллический образец получен при кристаллизации методом встречной диффузии растворителей в двухслойной системе растворитель/антирастворитель (CH_2Cl_2 /гексан) в виде светло-жёлтых коротких игл.

^1H ЯМР (500 МГц, CDCl_3) δ , м.д., (J , Гц): 7.72 (d, J = 8.5 Гц, 2H), 7.66 (d, J = 8.5 Гц, 2H), 7.55 – 7.41 (m, 16H), 7.39 – 7.27 (m, 8H), 3.57 (d, J = 17.2 Гц, 2H), 2.99 (d, J = 17.2 Гц, 2H).

^{13}C ЯМР (126 МГц, CDCl_3) δ , м.д.: 202.2, 144.2, 140.7, 137.6, 136.3, 136.2, 135.7, 132.6, 130.5, 130.0, 129.94, 129.87, 129.1, 128.9, 128.8, 128.69, 128.65, 128.3, 127.9, 127.8 (2 сигнала), 126.1, 125.9, 67.7, 37.0.

МСВР (MALDI-TOF) m/z : вычислено для $[M+H]^+$ $C_{49}H_{33}O_2$ 653.2475; найдено 653.2234.

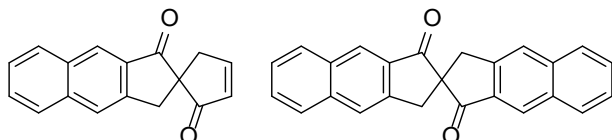
Т. плав.: разложение без плавления.

Элементный анализ: вычислено для $C_{49}H_{32}O_2$: С, 90.16; Н, 4.94; найдено: С, 89.50; Н, 5.33.

ИК (KBr), ν , cm^{-1} : 2922, 1728, 1703, 1583, 1573, 1373, 1286, 1207, 1079, 1041, 1029, 772, 758, 744, 700.

РСА: CCDC 2254831.

Спиро[циклопентан-1,2'-циклопента[b]нафталин]-3-ен-1',2(3'H)-дион, (189-s) и 2,2'-спироби[циклопента[b]нафталин]-1,1'(3H,3'H)-дион, (189-d)



Безводный ДМФА (20 мл), тетрабромид **181** (3,374 г, 8 ммоль, 4 экв.) и спиродикетон **139** (296 мг, 2 ммоль, 1 экв.) смешали при комнатной температуре, полученную суспензию барботировали аргоном в течение 20 минут, затем добавили свежепрокаленный (!) NaI (6,000 г, 40 ммоль, 20 экв.). Желтую суспензию нагрели до 75°C и перемешивали при этой температуре в течение 60 часов. Затем коричневую реакционную массу разбавили 10% водным раствором $Na_2S_2O_3$ (400 мл) и экстрагировали CH_2Cl_2 (3 x 50 мл). Объединенный органический экстракт промыли 1% водным раствором HCl (3 x 300 мл), осушили над безводным $MgSO_4$ и концентрировали при пониженном давлении.

Остаток очистили методом колоночной хроматографии (силикагель; CH_2Cl_2 /этилацетат 97:3). Продукт однократного циклоприсоединения/ароматизации **189-s** получен в виде бледно-жёлтого порошка ($R_f = 0,30$; 251 мг, 51% по спиродикетону **139**) с интенсивной синей флуоресценцией в растворе (возбуждение на 365 нм). Монокристаллический образец получен при кристаллизации методом встречной диффузии растворителей в двухслойной системе растворитель/антирастворитель (CH_2Cl_2 /гексан) в виде светло-жёлтых длинных игл.

Спиро[циклопентан-1,2'-циклопента[b]нафталин]-3-ен-1',2(3'H)-дион, (189-s)

1H ЯМР (500 МГц, $CDCl_3$) δ , м.д., (J , Гц): 8.35 (s, 1H), 8.01-7.96 (m, 2H), 7.94 (s, 1H), 7.88 (d, $J = 8.4$ Гц, 1H), 7.61 (ddd, $J = 8.2, 6.7, 1.3$ Гц, 1H), 7.51 (ddd, $J = 8.2, 6.8, 1.2$ Гц, 1H), 6.27 (dt, $J = 5.8, 2.2$ Гц, 1H), 3.76 (d, $J = 16.7$ Гц, 1H), 3.33 (dt, $J = 19.0, 2.5$ Гц, 1H), 3.28 (d, $J = 16.7$ Гц, 2H), 2.79 (dt, $J = 18.9, 2.3$ Гц, 1H).

^{13}C ЯМР (126 МГц, $CDCl_3$) δ , м.д.: 205.8, 202.3, 164.9, 146.0, 137.6, 133.2, 132.7, 132.5, 130.6, 129.2, 128.1, 126.5, 126.2, 124.7, 63.9, 40.9, 37.1.

Элементный анализ: вычислено для $C_{17}H_{12}O_2$: С, 82,24; Н, 4,87; найдено: С, 82.00; Н, 5.03.

РСА: CCDC 2254829.

Очистка той же реакционной смеси методом колоночной хроматографии (силикагель; CH_2Cl_2) позволила получить продукт двукратного циклоприсоединения/ароматизации **189-d** в виде светло-бежевого порошка ($R_f = 0,38$; 162 мг, 23% по спироdikетону **139**) с интенсивной синей флуоресценцией в растворе (возбуждение на 365 нм).

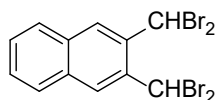
2,2'-спироби[циклопента[b]нафталин]-1,1'-(3H,3'H)-дион, (189-d)

^1H ЯМР (500 МГц, CDCl_3) δ , м.д., (J , Гц): 8.36 (s, 2H), 8.01-7.98 (m, 4H), 7.91 (d, $J = 8.3$ Гц, 2H), 7.63 (t, $J = 7.5$ Гц, 2H), 7.52 (t, $J = 7.5$ Гц, 2H), 3.99 (d, $J = 16.8$ Гц, 2H), 3.42 (d, $J = 16.8$ Гц, 2H).

^{13}C ЯМР (126 МГц, CDCl_3) δ , м.д.: 203.3, 146.1, 137.7, 133.3, 132.8, 130.6, 129.2, 128.1, 126.5, 126.2, 124.8, 37.9, 23.6.

Элементный анализ: вычислено для $\text{C}_{25}\text{H}_{16}\text{O}_2$: C, 86.19; H, 4.63; найдено: C, 86.21; H, 4.78.

2,3-бис(дибромметил)нафталин, (193)



2,3-Диметилнафталин **192** (1,562 г, 10 ммоль, 1 экв.), NBS (8,794 г, 49,4 ммоль, 4,94 экв.) и AIBN (296 мг, 1,8 ммоль, 0,18 экв.) диспергировали в CCl_4 (50 мл) и нагрели до кипения растворителя.

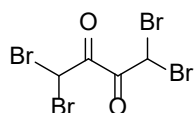
Примечание: AIBN имеет тенденцию к взрывоподобному разложению с выделением N_2 вблизи точки кипения растворителя, т.е. при 77°C. Убедитесь, что реакционная система достаточно велика, чтобы аккумулировать газообразные продукты и предотвратить разбрызгивание.

Реакционную массу кипятили с обратным холодильником в течение 16 часов, после чего остудили до комнатной температуры, отфильтровали осадок, промыли его CCl_4 (2 x 5 мл). Объединенный фильтрат промыли насыщенным раствором Na_2SO_3 (2 x 20 мл), осушили над безводным MgSO_4 и концентрировали при пониженном давлении. Целевое соединение **193** получено в виде жёлтого порошка (3,778 г, 80%).

Спектральные данные совпадают с представленными в литературе [176].

^1H ЯМР (500 МГц, CDCl_3) δ , м.д., (J , Гц): 8.18 (br. s, 2H), 7.89 – 7.83 (m, 2H), 7.56 (dd, $J = 6.3, 3.3$ Гц), 7.31 (br. s, 2H).

1,1,4,4-тетрабромбутан-2,3-дион, (195)



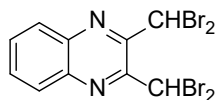
Диацетил **194** (4,305 г, 4,35 ммоль, 1 экв.) растворили в CHCl_3 (50 мл) при комнатной температуре, после чего добавляли по каплям молекулярный бром (44,800 г, 14,1 ммоль, 5,6 экв.) в течение 5 минут. Полученный тёмно-красно-коричневый раствор кипятили с обратным холодильником в течение 72 часов. *Примечание: в начале реакции активно выделяется газообразный HBr, поэтому рекомендуется использовать ловушку HBr, подключенную к*

обратному холодильнику. После завершения реакции из реакционной системы удалили при пониженном давлении все летучие компоненты. Целевое соединение **195** получено в виде желтого порошка (19,061 г, 95%). Дополнительная очистка не потребовалась.

Спектральные данные совпадают с представленными в литературе [177].

¹H ЯМР (500 МГц, CDCl₃) δ, м.д., (J, Гц): 6.79 (s, 2H).

2,3-бис(дибромметил)хиноксалин, (196)

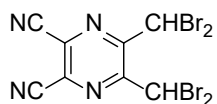


Раствор тетрабромбутандиона **195** (1,607 г, 4 ммоль, 1 экв.) в EtOH (5 мл) добавляли по каплям к интенсивно перемешиваемому раствору *o*-фенилендиамина (432 мг, 4 ммоль, 1 экв.) в EtOH (5 мл) при комнатной температуре. Полученную суспензию перемешивали в течение 30 минут; осадок отфильтровали, промыли холодным EtOH (1 x 3 мл) и высушили в токе воздуха. После перекристаллизации из кипящего CHCl₃ целевое соединение **196** получено в виде бесцветных длинных параллелепипедов (1,532 г, 81%).

Спектральные данные совпадают с представленными в литературе [178].

¹H ЯМР (500 МГц, CDCl₃) δ, м.д., (J, Гц): 8.15 (dd, J = 6.4, 3.5 Гц, 2H), 7.87 (dd, J = 6.5, 3.4 Гц, 2H), 7.29 (s, 2H).

5,6-бис(дибромметил)пиразин-2,3-дикарбонитрил, (197)



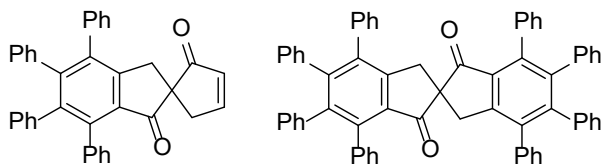
Раствор тетрабромбутандиона **195** (1,858 г, 4,63 ммоль, 1 экв.) в ацетонитриле (10 мл) добавляли по каплям к интенсивно перемешиваемому кипящему раствору 2,3-диаминомалеонитрила (500 мг, 4,63 ммоль, 1 экв.) в ацетонитриле (10 мл) в течение 10 минут. Реакционную смесь продолжали нагревать в течение 2 часов, после чего концентрировали при пониженном давлении. Вязкий коричневый остаток очистили методом колоночной хроматографии (силикагель; CH₂Cl₂:гексан 1:1). Целевое соединение **197** получено в виде жёлтого порошка (R_f = 0,26; 789 мг, 36%).

¹H ЯМР (500 МГц, CDCl₃) δ, м.д., (J, Гц): 7.05 (s, 2H).

¹³C ЯМР (126 МГц, CDCl₃) δ, м.д.: 152.6, 132.3, 111.8, 33.6.

Элементный анализ: вычислено для C₈H₂Br₄N₄: C, 20.28; H, 0.43; N, 11.83; Br, 67.47; найдено: C, 19.88; H, 0.63; N, 11.25; Br, 68.01.

4',5',6',7'-тетрафенилспиро[циклопентан-1,2'-индан]-3-ен-1',2(3'H)-дион, (203-s) и
4,4',5,5',6,6',7,7'-октафенил-2,2'-спироби[индан]-1,1'(3H,3'H)-дион, (203-d)



В 25 мл стеклянный реактор высокого давления поместили спиродикетон **139** (148 мг, 1 ммоль, 1 экв.), циклон **183** (731 мг, 1,9 ммоль, 1,9 экв.) и безводный *орто*-дихлорбензол (5 мл). Раствор барботировали аргоном в течение 15 минут при комнатной температуре, после чего закрыли тефлоновой завинчивающейся крышкой. Реакционную смесь выдерживали при 210°C при интенсивном перемешивании на песчаной бане в течение 72 часов. После охлаждения до комнатной температуры все летучие вещества удалили при пониженном давлении.

Остаток красно-фиолетового цвета очистили методом колоночной хроматографии (силикагель; CH_2Cl_2 :гексан 2:1). Продукт однократного циклоприсоединения-ароматизации **203-s** выделен в виде белого порошка ($R_f = 0,21$; 405 мг, 81% по спиродикетону **139**).

4',5',6',7'-тетрафенилспиро[циклопентан-1,2'-индан]-3-ен-1',2(3'H)-дион, (203-s)

^1H ЯМР (500 МГц, CDCl_3) δ , м.д., (J , Гц): 7.87 (dt, $J = 5.6, 2.7$ Гц, 1H), 7.27 – 7.07 (m, 9H), 7.04 – 6.96 (m, 1H), 6.94 – 6.74 (m, 10H), 6.18 (dd, $J = 5.6, 2.5$ Гц, 1H), 3.39 (d, $J = 17.4$ Гц, 1H), 3.21 (dt, $J = 18.8, 2.7$ Гц, 1H), 2.98 (d, $J = 17.4$ Гц, 1H), 2.67 (dt, $J = 18.8, 2.5$ Гц, 1H).

^{13}C ЯМР (126 МГц, CDCl_3) δ , м.д.: 205.8, 200.6, 165.0, 152.4, 147.2, 142.0, 140.2, 139.2, 139.0, 138.7, 138.2, 136.9, 132.3, 131.53, 131.44, 131.39, 130.8, 130.7, 130.1 (шир.), 129.8 (шир.), 129.7 (шир.), 128.2 (шир.), 128.0 (шир.), 127.4 (шир.), 127.1 (шир.), 127.00, 126.98, 126.87, 126.82, 126.80, 126.2, 125.9, 63.75, 40.7, 36.8.

МСВР (MALDI-TOF) m/z : вычислено для $[\text{M}+\text{H}] \text{C}_{37}\text{H}_{27}\text{O}_2$ 503.2006; найдено 503.1801.

ИК (KBr), ν , cm^{-1} : 3032, 2984, 2924, 1717, 1695, 1456, 1185, 776, 723, 696.

Очистка той же реакционной смеси методом колоночной хроматографии (силикагель; CH_2Cl_2 :гексан 2:1) позволила получить продукт двукратного циклоприсоединения/ароматизации **203-d** в виде белого порошка ($R_f = 0,43$; 27 мг, 3% по спиродикетону **139**).

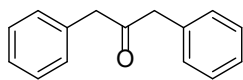
4,4',5,5',6,6',7,7'-октафенил-2,2'-спироби[индан]-1,1'(3H,3'H)-дион, (203-d)

^1H ЯМР (500 МГц, CDCl_3) δ , м.д., (J , Гц): 7.25 – 7.08 (m, 18H), 7.02 – 6.96 (m, 2H), 6.92 – 6.72 (m, 20H), 3.47 (d, $J = 17.2$ Гц, 2H), 2.97 (d, $J = 17.3$ Гц, 2H).

^{13}C ЯМР (126 МГц, CDCl_3) δ , м.д.: 201.2, 152.4, 147.0, 141.8, 140.1, 139.3, 138.9, 138.8, 138.2, 137.1, 131.5, 131.44, 131.39, 130.9, 130.7, 130.3 (шир.), 130.06, 130.03, 129.9 (шир.), 129.7, 129.1, 128.04 (шир.), 128.00 (шир.), 127.9 (шир.), 127.3 (шир.), 127.1, 127.0, 126.97, 126.87, 126.84, 126.82, 126.75, 126.07, 125.81, 67.47, 36.99.

МСВР (MALDI-TOF) m/z : вычислено для $[\text{M}+\text{H}] \text{C}_{65}\text{H}_{45}\text{O}_2$ 857.3414; найдено 857.3204.

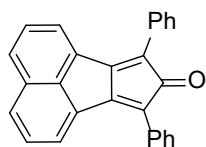
ИК (KBr), ν , cm^{-1} : 3030, 2919, 1695, 1546, 1420, 1300, 1183, 1086, 1026, 693.

1,3-дифенилпропан-2-он, (205)

В заполненную аргоном и 30 мл толуола колбу поместили NaH (7,92 г, 198,05 ммоль, 1,63 экв.), после чего установили колбу на водяную баню при комнатной температуре. Через септу в течение 50 мин прикапывали этиловый эфир фенилуксусной кислоты (20 г, 19,4 мл, 121,80 ммоль, 1 экв.), наблюдая изменение цвета из серого через молочный и оливковый в желто-зеленый. В процессе температура смеси росла с 30°C до 50°C в конце добавления. Спустя час перемешивания реакционной массы при комнатной температуре внесли 15 мл 37% HCl при интенсивном перемешивании, затем упарили растворитель на роторном испарителе. К полученной массе добавили 8 мл 20% HCl и 8 мл ледяной AcOH, после чего кипятили с обратным холодильником 16 часов. Полученный раствор разбавили 40 мл воды и 40 мл CH₂Cl₂, отделили органическую фазу, после чего повторно экстрагировали водную фазу 25 мл CH₂Cl₂. Затем объединенную органическую фазу промыли водой (1 x 25 мл) и насыщенным водным раствором NaHCO₃ (3 x 25 мл), высушили над прокаленным Na₂SO₄. После фильтрации и упаривания янтарного цвета жидкость растворили в 25 мл гексана и нагрели до кипения, после чего поставили охлаждаться на ночь при -25°C. Это позволило выделить целевой продукта **205** в виде светло-жёлтого воска (7,09 г, 28%).

Спектральные данные совпадают с представленными в литературе [179].

¹H ЯМР (500 МГц, CDCl₃) δ, м.д., (J, Гц): 7,32 (t, J = 7,3 Гц, 4H), 7,27 (t, J = 7,3 Гц, 2H), 7,15 (d, J = 7,3 Гц, 4H), 3,72 (s, 4H).

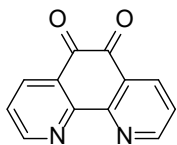
7,9-дифенил-8H-циклопента[а]аценафтилен-8-он (ацециклон, 206)

Реакцию проводили в соответствии с литературной методикой [150].

Раствор NaOH (1,57 г, 39,3 ммоль, 1,79 экв.) в этаноле (50 мл) добавляли к суспензии аценафтохинона (4,00 г, 22 ммоль, 1 экв.) и 1,3-дифенилацетона (5,25 г, 25 ммоль, 1,14 экв.) в этаноле (100 мл) небольшими порциями при комнатной температуре. После этого реакционную массу перемешивали при комнатной температуре в течение 15 минут, затем нагрели до кипения, немедленно поместили в ледяную баню. После охлаждения раствора осадок отфильтровали, промыли холодным этанолом (5 мл) и высушили в токе воздуха. Целевое соединение **206** получено в виде коричневого порошка (7,40 г, 95%). Дополнительная очистка не потребовалась. Спектральные данные совпадают с приведёнными в литературе [150].

¹H ЯМР (500 МГц, CDCl₃) δ , м.д., (*J*, Гц): 8.07 (d, *J* = 7.2 Гц, 2H), 7.87 (d, *J* = 8.2 Гц, 2H), 7.83 (d, *J* = 7.7 Гц, 4H), 7.59 (t, *J* = 7.7 Гц, 2H), 7.53 (t, *J* = 7.6 Гц, 4H), 7.41 (t, *J* = 7.4 Гц, 2H).

1,10-фенантролин-5,6-дион, (208)

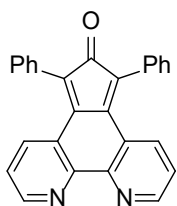


В предварительно охлажденную с помощью ледяной бани колбу с 200 мл концентрированной H₂SO₄ небольшими порциями добавили моногидрат фенантролина (10,90 г, 55,00 ммоль, 1 экв.) и KBr (65,46 г, 550 ммоль, 10 экв.). Затем с помощью капельной воронки в течение получаса добавляли дымящую HNO₃ (100 мл), поддерживая температуру реакционной смеси на уровне 5°C на протяжении всего процесса. Затем, нагрев колбу до комнатной температуры и установив на нее обратный холодильник, выдерживали на масляной бане при 85°C в течение двух часов. По прошествии двух часов, вылив содержимое колбы на лед, нейтрализовали реакционную массу добавляя NaOH до нейтральной среды. Из полученного раствора красного цвета продукт экстрагировали CH₂Cl₂ (3 x 300 мл), после упаривания органической фазы получили оранжевый порошок. Перекристаллизация из кипящего этанола позволила получить целевой продукт **208** в виде игольчатых кристаллов соломенного цвета (3.16 г, 27%).

Спектральные данные совпадают с приведёнными в литературе [180].

¹H ЯМР (500 МГц, CDCl₃) δ , м.д., (*J*, Гц): 9,12 (d, *J* = 4,3 Гц, 2H), 8,51 (d, *J* = 7,9, 2H), 7,59 (dd, *J* = 7,9 Гц, 4,7 Гц, 2H).

5,7-дифенил-6H-циклопента[ff][1,10]фенантролин-6-он, (209)

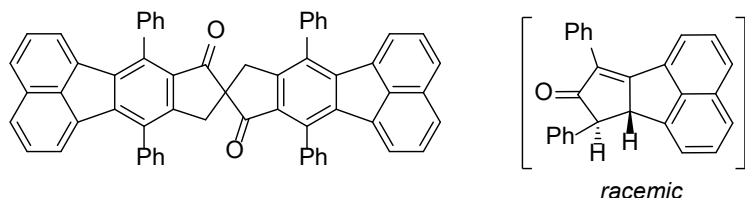


Раствор NaOH (1,57 г, 39,3 ммоль, 1,79 экв.) в этаноле (50 мл) добавляли к суспензии 1,10-фенантролин-5,6-диона **208** (4,624 г, 22 ммоль, 1 экв.) и 1,3-дифенилацетона **205** (5,25 г, 25 ммоль, 1,14 экв.) в этаноле (100 мл) небольшими порциями при комнатной температуре. После этого реакционную массу перемешивали при комнатной температуре в течение 15 минут, затем нагрели до кипения и немедленно поместили в ледяную баню. После охлаждения раствора осадок отфильтровали, промыли холодным этанолом (5 мл) и высушили в токе воздуха. Целевое соединение **209** получено в виде зеленовато-чёрного порошка (6,851 г, 81%). Дополнительная очистка не потребовалась.

¹H ЯМР (500 МГц, CF₃CO₂H/CDCl₃) δ, м.д., (J, Гц): 9.28-9.14 (m, 8H), 8.99 (dd, J = 8.0, 1.5 Гц, 3H), 8.32 (dd, J = 8.3, 5.5 Гц, 2H), 8.15 (dd, J = 8.0, 5.3 Гц, 3H);

¹³C ЯМР (126 МГц, CF₃CO₂H/CDCl₃) δ, м.д.: 175.6, 166.4, 152.5, 148.7, 148.5, 147.44, 146.0, 143.1, 129.9, 129.7, 129.2, 129.1.

7,7',11,11'-тетрафенил-9,9'-спироби[циклопента[к]флуорантрен]-8,8'(10H,10'H)-дион, (**210**) и 7,9-дифенил-6,7-дигидро-8H-циклопента[а]аценафтилен-8-он, (*rac*-**211**)



В 25 мл стеклянный реактор высокого давления поместили спиродикетон **139** (148 мг, 1 ммоль, 1 экв.), ацециклон **206** (356 мг, 1 ммоль, 1 экв.) и безводный *орто*-дихлорбензол (5 мл). Раствор барботировали аргоном в течение 15 минут при комнатной температуре, после чего закрыли тефлоновой заворачивающейся крышкой. Реакционную смесь выдерживали при 210°C при интенсивном перемешивании на песчаной бане в течение 72 часов. После охлаждения до комнатной температуры все летучие вещества удалили при пониженном давлении.

Остаток жёлтого цвета очистили методом колоночной хроматографии (силикагель; CH₂Cl₂:гексан 2:1). Продукт двукратного циклоприсоединения/ароматизации **210** выделен в виде красно-оранжевого порошка (R_f = 0,51; 137 мг, 29%).

7,7',11,11'-тетрафенил-9,9'-спироби[циклопента[к]флуорантрен]-8,8'(10H,10'H)-дион, (**210**)

¹H ЯМР (500 МГц, CDCl₃) δ, м.д., (J, Гц): 7.80 (d, J = 8.2 Гц, 2H), 7.74 (d, J = 8.2 Гц, 2H), 7.67 – 7.46 (m, 20H), 7.34 (dt, J = 13.3, 7.7 Гц, 4H), 6.95 (d, J = 7.1 Гц, 2H), 6.79 (d, J = 7.1 Гц, 2H), 3.53 (d, J = 17.4 Гц, 2H), 2.94 (d, J = 17.5 Гц, 2H).

¹³C ЯМР (126 МГц, CDCl₃) δ, м.д.: 201.3, 153.8, 143.0, 138.1, 137.5, 136.9, 136.3, 135.4, 135.1, 135.0, 134.1, 131.7, 129.8, 129.5 (2 сигнала), 129.2, 129.0, 128.82, 128.80, 128.78, 128.38, 128.36, 128.08, 128.07, 128.05, 127.8, 126.8, 124.5, 123.7, 67.5, 37.0.

МСВР (MALDI-TOF) *m/z*: вычислено для [M⁺] C₆₁H₃₆O₂ 800.2710; найдено 800.2302.

ИК (KBr), ν, см⁻¹: 3057, 3022, 2906, 1715, 1685, 1560, 1425, 1292, 1131, 827, 773, 700.

Очистка той же реакционной смеси методом колоночной хроматографии (силикагель; CH₂Cl₂:гексан 2:1) позволила получить продукт частичного гидрирования ацециклона *rac*-**211** в виде желтого порошка (R_f = 0,33; 110 мг, 31% по ацециклону **206**).

7,9-дифенил-6,7-дигидро-8H-циклопента[а]аценафтилен-8-он, (*rac*-**211**)

¹H ЯМР (500 МГц, CDCl₃) δ, м.д., (J, Гц): 8.01 (d, J = 7.2 Гц, 1H), 7.92 (d, J = 8.2 Гц, 1H), 7.76 (d, J = 7.3 Гц, 2H), 7.73 (d, J = 8.3 Гц, 1H), 7.56 – 7.43 (m, 9H), 7.39 (d, J = 6.9 Гц, 2H), 4.99 (d, J = 6.4 Гц, 1H), 4.11 (d, J = 6.5 Гц, 1H).

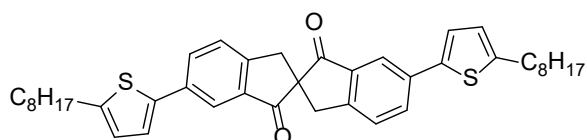
¹³C ЯМР (126 МГц, CDCl₃) δ, м.д.: 205.8, 171.0, 140.8, 140.6, 138.3, 134.3, 134.1, 131.7, 131.3, 129.9, 129.4, 129.1, 128.97, 128.96, 128.6, 128.4, 128.2, 127.5, 124.2, 120.7, 120.0, 61.2, 57.4.

Элементный анализ: вычислено для C₂₇H₁₈O: C, 90.47; H, 5.06; найдено: C, 90.31; H, 4.87.

ИК (KBr), ν, см⁻¹: 3055, 3029, 2924, 1695, 1358, 1021, 820, 780, 695.

РСА: CCDC 2254828.

6,6'-бис(5-октилтиофен-2-ил)-2,2'-спироби[индан]-1,1'-(3H,3'H)-дион, (sPT)



Раствор дибромиды **170b** (102 мг, 0,25 ммоль, 1 экв.) и трибутил(5-октилтиофен-2-ил)станнана **212a** (364 мг, 0,75 ммоль, 3 экв.) в безводном ДМФА (15 мл) барботировали аргоном в течение 20 минут, после чего добавили Pd(PPh₃)₄ (3 мг, 2,5 мкмоль, 1 моль%). Полученную жёлтую реакционную массу перемешивали при 90°C в течение 24 часов в атмосфере аргона. После завершения реакции реакционную смесь разбавили CH₂Cl₂ (100 мл), промыли 1% водным раствором HCl (3 x 300 мл), концентрированным водным раствором NaCl (1 x 100 мл), осушили над безводным MgSO₄ и концентрировали при пониженном давлении. Полученный жёлтый остаток очистили методом колоночной хроматографии (силикагель; гексан:CH₂Cl₂ от 1:0 до 0:1). Целевой продукт **sPT** получен в виде жёлтого порошка (111 мг, 69%). Монокристаллический образец получен при кристаллизации методом встречной диффузии растворителей в двухслойной системе растворитель/антирастворитель (CH₂Cl₂/гексан) в виде мелких золотистых пластинок.

¹H ЯМР (500 МГц, CDCl₃) δ, м.д., (J, Гц): 7.91 (d, J = 1.8 Гц, 2H), 7.85 (dd, J = 8.0, 1.9 Гц, 2H), 7.54 (d, J = 8.0 Гц, 2H), 7.18 (d, J = 3.6 Гц, 2H), 6.76 (d, J = 3.6 Гц, 2H), 3.72 (d, J = 17.1 Гц, 2H), 3.19 (d, J = 17.1 Гц, 2H), 2.82 (t, J = 7.6 Гц, 4H), 1.71 (p, J = 7.6 Гц, 4H), 1.44 – 1.25 (m, 20H), 0.89 (t, J = 6.7 Гц, 6H).

¹³C ЯМР (126 МГц, CDCl₃) δ, м.д.: 202.5, 152.3, 146.8, 140.3, 136.3, 135.1, 132.9, 126.8, 125.3, 123.8, 121.2, 66.3, 38.1, 32.0, 31.8, 30.4, 29.5, 29.4, 29.3, 22.8, 14.2.

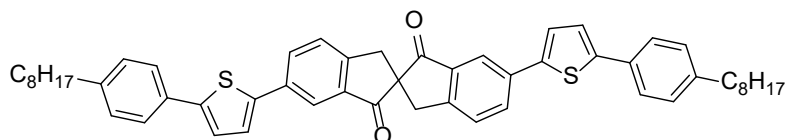
МСВР (EI) *m/z*: вычислено для [M⁺] C₄₁H₄₈O₂S₂ 636.3090; найдено 636.3086.

Элементный анализ: вычислено для C₄₁H₄₈O₂S₂: C, 77.31; H, 7.60; S, 10.07; найдено: C, 80.23; H, 7.20; S, 10.69.

ИК (KBr), ν, см⁻¹: 2958, 2924, 2852, 1716, 1701, 1500, 1466, 1288, 1173, 816, 689.

Т. плав.: 159.6°C (разложение).

6,6'-бис(5-(4-октилфенил)тиофен-2-ил)-2,2'-спироби[индан]-1,1'-(3H,3'H)-дион, (**sPTR**)



Раствор дибромида **170b** (102 мг, 0,25 ммоль, 1 экв.) и трибутил(5-(4-октилфенил)тиофен-2-ил)станнана **212b** (421 мг, 0,75 ммоль, 3 экв.) в безводном ДМФА (10 мл) барботировали аргоном в течение 20 минут, после чего добавили $\text{Pd(PPh}_3)_4$ (3 мг, 2,5 ммоль, 1 моль%). Полученную жёлтую реакционную смесь перемешивали при 90°C в течение 24 часов в атмосфере аргона. После завершения реакции реакционную массу разбавили метанолом (10 мл); бежевый осадок отфильтровали, промыли холодным метанолом (2 x 1 мл), холодным гексаном (2 x 1 мл) и высушили при пониженном давлении. Сырой продукт очистили методом колоночной хроматографии (силикагель; гексан/этилацетат 1:1, затем CH_2Cl_2). Целевой продукт **sPTR** получен в виде бледно-жёлтого порошка (183 мг, 93%).

^1H ЯМР (500 МГц, CDCl_3) δ , м.д., (J , Гц): 7.99 (s, 2H), 7.93 (dd, J = 8.0, 1.9 Гц, 2H), 7.59 (d, J = 8.3 Гц, 2H), 7.54 (d, J = 8.1 Гц, 4H), 7.34 (d, J = 3.8 Гц, 2H), 7.26 (d, J = 3.8 Гц, 2H), 7.21 (d, J = 8.1 Гц, 4H), 3.76 (d, J = 17.3 Гц, 2H), 3.23 (d, J = 17.2 Гц, 2H), 2.62 (t, J = 7.7 Гц, 4H), 1.69 – 1.58 (m, 4H), 1.38 – 1.23 (m, 20H), 0.88 (t, J = 6.8 Гц, 6H).

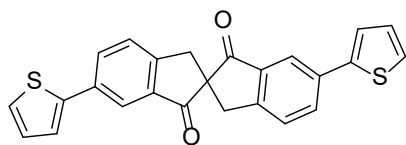
^{13}C ЯМР (126 МГц, CDCl_3) δ , м.д.: 202.4, 152.7, 145.0, 143.0, 141.6, 136.3, 134.8, 132.9, 131.7, 129.2, 126.9, 125.8, 125.0, 123.8, 121.3, 66.3, 38.1, 35.9, 32.1, 31.5, 29.6, 29.5, 29.4, 22.8, 14.2.

МСВР (EI) m/z : вычислено для $[\text{M}^+]$ $\text{C}_{53}\text{H}_{56}\text{O}_2\text{S}_2$ 788.3716; найдено 788.3707.

Элементный анализ: вычислено для $\text{C}_{53}\text{H}_{56}\text{O}_2\text{S}_2$: C, 80.67; H, 7.15; S, 8.13; найдено: C, 78.95; H, 6.56; S, 10.78.

ИК (KBr), ν , cm^{-1} : 2958, 2922, 2852, 1730, 1695, 1489, 1294, 798.

6,6'-ди(тиофен-2-ил)-2,2'-спироби[индан]-1,1'-(3H,3'H)-дион, (**215**)



Раствор дибромида **170b** (203 мг, 0,5 ммоль, 1 экв.) и трибутил(тиофенил)станнана (429 мг, 0,366 мл, 1,15 ммоль, 2,3 экв.) в безводном ДМФА (15 мл) барботировали аргоном в течение 20 минут. Затем к реакционной смеси добавили $\text{Pd(PPh}_3)_4$ (6 мг, 5 мкмоль, 1 моль%). Полученную желтую реакционную массу перемешивали при 90°C в течение 24 часов в атмосфере аргона. После завершения реакции смесь разбавили CH_2Cl_2 (50 мл), промыли 2,5% водным раствором HCl (6 x 50 мл), насыщенным водным раствором NaCl (2 x 50 мл) и осушили над безводным Na_2SO_4 . Осушитель отфильтровали, фильтрат сконцентрировали при пониженном давлении.

Полученный черный остаток очистили методом колоночной хроматографии (силикагель; гексан/ CH_2Cl_2 1:2). Целевой продукт **215** получен в виде белого порошка (80 мг, 39%).

^1H ЯМР (500 МГц, CDCl_3) δ , м.д., (J , Гц): 7.98 (d, $J = 1.8$ Гц, 2H), 7.92 (dd, $J = 8.0, 1.9$ Гц, 2H), 7.58 (d, $J = 8.0$ Гц, 2H), 7.37 (dd, $J = 3.7, 1.2$ Гц, 2H), 7.32 (dd, $J = 5.0, 1.2$ Гц, 2H), 7.10 (dd, $J = 5.1, 3.6$ Гц, 2H), 3.75 (d, $J = 17.1$ Гц, 2H), 3.22 (d, $J = 17.0$ Гц, 2H).

^{13}C ЯМР (126 МГц, CDCl_3) δ , м.д.: 202.4, 152.8, 143.1, 136.3, 134.8, 133.3, 128.4, 126.9, 125.7, 124.1, 121.8, 66.3, 38.0.

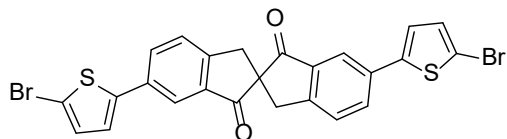
МСВР (EI) m/z : вычислено для $[\text{M}^+]$ $\text{C}_{25}\text{H}_{16}\text{O}_2\text{S}_2$ 412.0586; найдено 412.0589.

Элементный анализ: вычислено для $\text{C}_{25}\text{H}_{16}\text{O}_2\text{S}_2$: C, 72.79; H, 3.91; S, 15.54; найдено: C, 71.19; H, 3.57; S, 17.48.

ИК (KBr), ν , cm^{-1} : 1724, 1693, 1614, 1484, 1290, 1274, 1171, 698.

Т. плав.: 266.5°C (разложение).

6,6'-бис(5-бромтиофен-2-ил)-2,2'-спироби[индан]-1,1'(3H,3'H)-дион, (216)



К раствору спироцикла **215** (80 мг, 0,194 ммоль, 1 экв.) и NBS (71 мг, 0,40 ммоль, 2,06 экв.) в CH_2Cl_2 (25 мл) добавили одной порцией трифторуксусную кислоту (50 мкл). Реакционную смесь перемешивали при комнатной температуре в течение 16 часов. После завершения реакции белый осадок отфильтровали, промыли холодным гексаном (5 мл) и высушили при пониженном давлении. Дополнительная очистка не потребовалась. Целевой продукт **216** получен в виде белого порошка (103 мг, 93%).

^1H ЯМР (500 МГц, CDCl_3) δ , м.д., (J , Гц): 7.88 (d, $J = 1.9$ Гц, 2H), 7.81 (dd, $J = 8.0, 1.9$ Гц, 2H), 7.59 (d, $J = 8.0$ Гц, 2H), 7.11 (d, $J = 3.8$ Гц, 2H), 7.05 (d, $J = 3.9$ Гц, 2H), 3.74 (d, $J = 17.2$ Гц, 2H), 3.21 (d, $J = 17.2$ Гц, 2H).

^{13}C ЯМР (126 МГц, CDCl_3) δ , м.д.: 202.1, 153.1, 144.4, 136.3, 134.0, 132.9, 131.2, 127.1, 124.4, 121.5, 112.5, 66.3, 38.0.

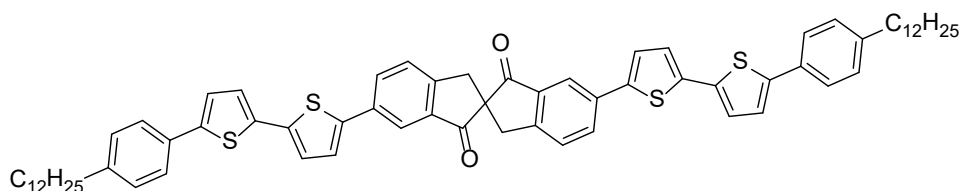
МСВР (EI) m/z : вычислено для $[\text{M}^+]$ $\text{C}_{25}\text{H}_{14}\text{Br}_2\text{O}_2\text{S}_2$ 567.8800; найдено 567.8795.

Элементный анализ: вычислено для $\text{C}_{25}\text{H}_{14}\text{Br}_2\text{O}_2\text{S}_2$: C, 52.65; H, 2.47; S, 11.24; найдено: C, 53.12; H, 2.33; S, 13.97.

ИК (KBr), ν , cm^{-1} : 1695, 1487, 1439, 1286, 1173, 802.

Т. плав.: 282.6°C (разложение).

6,6'-бис(5'-(4-додecilфенил)-[2,2'-бифтиофен]-5-ил)-2,2'-спироби[индан]-1,1'(3H,3'H)-дион, (sPTTP)



Раствор дибромида **216** (40 мг, 0,07 ммоль, 1 экв.) и трибутил(5-(4-додецилфенил)-тиофен-2-ил)станнана **212d** (130 мг, 0,21 ммоль, 3 экв.) в безводном толуоле (10 мл) барботировали аргоном в течение 20 минут, после чего добавили $\text{Pd(PPh}_3)_4$ (4 мг, 3,5 ммоль, 5 моль%). Полученную жёлтую реакционную массу перемешивали при 90°C в течение 48 часов в атмосфере аргона. После завершения реакции реакционную смесь разбавили метанолом (10 мл); оранжево-жёлтый осадок отфильтровали, промыли холодным метанолом (2 x 1 мл), холодным гексаном (2 x 1 мл) и высушили при пониженном давлении. Целевой продукт **sPTTP** получен в виде желтого порошка (15 мг, 20%). Кристаллический образец получен после кристаллизации из кипящего *орто*-дихлорбензола в виде очень мелких золотистых прямоугольных кристаллов.

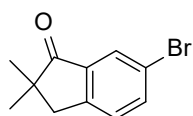
¹H ЯМР (500 МГц, CDCl_3) δ , м.д., (J , Гц): 7.97 (s, 2H), 7.91 (d, J = 7.8 Гц, 2H), 7.59 (d, J = 8.1 Гц, 2H), 7.52 (d, J = 7.7 Гц, 4H), 7.30 (d, J = 3.8 Гц, 2H), 7.22–7.15 (m, 10H), 3.77 (d, J = 17.0 Гц, 2H), 3.23 (d, J = 17.0 Гц, 2H), 2.63 (t, J = 7.7 Гц, 4H), 1.79–1.57 (m, 4H), 1.40–1.20 (m, 36H), 0.89 (t, J = 6.8 Гц, 6H);

¹³C ЯМР (126 МГц, CDCl_3) δ , м.д.: 178.6, 152.3, 129.2, 125.8, 31.5, 30.1, 29.8, 29.82, 29.80, 29.8, 29.7, 29.5, 29.5, 22.8, 14.2, 10.2, 8.0 (в связи с крайне низкой растворимостью **sPTTP** в доступных растворителях представлены не все сигналы);

МСВР (MALDI-TOF) m/z : вычислено для $[\text{M}^+]$ $\text{C}_{69}\text{H}_{76}\text{O}_2\text{S}_4$ 1064.4723; найдено 1064.4610;

Элементный анализ: вычислено для $\text{C}_{69}\text{H}_{76}\text{O}_2\text{S}_4$: C, 77.77; H, 7.19; S, 12.03; найдено: C, 78.05; H, 6.69; S, 11.77.

6-бром-2,2-диметилиндан-1-он, (217)

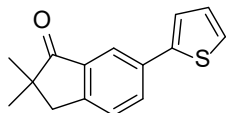


К раствору 6-бром-индан-1-она **218** (1,350 г, 6,4 ммоль, 1 экв.) и йодистого метила (2,270 г, 1,0 мл, 16 ммоль, 2,5 экв.) в безводном ТГФ (30 мл) небольшими порциями добавляли гидрид натрия (60% в минеральном масле; 640 мг, 16 ммоль, 2,5 экв.). Светло-коричневую реакционную смесь перемешивали при комнатной температуре в течение 16 часов, прежде чем нейтрализовать избыток NaH водой (100 мл). Смесь экстрагировали эфиром (2 x 50 мл), объединенную органическую фазу промыли насыщенным раствором NaCl (1 x 100 мл), осушили над безводным MgSO_4 , осушитель отфильтровали, раствор сконцентрировали при пониженном давлении. Остаток очистили методом колоночной хроматографии (силикагель; гексан), что позволило

получить целевой продукт **217** в виде бесцветного масла, которое после двухдневного выдерживания при комнатной температуре образовало пластинчатые кристаллы (1,439 г, 93%). Спектральные данные совпадают с приведёнными в литературе [181].

¹H ЯМР (500 МГц, CDCl₃) δ, м.д., (J, Гц): 7.88 (dd, J = 1.8, 0.6 Гц, 1H), 7.69 (dd, J = 8.1, 2.0 Гц, 1H), 7.31 (dd, J = 8.1, 0.9 Гц, 1H), 2.94 (s, 2H), 1.23 (s, 6H).

2,2-диметил-6-(тиофен-2-ил)индан-1-он, (219)



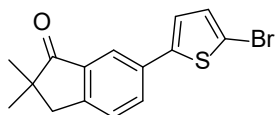
Раствор бромида **217** (239 мг, 1 ммоль, 1 экв.) и трибутил(тиофенил)станнана (429 мг, 0,366 мл, 1,15 ммоль, 1,15 экв.) в безводном ДМФА (10 мл) барботировали аргоном в течение 20 минут, после чего добавили Pd(PPh₃)₄ (11 мг, 0,01 ммоль, 0,01 экв.). Полученную жёлтую реакционную массу перемешивали при 90°C в течение 24 часов в атмосфере аргона. После завершения реакции смесь разбавляли водой (50 мл) и экстрагировали CH₂Cl₂ (3 x 30 мл). Объединенную органическую фазу промывали 1%-ным водным раствором HCl (5 x 40 мл), насыщенным раствором NaCl (2 x 50 мл), осушили над безводным Na₂SO₄; осушитель отфильтровали, раствор сконцентрировали при пониженном давлении. Остаток очистили методом колоночной хроматографии (силикагель; гексан: CH₂Cl₂ от 1:0 до 1:2), что позволило получить целевой продукт **219** в виде белого порошка (203 мг, 84%).

¹H ЯМР (500 МГц, CDCl₃) δ, м.д., (J, Гц): 7.98 (d, J = 1.8 Гц, 1H), 7.85 (dd, J = 7.9, 1.9 Гц, 1H), 7.44 (d, J = 8.0 Гц, 1H), 7.36 (dd, J = 3.6, 1.2 Гц, 1H), 7.30 (dd, J = 5.1, 1.2 Гц, 1H), 7.09 (dd, J = 5.1, 3.6 Гц, 1H), 3.01 (s, 2H), 1.26 (s, 6H);

¹³C ЯМР (126 МГц, CDCl₃) δ, м.д.: 211.2, 151.3, 143.4, 136.3, 134.3, 132.8, 128.3, 127.2, 125.4, 123.8, 121.3, 46.2, 42.9, 25.5;

МСВР (EI) *m/z*: вычислено для [M⁺] C₁₅H₁₄OS 242.0760; найдено 242.0760.

6-(5-бромтиофен-2-ил)-2,2-диметилиндан-1-он, (220)



К раствору тиофенового производного **219** (183 мг, 0,76 ммоль, 1 экв.) и NBS (138 мг, 0,78 ммоль, 1,03 экв.) в CH₂Cl₂ (10 мл) добавили каталитическое количество трифторуксусной кислоты (50 мкл). Полученный бледно-желтый раствор перемешивали при комнатной температуре в течение 2 часов. После завершения реакции (контроль по ТСХ) добавили воду (20 мл). Органическую фазу отделили, а водную экстрагировали CH₂Cl₂ (2 x 20 мл). Объединенную органическую фазу промыли насыщенным раствором NaCl (2 x 50 мл), осушили над безводным Na₂SO₄; осушитель отфильтровали, раствор сконцентрировали при пониженном давлении.

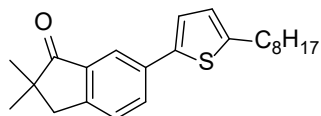
Целевое соединение **220** получено в виде белого порошка (249 мг, количественно).
Дополнительная очистка не требовалась.

¹H ЯМР (500 МГц, CDCl₃) δ, м.д., (J, Гц): 7.88 (d, J = 1.9 Гц, 1H), 7.74 (dd, J = 7.9, 1.9 Гц, 1H), 7.44 (d, J = 7.9 Гц, 1H), 7.10 (d, J = 3.9 Гц, 1H), 7.04 (d, J = 3.9 Гц, 1H), 3.00 (s, 2H), 1.26 (s, 6H);

¹³C ЯМР (126 МГц, CDCl₃) δ, м.д.: 211.0, 151.7, 144.9, 136.3, 133.5, 132.3, 131.2, 127.4, 124.0, 121.1, 112.2, 46.2, 42.9, 25.5.

МСВР (EI) *m/z*: вычислено для [M⁺] C₁₅H₁₃BrOS 319.9865; найдено 319.9862.

2,2-диметил-6-(5-октилтиофен-2-ил)-индан-1-он, (**PT**)



Раствор бромида **217** (239 мг, 1 ммоль, 1 экв.) и трибутил(5-октилтиофен-2-ил)станнана **212a** (730 мг, 1,5 ммоль, 1,5 экв.) в безводном ДМФА (4 мл) барботировали аргоном в течение 20 минут, после чего добавили Pd(PPh₃)₄ (12 мг, 0,01 ммоль, 0,01 экв.). Полученную жёлтую реакцию массу перемешивали при 90°C в течение 24 часов в атмосфере аргона. После завершения реакции коричневую смесь разбавили CH₂Cl₂ (10 мл), промыли 1%-ным водным раствором HCl (4 x 70 мл), затем насыщенным водным раствором NaCl (2 x 50 мл). Объединенную органическую фазу осушили над безводным MgSO₄; осушитель отфильтровали, раствор сконцентрировали при пониженном давлении. Остаток очистили методом колоночной хроматографии (силикагель; гексан:CH₂Cl₂ от 1:0 до 1:1), что позволило получить целевой продукт **PT** в виде бежевого порошка (239 мг, 67%).

¹H ЯМР (500 МГц, CDCl₃) δ, м.д., (J, Гц): 7.92 (d, J = 1.9 Гц, 1H), 7.78 (dd, J = 7.9, 1.9 Гц, 1H), 7.38 (d, J = 7.9 Гц, 1H), 7.16 (d, J = 3.6 Гц, 1H), 6.74 (d, J = 3.5 Гц, 1H), 2.98 (s, 2H), 2.81 (t, J = 7.6 Гц, 2H), 1.70 (p, J = 7.6 Гц, 2H), 1.34 – 1.26 (m, 10H), 1.25 (s, 6H), 0.89 (t, J = 6.7 Гц, 3H);

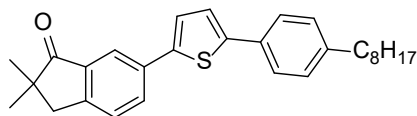
¹³C ЯМР (126 МГц, CDCl₃) δ, м.д.: 211.1, 150.7, 146.4, 140.5, 136.1, 134.6, 132.3, 127.0, 125.2, 123.4, 120.7, 46.1, 42.8, 32.0, 31.7, 30.4, 29.4, 29.3, 29.2, 25.4, 22.8, 14.2;

МСВР (EI) *m/z*: вычислено для [M⁺] C₂₃H₃₀OS 354.2012; найдено 354.2017;

Элементный анализ: вычислено для C₂₃H₃₀OS: C, 77.92; H, 8.53; S, 9.04; найдено: C, 78.60; H, 8.58; S, 8.29;

Т. плав.: 42.5-42.8°C.

2,2-диметил-6-(5-(4-октилфенил)тиофен-2-ил)-индан-1-он, (**PTP**)



Раствор бромида **217** (191 мг, 0,8 ммоль, 1 экв.) и трибутил(5-(4-октилфенил)тиофен-2-ил)станнана **212b** (730 мг, 1,3 ммоль, 1,63 экв.) в безводном ДМФА (6 мл) барботировали аргоном в течение 20 минут, после чего добавили $\text{Pd(PPh}_3)_4$ (10 мг, 0,008 ммоль, 0,01 экв.). Полученную жёлтую реакционную массу перемешивали при 90°C в течение 24 часов в атмосфере аргона. После завершения реакции жёлтый раствор с чёрным осадком разбавили CH_2Cl_2 (100 мл), промыли 1%-ным водным раствором HCl (4 x 100 мл), затем насыщенным водным раствором NaCl (1 x 100 мл). Объединенную органическую фазу осушили над безводным MgSO_4 ; осушитель отфильтровали, раствор сконцентрировали при пониженном давлении. Остаток очистили методом колоночной хроматографии (силикагель; гексан: CH_2Cl_2 от 1:0 до 1:1), что позволило получить целевой продукт **РТР** в виде канареечно-жёлтого порошка (264 мг, 77%).

$^1\text{H ЯМР}$ (500 МГц, CDCl_3) δ , м.д., (J , Гц): 8.00 (d, $J = 1.8$ Гц, 1H), 7.85 (dd, $J = 8.0, 1.9$ Гц, 1H), 7.54 (d, $J = 8.2$ Гц, 2H), 7.43 (dd, $J = 7.9, 0.9$ Гц, 1H), 7.32 (d, $J = 3.7$ Гц, 1H), 7.26 (d, $J = 4.2$ Гц, 1H), 7.21 (d, $J = 8.2$ Гц, 2H), 3.01 (s, 2H), 2.63 (t, $J = 7.7$ Гц, 2H), 1.67 – 1.60 (m, 2H), 1.35 – 1.28 (m, 10H), 1.27 (s, 6H), 0.89 (t, $J = 6.8$ Гц, 3H);

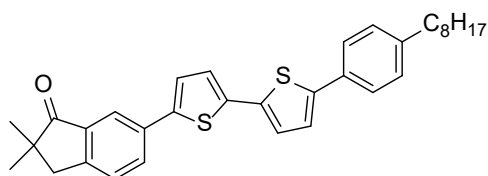
$^{13}\text{C ЯМР}$ (126 МГц, CDCl_3) δ , м.д.: 211.1, 151.2, 144.6, 142.9, 141.9, 136.3, 134.3, 132.3, 131.7, 129.1, 127.2, 125.8, 124.7, 123.7, 120.9, 46.2, 42.9, 35.8, 32.0, 31.5, 29.6, 29.5, 29.4, 25.5, 22.8, 14.2;

МСВР (EI) m/z : вычислено для $[\text{M}^+]$ $\text{C}_{29}\text{H}_{34}\text{OS}$ 430.2325; найдено 430.2324;

Элементный анализ: вычислено для $\text{C}_{29}\text{H}_{34}\text{OS}$: С, 80.88; Н, 7.96; S, 7.44; найдено: С, 80.90; Н, 7.88; S, 7.42;

Т. плав.: 82.5°C (разложение).

2,2-диметил-6-(5'-(4-октилфенил)-[2,2'-бителиофен]-5-ил)-индан-1-он, (**РТТР**)



Раствор бромида **220** (161 мг, 0,5 ммоль, 1 экв.) и трибутил(5-(4-октилфенил)тиофен-2-ил)станнана **212b** (421 мг, 0,75 ммоль, 1,5 экв.) в безводном ДМФА (5 мл) барботировали аргоном в течение 20 минут, после чего добавили $\text{Pd(PPh}_3)_4$ (6 мг, 0,005 ммоль, 0,01 экв.). Полученную жёлтую реакционную массу перемешивали при 90°C в течение 24 часов в атмосфере аргона. После завершения реакции жёлтый раствор с осадком разбавили метанолом (15 мл), жёлтый осадок отфильтровали, промыли холодным метанолом (3 x 10 мл), холодным гексаном (3 x 10 мл) и высушили в вакууме. Остаток очистили методом колоночной хроматографии (силикагель; CH_2Cl_2), что позволило получить целевой продукт **РТТР** в виде жёлтого порошка (188 мг, 73%).

¹H ЯМР (500 МГц, CDCl₃) δ, м.д., (J, Гц): 7.97 (d, J = 1.8 Гц, 1H), 7.83 (dd, J = 7.9, 1.9 Гц, 1H), 7.52 (d, J = 8.1 Гц, 2H), 7.44 (d, J = 7.7 Гц, 1H), 7.28 (d, J = 3.7 Гц, 1H), 7.21 – 7.19 (m, 3H), 7.17 (d, J = 3.7 Гц, 2H), 3.01 (s, 2H), 2.62 (t, J = 7.7 Гц, 2H), 1.63 (p, J = 7.5 Гц, 2H), 1.36 – 1.27 (m, 10H), 1.27 (s, 6H), 0.89 (t, J = 6.6 Гц, 3H);

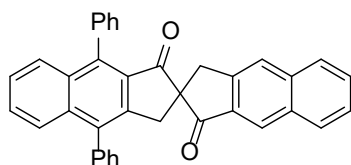
¹³C ЯМР (126 МГц, CDCl₃) δ, м.д.: 211.2, 151.4, 143.9, 142.9, 141.8, 137.6, 136.3, 136.0, 134.0, 132.3, 131.6, 129.1, 127.3, 125.7, 124.84, 124.54, 123.47, 120.9, 46.2, 42.9, 35.8, 32.0, 31.5, 29.6, 29.47, 29.41, 25.47, 22.8, 14.2;

МСВР (EI) *m/z*: вычислено для [M⁺] C₃₃H₃₆OS₂ 512.2202; найдено 512.2200;

Т. плав.: 174.7-175.7°C;

ИК (KBr), ν, см⁻¹: 2958, 2924, 2852, 1713, 1487, 1440, 793.

4,9-дифенил-2,2'-спироби[циклопента[b]нафталин]-1,1'(3H,3'H)-дион, (221)



Спирокетон **189-s** (25 мг, 0,1 ммоль, 1 экв.) и BF₃·Et₂O (28 мг, 25 мкл, 0,2 моль, 2 экв.) растворили в безводном CH₂Cl₂ (2 мл), раствор барботировали аргоном в течение 15 минут, после чего добавили 1,3-дифенилизобензофуран (27 мг, 0,1 ммоль, 1 экв.). После перемешивания при комнатной температуре в течение 15 минут реакционная смесь из сияюще-жёлтой превратилась в бледно-желтую; через 30 минут появился белый осадок. Реакционную смесь перемешивали при комнатной температуре в течение 16 часов, затем отфильтровали, осадок промыли холодным гексаном (1 мл) и высушили при пониженном давлении. Целевое соединение **221** получено в виде белого порошка (24 мг, 48%) с синей люминесценцией в растворе (возбуждение на 405 нм). Дополнительная очистка не потребовалась.

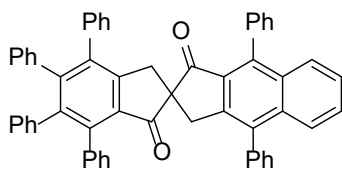
¹H ЯМР (500 МГц, CDCl₃) δ, м.д., (J, Гц): 8.27 (s, 1H), 7.93 (d, J = 8.3 Гц, 1H), 7.86 (s, 1H), 7.82 (d, J = 8.4 Гц, 1H), 7.79 (d, J = 8.5 Гц, 1H), 7.74 (d, J = 8.5 Гц, 1H), 7.65 – 7.40 (m, 12H), 7.37 (d, J = 7.5 Гц, 2H), 7.34-7.31 (m, 1H), 3.87 (d, J = 16.8 Гц, 1H), 3.70 (d, J = 17.2 Гц, 1H), 3.25 (d, J = 16.8 Гц, 1H), 3.13 (d, J = 17.2 Гц, 1H).

¹³C ЯМР (126 МГц, CDCl₃) δ, м.д.: 203.2, 202.1, 146.1, 144.2, 141.0, 137.63, 137.59, 136.6, 136.1, 136.0, 133.3, 132.8, 132.7, 130.51, 130.46, 130.04, 129.96, 129.9, 129.2, 129.1, 129.0, 128.9, 128.8 (2 сигнала), 128.4, 128.0 (2 сигнала), 127.90, 127.89, 126.3, 126.2, 126.10, 126.06, 124.5, 67.4, 37.7, 37.0.

МСВР (MALDI-TOF) *m/z*: вычислено для [M⁺] C₃₇H₂₄O₂ 500.1771; найдено 500.1585.

ИК (KBr), ν, см⁻¹: 3046, 2918, 2850, 1700, 1628, 1281, 1079, 1023, 772, 699.

4,4',5',6',7',9-гексафенилспиро[циклопента[b]нафталин-2,2'-индан]-1,1'(3H,3'H)-дион, (222)



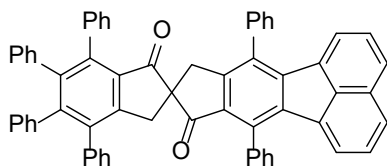
Спирокетон **203-s** (50 мг, 0,1 ммоль, 1 экв.) и $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ (28 мг, 25 мкл, 0,2 моль, 2 экв.) растворили в безводном CH_2Cl_2 (3 мл), раствор барботировали аргоном в течение 15 минут, после чего добавили 1,3-дифенилизобензофуран (27 мг, 0,1 ммоль, 1 экв.). После перемешивания при комнатной температуре в течение 15 минут реакционная смесь из сияюще-жёлтой превратилась в светло-желтую. Реакционную массу перемешивали при комнатной температуре в течение 16 часов, затем разбавили водой (10 мл), экстрагировали CH_2Cl_2 (4 x 10 мл), осушили над безводным MgSO_4 и концентрировали при пониженном давлении. Светло-жёлтый твердый остаток очистили методом препаративной тонкослойной хроматографии (силикагель с гипсом; CH_2Cl_2 :гексан 2:1). Целевое соединение **222** получено в виде белого порошка ($R_f = 0,44$; 17 мг, 23%) с синей люминесценцией в растворе (возбуждение на 405 нм).

^1H ЯМР (500 МГц, CDCl_3) δ , м.д., (J , Гц): 7.73 (d, $J = 8.6$ Гц, 1H), 7.66 (d, $J = 8.5$ Гц, 1H), 7.56 – 7.44 (m, 8H), 7.40 – 7.32 (m, 4H), 7.20 – 7.02 (m, 9H), 6.94 – 6.76 (m, 8H), 6.74 – 6.68 (m, 3H), 3.59 (d, $J = 17.1$ Гц, 1H), 3.42 (d, $J = 17.4$ Гц, 1H), 3.01 (d, $J = 17.1$ Гц, 1H), 2.95 (d, $J = 17.4$ Гц, 1H).

^{13}C ЯМР (126 МГц, CDCl_3) δ , м.д.: 202.0, 201.4, 152.3, 147.0, 144.3, 141.8, 140.7, 140.0, 139.3, 138.90, 138.85, 138.2, 137.6, 137.0, 136.3, 135.8, 132.7, 131.6, 131.47, 131.45, 130.9, 130.7, 130.5, 130.11, 130.02, 129.98, 129.88, 129.02, 128.96, 128.8, 128.7 (2 сигнала), 128.3, 128.0, 127.88, 127.86, 127.3 (шир.), 127.04, 126.97, 126.88, 126.85, 126.77, 126.08, 126.07, 125.95, 125.81, 67.6, 37.6, 36.5.

МСВР (MALDI-TOF) m/z : вычислено для $[\text{M}^+]$ $\text{C}_{57}\text{H}_{38}\text{O}_2$ 754.2866; найдено 754.2647.

*4',5',6',7,7',11-гексафенилспиро[циклопента[*k*]флуорантрен-9,2'-индан]-1',8(3'H,10H)-дион, (223)*



В 10 мл стеклянный реактор высокого давления поместили спирокетон **203-s** (70 мг, 0,14 ммоль, 1 экв.), адециклон **206** (99 мг, 0,28 ммоль, 2 экв.) и безводный *орто*-дихлорбензол (5 мл). Раствор барботировали аргоном в течение 15 минут при комнатной температуре, после чего закрыли тефлоновой закручивающейся крышкой. Реакционную смесь выдерживали при 210°C при интенсивном перемешивании на песчаной бане в течение 72 часов. После охлаждения до комнатной температуры все летучие вещества удалили при пониженном давлении. Остаток жёлтого цвета очистили методом препаративной тонкослойной хроматографии (силикагель с

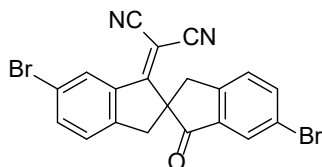
гипсом; CH_2Cl_2 :гексан 2:1). Целевое соединение **223** выделено в виде жёлтого порошка ($R_f = 0,47$; 2,5 мг, 2%).

^1H ЯМР (500 МГц, CDCl_3) δ , м.д., (J , Гц): 7.79 (d, $J = 8.1$ Гц, 1H), 7.73 (d, $J = 8.2$ Гц, 1H), 7.62 – 7.52 (m, 7H), 7.49 – 7.44 (m, 3H), 7.33 (dt, $J = 11.0, 7.7$ Гц, 2H), 7.20 – 7.04 (m, 7H), 6.94 – 6.67 (m, 14H), 3.50 (d, $J = 17.3$ Гц, 1H), 3.41 (d, $J = 17.4$ Гц, 1H), 2.96 (d, $J = 17.4$ Гц, 1H), 2.89 (d, $J = 17.3$ Гц, 1H).

^{13}C ЯМР (126 МГц, CDCl_3) δ , м.д.: 201.4, 201.1, 153.9, 152.4, 146.9, 143.2, 141.8, 140.0, 139.4, 138.9, 138.3, 138.1, 137.5, 137.06, 137.01, 136.4, 135.4, 135.10, 135.07, 134.2, 131.8, 131.53, 131.50, 131.45, 130.9, 130.8, 129.9, 129.54, 129.49, 129.3, 129.0, 128.9 (2 сигнала), 128.46, 128.41, 128.17, 128.14, 128.09, 127.8, 127.04, 126.98, 126.86 (2 сигнала), 126.8, 126.1, 125.8, 124.6, 123.8, 67.5, 37.7, 36.2.

МСВР (MALDI-TOF) m/z : вычислено для $[\text{M}^+]$ $\text{C}_{63}\text{H}_{40}\text{O}_2$ 828.3028; найдено 828.3196.

2-(5,6'-дибромо-1'-оксо-1',3'-дигидро-2,2'-спироби[инден]-3(1H)-илиден)малононитрил, (**224**)



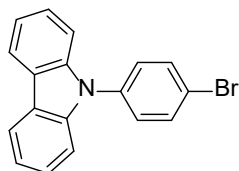
Спироцикл **170b** (100 мг; 0,25 ммоль; 1,00 экв.), малононитрил (211 мг; 3,20 ммоль; 13,00 экв.) и $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ (454 мг; 395 мкл; 3,20 ммоль; 13,00 экв.) растворили в 5 мл безводного пиридина и, заполнив колбу аргоном, оставили систему при интенсивном перемешивании при 85°C на 24 часа. По прошествии указанного времени реакционную систему разбавили 10 мл CH_2Cl_2 , промыли водным раствором 1% HCl (5 x 40 мл), осушили над прокаленным сульфатом натрия; осушитель отфильтровали, фильтрат упарили при пониженном давлении. Полученный остаток очистили методом препаративной ТСХ (1 цикл, CH_2Cl_2 :EtOAc 19:1), что позволило получить целевой продукт **224** в виде белого порошка (27 мг, 24%).

^1H ЯМР (500 МГц, CDCl_3) δ , м.д., (J , Гц): 8,61 (d, $J = 1,7$ Гц, 1H), 8,00 (d, $J = 1,9$ Гц, 1H), 7,81 (dd, $J = 8,2, 1,9$ Гц, 1H), 7,76 (dd, $J = 8,2, 1,7$ Гц, 1H), 7,41 (d, $J = 8,2$ Гц, 1H), 7,32 (d, $J = 8,2$ Гц, 1H), 3,72 (d, $J = 17,4$ Гц, 1H), 3,49 (d, $J = 17,5$ Гц, 1H), 3,35 (d, $J = 17,4$ Гц, 1H), 3,09 (d, $J = 17,5$ Гц, 1H).

^{13}C ЯМР (126 МГц, CDCl_3) δ , м.д.: 200,8, 176,7, 149,9, 148,8, 139,2, 138,7, 137,8, 137,1, 129,1, 128,2, 128,0, 127,1, 123,2, 123,0, 112,4, 112,1, 63,5, 45,8, 43,4.

МСВР (EI) m/z : вычислено для $[\text{M}^+]$ $\text{C}_{20}\text{H}_{10}\text{Br}_2\text{N}_2\text{O}$ 451.9160; найдено 451.9161.

9-(4-бромфенил)-9H-карбазол, (**227**)

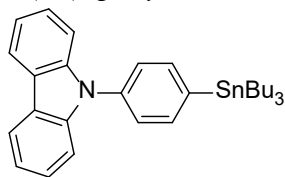


В заполненную аргоном колбу добавили карбазол **226** (1,672 г; 10,00 ммоль; 1,00 экв.), 1-иод-4-бромбензол (3,536 г; 12,50 ммоль; 1,25 экв.) и КОН (1,122 г; 20,00 ммоль; 2,00 экв.) и суспендировали в системе растворителей диметоксиэтан (6 мл) и вода (14 мл). После 30 мин барботирования аргоном при интенсивном перемешивании добавили CuBr (73 мг; 0,50 ммоль; 0,05 экв.) и моногидрат фенантролина (198 мг; 1,00 ммоль; 0,10 экв.), заполнили колбу аргоном и оставили на двое суток при нагревании в масляной бане при 95°C. После этого реакционную смесь разбавили 30 мл дистиллированной воды, после чего водную фазу экстрагировали EtOAc (2 x 50 мл). Объединенную органическую фазу промыли дистиллированной водой (3 x 200 мл), высушили над прокаленным сульфатом натрия. Перекристаллизация из гексана позволила получить целевой продукт **227** в виде прозрачных бесцветных кубических кристаллов (3,22 г; 100%).

Спектральные данные совпадают с приведёнными в литературе [182].

¹H ЯМР (500 МГц, CDCl₃) δ, м.д., (J, Гц): 8,14 (d, J = 7,7 Гц, 2H), 7,74 (d, J = 8,6 Гц, 2H), 7,49 – 7,36 (m, 6H), 7,30 (t, J = 7,5 Гц, 2H).

9-(4-(трибутилстаннил)фенил)-9H-карбазол, (**228**)

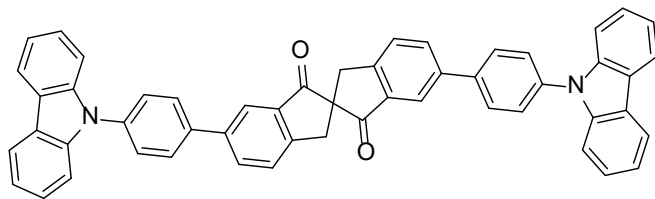


В предварительно высушенную колбу на 100 мл поместили бромид **227** (1,93 г; 6,00 ммоль; 1,00 экв.), 20 мл безводного ТГФ и барботировали аргоном в течение 20 минут. После этого реакционную массу охладили до -80°C и по каплям добавляли *n*-бутиллитий (2,5 М раствор в гексане; 3,6 мл; 9 ммоль; 1,50 экв.) с такой скоростью, чтобы температура реакционной смеси не поднималась выше -70°C. Раствор, который приобрел бледно-желтый цвет, оставили перемешиваться в течение одного часа. После этого нагрели реакционную смесь до -30°C и вновь охладили до -80°C, затем добавили три(*n*-бутил)оловохлорид (2,44 мл; 9 ммоль; 1,50 экв.) в одну порцию. Реакционную массу оставили медленно нагреваться до комнатной температуры в течение 16 часов, после чего добавили 40 мл воды и экстрагировали эфиром (3 x 40 мл). После упаривания растворителя получили сырой целевой продукт в виде светло-желтого масла. Полученное вещество использовали без выделения. Содержание целевого продукта **228** в смеси было определено методом ¹H ЯМР – 56% массовых процентов (2,18 г).

Спектральные данные свпадают с приведёнными в литературе [183].

¹H ЯМР (500 МГц, CDCl₃) δ, м.д., (J, Гц): 8,19 (d, J = 7,9 Гц, 2H), 7,79 – 7,67 (m, 2H), 7,56 (d, J = 7,8 Гц, 2H), 7,53 – 7,41 (m, 4H), 7,33 (d, J = 7,3 Гц, 2H), 1,74 – 1,60 (m, 6H), 1,59 – 1,50 (m, 6H), 1,25 – 1,16 (m, 6H), 1,03 – 0,89 (m, 9H).

6,6'-бис(4-(9H-карбазол-9-ил)фенил)-2,2'-спироби[инден]-1,1'-(3H, 3'H)-дион, (**229**)



Протокол А. В предварительно высушенную колбу перенесли дибромид **170b** (153 мг; 0,38 ммоль; 1,00 экв.), оловоорганическое соединение **228** (602 мг; 1,13 ммоль; 3,00 экв.) и 30 мл безводного толуола. Полученный светло-жёлтый раствор барботировали аргоном 20 минут. После этого добавили $\text{Pd(PPh}_3)_4$ (21,8 мг; 0,19 ммоль; 0,05 экв.), раствор стал золотистого оттенка. Барботировали систему аргоном еще 10 минут, после чего нагрели на масляной бане до 90°C и перемешивали при данной температуре 26 часов. После завершения реакции очистили сырой продукт методом колоночной хроматографии (силикагель; гексан:EtOAc 9:1, затем – гексан: CH_2Cl_2 1:2), что позволило получить целевое вещество **229** в виде жёлтого порошка (22 мг, 24%). Монокристаллический образец получен при кристаллизации методом встречной диффузии растворителей в двухслойной системе растворитель/антирастворитель (CH_2Cl_2 /гексан) в виде светло-жёлтых игольчатых сrostков.

¹H ЯМР (500 МГц, CDCl_3) δ , м.д., (J , Гц): 8,19 (d, J = 7,8 Гц, 4H), 8,12 (d, J = 1,8 Гц, 2H), 8,00 (dd, J = 7,9, 1,9 Гц, 2H), 7,84 (d, J = 8,4 Гц, 4H), 7,71 (d, J = 8,0 Гц, 2H), 7,67 (d, J = 8,4 Гц, 4H), 7,52 – 7,43 (m, 8H), 7,33 (t, J = 7,6 Гц, 4H), 3,86 (d, J = 17,1 Гц, 2H), 3,30 (d, J = 17,1 Гц, 2H).

¹³C ЯМР (126 МГц, CDCl_3) δ , м.д.: 202,5, 153,2, 141,0, 140,6, 139,1, 137,7, 136,4, 134,6, 128,8, 127,7, 127,1, 126,2, 123,7, 123,3, 120,5, 120,3, 101,0, 66,5, 38,0.

МСВР (MALDI-TOF) m/z : $[\text{M}^+]$ вычислено для $\text{C}_{53}\text{H}_{34}\text{N}_2\text{O}_2$ 730,2615; найдено 730,2506.

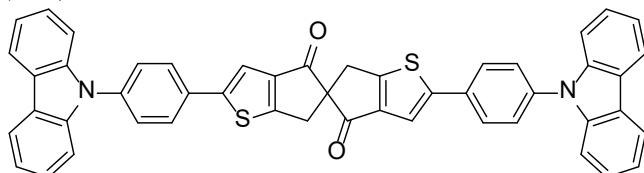
Протокол В. В предварительно высушенную колбу перенесли дибромид **170b** (41 мг; 0,10 ммоль; 1,00 экв.), бороновый эфир **238** (41 мг; 0,11 ммоль; 1,10 экв.), безводный KF (23 мг; 0,40 ммоль; 4,00 экв.), безводный KOAc (39 мг; 0,40 ммоль; 4,00 экв.) и суспендировали в растворе из 1,5 мл безводного ДМФА и 0,5 мл безводного диоксана. После 20 мин барботирования аргоном при интенсивном перемешивании добавили Pd(dppf)Cl_2 (4 мг; 0,005 ммоль; 0,05 экв.), заполнили колбу аргоном и оставили на трое суток при 80°C на масляной бане. По прошествии 72 часов реакционную смесь промыли насыщенным раствором NH_4Cl (1 x 100 мл), промыли 1% раствором HCl (2 x 100 мл), после этого – насыщенным раствором NaCl (3 x 100 мл), высушили над прокаленным сульфатом натрия. Фильтрация осушителя и отгонка растворителя позволили получить 130 мг черного масла. После очистки методом препаративной ТСХ (силикагель с гипсом; 1 цикл, CH_2Cl_2) целевое соединение **229** получено в виде светло-жёлтого порошка (33 мг, 82%).

¹H ЯМР (500 МГц, CDCl₃) δ, м.д., (J, Гц): 8,18 (d, J = 7,8 Гц, 4H), 8,11 (d, 2H), 8,02 (d, 2H), 7,85 (d, J = 8,1 Гц, 4H), 7,72 (d, J = 7,8 Гц, 2H), 7,68 (d, J = 8,0 Гц, 4H), 7,50 (d, J = 8,2 Гц, 4H), 7,45 (t, J = 7,7 Гц, 4H), 7,32 (t, J = 7,4 Гц, 4H), 3,86 (d, J = 16,9 Гц, 2H), 3,31 (d, J = 17,0 Гц, 2H).

¹³C ЯМР (126 МГц, CDCl₃) δ, м.д.: 202,5, 153,2, 141,0, 140,6, 139,1, 137,7, 136,4, 134,6, 128,8, 127,7, 127,1, 126,2, 123,7, 123,3, 120,5, 120,3, 101,0, 66,5, 38,0.

МСВР (MALDI-TOF) *m/z*: [M⁺] вычислено для C₅₃H₃₄N₂O₂ 730,2615; найдено 730,2302.

*2,2'-бис(4-(9H-карбазол-9-ил)фенил)-5,5'-спироби[циклопента[*b*]тиофен]-4,4'-(6H,6'H)-дион, (230)*



В предварительно высушенную под пониженным давлением и заполненную аргоном колбу добавили спироцикл **170d** (200 мг; 0,48 ммоль; 1,00 экв.) и 9-(4-(трибутилстаннил)фенил)-9H-карбазол **228** (637 мг; 1,20 ммоль; 2,50 экв.) и растворили их в 20 мл безводного ДМФА. После 15 мин барботирования аргоном при интенсивном перемешивании добавили Pd(PPh₃)₄ (55 мг; 0,05 ммоль; 0,10 экв.) и CuBr (14 мг; 0,10 ммоль; 0,20 экв.), заполнили колбу аргоном и оставили на 96 часов при 80°C. Последующая отгонка ДМФА под пониженным давлением (1 торр) позволила получить черный остаток, который был растворен в 80 мл ДХМ и промыт 160 мл 3% HCl. Полученный раствор сконцентрировали при пониженном давлении. Полученный остаток очищали методом колоночной хроматографии (силикагель; CH₂Cl₂), затем – методом препаративной ТСХ (силикагель с гипсом; 1 цикл, CH₂Cl₂:гексан 2:1), что позволило получить целевой продукт **230** в виде желтого порошка (53 мг, 15%).

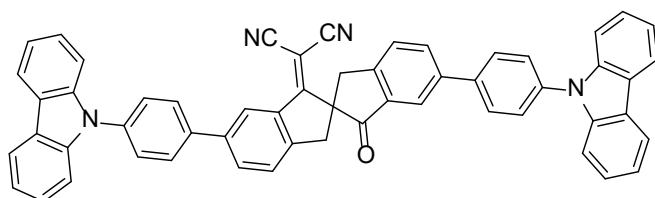
¹H ЯМР (500 МГц, CDCl₃) δ, м.д., (J, Гц): 8,16 (d, J = 7,9 Гц, 4H), 7,83 (d, J = 8,4 Гц, 4H), 7,65 (d, J = 8,5 Гц, 4H), 7,50 – 7,41 (m, 10H), 7,32 (d, J = 7,4 Гц, 4H), 3,87 (d, J = 17,3 Гц, 2H), 3,38 (d, J = 17,3 Гц, 2H).

¹³C ЯМР (126 МГц, CDCl₃) δ, м.д.: 193,8, 168,9, 150,2, 144,8, 140,9, 138,3, 132,9, 127,78, 127,69, 126,3, 123,8, 120,6, 120,4, 115,9, 109,9, 74,3.

МСВР (MALDI-TOF) *m/z*: [M⁺] вычислено для C₄₉H₃₀N₂O₂S₂ 742,1743; найдено 742,1497.

ИК (KBr), ν, см⁻¹: 3069, 2924, 2852, 1678, 1451, 1225, 746, 722.

2-(5,6'-бис(4-(9H-карбазол-9-ил)фенил)-1'-оксо-1',3'-дигидро-2,2'-спироби[инден]-3(1H)-илиден)малононитрил, (231)



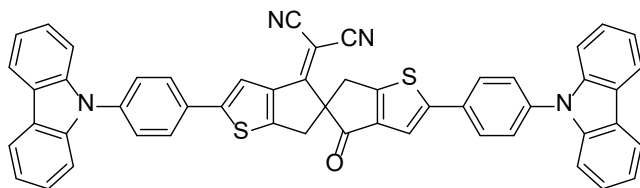
Спироцикл **229** (7 мг; 0,01 ммоль; 1,00 экв.) и малононитрил (9 мг; 0,13 ммоль; 13,00 экв.) растворили в 0,5 мл безводного пиридина и, заполнив колбу аргоном, оставили систему при интенсивном перемешивании при 100°C на 16 часов, после чего реакционную систему разбавили 3 мл CH₂Cl₂, промыли 6 мл 3% HCl, сконцентрировали при пониженном давлении. Полученный остаток очистили методом препаративной ТСХ (силикагель с гипсом; CH₂Cl₂:гексан 3:2), что позволило выделить целевой продукт **231** (2 мг, 26%).

¹H ЯМР (500 МГц, CDCl₃) δ, м.д., (J, Гц): 8,87 (s, 1H), 8,22 (s, 1H), 8,17 (d, J = 7,8 Гц, 4H), 8,08 (dd, J = 7,9, 1,9 Гц, 1H), 8,00 (dd, J = 7,9, 1,7 Гц, 1H), 7,92 – 7,84 (m, 4H), 7,75 – 7,68 (m, 5H), 7,61 (d, J = 8,0 Гц, 1H), 7,54 – 7,41 (m, 8H), 7,35 – 7,29 (m, 4H), 3,95 (d, J = 17,3 Гц, 1H), 3,71 (d, J = 17,5 Гц, 1H), 3,55 (d, J = 17,3 Гц, 1H), 3,30 (d, J = 17,5 Гц, 1H).

¹³C ЯМР (126 МГц, CDCl₃) δ, м.д.: 202,4, 178,6, 150,8, 149,6, 141,55, 141,51, 141,01, 140,97, 138,7, 138,4, 138,2, 138,0, 137,2, 136,5, 135,3, 134,9, 128,9, 128,8, 127,9, 127,7, 127,1, 126,4, 126,3, 126,2, 124,6, 123,79, 123,78, 123,4, 120,5, 120,4, 120,3, 113,3, 112,5, 110,01, 109,96, 64,0, 46,2, 43,8:

МСВР (MALDI-TOF) m/z: [M⁺] вычислено для C₅₆H₃₄N₄O 778.2733; найдено 778.2456.

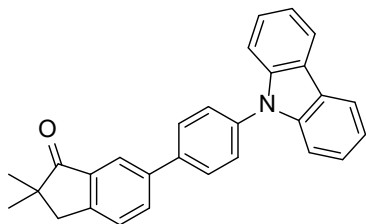
2-(2,2'-бис(4-(9H-карбазол-9-ил)фенил)-4'-оксо-4',6'-дигидро-5,5'-спиро[циклопента[b]тиофен]-4(6H)-илиден)малононитрил, (**232**)



Спироцикл **230** (10 мг; 0,01 ммоль; 1,00 экв.), малононитрил (12 мг; 0,17 ммоль; 13,00 экв.) и BF₃·Et₂O (25 мг; 22 мкл; 0,17 ммоль; 13,00 экв.) растворили в 1 мл пиридина и, заполнив колбу аргоном, оставили систему при интенсивном перемешивании при 85°C на 96 часов. По прошествии указанного времени реакционную систему разбавили 10 мл CH₂Cl₂, промыли 1% водным раствором HCl (3 x 30 мл), осушили над прокаленным MgSO₄, отфильтровали осушитель, сконцентрировали при пониженном давлении. Полученный остаток очистили методом препаративной ТСХ (силикагель с гипсом; 4 цикла, CH₂Cl₂:гексан 3:2), однако целевой продукт **232** не удалось выделить в чистом виде. В спектре ¹H ЯМР присутствуют два характерных для несимметричных спироциклов дублета дублетов в диапазоне 4,04 – 3,44 м.д., что свидетельствует об образовании продукта **232**. Тем не менее, ни одна из опробованных хроматографических систем не позволяет отделить продукт **232** от исходного спироцикла **230**, присутствующего в смеси.

¹H ЯМР (500 МГц, CDCl₃) δ, м.д., (J, Гц): 8,16 (d, J = 7,7 Гц, 4H), 7,89 – 7,80 (m, 4H), 7,72 – 7,63 (m, 4H), 7,51 – 7,40 (m, 10H), 7,36 – 7,30 (m, 4H), 4,04 (d, J = 17,9 Гц, 1H), 3,81 (d, J = 18,1 Гц, 1H), 3,69 (d, J = 17,9 Гц, 1H), 3,44 (d, J = 18,1 Гц, 1H).

6-(4-(9H-карбазоил-9)фенил)-2,2-диметилиндан-1-он, (233)



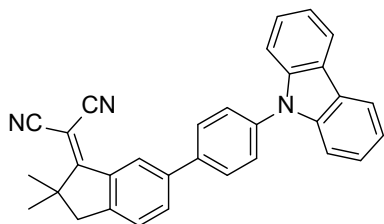
В предварительно высушенную под пониженным давлением и заполненную аргоном колбу добавили бромид **217** (182 мг; 0,76 ммоль; 1 экв.) и 9-(4-(трибутилстаннил)фенил)-9H-карбазол **228** (613 мг; 1,15 ммоль; 1,5 экв.) и растворили их в 5 мл безводного ДМФА. После 15 мин барботирования аргоном при интенсивном перемешивании добавили $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (43 мг; 0,038 ммоль; 0,05 экв.), заполнили колбу аргоном и оставили на 20 часов при 90°C. Последующая отгонка ДМФА под пониженным давлением (1 торр) позволила получить черный остаток, который растворили в 30 мл CH_2Cl_2 , промыли 1% водным раствором HCl (3 x 200 мл). Полученный раствор сконцентрировали при пониженном давлении. Полученный остаток очищали методом колоночной хроматографии (силикагель; гексан: CH_2Cl_2 от 1:0 до 0:1), а затем методом препаративной ТСХ (силикагель с гипсом; 4 цикла, CH_2Cl_2 :гексан 1:1), что позволило получить целевой продукт **233** в виде бесцветного порошка (253 мг, 83%).

^1H ЯМР (500 МГц, CDCl_3) δ , м.д., (J , Гц): 8.16 (d, J = 7.7 Гц, 2H), 8.09 (d, J = 1.9 Гц, 1H), 7.94 (dd, J = 7.9, 1.9 Гц, 1H), 7.85 (d, J = 8.4 Гц, 2H), 7.67 (d, J = 8.5 Гц, 2H), 7.57 (d, J = 7.7 Гц, 1H), 7.50 – 7.41 (m, 4H), 7.31 (ddd, J = 7.9, 6.9, 1.2 Гц, 2H), 3.08 (s, 2H), 1.31 (s, 6H);

^{13}C ЯМР (126 МГц, CDCl_3) δ , м.д.: 211.2, 151.6, 141.1, 140.1, 139.4, 137.6, 136.4, 133.9, 128.7, 127.7, 127.3, 126.2, 123.7, 122.8, 120.5, 120.3, 110.0, 46.3, 42.9, 25.5;

МСВР (EI) m/z : $[\text{M}^+]$ вычислено для $\text{C}_{29}\text{H}_{23}\text{NO}$ 401,1780; получено 401,1783.

2-(6-(4-(9H-карбазоил-9)фенил)-2,2-диметилиндан-1-илиден)малононитрил, (234)



В предварительно высушенной колбе кетон **233** (15 мг, 0,037 ммоль, 1 экв.) и малононитрил (32 мг, 0,481 ммоль, 13 экв.) растворили в безводном пиридине (0,5 мл), после чего медленно по каплям добавили $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ (0,119 мл, 0,962 ммоль, 23 экв.). Полученный раствор нагрели до 100°C и перемешивали при данной температуре 24 часа. Далее реакционную массу разбавили водой (20 мл) и экстрагировали CH_2Cl_2 (3 x 10 мл). Объединённый органический экстракт промыли 1% водным раствором HCl (20 мл), осушили над безводным MgSO_4 ; осушитель отфильтровали, фильтрат упарили при пониженном давлении. Полученный остаток очищали

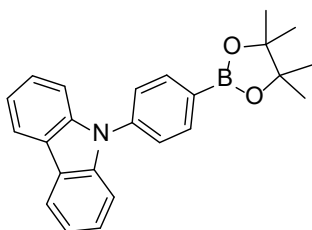
методом колоночной хроматографии (силикагель; гексан:CH₂Cl₂ 1:1), а затем методом препаративной ТСХ (силикагель с гипсом; 3 цикла, CH₂Cl₂:гексан 1:1), что позволило получить целевой продукт **234** в виде жёлтого порошка (7 мг, 42%).

¹H ЯМР (500 МГц, CDCl₃) δ, м.д., (J, Гц): 8.84 (d, J = 1.6 Гц, 1H), 8.17 (d, J = 7.7 Гц, 2H), 7.93 (dd, J = 7.9, 1.7 Гц, 1H), 7.84 (d, J = 8.4 Гц, 2H), 7.69 (d, J = 8.4 Гц, 2H), 7.55 – 7.47 (m, 3H), 7.44 (ddd, J = 8.2, 7.0, 1.2 Гц, 2H), 7.32 (td, J = 7.4, 1.1 Гц, 2H), 3.14 (s, 2H), 1.65 (s, 6H);

¹³C ЯМР (126 МГц, CDCl₃) δ, м.д.: 184.9, 149.3, 141.0, 140.8, 138.7, 137.9, 136.1, 134.5, 128.7, 127.8, 126.5, 126.2, 124.9, 123.7, 120.5, 120.3, 114.2, 113.5, 110.0, 75.4, 48.5, 47.5, 27.0;

МСВР (EI) m/z: [M⁺] вычислено для C₃₂H₂₃N₃ 449,1892; получено 449,1899.

9-(4-(4,4,5,5-тетраметил-1,3,2-диоксаборолан-2-ил)фенил)-9H-карбазол, (238)



В предварительно высушенную под пониженным давлением и заполненную аргоном колбу добавили 9-(4-бромфенил)-9H-карбазол **227** (967 мг; 3,00 ммоль; 1,00 экв.), B₂Pi_n₂ (914 мг; 3,60 ммоль; 1,20 экв.), KOAc (442 мг; 4,50 ммоль; 1,50 экв.) и суспендировали в 10 мл безводного диоксана. После 20 мин барботирования аргоном при интенсивном перемешивании добавили Pd(dppf)Cl₂ (44 мг; 0,06 ммоль; 0,02 экв.), заполнили колбу аргоном и оставили на 48 часов при температуре 80°C. По прошествии указанного времени реакционную смесь разбавили 50 мл 5% раствора NH₄Cl, после чего водную фазу экстрагировали CH₂Cl₂ (3 x 60 мл); объединенную органическую фазу осушили над прокаленным сульфатом натрия. После очистки сырого продукта методом колоночной хроматографии (силикагель, гексан:CH₂Cl₂ 3:1) целевой продукт **238** получен в виде белых блестящих кристаллов (1030 мг, 93%).

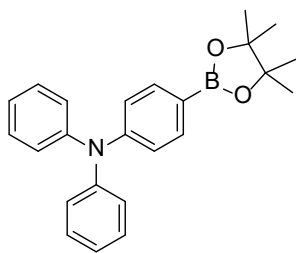
Спектральные данные совпадают с приведёнными в литературе [183].

¹H ЯМР (500 МГц, CDCl₃) δ, м.д., (J, Гц): 8,14 (d, J = 7,8 Гц, 2H), 8,06 (d, J = 8,3 Гц, 2H), 7,60 (d, J = 8,3 Гц, 2H), 7,46 – 7,38 (m, 4H), 7,29 (t, J = 7,4 Гц, 2H), 1,41 (s, 12H).

¹³C ЯМР (126 МГц, CDCl₃) δ, м.д.: 140,8, 140,6, 136,5, 126,3, 126,1, 123,7, 120,5, 120,2, 110,0, 84,2, 25,1.

ИК (KBr), ν, см⁻¹: 3045, 2989, 2975, 2925, 2853, 1603, 1450, 1357, 1141, 749, 651.

N,N-дифенил-4-(4,4,5,5-тетраметил-1,3,2-диоксаборолан-2-ил)анилин, (239)

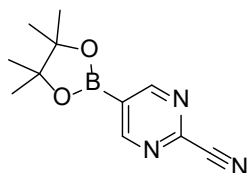


В предварительно высушенную под пониженным давлением и заполненную аргоном колбу добавили 4-бром-N,N-дифениланилин **235** (1000 мг; 3,08 ммоль; 1,00 экв.), B_2Pin_2 (940 мг; 3,70 ммоль; 1,20 экв.), KOAc (455 мг; 4,63 ммоль; 1,50 экв.) и суспендировали в 15 мл безводного диоксана. После 30 мин барботирования аргоном при интенсивном перемешивании добавили $Pd(dppf)Cl_2$ (45 мг; 0,06 ммоль; 0,02 экв.), заполнили колбу аргоном и оставили на 48 часов при температуре 80°C. По прошествии указанного времени реакционную смесь разбавили 10 мл насыщенного раствора NH_4Cl , после чего водную фазу экстрагировали CH_2Cl_2 (3 x 5 мл). Объединенную органическую фазу промыли 100 мл 1% раствора соляной кислоты и затем – 100 мл воды, осушили над прокаленным сульфатом натрия; осушитель отфильтровали, фильтрат сконцентрировали под пониженным давлением. После очистки сырого продукта методом колоночной хроматографии (силикагель; гексан: CH_2Cl_2 1:1) целевой продукт **239** получен в виде белых сверкающих кристаллов (962 мг, 84%).

Спектральные данные совпадают с приведёнными в литературе [184].

1H ЯМР (500 МГц, $CDCl_3$) δ , м.д., (J , Гц): 7,67 (d, J = 8,6 Гц, 2H), 7,26 (dd, J = 8,6, 7,2 Гц, 4H), 7,11 (d, J = 8,2 Гц, 4H), 7,08 – 7,01 (m, 4H), 1,34 (s, 14H).

5-(4,4,5,5-тетраметил-1,3,2-диоксаборолан-2-ил)пиримидин-2-карбонитрил, (**240**)



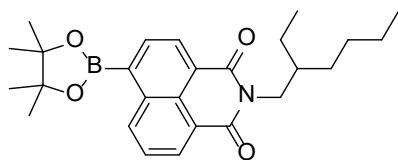
В предварительно высушенную под пониженным давлением и заполненную аргоном колбу добавили 5-бромпиридин-2-карбонитрил **236** (1000 мг; 5,44 ммоль; 1,00 экв.), B_2Pin_2 (1656 мг; 6,52 ммоль; 1,20 экв.), KOAc (801 мг; 8,15 ммоль; 1,50 экв.) и суспендировали в 25 мл безводного диоксана. После 20 мин барботирования аргоном при интенсивном перемешивании добавили $Pd(dppf)Cl_2$ (80 мг; 0,11 ммоль; 0,02 экв.), заполнили колбу аргоном и оставили на 48 часов при 80°C. По прошествии указанного времени растворитель отогнали на ротационном испарителе; остаток очистили методом колоночной хроматографии (силикагель, MeOH: CH_2Cl_2 1:9), что позволило получить 2309 мг коричневой жидкости. Содержание целевого продукта в полученной массе было определено методом 1H ЯМР (внутренний стандарт – дурол). Массовая доля целевого продукта **240** в смеси с диоксаном составила 36% (836 мг; 67%).

Спектральные данные совпадают с приведёнными в литературе [185].

¹H ЯМР (500 МГц, CDCl₃) δ, м.д., (J, Гц): 9,08 (s, 2H), 1,36 (s, 12H).

¹³C ЯМР (126 МГц, CDCl₃) δ, м.д.: 163,5, 156,2, 146,7, 115,8, 85,6, 25,0.

2-(2-этилгексил)-6-(4,4,5,5-тетраметил-1,3,2-диоксборолан-2-ил)-1H-бензо[де]изохинолин-1,3(2H)-дион (**241**)



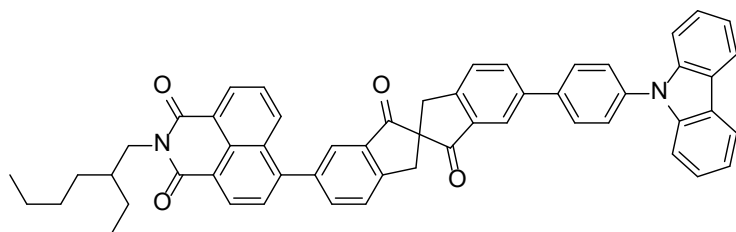
В предварительно высушенную под пониженным давлением и заполненную аргоном колбу добавили 6-бром-2-(2-этилгексил)-1H-бензо[де]изохинолин-1,3(2H)-дион **237** (777 мг; 2,00 ммоль; 1,00 экв.), B₂Pin₂ (609 мг; 2,40 ммоль; 1,20 экв.), KOAc (295 мг; 3,00 ммоль; 1,50 экв.) и суспендировали в 10 мл безводного диоксана. После 20 мин барботирования аргоном при интенсивном перемешивании добавили Pd(dppf)Cl₂ (29 мг; 0,04 ммоль; 0,02 экв.), заполнили колбу аргоном и оставили на 48 часов при 80°C. По прошествии указанного времени реакционную смесь разбавили 50 мл 5% раствора NH₄Cl, после чего водную фазу экстрагировали CH₂Cl₂ (3 x 50 мл). Объединенную органическую фазу высушили над прокаленным сульфатом натрия; осушитель отфильтровали, фильтрат сконцентрировали при пониженном давлении. После очистки остатка методом колоночной хроматографии (силикагель, ø 2,5 см; гексан:CH₂Cl₂ 3:2) целевой продукт **241** получен в виде белых кристаллов (415 мг, 48%).

Спектральные данные совпадают с приведёнными в литературе [186].

¹H ЯМР (500 МГц, CDCl₃) δ, м.д., (J, Гц): 9,11 (d, J = 8,4 Гц, 1H), 8,59 (d, J = 7,3 Гц, 1H), 8,56 (d, J = 7,2 Гц, 1H), 8,30 (d, J = 7,2 Гц, 1H), 7,77 (t, J₁ = J₂ = 7,9 Гц, 1H), 4,17 – 4,06 (m, 2H), 1,99 – 1,90 (m, 1H), 1,45 (s, 12H), 1,42 – 1,23 (m, 8H), 0,93 (t, J = 7,4 Гц, 3H), 0,87 (t, J = 7,0 Гц, 3H).

¹³C ЯМР (126 МГц, CDCl₃) δ, м.д.: 164,85, 164,83, 135,9, 135,4, 135,0, 131,2, 130,0, 128,1, 127,2, 124,9, 122,8, 84,7, 44,3, 38,1, 30,9, 28,9, 25,1, 24,3, 23,2, 14,2, 10,8.

6-(6'-(4-(9H-карбазол-9-ил)фенил)-1,1'-диоксо-1,1',3,3'-тетрагидро-2,2'-спироби[инден]-6-ил)-2-(2-этилгексил)-1H-бензо[де]изохинолин-1,3(2H)-дион, (**242**)



В предварительно высушенную под пониженным давлением и заполненную аргоном колбу добавили дибромид **170b** (41 мг; 0,10 ммоль; 1,00 экв.), бороновый эфир **241** (44 мг; 0,10 ммоль; 1,00 экв.), бороновый эфир **238** (37 мг; 0,10 ммоль; 1,00 экв.), безводный KF (23 мг; 0,40 ммоль;

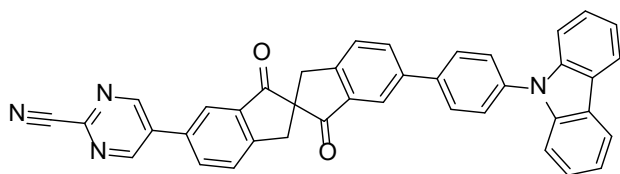
4,00 экв.), безводный KOAc (39 мг; 0,40 ммоль; 4,00 экв.) и суспендировали в растворе из 1,5 мл безводного ДМФА и 0,5 мл безводного диоксана. После 20 мин барботирования аргоном при интенсивном перемешивании добавили Pd(dppf)Cl₂ (4 мг; 0,005 ммоль; 0,05 экв.), заполнили колбу аргоном и оставили на 72 часа при 80°C. По прошествии указанного времени реакционную смесь разбавили CH₂Cl₂ (20 мл), промыли 10 мл насыщенного раствора NH₄Cl, 100 мл 1% раствора HCl, насыщенным раствором NaCl (3 x 100 мл), высушили над прокаленным сульфатом натрия. После фильтрации осушителя и отгонки растворителей сырой продукт получен в виде коричневого масла. После очистки методом препаративной ТСХ (силикагель с гипсом; 2 цикла, CH₂Cl₂) удалось выделить целевой продукт **242** (5 мг, 6%) в виде жёлтого порошка. Помимо него был выделен симметричный карбазолсодержащего спироцикл **247** (43 мг, 59%).

¹H ЯМР (500 МГц, CDCl₃) δ, м.д., (J, Гц): 8,69 – 8,63 (m, 2H), 8,22 (d, J = 8,5 Гц, 1H), 8,16 (d, J = 7,8 Гц, 2H), 8,10 (s, 1H), 8,03 (dd, J = 7,9, 1,9 Гц, 1H), 7,94 (s, 1H), 7,88 – 7,78 (m, 4H), 7,77 – 7,71 (m, 3H), 7,69 (d, J = 8,4 Гц, 2H), 7,49 (d, J = 8,2 Гц, 2H), 7,46 – 7,41 (m, 2H), 7,34 – 7,29 (m, 2H), 4,22 – 4,11 (m, 2H), 3,90 (dd, J = 23,7, 17,1 Гц, 2H), 3,37 (dd, J = 17,2, 14,9 Гц, 2H), 2,02 – 1,94 (m, 1H), 1,48 – 1,21 (m, 10H), 0,95 (t, J = 7,4 Гц, 3H), 0,89 (t, J = 6,8 Гц, 3H).

¹³C ЯМР (126 МГц, CDCl₃) δ, м.д.: 202,4, 202,3, 164,7, 164,5, 154,1, 153,2, 145,23, 141,0, 140,7, 139,03, 138,95, 137,7, 137,0, 136,3, 136,1, 134,7, 132,2, 131,6, 131,0, 130,1, 128,9, 128,8, 128,2, 127,7, 127,4, 127,1, 127,0, 126,2, 126,1, 123,7, 123,33, 123,29, 122,6, 120,5, 120,3, 110,0, 66,5, 44,4, 38,14, 38,09, 37,96, 31,0, 28,9, 24,3, 23,2, 14,2, 10,9.

МСВР (MALDI-TOF) m/z: [M⁺] вычислено для C₅₅H₄₄N₂O₄ 796,3296; получено 796,3041.

5-(6'-(4-(9H-карбазол-9-ил)фенил)-1,1'-диоксо-1,1',3,3'-тетрагидро-2,2'-спироби[инден]-6-ил)пиримидин-2-карбонитрил, (**243**)



В предварительно высушенную под пониженным давлением и заполненную аргоном колбу добавили дибромид **170b** (41 мг; 0,10 ммоль; 1,00 экв.), бороновый эфир **240** (104 мг; 0,45 ммоль; 4,50 экв.), борновый эфир **238** (37 мг; 0,10 ммоль; 1,00 экв.), безводный KF (23 мг; 0,40 ммоль; 4,00 экв.), безводный KOAc (39 мг; 0,40 ммоль; 4,00 экв.) и суспендировали в растворе из 3 мл безводного ДМФА и 1 мл безводного диоксана. После 30 мин барботирования аргоном при интенсивном перемешивании добавили Pd(dppf)Cl₂ (4 мг; 0,005 ммоль; 0,05 экв.), заполнили колбу аргоном и оставили на 96 часов при 80°C. После вакуумной отгонки растворителя очистка сырого продукта производилась методом колоночной хроматографии (силикагель; от CH₂Cl₂ до CH₂Cl₂:EtOAc 4:1). Фракция с R_f = 0,6 (желтый порошок, 5 мг) очищена методом препаративной

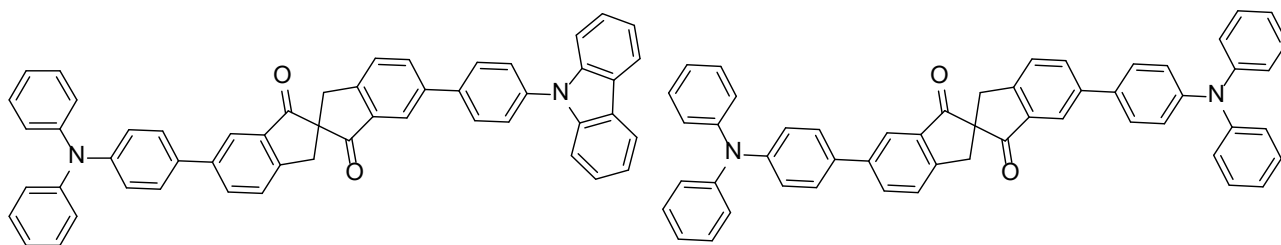
ТСХ (силикагель с гипсом; 1 цикл, $\text{CH}_2\text{Cl}_2:\text{EtOAc}$ 19:1), что позволило выделить целевой продукт **243** (2 мг; 3%).

^1H ЯМР (500 МГц, CDCl_3) δ , м.д., (J , Гц): 9,10 (s, 2H), 8,16 (d, $J = 7,8$ Гц, 2H), 8,08 (s, 1H), 8,05 – 8,02 (m, 2H), 7,93 (dd, $J = 8,0, 1,7$ Гц, 1H), 7,87 – 7,81 (m, 3H), 7,74 (d, $J = 8,0$ Гц, 1H), 7,69 (d, $J = 8,4$ Гц, 2H), 7,50 – 7,41 (m, 4H), 7,33 – 7,29 (m, 2H), 3,87 (dd, $J = 17,3, 3,8$ Гц, 2H), 3,35 (dd, $J = 17,3, 10,3$ Гц, 2H).

^{13}C ЯМР (126 МГц, CDCl_3) δ , м.д.: 201,9, 201,7, 156,0, 155,6, 153,0, 144,2, 141,0, 140,8, 138,9, 137,8, 137,1, 136,0, 135,5, 134,8, 133,9, 132,8, 128,8, 128,2, 127,7, 127,1, 126,2, 123,71, 123,69, 123,4, 120,5, 120,3, 115,8, 109,9, 66,6, 38,1, 37,6.

МСВР (MALDI-TOF) m/z : $[\text{M}^+]$ вычислено для $\text{C}_{40}\text{H}_{24}\text{N}_4\text{O}_2$ 592,1894; получено 592,2098.

6-(4-(9H-карбазол-9-ил)фенил)-6'-(4-(дифениламино)фенил)-2,2'-спироби[инден]-1,1'(3H,3'H)-дион, (**244**) и 6,6'-бис(4-(дифениламино)фенил)-2,2'-спироби[инден]-1,1'(3H,3'H)-дион, (**245**)



В предварительно высушенную под пониженным давлением и заполненную аргоном колбу добавили дибромид **170b** (41 мг; 0,10 ммоль; 1,00 экв.), бороновый эфир **238** (37 мг; 0,10 ммоль; 1,00 экв.), бороновый эфир **239** (37 мг; 0,10 ммоль; 1,00 экв.), безводный KF (23 мг; 0,40 ммоль; 4,00 экв.), безводный KOAc (39 мг; 0,40 ммоль; 4,00 экв.) и суспендировали в растворе из 1,5 мл безводного ДМФА и 0,5 мл безводного диоксана. После 30 мин барботирования аргоном при интенсивном перемешивании добавили $\text{Pd}(\text{dppf})\text{Cl}_2$ (4 мг; 0,005 ммоль; 0,05 экв.), заполнили колбу аргоном и оставили на 48 часов при 80°C . По прошествии указанного времени реакционную смесь разбавили 15 мл насыщенного раствора NH_4Cl , после чего водную фазу экстрагировали CH_2Cl_2 (3 x 10 мл). Объединенную органическую фазу промыли 1% раствором HCl (2 x 100 мл), насыщенным раствором NaCl (3 x 100 мл), осушили над прокаленным сульфатом натрия; осушитель отфильтровали, фильтрат сконцентрировали при пониженном давлении. После очистки остатка методом препаративной ТСХ (силикагель с гипсом; 8 циклов, CH_2Cl_2 :гексан 1:1) удалось выделить продукт **244** в виде жёлтого порошка (13 мг; 18%) и продукт **245** в виде жёлтого порошка (3 мг; 4%).

6-(4-(9H-карбазол-9-ил)фенил)-6'-(4-(дифениламино)фенил)-2,2'-спироби[инден]-1,1'(3H,3'H)-дион, (**244**)

^1H ЯМР (500 МГц, CDCl_3) δ , м.д., (J , Гц): 8,16 (d, $J = 7,8$ Гц, 2H), 8,08 (s, 1H), 8,01 (d, $J = 7,9$ Гц, 1H), 7,97 (s, 1H), 7,90 (d, $J = 7,9$ Гц, 1H), 7,85 (d, $J = 8,2$ Гц, 2H), 7,71 (d, $J = 8,0$ Гц, 1H), 7,68 (d,

$J = 8,1$ Гц, 2H), 7,63 (d, $J = 8,1$ Гц, 1H), 7,52 – 7,47 (m, 4H), 7,44 (t, $J = 7,6$ Гц, 2H), 7,33 – 7,27 (m, 6H), 7,15 (d, $J = 8,0$ Гц, 6H), 7,06 (t, $J = 7,4$ Гц, 2H), 3,82 (dd, $J = 17,1, 8,2$ Гц, 2H), 3,29 (dd, $J = 17,1, 11,2$ Гц, 2H).

^{13}C ЯМР (126 МГц, CDCl_3) δ , м.д.: 202,68, 202,67, 153,2, 152,3, 148,0, 147,7, 141,1, 141,0, 140,5, 139,1, 137,7, 136,5, 136,2, 134,5, 134,2, 133,6, 129,5, 128,8, 128,0, 127,7, 127,1, 126,8, 126,2, 124,8, 123,8, 123,7, 123,4, 123,3, 122,6, 120,5, 120,2, 110,0, 68,1, 38,1, 38,0.

МСВР (MALDI-TOF) m/z : $[\text{M}^+]$ вычислено для $\text{C}_{53}\text{H}_{36}\text{N}_2\text{O}_2$ 732,2771, найдено 732,3237.

ИК (KBr), ν , cm^{-1} : 3034, 2959, 2920, 2849, 1693, 1588, 1479, 1449, 1261, 1176, 1016, 817, 747, 723, 692.

6,6'-бис(4-(дифениламино)фенил)-2,2'-стироби[инден]-1,1'(3H,3'H)-дион, (245)

^1H ЯМР (500 МГц, CDCl_3) δ , м.д., (J , Гц): 7,94 (s, 2H), 7,88 (dd, $J = 8,1, 1,9$ Гц, 2H), 7,61 (d, $J = 8,0$ Гц, 2H), 7,48 (d, $J = 8,7$ Гц, 4H), 7,31 – 7,26 (m, 8H), 7,16 – 7,12 (m, 12H), 7,05 (t, $J = 7,3$ Гц, 4H), 3,77 (d, $J = 17,0$ Гц, 2H), 3,24 (d, $J = 17,0$ Гц, 2H).

^{13}C ЯМР (126 МГц, CDCl_3) δ , м.д.: 202,8, 152,4, 147,9, 147,7, 141,0, 136,3, 134,1, 133,6, 129,5, 128,0, 126,8, 124,8, 123,8, 123,3, 122,6, 66,4, 37,7.

МСВР (MALDI-TOF) m/z : $[\text{M}^+]$ вычислено для $\text{C}_{53}\text{H}_{38}\text{N}_2\text{O}_2$ 734,2928, получено 734,3318.

ИК (KBr), ν , cm^{-1} : 3033, 2928, 1696, 1586, 1481, 1271, 1175, 1027, 817, 751, 693.

Выводы и заключение

1. Установлено, что модифицированная литературная методика спироциклизации 2,2'-ди([гет]арилметил)малоновых кислот с использованием реакции двойного внутримолекулярного ацилирования под действием избытка пентоксида фосфора в безводном хлористом метиле позволяет получать соответствующие аннелированные спиро[4.4]нонан-1,6-дионы, содержащие углеводородные и галогензамещённые ароматические системы, а также гетероциклы, аннелированные к спироциклу, с хорошими выходами. Обнаружено, что для синтеза малоновых кислот предпочтительно использовать их *трет*-бутиловые эфиры, поскольку в случае с метиловыми или этиловыми эфирами реакция омыления/кислотного гидролиза приводит к продуктам декарбоксилирования.

2. Показано, что тандемная реакция [4+2]-циклоприсоединения/ароматизации, где в качестве π 2-компоненты используется спиро[4.4]нонан-2,7-диен-1,6-дион, а в качестве π 4-компоненты выступают 1,3-дифенилбензо[с]фуран, 2,5-дифенилциклопентадиенон или замещённый *орто*-хинодиметан, генерируемый при обработке *ааа'*α'-тетрабром-*о*-ксилола иодидом натрия, позволяет получать как симметричные, так и несимметричные аннелированные спиро[4.4]нонан-1,6-дионы, последовательно вводя π 4-компоненты в различных условиях.

3. Предложена модель для изучения явления спиросопряжения в аннелированных спиро[4.4]нонан-1,6-дионах, где в качестве соединений сравнения использовались производные 2,2'-диметилиндан-1-она. С использованием методов циклической вольтамперометрии и УФ-Вид спектроскопии показано, что для полученных соединений характерно слабое спиросопряжение π -подсистем с величиной эффекта порядка 20 мэВ.

4. Показано, что несимметричные аннелированные спиро[4.4]нонаны могут быть получены как посредством Pd-катализируемых реакций кросс-сочетания 6,6'-дибром-2,2'-спироби[индан]-1,1'-диона с двумя различными арилбороновыми эфирами в условиях реакции Сузуки, так и путём конденсации Кнёвенагеля ряда симметричных производных 6,6'-дибром-2,2'-спироби[индан]-1,1'-диона с малонитрилом, поскольку конденсация протекает исключительно по одной из двух потенциально реакционноспособных карбонильных групп. Установлено, что спироциклическая архитектура соединений позволяет реализовать в некоторых из них термически активируемую задержанную флуоресценцию, а также внутримолекулярный перенос энергии с электроноизбыточного фрагмента молекулы через спироатом на электронодефицитный фрагмент.

Список литературы

1. Rao J. et al. Achieving Deep-Blue Thermally Activated Delayed Fluorescence in Nondoped Organic Light-Emitting Diodes through a Spiro-Blocking Strategy // ACS Omega. – 2019. – V. 4. – № 1. – P. 1861-1867.
2. Zhao L. et al. Super rigid tris-spirobifluorenes: Syntheses and properties // Chinese Chemical Letters. – 2020. – V. 7. – № 29. – P. 8923-8928.
3. Hamada H. et al. Axially Chiral Spiro-Conjugated Carbon-Bridged p -Phenylenevinylene Congeners: Synthetic Design and Materials Properties // Journal of the American Chemical Society. – 2020. – V. 142. – № 4. – P. 2059-2067.
4. Yan C. et al. Highly Stretchable Piezoresistive Graphene-Nanocellulose Nanopaper for Strain Sensors // Advanced Materials. – 2014. – V. 26. – № 13. – P. 2022-2027.
5. Oyama Y. et al. Design Strategy for Robust Organic Semiconductor Laser Dyes // ACS Materials Letters. – 2020. – V. 2. – № 2. – P. 161-167.
6. Samuel I.D.W., Turnbull G.A. Organic Semiconductor Lasers // Chemical Reviews. – 2007. – V. 107. – № 4. – P. 1272-1295.
7. Wong M.Y., Zysman-Colman E. Purely Organic Thermally Activated Delayed Fluorescence Materials for Organic Light-Emitting Diodes // Advanced Materials. – 2017. – V. 29. – № 22. – P. 1605444.
8. Bizzarri C. et al. Triplet emitters versus TADF emitters in OLEDs: A comparative study // Polyhedron. – 2018. – V. 140. – P. 51-66.
9. Zhang Q. et al. Design of Efficient Thermally Activated Delayed Fluorescence Materials for Pure Blue Organic Light Emitting Diodes // Journal of the American Chemical Society. – 2012. – V. 134. – № 36. – P. 14706-14709.
10. Tsuji M., Ohwada T., Shudo K. Facial selectivities of benzofluorenes bearing a carbonyl, an olefin, or a diene group in spiro geometry. π Spiro substituent effects // Tetrahedron Letters. – 1998. – V. 39. – № 5-6. – P. 403-406.
11. Igarashi H. et al. Stereoselection of sterically unbiased Diels–Alder dienes with spiro conjugation // Tetrahedron Letters. – 2001. – V. 42. – № 31. – P. 5257-5260.
12. Smolinski S. et al. Spirans. XXII. Spiroconjugation in Heteraspirans Studied by UV and ^{13}C NMR Spectra // Bulletin of the Chemical Society of Japan. – 1982. – V. 55. – № 4. – P. 1106-1111.

13. Maslak P., Varadarajan S., Burkey J.D. Synthesis, Structure, and Nucleophile-Induced Rearrangements of Spiroketones // *The Journal of Organic Chemistry*. – 1999. – V. 64. – № 22. – P. 8201-8209.
14. Schweig A. et al. Theory and application of photoelectron spectroscopy. 36. Quantitative account of spiroconjugation // *Journal of the American Chemical Society*. – 1973. – V. 95. – № 16. – P. 5426-5427.
15. Baker A.D. et al. Spiroconjugation involving sulfur 3p atomic orbitals // *Tetrahedron Letters*. – 1976. – V. 17. – № 38. – P. 3415-3418.
16. Ozcelik A. et al. ON/OFF Spiroconjugation through Peripheral Functionalization: Impact on the Reactivity and Chiroptical Properties of Spirobifluorenes // *ChemPlusChem*. – 2022. – V. 87. – № 6. – P. e202100554.
17. Yang Z. et al. Recent advances in organic thermally activated delayed fluorescence materials // *Chemical Society Reviews*. – 2017. – V. 46. – № 3. – P. 915-1016.
18. Kawasumi K. et al. Thermally Activated Delayed Fluorescence Materials Based on Homoconjugation Effect of Donor–Acceptor Triptycenes // *Journal of the American Chemical Society*. – 2015. – V. 137. – № 37. – P. 11908-11911.
19. Lee S.Y. et al. X-shaped benzoylbenzophenone derivatives with crossed donors and acceptors for highly efficient thermally activated delayed fluorescence // *Dalton Transactions*. – 2015. – V. 44. – № 18. – P. 8356-8359.
20. Uoyama H. et al. Highly efficient organic light-emitting diodes from delayed fluorescence // *Nature*. – 2012. – V. 492. – № 7428. – P. 234-238.
21. Hatakeyama T. et al. Ultrapure Blue Thermally Activated Delayed Fluorescence Molecules: Efficient HOMO-LUMO Separation by the Multiple Resonance Effect // *Advanced Materials*. – 2016. – V. 28. – № 14. – P. 2777-2781.
22. Saragi T.P.I. et al. Spiro Compounds for Organic Optoelectronics // *Chemical Reviews*. – 2007. – V. 107. – № 4. – P. 1011-1065.
23. Bartlett P.D., Ryan M.J., Cohen S.G. Triptycene 1 (9,10-o-Benzenoanthracene) // *Journal of the American Chemical Society*. – 1942. – V. 64. – № 11. – P. 2649-2653.
24. Wittig G., Benz E. Triptycen aus dehydrobenzol und anthracen // *Tetrahedron*. – 1960. – V. 10. – № 1-2. – P. 37-40.
25. Stiles M., Miller R.G. DECOMPOSITION OF BENZENEDIAZONIUM-2-CARBOXYLATE // *Journal of the American Chemical Society*. – 1960. – V. 82. – № 14. – P. 3802-3802.

26. Cadogan J.I.G., Hall J.K.A., Sharp J.T. The formation of arynes by reaction of potassium t-butoxide with aryl halides // *Journal of the Chemical Society C: Organic*. – 1967. – № 1860. – P. 1860.
27. Friedman L., Logullo F.M. Benzyne via Aprotic Diazotization of Anthranilic Acids: A Convenient Synthesis of Triptycene and Derivatives // *Journal of the American Chemical Society*. – 1963. – V. 85. – № 10. – P. 1549-1549.
28. Kitamura T. et al. A New and Efficient Hypervalent Iodine–Benzyne Precursor, (Phenyl)[o - (trimethylsilyl)phenyl]iodonium Triflate: Generation, Trapping Reaction, and Nature of Benzyne // *Journal of the American Chemical Society*. – 1999. – V. 121. – № 50. – P. 11674-11679.
29. Tanida H., Muneyuki R. Nitration of bridged hydronaphthalenes. Fused -effect // *Tetrahedron Letters*. – 1964. – V. 5. – № 38. – P. 2787-2790.
30. Streitwieser A. et al. Some generalizations concerning the reactivity of aryl positions adjacent to fused strained rings // *Journal of the American Chemical Society*. – 1968. – V. 90. – № 5. – P. 1357-1358.
31. Huang W. et al. Molecular Design of Deep Blue Thermally Activated Delayed Fluorescence Materials Employing a Homoconjugative Triptycene Scaffold and Dihedral Angle Tuning // *Chemistry of Materials*. – 2018. – V. 30. – № 5. – P. 1462-1466.
32. Kotha S., Shirbhatte M.E., Waghule G.T. Selected synthetic strategies to cyclophanes // *Beilstein Journal of Organic Chemistry*. – 2015. – V. 11. – P. 1274-1331.
33. Kane V. V., Wolf W.H. De, Bickelhaupt F. Synthesis of small cyclophanes // *Tetrahedron*. – 1994. – V. 50. – № 16. – P. 4575-4622.
34. Hassan Z. et al. Regioselective Functionalization of [2.2]Paracyclophanes: Recent Synthetic Progress and Perspectives // *Angewandte Chemie International Edition*. – 2020. – V. 59. – № 6. – P. 2156-2170.
35. Spuling E. et al. (Deep) blue through-space conjugated TADF emitters based on [2.2]paracyclophanes // *Chemical Communications*. – 2018. – V. 54. – № 67. – P. 9278-9281.
36. Auffray M. et al. Dithia[3.3]paracyclophane Core: A Versatile Platform for Triplet State Fine-Tuning and Through-Space TADF Emission // *Chemistry – An Asian Journal*. – 2019. – V. 14. – № 11. – P. 1921-1925.
37. Montanari M. et al. Mild preparation of functionalized [2.2]paracyclophanes via the Pummerer rearrangement // *Organic & Biomolecular Chemistry*. – 2011. – V. 9. – № 14. – P. 5018.
38. Chan C.W., Wong H.N.C. Arene synthesis by extrusion reaction. 12 Chemistry of dibenzo[2.2]paracyclophane and its related compounds. Evidence for the existence of a cyclophene

- intermediate // *Journal of the American Chemical Society*. – 1988. – V. 110. – № 2. – P. 462-469.
39. Chan C.W., Wong H.N.C. Arene synthesis by extrusion reaction. Part 8. Synthesis of 1,2:7,8-dibenzo[2.2]paracyclophane and 1,2-benzo-7,8-naphtho[2.2]paracyclophane // *Journal of the American Chemical Society*. – 1985. – V. 107. – № 16. – P. 4790-4791.
40. Simmons H.E., Fukunaga T. Spiroconjugation // *Journal of the American Chemical Society*. – 1967. – V. 89. – № 20. – P. 5208-5215.
41. Dürr H., Gleiter R. Spiroconjugation // *Angewandte Chemie International Edition in English*. – 1978. – V. 17. – № 8. – P. 559-569.
42. Maslak P. Spiroconjugation: An added dimensi in the design of organic molecular materials // *Advanced Materials*. – 1994. – V. 6. – № 5. – P. 405-407.
43. Wilbuer J., Schnakenburg G., Esser B. Syntheses, Structures and Optoelectronic Properties of Spiroconjugated Cyclic Ketones // *European Journal of Organic Chemistry*. – 2016. – V. 2016. – № 14. – P. 2404-2412.
44. Boulton C.J. et al. Ferroelectric Liquid Crystals Induced by Dopants with Axially Chiral 2,2'-Spirobiindan-1,1'-dione Cores // *Journal of the American Chemical Society*. – 2005. – V. 127. – № 39. – P. 13656-13665.
45. Bajracharya G.B. Design and Synthesis of Chiral Spiro Ligands // *Journal of Nepal Chemical Society*. – 2013. – V. 28. – P. 1-23.
46. Neudeck H. Darstellung optisch aktiver, 5,5'-disubstituierter 2,2'-Spirobiindane zur uberprufung von Naherungsansatzen fur Chiralitatsfunktionen // *Synthese*. – 1977. – V. 2639. – P. 2624-2639.
47. Neudeck H.K. Aromatische Spirane, 17. Mitt.: Darstellung von anellierten und substituierten 2,2'-Spirobiindan-1-onen und 4,5'-disubstituierten 2,2'-Spirobiindanen // *Monatshefte fur Chemie Chemical Monthly*. – 1989. – V. 120. – № 6-7. – P. 623-641.
48. Lemmen P. Synthese und Bestimmung der absoluten Konfiguration des proximalen (S,S)-1,1'-Dimethyl-2,2'-spirobiindans // *Chemische Berichte*. – 1982. – V. 115. – № 5. – P. 1902-1910.
49. Rahemtulla B.F., Clark H.F., Smith M.D. Catalytic Enantioselective Synthesis of C 1 - and C 2 - Symmetric Spirobiindanones through Counterion-Directed Enolate C -Acylation // *Angewandte Chemie International Edition*. – 2016. – V. 55. – № 42. – P. 13180-13183.
50. Janssen-Müller D. et al. NHC-Catalyzed Enantioselective Dearomatizing Hydroacylation of Benzofurans and Benzothiophenes for the Synthesis of Spirocycles // *ACS Catalysis*. – 2016. – V. 6. – № 9. – P. 5735-5739.

51. Uyanik M. et al. Chemoselective Oxidative Spiroetherification and Spiroamination of Arenols Using I⁺/Oxone Catalysis // *Organic Letters*. – 2020. – V. 22. – № 2. – P. 560-564.
52. Danjo H. et al. Preparation of Tris(spiroorthocarbonate) Cyclophanes as Back to Back Ditopic Hosts // *Organic Letters*. – 2013. – V. 15. – № 9. – P. 2164-2167.
53. Zhang X.-Y. et al. Catalytic enantioselective synthesis of chiral spirocyclic 1,3-diketones via organocation catalysis // *Chemical Communications*. – 2021. – V. 57. – № 85. – P. 11233-11235.
54. Kotha S., Lahiri K., Sreevani G. Design and Synthesis of Aromatics through [2+2+2] Cyclotrimerization // *Synlett*. – 2018. – V. 29. – № 18. – P. 2342-2361.
55. Kotha S., Khedkar P., Dommaraju Y. Synthetic applications of ronalite: A green tool in the service of Diels–Alder chemistry and beyond // *Tetrahedron Letters*. – 2019. – V. 60. – № 9. – P. 631-648.
56. Ding A. et al. New development in the enantioselective synthesis of spiro compounds // *Chemical Society Reviews*. – 2018. – V. 47. – № 15. – P. 5946-5996.
57. Xie L.-H. et al. Spirocyclic Aromatic Hydrocarbons (SAHs) and their Synthetic Methodologies // *Current Organic Chemistry*. – 2010. – V. 14. – № 18. – P. 2169-2195.
58. Ohkuma H. et al. Thermally Activated Delayed Fluorescence from a Spiro-diazafluorene Derivative // *Chemistry Letters*. – 2014. – V. 43. – № 7. – P. 1017-1019.
59. Khan A. et al. Donor-spiro-acceptor architecture for green thermally activated delayed fluorescence (TADF) emitter // *Organic Electronics*. – 2020. – V. 77. – P. 105520.
60. Gan L. et al. Utilizing a Spiro TADF Moiety as a Functional Electron Donor in TADF Molecular Design toward Efficient “Multichannel” Reverse Intersystem Crossing // *Advanced Functional Materials*. – 2019. – V. 29. – № 20. – P. 1808088.
61. Nasu K. et al. A highly luminescent spiro-anthracenone-based organic light-emitting diode exhibiting thermally activated delayed fluorescence // *Chemical Communications*. – 2013. – V. 49. – № 88. – P. 10385.
62. Wang Y. et al. Through Space Charge Transfer for Efficient Sky-Blue Thermally Activated Delayed Fluorescence (TADF) Emitter with Unconjugated Connection // *Advanced Optical Materials*. – 2020. – V. 8. – № 2. – P. 1901150.
63. Chan C.-Y. et al. Bifunctional Heterocyclic Spiro Derivatives for Organic Optoelectronic Devices // *ACS Applied Materials & Interfaces*. – 2016. – V. 8. – № 37. – P. 24782-24792.
64. Méhes G. et al. Enhanced Electroluminescence Efficiency in a Spiro-Acridine Derivative through Thermally Activated Delayed Fluorescence // *Angewandte Chemie International Edition*. – 2012. –

V. 51. – № 45. – P. 11311-11315.

65. Wang Y.-K. et al. Donor- σ -Acceptor Molecules for Green Thermally Activated Delayed Fluorescence by Spatially Approaching Spiro Conformation // *Organic Letters*. – 2017. – V. 19. – № 12. – P. 3155-3158.

66. Cheng X. et al. Synthesis and Optical Resolution of 9,9'-Spirobifluorene-1,1'-diol // *Organic Letters*. – 2004. – V. 6. – № 14. – P. 2381-2383.

67. Zhai L., Shukla R., Rathore R. Oxidative C-C Bond Formation (Scholl Reaction) with DDQ as an Efficient and Easily Recyclable Oxidant // *Organic Letters*. – 2009. – V. 11. – № 15. – P. 3474-3477.

68. Xie L.-H. et al. Unexpected One-Pot Method to Synthesize Spiro[fluorene-9,9'-xanthene] Building Blocks for Blue-Light-Emitting Materials // *Organic Letters*. – 2006. – V. 8. – № 13. – P. 2787-2790.

69. Wössner J.S. et al. Tuning the optical properties of spiro-centered charge-transfer dyes by extending the donor or acceptor part // *Organic Chemistry Frontiers*. – 2019. – V. 6. – № 21. – P. 3649-3656.

70. Wössner J.S., Esser B. Spiroconjugated Donor- σ -Acceptor Charge-Transfer Dyes: Effect of the π -Subsystems on the Optoelectronic Properties // *The Journal of Organic Chemistry*. – 2020. – V. 85. – № 7. – P. 5048-5057.

71. Peng C. et al. Highly Efficient Thermally Activated Delayed Fluorescence via an Unconjugated Donor-Acceptor System Realizing EQE of Over 30% // *Advanced Materials*. – 2020. – V. 32. – № 48. – P. 2003885.

72. Wilbuer J., Schnakenburg G., Esser B. Syntheses, Structures and Optoelectronic Properties of Spiroconjugated Cyclic Ketones // *European Journal of Organic Chemistry*. – 2016. – V. 2016. – № 14. – P. 2404-2412.

73. Qiu B. et al. Highly Enantioselective Oxidation of Spirocyclic Hydrocarbons by Bioinspired Manganese Catalysts and Hydrogen Peroxide // *ACS Catalysis*. – 2018. – V. 8. – № 3. – P. 2479-2487.

74. Dobkowski J. et al. Combined Picosecond Time-Resolved UV-Vis and NMR Techniques Used for Investigation of the Excited State Intramolecular Triplet-Triplet Energy Transfer // *The Journal of Physical Chemistry A*. – 2019. – V. 123. – № 32. – P. 6978-6985.

75. Keller R.A. Intramolecular energy transfer between triplet states of weakly interacting chromophores. II. Compounds in which the chromophores are perpendicular to each other // *Journal of the American Chemical Society*. – 1968. – V. 90. – № 8. – P. 1940-1944.

76. KRAPCHO A.P. Synthesis of Carbocyclic Spiro Compounds via Intramolecular Alkylation Routes // *Synthesis*. – 1974. – V. 1974. – № 6. – P. 383-419.

77. Naik S.N., Pandey B., Ayyangar N.R. Ptc Induced Strategy for a Model Spiro-Compound Related to Fredericamycin A // *Synthetic Communications*. – 1988. – V. 18. – № 6. – P. 633-638.
78. Semmelhack M.F., Foos J.S., Katz S. Spiro[4.4]nonatetraene and spiro[4.4]nona-1,3,7-triene. Synthesis and properties. Effects of spiroconjugation // *Journal of the American Chemical Society*. – 1973. – V. 95. – № 22. – P. 7325-7336.
79. Kotha S., Panguluri N.R., Ali R. Design and Synthesis of Spirocycles // *European Journal of Organic Chemistry*. – 2017. – V. 2017. – № 36. – P. 5316-5342.
80. Qiu B. et al. Highly Enantioselective Oxidation of Spirocyclic Hydrocarbons by Bioinspired Manganese Catalysts and Hydrogen Peroxide // *ACS Catalysis*. – 2018. – V. 8. – № 3. – P. 2479-2487.
81. Zhang J. et al. Gold(I)-Catalyzed Tandem Intramolecular Methoxylation/Double Aldol Condensation Strategy Yielding 2,2'-Spirobi[indene] Derivatives // *Organic Letters*. – 2022. – V. 24. – № 37. – P. 6777-6782.
82. Wu T., Zhou Q., Tang W. Enantioselective α -Carbonylative Arylation for Facile Construction of Chiral Spirocyclic β,β' -Diketones // *Angewandte Chemie International Edition*. – 2021. – V. 60. – № 18. – P. 9978-9983.
83. Valeur B., Berberan-Santos M.N. *Molecular Fluorescence* / B. Valeur, M.N. Berberan-Santos. – Wiley, 2012.
84. Im Y. et al. Molecular Design Strategy of Organic Thermally Activated Delayed Fluorescence Emitters // *Chemistry of Materials*. – 2017. – V. 29. – № 5. – P. 1946-1963.
85. Gao Y. et al. Recent Progress in Blue Thermally Activated Delayed Fluorescence Emitters and Their Applications in OLEDs: Beyond Pure Organic Molecules with Twist D- π -A Structures // *Micromachines*. – 2022. – V. 13. – № 12. – P. 2150.
86. Wu T.-L. et al. Diboron compound-based organic light-emitting diodes with high efficiency and reduced efficiency roll-off // *Nature Photonics*. – 2018. – V. 12. – № 4. – P. 235-240.
87. Zeng X. et al. An unsymmetrical thermally activated delayed fluorescence emitter enables orange-red electroluminescence with 31.7% external quantum efficiency // *Materials Horizons*. – 2021. – V. 8. – № 8. – P. 2286-2292.
88. Karpiuk J. et al. Electron transfer across a spiro link: extreme solvatochromism of a compact spiro-bridged N, N'-dimethylaniline-phthalide dyad // *Chemical Communications*. – 2019. – V. 55. – № 58. – P. 8414-8417.
89. Hamada H. et al. Axially Chiral Spiro-Conjugated Carbon-Bridged p-Phenylenevinylene Congeners: Synthetic Design and Materials Properties // *Journal of the American Chemical Society*. –

2020. – V. 142. – № 4. – P. 2059-2067.

90. Ivanov K.S. et al. P2O5 -Promoted Cyclization of Di[aryl(hetaryl)methyl] Malonic Acids as a Pathway to Fused Spiro[4.4]nonane-1,6-Diones // *The Journal of Organic Chemistry*. – 2022. – V. 87. – № 5. – P. 2456-2469.

91. Lemmen P. Synthese und Bestimmung der absoluten Konfiguration des proximalen (S , S)-1,1'-Dimethyl-2,2'-spirobiindans // *Chemische Berichte*. – 1982. – V. 115. – № 5. – P. 1902-1910.

92. Langer E., Lehner H. Zur frage transanularer II-II-wechselwirkungen im [2.2]metacyclophan, [2.2]Paracyclophan und 2,2'-spirobiindan // *Tetrahedron*. – 1973. – V. 29. – № 2. – P. 375-383.

93. Martínez A. et al. New '2-phenylnaphthalene'-mediated synthesis of benzo[b]naphtho[2,3-d] furan-6,11-diones and 6-oxa-benzo[a]anthracene-5,7,12-triones: First total synthesis of 6-oxa-benzo[a]anthracen-5-ones // *Tetrahedron*. – 2005. – V. 61. – № 5. – P. 1353-1362.

94. Nieman J.A., Keay B.A. An improved synthesis and resolution of (±)-cis,cis-2,2'-spirobiindane-1,1'-diol // *Tetrahedron: Asymmetry*. – 1995. – V. 6. – № 7. – P. 1575-1583.

95. Osuka A., Tomita H., Maruyama K. Synthesis of a Conformationally Restricted Quinone-linked Porphyrin // *Chemistry Letters*. – 1988. – V. 17. – № 7. – P. 1205-1208.

96. Doni E. et al. Overturning established chemoselectivities: Selective reduction of arenes over malonates and cyanoacetates by photoactivated organic electron donors // *Journal of the American Chemical Society*. – 2013. – V. 135. – № 30. – P. 10934-10937.

97. Liu Y. et al. Palladium-Catalyzed [3 + 2]-C-C/N-C Bond-Forming Annulation // *Organic Letters*. – 2018. – V. 20. – № 13. – P. 4057-4061.

98. Gao E.-J. et al. Mixed-ligand manganese(II)-phenolate complexes: study of DNA cleavage, cytotoxic activity, and induction of apoptosis // *Journal of Coordination Chemistry*. – 2011. – V. 64. – № 22. – P. 3992-4005.

99. Dodin G., Dubois J.E. Tautomerism of Orotic Acid Dianion. Effect of Calcium and Magnesium Cations on the Tautomeric Constant and on Tautomerization Dynamics // *Journal of the American Chemical Society*. – 1980. – V. 102. – № 9. – P. 3049-3056.

100. Inoue J. et al. The First Detection of a Clar's Hydrocarbon, 2,6,10-Tri- tert -Butyltriangulene: A Ground-State Triplet of Non-Kekulé Polynuclear Benzenoid Hydrocarbon // *Journal of the American Chemical Society*. – 2001. – V. 123. – № 50. – P. 12702-12703.

101. Theodorou V. et al. Mild alkaline hydrolysis of hindered esters in non-aqueous solution // *Arkivoc*. – 2018. – V. 2018. – № 7. – P. 308-319.

102. Vijayalakshmi D., Balakrishna K., Mustafa S. Mild and Versatile Potassium Fluoride/Tetrabutylammonium Fluoride Protocol for Ester Hydrolysis // *Asian Journal of Chemistry*. – 2018. – V. 30. – № 2. – P. 309-311.
103. Dines J.A., Marson C.M. A direct alkylation route to branched derivatives of suberoylanilide hydroxamic acid (SAHA), a potent non-selective inhibitor of histone deacetylases // *Tetrahedron*. – 2016. – V. 72. – № 52. – P. 8584-8592.
104. Lichtenecker R.J. et al. Selective Isotope Labelling of Leucine Residues by Using α -Ketoacid Precursor Compounds // *ChemBioChem*. – 2013. – V. 14. – № 7. – P. 818-821.
105. Kim D.K. et al. Synthesis of 1,3-diketones from 3-(4-R-phenyl)propionic acids // *Russian Journal of Organic Chemistry*. – 2014. – V. 50. – № 4. – P. 464-468.
106. Yan Z. et al. Design, synthesis and biological evaluation of tetrazole-containing RXR α ligands as anticancer agents // *European Journal of Medicinal Chemistry*. – 2019. – V. 164. – P. 562-575.
107. Xie Y. et al. Fusing three perylenebisimide branches and a truxene core into a star-shaped chromophore with strong two-photon excited fluorescence and high photostability // *Chemical Communications*. – 2012. – V. 48. – № 36. – P. 4338-4340.
108. Feng L. et al. Synthesis of plasmodione metabolites and ^{13}C -enriched plasmodione as chemical tools for drug metabolism investigation // *Organic & Biomolecular Chemistry*. – 2018. – V. 16. – № 15. – P. 2647-2665.
109. Zhang Z. et al. Synthesis of uniformly ^{13}C -labeled polycyclic aromatic hydrocarbons // *Organic and Biomolecular Chemistry*. – 2011. – V. 9. – № 15. – P. 5431-5435.
110. Sharma A.K., Subramani A. V., Gorman C.B. Efficient synthesis of halo indanones via chlorosulfonic acid mediated Friedel-Crafts cyclization of aryl propionic acids and their use in alkylation reactions // *Tetrahedron*. – 2007. – V. 63. – № 2. – P. 389-395.
111. Turkoglu G., Cinar M.E., Ozturk T. Thiophene-Based Organic Semiconductors // *Topics in Current Chemistry*. – 2017. – V. 375. – № 6. – P. 84.
112. Dell E.J., Campos L.M. The preparation of thiophene-S,S-dioxides and their role in organic electronics // *Journal of Materials Chemistry*. – 2012. – V. 22. – № 26. – P. 12945.
113. Hagara J. et al. Novel highly substituted thiophene-based n-type organic semiconductor: structural study, optical anisotropy and molecular control // *CrystEngComm*. – 2020. – V. 22. – № 42. – P. 7095-7103.
114. Agranat I., Shih Y.S., Bentor Y. Incursion of reversibility in Friedel-Crafts acylations // *Journal of the American Chemical Society*. – 1974. – V. 96. – № 4. – P. 1259-1260.

115. Dowdy D., Gore P.H., Waters D.N. The Friedel–Crafts acetylation of naphthalene in 1,2-dichloroethane solution. Kinetics and mechanism // J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2. – 1991. – № 8. – P. 1149-1159.
116. Ivanov K.S. et al. Construction of Annulated Spiro[4.4]-nonane-diones via the Tandem [4 + 2]-Cycloaddition/Aromatization Reaction // The Journal of Organic Chemistry. – 2023. – V. 88. – № 15. – P. 11003-11009.
117. Xia G. et al. A TADF Emitter Featuring Linearly Arranged Spiro-Donor and Spiro-Acceptor Groups: Efficient Nondoped and Doped Deep-Blue OLEDs with CIE $y < 0.1$ // Angewandte Chemie International Edition. – 2021. – V. 60. – № 17. – P. 9598-9603.
118. Qu Y.-K. et al. Spiro Compounds for Organic Light-Emitting Diodes // Accounts of Materials Research. – 2021. – V. 2. – № 12. – P. 1261-1271.
119. Schaack C. et al. High-Performance Organic Electronic Materials by Contorting Perylene Diimides // Journal of the American Chemical Society. – 2022. – V. 144. – № 1. – P. 42-51.
120. Brega V., Yan Y., Thomas S.W. Acenes beyond organic electronics: sensing of singlet oxygen and stimuli-responsive materials // Organic & Biomolecular Chemistry. – 2020. – V. 18. – № 45. – P. 9191-9209.
121. Anthony J.E. The Larger Acenes: Versatile Organic Semiconductors // Angewandte Chemie International Edition. – 2008. – V. 47. – № 3. – P. 452-483.
122. Anthony J.E. Functionalized Acenes and Heteroacenes for Organic Electronics // Chemical Reviews. – 2006. – V. 106. – № 12. – P. 5028-5048.
123. McGarry K.A. et al. Rubrene-Based Single-Crystal Organic Semiconductors: Synthesis, Electronic Structure, and Charge-Transport Properties // Chemistry of Materials. – 2013. – V. 25. – № 11. – P. 2254-2263.
124. Arsenyan P., Paegle E., Belyakov S. A novel method for the bromination of thiophenes // Tetrahedron Letters. – 2010. – V. 51. – № 1. – P. 205-208.
125. Barragán A. et al. Design and Manipulation of a Minimalistic Hydrocarbon Nanocar on Au(111) // Angewandte Chemie International Edition. – 2023. – V. 62. – № 6. – P. e202212395.
126. Chen J. et al. A Bithiophene-Promoted ppm Levels of Palladium-Catalyzed Regioselective Hydrosilylation of Terminal Allenes // Advanced Synthesis & Catalysis. – 2020. – V. 362. – № 12. – P. 2360-2366.
127. Hoey M.D., Dittmer D.C. A convenient synthesis of 1,4-dihydro-2,3-benzoxathiin 3-oxide, a useful precursor of o-quinodimethane // The Journal of Organic Chemistry. – 1991. – V. 56. – № 5. – P. 1947-

1948.

128. Soganci T. et al. Preparation of an EDOT-based polymer: optoelectronic properties and electrochromic device application // RSC Advances. – 2015. – V. 5. – № 4. – P. 2630-2639.
129. Souza T.F.M. de, Ribeiro A.O. The impact of the extended π -conjugation in photophysical, photochemical and aggregation behavior of new phthalocyanine–naphthalocyanine hybrids // Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry. – 2017. – V. 340. – P. 1-7.
130. Cava M.P., Deana A.A., Muth K. Condensed Cyclobutane Aromatic Compounds. VIII. The Mechanism of Formation of 1,2-Dibromobenzocyclobutene; A New Diels-Alder Synthesis // Journal of the American Chemical Society. – 1959. – V. 81. – № 24. – P. 6458-6460.
131. Cioc R.C. et al. Furoic acid and derivatives as atypical dienes in Diels–Alder reactions // Green Chemistry. – 2021. – V. 23. – № 15. – P. 5503-5510.
132. Salavati-fard T. et al. Catalysis of the Diels–Alder Reaction of Furan and Methyl Acrylate in Lewis Acidic Zeolites // ACS Catalysis. – 2017. – V. 7. – № 3. – P. 2240-2246.
133. Cioc R.C. et al. The Interplay between Kinetics and Thermodynamics in Furan Diels-Alder Chemistry for Sustainable Chemicals Production. // Angewandte Chemie (International ed. in English). – 2022. – V. 61. – № 17. – P. e202114720.
134. Vermeeren P. et al. How Lewis Acids Catalyze Diels–Alder Reactions // Angewandte Chemie International Edition. – 2020. – V. 59. – № 15. – P. 6201-6206.
135. Liu M. et al. Horizontally Orientated Sticklike Emitters: Enhancement of Intrinsic Out-Coupling Factor and Electroluminescence Performance // Chemistry of Materials. – 2017. – V. 29. – № 20. – P. 8630-8636.
136. Arai H. et al. Asymmetric Spirobiacridine-based Delayed Fluorescence Emitters for High-performance Organic Light-Emitting Devices // Chemistry – A European Journal. – 2021. – V. 27. – № 42. – P. 10869-10874.
137. Freeman D.M.E. et al. Synthesis and Exciton Dynamics of Donor-Orthogonal Acceptor Conjugated Polymers: Reducing the Singlet–Triplet Energy Gap // Journal of the American Chemical Society. – 2017. – V. 139. – № 32. – P. 11073-11080.
138. Prokešová M. et al. Investigation of the acid catalysed Diels-Alder reaction of furan derivatives with β -ferrocenyl- α -enones // Tetrahedron. – 1998. – V. 54. – № 31. – P. 9175-9186.
139. Asako T. et al. Synthesis of Decaarylanthracene with Nine Different Substituents // The Journal of Organic Chemistry. – 2020. – V. 85. – № 23. – P. 15437-15448.

140. Suzuki S., Itami K., Yamaguchi J. Synthesis of Octaaryl Naphthalenes and Anthracenes with Different Substituents // *Angewandte Chemie International Edition*. – 2017. – V. 56. – № 47. – P. 15010-15013.
141. Kuck D., Bogge H. Benzoannelated Centropolyquinanes. 2. all-cis - Tetrabenzotetracyclo[5.5.1.0⁴,13,0¹⁰,13]tridecane, “Fenestrindan” // *Journal of the American Chemical Society*. – 1986. – V. 108. – № 25. – P. 8107-8109.
142. Chou S.S.P. et al. Intramolecular Diels-Alder Reactions via Sulfone-Substituted 3-Sulfolenes // *Journal of Organic Chemistry*. – 1994. – V. 59. – № 8. – P. 2010-2013.
143. Tang K.-C. et al. Fine Tuning the Energetics of Excited-State Intramolecular Proton Transfer (ESIPT): White Light Generation in A Single ESIPT System // *Journal of the American Chemical Society*. – 2011. – V. 133. – № 44. – P. 17738-17745.
144. Mehta G., Kotha S. Recent chemistry of benzocyclobutenes // *Tetrahedron*. – 2001. – V. 57. – № 4. – P. 625-659.
145. Kawajiri I. et al. π -Extended fluoranthene imide derivatives: synthesis, structures, and electronic and optical properties // *Canadian Journal of Chemistry*. – 2017. – V. 95. – № 4. – P. 371-380.
146. Sanders S.N. et al. Intramolecular Singlet Fission in Oligoacene Heterodimers // *Angewandte Chemie International Edition*. – 2016. – V. 55. – № 10. – P. 3373-3377.
147. Kotha S. et al. Selected Synthetic Strategies to Spirocyclics // *Synthesis*. – 2009. – V. 2009. – № 02. – P. 165-193.
148. Chen Z. et al. Cationic Copolymerization of Isobutylene with 4-Vinylbenzenecyclobutylene: Characteristics and Mechanisms // *Polymers*. – 2020. – V. 12. – № 1. – P. 201.
149. Mohamed Abdelmoniem A., Abdelshafy Abdelhamid I., Butenschön H. Bidirectional Synthesis, Photophysical and Electrochemical Characterization of Polycyclic Quinones Using Benzocyclobutenes and Benzodicyclobutenes as Precursors // *European Journal of Organic Chemistry*. – 2021. – V. 2021. – № 46. – P. 6319-6333.
150. Clevenger R.G. et al. A Superior Synthesis of Longitudinally Twisted Acenes // *Chemistry - A European Journal*. – 2018. – V. 24. – № 1. – P. 243-250.
151. Krompiec S. et al. Diels–Alder Cycloaddition with CO, CO₂, SO₂, or N₂ Extrusion: A Powerful Tool for Material Chemistry // *Materials*. – 2021. – V. 15. – № 1. – P. 172.
152. Benmeddah A. et al. Catalyst-free Diels–Alder reactions of vinylphosphonates with cyclopentadienones // *Canadian Journal of Chemistry*. – 2017. – V. 95. – № 8. – P. 871-879.

153. Allen C.F.H., Overbaugh S.C. Addition Reactions of Vinyl Phenyl Ketone. V. Anthrone // *Journal of the American Chemical Society*. – 1935. – V. 57. – № 7. – P. 1322-1325.
154. Rajakumar P., Kannan A., Sujatha R. Cycloaddition Approach for the Synthesis of Some Hindered N-Benzoylimidazoles // *Synthetic Communications*. – 1994. – V. 24. – № 13. – P. 1847-1853.
155. Allen C.F.H., Sheps L.J. TETRAPHENYLCYCLOPENTADIENONE IN THE DIENE SYNTHESIS // *Canadian Journal of Research*. – 1934. – V. 11. – № 2. – P. 171-179.
156. Park I.S. et al. Full-Color Delayed Fluorescence Materials Based on Wedge-Shaped Phthalonitriles and Dicyanopyrazines: Systematic Design, Tunable Photophysical Properties, and OLED Performance // *Advanced Functional Materials*. – 2016. – V. 26. – № 11. – P. 1813-1821.
157. Hoffmann R., Imamura A., Zeiss G.D. Spirarenes // *Journal of the American Chemical Society*. – 1967. – V. 89. – № 20. – P. 5215-5220.
158. Schweig A. et al. Spiroconjugation // *Angewandte Chemie International Edition in English*. – 1973. – V. 12. – № 4. – P. 310-311.
159. Hermann M. et al. Chiral Dibenzopentalene-Based Conjugated Nanohoops through Stereoselective Synthesis // *Angewandte Chemie International Edition*. – 2021. – V. 60. – № 19. – P. 10680-10689.
160. Duan Z. et al. Novel Thienyl-dibenzothiophene Oligomers End-capped by Hexylphenyl Groups as Potential Organic Semiconductor Materials // *Molecular Crystals and Liquid Crystals*. – 2012. – V. 567. – № 1. – P. 28-33.
161. Emond S.J., Debroy P., Rathore R. Duplexiphanes: A Polyaromatic Receptor Containing Two Adjoined Δ -Shaped Cavities for an Efficient Hopping of a Single Silver Cation // *Organic Letters*. – 2008. – V. 10. – № 3. – P. 389-392.
162. Mazur L. et al. Charge carrier mobility study of a mesogenic thienothiophene derivative in bulk and thin films // *Organic Electronics*. – 2014. – V. 15. – № 4. – P. 943-953.
163. Espinet P., Echavarren A.M. The mechanisms of the Stille reaction / P. Espinet, A.M. Echavarren. // *Angewandte Chemie International Edition*. – 2004. – V. 43. – № 36. – P. 4704-4734.
164. Kadu B.S. Suzuki–Miyaura cross coupling reaction: recent advancements in catalysis and organic synthesis // *Catalysis Science & Technology*. – 2021. – V. 11. – № 4. – P. 1186-1221.
165. Martin R., Buchwald S.L. Palladium-Catalyzed Suzuki–Miyaura Cross-Coupling Reactions Employing Dialkylbiaryl Phosphine Ligands // *Accounts of Chemical Research*. – 2008. – V. 41. – № 11. – P. 1461-1473.
166. Amatore C., Jutand A., Duc G. Le. The Triple Role of Fluoride Ions in Palladium-Catalyzed

Suzuki-Miyaura Reactions: Unprecedented Transmetalation from [ArPdFL₂] Complexes // *Angewandte Chemie International Edition*. – 2012. – V. 51. – № 6. – P. 1379-1382.

167. Ishiyama T., Murata M., Miyaura N. Palladium(0)-Catalyzed Cross-Coupling Reaction of Alkoxydiboron with Haloarenes: A Direct Procedure for Arylboronic Esters // *The Journal of Organic Chemistry*. – 1995. – V. 60. – № 23. – P. 7508-7510.

168. Reeves E.K., Entz E.D., Neufeldt S.R. Chemodivergence between Electrophiles in Cross-Coupling Reactions // *Chemistry – A European Journal*. – 2021. – V. 27. – № 20. – P. 6161-6177.

169. Lukovskaya E. V. et al. Synthesis, structures, and optical and electrochemical characteristics of novel crown-containing polythiophene systems // *Russian Chemical Bulletin*. – 2007. – V. 56. – № 5. – P. 967-974.

170. Younes A.H. et al. Electronic structural dependence of the photophysical properties of fluorescent heteroditopic ligands – implications in designing molecular fluorescent indicators // *Organic & Biomolecular Chemistry*. – 2010. – V. 8. – № 23. – P. 5431.

171. Schönleber M., Hilgraf R., Pfaltz A. Chiral Bis(N -arylamino)phosphine-oxazolines: Synthesis and Application in Asymmetric Catalysis // *Advanced Synthesis & Catalysis*. – 2008. – V. 350. – № 13. – P. 2033-2038.

172. An Q. et al. A general and efficient method to form self-assembled cucurbit[n]uril monolayers on gold surfaces // *Chemical Communications*. – 2008. – № 17. – P. 1989.

173. Betts H.M. et al. Synthesis, in Vitro Evaluation, and Radiolabeling of Fluorinated Puromycin Analogues: Potential Candidates for PET Imaging of Protein Synthesis // *Journal of Medicinal Chemistry*. – 2016. – V. 59. – № 20. – P. 9422-9430.

174. Musso D.L. et al. Indanylidene. 1. Design and Synthesis of (E)-2-(4,6-Difluoro-1-indanylidene)acetamide, a Potent, Centrally Acting Muscle Relaxant with Antiinflammatory and Analgesic Activity // *Journal of Medicinal Chemistry*. – 2003. – V. 46. – № 3. – P. 399-408.

175. Barbarella G. et al. Tuning Solid-State Photoluminescence Frequencies and Efficiencies of Oligomers Containing One Central Thiophene- S , S -dioxide Unit // *Journal of the American Chemical Society*. – 2000. – V. 122. – № 48. – P. 11971-11978.

176. Tang Y. et al. On-Surface Debromination of 2,3-Bis(dibromomethyl)- and 2,3-Bis(bromomethyl)naphthalene: Dimerization or Polymerization? // *Angewandte Chemie International Edition*. – 2022. – V. 61. – № 30.

177. Wegmann J., Dahn H. Über die Synthese von Aryl-ketolen durch Addition von aromatischen Kohlenwasserstoffen in der Diacetylreihe (Carbonylgruppen und arom. Kohlenwasserstoffe, 2. Mitt.) //

Helvetica Chimica Acta. – 1946. – V. 29. – № 1. – P. 101-113.

178. Moriconi E.J., Fritsch A.J. The Dimethyl Sulfoxide Oxidation of 2,3-Bis(bromomethyl)quinoxaline 1,2 // The Journal of Organic Chemistry. – 1965. – V. 30. – № 5. – P. 1542-1547.

179. Langer M.K. et al. Investigation of tetrasubstituted heterocycles reveals hydantoins as a promising scaffold for development of novel antimicrobials with membranolytic properties // European Journal of Medicinal Chemistry. – 2023. – V. 249. – P. 115147.

180. Ren P. et al. A multi-addressable molecular switch based on a novel diarylethene with an imidazo [4,5- f] [1,10] phenanthroline unit // Journal of Physical Organic Chemistry. – 2014. – V. 27. – № 3. – P. 183-190.

181. Schwertz G. et al. Potent Inhibitors of Plasmodial Serine Hydroxymethyltransferase (SHMT) Featuring a Spirocyclic Scaffold // ChemMedChem. – 2018. – V. 13. – № 9. – P. 931-943.

182. Wheeler D.L. et al. Carbazole-substituted benzobisoxazoles: near-UV fluorescent emitters and ambipolar hosts for organic light-emitting diodes // Journal of Materials Chemistry C. – 2023. – V. 11. – № 1. – P. 211-222.

183. Nicholls T.P. et al. Synthesis and characterisation of homoleptic 2,9-diaryl-1,10-phenanthroline copper(i) complexes: Influencing selectivity in photoredox-catalysed atom-transfer radical addition reactions // Dalton Transactions. – 2019. – V. 48. – № 21. – P. 7290-7301.

184. Lin Y.H. et al. Highly efficient (EQE = 27%) Yellow OLEDs using spiro[fluorene-9,9'-phenanthren-10'-one]-carbazole-based donor–acceptor–donor host materials // Journal of Materials Chemistry C. – 2023. – V. 11. – № 8. – P. 3101-3111.

185. Larsen M.A., Hartwig J.F. Iridium-Catalyzed C–H Borylation of Heteroarenes: Scope, Regioselectivity, Application to Late-Stage Functionalization, and Mechanism // Journal of the American Chemical Society. – 2014. – V. 136. – № 11. – P. 4287-4299.

186. Boonnab S. et al. Synthesis, Characterization, and Physical Properties of Pyrene-Naphthalimide Derivatives as Emissive Materials for Electroluminescent Devices // European Journal of Organic Chemistry. – 2021. – V. 2021. – № 17. – P. 2402-2410.

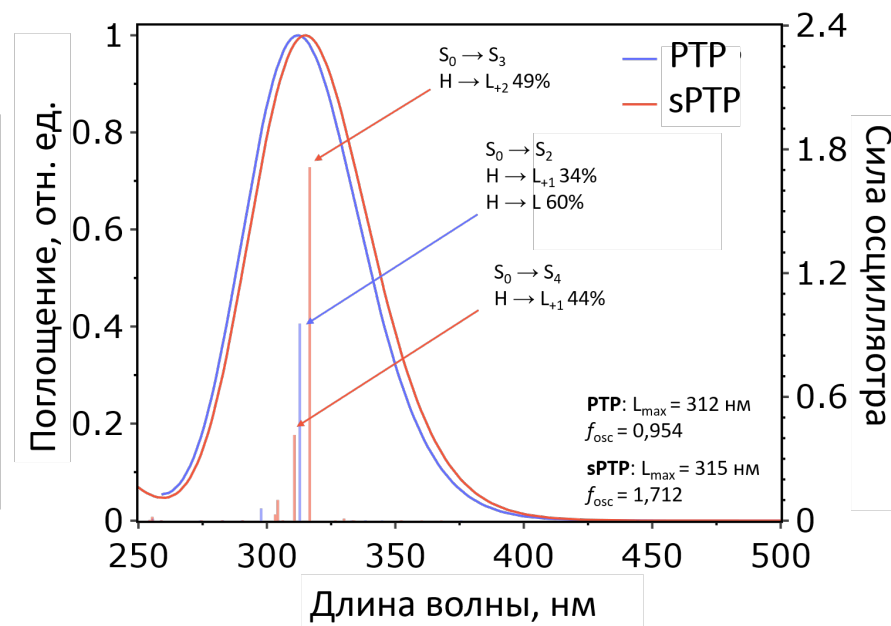
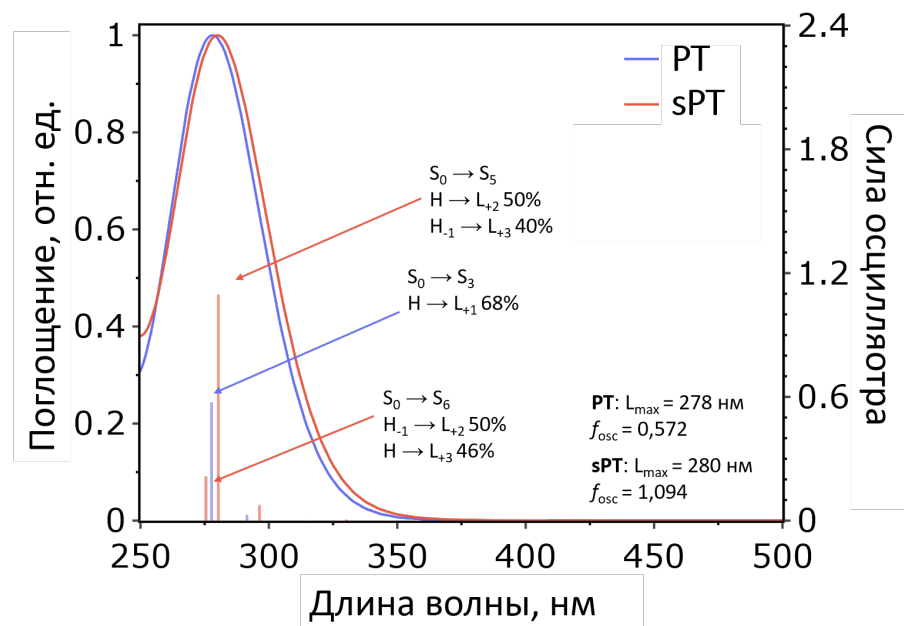
Приложение 1. Сводная таблицы кристаллографических параметров соединений **139, 170a, 184-s, 184-d, 189-s, 211.**

Шифр	139	189-s	<i>rac</i> -211	184-s	184-d	170a
Эмпирическая формула	C ₉ H ₈ O ₂	C ₁₇ H ₁₂ O ₂	C _{29.73} H _{24.38} O	C ₂₉ H ₂₀ O ₂	C _{49.5} ClH ₃₃ O ₂	C ₁₃ H ₈ O ₂ S ₂
Формульный вес	148.15	248.27	397.68	400.45	695.21	260.32
Температура, К	296(2)	150(2)	150(2)	150(2)	150(2)	296.15
Кристаллическая система	моноклинная	ромбическая	моноклинная	триклинная	тетрагональная	моноклинная
Пространственная группа	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>	<i>P</i> 2 ₁ 2 ₁ 2 ₁	<i>Cc</i>	<i>P</i> -1	<i>P</i> 4/ <i>n</i>	<i>C</i> 2/ <i>c</i>
<i>a</i> , Å	12.0454(12)	5.80550(10)	24.7390(13)	6.3011(2)	16.6151(11)	17.6524(12)
<i>b</i> , Å	10.4767(8)	10.0548(2)	10.8220(5)	10.4164(3)	16.6151(11)	5.6679(3)
<i>c</i> , Å	12.2977(11)	20.3796(4)	16.9987(9)	16.1874(5)	13.0400(11)	13.4163(9)
α , °	90	90	90	77.2490(10)	90	90
β , °	98.089(4)	90	108.993(2)	79.6040(10)	90	121.442(5)
γ , °	90	90	90	89.4240(10)	90	90
Объём, Å ³	1536.5(2)	1189.62(4)	4303.2(4)	1018.75(5)	3599.8(6)	1145.23(14)
<i>Z</i>	8	4	8	2	4	8
ρ_{calc} , г/см ³	1.281	1.386	1.228	1.305	1.283	1.510
μ , мм ⁻¹	0.090	0.090	0.072	0.081	0.148	0.448
<i>F</i> (000)	624.0	520.0	1686.0	420.0	1452.0	536.0
Размер кристалла, мм ³	1.78 × 0.23 × 0.09	0.49 × 0.04 × 0.02	0.16 × 0.11 × 0.03	0.55 × 0.06 × 0.03	0.67 × 0.67 × 0.12	0.87 × 0.162 × 0.047
2 Θ диапазон сбора данных, °	4.43/52.19	4.00/61.27	4.56/52.76	4.01/63.07	3.12/50.05	6.306/50.05
Диапазоны индексов	-14 ≤ <i>h</i> ≤ 14, -12 ≤ <i>k</i> ≤ 11, -15 ≤ <i>l</i> ≤ 15	-8 ≤ <i>h</i> ≤ 8, -14 ≤ <i>k</i> ≤ 14, -29 ≤ <i>l</i> ≤ 29	-30 ≤ <i>h</i> ≤ 30, -13 ≤ <i>k</i> ≤ 13, -21 ≤ <i>l</i> ≤ 21	-9 ≤ <i>h</i> ≤ 9, -15 ≤ <i>k</i> ≤ 15, -23 ≤ <i>l</i> ≤ 23	-19 ≤ <i>h</i> ≤ 19, -19 ≤ <i>k</i> ≤ 19, -15 ≤ <i>l</i> ≤ 15	-20 ≤ <i>h</i> ≤ 20, -6 ≤ <i>k</i> ≤ 6, -15 ≤ <i>l</i> ≤ 15
Отражений собрано	24261	24348	39804	22046	46531	8163
Независимых отражений	3030	3616	8747	22046	3178	1008
<i>R</i> _{int}	0.0545	0.0415	0.0308	0.0456	0.1692	0.0534
<i>R</i> _σ	0.0319	0.0293	0.0274	0.0509	0.0657	0.0270
Данные/ограничения/параметры	3030/0/199	3616/0/180	8747/2/562	22046/3/290	3178/0/242	1008/0/78
Качество аппроксимации <i>F</i> ²	1.160	1.039	1.108	1.038	1.002	1.091
<i>R</i> [<i>F</i> ² > 2σ(<i>F</i> ²)], <i>wR</i> (<i>F</i> ²) для рефлексов с <i>I</i> ≥ 2σ(<i>I</i>)	0.0663, 0.2080	0.0371, 0.0914	0.0682, 0.1846	0.0540, 0.1376	0.0634, 0.1619	0.0404, 0.0982
<i>R</i> [<i>F</i> ² > 2σ(<i>F</i> ²)], <i>wR</i> (<i>F</i> ²) для всех данных	0.0928, 0.2237	0.0440, 0.0958	0.0699, 0.1862	0.0828, 0.1530	0.1164, 0.2027	0.0471, 0.1076
$\Delta\rho_{\text{max}}$, $\Delta\rho_{\text{min}}$ / е Å ⁻³	0.21/-0.20	0.24/-0.19	0.70/-0.27	0.37/-0.23	0.23/-0.25	0.25/-0.25

Приложение 2. Сводная таблицы кристаллографических параметров соединений 170с-е, h-j

Шифр	170с	170d	170е	170h	170i	170j
Эмпирическая формула	C ₁₇ H ₁₀ F ₂ O ₂	C ₁₃ H ₆ O ₂ S ₂ Br ₂	C ₁₅ H ₈ Br ₂ O ₂ S	C ₂₅ H ₁₆ O ₂	C ₂₅ H ₁₆ O ₂	C ₁₇ H ₁₀ Cl ₂ O ₂
Формульный вес	284.25	418.12	412.09	348.38	348.38	317.15
Температура, К	296.15	296.15	296.15	296.15	296.15	299.48
Кристаллическая система	моноклинная	моноклинная	моноклинная	моноклинная	моноклинная	моноклинная
Пространственная группа	<i>C2/c</i>	<i>P21/n</i>	<i>P21/c</i>	<i>P21/c</i>	<i>P21/c</i>	<i>C2/c</i>
<i>a</i> , Å	15.098(2)	12.3572(8)	7.1038(6)	11.713(3)	10.4373(6)	8.7670(7)
<i>b</i> , Å	5.4476(8)	6.3275(3)	15.7882(12)	5.8325(11)	12.7053(7)	10.9827(9)
<i>c</i> , Å	16.929(3)	17.4338(11)	12.6519(8)	26.029(6)	13.2758(8)	14.1570(9)
α , °	90	90	90	90	90	90
β , °	112.263(7)	102.808(3)	95.528(3)	101.612(10)	97.718(3)	92.156(3)
γ , °	90	90	90	90	90	90
Объём, Å ³	1288.5(3)	1329.23(14)	1412.39(18)	1741.8(6)	1744.54(17)	1362.15(18)
<i>Z</i>	4	4	4	4	4	4
ρ_{calc} , г/см ³	1.465	2.089	1.938	1.328	1.326	1.546
μ , мм ⁻¹	0.115	6.404	5.884	0.083	0.083	0.477
<i>F</i> (000)	584.0	808.0	800.0	728.0	728.0	648.0
Размер кристалла, мм ³	0.712 × 0.27 × 0.038	1.666 × 0.536 × 0.174	0.476 × 0.297 × 0.086	1 × 0.165 × 0.122	0.705 × 0.529 × 0.21	0.928 × 0.19 × 0.138
2 Θ диапазон сбора данных, °	5.2/55.498	6.762/50.054	4.138/50.058	5.232/50.426	4.456/50.084	5.76/54.228
Диапазоны индексов	-19 ≤ <i>h</i> ≤ 19, -7 ≤ <i>k</i> ≤ 7, -21 ≤ <i>l</i> ≤ 22	-14 ≤ <i>h</i> ≤ 14, -7 ≤ <i>k</i> ≤ 7, -20 ≤ <i>l</i> ≤ 20	-8 ≤ <i>h</i> ≤ 8, -18 ≤ <i>k</i> ≤ 18, -15 ≤ <i>l</i> ≤ 15	-13 ≤ <i>h</i> ≤ 14, -6 ≤ <i>k</i> ≤ 6, -31 ≤ <i>l</i> ≤ 31	-12 ≤ <i>h</i> ≤ 12, -14 ≤ <i>k</i> ≤ 15, -15 ≤ <i>l</i> ≤ 15	-11 ≤ <i>h</i> ≤ 11, -14 ≤ <i>k</i> ≤ 13, -18 ≤ <i>l</i> ≤ 17
Отражений собрано	11276	13650	21822	25797	33774	10989
Независимых отражений	1504	2345	2495	3096	2981	1492
<i>R</i> _{int}	0.0444	0.0655	0.0555	0.0900	0.0449	0.0493
<i>R</i> _σ	0.0232	0.0449	0.0288	0.0573	0.0201	0.0261
Данные/ограничения/параметры	1504/0/97	2345/0/172	2495/0/181	3096/0/244	2981/0/263	1492/0/96
Качество аппроксимации <i>F</i> ²	1.022	1.051	1.076	1.026	1.083	1.066
<i>R</i> [<i>F</i> ² > 2σ(<i>F</i> ²)], <i>wR</i> (<i>F</i> ²) для рефлексов с <i>I</i> ≥ 2σ(<i>I</i>)	0.0422, 0.1033	0.0330, 0.0773	0.0469, 0.1193	0.0455, 0.0898	0.0405, 0.1072	0.0367, 0.0944
<i>R</i> [<i>F</i> ² > 2σ(<i>F</i> ²)], <i>wR</i> (<i>F</i> ²) для всех данных	0.0599, 0.1162	0.0544, 0.0874	0.0602, 0.1272	0.1053, 0.1101	0.0522, 0.1175	0.0403, 0.0991
$\Delta\rho_{\text{max}}$, $\Delta\rho_{\text{min}}$ / е Å ⁻³	0.21/-0.20	0.49/-0.59	1.26/-0.45	0.15/-0.14	0.16/-0.18	0.48/-0.39

Приложение 3. Смоделированные УФ-Вид спектры поглощения для соединений **PT**, **sPT**, **PTP**, **sPTP**



Приложение 4. Смоделированные УФ-Вид спектры поглощения для соединений РТТР, sРТТР

