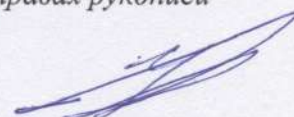


Федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования
«Омский государственный технический университет»

На правах рукописи



Ульянкин Евгений Борисович

**ФОТОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ КОНДЕНСИРОВАННЫХ ПРОИЗВОДНЫХ ТИОФЕНА
И ТИАЗОЛА**

Специальность 1.4.3 Органическая химия

Диссертация на соискание ученой степени кандидата
химических наук

Научный руководитель:
доктор химических наук, профессор
Фисюк Александр Семёнович

Омск - 2025

СОДЕРЖАНИЕ

СОДЕРЖАНИЕ	2
СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ	3
ВВЕДЕНИЕ.....	4
ГЛАВА 1. Методы синтеза производных бензо[2,1- <i>b</i> :3,4- <i>b'</i>]бифтиофена и бензо[1,2- <i>d</i> :4,3- <i>d'</i>]бистиазола (Литературный обзор)	8
1.1. Методы, основанные на замыкании одной из связей C(3a) – C(4) или C(5a) – C(5)	9
1.2. Методы, основанные на одnoreакторном построении связей C(3a) – C(4) и C(5a) – C(5)	16
1.3. Методы, основанные на замыкании связи C(8a) – C(8b).....	21
1.4. Методы, основанные на замыкании связи C(4) – C(5).....	29
1.5. Методы, основанные на одnoreакторных реакциях, приводящих к замыканию связей C(4) – C(5) и C(8a) – C(8b)	32
1.6. Методы, основанные на замыкании связей S(1) – C(8b) и S(8) – C(8a)	33
1.7. Синтез бензо[1,2- <i>d</i> :4,3- <i>d'</i>]бистиазолов.....	34
ГЛАВА 2. Синтез и свойства бензо[<i>b</i>]тиофена, 4 <i>H</i> -тиено[3,2- <i>c</i>]хромена и бензо[1,2- <i>d</i> :4,3- <i>d'</i>]бистиазола и их производных (Обсуждение результатов)	38
2.1. Синтез и свойства производных бензо[<i>b</i>]тиофена и соединений донор-акцептор-донор на их основе	38
2.2 Синтез и свойства производных 4 <i>H</i> -тиено[3,2- <i>c</i>]хромена	50
2.3 Синтез и свойства производных бензо[1,2- <i>d</i> :4,3- <i>d'</i>]бистиазола, бензо[1,2- <i>c</i>][1,2,5]тиадиазола и бензо[1,2- <i>d</i>][1,2,3]триазола	59
ГЛАВА 3. Экспериментальная часть	76
ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ	136
СПИСОК ИСТОЧНИКОВ.....	137

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ

Ac – ацетил	Ph – фенил
Alk – алкил	PivOH – пивалевая кислота
Ar – арил	PO – пропилен оксид
Bu – бутил	Pr – пропил
CA – хлоранил	Pу – пиридин
Cat – катализатор	RT – комнатная температура
Cp – цикlopентaдиeнил	TBAF – тетрабутиламмоний фторид
DDQ – 2,3-дихлор-5,6-дициано-1,4-бензохинон	ВЗМО – высшая заполненная молекулярная орбиталь
dppf – 1,1'-бис(дифенилфосфино)ферроцен	ВПЗ – внутренний перенос заряда
EA – энергия сродства к электрону	ДБУ – 1,8-дiazобикло[5.4.0]ундец-7-ен
E_g^{ec} – электрохимическая ширина энергетической щели	ДМА – <i>N,N</i> -диметилацетамид
E_g^{opt} – оптическая ширина запрещенной зоны	ДМСО – диметилсульфоксид
Et – этил	ДМФА – <i>N,N</i> -диметилформамид
FETs – полевые транзисторы	ДХМ – дихлорметан
IP – потенциал ионизации	НСМО – низшая свободная молекулярная орбиталь
ITO – оксид индия-олова	ПТСК, <i>p</i> -TSA – <i>n</i> -толуолсульфокислота
LED – светоизлучающие диоды	ТГФ – тетрагидрофуран
L.R. – реагент Лавессона	ТСХ – тонкослойная хроматография
Me – метил	ТФУК – трифторуксусная кислота
NBS – <i>N</i> -бромсукцинимид	УФ – ультрафиолет
Nf – нафлат / нафторбутосульфонат	Φ_f – квантовый выход флуоресценции
NIS – <i>N</i> -иодсукцинимид	ЯМР – ядерный магнитный резонанс
NMP – <i>N</i> -метилпирролидон	$h\nu$ – облучение
NOESY – спектроскопия с использованием ядерного эффекта Оверхаузера	ϵ – молярный коэффициент светопоглощения
OFET – органические полевые транзисторы	λ – длина волны
OLED – органические светоизлучающие диоды	δ – химический сдвиг
	Δ – кипение

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы исследования. Конденсированные производные тиафена и тиазола находят применение в качестве материалов для получения высокочувствительных сенсоров и биомедицинских устройств для детекции газов, ионов и биомолекул [1, 2]. Тиено[3,2-с]хромены и тиено[3,2-с]хинолины зарекомендовали себя как вещества, обладающие биологической активностью, например, жаропонижающей [3, 4], мукорегулирующей [5, 6], антипаркинсонической [7] и противомаларийной [8]. Производные бензотиафена, нафто[2,1-*b*:3,4-*b'*]битафена и бензо[1,2-*d*:4,3-*d'*]бистиазола используются в органической электронике в качестве материалов для солнечных элементов [9–11], активных слоев органических полевых транзисторов (OFETs), где демонстрируют отличные электронные характеристики и стабильность [12–14]. Многие из них обладают люминесцентными свойствами и находят применение как биологические люминесцентные зонды [15]. Поэтому разработка эффективных подходов к синтезу конденсированных производных тиафена и тиазола *является актуальной задачей*.

Одним из перспективных методов получения таких соединений является фотохимический синтез. Использование света позволяет проводить реакции в мягких условиях, избегать высоких температур и агрессивных реагентов, делая этот подход экологически чистым и энергоэффективным [16, 17]. Зачастую фотохимический синтез позволяет осуществлять реакции, которые трудно или невозможно реализовать традиционными методами.

Целью работы является разработка фотохимических методов синтеза производных бензо[*b*]тиафена, 4*H*-тиено[3,2-с]хромена и бензо[1,2-*d*:4,3-*d'*]бистиазола, изучение их свойств и поиск областей практического применения. Для достижения поставленной цели необходимо было решить следующие **задачи**:

1. Синтезировать серию 4,5-диарилзамещенных эфиров тиафен-2-карбоновой кислоты и изучить их фотохимическую циклизацию, приводящую к конденсированным производным бензо[*b*]тиафена.
2. Синтезировать сопряженные ансамбли гетероциклов «донор-акцептор-донор» используя производные тиафена и бензо[*b*]тиафена, изучить фотофизические и электронные свойства этих соединений и выявить их зависимость от строения.
3. Изучить фотоциклизацию 4-(арил оксиметил)тиафен-2-карбальдегидов, содержащих атом иода в арильном заместителе и тиафеновом ядре, в 4*H*-тиено[3,2-с]хромен-2-карбальдегиды. Выявить влияние заместителей в ароматическом ядре и тиафеновом цикле на этот процесс.

Разработать фотохимический способ получения 4*H*-тиено[3,2-с]хроменов и изучить их фотофизические свойства.

4. Разработать способ получения бензо[1,2-*d*:4,3-*d'*]бистиазолов, бистиазоло[4',5':3,4;5'',4'':5,6]бензо[1,2-с][1,2,5]тиадиазолов и -[1,2-*d*][1,2,3]триазолов, основанный на окислительной фотоциклизации соответствующих бистиаомидов.

5. Изучить фотофизические, электрохимические, электронные свойства синтезированных бензо[1,2-*d*:4,3-*d'*]бистиазолов, бистиазоло[4',5':3,4;5'',4'':5,6]бензо[1,2-с][1,2,5]тиадиазолов, - [1,2-*d*][1,2,3]триазолов, выявить закономерности «структура – свойство».

6. Изучить спектроэлектрохимические свойства полимерных пленок производных бензо[1,2-*d*:4,3-*d'*]бистиазолов, бистиазоло[4',5':3,4;5'',4'':5,6]бензо[1,2-с][1,2,5]тиадиазолов и бистиазоло[4',5':3,4;5'',4'':5,6]бензо[1,2-*d*][1,2,3]триазолов и возможность их использования в качестве компонентов электрохромных устройств.

Научная новизна. Показано, что иодпромотированная внутримолекулярная циклизация 4,5-диарилзамещенных эфиров тиофен-2-карбоновой кислоты с высоким выходом приводит к конденсированному производному бензо[*b*]тиофена.

Установлены закономерности влияния структуры сопряженных ансамблей гетероциклов «донор-акцептор-донор» (где донор - конденсированные производные бензо[*b*]тиофена или их неконденсированные предшественники, а акцептор - 1,3,4-оксадиазол или 1,3,4-тиадиазол) на их фотофизические, электрохимические и электронные свойства.

Выявлено влияние заместителей на фотохимическую и Pd-катализируемую циклизацию 2-функциональнозамещенных 4-(арилоксиметил)тиофенов. Изучены фотофизические свойства 4*H*-тиено[3,2-с]хромен-2-карбальдегидов.

Впервые установлено, что окислительная фотохимическая циклизация *N,N'*-1,4-фенилен, *N,N'*-(бензо[с][1,2,5]тиадиазол-4,7-диил)- и *N,N'*-(2-алкил-2*H*-бензо[*d*][1,2,3]триазол-4,7-диил)дитиаомидов в присутствии хлоранила приводит к бензо[1,2-*d*:4,3-*d'*]бистиазолам, бистиазоло[4',5':3,4;5'',4'':5,6]бензо[1,2-с][1,2,5]тиадиазолам и бистиазоло[4',5':3,4;5'',4'':5,6]бензо[1,2-*d*][1,2,3]триазолам соответственно. Изучены фотофизические, электрохимические, и электронные свойства полученных соединений. Найдены закономерности влияния строения на эти свойства.

Практическая значимость. Разработан новый подход к синтезу конденсированных производных бензо[*b*]тиофен-2-карбоновой кислоты, основанный на иодпромотируемой фотоциклизации метил 4,5-диарилтиофен-2-карбоксилатов, доступных реакцией Вильсмейера-Хаака, а на их основе сопряженных систем «донор-акцептор-донор», представляющих интерес в качестве органических полупроводников.

Разработан фотохимический способ получения 4*H*-тиено[3,2-*c*]хроменов. В ряду синтезированных соединений найдены эффективные люминофоры. Показана возможность использования этих соединений в качестве красителей для скрытного маркирования.

Разработан новый способ получения 2,7-замещенных бензо[1,2-*d*:4,3-*d'*]бистиазолов и ранее неизвестных 5,8-дизамещенных дитиазоло[4',5':3,4;5'',4'':5,6]бензо[1,2-*c*][1,2,5]тиадиазолов и -[1,2-*d*][1,2,3]триазолов. Показано, что полимерные пленки этих соединений представляют интерес как потенциальные материалы для электрохромных устройств.

Методы исследования. Для установления строения и изучения свойств полученных соединений применялся ядерно магнитный резонанс (ЯМР) ^1H и ^{13}C , двумерная корреляционная ЯМР спектроскопия, ИК- и УФ- и флуоресцентная спектроскопия, циклическая вольтамперометрия, масс-спектрометрия, рентгеноструктурный анализ.

Положения, выносимые на защиту:

- Фотохимический способ получения карбоксилатов нафто[2,1-*b*:3,4-*b'*]бифтиофена, фенантро[9,10-*b*]тиофена и бензо[1,2-*b*:3,4-*b'*:6,5-*b''*]тритиофена, основанный на иодпромотированной фотоциклизации 4,5-диарилзамещенных эфиров 2-тиофенкарбоновых кислот;

- Способ получения 4*H*-тиено[3,2-*c*]хроменов, основанный на фотохимической циклизации 2-замещенных 4-(арилоксиметил)тиофенов, содержащих атом иода в положении С(5) тиофенового цикла или С(2) бензольного фрагмента;

- Фотохимический синтез производных бензо[1,2-*d*:4,3-*d'*]бистиазола, дитиазоло[4',5':3,4;5'',4'':5,6]бензо[1,2-*c*][1,2,5]тиадиазола и 2*H*-дитиазоло[4',5':3,4;5'',4'':5,6]бензо[1,2-*d*][1,2,3]триазола;

- Результаты исследований зависимости «структура – оптические и электронные свойства» для конденсированных производных тиофена и тиазола.

Личный вклад автора состоял в сборе, систематизации и анализе литературных данных о существующих методах получения производных бензо[2,1-*b*:3,4-*b'*]бифтиофена и бензо[1,2-*d*:4,3-*d'*]бистиазола, экспериментальных исследованиях, относящихся к синтезу, изучению строения и свойств полученных соединений. Автор принимал непосредственное участие в планировании и проведении экспериментов, написании научных статей и представлении полученных результатов на научных конференциях.

Степень достоверности и апробация результатов. Материалы диссертации представлены на всероссийских и международных конференциях: 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14-ая Международная конференция «Техника и технология нефтехимического и нефтегазового производства» (Омск, 2017, 2018, 2019, 2020, 2021, 2022, 2023, 2024), Всероссийская молодёжная школа-конференция «Актуальные проблемы органической химии» (Шерегеш, 2018), 9-ая

Международная конференция по органической электронике «ORGEL-2019» (Новосибирск, 2019), 6-ая Международная осенняя Школа по Органической электронике «IFSOE-2020» (Москва, 2020), Всероссийский конгресс по химии гетероциклических соединений «KOST-2021» (Сочи, 2021), VII Всероссийская конференция с международным участием «Техническая химия. От теории к практике» (Пермь, 2022), Химия под знаком СИГМА: исследования, инновации, технологии. VII Всероссийская научная молодёжная школа-конференция (Омск, 2023).

Работа выполнена при поддержке Российского Научного Фонда - грант № 20-73-10043 «Фотохимическая циклизация как ключевой подход к рациональному дизайну конденсированных производных тиафена и 1,3-тиазола».

Публикации. По теме диссертационной работы опубликовано 6 статей в рецензируемых научных журналах, рекомендуемых ВАК и индексируемые в Web of Science и Scopus, 15 тезисов докладов в материалах всероссийских и международных конференций.

Структура и объем диссертации. Диссертационная работа состоит из введения, 3 глав, заключения и списка источников (270 наименований). Работа изложена на 156 страницах машинописного текста, содержит 21 рисунок, 97 схем и 11 таблиц.

Соответствие диссертации паспорту специальности. Работа по своей цели, задачам и содержанию соответствует паспорту специальности 1.4.3. – Органическая химия в пунктах: 1. Выделение и очистка новых соединений; 2. Открытие новых реакций органических соединений и методы их исследования; 3. Развитие рациональных путей синтеза сложных молекул; 7. Выявление закономерностей типа «структура – свойство».

Благодарность. Автор выражает особую благодарность проф., д.х.н. А.С. Фисюку (ФГАОУ ВО «ОмГУ им. Ф.М. Достоевского», ФГАОУ ВО «Омский государственный технический университет»), к.х.н. А.С. Костюченко (ФГАОУ ВО «ОмГУ им. Ф.М. Достоевского», ФГАОУ ВО «Омский государственный технический университет») за помощь при выполнении работы на различных её этапах, С.А. Черненко (ФГАОУ ВО «ОмГУ им. Ф.М. Достоевского», ФГАОУ ВО «Омский государственный технический университет»), Т.Ю. Железновой (ФГАОУ ВО «Омский государственный технический университет»), Евдокимову С.Н. (ЦНХТ СО РАН) за регистрацию электронных и ЯМР-спектров.

ГЛАВА 1. Методы синтеза производных бензо[2,1-*b*:3,4-*b'*]битиофена и бензо[1,2-*d*:4,3-*d'*]бистиазола (Литературный обзор)

Конденсированные производные бензо[2,1-*b*:3,4-*b'*]битиофена представляют интерес, прежде всего, как потенциальные материалы для органической электроники. Высокая подвижность заряда, обусловленная тесными межмолекулярными взаимодействиями, делает их перспективными кандидатами для получения органических полупроводников, использующихся в полевых транзисторах (OFET) [18–20], светодиодах (OLED) [21–23] и фотовольтаических ячейках [24–26]. Система бензо[2,1-*b*:3,4-*b'*]битиофена, являясь «слабым» донором, прекрасно вписывается в концепцию «идеального полупроводника», который должен состоять из чередующихся звеньев «слабый донор» - «сильный акцептор» [27]. В ряду таких систем, на основе нафто[2,1-*b*:3,4-*b'*]битиофенов были получены высокостабильные полимеры, обладающие квантовым выходом по току больше 8% [28, 29].

Бензо[1,2-*d*:4,3-*d'*]бистиазолы изучены меньше, по сравнению с бензо[2,1-*b*:3,4-*b'*]битиофенами, вследствие сложности их получения. Известно, что они находят применение в качестве высокоэффективных красителей для биологических объектов [30]. Алкилирование по атому азота в этих соединениях приводит к увеличению их растворимости в воде, что способствует проникновению в живые клетки. Бистиазолы, содержащие в своей структуре кватернизированный атом азота, также проявляют нелинейные оптические свойства [31, 32]. Некоторые производные бензо[1,2-*d*:4,3-*d'*]бистиазола обладают антибактериальной активностью против золотистого стафилококка и сибирской язвы [33]. Также они могут использоваться для фотолитической генерации кислот в фотолитографии и фотодинамической терапии [34].

Обзорные работы по получению и свойствам этих соединений отсутствуют. В настоящем обзоре была систематизирована имеющаяся в научной литературе информация по синтезу этих соединений. Поиск материала был осуществлен по базам данных SciFinder и Reaxys.

Известные способы получения вынесенных в заглавие соединений были разделены на 7 типов, различающихся образованием связи на заключительном этапе синтеза конденсированной системы бензо[2,1-*b*:3,4-*b'*]битиофена и бензо[1,2-*d*:4,3-*d'*]бистиазола (Рис. 1).

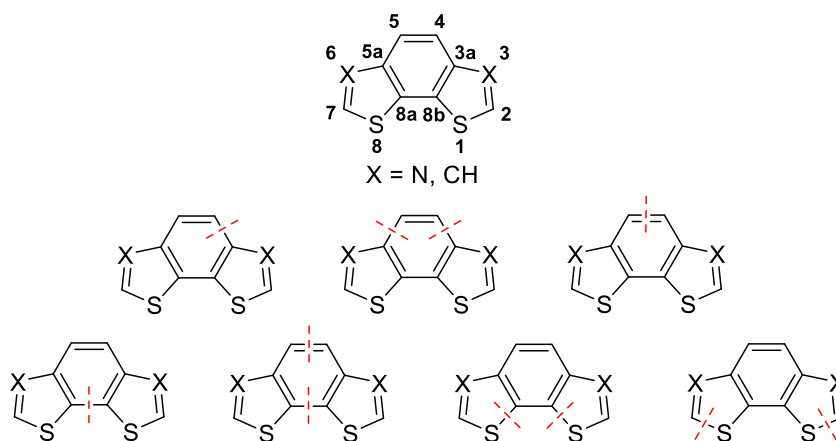
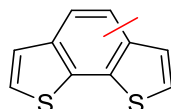


Рисунок 1 – Образование связей на заключительном этапе синтеза производных бензо[2,1-*b*:3,4-*b'*]дитиофена и бензо[1,2-*d*:4,3-*d'*]бистиазола

1.1. Методы, основанные на замыкании одной из связей C(3a) – C(4) или C(5a) – C(5)



В 1974 году австралийскими учеными был разработан способ получения незамещенного фенантрена путем пиролиза 2-этинил-1,1'-бифенила при пониженном давлении и температуре 500-700⁰С [35]. Позднее, в 1999 году, этот метод был распространен на ряд серосодержащих гетероциклических структур (Схема 1). Было установлено, что в циклизацию вступают как производные ацетилена **1,4**, так и хлорвинилзамещенные соединения **2,5** [36]. Выход би- (**3**) и тритиофеновых (**6**) производных находится в пределах 52-69%.

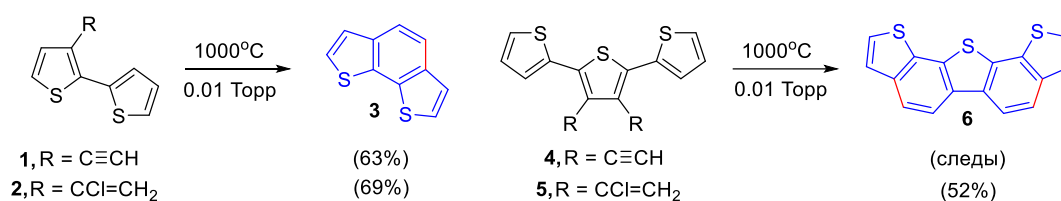


Схема 1

3',4'-Диалкинил-2,2':5',2''-тертиофены **7a-d**, полученные реакцией Стилле или Соногаширы, циклизуются в производные бензотиофена **8a-d** при нагревании в *N*-метилпирролидоне в присутствии ДБУ с выходами 56-75% (Схема 2) [37, 38].

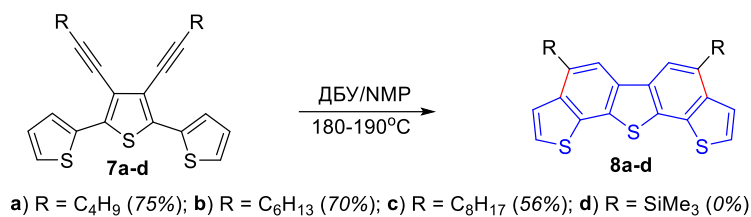


Схема 2

Подобный подход был использован для синтеза ряда полисопряженных систем **10**, **12**, **14**, **16** (Схема 3) [39, 40].

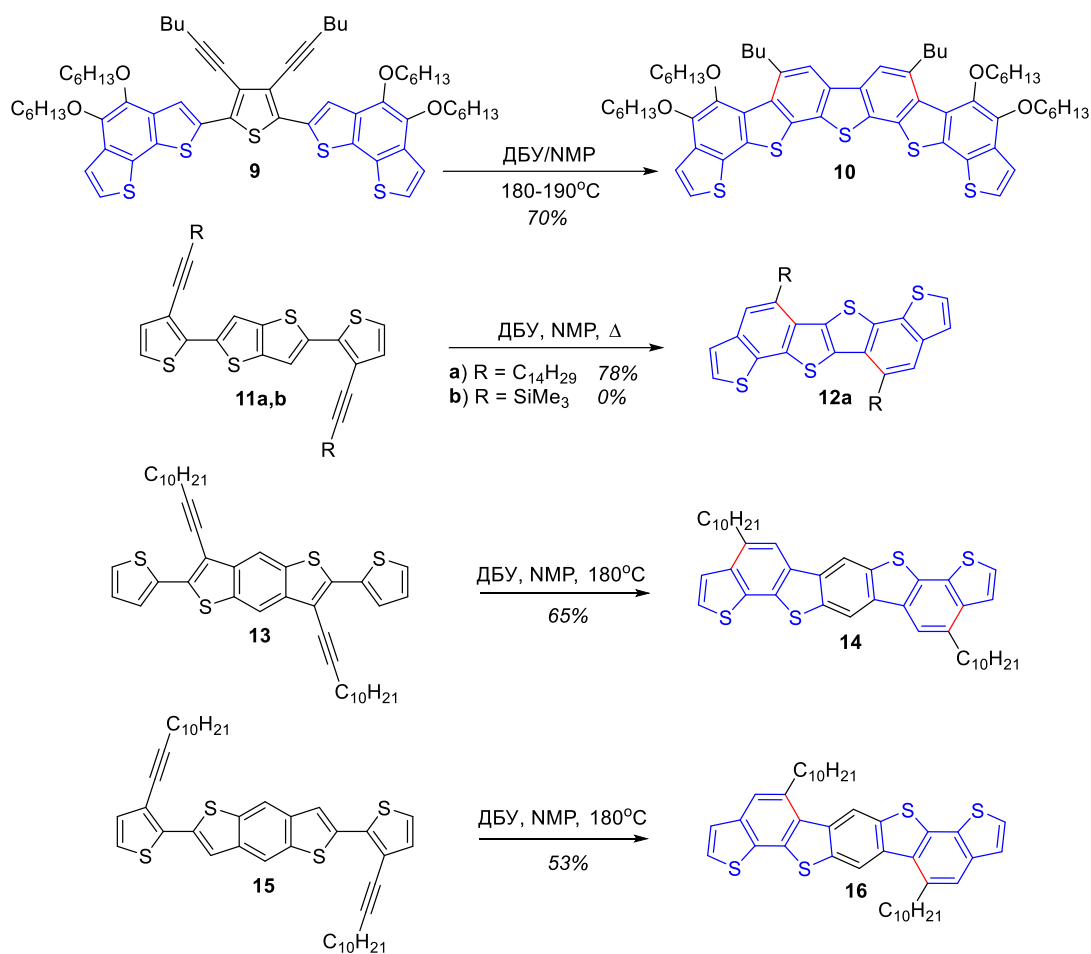


Схема 3

В случае триметилсилил-замещенных производных (таких как соединение **7e**) в аналогичных условиях образовывались трудноразделимые смеси (Схема 4). Терминальные алкины **17a,b** при нагревании с ДБУ не циклизовались. Получить продукт циклизации **8f** из соединений **17a,b** удалось только в условиях катализа PtCl_2 с низкими выходами 20 и 43% соответственно [38].

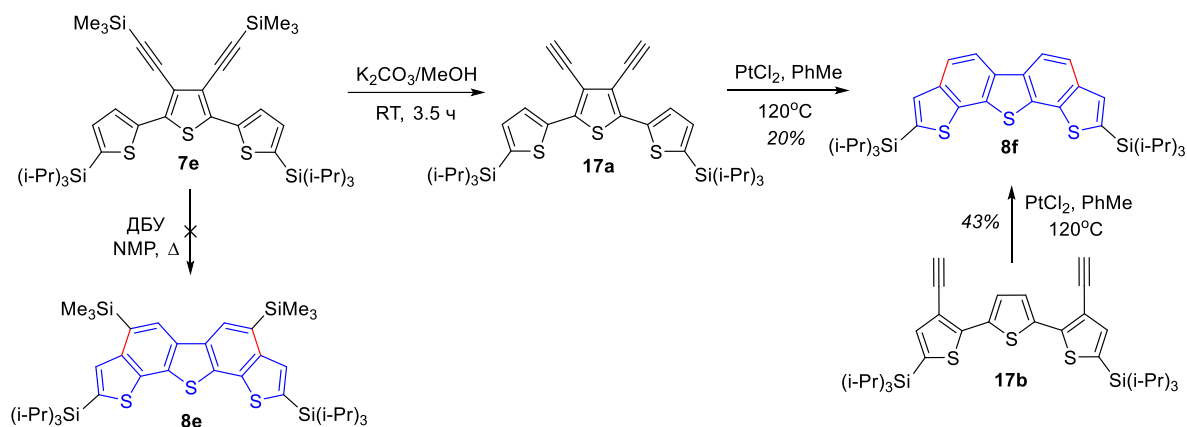


Схема 4

Аналогичным образом, в условиях катализа двуххлористой платиной были получены поликонденсированные системы **19** и **21** с выходами 47 и 10% соответственно (Схема 5) [41, 42].

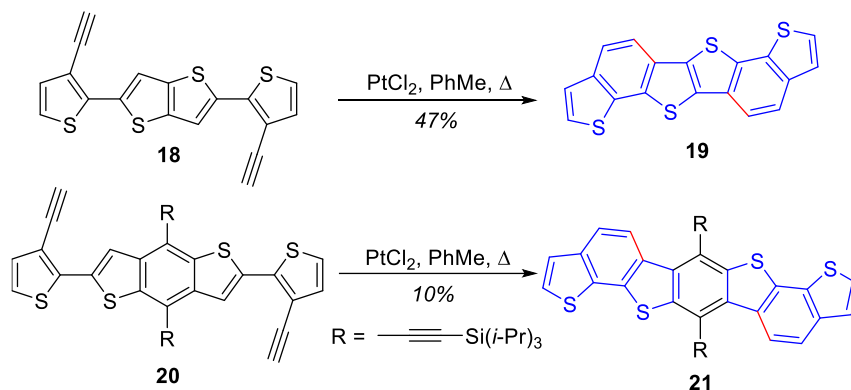


Схема 5

В работе турецких ученых [43] была изучена циклизация 3-этинил-2-((2-(метилтио)фенил)этинил)тиофенов **24** в присутствии молекулярного иода при комнатной температуре. В случае алкилзамещенного тиенилацетилена **24a** единственным продуктом реакции являлся 2-(3-этинилтиофен-2-ил)-3-иодбензо[*b*]тиофен **25a**, тогда как замена алкильного заместителя на арильный приводила к его смеси с 4-иод-5-арилтиено[2,3-*a*]дибензотиофеном **26**. Наибольший выход продукта циклизации (99%) был получен для *n*-метоксифенил замещенного соединения **26f** (Схема 6).

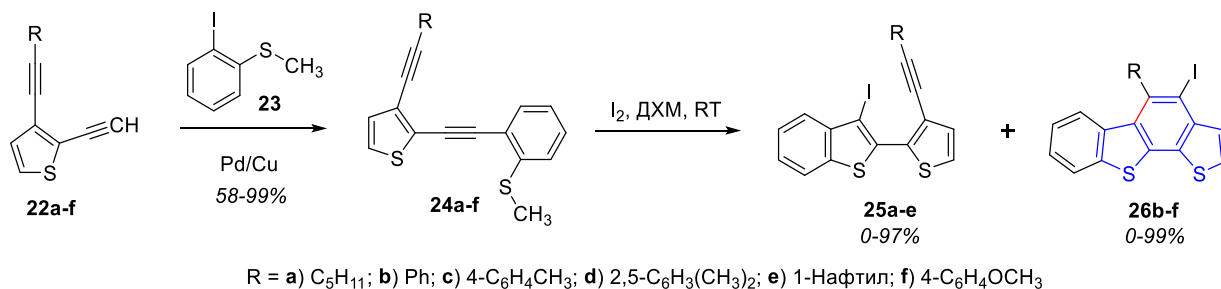


Схема 6

Виниловый эфир **28** также способен превращаться в бензо[2,1-*b*:3,4-*b'*]дитиофен **29** с выходом 60% при действии метансульфоновой кислоты в хлористом метиле [44] (Схема 7).

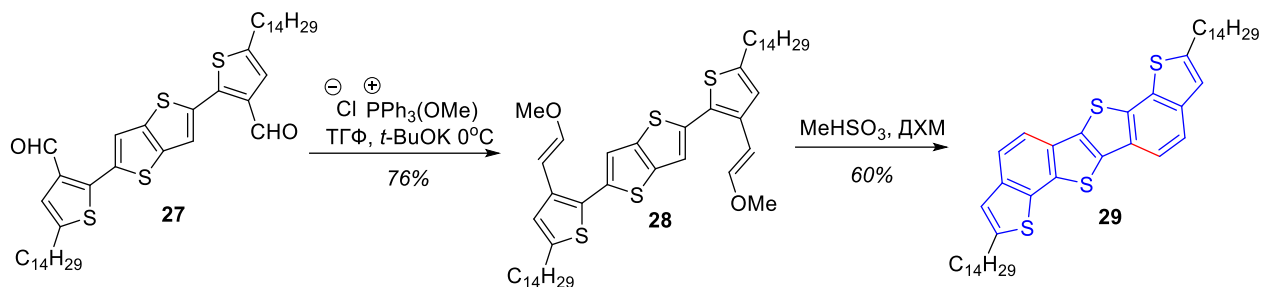


Схема 7

В результате электрофильной атаки карбокатиона, образующегося при действии на оксидан **33** хлорида индия (III), происходит замыкание цикла с образованием соединений **34** с выходами от 40 до 53% (Схема 8) [45].

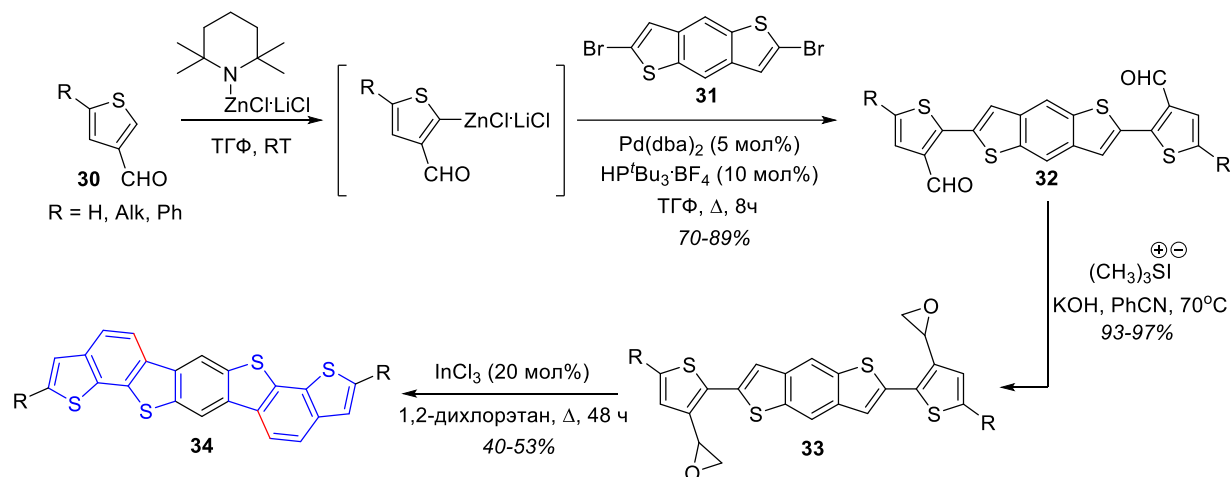


Схема 8

В трифторуксусной кислоте пиримидин **35** подвергается внутримолекулярной циклизации, а образующийся в результате этого интермедиат **37** легко окисляется красной кровяной солью до ароматического продукта **38** с выходом 70% [46] (Схема 9).

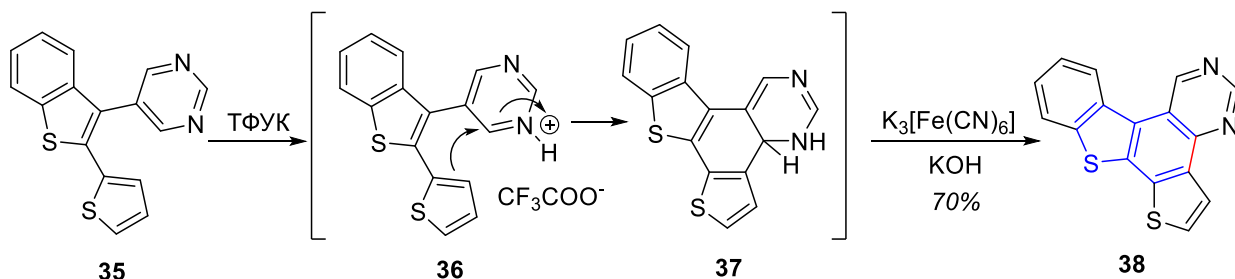


Схема 9

Пожалуй, самым распространенным способом замыкания связи C(3a) – C(4) в вицинально замещенных тиофенах является окислительная циклизация хлоридом железа (III). Так циклизация 2,3-бистиенилбензотиофена **39** протекает в присутствии FeCl_3 в нитрометане при 0°C с выходом 61% (Схема 10) [47].

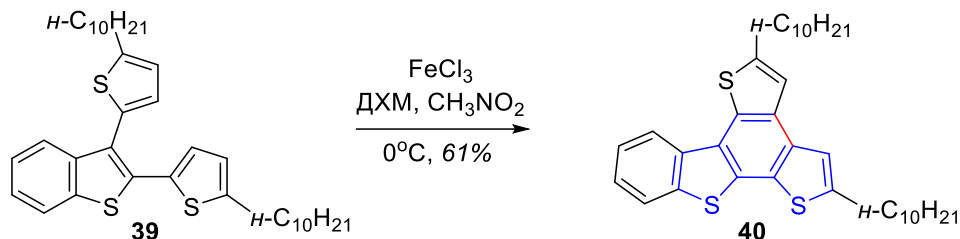


Схема 10

Этим методом были получены функционально замещенные продукты **43** [48, 49] (Схема 11).

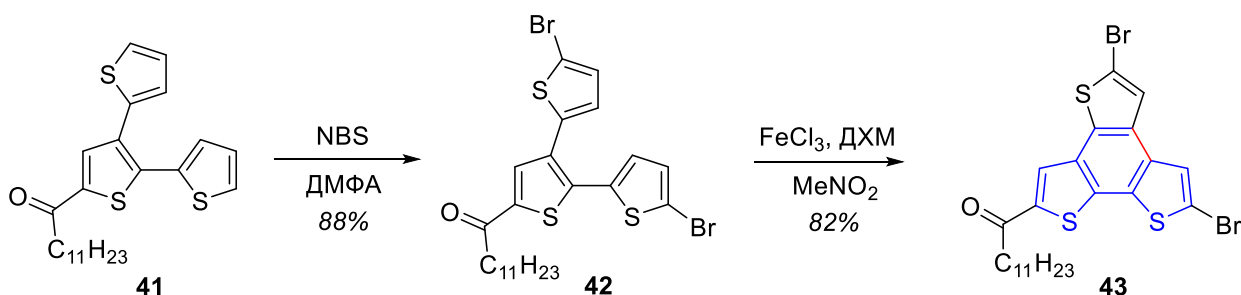


Схема 11

Известно большое число работ, где хлорид железа был использован для циклизации более сложных систем [25, 50–55]. Пример синтеза таких поликонденсированных соединений **46**, использующихся для получения активных компонентов полевых транзисторов (OTFT) [56, 57], представлен на Схеме 12.

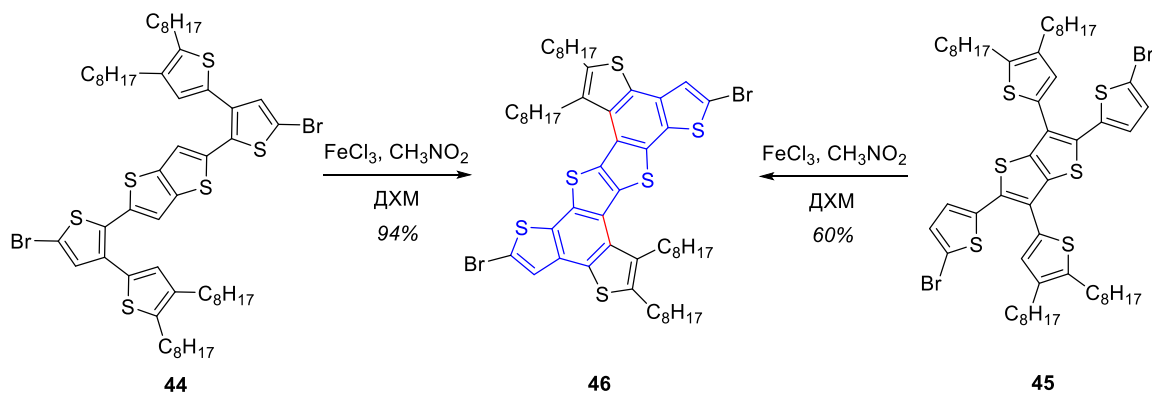


Схема 12

Аналогичным образом синтезируют производные нафтобителиофенов на основе тетраарилтиофенов **47**, **48**. Для соединений **49**, не содержащих алкильных заместителей, лучшие выходы достигаются в хлорбензоле [58, 59] (Схема 13).

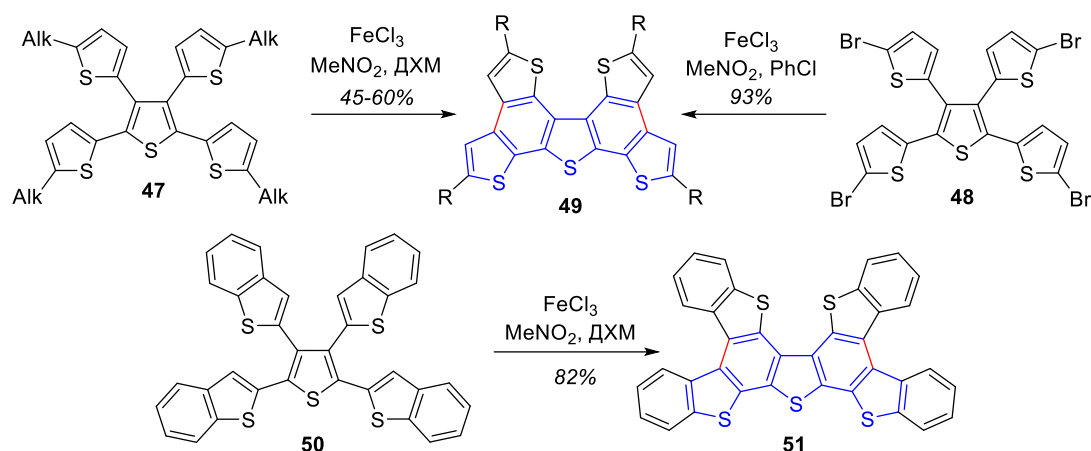


Схема 13

Подобная конденсация была использована также для модификации красителей BODIPY **52**, **54** [60]. Выходы продуктов **53**, **55** составили 78-98% (Схема 14).

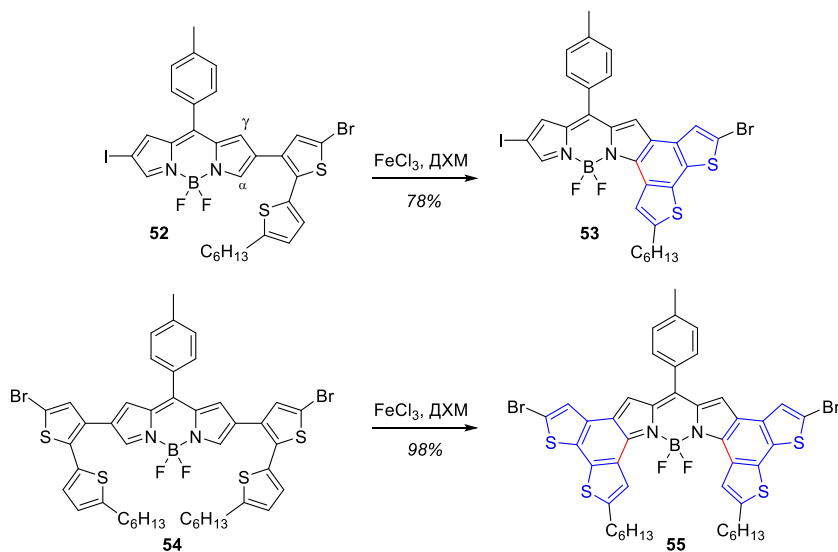


Схема 14

Фотохимическая циклизация многоядерных ароматических соединений в присутствии окислителей, таких как молекулярный иод или кислород воздуха, впервые была описана Мэллори (Mallory) в 1984 году [61]. В 1989 году данный подход был использован для получения изомерных тертиофенов **56a-d** [62]. Реакцию проводили путем облучения разбавленных растворов светом с длиной волны 350 нм в присутствии каталитических количеств иода. Лучшие выходы (74%) соединения **57a** были получены при циклизации 2,2':3',2''-тертиофена **56a** (Схема 15).

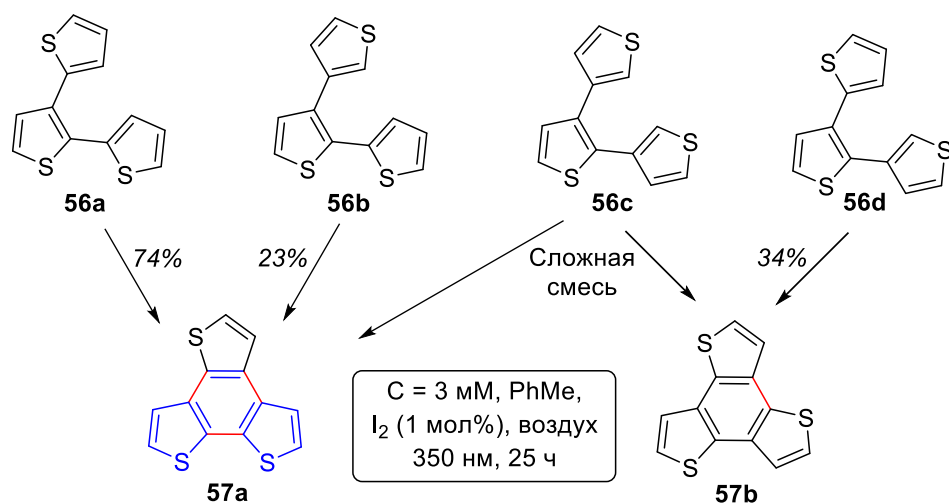


Схема 15

Фотохимический подход также нашел свое применение для синтеза гелиценоподобных структур [63] **60** с выходом более 90% при облучении производного тертиофена **59** светом с длиной волны 365 нм в присутствии иода (Схема 16).

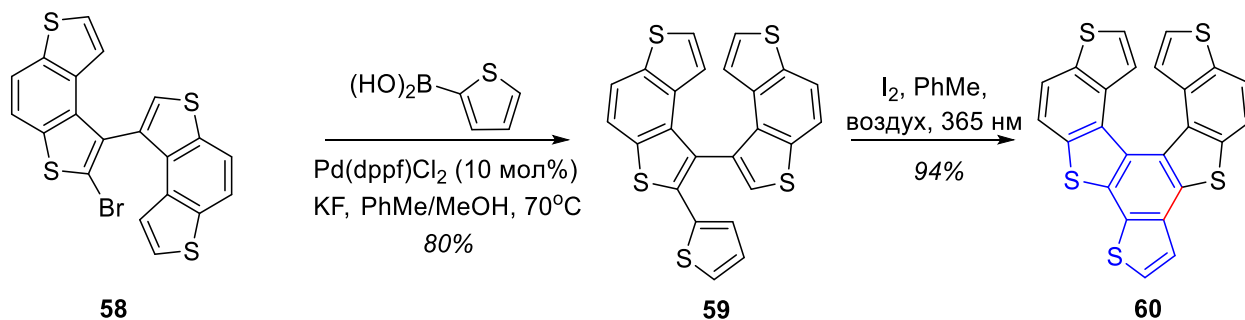


Схема 16

Проведение циклизации алкенов **61** под действием света с $\lambda_{\text{max}} = 365$ нм в присутствии иода позволило получить бензобитиофены **62** [64]. Добавление в реакционную смесь пропилен оксида (PO) привело к повышению выхода продуктов **62** более чем в 2 раза. Предполагается, что добавка PO способствует удалению из реакционной среды HI, который может приводить к протеканию побочных процессов (Схема 17).

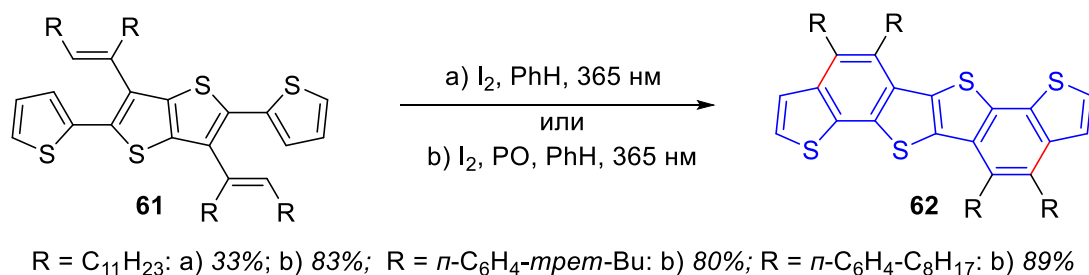


Схема 17

Известен всего лишь один пример образования связи C(3a) – C(4) путем палладий катализируемого кросс-сочетания. Так, учеными из Тайваня была получена серия халькогенофено[2',3':5,6]бензо[2,1-*b*:3,4-*b'*]битиофенов **72-76** и селенофенов **77-80** внутримолекулярной реакцией Хека [65] (Схема 18).

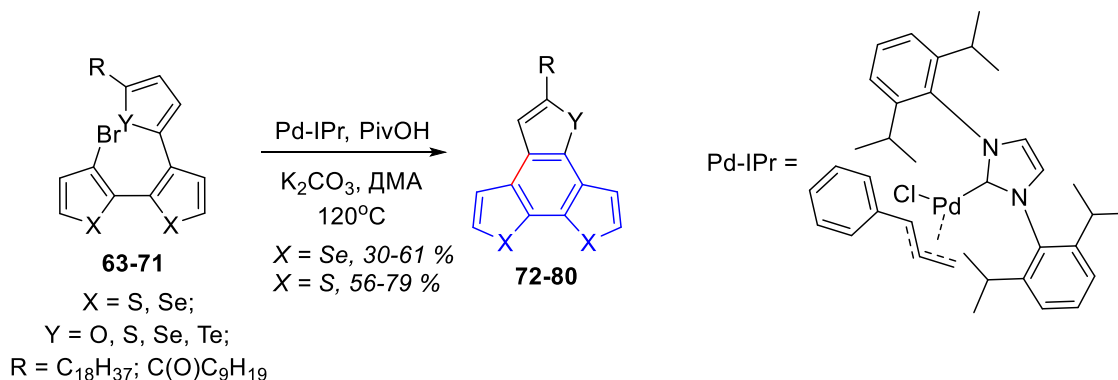
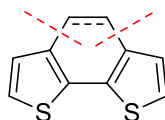


Схема 18

1.2. Методы, основанные на одnoreакторном построении связей C(3a) – C(4) и C(5a) – C(5)



4,5-Дизамещенные бензо[2,1-*b*:3,4-*b'*]битиофены **82** были получены реакцией диалкил- и диарилзамещенных ацетиленов с 3,3'-дидиод-2,2'-битиофеном **81** при нагревании в ДМФА в присутствии ацетата палладия [66–70]. Выходы соединений **82** находились в интервале 39-72% (Схема 19).

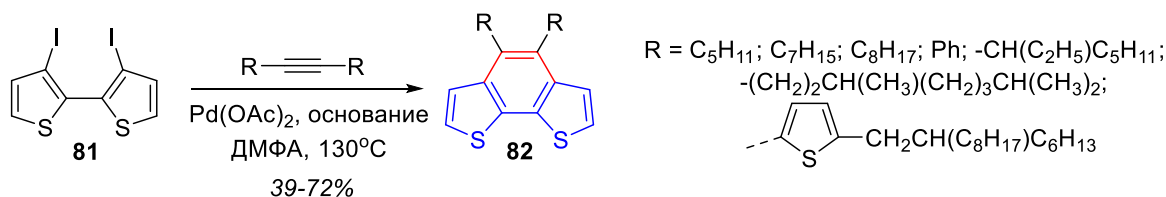


Схема 19

Синтез дитиено[3,2-*e*:2',3'-*g*]индазола **85** осуществлен сочетанием 4-бромпиразола **83** и 3-бром-2,2'-битиофена **84** в присутствии Pd(OAc)₂ с выходом 48% (Схема 20) [71].

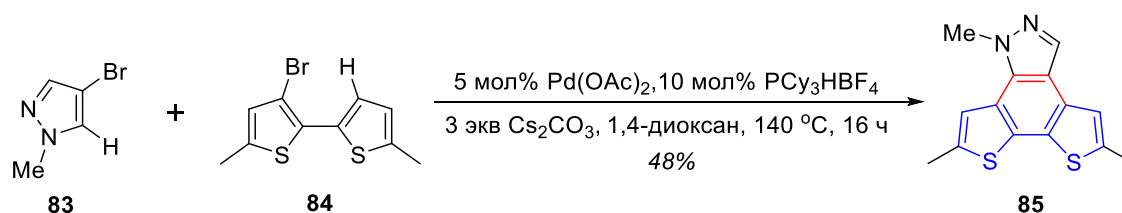


Схема 20

В работах [72–74] для синтеза бензо[2,1-*b*:3,4-*b'*]битиофенов **88**, **90** использовалась реакция Сузуки боранов **87** и бромированных по положениям 3 и 3' 2,2'-битиофенов **86** и дибензо[*b*]тиофенов **89** (Схема 21).

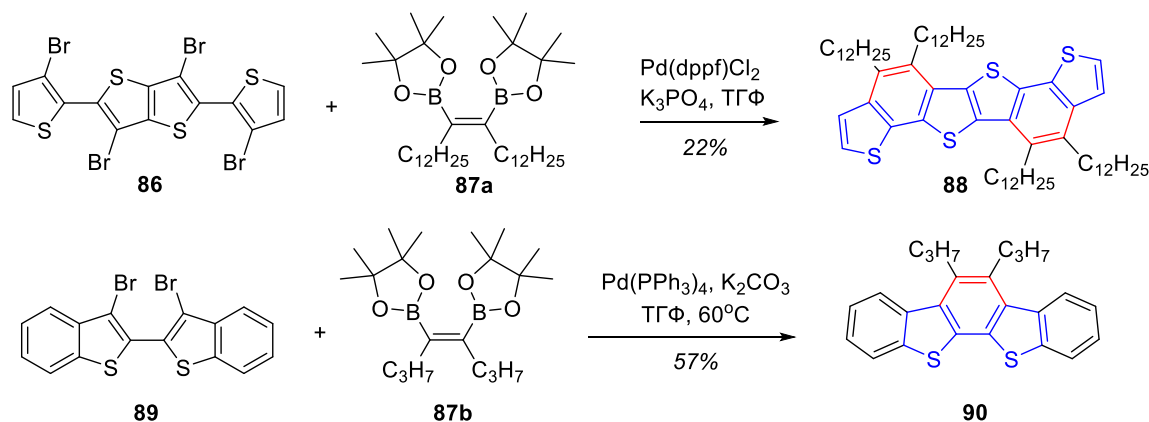


Схема 21

При взаимодействии *o*-дибромбензола и 9-станнафлуорена **91** в присутствии палладиевого катализатора протекает реакция Стилле с образованием нафто[2,1-*b*:3,4-*b'*]битиофена **93** с выходом 74% (Схема 22) [75].

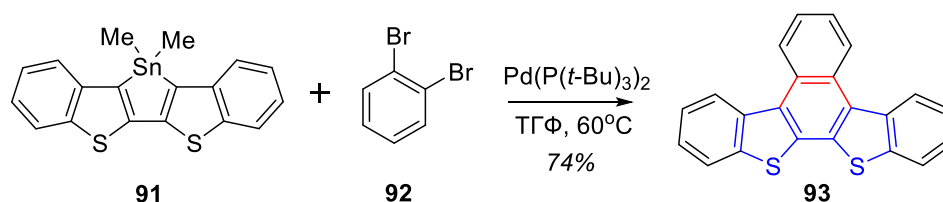


Схема 22

3,7-Диод-2,6-ди(тиофен-2-ил)бензо[1,2-*b*:4,5-*b'*]дитиофен **94** при нагревании с бисдецилацетиленом в диметилацетамиде в присутствии ацетата палладия, пиваловой кислоты и поташа превращается в поликонденсированное производное **95** с выходом 36% (Схема 23).

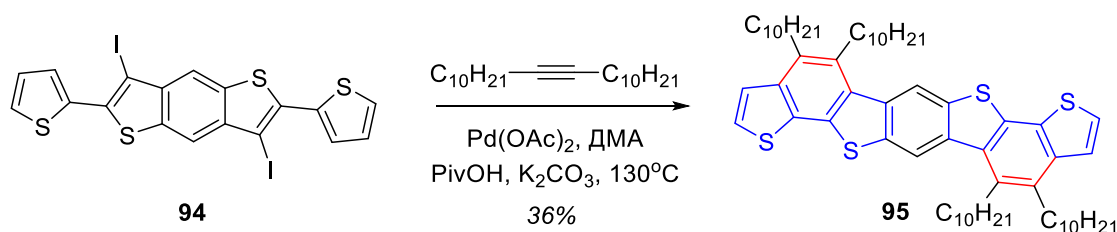


Схема 23

Присоединение 3-метоксипропина к 2,2'-битиофену **96** в присутствии нонафлата индия (III) в качестве кислоты Льюиса, приводит к 4-метилбензо[2,1-*b*:3,4-*b'*]битиофенам **97** с выходом 40% (Схема 24) [76, 77].

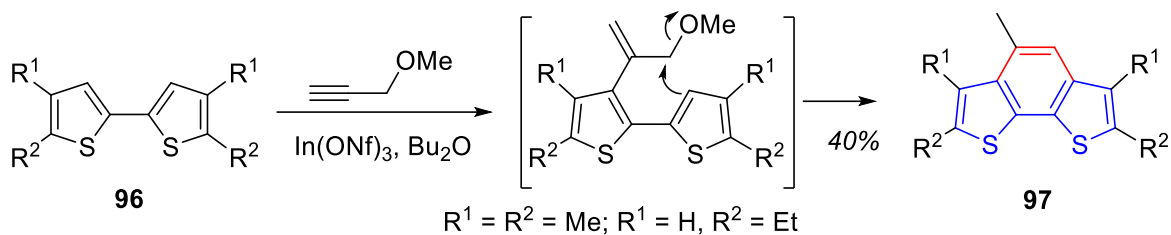


Схема 24

При сплавлении диэтилбутиндиоата с 2,2'-дibenзотиофеном **98** при 190 °С в присутствии каталитических количеств ионола было получено конденсированное производное **99**, содержащее две сложноэфирные группы в бензольном ядре с выходом 45% [78] (Схема 25).

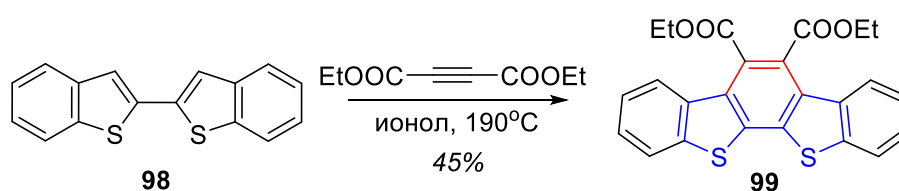


Схема 25

В 2,2'-дibenзотиофене **100** наиболее уязвимыми положениями для электрофильной атаки являются C(3) и C(3') атомы. По этим положениям в кислой среде протекает атака нингидрина [79]. После каскада превращений в реакции образуется хромон **102** с выходом 70% (Схема 26).

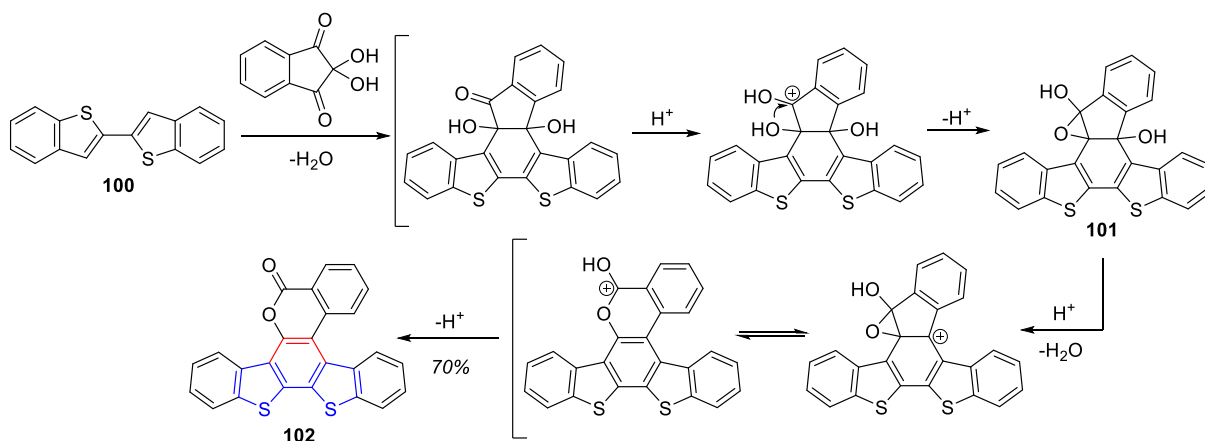


Схема 26

Необходимо отметить, что 3,3'-дibром-2,2'-бифенилы довольно часто используются для синтеза бензобифенидионов **105**, **106** [80–83]. С этой целью 5,5'-дизамещенный 3,3'-дibром-2,2'-бифенил **103** вводят в реакцию с бутиллитием, солью одновалентной меди (I), а затем с производными щавелевой кислоты. При использовании в этой реакции оксалилхлорида выход

соединения **105** невелик (20%), однако, его удастся увеличить до 57% путём замены хлорангидрида на 1,4-диметилпиперазин-2,3-дион **104** (Схема 27).

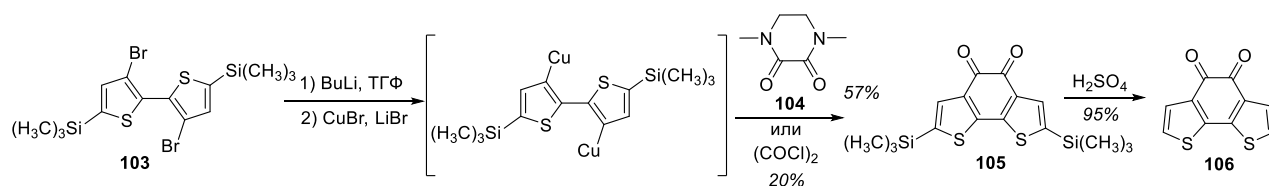


Схема 27

Бензобитиофен-4,5-дион также может быть получен ацилированием 5,5-дизамещенных 2,2'-бितिофенов **107** оксалилхлоридом в присутствии безводного хлорида алюминия и пиридина при -20 °С [84]. Вследствие низкой нуклеофильности положений 3 и 3' тиофеновых ядер выходы реакции невысоки и составляют 25-48%. Также необходимо отметить, что подобный синтез возможен только для 5,5-дизамещенных субстратов **107** (Схема 28). Однако, ввиду доступности исходных соединений **107** этот метод является довольно популярным.

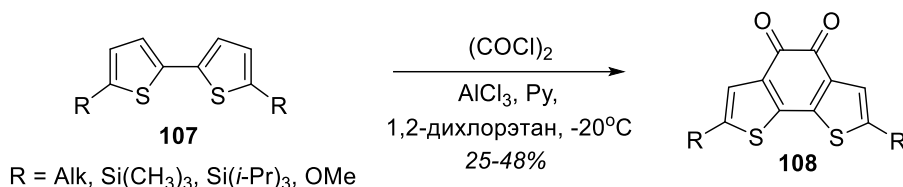


Схема 28

Необходимо отметить, что diketones **105**, **106**, **108** довольно широко используются в синтезе аннелированных по положению C(4)-C(5) бензобитиофенов. Наиболее распространенным подходом является их конденсация в кислой среде с *o*-фенилендиамином и его производными [81, 83–88], с 2,3-диаминопиридином [83, 84], 2,3-диаминонафталином [89] и 4,5-диаминобензо[2,1-*b*:3,4-*b'*]бितिофеном [80, 82, 90] с образованием пиазинового цикла. Выход реакции составляет 57-88% (Схема 29).

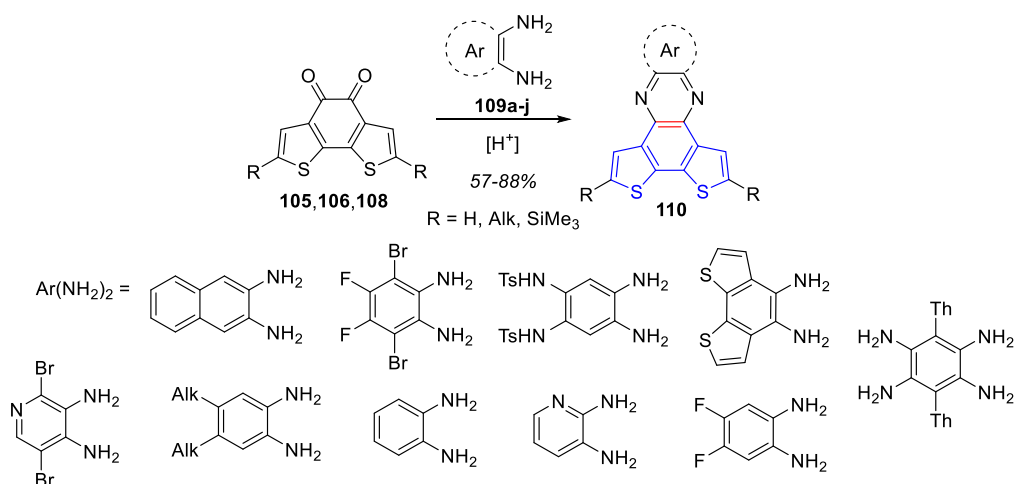


Схема 29

В работе [91] для синтеза дитиено[3,2-*f*:2',3'-*h*]хиноксалина **112** была использована соль диалкилдиамин. Реакцию проводили при нагревании раствора соединений **106** и **111** в метаноле с пиридином. Выход продукта **112** составил 60% (Схема 30).

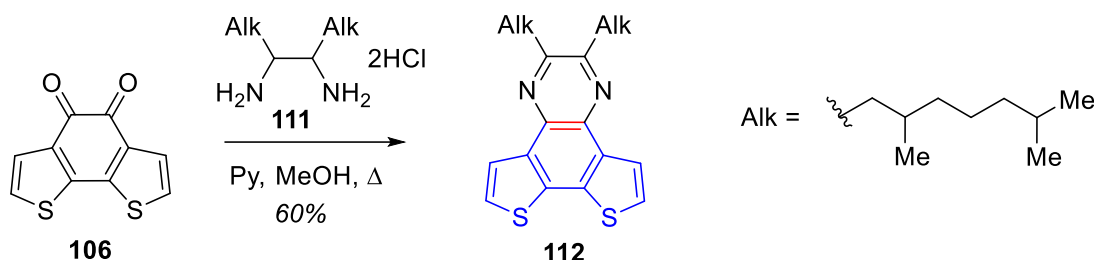


Схема 30

Восстановление карбонильных групп дикетона **106** цинком в присутствии уксусного ангидрида [10, 92–95] приводит к диацетоксизамещенным бензобитиофенам **113**, которые при нагревании с алкилгалогенидами в присутствии Cs_2CO_3 превращаются в соответствующие диалкоксипроизводные **114**. Эти же соединения были получены восстановлением дикетона **106** дитионитом натрия и последующим алкилированием, без выделения, образующегося 4,5-дигидроксibenzo[2,1-*b*:3,4-*b'*]бितिофена. Однако, в этом случае выход **114** не превышал 25% (Схема 31) [93].

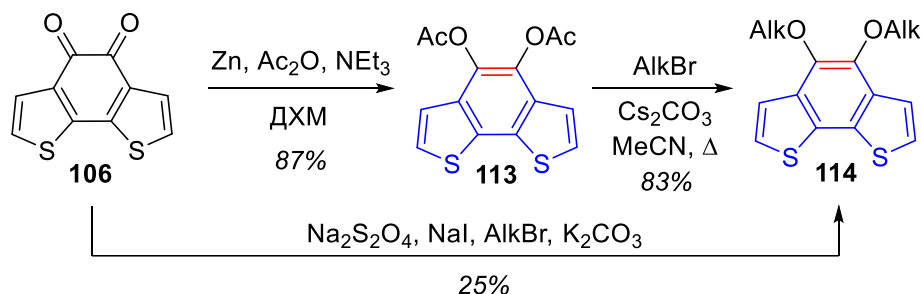


Схема 31

Взаимодействием бензобитиофен-4,5-диона **106** с ароматическими альдегидами в присутствии ацетата аммония в уксусной кислоте были получены 2-арилдитиено[3',2':3,4;2'',3'':5,6]бензо[1,2-*d*]имидазолы с выходом 47-74% (Схема 32) [96–99].

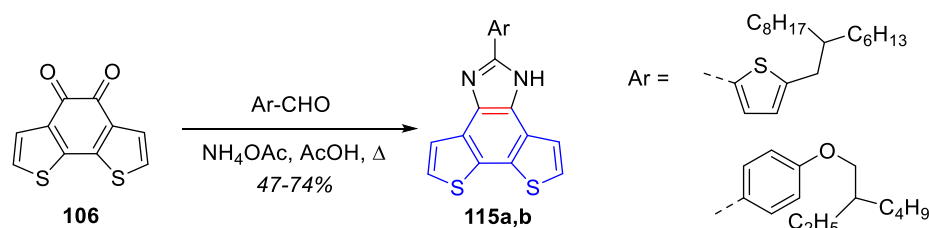


Схема 32

Диоксимы бензо[2,1-*b*:3,4-*b'*]дитиофен-4,5-дионов **106** используются для синтеза дитиофен[3',2':3,4;2'',3'':5,6]бензо[1,2-*c*][1,2,5]оксадиазолов **119**, [1,2,5]тиадиазолов **120**, [1,2,5]селенодиазолов **121** и [1,2,3]триазолов **118** [80]. Синтез оксадиазола **119** был осуществлен без выделения диоксима **116** путём нагревания соли гидроксилamina и диона **106** [80, 100]. Для получения соединений **118**, **120**, **121** предварительно был получен диамин **117** восстановлением диоксима **116** гидразин-гидратом над Pd/C, который при обработке хлористым тионилем в ДМФА [100–102] или хлористым сульфуром в CH₂Cl₂ [103, 104], окисью селена в этаноле [100] или нитритом натрия в уксусной кислоте [80] превращался в соединения **120**, **121** и **118** с выходами 82/78%, 88% и 75% соответственно (Схема 33).

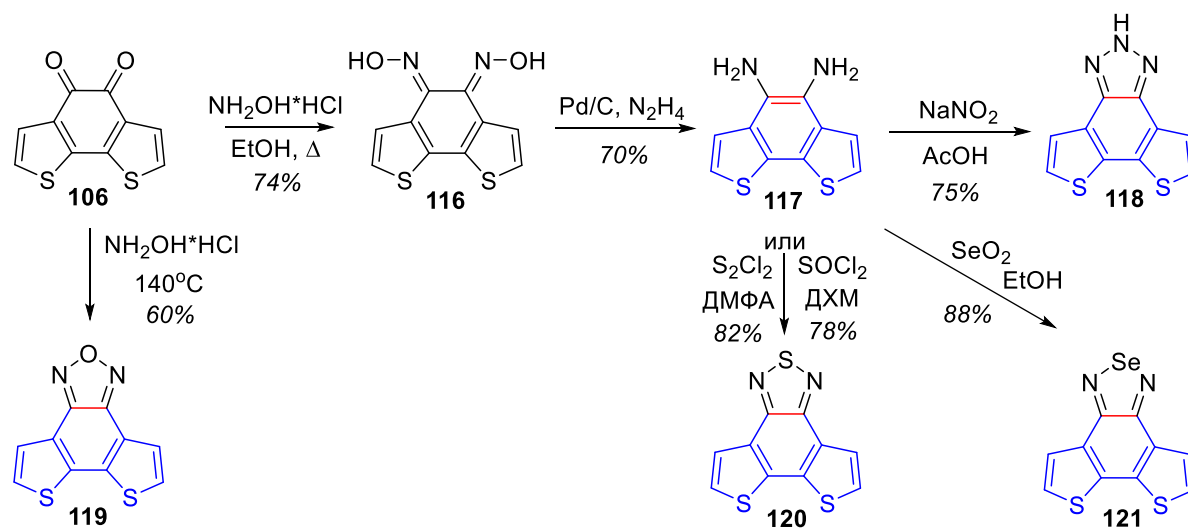
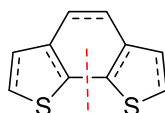
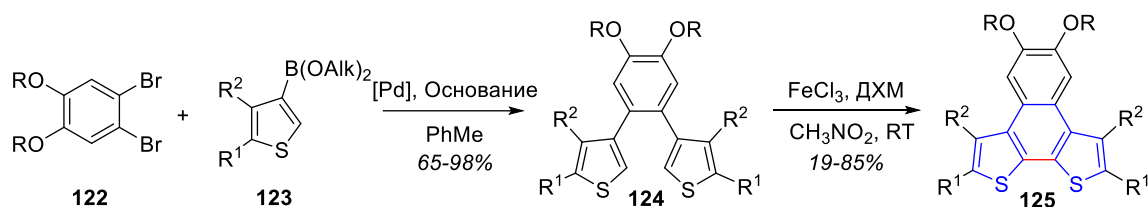


Схема 33

1.3. Методы, основанные на замыкании связи C(8a) – C(8b)



Для группы этих методов синтеза бензо[2,1-*b*:3,4-*b'*]дитиофенов наиболее популярным являются подход основанный на окислительном сочетании тиофеновых ядер. Исходные соединения в этом случае, как правило, получают реакцией кросс-сочетания. Так, реакцией Сузуки *o*-дибромбензола **122** с борорганическими соединениями **123** были получены *o*-битиенилбензолы **124**, которые при окислении FeCl₃ превращались в нафто[2,1-*b*:3,4-*b'*]дитиофены с выходами 19-85% (Схема 34) [13, 19, 105–111].



a. $R^1 = R^2 = H$; b. $R^1 + R^2 = -CH=CF-CH=CH-$; c. $R^1 + R^2 = -CH=CH-S-$
 $R = CH_3; C_6H_{18}; C_{10}H_{21}; C_{12}H_{25}; CH_2CH(C_{10}H_{21})C_8H_{17}$

Схема 34

Увеличение числа тиофеновых ядер, способных к сочетанию приводит к снижению выхода реакции. Например, тетратиеноантрацен **127a** при действии $FeCl_3$ образуется с выходом всего лишь 10% [112, 113]. Блокирование одного положения тиофенового ядра заместителем приводит к росту выхода продукта конденсации **127b** с 10 до 34%. Выход коранулена **129** [114], полученного этим методом, составил 27% (Схема 35).

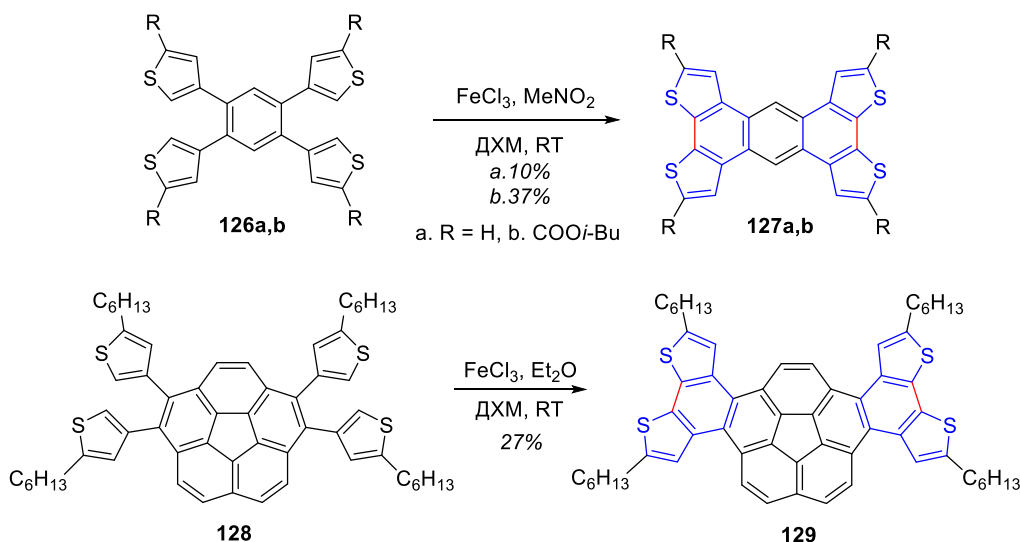


Схема 35

Для внутримолекулярного сочетания тиофеновых ядер в гексатиенилбензоле **131**, полученном из битиенилацетилена **130**, в качестве окислителя был использован перхлорат железа [115]. Реакция приводила к смеси продуктов **132** и **133** с выходами 13 и 3%, соответственно (Схема 36).

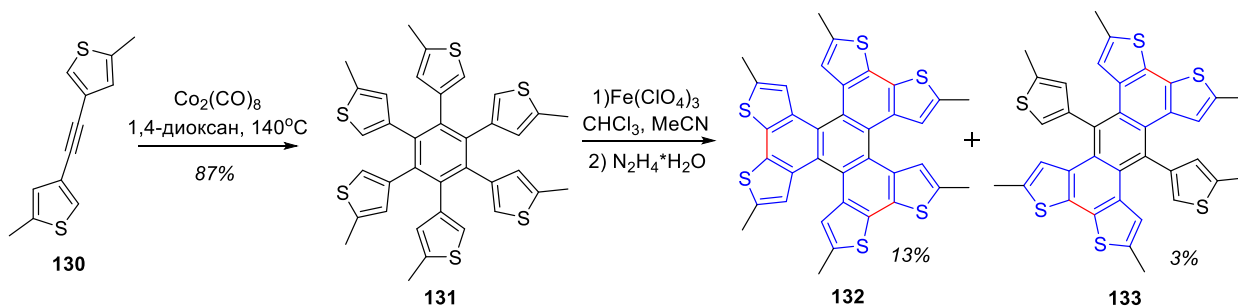


Схема 36

В окислительное сочетание также могут вступать гетероциклические соединения с вицинально расположенными тиофеновыми заместителями. Так, дитиено[3',2':3,4;2'',3'':5,6]бензо[1,2-*d*]тиазолы **136** были получены из 4,5-ди(тиофен-3-ил)тиазола **135** при действии хлорида железа в нитрометане с выходом 79% (Схема 37) [49, 116].

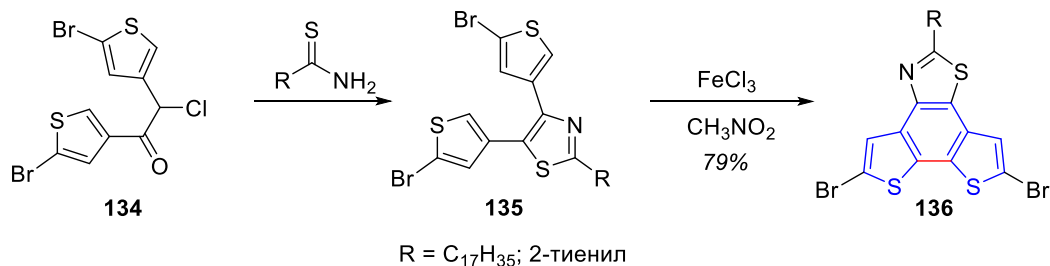


Схема 37

3,4-Дитиенилзамещенные сукцинимиды **138** в аналогичных условиях превращаются в 5-алкил-4*H*-дитиено[3,2-*e*:2',3'-*g*]изоиндол-4,6(5*H*)-дионы **139** с выходом 50-56% (Схема 38) [117].

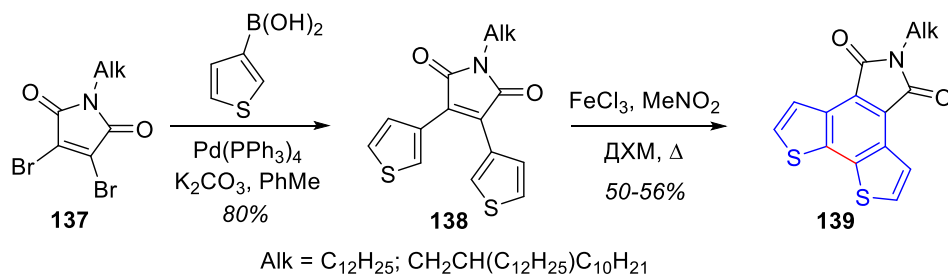


Схема 38

Тиофензамещенный краситель BODIPY **140** при действии хлорида железа в дихлорметане циклизуется с образованием соединения **141** (Схема 39) [118]. Необходимо отметить, что в этом случае выход продукта **141** несколько ниже, чем при использовании альтернативного подхода, в котором новая связь образуется между тиофеном и пирролом (см. Схему 14).

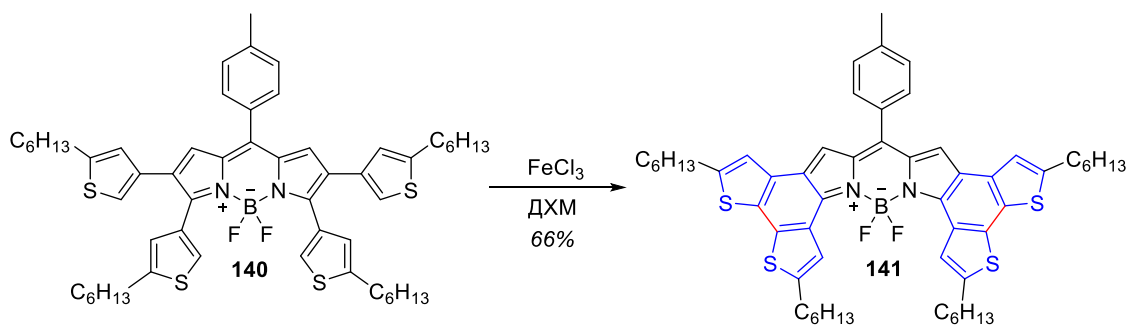


Схема 39

2,3-Дитиенилзамещенный циклопент-2-енон **142** был превращен в 5,6-дигидро-4*H*-индено[5,4-*b*:6,7-*b'*]дитиофенон-4 **143** действием FeCl₃ в дихлорметане. Последующее его галогенирование и реакция с тиамидом пальмитиновой кислоты без выделения привели к производному тиазола **144** с выходом 71% (Схема 40) [119, 120].

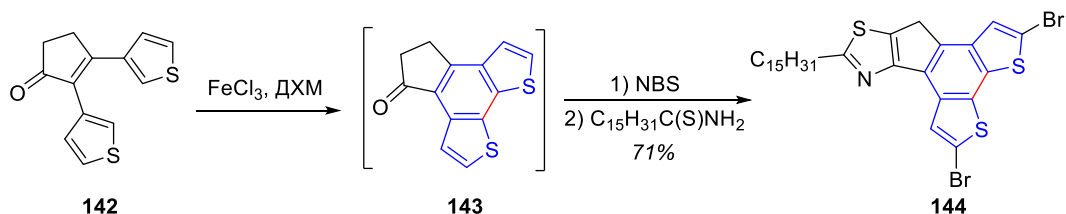


Схема 40

В литературе имеется немало примеров использования 2,3-дихлор-5,6-дицианобензохинона (DDQ) в присутствии кислоты Льюиса или Брэнстеда для окислительного сочетания тиофеновых ядер с целью построения связи C(8a)-C(8b). Исходные 2,3-диарилтиофены чаще всего получают Pd-катализируемыми реакциями кросс-сочетания. Так, реакцией Сузуки из соединения **145** и 3-тиенилборной кислоты **146** были получены 3,2':3',3''-тертиофены **147**, которые при действии DDQ и BF₃·Et₂O превращались в бензо[1,2-*b*:3,4-*b'*:6,5-*b''*]тритиофены **148** с выходами 16-82% (Схема 41) [121–128].

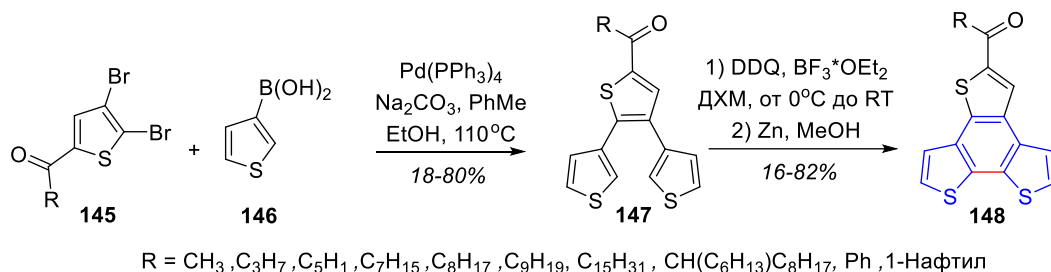


Схема 41

Аналогичным образом были получены бензобитиофены **150**, **152**, **154**, конденсированные с карбо- и гетероциклами (Схема 42) [129–131].

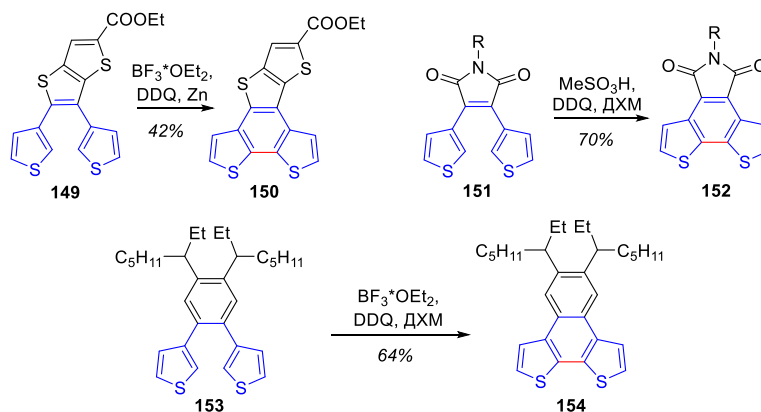


Схема 42

В работе [132] исходное соединение для синтеза бензобитиофена **158** получено конденсацией Перкина 3-тиофенуксусной кислоты **155** с тиофен-3-карбальдегидом **156** с последующей этерификацией. Окислительное сочетание метилового эфира 2,3-ди(тиофен-3-ил)акриловой кислоты **157** при действии DDQ и метилсульфонокислоты привело к метил бензо[2,1-*b*:3,4-*b'*]битиофен-4-карбоксилату **158** с выходом 63% (Схема 43).

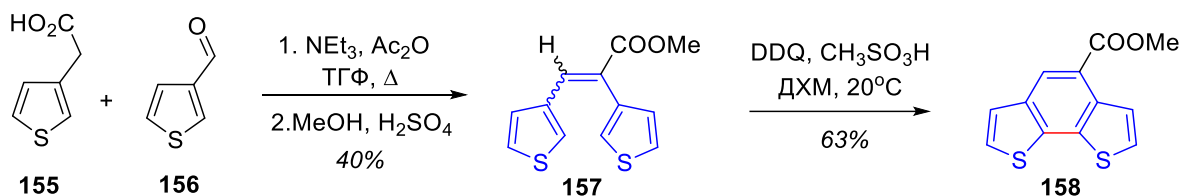


Схема 43

Еще один популярный подход основан на фотохимической циклизации. Исходные дитиенилзамещенные карбо- или гетероциклические соединения для этих целей чаще всего получают реакциями Сузуки и Хека [91, 108, 133–136]. Для синтеза нафтобитиофенов **161** используют промотируемую иодом окислительную фотоциклизацию (реакцию Мэллори) (Схема 44).

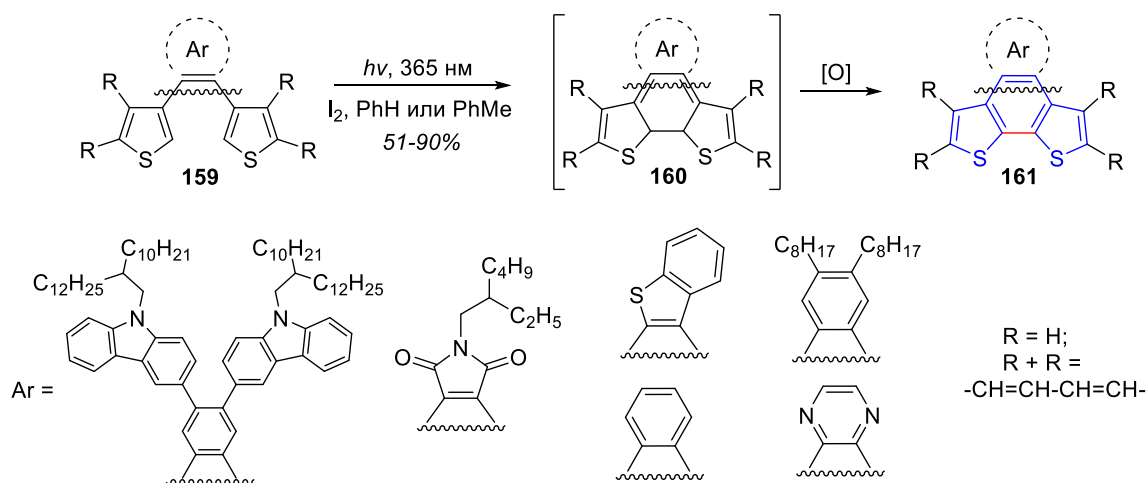


Схема 44

Наиболее низкий выход (51%) был получен для бисбензотиофензамещенного пиразина [133], в остальных случаях выход реакции не опускался ниже 70%.

При увеличении акцепторных свойств центрального ядра выхода продукта уменьшался. Так, циклизация дипиразино[2,3-*f*:2',3'-*h*]хиноксалина **162**, полученного трехкомпонентной конденсацией дитиофенилэтан-1,2-диона, октадецен-9,10-диона и гексаминобензола [137], привела к соединению **163** с выходом 47%.

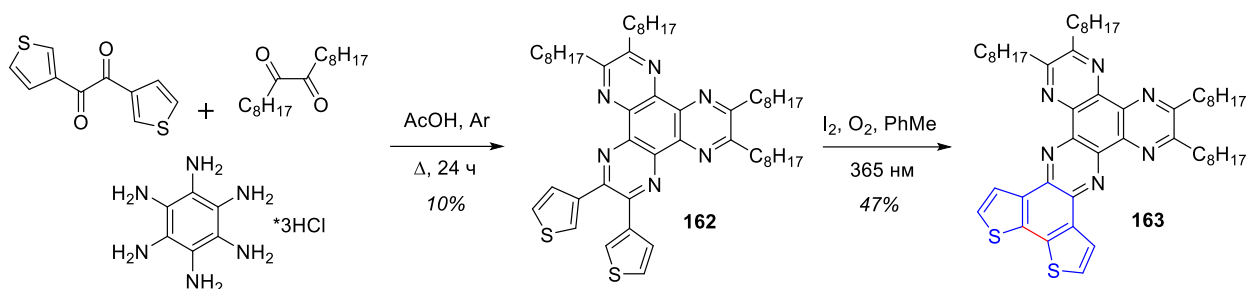


Схема 45

Дибензотиофензамещенные гетероциклические системы, содержащие во втором положении тиофенового ядра донорный заместитель, обладают фотохромизмом, то есть способностью изменять свои фотофизические свойства под действием излучения. При действии УФ-света они конденсируются в общую электронную систему. Этот процесс может протекать в обратном направлении при облучении светом с большей длиной волны. Поэтому, такие соединения хорошо зарекомендовали себя как оптические переключатели [138]. Моно-2-алкоксизамещенное производное бензотиофена **165** при подкислении реакционной смеси превращается в производное нафто[2,1-*b*:3,4-*b'*]битиофена **166** (Схема 46) [139].

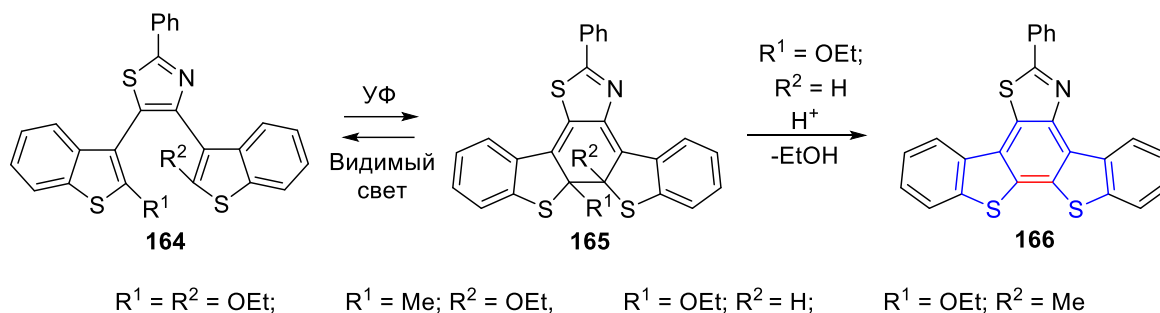


Схема 46

В 2009 году была изучена фотохимическая циклизация тетратиенил-1-фенил-1*H*-фосфол-1-оксида **167a** и его сернистого аналога **167b** [140]. Фотоциклизацию проводили с использованием ламп мощностью 150 Вт с длиной волны испускания 365 нм. Выходы соединений **168a,b** были невелики – 26 и 10% соответственно.

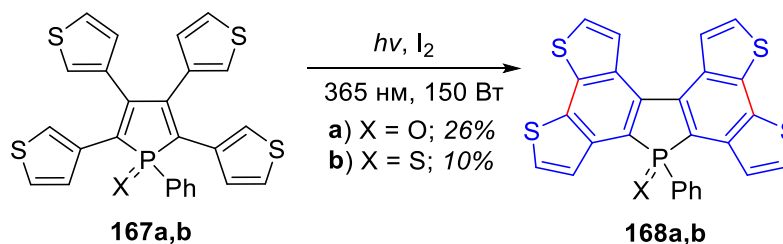


Схема 47

В 2013 году японскими учеными удалось получить тетратиенонафталин **171** при облучении тетратиенилэтилена **169** светом с длиной волны 350 нм в присутствии иода с выходом 23% (Схема 48). При использовании ртутной лампы высокого давления со светофильтром (313 нм, 500 Вт) и последующем электрохимическом окислении, реакцию удалось провести ступенчато и выделить промежуточный продукт **170** с выходом 19%, дальнейшее электрохимическое окисление которого приводило к тетратиенонафталину **171** с низким выходом (7%) [141].

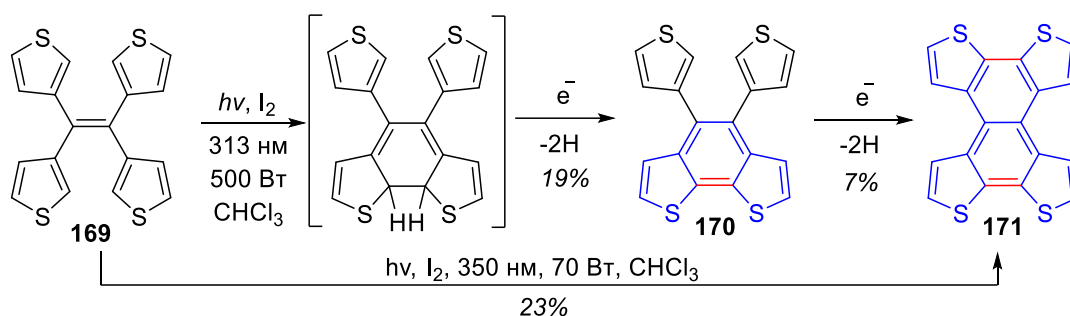


Схема 48

Тиофеновые и бензотиофеновые аналоги стильбена вступают в реакцию Мэллори с образованием конденсированных производных бензо[2,1-*b*:3,4-*b'*]бителиофена **173** с выходами около 20% (Схема 49) [142].

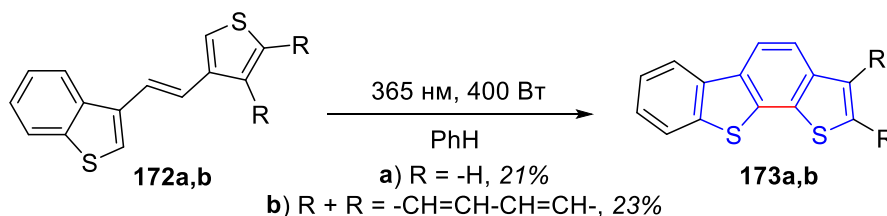


Схема 49

Конденсированное производное нафто[2,1-*b*:3,4-*b'*]бителиофена **93** было получено также из 1,2-бис(бензо[*b*]тиофен-3-ил) бензола **174**, который вначале литировали действием *n*-BuLi, затем подвергали переметаллированию с использованием $CuCl_2$ при пониженной температуре. При нагревании полученного медьорганического соединения **176** в присутствии $CuCl_2$ до комнатной температуры происходило образование конденсированной структуры **93** с выходом 34% (Схема 50) [133].

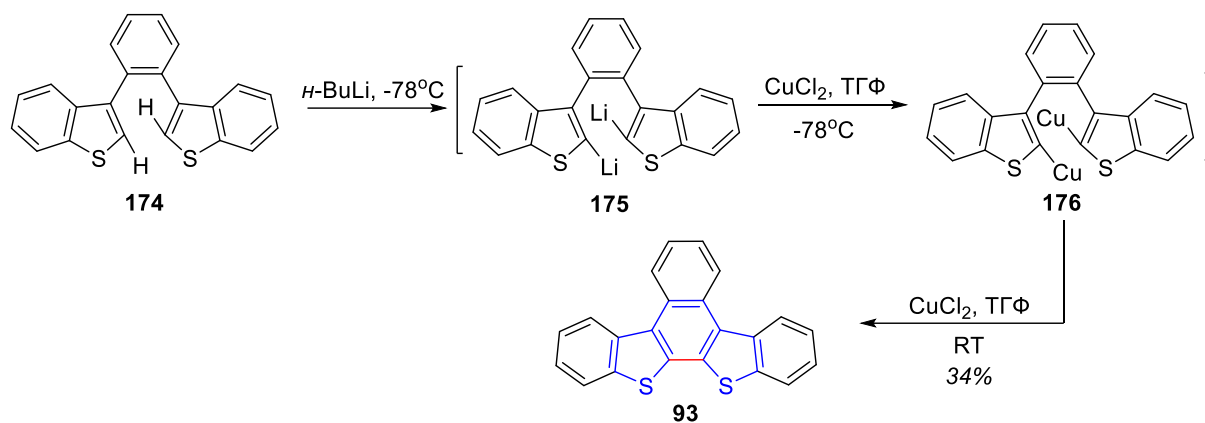


Схема 50

Позднее для образования связи C(8a)-C(8b) была использована классическая реакция Ульмана. При нагревании тетрабромпроизводного **178** в течение 14 часов при температуре 110°C в диметилформамиде с порошком меди получен 2,8-дибром-5-додецил-4*H*-дитиено[3,2-*e'*:2',3'-*g*]изоиндол-4,6(5*H*)-дион **179** с выходом 61% (Схема 51) [143].

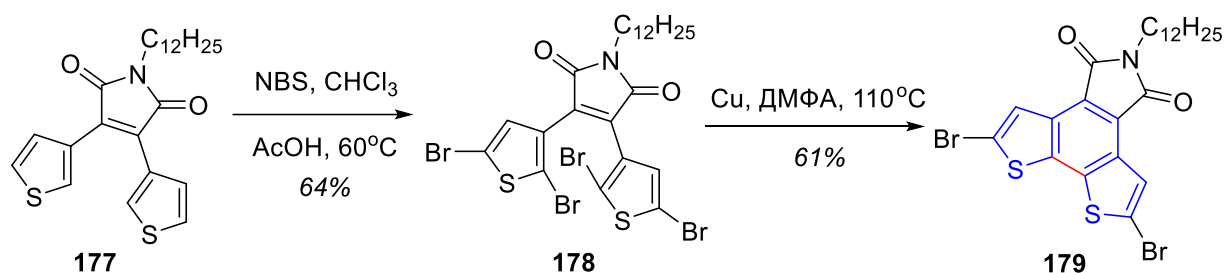


Схема 51

Pd-Катализируемое сочетание тиофеновых ядер для построения связи C(8a)-C(8b) используется довольно редко. Тем не менее из соединений **180** и **182** этим методом были получены с бензо[2,1-*b*:3,4-*b'*]битиофены **181**, **183** с выходами 49 и 70% (Схема 52) [144, 145].

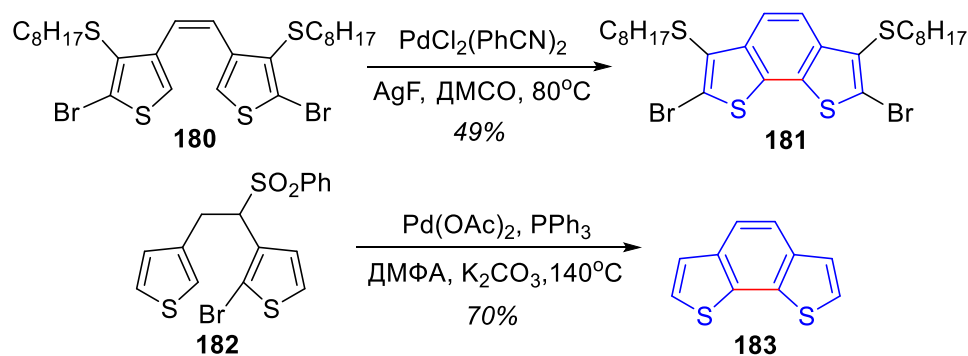


Схема 52

Действие нитрозилгексафторантимоната на дитиено[2,3-*b*:3',2'-*f*]тиепин **184** приводит к экстракции серы с образованием нафто[2,1-*b*:3,4-*b'*]битиофена **185** с выходом 90% [146] (Схема 53)

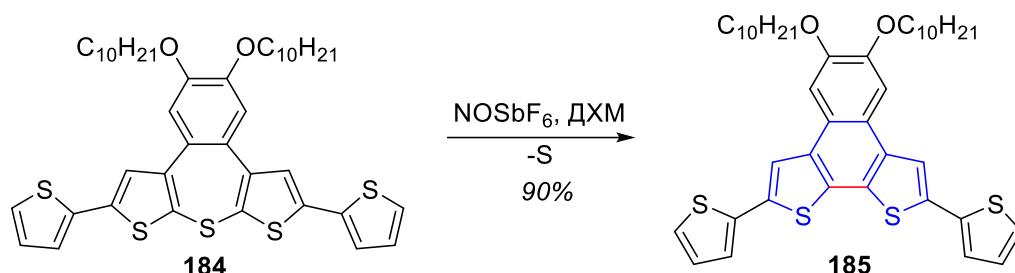


Схема 53

Дикетоны **187a-c**, доступные реакцией хлористого оксалила, эфиров щавелевой кислоты или 1,4-диметилпиперазин-2,3-диона с литиированными по положению C(3) производными тиофена **186a-c** вступают в реакцию окислительного сочетания в присутствии FeCl_3 с образованием бензо[2,1-*b*:3,4-*b'*]дитиофен-4,5-диона и его производных (**188a-c**) с количественными выходами (90-98%) (Схема 54) [80, 85, 87, 92, 94–96, 100–102, 104].

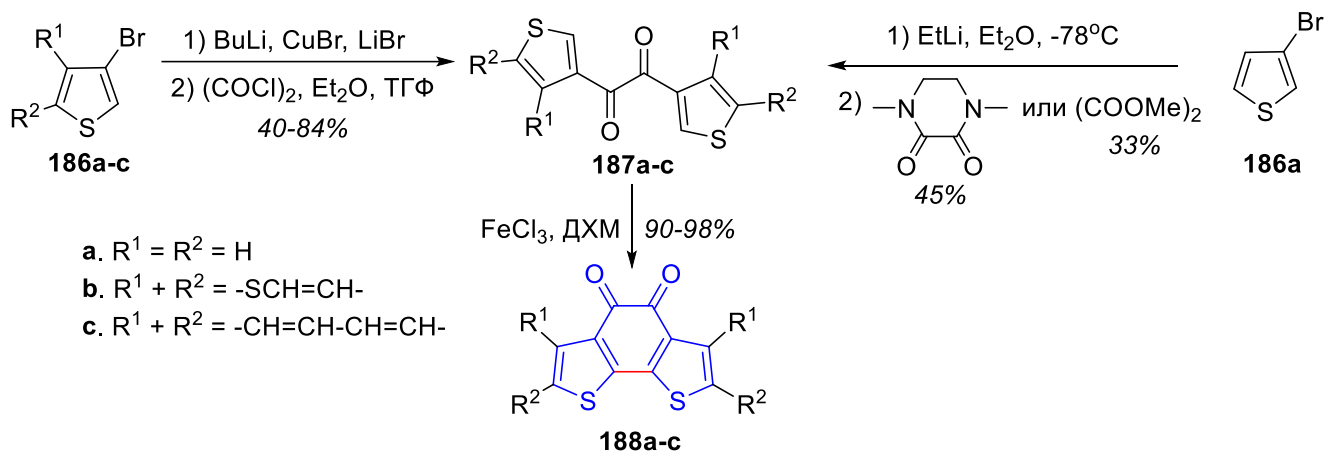
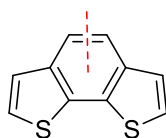


Схема 54

1.4. Методы, основанные на замыкании связи C(4) – C(5)



3,3'-Диэтинил-2,2'-битиофены **189** и бипиридиловый комплекс хлорида теллура (II) вступают во взаимодействие в присутствии циркониевого катализатора с образованием 4,6-диарилтеллурофено[3',4':5,6]бензо[2,1-*b*:3,4-*b'*]дитиофенов **190** с выходами 55-58% (Схема 55) [147]. Авторы статьи отмечают, что полученные соединения являются достаточно стабильными

при хранении, могут быть очищены колоночной хроматографией. При окислении хлоранилом в кислой среде они образуют бензобитиофен-4,5-дикарбонильные соединения **191**.

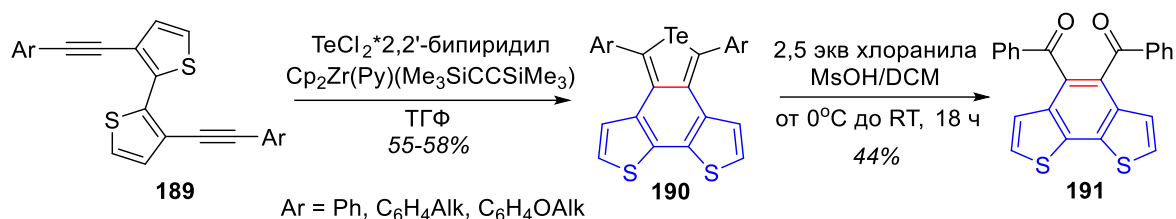


Схема 55

Диэтинические производные битиофена **192** взаимодействуют с комплексами родия, образуя соответствующие родиевые производные бензо[2,1-*b*:3,4-*b'*]битиофена **193**, которые без выделения используют для получения нафто[2,1-*b*:3,4-*b'*]битиофенов **195**, **197** реакцией с непредельными соединениями, а также 4,6-диарилбензо[1,2-*b*:6,5-*b'*:3,4-*c''*]трितिофенов **194** реакцией с серой [119, 120, 148, 149]. Окисление соединений **193** кислородом воздуха в кипящем бензоле приводит к 4,5-дикарбонильным производным бензо[2,1-*b*:3,4-*b'*]битиофена **196**.

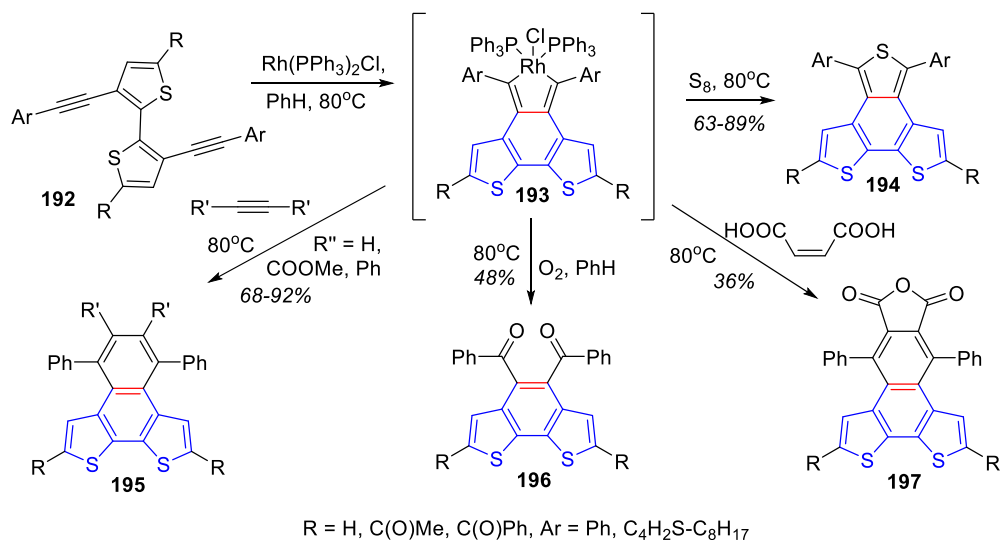


Схема 56

В работе [10] для построения двойной связи в положении C(4)-C(5) была использована реакция МакМури. 3,3'-Диацетильное производное битиофена **199** при действии TiCl₄ и Zn превращалось в 4,5-диметилбензобитиофен **200** с выходом 66%.

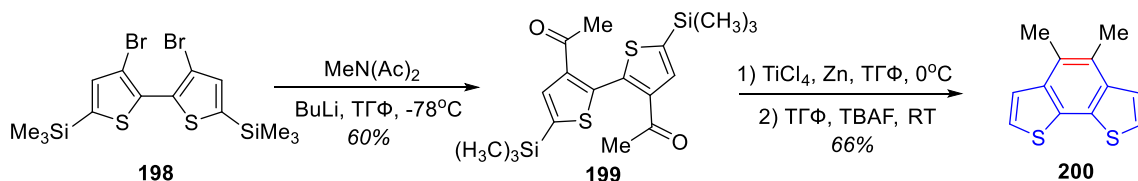


Схема 57

Действием гидразин гидрата в уксусной кислоте на 2,2'-бителиофен-3,3'-карбальдегиды **201a,b** были получены бензобителиофены **202a,b** с выходами порядка 57 и 67% (Схема 58) [150, 151].

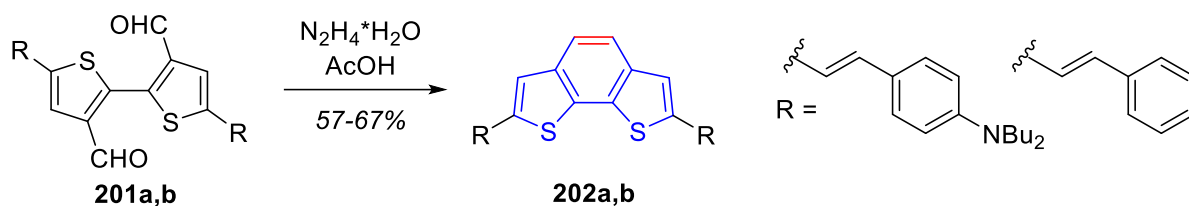


Схема 58

В 2011 году канадскими учёными было показано [152, 153], что основание Шиффа **203**, полученное из [2,2'-бителиофен]-3,3'-дикарбальдегида **201c** и *para*-метоксанилина при действии цианида натрия в ДМФА образует 4,5-диаминобензо[2,1-*b*:3,4-*b'*]бителиофен **204** с выходом 80% (Схема 59).

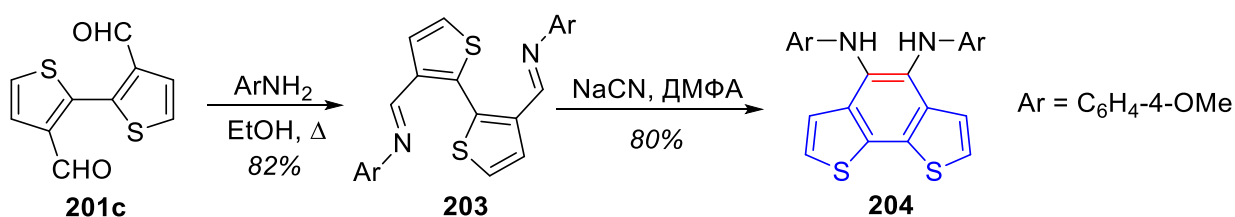


Схема 59

2,2'-Бителиофен-3,3'-карбальдегиды при комнатной температуре в присутствии ионной жидкости и диазобисциклоундецена на воздухе превращаются в бензобителиофен-4,5-дионы с выходом 46% [150].

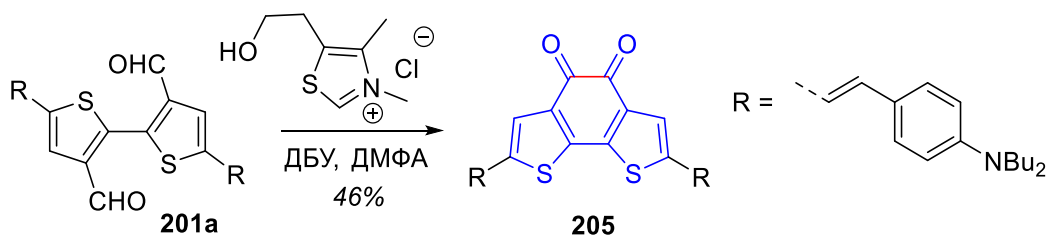
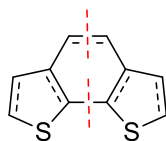


Схема 60

1.5. Методы, основанные на одnoreакторных реакциях, приводящих к замыканию связей C(4) – C(5) и C(8a) – C(8b)



В последние годы для получения конденсированных систем широко используются одnoreакторные методы синтеза. Взаимодействие 2-бромтиофен-3-карбальдегида или 2-бромбензо[*b*]тиофен-3-карбальдегида **206** с 3-тиенилуксусной кислотой **155** при нагревании в ДМФА в присутствии палладиевого катализатора приводит к образованию производных бензо[2,1-*b*:3,4-*b'*]битиофен-4-карбоновых кислот в результате последовательности реакций Хека, а затем Кнёвенагеля с выходами 54-90% (Схема 61) [154–158].

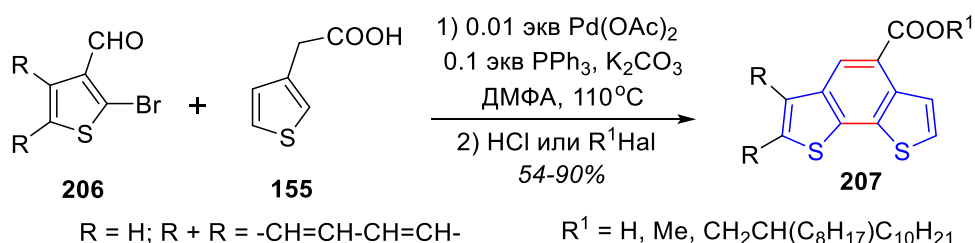


Схема 61

3-Галогензамещенные тиофены взаимодействуют с норборнадиеном в присутствии солей палладия [159]. Образующееся палладийорганическое соединение **210**, присоединяет вторую молекулу бромтиофена **208**, замыкает связь C(8a)-C(8b), отщепляет цикlopентадиен и превращается в бензо[2,1-*b*:3,4-*b'*]битиофен **211** (Схема 62).

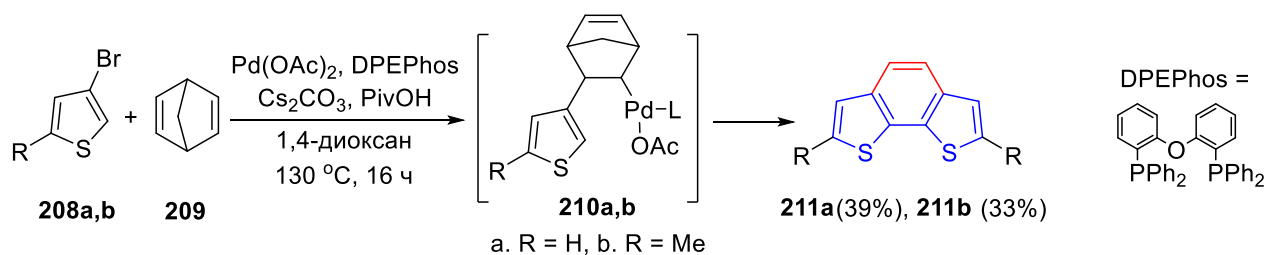


Схема 62

1.6. Методы, основанные на замыкании связей S(1) – C(8b) и S(8) – C(8a)



Сульфиды **212a,b** при нагревании в ТГФ с *трет*-бутилатом калия отщепляют этилакрилат и циклизируются с образованием бензо[2,1-*b*:3,4-*b'*]дитиофенов **213a,b** с выходом 65-87% (Схема 63) [20].

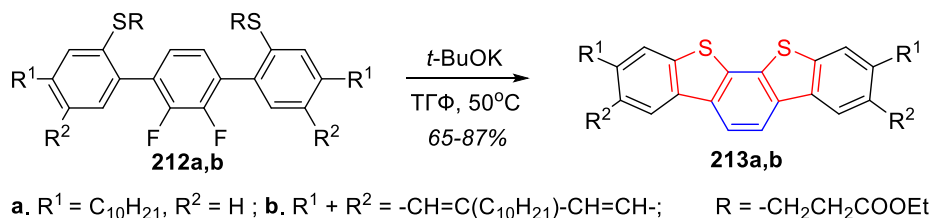


Схема 63

В работах [160–162] было показано, что взаимодействие 3,3'-(1,4-фенилен)диакриловой кислоты **214** с тионилхлоридом приводит к галогенангидриду 6-дихлорбензо[2,1-*b*:3,4-*b'*]дитиофен-2,7-дикарбоновой кислоты **217**, который при обработке реакционной смеси спиртами превращается в сложные эфиры **218**. Выход соединений **218**, полученных этим методом, лежит в интервале 57-65%.

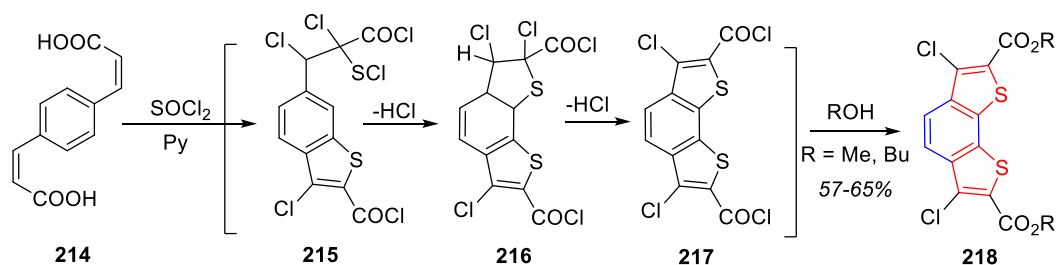


Схема 64

В 1988 году было изучено превращение *n*-диэтилбензола, протекающее при температуре 600°C с сероводородом на алюмохромовом катализаторе [163]. В продуктах реакции были обнаружены изомерные бензобитиофены **220** и **221** образующиеся в соотношении 4.6:1 (Схема 65).

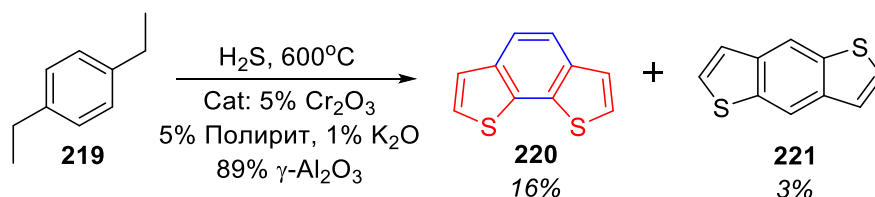


Схема 65

В 2016 году было установлено, что 1,4-бис(арилэтинил)нафталин **222** при нагревании в ДМФА вступает в реакцию с серой с образованием 2,9-диарилнафтобитиофена **223** (Схема 66) [164].

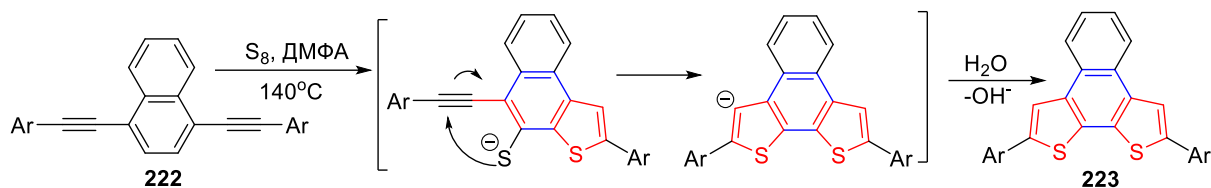


Схема 66

Тайскими учеными показано, что реакция 2,3-дигидроксиафталина **224** с меркаптоэтанолом в присутствии трифторметансульфоновой кислоты приводит к 2,3,8,9-тетрагидронафто[2,1-*b*:3,4-*b'*]битиофену **225** с выходом 33% [165]. Окислением соединения **225** хлоранилом был получен нафто[2,1-*b*:3,4-*b'*]битиофену **226** с выходом 78% (Схема 67).

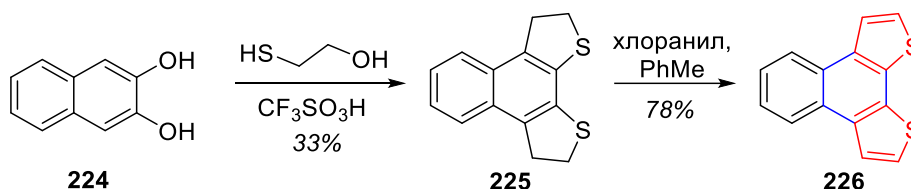


Схема 67

Синтез бензобитиофена **230** был осуществлен реакцией биссульфоксида **229**, с серной кислотой. Выход конденсированного производного бензобитиофена **230** составил 55% (Схема 68) [166].

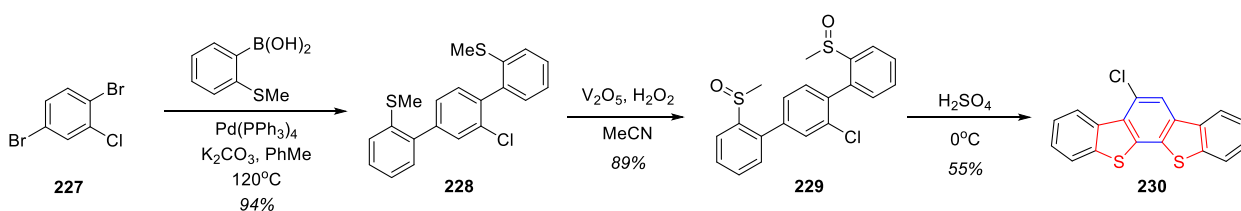


Схема 68

1.7. Синтез бензо[1,2-*d*:4,3-*d'*]бистиазолов

Методов получения азотистых аналогов бензобитиофена - бензо[1,2-*d*:4,3-*d'*]бистиазолов - существенно меньше. Чаще всего, они недостаточно селективны и универсальны. По-видимому, наиболее распространенным подходом к синтезу этих соединений является окислительная циклизация *N,N'*-(1,4-фенилен)тиоамидов красной кровяной солью. Так, действие $K_3[Fe(CN)_6]$ в щелочной среде на дитиоамид **231** приводит к бензо[1,2-*d*:4,3-*d'*]бистиазолу **232** с выходом 58%. В случае замыкания тиазольного цикла лишь с одной стороны, при получении

несимметричного бензобистиазола **234**, выход намного выше (93%). Этим методом был получен также бензо[1,2-*d*:3,4-*d'*:6,5-*d''*]тристиазол **236** из соответствующего бистиамида **235** [30, 167, 168]. В работе [169] было изучено взаимодействие *N,N'*-(2,5-диметокси-1,4-фенилен)дибензтиоамидов с $K_3[Fe(CN)_6]$ и показано, что в этом случае реакция приводит к смеси продуктов **240-242**. Из бензотиазола **237** бензо[1,2-*d*:4,3-*d'*]бистиазол **238** получается с низким выходом (35%) путём отщепления одной из метокси-групп бензольного ядра (Схема 69).

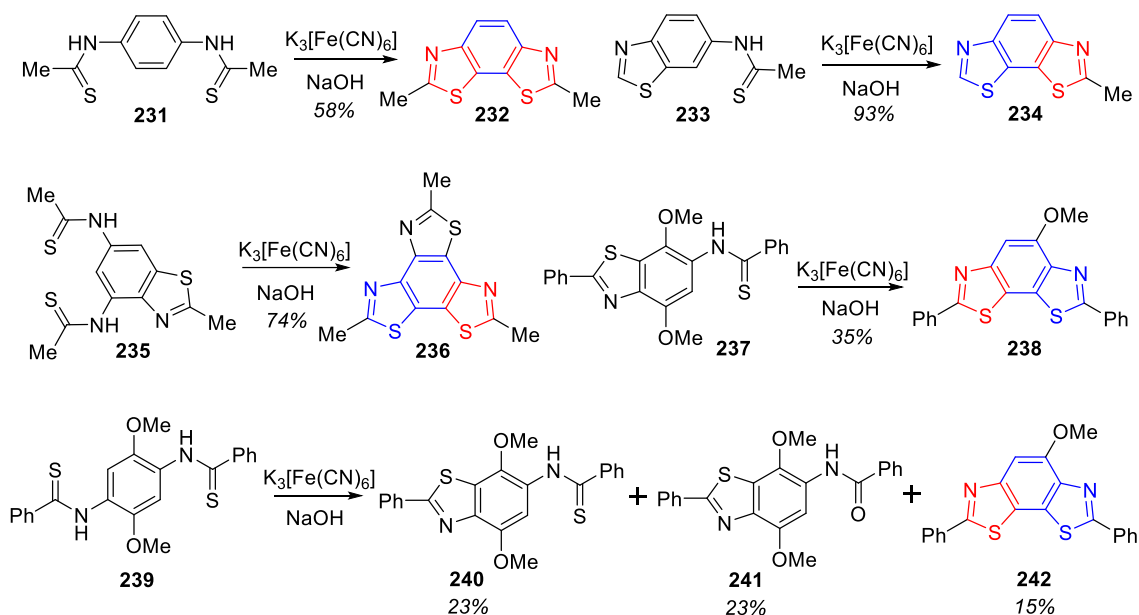


Схема 69

Несколько выше выходы соединения **238** (52%) при окислительной циклизации тиамида **237** протекающей в кипящем нитробензоле [170]. В этом случае в качестве побочного продукта был получен также диметоксизамещенный бензо[1,2-*d*:4,3-*d'*]бистиазол **243** с выходом 15% (Схема 70).

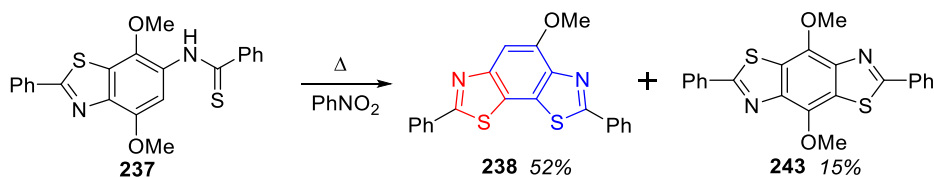


Схема 70

Дитиокарбамат **244** и тиомочевина **245** также образуют производные бензобистиазола **246-247** при действии на них брома в хлороформе с выходами 83 и 85% (Схема 71) [168].

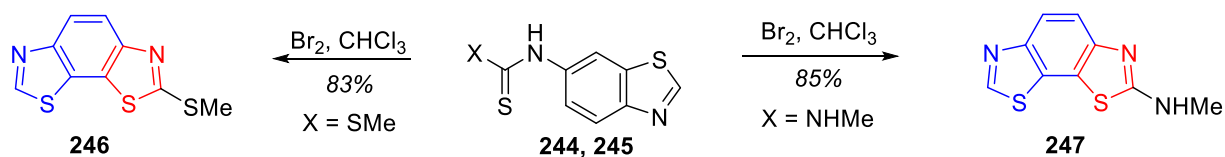


Схема 71

В 2019 году китайскими учёными была предложена трёхкомпонентная конденсация 6-нитробензо[*d*]тиазолов с бензиловым спиртом и серой в присутствии хлорида железа (III) в основной среде [171], приводящая к изомерным бензобистиазолам **249** и **250**. В случае, когда исходным соединением был 2-незамещенный бензотиазол **248a** в продуктах реакции преобладал бензо[1,2-*d*:4,5-*d'*]бистиазол (33%) **249**, а бензо[1,2-*d*:4,3-*d'*]бистиазол **250** содержался в незначительном количестве (2%). При наличии в исходном соединении аминогруппы (**248b**) в продуктах реакции доминировал продукт **250** (62%), а **249** был выделен с выходом лишь 13% (Схема 72).

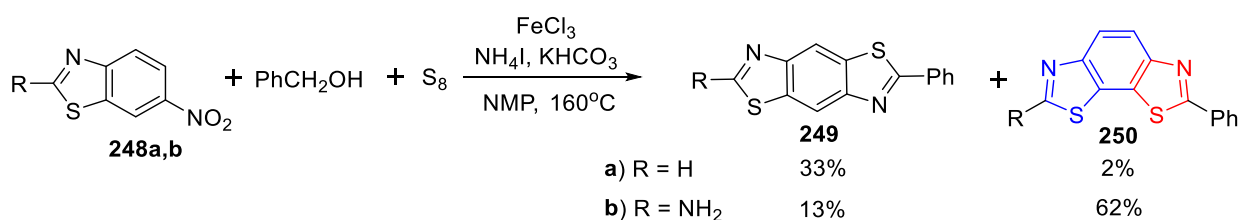


Схема 72

В работах [32, 172] сообщается, что взаимодействие роданида калия, брома и 6-аминобензо[*d*]тиазолов **251** и **255** протекает с образованием 6-амино-7-тиоцианатобензо[*d*]тиазолов **252** и **256**. Показано, что соединение **256** в кислой среде превращается в бензобистиазол **257**, а реакция тиоцианата **252** с сульфидом натрия, а затем с уксусным ангидридом приводит к образованию соединения **253**. Атомы водорода метильных групп 2,7-диметилбензо[1,2-*d*:4,3-*d'*]бистиазола довольно подвижные и в основной среде вступают в конденсацию с ароматическими альдегидами. Таким образом была получена серия высокоэффективных флуорофоров **254**.

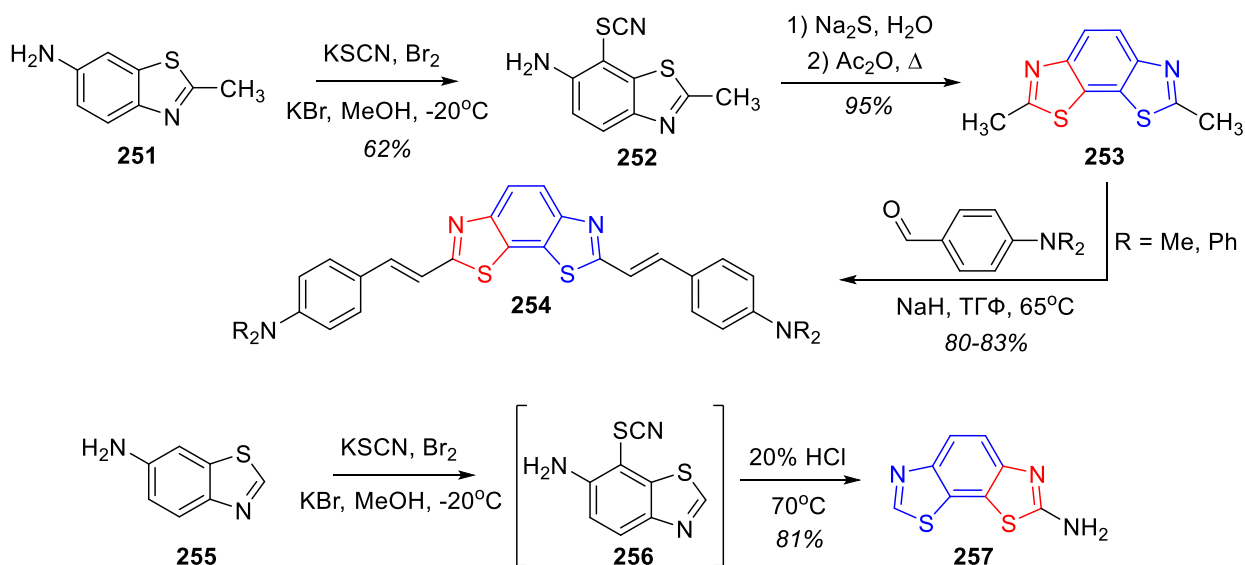


Схема 73

Фотоциклизация также была использована в синтезе производных бензо[1,2-*d*:4,3-*d'*]бистиазола [34]. Для ее успешного протекания необходимо наличие метокси- или метилсульфоновой уходящей группы во втором положении одного из тиазольных ядер. Необходимо отметить, что продукт циклизации **261** выделен не был, а лишь зафиксирован спектроскопией ^1H ЯМР.

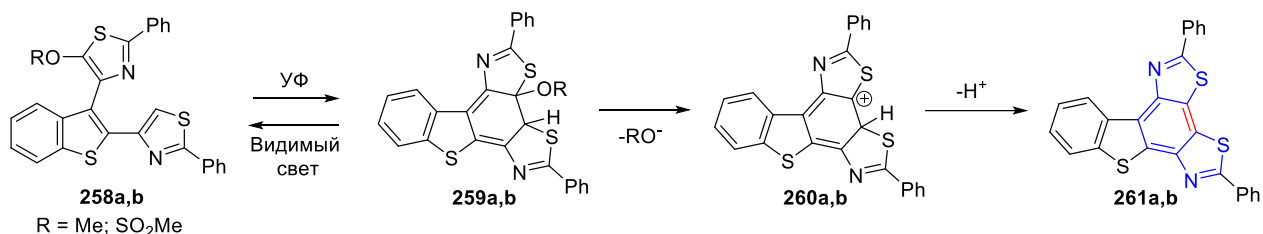


Схема 74

Литиирование 5,5'-бистиазолов **262** и последующее взаимодействие с 1,4-диметилпиперазин-2,3-дионом приводит к образованию бензо[1,2-*d*:4,3-*d'*]бистиазол-4,5-диона **263**. Аналогичным образом был получен бензо[1,2-*d*:4,3-*d'*]бистиазол-4,5-дион **264**, а на его основе - соединения **266**, использующиеся в органической электронике (Схема 75) [90].

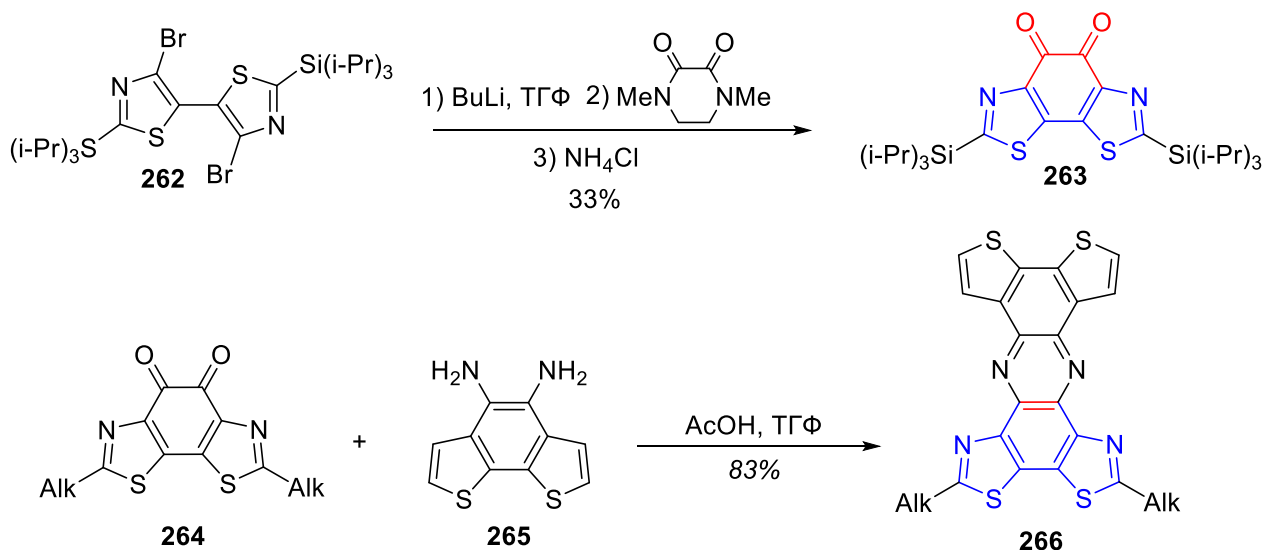


Схема 75

Таким образом, анализ литературных данных показал, что арсенал методов получения производных бензо[2,1-*b*:3,4-*b'*]битиофена и бензо[1,2-*d*:4,3-*d'*]бистиазола довольно широк. Однако большинство из них сложны, построены на реакциях кросс-сочетания и недостаточно универсальны.

ГЛАВА 2. Синтез и свойства бензо[*b*]тиофена, 4*H*-тиено[3,2-*c*]хромена и бензо[1,2-*d*:4,3-*d'*]бистиазола и их производных (Обсуждение результатов)¹

2.1. Синтез и свойства производных бензо[*b*]тиофена

Конденсированные производные бензотиофена представляют интерес, в первую очередь, как строительные блоки для синтеза донорно-акцепторных сопряженных соединений, использующихся в качестве материалов для органических электронных устройств [10, 11], таких как светодиоды [173, 174], тонкопленочные транзисторы [12, 13], фотовольтаические ячейки [175, 176]. Благодаря π -стекинговым взаимодействиям, обуславливающим плотную молекулярную упаковку, они обладают высокой подвижностью носителей заряда [12, 177, 178]. К числу таких соединений относятся фенантро[9,10-*b*]тиофены [173, 179], нафто[2,1-*b*:3,4-*b'*]бителиофены [105, 165] и бензо[1,2-*b*:3,4-*b'*:6,5-*b''*]трителиофены [24, 65].

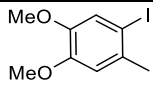
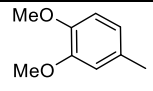
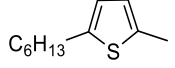
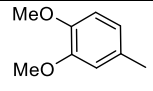
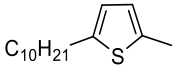
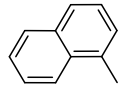
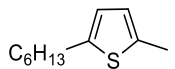
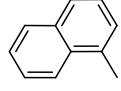
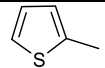
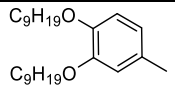
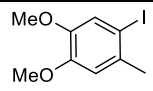
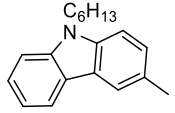
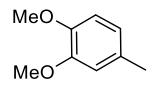
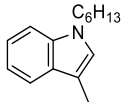
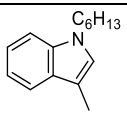
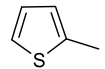
Как было отмечено в Главе 1, методы синтеза их довольно разнообразны. Их получают металл-катализируемыми реакциями кросс-сочетания [12, 177, 178, 180–183], внутримолекулярным C-H/C-H окислительным сочетанием [51, 111, 177, 184], а также фотохимической циклизацией [16, 185–187]. Последний метод представляет наибольший интерес, в связи с его экологичностью и высокой атомной эффективностью. Однако для синтеза исходных диарилзамещенных тиофенов или бензолов, также чаще всего, используются межмолекулярные реакции кросс-сочетания [180, 188, 189], что существенно снижает достоинства этого подхода. В настоящей работе была изучена внутримолекулярная циклизация 4,5-диарилтиофен-2-карбоксилатов, полученных реакцией Фиссельмана [190, 191] из диарил-3-хлоракрилальдегидов, доступных реакцией Вильсмейера-Хаака, и эфиров меркаптоусусной кислоты. Необходимо отметить, что циклизации 2,3- или 4,5-диарилзамещенных тиофенов, приводящие к нафтобителиофенам мало изучены, и в научной литературе представлены лишь единичными примерами [51, 192].

Исходными соединениями в синтезе диарил-3-хлоракрилальдегидов, служили 1,2-диарилметилкетоны **1.13a-k**, которые получали ацилированием замещенных тиофенов **1.2**, **1.3**, карбазола **1.5** и индола **1.6** хлорангидридами карбоновых кислот **1.8**, **1.9**, **1.11**. в присутствии SnCl₄ (Метод Б) или Et₂AlCl (Метод Г) с выходами 38-61%. Синтез галогенангидридов осуществляли без выделения действием хлористого тионила на кислоты **1.8**, **1.9**, **1.11**. Для получения кетонов **1.13a,b,e-h** применяли метод «смешанных ангидридов». Для этого на соединения **1.1**, **1.2**, **1.4** действовали смесью карбоновой кислоты **1.7**, **1.8**, **1.10**, **1.11**, трифторуксусного ангидрида и фосфорной кислоты в качестве активирующего агента (Метод А).

¹ Нумерация соединений в Главах 1 и 2 независимая

Выходы продуктов лежали в интервале 45-92%. Соединение **1.13j** было получено нагреванием пиридин-3-уксусной кислоты и замещенного индола в уксусном ангидриде с выходом 68% (Метод В) [193].

Таблица 1.1 - Синтез 1,2-диарилметилкетонов **1.13a-k**

$\text{Ar-H} + \text{Ar}^1\text{CH}_2\text{COX} \xrightarrow[\text{38-92\%}]{\text{Условия}} \text{Ar-C(=O)-CH}_2\text{-Ar}^1$ 1.1-1.6 1.7-1.12 1.13 a-k Метод А. X = OH, (CF₃CO)₂O, H⁺; Метод Б. X = Cl, SnCl₄; Метод В. X = OH, Ac₂O; Метод Г. X = Cl, Et₂AlCl				
Субстрат (Метод)	Продукт	Ar	Ar ¹	Выход, %
1.1 + 1.7 (А)	1.13a			79
1.1 + 1.8 (А)	1.13b			45
1.2 + 1.8 (Б)	1.13c			60
1.3 + 1.9 (Б)	1.13d			38
1.1 + 1.10 (А)	1.13e			92
1.2 + 1.10 (А)	1.13f			84
1.1 + 1.11 (А)	1.13g			81
1.4 + 1.7 (А)	1.13h			86
1.5 + 1.8 (Б)	1.13i			61
1.6 + 1.12 (В)	1.13j			68
1.6 + 1.11 (Г)	1.13k			53

Кетоны **1.13a-f,h,i** вводили в реакцию Вильсмейера-Хаака-Арнольда с POCl₃ и диметилформамидом при температуре 70°C с образованием *Z*- и *E*- изомеров 3-

хлоракиралальдегидов **1.14a-f,h,i**, которые очищали колоночной хроматографией на силикагеле и использовали далее без разделения изомерной смеси. Хлоракиралальдегиды **1.14g,j,k** получали при комнатной температуре с выходом 65-86%. Выходы и изомерный состав продуктов приведён в Таблице 1.2.

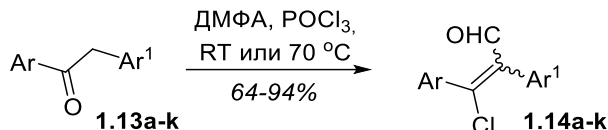


Схема 1.1 – Синтез диарил-3-хлоракиралальдегидов **1.14a-k**.

Соотношение изомеров было установлено на основании интегральных интенсивностей сигналов водорода при альдегидной группе в спектре ЯМР ^1H (для примера на Рис. 1.1 приведён фрагмент ЯМР спектра смеси *Z,E*-изомеров хлоракиралальдегида **1.14a**).

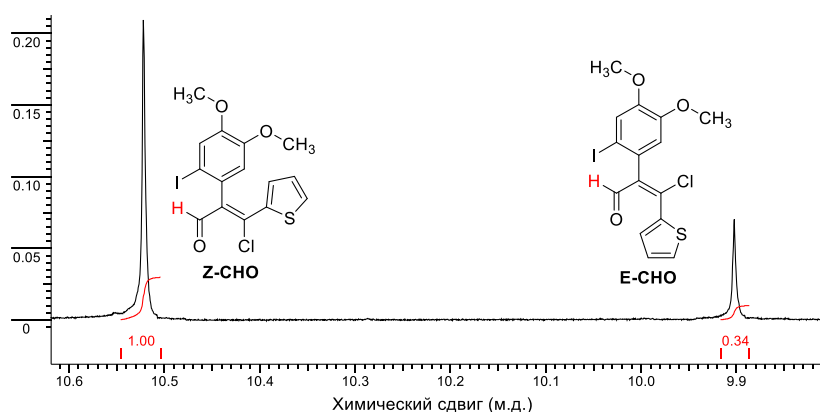


Рисунок 1.1 – Фрагмент спектра ^1H ЯМР смеси *Z*- и *E*- изомеров 3-хлор-2-(2-иод-4,5-диметоксифенил)-3-(тиофен-2-ил)акриралальдегида **1.14a**

Сигнал атома водорода карбонильной группы, лежащей по одну сторону с заместителем Ar, соединений *E*-**1.14a-f,h-g** и *Z*-**1.14g,k** экранируется ароматическим ядром и выходит в сильном поле (9.70 – 10.15 м.д.) по сравнению с сигналом изомерного хлоракиралальдегида (10.50 – 10.75 м.д.) [194].

Взаимодействием смеси изомеров *Z*- и *E*-**1.14** с метилмеркаптоацетатом в присутствии основания при нагревании в спирте были получены эфиры 4,5-диарилзамещенных тиофен-2-карбоновых кислот **1.15a-k** с выходами 60-88%. В ряде случаев выход соединений **1.15b-d,f,g**, превышает содержание каждого из индивидуальных изомеров акриралальдегидов **1.14**, что указывает на то, что в реакции участвуют оба изомера. Вероятный механизм реакции [195] приведён на Схеме 1.2.

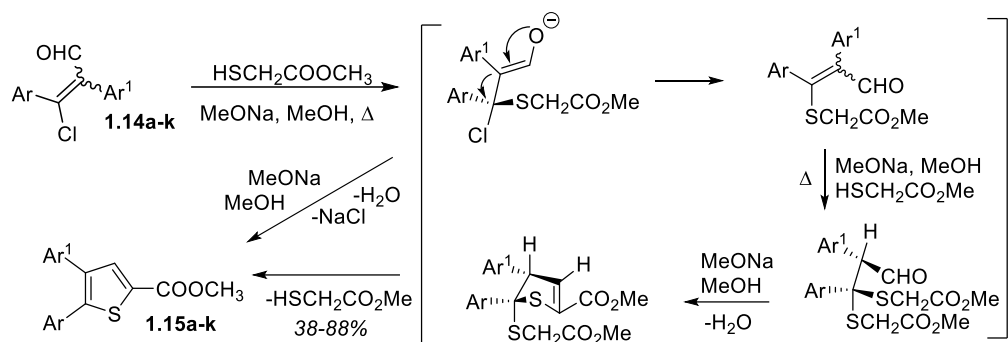
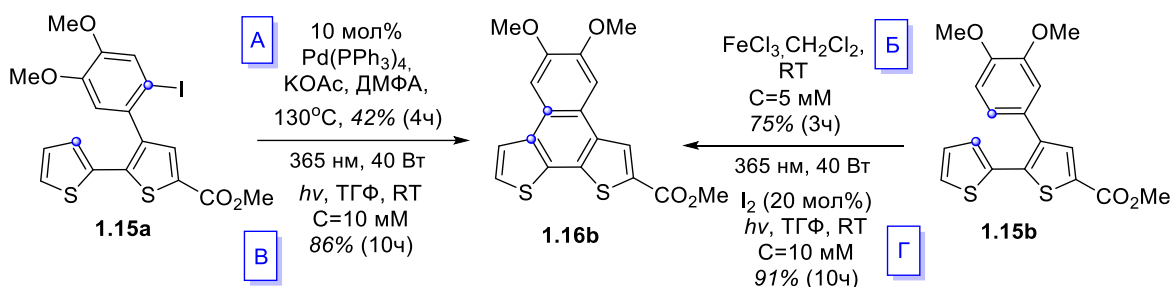


Схема 1.2 – Предполагаемый механизм реакции Фиссельмана

Таблица 1.2 – Синтез производных 3-хлор-2,3-диарилакриальдегидов **1.14a-k** и метил 4,5-диарилтиофен-2-карбоксилатов **1.15a-k**

Исх. кетон	Ar	Ar ¹	Выход 1.14 , %	E/Z	Выход 1.15 , %
1.13a			85	20/80	60
1.13b			78	68/32	80
1.13c			89	20/80	88
1.13d			94	67/33	85
1.13e			92	33/67	63
1.13f			64	25/75	84
1.13g			65	46/54	86
1.13h			91	89/11	85
1.13i			78	82/18	65
1.13j			86	82/18	80
1.13k			77	20/80	73

С целью выбора оптимальных пути синтеза нафто[2,1-*b*:3,4-*b'*]битиофен-2-карбоксилата **16b**, была изучена циклизация соединений **1.15a** и **1.15b** различными методами. Установлено, что внутримолекулярное кросс-сочетание соединения **1.15a** в присутствии тетраakis(трифенилфосфин)палладия при нагревании в ДМФА протекает с невысоким выходом (42%) с образованием эфира нафто[2,1-*b*:3,4-*b'*]битиофен-2-карбоновой кислоты **1.16b** (Схема 1.3, Путь А). В случае окислительного сочетания, действием FeCl_3 [51] на соединение **1.15b**, выход продукта **1.16b**, оказался выше (75%) (Схема 1.3, Путь Б).



С целью выбора источника света для изучения фотоциклизации были зарегистрированы спектры абсорбции соединений **1.15**. Все эфиры **1.15** поглощают свет в области до 400 нм (Рис. 1.2). Наиболее распространенными и дешевыми источниками света, попадающими в этот диапазон поглощения, являются ртутная лампа с $\lambda_{\text{max}} = 254$ нм и светодиод с $\lambda_{\text{max}} = 365$ нм. При проведении циклизации разбавленных растворов соединений **1.15a,b** в ТГФ под ртутной лампой (254 нм) наблюдалось существенное осмоление реакционной смеси. Облучение растворов метил 4,5-диарилтиофен-2-карбоксилатов в чистом ТГФ (соединение **1.15a**) или в присутствии 20 мол.% элементарного иода (соединение **1.15b**) светодиодом с длиной волны 365 нм мощностью 40 Вт в течение 10 часов в реакторе периодического действия (кварцевая пробирка, светодиод, магнитная мешалка) при перемешивании привело к образованию нафто[2,1-*b*:3,4-*b'*]битиофен-2-карбоксилата **1.16b** с выходами 86 и 91% соответственно.

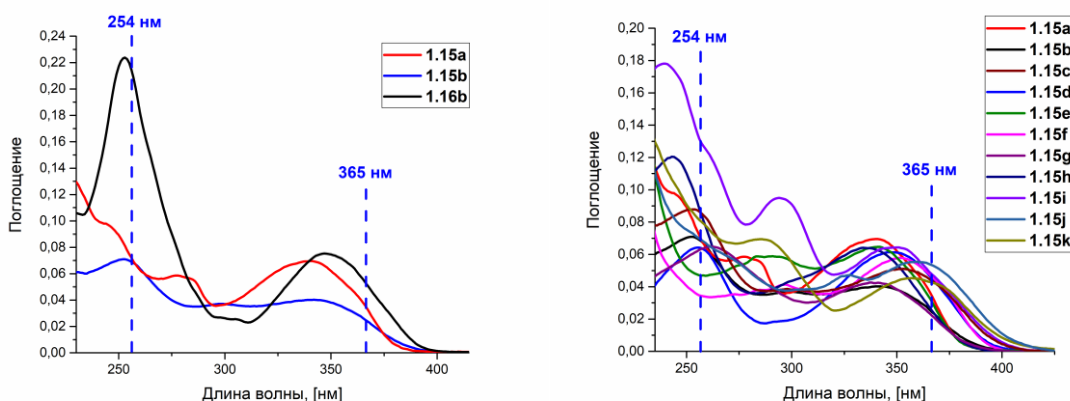


Рисунок 1.2 - Спектры поглощения растворов эфиров **1.15a**, **1.15b**, **1.16b** (слева) и диарилзамещенных тиофен-2-карбоксилатов **1.15a-k** (справа) в ТГФ ($C = 4 \cdot 10^{-6}$ М).

Для синтеза конденсированных производных бензотиофена **1.16b-k** были использованы 4,5-диарилтиофен-2-карбоксилаты **1.15b-k**, поскольку они более доступны, чем иодзамещенные диарилтиофены. Выход соединений **1.16b-k**, полученных иод-промотированной фотохимической циклизацией составил 61-93% (Схема 1.4).

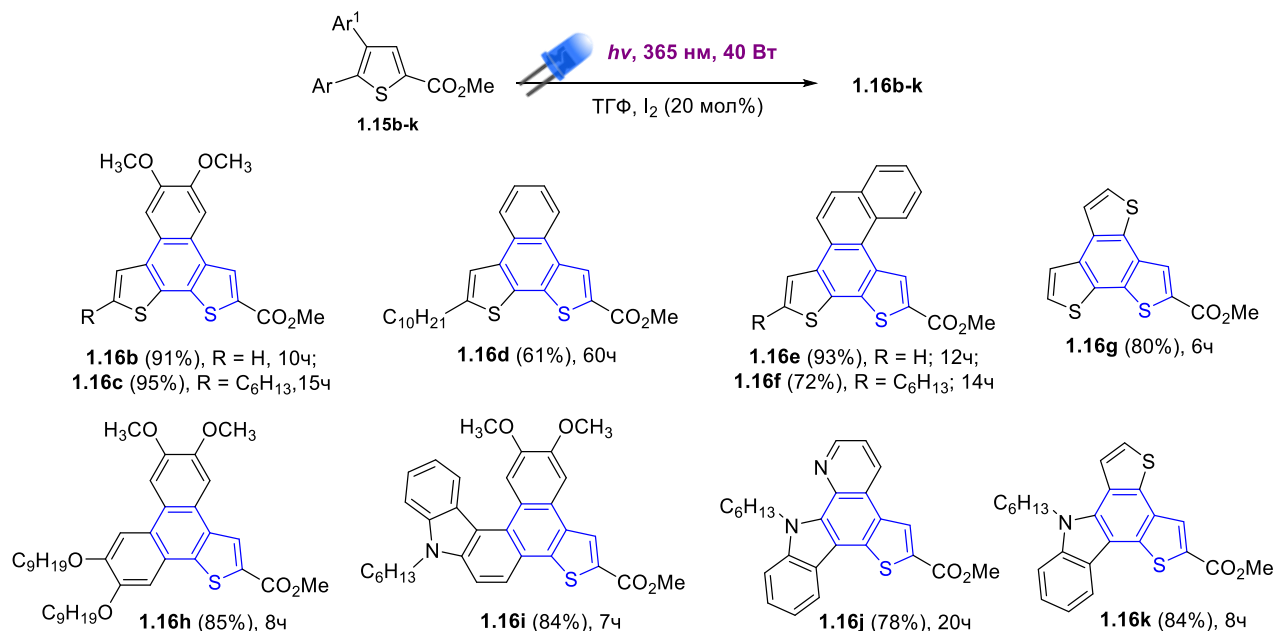


Схема 1.4 - Фотохимический синтез конденсированных производных бензотиофена **1.16b-l**

Необходимо отметить, что фотоциклизация соединений **1.15b,c,h,j** может приводить к образованию двух, а в случае соединения **1.15i** - четырех изомеров. В то же время, в продуктах реакции во всех случаях был зафиксирован лишь единственный изомер. Известно, что системы, состоящие из двух ароматических ядер, разделённых двойной связью или вицинально замещенным карбо- или гетероциклическим ядром в процессе фотоциклизации претерпевают сигматропную перегруппировку [61, 196] с последующим окислением образующегося дигидропроизводного в ароматическую систему (реакция Мэллори).

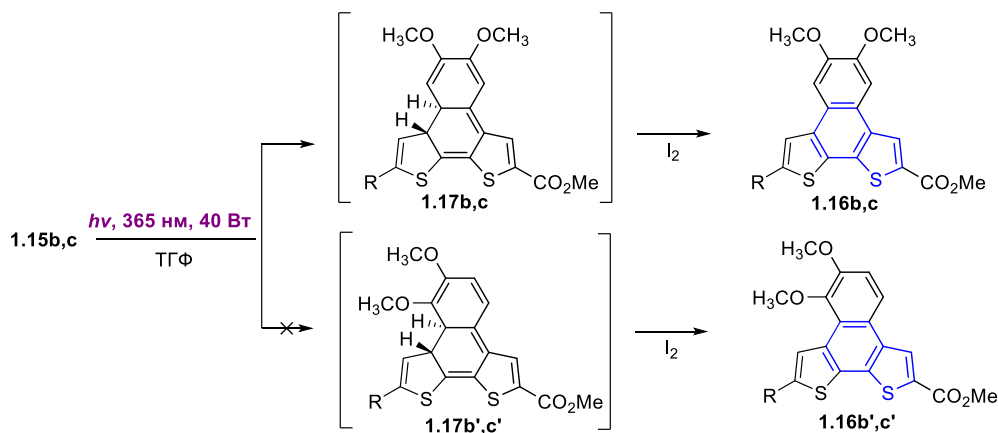


Схема 1.5 – Фотохимический синтез замещенных метил нафто[2,1-*b*:3,4-*b'*]титиофен-2-карбоксилатов **1.16b,c**

Первая стадия реакции может быть обратимой. По-видимому, регионаправленность циклизации контролируется на первой стадии как электронными, так и стерическими факторами. Например, интермедиаты **1.17b',c'**, образующиеся в процессе фотоциклизации **1.15b,c** стерически более затруднены, поэтому продукты **1.16b',c'** зафиксированы не были (Схема 1.5).

В случае фотоциклизации сложного эфира **1.15i** образование интермедиата **1.17i'** оказывается менее выгодно потому, что, в отличие от интермедиата **1.17i**, нарушается ароматическая система пиррольного ядра (Схема 1.6).

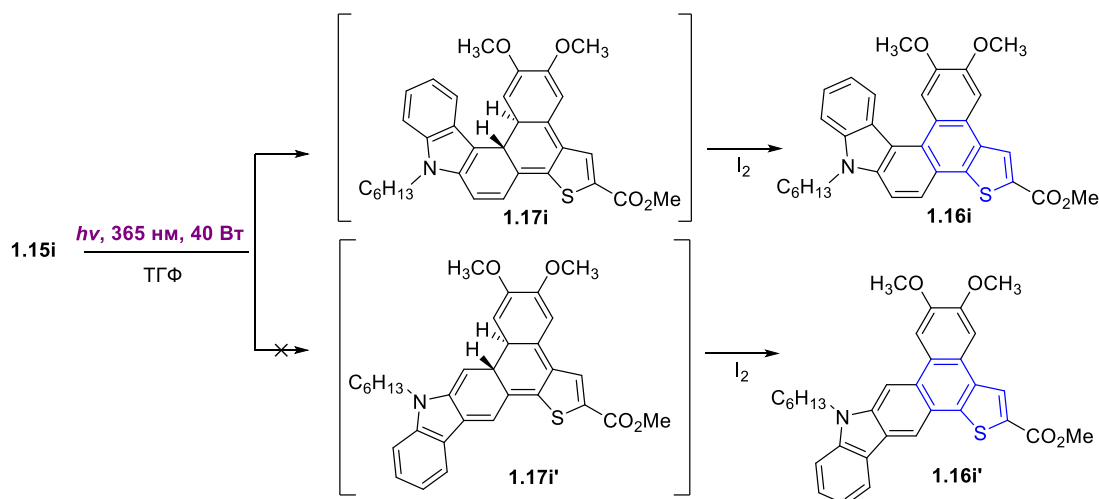


Схема 1.6 - Фотохимический синтез метил 6-гексил-6*H*-тиено[2',3':3,4]нафто[2,1-*c*]карбазол-2-карбоксилата **1.16i**

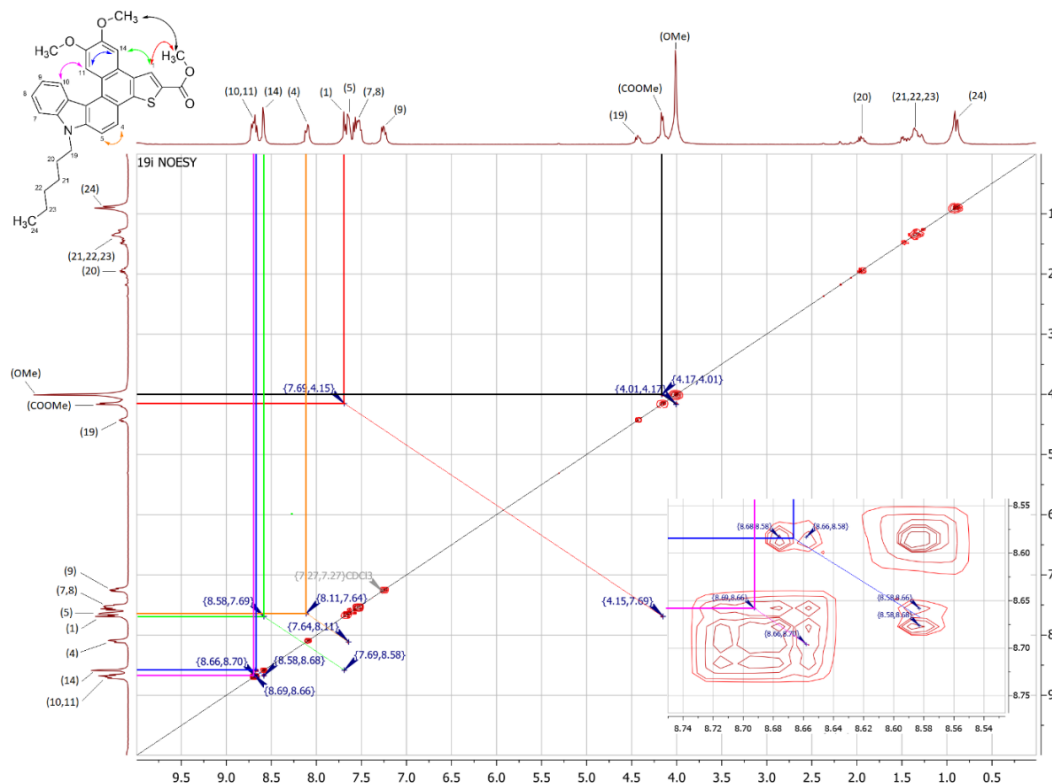


Рисунок 1.3 - NOESY спектр метил 6-гексил-12,13-диметокси-6*H*-тиено[2',3':3,4]нафто [2,1-*c*]карбазол-2-карбоксилата **1.16i**

Аналогичны причины региоспецифичности фотоциклизации соединений **1.15h,j**. Строение всех полученных конденсированных эфиров **1.16** было подтверждено совокупностью методов ИК- и ЯМР-спектроскопии, включая корреляционную спектроскопию NOESY. На Рис. 1.3. в качестве примера приведен NOESY спектр соединения **1.16i**. Два дублета в области 7.60 и 8.06 м.д. с одинаковой константой 3-го порядка ($^3J = 8.6$ Гц) в спектре принадлежат протонам Н-5 и Н-4 одного из бензольных колец карбазольной системы. В NOESY спектре фиксируются корреляции между протоном Н-11 нафтобитиофенового фрагмента молекулы и Н-10 второго бензольного кольца карбазольного цикла. Это однозначно свидетельствует об образовании соединения **1.16i** в процессе фотоциклизации (Рис. 1.3).

Как было отмечено выше, сопряженные производные тиофенкарбоновых кислот используются как строительные блоки для синтеза органических полупроводников. Знание закономерностей «структура – свойство» позволяют осуществлять направленный синтез соединений с заданными характеристиками. Поэтому представлялось необходимым изучить влияние структуры донорно-акцепторных соединений, полученных из диарилзамещенных тиофенов **1.15** и их конденсированных аналогов **1.16**, на их электронные и фотофизические свойства.

Необходимо отметить, что такие донорно-акцепторные системы в результате межмолекулярных взаимодействий часто труднорастворимы. Для увеличения растворимости в их структуру вводят разветвленные алкильные цепи. С этой целью соединения **1.15b** и **1.16b**, реакцией с AlI_3 , полученным *in situ* из порошка алюминия и молекулярного иода, были превращены в фенолы **1.18l**, **1.20l**, а затем проалкилированы 2-этилгексилиодидом с образованием эфиров **1.19m** и **1.21m** с выходами 50 и 75% (Схема 1.7).

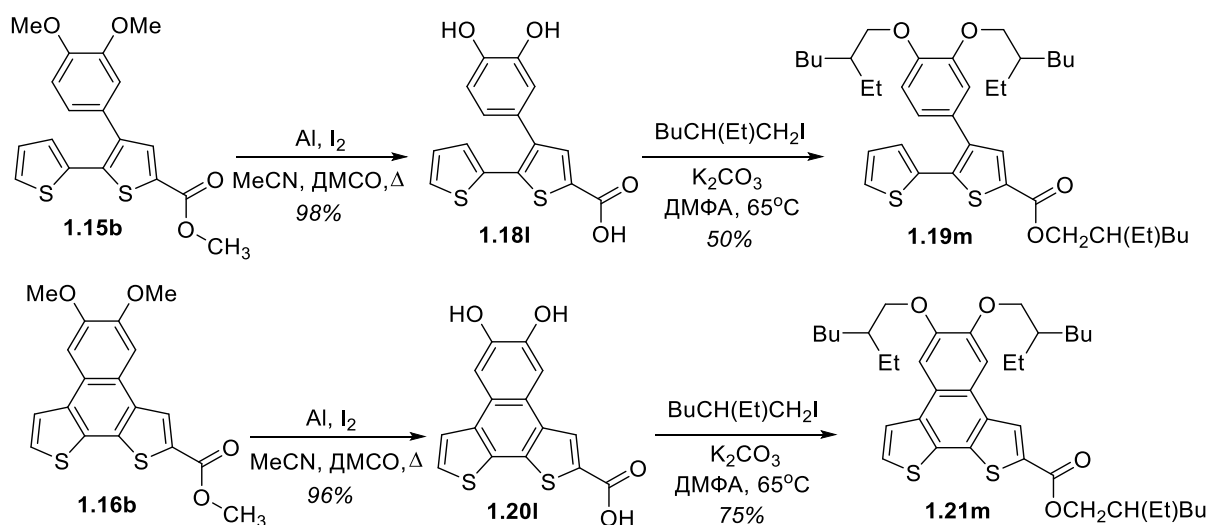


Схема 1.7 - Синтез алкилзамещенных битиофен-2-карбоксилатов

На основе соединений **1.16c,h,i**; **1.19m** и **1.21m** был осуществлен синтез соединений донор-акцептор-донор, содержащих в качестве акцепторного звена 1,3,4-оксадиазол и 1,3,4-тиадиазол. Щелочным гидролизом сложных эфиров **1.16c,h,i**; **1.19m** и **1.21m** были получены карбоновые кислоты **1.18m**; **1.20c,h,i,m** с выходом 75-99%, а гидразиолизом - гидразиды **1.22m**; **1.23c,h,i,m** с выходом 82-98% (Схема 1.8., Таблица 1.4).

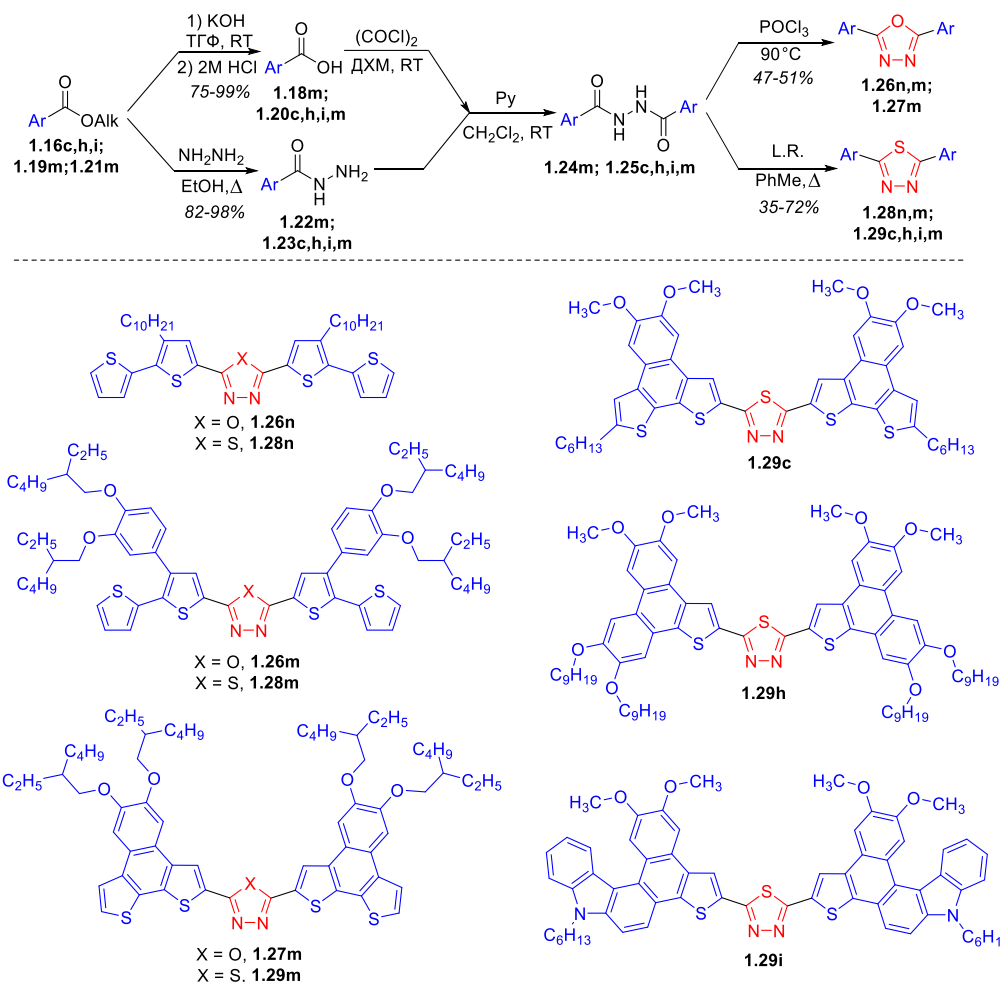


Схема 1.8 – Синтез 2,5-диарилзамещенных 1,3,4-окса- и тиадиазолов **1.26-1.29**

Ацилирование гидразидов **1.22**; **1.23** галогенангидридами карбоновых кислот **1.18**; **1.20**, которые генерировали из соответствующих кислот и оксалилхлорида приводило к диацилгидразинам. Диацилгидразины **1.24m**, **1.25c,h,i,m** без дополнительной очистки нагревали в POCl_3 или в толуоле с реагентом Лавессона (L.R.). В результате этого были получены 1,3,4-оксадиазолы **1.26m**; **1.27m** с выходом 41 и 51% и 1,3,4-тиадиазолы **1.28m**; **1.29c,h,i,m** с выходом 35-72% в результате двух стадий (Схема 1.8).

Для соединений **1.26-1.29** были изучены фотофизические свойства, которые сравнивали с известными данными для алкилзамещенных аналогов **1.26n**; **1.28n** [197]. В спектрах абсорбции соединений **1.26-1.29** присутствует полоса поглощения, относящаяся к π - π^* переходу с максимальной длиной волны поглощения 376 - 448 нм (Таблица 1.3, Рис. 1.4, 1.5). Введение

алкильного заместителя в терминальное положение сопряженной системы **1.29c**, а также замена тиофенового цикла на алкоксизамещенный бензол **1.29h** не приводит к существенному изменению фотофизические свойства по сравнению с соединением **1.29m**. Максимумы поглощения и испускания у этих соединений находятся в интервале $\lambda_{\max} = 431 - 438$, $481 - 487$ и $509 - 517$ нм соответственно, а квантовые выходы люминесценции различаются незначительно - $0.24 - 0.31$. Более существенные изменения в спектрах происходят при расширении системы сопряжения за счет замены тиофенового цикла (**1.29m**) на карбазольный (**1.29i**) или алкильных групп (**1.26n**; **1.28n**) на ароматические заместители (**1.26m**; **1.28m**). При сравнении спектров соединений **1.29m** ($\lambda_{\max} = 431$ нм и $\lambda_{\text{em}} = 481$; 509 нм) и **1.29i** ($\lambda_{\max} = 448$ нм и $\lambda_{\text{em}} = 508$; 533 нм), **1.28n** ($\lambda_{\max} = 404$ нм и $\lambda_{\text{em}} = 470$; 497 нм) и **1.28m** ($\lambda_{\max} = 417$ нм и $\lambda_{\text{em}} = 484$; 506 нм), а также **1.26n** ($\lambda_{\max} = 376$ нм и $\lambda_{\text{em}} = 434$; 461 нм) и **1.26m** ($\lambda_{\max} = 384$ нм и $\lambda_{\text{em}} = 442$; 561 нм) наблюдается bathochromic shift сигналов как в спектрах поглощения, так и испускания. Причем квантовые выходы флуоресценции падают. Это особенно заметно на 1,3,4-оксадиазолах **1.26n,m**, где замена алкильного заместителя на арильный приводит к снижению квантового выхода более чем в 2 раза - с 0.88 до 0.33 .

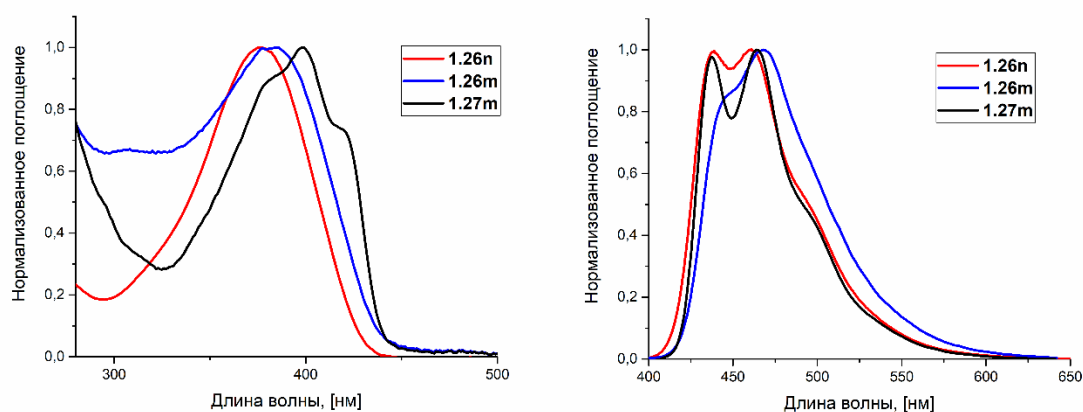


Рисунок 1.4 - Нормализованные спектры поглощения (слева) и испускания (справа) разбавленных растворов 1,3,4-оксадиазолов **1.26n,m**; **1.27m** в ТГФ ($C = 1.6 \cdot 10^{-6}$ М)

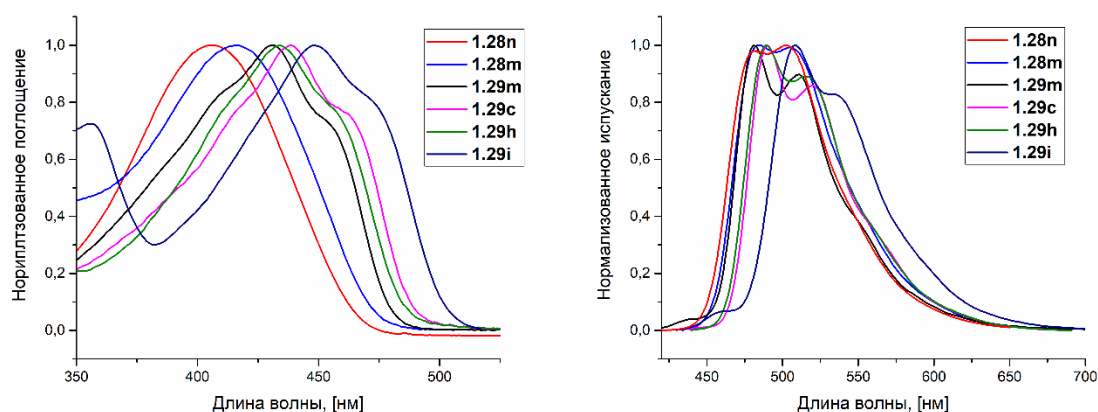


Рисунок 1.5 - Нормализованные спектры поглощения (слева) и испускания (справа) разбавленных растворов 1,3,4-тиадиазолов **1.28n, m**; **1.29c, h, i, m** в ТГФ ($C = 1.6 \cdot 10^{-6}$ М)

При переходе от соединений **1.26m** ($\lambda_{\max} = 384$ нм и $\lambda_{\text{em}} = 442; 561$ нм) и **1.28m** ($\lambda_{\max} = 417$ нм и $\lambda_{\text{em}} = 484; 506$ нм) к конденсированным системам **1.27m** ($\lambda_{\max} = 399$ нм и $\lambda_{\text{em}} = 437; 464$ нм) и **1.29m** ($\lambda_{\max} = 431$ нм и $\lambda_{\text{em}} = 481; 509$ нм), значения положения максимумов пиков в спектрах поглощения растут, а в спектрах испускания, наоборот, слегка уменьшаются. Но, наиболее значительный батохромный сдвиг наблюдаются при замене атома кислорода на атом серы при переходе от 1,3,4-оксадиазолов **1.26n** ($\lambda_{\max} = 376$ нм и $\lambda_{\text{em}} = 434; 461$ нм), **1.26m** ($\lambda_{\max} = 384$ нм и $\lambda_{\text{em}} = 442; 561$ нм) и **1.27m** ($\lambda_{\max} = 399$ нм и $\lambda_{\text{em}} = 437; 464$ нм) к соответствующим 1,3,4-тиадиазолам **1.28n** ($\lambda_{\max} = 404$ нм и $\lambda_{\text{em}} = 470; 497$ нм), **1.28m** ($\lambda_{\max} = 417$ нм и $\lambda_{\text{em}} = 484; 506$ нм) и **1.29m** ($\lambda_{\max} = 431$ нм и $\lambda_{\text{em}} = 481; 509$ нм). В этом случае также наблюдается падение квантового выхода люминесценции, по-видимому, за счет эффекта тяжелого атома [197, 198].

Таблица 1.3 - Оптические свойства 1,3,4-оксадиазолов **1.26n,m**; **1.27m** и 1,3,4-тиадиазолов **1.28n,m**; **1.29c,h,i,m**

Соединение	УФ поглощение			Флуоресценция			
	$\lambda_{\max}$ [нм]	E_g^{opt} [эВ]	$\epsilon (\cdot 10^{-4})$	λ_{ex} [нм]	λ_{em} [нм]	Сдвиг Стокса [нм] ([эВ])	Квантовый выход
1.26n^a	376	2.92	3.54	370	434; 461	58 (0.44)	0.88 ^b
1.26m	384	2.84	3.52	385	442; 468	84 (0.58)	0.33 ^c
1.27m	399	2.83	4.56	398	437; 464	38 (0.27)	0.42 ^c
1.28n^a	404	2.68	4.52	400	470; 497	66 (0.43)	0.35 ^b
1.28m	417	2.63	3.30	420	484; 506	67 (0.41)	0.25 ^d
1.29m	431	2.59	5.89	425	481; 509	50 (0.30)	0.29 ^e
1.29c	438	2.54	5.10	430	487; 517	49 (0.28)	0.31 ^e
1.29h	434	2.56	6.17	430	485; 514	51 (0.30)	0.24 ^e
1.29i	448	2.47	4.70	440	508; 533	60 (0.33)	0.26 ^e

^a Приведены данные опубликованной работы [199];

^b Квантовый выход определен относительно 9,10-дифенилантрацена ($\Phi_f=0.95$);

^c Квантовый выход определен относительно хинин сульфата в 0,5 М H₂SO₄ ($\Phi_f=0.55$);

^d Квантовый выход определен относительно перилена в EtOH ($\Phi_f=0.92$);

^e Квантовый выход определен относительно кумарина 153 in EtOH ($\Phi_f=0.38$).

Для соединений **1.26-1.29** также были выполнены электрохимические исследования. С помощью циклической вольтамперометрии определены окислительный и восстановительные потенциалы, вычислены потенциал ионизации (IP), сродство к электрону (EA) и электрохимическая ширина энергетической щели E_g^{el} (Таблица 1.4, Рис. 1.6).

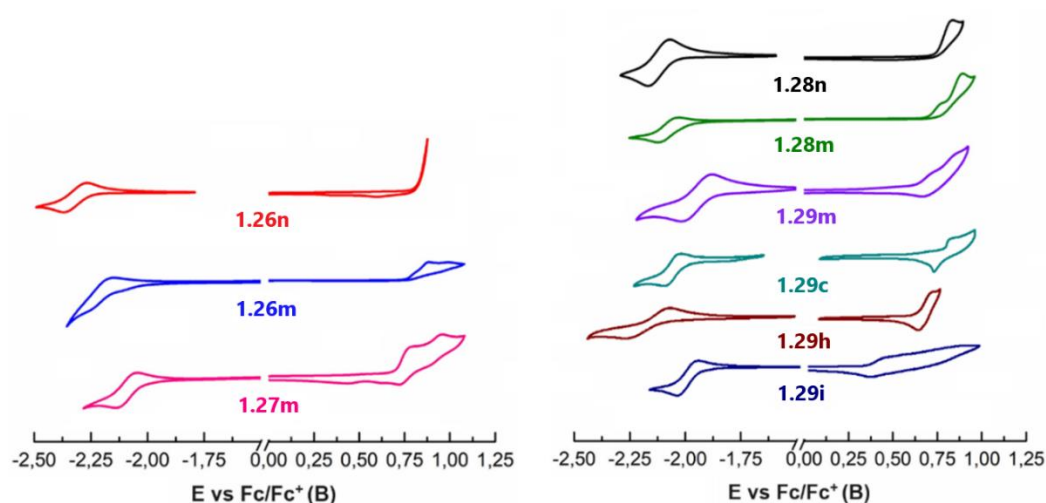


Рисунок 1.6 - Циклические вольтаммограммы растворов 10^{-3} М 1,3,4-оксадиазолов **1.26n,m**; **1.27m** (слева) и 1,3,4-тиадиазолов **1.28n,m**; **1.29c,h,i,m** (справа) зарегистрированные в 0.1 М растворе Bu_4NPF_6 в CH_2Cl_2 для анодной области значений потенциалов и в ТГФ для катодной области потенциалов. Скорость сканирования - 100 мВ/с.

В отличие от 2,5-бис(3-децил-2,2'-битиен-5-ил)-1,3,4-оксадиазола **1.26n** и 1,3,4-тиадиазола **1.28n**, арилбитиенилзамещенные **1.26m,1.28m** и нафтобитиенилзамещенные **1.27m,1.29m** окса- и тиадиазолы демонстрируют два необратимых пика анодного окисления, связанных с образованием катион-радикала и дикатиона. В случае более сложных конденсированных структур (тиадиазолы **1.29c,h,i**) в вольтамперограммах в анодной области потенциалов фиксируется всего один пик окисления.

Таблица 1.4 - Электрохимические и электронные свойства соединений **1.26-1.29**

Соед-ие	$E_{\text{onset}}^{\text{ox}}$ [В]	$E_{\text{onset}}^{\text{red}}$ [В]	IP [эВ] ^b (-ВЗМО)	EA [эВ] ^c (НСМО)	E_g^{el} [эВ] ^d
1.26n^a	+0.83	-2.25	+5.93	-2.85	3.08
1.26m	+0.76; +0.90	-2.12	+5.86	-2.98	2.88
1.27m	+0.70; +0.87	-2.01	+5.80	-3.09	2.71
1.28n^a	+0.73	-2.04	+5.83	-3.06	2.77
1.28m	+0.69; +0.79	-1.87	+5.79	-3.23	2.56
1.29m	+0.62; +0.76	-1.88	+5.72	-3.22	2.50
1.29c	+0.51	-1.91	+5.61	-3.19	2.42
1.29h	+0.31	-2.04	+5.41	-3.06	2.35
1.29i	+0.35	-1.97	+5.45	-3.13	2.32

^a Данные взяты из статьи [199];

^b Рассчитано согласно уравнению: $\text{IP} [\text{эВ}] = |e|(E_{\text{onset}}^{\text{ox}} + 5.1)$ [198];

^c Рассчитано согласно уравнению: $\text{EA} [\text{эВ}] = -|e|(E_{\text{onset}}^{\text{red}} + 5.1)$ [198];

^d Рассчитывается как разница между ВЗМО и НСМО.

При электрохимическом окислении, олигомеры **1.26n,m**; **1.28n,m**; **1.27m**; **1.29m** полимеризуются по терминальным положениям тиафеновых циклов. Восстановление всех олигомеров **1.26n,m**; **1.28n,m**; **1.27m**; **1.29c,h,i,m** протекает квазиобратимо. На цикловольтамперограмме для всех соединений при восстановлении фиксируется один пик, соответствующий образованию анион-радикала.

В ряду диазолов, различающихся строением электронодонорного цикла наблюдается последовательное снижение значений окислительных потенциалов $E_{\text{onset}}^{\text{ox}}$ и, следовательно, потенциала ионизации $|P|$ в ряду **(1.26n) → (1.26m) → (1.27m)** и **(1.28n) → (1.28m) → (1.29m) → (1.29c) → (1.29h≈1.29i)**. В этом же ряду для оксидиазолов происходит небольшой рост потенциалов восстановления и, как следствие, сродства к электрону E_A . В тоже время планаризация молекулы не оказывает значительного влияния на $E_{\text{onset}}^{\text{red}}$ в ряду тиадиазолов **(1.28n) → (1.28m) ~ (1.29m)**.

Расширение системы сопряжения донорного фрагмента (попарно сравнивая между собой **1.26n**, **1.28n** и **1.26m**, **1.28m**; **1.29m** и **1.29i**), введение дополнительных алкильных заместителей (**1.29m** и **1.29c**), планаризация молекулы (**1.26m**, **1.27m** и **1.28m**, **1.29m**), а также замена атома кислорода в акцепторном цикле на серу (**1.26m**, **1.28m** и **1.27m**, **1.29m**) приводит к уменьшению ширины энергетической щели органической системы Д-А-Д.

Полученные данные могут быть использованы для направленного синтеза органических полупроводников с заданными свойствами.

2.2 Синтез и свойства производных 4*H*-тиено[3,2-с]хромена

Производные 4*H*-тиено[3,2-с]хромена являются биологически активными соединениями, проявляющие анальгетическое, мукорегулирующее [200], антиостеопоротическое [201], противовоспалительное, противопаркинсоническое [7] и противоязвенное [202, 203] действие. Производные этих соединений используют при лечении диабета, а также в качестве противораковых препаратов [204]. Поскольку замещенные 4*H*-тиено[3,2-с]хромены являются люминофорами и проникают в клетку, на их основе разработаны биологические люминесцентные зонды [15]. Производные этих соединений также нашли применение как материалы для органической электроники [205].

Одним из эффективных путей построения 2-функционально замещенных 4*H*-тиено[3,2-с]хроменов является палладий-катализируемое внутримолекулярное арилирование 4-(арилоксиметил)-тиофен-2-карбальдегидов, которое ранее было изучено в нашей лаборатории [206, 207]. В то же время фотоциклизация этих соединений ранее не изучалась.

В качестве исходных соединений для синтеза 4-(арилоксиметил)-тиофен-2-карбальдегидов и -кетонов были использованы 4-хлорметилтиофен-2-карбальдегид **2.1**, 5-иод-4-хлорметилтиофен-2-карбальдегид **2.2** и 1-(4-(хлорметил)тиофен-2-ил)этан-1-он **2.3** [208–210].

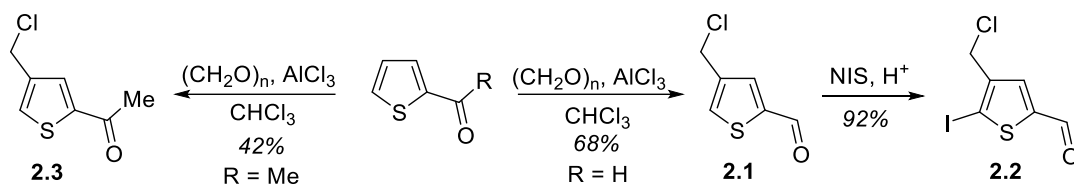
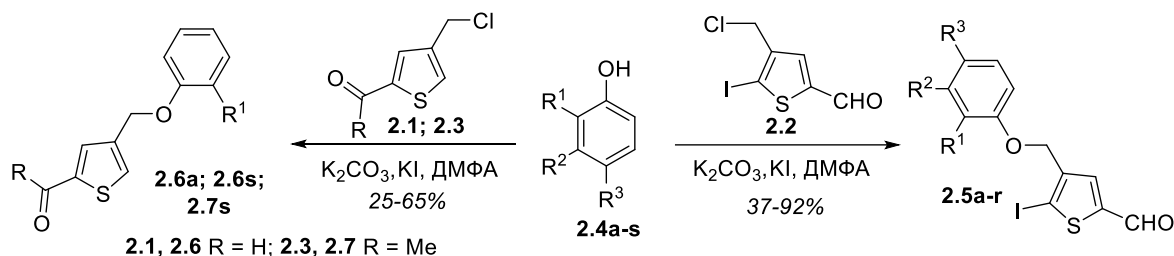


Схема 2.1 – Синтез 4-хлорметилтиофен-2-карбонильных соединений **2.1-2.3**

Реакцией фенолов **2.4a-s** с соединениями **2.1-2.3** были получены 4-(арилоксиметил)тиофен-2-карбальдегиды **2.5a-r**, **2.6s** и 1-(4-(2-иодфеноксиметил)тиофен-2-ил)этан-1-он **2.7s**.



- a. $R^1 = R^2 = R^3 = H$; b. $R^1 = R^2 = H, R^3 = CH_3$; c. $R^1 = R^2 = H, R^3 = OCH_3$; d. $R^1 = R^2 = H, R^3 = OC_6H_{13-n}$;
 e. $R^1 = R^2 = H, R^3 = I$; f. $R^1 = R^2 = H, R^3 = F$; g. $R^1 = R^2 = H, R^3 = NO_2$; h. $R^1 = NO_2, R^2 = R^3 = H$;
 i. $R^1 = R^2 = H, R^3 = NEt_2$; j. $R^1 = Ac, R^2 = R^3 = H$; k. $R^1 = CO_2Me, R^2 = R^3 = H$; l. $R^1 = CHO, R^2 = R^3 = H$;
 m. $R^1 = R^2 = H, R^3 = Cl$; n. $R^1 = Cl, R^2 = R^3 = H$; o. $R^1 = R^3 = H, R^2 = Cl$; p. $R^1 = H, R^2 + R^3 = -OCH_2O-$;
 q. $R^1 = H, R^2 + R^3 = -CH=CH-CH=CH-$; r. $R^1 = R^2 = H, R^3 = NPh_2$; s. $R^1 = I, R^2 = R^3 = H$

Схема 2.2 – Синтез замещенных 4-феноксиметилтиофен-2-карбонильных соединений **2.5-2.7**

Алкилирование фенолов проводилось в присутствии поташа и каталитических количеств KI. Выходы соединений **2.5a-r**, **2.6a**, **2.6s**, **2.7s** лежали в интервале 37-92%. Было отмечено, что при наличии акцепторных заместителей в ядре фенола реакция протекала с хорошими выходами, а алкилирование фенолов с электродонорными заместителями сопровождалось образованием побочных продуктов (Схема 2.2).

Окислением альдегида **2.5a** оксидом серебра (I) получена карбоновая кислота **2.8a** с выходом 92%, а на ее основе, кипячением в метиловом спирте в присутствии *p*-TSA, метиловый эфир **2.9a** с количественным выходом (99%). Действием водного аммиака и иода в ТГФ на альдегид **2.5a** был получен нитрил **2.10a** с выходом 81%. Восстановление альдегидной группы 4-феноксиметилтиофен-2-карбальдегида **2.5a** по Кижнеру-Вольфу привело к 2-метил-4-фенилоксиметилтиофену, который действием *N*-иодсукцинимидом в присутствии *p*-TSA был превращен в 2-иод-5-метил-3-(феноксиметил)тиофен с практически количественным выходом (97%) (Схема 2.3).

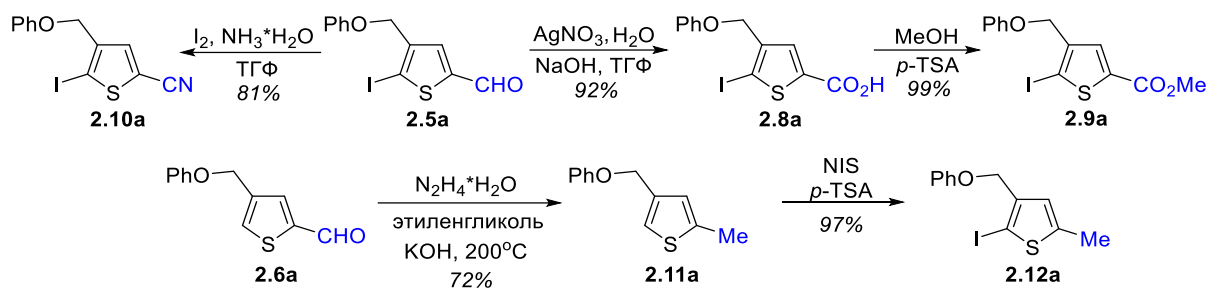


Схема 2.3 - Синтез 4-феноксиметилзамещенных тиофенов **2.8a** - **2.12a**

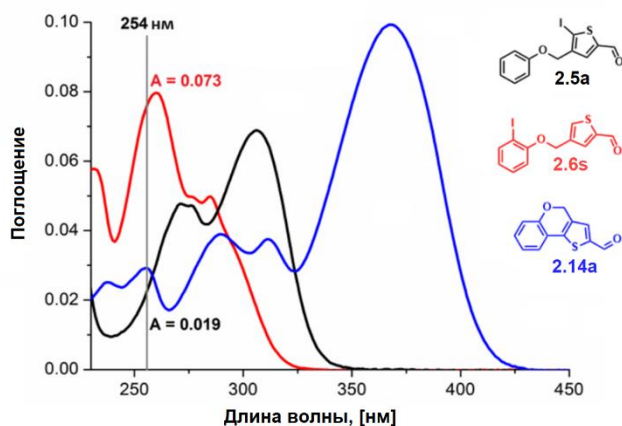


Рисунок 2.1 - Спектры поглощения соединений **2.5a**, **2.6s** и **2.14a**, записанные в ацетонитриле ($C = 6.2 \cdot 10^{-6}$ M).

Как видно из спектров поглощения соединений **2.5a**, **2.6s** и **2.14a** (Рис. 2.1) наиболее доступным источником света для их возбуждения является ртутная лампа ($\lambda_{\max} = 254$ нм). При облучении соединений **2.5a** и **2.6s** в фотореакторе периодического действия (кварцевая пробирка, 4 лампы Philips TUV G8 T5, $\lambda_{\max} = 254$ нм, каждая по 8 Вт, устройство - см. экспериментальную часть) в течение 5 и 10 часов в ацетонитриле в обоих случаях был получен тиено[3,2-с]хромен **2.14a** с выходом 90% (Схема 2.4). Циклизация **2.7s** протекает медленнее и с большим количеством побочных продуктов. После 10 часов облучения хромен **2.15a** был получен с выходом 64%.

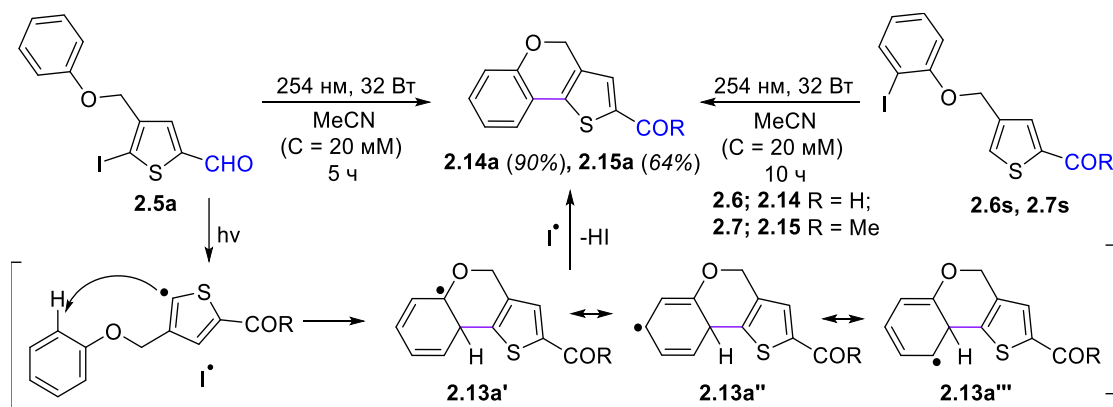


Схема 2.4 – Синтез тиено[3,2-с]хромен-2-карбальдегида **2.14a**

При облучении растворов субстратов **2.5a**, **2.6s** в ацетоне (ртутная лампа, 100 Вт) при комнатной температуре в спектре ЭПР сигналов не наблюдалось. По-видимому, это связано с низкой концентрацией или малым временем жизни (менее 10^{-8} с) образующихся радикалов. Однако, при облучении застеклованных при 77 К растворов альдегидов в ацетоне в спектрах ЭПР наблюдаются мультиплетные сигналы (Рис. 2.2).

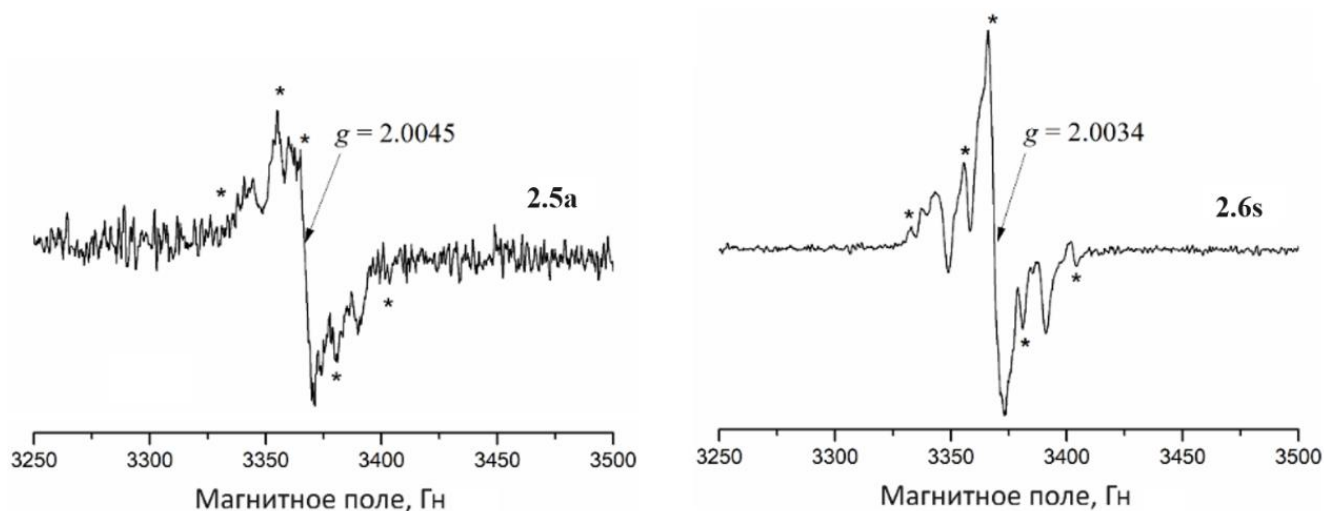
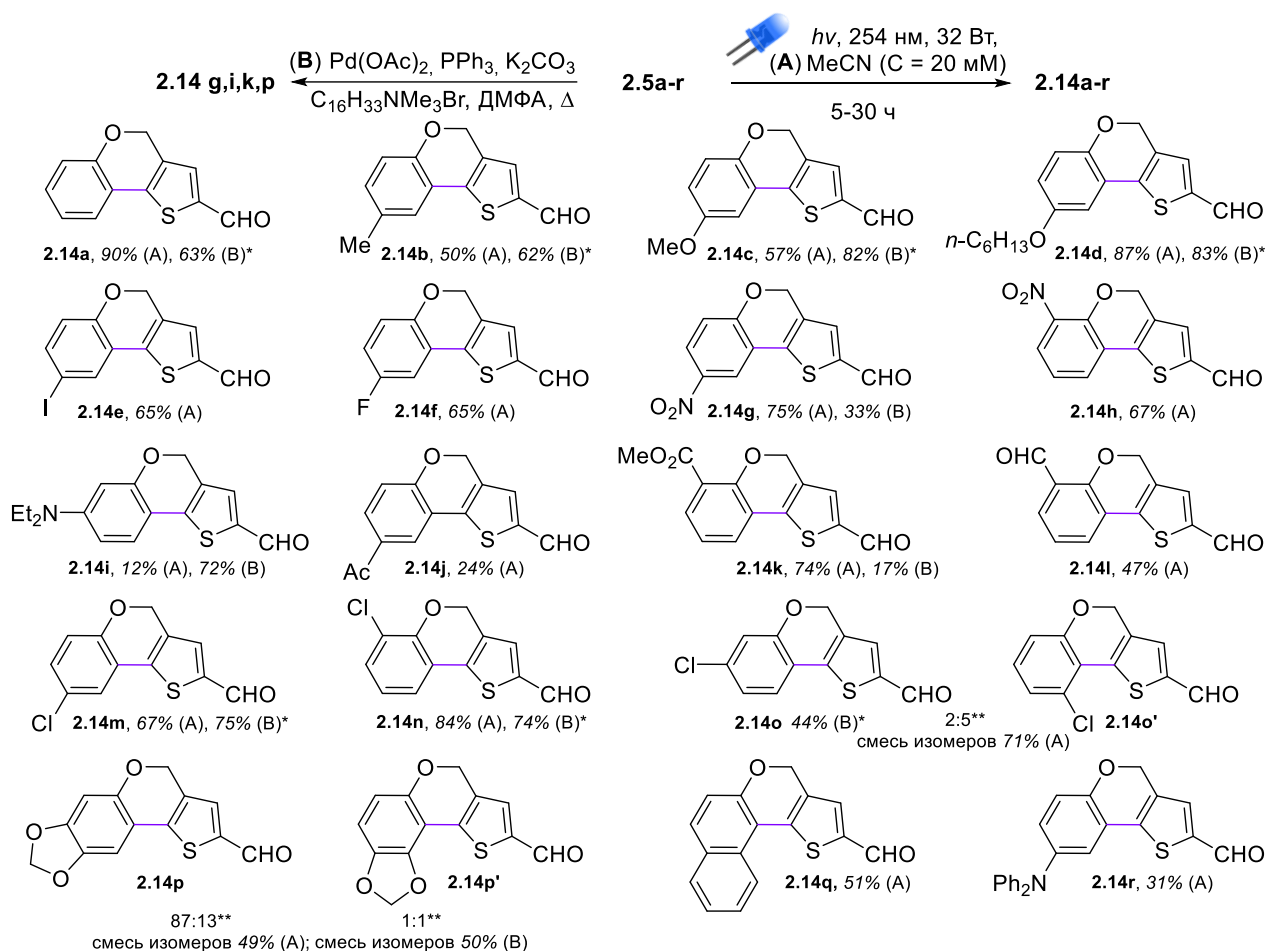


Рисунок 2.2 - *In situ* ЭПР-спектры стеклованных растворов соединений **2.5a** (слева) и **2.6s** (справа) в ацетоне при УФ-облучении при 77 К. Сигналы растворителя обозначены как “*”.

Это свидетельствует об образовании радикальных частиц в результате фотохимической реакции. Холостой эксперимент с облучением чистого ацетона УФ-светом при 77 К не выявил образования ароматических радикалов. Более высокое значение g -фактора для субстрата **2.5a** (2.0045), по сравнению с соединением **2.6s** (2.0034), указывает на локализацию неспаренного электрона в тиофеновом кольце. Такое увеличение значения g -фактора неспаренного электрона в серосодержащем гетероцикле объясняется более высокой константой спин-орбитального взаимодействия атома серы, по сравнению с атомом углерода [211].

Предполагаемый механизм фотоциклизации альдегида **2.5a** (Схеме 2.4) включает в себя гомолитический разрыв связи C-I, атаку радикала по бензольному ядру и последующую ароматизацию образующегося интермедиата **2.13a**. Для получения тиено[3,2-с]хроменов **2.14a-r** были использованы 5-иод-4-(арилоксиметил)тиофен-2-карбальдегиды **2.5a-r**, поскольку они более доступны чем иодпроизводные **2.6**, а их фотохимическая циклизация протекает быстрее.



* Выходы согласно данным работы [207].

** Состав изомерной смеси был установлен исходя из интегральных интенсивностей сигналов протонов в спектре ^1H ЯМР.

Схема 2.5 – Синтез замещенных тиено[3,2-с]хромен-2-карбальдегидов **2.14a-r**

Циклизацию **2.5a-r** проводили в течение 5–30 часов в тех же условиях, а ход реакции контролировали методами ТСХ или ГХ-МС. Выходы тиенохроменов **2.14a-r** лежали в интервале 33–90% (Схема 2.5). С целью сопоставления фотоциклизации и Pd-катализируемого внутримолекулярного арилирования [207], 5-иод-4-арилоксиметилтиофен-2-карбальдегиды **2.5g,i,k,p** были превращены в **2.14g,i,k,p** при нагревании в ДМФА в присутствии $\text{Pd}(\text{OAc})_2$. Тиено[3,2-с]хромены **2.14a-d,m-o** были получены ранее по аналогичной методике.

Необходимо отметить различие в селективности использованных методов циклизации. При наличии донорных заместителей в фенильном ядре выходы продуктов Pd-катализируемого внутримолекулярного арилирования оказались выше (например, **2.14i** – 12% и 72%; **2.14b** – 50% и 62%; **2.14c** – 57% и 82%), чем выходы, полученные фотоциклизацией. И наоборот, фотохимическая циклизация протекает чище и с большими выходами, когда в ароматическом ядре находятся акцепторные заместители (например, **2.14g** – 75% и 33%, **2.14k** – 74% и 17%

соответственно). Pd-катализируемое арилирование 4-арилокси-5-иодтиофен-2-карбальдегидов по сравнению с фотохимической циклизацией более чувствительно к стерическим факторам. В случае соединений **2.5i**, **2.5o**, содержащих заместитель в *мета*-положении бензольного кольца заместитель, Pd-катализируемая реакция приводила к образованию единственного С-8 замещенного изомера **2.14i**, **2.14o**. В то же время, в результате фотоциклизации соединений **2.5o** и **2.5p** образуется по два изомера, причем введение донорного заместителя в фенильное ядро (н/п **2.5p**) способствует образованию менее затрудненного изомера **2.14p** (87% от массы смеси), тогда как в случае циклизации соединения **2.5o** в смеси преобладает 9-хлорзамещенный тиено[3,2-с]хромен **2.14o'** (72% от массы смеси). В случае соединения **2.5q**, содержащего β -нафтильный заместитель, фотоциклизация приводит исключительно к стерически наиболее затрудненному изомеру **2.14q**.

Фотоциклизацией метилкарбоксилата **2.9a**, нитрила **2.10a** и 2-иод-5-метил-4-фенилоксиметилтиофена **2.12a** удалось получить соответствующие замещенные тиенохромены **2.16a-2.18a**. Сложный эфир **2.9a** и нитрил **2.10a** были превращены в соответствующие хромены **2.16a** и **2.17a** с выходами 74-76%, тогда как циклизация 2-иод-5-метил-3-(феноксиметил)тиофена **2.12a** протекала с низким выходом хромена **2.18a** (20%) и осложнялась осмолением реакционной смеси (Схема 2.6).

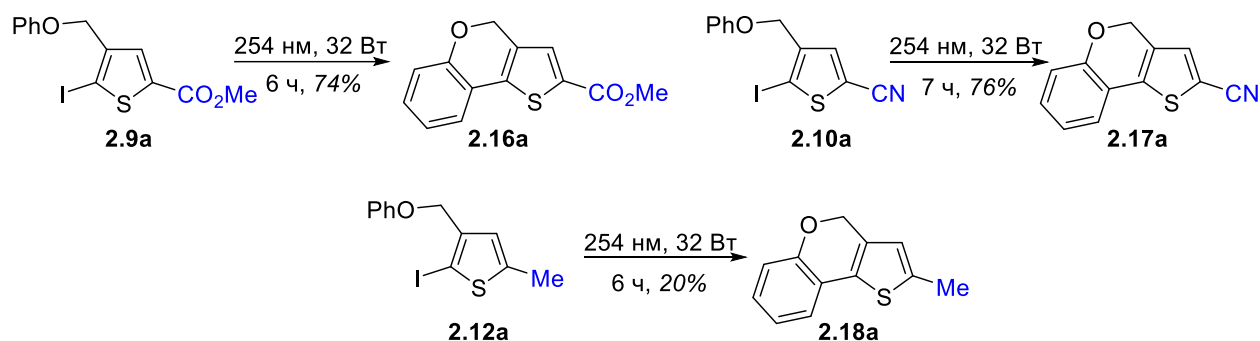


Схема 2.6 - Синтез 2-замещенных тиено[3,2-с]хроменов **2.16-2.18a**

На Рисунке 2.3 приведены спектры поглощения исходных 2-замещенных 4-фенилоксиметилтиофенов **2.5a**, **2.9a**, **2.10a** и **2.12a**. Исходя из проведенных кинетических исследований (Таблица 2.1) определены константы скорости реакции фотоциклизации и установлено, что скорость протекания реакции зависит от поглощения света (254 нм) исходным фенилоксиметилтиофеном и растет в ряду **2.5a** (CHO) < **2.12a** (Me) < **2.10a** (CN) < **2.9a** (COOMe).

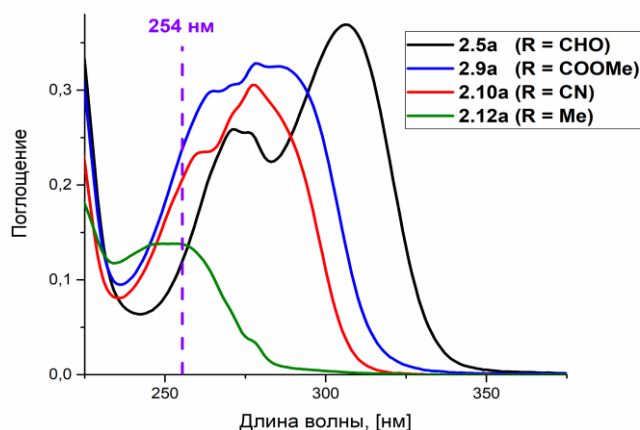


Рисунок 2.3 – Спектры поглощения 2-замещенных 5-иод-4-феноксиметилтиофенов **2.5a**, **2.9a**, **2.10a**, **2.12a**

Таблица 2.1 – Поглощение 2-замещенных 5-иод-4-феноксиметилтиофенов **2.5a**, **2.9a**, **2.10a**, **2.12a** при 254 нм и константы скорости реакции фотоциклизации

Соединение (R)	$A^{254\text{нм}}$	$k \cdot 10^2, [\text{мин}^{-1}]^a$
2.5a (CHO)	0.1078	1.71
2.9a (COOMe)	0.2241	6.52
2.10a (CN)	0.1952	2.83
2.12a (Me)	0.1382	1.82

^a Константы скорости определены путём кинематических исследований на основании данных, полученных проведением анализа на газовом хромато-масс-спектрометре исходя из соотношения подынтегральных площадей пиков 2-замещенных 5-иод-4-феноксиметилтиофенов **2.5a**, **2.9a**, **2.10a**, **2.12a** и производных тиено[3,2-с]хромена **2.14a**, **2.16-2.18a**

Алкилированием гидрохинона 4-хлорметил-5-иодтиофен-2-карбальдегидом **2.2** в присутствии Cs_2CO_3 было получено соединение **2.19**, которое после облучения светом с длиной волны 254 нм с невысоким выходом (19%) превращалось в 4,10-дигидротиено[2',3':4,5]пирано[2,3-*g*]тиено[3,2-*c*]хромен-2,8-дикарбальдегид **2.20** (Схема 2.7).

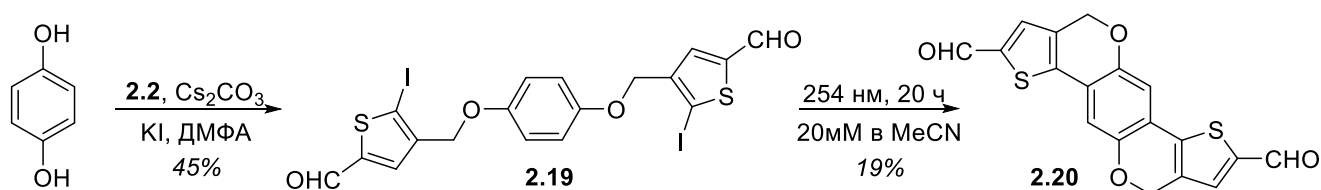


Схема 2.7 - Синтез производного бистienoхромена на основе гидрохинона

Фотофизические свойства соединений 2-функциональнозамещенных 4*H*-тиено[3,2-*c*]хроменов **2.14a-o,q,r**, **2.15a-2.18a** представлены в Таблице 2.1. В спектрах абсорбции соединений **2.14** присутствует от трех до шести плохо разрешенных пиков. Для большинства 4*H*-тиено[3,2-*c*]хромен-2-карбальдегидов самый интенсивный сигнал локализован в области 357-436 нм. Он обусловлен, по-видимому, переносом заряда с кислорода хроменового цикла на атом кислорода карбонильной группы (Схема 2.8).

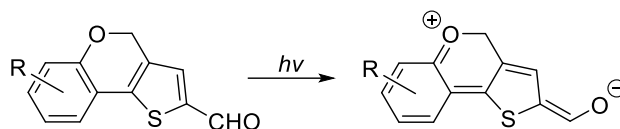


Схема 2.8 – Внутримолекулярный перенос заряда в тиено[3,2-с]хромен-2-карбальдегидах **2.14**

Большинство альдегидов, за исключением нитропроизводных **2.14g,h**, являются эффективными люминофорами, испуская свет в области 453-536 нм с квантовым выходом 0.18-0.72. Введение донорного заместителя в бензольное кольцо (соединения **2.14b-d,i**), а также расширение системы сопряжения (**2.14q**) приводит к батохромному сдвигу как в спектрах абсорбции, так и люминесценции по сравнению с незамещенным 4*H*-тиено[3,2-с]хромен-2-карбальдегидом **2.14a**.

На фотофизические свойства также оказывает влияние положение заместителей в бензольном ядре. Так, полосы поглощения и испускания 8-хлор-4*H*-тиено[3,2-с]хромен-2-карбальдегида **2.14m** (371 и 466 нм) лежат в длинноволновой области по сравнению с изомерными соединениями **2.14n** (363 и 455 нм), **2.14o** (368 и 454 нм), а квантовый выход люминесценции **2.14m** (0.58) почти в два раза выше, чем у **2.14n** (0.21), **2.14o** (0.33). Сравнение между собой спектров тиено[3,2-с]хромен-2-карбальдегидов, содержащих различные галогены в *пара*-положении к атому кислорода, показывает, что их квантовые выходы люминесценции закономерно падают при переходе от атома фтора (**2.7k** (0.65)) к хлору (**2.7n** (0.58)) и иоду (**2.7o** (0.35)).

Увеличение акцепторных свойств функциональной группы в положении С-2 гетероциклической системы ведет к гипсохромному сдвигу сигналов в спектрах абсорбции и люминесценции и падению квантового выхода люминесценции (Таблица 2.2, Рис. 2.4). В 2-метилтиено[3,2-с]хромене **2.18a** перенос заряда отсутствует, основная полоса поглощения имеет максимум при 324 нм, которая, по-видимому, является суперпозицией полос *n*- π и π - π переходов. Люминесцентными свойствами 2-метилтиено[3,2-с]хромен **2.18a** не обладает.

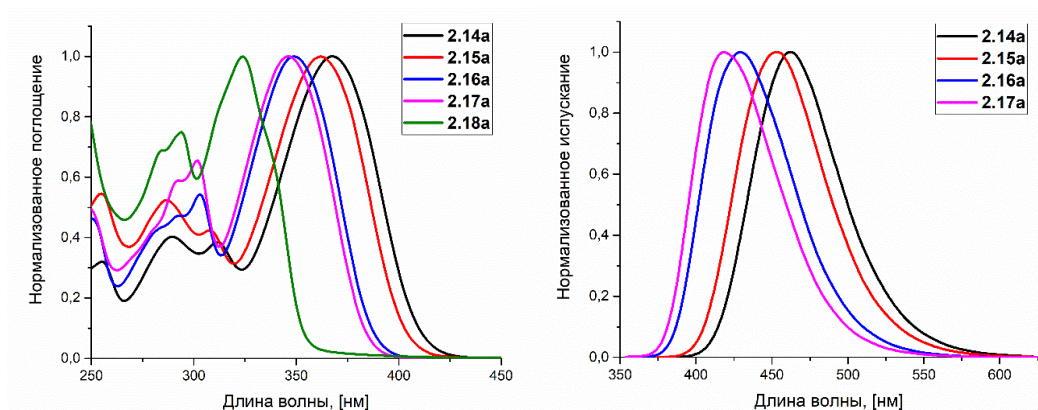
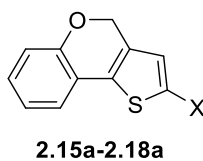
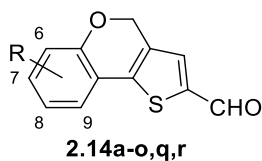


Рисунок 2.4 – Нормализованные спектры поглощения (слева) и испускания (справа) 2-замещенных производных 4*H*-тиено[3,2-с]хромена **2.14-2.18a**

Таблица 2.2 - Данные УФ спектроскопии растворов 2-замещенных 4H-тиено[3,2-с]хроменов 2.14a-o, q, r, 2.15a-2.18a в ацетонитриле ($C = 2.4 \cdot 10^{-5}$ M)



2.15a X = Ac
 2.16a X = CO₂Me
 2.17a X = CN
 2.18a X = Me

Соед-ие (R)	Поглощение		Испускание			
	$\max \lambda_{\text{abs}}$ [нм]	Молярный коэффициент свetoпоглощения $\cdot 10^{-3}$	λ_{ex} [нм]	$\max \lambda_{\text{em}}$ [эВ]	Сдвиг Стокса, нм (эВ)	Квантовый выход, Φ_f
2.14a (H)	237; 255; 290; 312; 368	17,4±0,2 ($\lambda = 368$ нм)	360; 365	463	95 (0,69)	0,54±0,01 ^a
b (8-CH ₃)	259; 290; 317; 375	15,8±0,3 ($\lambda = 375$ нм)	370; 380	477	102 (0,71)	0,72±0,01 ^a
c (8-OMe)	214; 258; 290; 320; 388	14,1±0,3 ($\lambda = 388$ нм)	380; 390	519	131 (0,81)	0,47±0,01 ^b
d (8-OC ₆ H ₁₃)	215; 257; 289; 321; 389	12,9±0,2 ($\lambda = 389$ нм)	380; 390	522	133 (0,81)	0,45±0,01 ^b
e (8-I)	218; 263; 293; 317; 372	16,7±0,2 ($\lambda = 372$ нм)	365; 375	467	95 (0,68)	0,35±0,01 ^a
f (8-F)	236; 254; 291; 311; 371	17,4±0,3 ($\lambda = 371$ нм)	360; 370	468	97 (0,69)	0,65±0,01 ^a
g (8-NO ₂)	229; 295; 357	15,2±0,1 ($\lambda = 357$ нм)	-	-	-	0,00±0,00 ^a
h (6-NO ₂)	231; 276; 367	15,2±0,1 ($\lambda = 367$ нм)	-	-	-	0,00±0,00 ^a
i (7-NEt ₂)	214; 267; 436	37,5±1,2 ($\lambda = 436$ нм)	425; 435	536	100 (0,53)	0,65±0,02 ^b
j (8-Ac)	225; 281; 365	17,7±0,5 ($\lambda = 365$ нм)	350; 365	454	89 (0,67)	0,21±0,01 ^a
k (6-CO ₂ Me)	262; 290; 318; 360	8,6±0,2 ($\lambda = 360$ нм)	350; 360	453	93 (0,70)	0,18±0,01 ^a
l (6-CHO)	256; 329; 375	13,3±0,2 ($\lambda = 375$ нм)	370; 380	446	71 (0,53)	0,20±0,01 ^a
m (8-Cl)	212; 259; 293; 314; 371	18,0±0,2 ($\lambda = 371$ нм)	360; 370	466	95 (0,68)	0,58±0,01 ^a
n (6-Cl)	214; 256; 292; 319; 363	13,4±0,1 ($\lambda = 363$ нм)	360; 365	455	92 (0,70)	0,21±0,01 ^a
o (7-Cl)	241; 259; 291; 311; 368	20,0±0,4 ($\lambda = 368$ нм)	360; 370	454	86 (0,64)	0,33±0,01 ^a
q 7,8- (CH=CH) ₂	218; 238; 272; 337; 398	17,2±0,5 ($\lambda = 398$ нм)	390; 400	484	86 (0,56)	0,57±0,02 ^a
r (8-NPh ₂)	295; 343; 423	4,5±0,1 ($\lambda = 423$ нм)	420; 430	562	139 (0,73)	0,19±0,01 ^b
2.15a	255; 286; 308; 362	11,1±0,1 ($\lambda = 362$ нм)	360; 365	454	92 (0,69)	0,49±0,01 ^c
2.16a	250; 293; 303; 349	16,1±0,4 ($\lambda = 349$ нм)	345; 350	429	80 (0,66)	0,66±0,01 ^c
2.17a	247; 292; 302; 346	15,7±0,3 ($\lambda = 346$ нм)	340; 345	419	73 (0,62)	0,24±0,00 ^c
2.18a	239; 294; 324	18,0±0,5 ($\lambda = 324$ нм)	-	-	-	0,00±0,00 ^a

^a Квантовый выход определён относительно перилена в EtOH ($\Phi_f = 0,92$); ^b Квантовый выход определён относительно Кумарина 153 в EtOH ($\Phi_f = 0,38$); ^c Квантовый выход определён относительно хинин сульфата в 0.5 M H₂SO₄ ($\Phi_f = 0,55$).

Необходимо отметить, что некоторые тиенохромены имеют аномально большой Стоксов сдвиг, превышающий 100 нм. В ряде случаев их полосы поглощения лежат за пределами видимой области, что делает эти соединения бесцветными при дневном свете. Подобные люминофоры используются в криминалистике, для защиты от подделок банкнот, ценных бумаг и других важных документов. Для демонстрации практической применимости синтезированных соединений на Рисунке 2.5 представлены фотографии полосок бумаги, обработанных раствором соединения **2.14f** (образцы **A2**, **B2**) и необработанной (**A1**, **B1**) в дневном (**A**) и УФ свете (**B**). Как видно на фотографии, образцы **A1** и **A2** в видимом свете не различимы, а в УФ-свете образец **B2** люминесцирует.

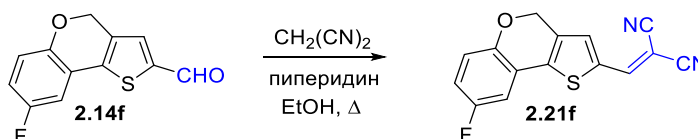


Схема 2.9 - Реакция соединения **2.14f** с малондинитрилом.

При обработке малондинитрилом в присутствии пиперидина, цвет обработанного образца становится желтым в видимом и УФ-свете (**A3** и **B3**) в результате образования продукта конденсации **2.21f**, а цвет необработанных листов бумаги не меняется (Рис. 2.5).

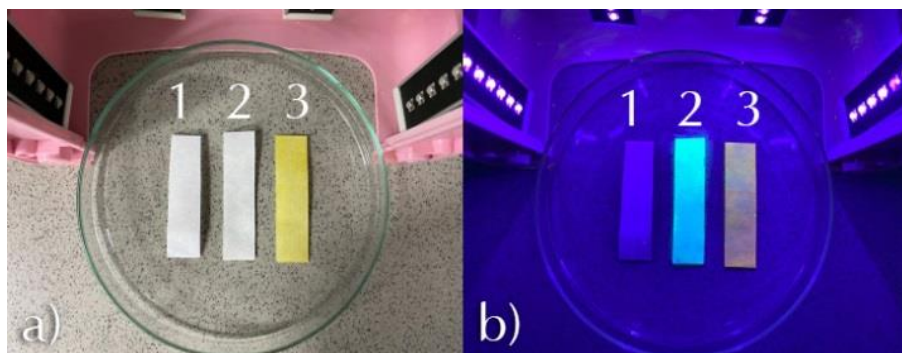


Рисунок 2.5 - Фотографии в дневном свете (**A**) и УФ свете (**B**): 1) Необработанной бумаги; 2) Бумаги, смоченной раствором соединения **2.14f** в EtOH и впоследствии высушенной; 3) Бумаги, обработанной раствором соединения **2.14f** и проявителем (1% раствор малондинитрила с каталитическим количеством пиперидина в EtOH) и далее высушенной.

2.3 Синтез и свойства производных бензо[1,2-*d*:4,3-*d'*]бистиазола, бензо[1,2-*c*][1,2,5]тиадиазола и бензо[1,2-*d*][1,2,3]триазола

Производные бензотиазола обладают широким спектром биологической активных свойств [212–214]. Среди них были обнаружены соединения с противомикробной [215], анальгетической [216], противодиабетической [217] и противоопухолевой активностью [216, 218]. Арены, конденсированные с двумя тиазольными кольцами, являются привлекательными

строительными блоками для создания органических полупроводников. Так, производные бензо[1,2-*d*:4,5-*d'*]бистиазола **3.1** используются в качестве материалов для тонкоплёночных транзисторов [14], фотоэлектрических элементов [219], красителей [220], а также в нелинейной оптике (НЛО) [32].

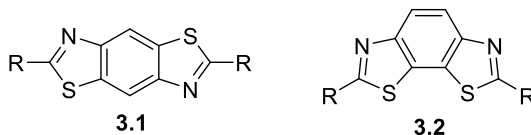


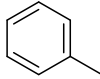
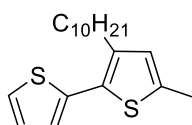
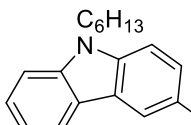
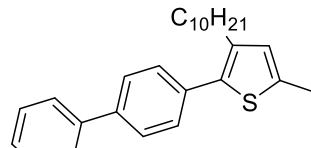
Рисунок 3.1 – Структуры изомерных бензо[1,2-*d*:4,5-*d'*]бистиазола **3.1** и бензо[1,2-*d*:4,3-*d'*]бистиазола **3.2**

Изомерные бензо[1,2-*d*:4,3-*d'*]бистиазолы **3.2** менее доступны и изучены гораздо хуже. Их получают циклизацией бистиамидов в присутствии сильных окислителей [169]. Этот способ не подходит для соединений, содержащих легкоокисляющиеся донорные заместители. С целью устранения этих ограничений в приведенной работе была изучена фотоциклизация бистиамидов в присутствии мягких окислителей.

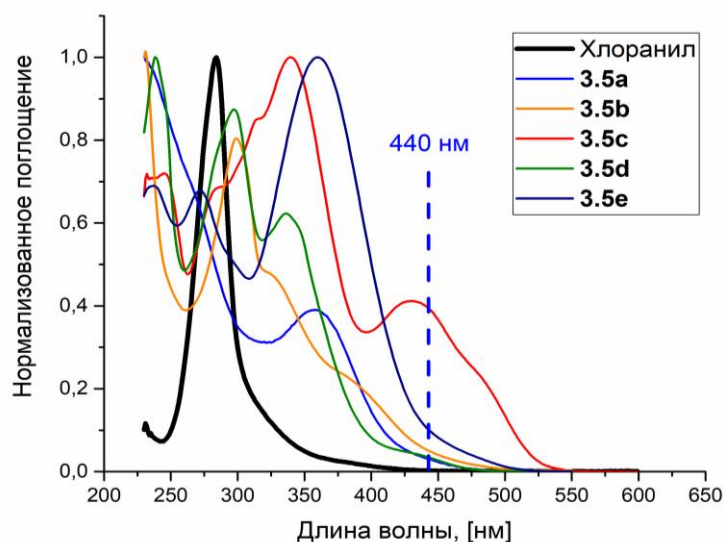
Исходные *N,N'*-(1,4-фенилен)диамиды **3.4a-e** были получены с выходом 70-85% ацилированием *para*-фенилендиамина хлорангидридами, образующихся *in situ* из соответствующих карбоновых кислот **3.3a-e** и оксалилхлорида (Табл. 3.1). Для синтеза бистиамидов были использованы реактив Лавессона (L.R.) [221] или сульфид фосфора (P₄S₁₀) [222]. Амиды **3.4a-e** при нагревании в диоксане в присутствии реактива Лавессона превращались в тиамины **3.5a-e** с выходами 40–76%. В то же время реакция соединений **3.4a-e** с P₄S₁₀ при кипячении в толуоле, диоксане или хлорбензоле в отсутствие или в присутствии пиридина [223], Al₂O₃ [224] протекала с низким выходом или сопровождалась образованием большого количества побочных продуктов. Удовлетворительные выходы тиаминов **3.5a-e** (55–70%) были достигнуты при нагревании соединений **3.4a-e** с P₄S₁₀ в диоксане в присутствии K₂CO₃ или Cs₂CO₃ (Табл. 3.1).

Дитиамины **3.5a-e** поглощают свет в диапазоне до 500-540 нм (Рис. 3.2). Попытки провести циклизацию дитиаминов **3.5** без окислителя при облучении светом с длиной волны $\lambda_{\text{max}} = 254, 365$ или 440 нм оказались неудачными. Ранее сообщалось, что бензтиаминами в присутствии персульфата аммония и тетраацетоксирибофлавина (РФТА) [225], а также фенилтиомочевины в присутствии эозина *H* при окислении кислородом воздуха способны превращаться в бензотиазолы. При добавлении эозина *H* или РФТА к раствору дитиамида **3.5c** в дихлорэтаноле и облучении светом (440, 525 нм) в течение 3 ч в проточном реакторе продукт циклизации **3.2c** удалось зафиксировать лишь в следовых количествах.

Таблица 3.1 - Синтез *N,N'*-(1,4-фенилен)дитиоамидов **3.5a–e**

RCO_2H 3.3a-e		1. $(\text{COCl})_2$ / диоксан 2. <i>p</i> -фенилендиамин, Py 70-85%	ROCHN -  - NHCOR 3.4a-e	Условия	RSCHN -  - NHCSR 3.5a-e				
a)		b)		c)		d)		e)	
Условия					Выход, %				
					3.5a	3.5b	3.5c	3.5d	3.5e
1 экв. 3.4 , 2 экв. L.R., N ₂ , 1,4-диоксан, 90 °C, 6 ч;					51	40	50	75	67
1 экв. 3.4 , 1 экв. K ₂ CO ₃ , 1 экв. P ₄ S ₁₀ , N ₂ , 1,4-диоксан, 100°C, 20 ч;					40	52	40	58	43
1 экв. 3.4 , 0.25 экв. Cs ₂ CO ₃ , 1 экв. P ₄ S ₁₀ , N ₂ , 1,4-диоксан, 100°C, 12 ч.					60	63	55	70	65

При облучении растворов дитиоамидов **3.5a–e** в ТГФ светодиодом с длиной волны 440 нм в присутствии хлоранила были получены, а затем выделены бензо[1,2-*d*:4,3-*d'*]бистиазолы **3.2a–e** с выходом 53–75%. При использовании ртутной лампы (254 нм) или светодиода с $\lambda_{\text{max}} = 365$ нм наблюдалось осмоление реакционной смеси.

Рисунок 3.2 – Нормализованные спектры поглощения растворов тиамидов **3.5a–e** и хлоранила (CA) (C = 20 mM) в ТГФ

Необходимо отметить, что хлоранил не поглощает свет с длиной волны 440 нм (Рис. 3.2). В то же время в области 340–430 нм находится максимумы поглощения бистиамидов. По-видимому, под действием света происходит изомеризация тиамидов в имидотиовые кислоты, способные к окислению хлоранилом. Формирующийся в результате этого радикал внутримолекулярно атакует ароматический цикл с образованием бензотиазола (Схема 3.2).

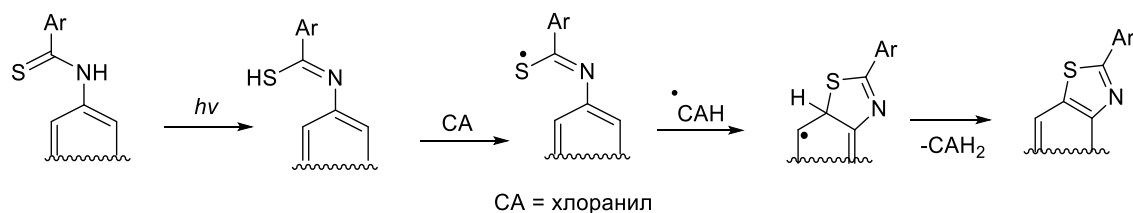


Схема 3.2 – Предполагаемый механизм фотохимического синтеза производных бензотиазола с хлоранилом в качестве окислителя

Синтез соединений **3.2c,e** также проводили и в проточном фотореакторе ($\lambda_{\max} = 440$ нм, $d(\text{ФЭП}) = 1,0$ мм, $v = 5$ мл/мин) в 1,2-дихлорэтане ($C = 10$ ммоль/л). Использование проточного реактора позволило сократить время реакции до 20 мин. и увеличить выходы продуктов **3.2c** с 55 до 61% и **3.2e** с 67 до 74% для по сравнению с реактором периодического действия (Схема 3.1).

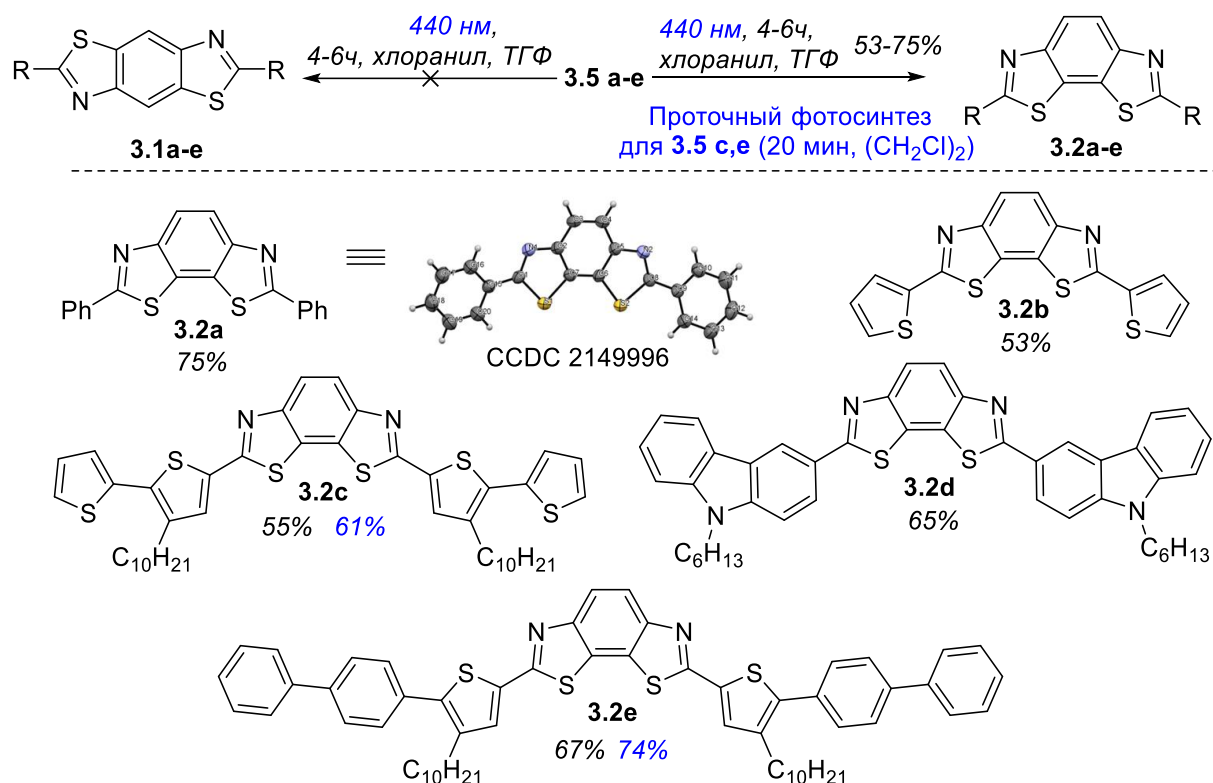


Схема 3.1 – Фотохимический синтез 2,7-диарилбензо[1,2-*d*:4,3-*d'*]бистиазолов **3.2a-e**

Строение всех полученных соединений было подтверждено данными ИК-спектроскопии, элементного анализа, ЯМР ^1H и ^{13}C спектрами. Поскольку циклизация дитиоамидов **3.5** также могла привести к образованию бистиазолов **3.1**, спектры ЯМР которых отличаются незначительно от спектров изомерных им соединений **3.2**, был осуществлен синтез 2,7-бис(битиофенил)бензо[1,2-*d*:4,5-*d'*]бистиазола **3.1c** из 3-децил-2,2'-битиофен-5-карбоновой кислоты **3.3c** и 2,5-диаминобензол-1,4-дитиола по известной методике [227] с выходом 20% (Схема 3.3). Сравнение спектральных характеристик **3.1c** и **3.2c** показало, что это разные

соединения. Для соединения **3.2a** был выполнен рентгеноструктурный анализ. Данные РСА (CCDC 2149996) однозначно подтверждают структуру 2,7-дифенилбензо[1,2-*d*:4,3-*d'*]бистиазола **3.2a**. Данные ИК-спектра и физические константы соединения **3.2a** полностью совпадают с описанными ранее в работе [226].

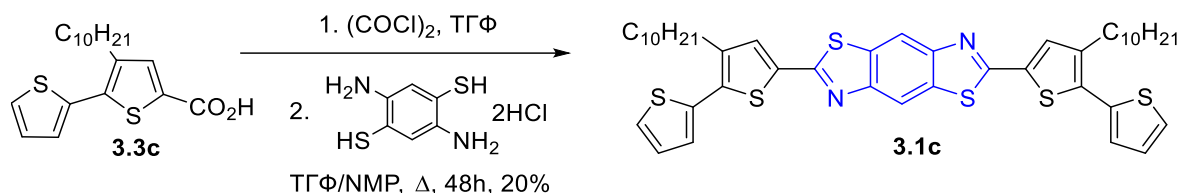


Схема 3.3 – Синтез 2,7-бис(битиофенил)бензо[1,2-*d*:4,5-*d'*]бистиазола **3.1c**

Конденсированные производные бензотиадиазола и бензотриазола являются одними из наиболее используемых гетероциклических систем, входящих в структуру материалов для органической электроники [228–230], например, для органических солнечных батарей [231, 232], тонкопленочных транзисторов [233], светодиодов [234] и электрохромных устройств [228]. В ряду таких соединений известны бензодиазолы, конденсированные с бензольными [228], тиофеновыми [100], пиррольными [230] ядрами, а также более сложные структуры [235]. Они обладают уникальными электронными, фотофизическими и электрохимическими свойствами, способствующими поглощению света и переносу заряда. При этом дитиазолобензо[1,2-*c*][1,2,5]тиадиазолы и 2-алкил-2*H*-дитиазолобензо[1,2-*d*][1,2,3]триазолы до настоящего времени не были получены. Нами был разработан синтез соединений **3.16** и **3.17**. С этой целью 4-нитробензо[*c*][1,2,5]тиадиазол **3.6** [236] и 2-гексил-4-нитро-2*H*-бензо[*d*][1,2,3]триазол **3.7** [237] восстанавливали железом в уксусной кислоте, а образующиеся амины **3.8**, **3.9** вводили в реакцию с дизониевой солью $p\text{-N}_2^+\text{-C}_6\text{H}_4\text{-SO}_3^-$, приводящую к соответствующим диазосоединениям, которые без выделения обрабатывали дитионитом натрия в щелочной среде. Выход бензо[*c*][1,2,5]тиадиазол-4,7-диамина **3.10** [238] и ранее неизвестного 2-гексил-2*H*-бензо[*d*][1,2,3]триазол-4,7-диамина **3.11** составил 55 и 70% соответственно (Схема 3.4).

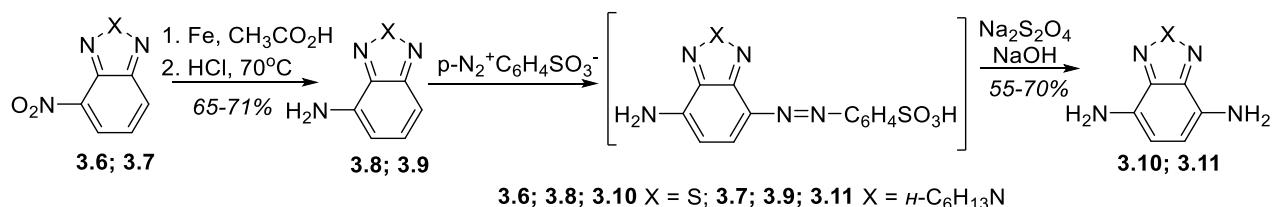


Схема 3.4 - Синтез 4,7-диаминобензотиадиазола **3.10** и 4,7-диамино-2-гексил-2*H*-бензотриазола **3.11**

Диамины **3.10**, **3.11** вводили в реакцию с хлорангидридами кислот, полученными *in situ* из соответствующих карбоновых кислот **3.3a-d,f,g** и тионилхлорида, с образованием *N,N'*-диамидов

3.12a-d,f,g и **3.13a-d,f,g** с выходом 69–86%. Нагревание последних в 1,4-диоксане с реагентом Лавессона (L.R.) привело к дитиоамидам **3.14a-d,f,g** и **3.15a-d,f,g** с выходом 57-91% (Схема 3.5).

Была изучена циклизация дитиоамидов **3.14d** и **3.15d** в соединения **3.16d** и **3.17d**. Реакцию проводили при облучении светом в видимом диапазоне с $\lambda_{\max} = 440$ нм (синий свет) в присутствии хлоранила (Условия А), а также при $\lambda_{\max} = 525$ нм (зеленый свет) в присутствии 2 мол% Эозина *H* и 2 экв. DIPEA (Условия Б). В последнем случае роль окислителя выполнял кислород воздуха. В обоих случаях реакция приводила к дитиазолобензотиадиазолу **3.16d** и дитиазолобензотриазолу **3.17d**. При использовании условий А выходы продуктов **3.16d** (85% А и 58% Б), **3.17d** (86% А и 23% Б) были больше, а время реакции меньше (4-6ч - А и 8ч - Б). Поэтому для циклизации соединений **3.14a-c,f,g**, и **3.15a-c,f,g** был использован хлоранил.

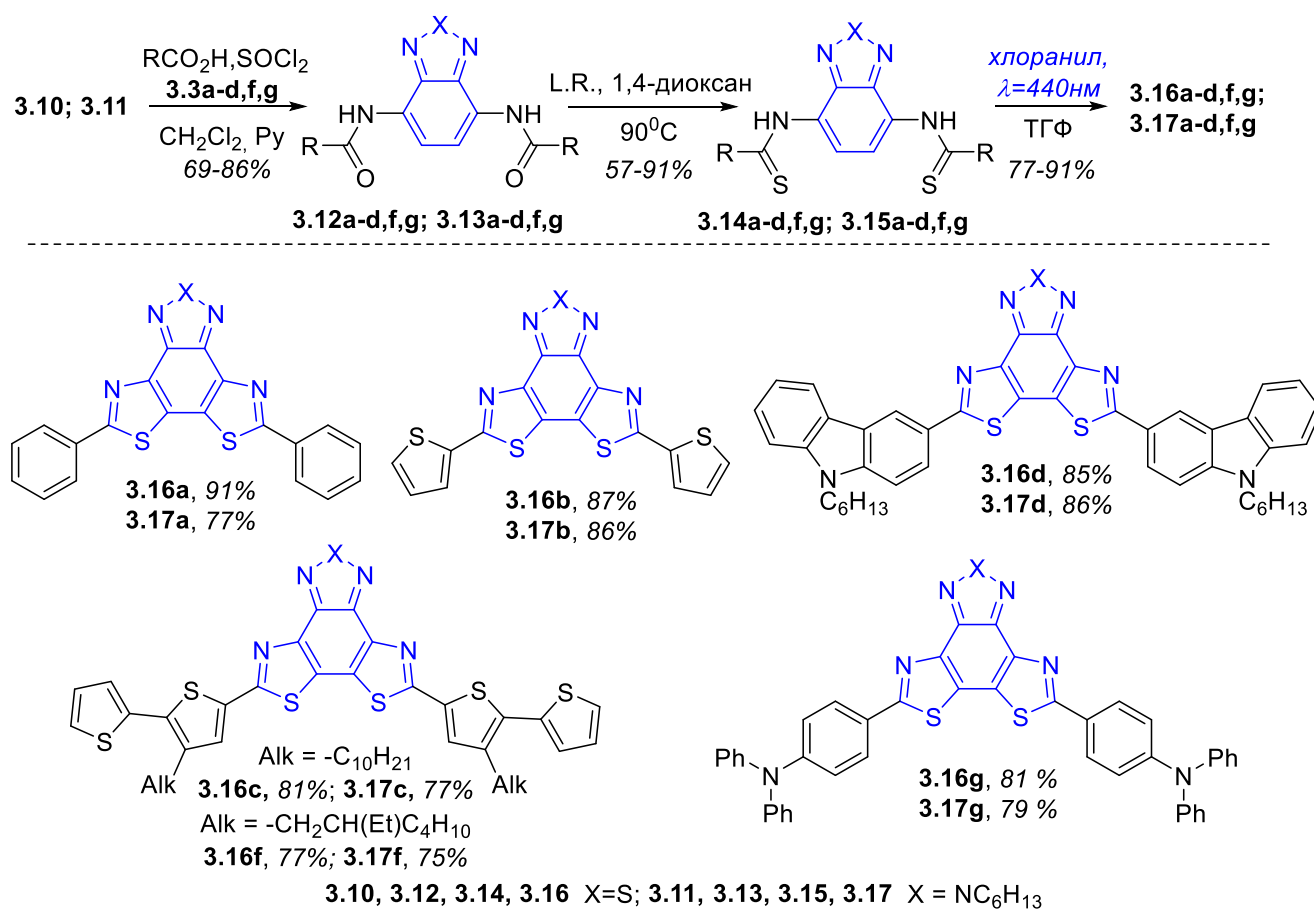


Схема 3.5 - Синтез дитиазолобензотиадиазолов **3.16** и дитиазолобензотриазолов **3.17**

Таблица 3.2 - Выходы соединений **3.16d**, **3.17d** и условия циклизации дитиоамидов **3.14d**, **3.15d**

Соед-ие	Условия А	Выход (%)	Условия Б	Выход (%)
3.16d	440 нм, Ar, 2 экв.	85	525 нм, 2 экв <i>i</i> Pr ₂ NEt, ДМФА,	58
3.17d	хлоранила, ТГФ, 4-6 ч	86	Эозин <i>H</i> (2 мол %), 8 ч	23

При облучении соединений **3.14d**, **3.15d** светом как в отсутствии хлоранила, так и эозина *N* циклизация не протекала. Соединения **3.16a-c,f,g** и **3.17a-c,f,g** были получены с выходами 77-91%. Синтез дитиазоло[4',5':3,4;5'',4'':5,6]бензо[1,2-с][1,2,5]тиадиазола **3.16d** и 2*H*-дитиазоло[4',5':3,4;5'',4'':5,6]бензо[1,2-*d*][1,2,3]триазола **3.17d** был осуществлен также в проточном фотореакторе, что позволило сократить время реакции с 5 ч до 30 мин.

На Рис. 3.3 представлены спектры поглощения и испускания разбавленных растворов соединений **3.1c**; **3.2a-e**; **3.16a-d,f,g** и **3.17a-d,f,g** в ТГФ, а в Табл. 3.3 - оптические свойства этих соединений. УФ спектры соединений **3.1c**, **3.2a-e**; **3.17a-d,f,g** и **3.16a-d,f,g** содержат интенсивные полосы поглощения в области 333 – 418, 356 – 448 и 329– 463 нм соответственно, обусловленные π – π^* -переходом в сопряженных системах. В спектрах испускания **3.1c**, **3.2a-e**; **3.17a-d,f,g** и **3.16a-d,f,g** наиболее интенсивные сигналы находятся в областях 376-498; 406-529 и 461-536 нм. Замена фенильного заместителя (**3.2a**, **3.16a**, **3.17a**) тиофеновым (**3.2b**, **3.16b**, **3.17b**), расширение системы сопряжения за счет введения дополнительных ароматических ядер (**3.2c-e**; **3.17c-d,f,g** и **3.16c-d,f,g**), приводит к смещению полос поглощения и испускания в красную область спектра. Для соединений с одинаковыми заместителями бисбензотиазолов наблюдается bathochromные сдвиги в ряду **3.2** < **3.17** < **3.16**.

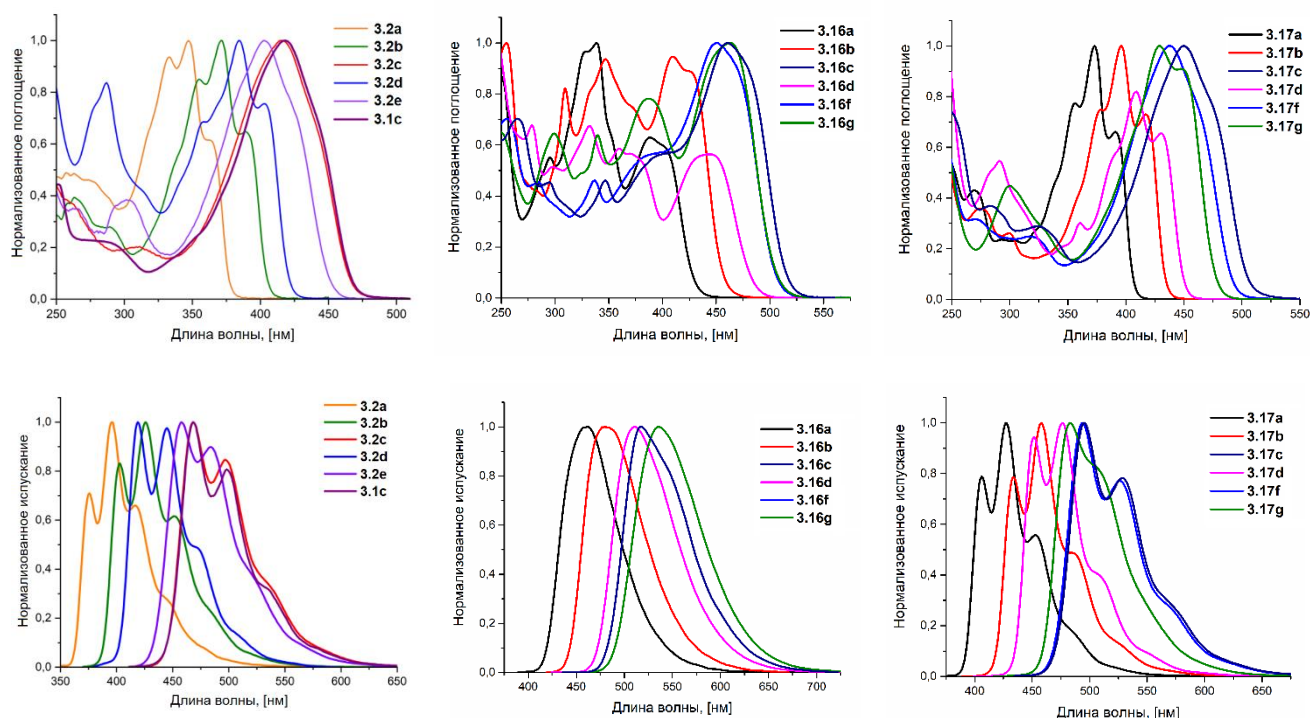


Рисунок 3.3 - Нормализованные спектры поглощения (сверху) и испускания (снизу) бензобистиазолов **3.1c**; **3.2a-e** (слева), дитиазолобензотиадиазолов **3.16a-d,f,g** (по центру) и дитиазолобензотриазолов **3.17a-d,f,g**, записанные в ТГФ ($C = 10^{-6}$ М)

Таблица 3.3 - Фотофизические свойства бензобистиазолов **3.1c**; **3.2a-e**; **3.16a-d,f,g** и **3.17a-d,f,g**

Соед-ие	Поглощение			Испускание			
	$\lambda_{\text{abs}}^{\text{max}}$ [нм]	$E_{\text{g}}^{\text{opt}}$ [эВ]	$\epsilon \cdot 10^{-4}$ [М ⁻¹ см ⁻¹]	λ_{ex} [нм]	$\lambda_{\text{em}}^{\text{max}}$ [нм]	Сдвиг Стокса [эВ]	Квант. выход, Φ_{fl}
3.2a	333; 347; 363	3.29	4.03±1.1	333; 339	376; 396; 417	0.12	0.19 ^b
3.2b	355; 371; 389	3.07	1.08±0.3	355; 360	403; 426; 452	0.11	0.51 ^b
3.2c	415	2.66	7.59±2.0	408; 415	468; 497	0.34	0.62 ^c
3.2d	287; 358 384; 403	2.95	7.26±1.0	370; 385	419; 445; 473	0.12	0.51 ^c
3.2e	302; 403	2.76	7.92±1.0	403	458; 484	0.37	0.65 ^c
3.1c	418	2.65	7.18±0.9	408; 415	468; 498	0.32	0.67 ^c
3.16a	248; 295; 329; 339; 388; 410	2.89	2.04±0.1	380; 390	461	0.33	0.05 ^c
3.16b	255; 309; 347; 410; 430	2.72	2.46±0.1	390; 410	481	0.31	0.04 ^c
3.16c	452	2.44	5.02±0.1	425; 450	515	0.34	0.16 ^d
3.16d	246; 278; 332; 360; 444	2.56	4.94±0.1	425; 440	511	0.37	0.56 ^c
3.16f	450	2.46	5.42±0.1	425; 450	517	0.36	0.16 ^d
3.16g	248; 299; 340; 387; 463	2.46	6.20±0.1	425; 450	536	0.36	0.46 ^d
3.17a	270; 356; 373; 391	3.05	3.70±0.1	360; 370	406; 427; 453	0.12	0.24 ^c
3.17b	244; 274; 299; 378; 396; 417	2.86	3.43±0.1	380; 395	433; 458; 484	0.11	0.29 ^c
3.17c	326, 440	2.50	6.12±0.1	410; 425; 440	496; 529	0.32	0.53 ^d
3.17d	244; 291; 361; 388; 409; 430	2.76	6.18±0.1	390; 408	451; 476; 508	0.13	0.35 ^d
3.17f	320; 438	2.52	6.80±0.2	410; 425; 435	494; 526	0.32	0.58 ^d
3.17g	242; 300; 429; 448	2.60	7.68±0.1	408; 430	482; 504	0.20	0.40 ^c

^a Максимумы определены путём деконволюции спектров;^b Квантовый выход определён относительно хинин сульфата в 0.5 М Н₂SO₄ ($\Phi_{\text{f}}=0,546$);^c Квантовый выход определён относительно перилена в этаноле ($\Phi_{\text{f}}=0,92$);^d Квантовый выход определён относительно Кумарина 153 в EtOH ($\Phi_{\text{f}}=0.38$).

Спектры соединений **3.1c** и **3.2c** и их квантовые выходы люминесценции (0.67 и 0.62) практически одинаковы. Квантовые выходы люминесценции бензо[1,2-*d*:4,3-*d'*]бистиазолов также увеличиваются с ростом системы сопряжения в ряду **3.2a** (0.19) < **3.2b**, **3.2d** (0.51) < **3.2c**, **3.2e** (0.62, 0.65). Квантовые выходы дитиазоло[4',5':3,4;5'',4'':5,6]бензо[1,2-*c*][1,2,5]тиадиазолов **3.16a-c,f** ниже, чем у соответствующих 2*H*-дитиазоло[4',5':3,4;5'',4'':5,6]бензо[1,2-*d*][1,2,3]триазолов **3.17a-c,f** и бензо[1,2-*d*:4,3-*d'*]бистиазолов **3.2a-c**, однако для соединений **3.16d,g**, имеющих азотсодержащие донорные заместители, они достигают значений 0.56 и 0.46.

Для соединений **3.1c**; **3.2a-e**; **3.16a-d,f,g**; **3.17a-d,f,g**; также были проведены электрохимические исследования. Было установлено, что природа центральной акцепторной гетероциклической системы оказывает существенное влияние на восстановительный потенциал $E_{\text{onset}}^{\text{red}}$ и ширину энергетической щели. Исходя из приведенных на Рис. 3.4 цикловольтамперограмм можно сделать вывод о квазиобратимости большинства процессов восстановления соединений **3.1c**, **3.2a-e**, **3.16a-d, f,g**, **3.17 a-d, f,g**.

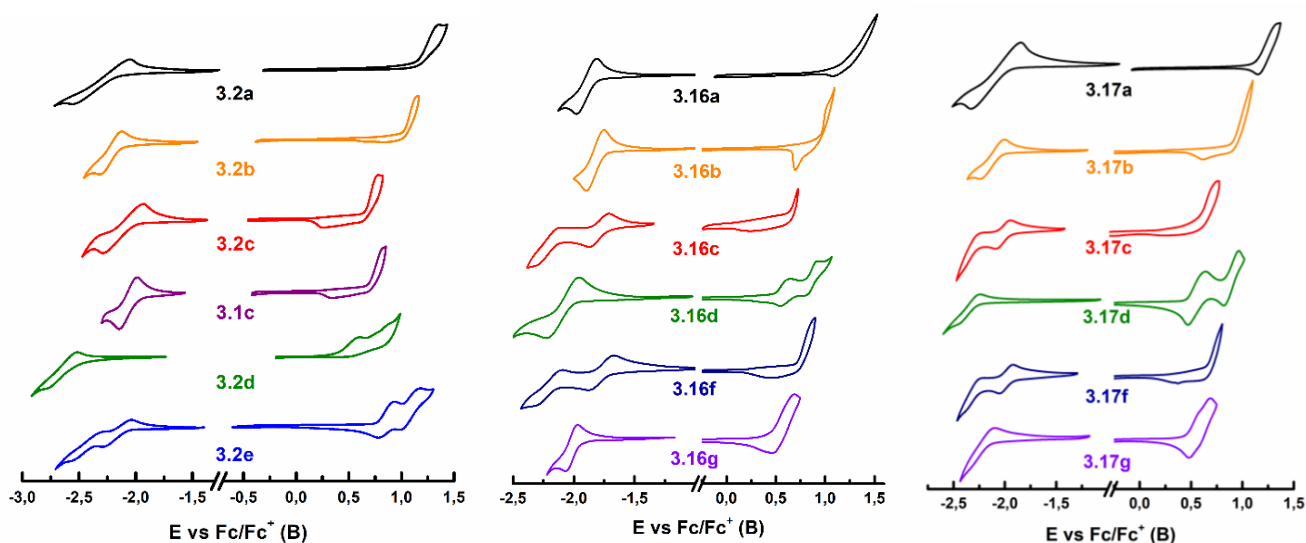


Рисунок 3.4 - Циклические вольтамперограммы производных бензобистиазола **3.1c**, **3.2a-e** (слева), дитиазолобензотиадиазола **3.16a-d,f,g** (по центру) и дитиазолобензотриазола **3.17a-d,f,g** (справа), зарегистрированные в 0.1 М Bu₄NPF₆ растворе в ДХМ для анодной области значений потенциалов и в ТГФ для катодной области потенциалов. Скорость сканирования - 100 мВ/с.

Таблица 3.4 - Электрохимические и электронные свойства соединений **3.1c**; **3.2a-e**; **3.16a-d,f,g** и **3.17a-d,f,g** и полимерных плёнок поли-**3.1c**; **3.2b-d**; **3.16b-d,f,g** и **3.17b,c,f**

Соединение	$E_{\text{onset}}^{\text{ox}}$ [В]	$E_{\text{onset}}^{\text{red}}$ [В]	E_{g}^{el} [эВ] ^a	IP [эВ] ^b	EA [эВ] ^c
3.2a	+1.09	-2.20	3.29	6.19	-2.90
3.2b	+0.98	-2.15	3.13	6.08	-2.95
3.2c	+0.65	-2.01	2.66	5.75	-3.09
3.1c	+0.67	-1.98	2.65	5.77	-3.12
3.2d	+0.39; +0.65	-2.51	2.90	5.49	-2.59
3.2e	+0.77; +1.03	-2.07; -2.37	2.84	5.87	-3.03
3.16a	+1.11	-1.81	2.92	6.21	-3.29
3.16b	+0.96	-1.75	2.71	6.06	-3.35
3.16c	+0.64	-1.70; -2.12	2.34	5.74	-3.40
3.16d	+0.49; +0.83	-2.00	2.49	5.59	-3.10
3.16f	+0.71	-1.69; -2.15	2.40	5.81	-3.41
3.16g	+0.45	-1.95	2.40	5.55	-3.15
3.17a	+1.10	-2.02	3.12	6.20	-3.08
3.17b	+0.90	-2.02	2.92	6.00	-3.08
3.17c	+0.59	-1.91; -2.24	2.50	5.69	-3.19
3.17d	+0.46; +0.84	-2.26	2.72	5.56	-2.84
3.17f	+0.64	-1.91; -2.25	2.55	5.74	-3.19
3.17g	+0.45	-2.14	2.59	5.55	-2.96
Поли3.2b	+0.60	-1.82	2.42	5.70	-3.28
Поли3.2c	+0.16	-1.96	2.12	5.26	-3.14
Поли3.1c	+0.20	-1.89	2.09	5.30	-3.21
Поли3.2d	+0.29	-2.41	2.70	5.39	-2.69
Поли3.16b	+0.58	-1.72	2.30	5.68	-3.38
Поли3.16c	+0.18	-1.71; -1.97	1.89	5.28	-3.39
Поли3.16d	+0.29; +0.98	-1.80	2.09	5.39	-3.30
Поли3.16f	+0.22; +0.33	-1.69; -1.98	1.91	5.32	-3.41
Поли3.16g	+0.36; +0.60	-1.87	2.23	5.46	-3.23
Поли3.17b	+0.47	-1.90	2.37	5.57	-3.20
Поли3.17c	+0.09	-1.85	1.94	5.19	-3.25
Поли3.17f	+0.18; +0.33	-1.90	2.08	5.28	-3.20

^a Рассчитывается как разница между ВЗМО и НСМО; ^b Рассчитано согласно уравнению: IP [эВ] = $|e|(E_{\text{onset}}^{\text{ox}} + 5.1)$ [198]; ^c Рассчитано согласно уравнению: EA [эВ] = $-|e|(E_{\text{onset}}^{\text{red}} + 5.1)$ [198].

На примере битиофензамещенных бензодитиазолов **3.1c**, **3.2c**, **3.16c**, **3.17c** легко проследить влияние структуры центрального электроноакцепторного цикла на электрохимические свойства. При исследовании растворов изомерных бензобистиазолов **3.1c**, **3.2c** было установлено, что окислительные и восстановительные потенциалы $E_{\text{onset}}^{\text{ox}}$, $E_{\text{onset}}^{\text{red}}$, а, следовательно, и IP, EA практически не зависят структуры центрального электроноакцепторного блока (Таблица 3.4). На цикловольтамперограмме для соединений **3.1c**, **3.2c** при восстановлении фиксируется один пик, соответствующий образованию анион-радикала. Значения потенциалов $E_{\text{onset}}^{\text{red}}$ для обоих изомеров остаются практически идентичны. Замена центрального ядра бензодитиазола на дитиазоло[4',5':3,4;5'',4'':5,6]бензо[1,2-с][1,2,5]тиадиазол (**3.16c**) и 2H-дитиазоло[4',5':3,4;5'',4'':5,6]бензо[1,2-д][1,2,3]триазол (**3.17c**) приводит к появлению второго пика восстановления, связанного с образованием дианиона. Из арилдитиазолов **3.2c**, **3.16c**, **3.17c** легче всего восстанавливается дитиазолобензо[1,2-с][1,2,5]тиадиазол (**3.16c**). Способность к восстановлению дитиазолов увеличивается последовательно в ряду **3.2c** $\approx$ **3.1c** $\rightarrow$ **3.17c** $\rightarrow$ **3.16c**. При этом значения первых восстановительных потенциалов $E_{\text{onset}}^{\text{red}}$ изменяются в пределах от -2.01 до -1.70 В. В этой же последовательности происходит сужение энергетического зазора E_{g}^{el} с 2.66 до 2.34 эВ. Окислительные потенциалы $E_{\text{onset}}^{\text{ox}}$, а, следовательно, и IP (-ВЗМО), сопряженных систем **3.1**; **3.2**; **3.16**; **3.17**, наоборот, зависят от природы боковых электронодонорных заместителей (Д) (Таблица 3.4). Способность к электрохимическому окислению бензодитиазолов **3.2** возрастает в ряду **3.2a** < **3.2b** < **3.2e** < **3.2c** < **3.2d**. Аналогичная закономерность снижения значений окислительного потенциала наблюдается для производных дитиазоло[4',5':3,4;5'',4'':5,6]бензо[1,2-с][1,2,5]тиадиазолов (**3.16a-d,f**) и 2H-дитиазоло[4',5':3,4;5'',4'':5,6]бензо[1,2-д][1,2,3]триазолов (**3.17a-d,f**): **a** < **b** < **f** $\approx$ **c** < **d** < **g**. В общем случае, увеличение электронодонорного характера боковых заместителей, расширение цепи сопряжения (Д) способствует окислению олигомеров **3.2**, **3.16**, **3.17**.

Соединения **3.1c**, **3.2b,c,d**, **3.16b,c,d,g,f**; **3.17b,c,d,f** легко электрополимеризуются. Этот процесс хорошо заметен на цикловольтамперограммах (Рис. 3.4) по необратимому анодному пику, связанному с окислительной полимеризацией, протекающей через образование катион-радикала в терминальном цикле сопряженной ароматической системы, за которым следует рекомбинация двух радикалов и высвобождение двух протонов. Этот необратимый анодный пик сопровождается катодным пиком меньшей интенсивности, возникающим в результате восстановления полимерного слоя, нанесенного на электрод во время электрополимеризации. Полученные полимерные плёнки также были исследованы электрохимически (Таблица 3.4, Рис. 3.5).

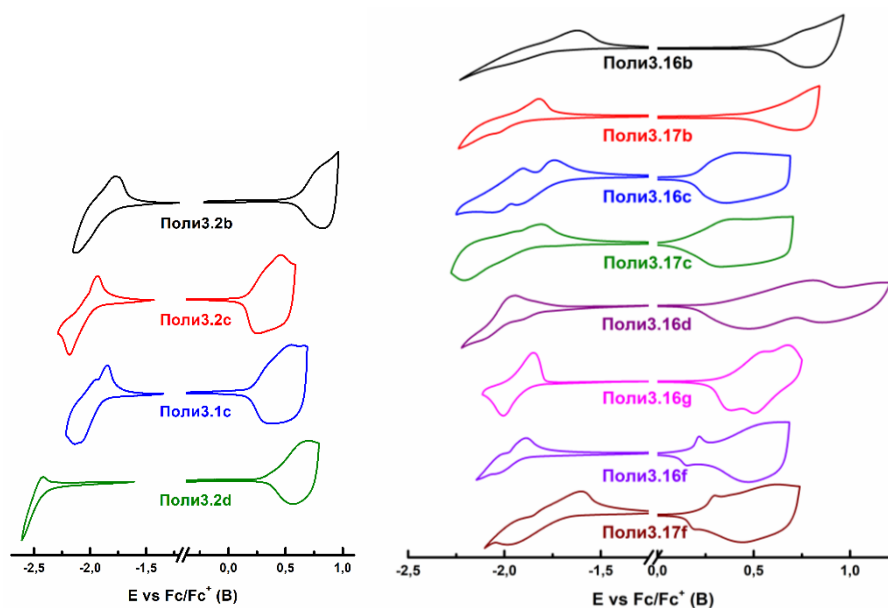


Рисунок 3.5 - Циклические вольтамперограммы полимерных плёнок соединений **Поли3.1с**, **Поли3.2b-d** (слева) и **Поли3.16b-d,g,f**; **Поли3.17b,c,f** (справа), зарегистрированные в 0.1 М Bu_4NPF_6 растворе в ДХМ для анодной области значений потенциалов и в ТГФ для катодной области потенциалов. Скорость сканирования - 100 мВ/с.

Способность к электрохимическому окислению полимеров возрастает с увеличением числа тиафеновых звеньев в сопряженной цепи: **Поли3.2b** < **Поли3.2с** $\approx$ **Поли3.1с**; **Поли3.16b** < **Поли3.16с** $\approx$ **Поли3.16f**; **Поли3.16b** < **Поли3.16с** $\approx$ **Поли3.16f**. В общем случае при полимеризации происходит закономерное сужение ширины энергетической щели в основном за счет уменьшения значения IP .

В тоже время, природа электроноакцепторного цикла оказывает существенное влияние на восстановление полимерной пленки. Для **Поли3.17с** на цикловольтамперограмме при восстановлении (Рис. 3.5) фиксируется два скачка (-1.70 В; -2.12 В), в то время как для бензодитиазола **Поли3.2с**, содержащего аналогичные донорные заместители наблюдается только один скачок (+0.16 В). В ряду **Поли3.2с** $\approx$ **Поли3.1с** $\rightarrow$ **Поли3.17с** $\rightarrow$ **Поли3.16с** происходит закономерное уменьшение ширины энергетической щели.

При изучении электрохимического поведения полимерных пленок, осаженных на пластинки ИТО [239–241], было отмечено, что они меняют окраску при окислительно-восстановительных превращениях. Поэтому представлялось необходимым изучить их электрохромные свойства. Полимеры, которые подвергаются электрохимически индуцированным спектральным изменениям в видимой области, могут использоваться в электрохромных окнах, а в ближнем ИК диапазоне - для интеллектуальных окон, модулирующих тепловой поток. Кроме того, они могут найти применение в телекоммуникационных технологиях, которые работают с длинами волн в ближнем ИК-диапазоне, таких как оптоволоконные системы

связи и детекторы. Электрохромное поведение пленок было исследовано путём спектроскопических измерений с использованием спектрофотометра с диодной матрицей. Спектры в УФ/видимой и ближней ИК областях полимерных пленок регистрировались при возрастающих потенциалах (режим *p*-допирования).

В случае бензобистиазолов **Поли3.2с** и **Поли3.1с** при повышении потенциала рабочего электрода в интервале 0.3–0.9 В появляются две полосы, соответствующие поликатионному состоянию, при 1445 и 680 нм для полимера **Поли3.2с** и идентичные полосы при 1515 и 710 нм для **Поли3.1с** (Рис. 3.6). Снятие приложенного потенциала приводит к быстрому восстановлению исходного спектра поглощения для обоих изомеров. Наблюдаемые на Рис. 3.6 изобестические точки (595 и 600 нм для **3.2с** и **3.1с** соответственно) однозначно указывают на то, что в результате электрохимического окисления происходит взаимопревращение нейтрального и поликатионного состояний.

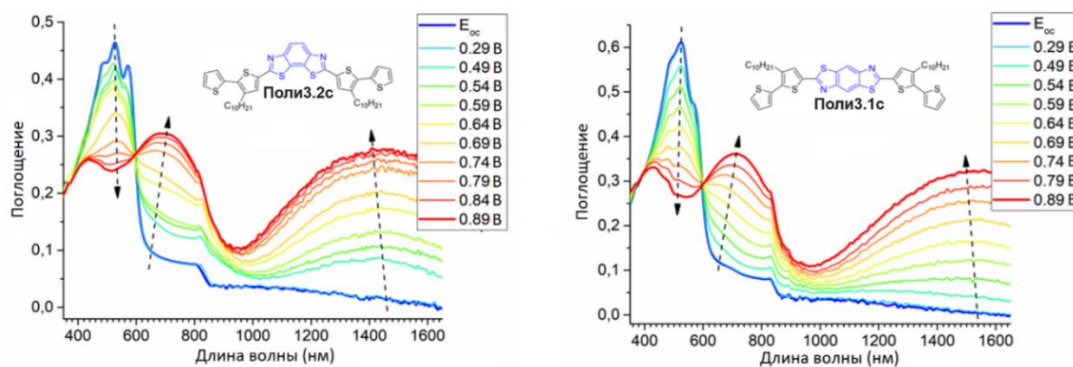


Рисунок 3.6 - UV-vis-NIR спектры тонкого слоя **Поли3.1с** и **Поли3.2с**, нанесенных на ИТО электроды, записанные в режиме повышения потенциала

После введения дополнительного электронноакцепторного фрагмента в центральную часть молекулы изменения в спектрах поглощения пленок **Поли3.16f**, **Поли3.17f** также наблюдаются при приложении потенциала выше 0.3 В. На Рисунке 3.7 показаны спектры поглощения каждой пленки при увеличении поляризации электрода. При увеличении потенциала рабочего электрода наблюдаются две полосы роста поглощения в области 0.37–0.92 В для **Поли3.16f** и 0.32–0.82 В для **Поли3.17f**, которые относятся к поликатионному состоянию, проявляющиеся при 1585 и 750 нм для **Поли3.16f** и идентичные полосы при 1575 и 710 нм для **Поли3.17f**. В спектре поглощения **Поли3.16b** появляются две полосы поглощения при 690 нм и 1585 нм при изменении потенциала электрода с 0.72 до 1.17 В, при этом наблюдается смена цветов плёнки с красного на серо-коричневый (Рис. 3.7). В то же время пленка **Поли3.17b** на поверхности ИТО электрода изменяет свой цвет с ярко-красного на серый при возрастании электродного потенциала в интервале 0.67–1.17 В. При этом в спектре поглощения **Поли3.17b** также появляется две полосы при 730 нм и 1600 нм. Для полимерной пленки **Поли3.16g**,

осажденной на ИТО электрод фиксируется две изобестические точки при 515 нм (0.37 В) и 545 нм (0.60 В). На вольтамперограмме соединения **Поли3.16g** фиксируются 2 ступени анодного окисления при +0.36 В и +0.60 В (Рис. 3.5) с некоторой долей обратимости. Для этой пленки можно проследить последовательную смену 3-х цветов с горчичного на коричневый, а затем на серо-синий. В то же время **Поли3.16d** меняет цвет с горчичного на серо-зеленый в области потенциалов 0.39-1.34 В (Рис. 3.7).

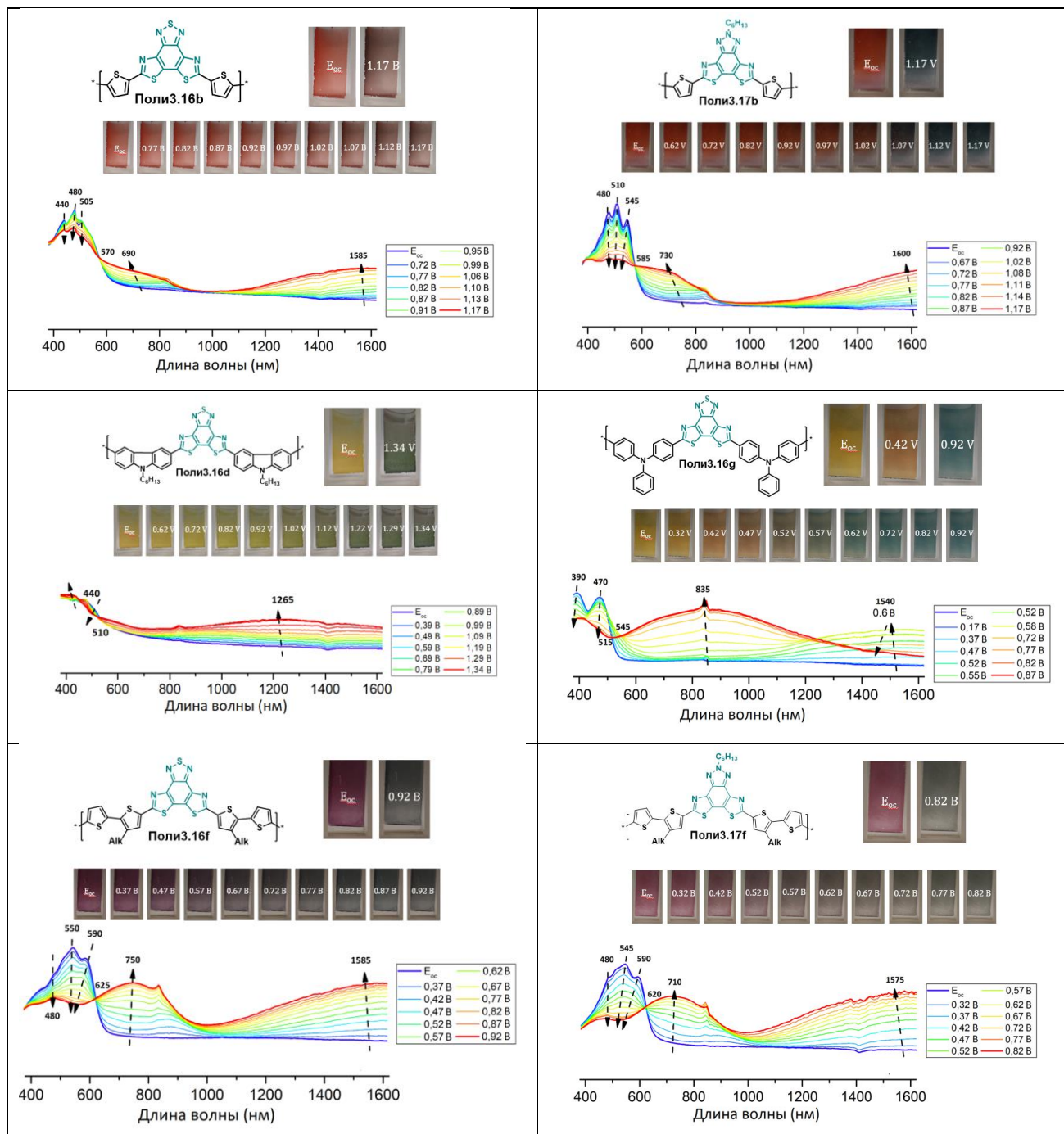


Рисунок 3.7 - UV-vis-NIR спектры тонкого слоя **Поли3.16b,d,f,g**, **Поли3.17b,f**, нанесенных на ИТО электроды, записанные в режиме повышения потенциала. Запись проводили в 0.1 М *n*-Bu₄NPF₆ растворе в CH₃CN. E_{ок} = потенциал разомкнутой цепи; значения E [В] указаны относительно пары Fc/Fc⁺.

Для полученных полимерных плёнок соединений на основе дитиазоло[4',5':3,4;5'',4'':5,6]бензо[1,2-с][1,2,5]тиадиазолов **3.16** и 2H-дитиазоло[4',5':3,4;5'',4'':5,6]бензо[1,2-д][1,2,3]триазолов **3.17** были определены оптический контраст ($\Delta T\%$), время отклика ($t^{95\%}$) и эффективность окраски (η).

Значение $\Delta T\%$ представляет собой процентное изменение пропускания пленки между различными окислительно-восстановительными состояниями на данной длине волны. Значение $t^{95\%}$ определено как время, необходимое для 95% оптического переключения между нейтральным и окисленным состояниями [242].

Эффективность окраски η является еще одним важным параметром для электрохромных приложений и определяется как изменение оптической плотности (OD) по отношению к заряду, потребляемому на единицу площади электрода (Q_d). Эффективность окраски рассчитывали по следующему уравнению [243, 244]:

$$\eta = \frac{\Delta OD}{Q_d}; \Delta OD = \lg \frac{T_{\text{окисл}}}{T_{\text{нейтр}}},$$

где $T_{\text{окисл}}$ – пропускание в нейтральной форме, $T_{\text{нейтр}}$ – пропускание в окисленной форме, Q_d – заряд необходимый для перехода между нейтральным и окисленным состояниями = Q/S , т.е. отношение количества заряда, отнесённое к единице площади образца. Q можно определить путем интегрирования показания силы тока в течение рабочего цикла на вольтамперограммах, а S – это активная площадь пленок.

Спектроэлектрохимические параметры полимерных пленок приведены в Таблице 3.5. Полученные пленки показали хорошие электрохромные характеристики. Например, для соединения **3.16f** в ближнем ИК диапазоне (1585 нм) переключение между окисленным и восстановленным состоянием занимало 1 с, а оптический контраст достигал 83.9%. Наилучшую эффективность окраски η демонстрируют бензобистиазолы **Поли3.17b**, **3.16f** и **3.17f**. Сравнение значений $\Delta T\%$ внутри пар этих соединений показывает, что увеличение количества тиафеновых колец улучшает оптический контраст в видимой области.

Скорость переключения цвета электрохромных материалов является важным параметром, определяющим возможность их использования в различных устройствах. При этом измеряются изменения значений $\Delta T\%$ на определенной длине волны с изменением времени удерживания при мультипотенциальном переключении с интервалом 10 с, 5 с, 3 с, 2 с и 1 с (Рис. 3.8).

Таблица 3.5 - Оптический контраст ($\Delta T\%$), время отклика ($t^{95\%}$) и эффективность окраски (η) полимерных плёнок **3.16-3.17**.

Полимер	$\lambda_{\text{abs}}^{\text{max}}$ (нм)	$\Delta T\%$ (%)	$t_{\text{ox}}^{95\%}$ (с)	$t_{\text{red}}^{95\%}$ (с)	ΔOD	Q_d (мКл·см ⁻²)	η (см ² ·Кл ⁻¹)
Поли3.16b	480	5.7	5.40	0.83	0.29	3.66	79
	690	37.0	1.78	0.97	0.39	4.78	82
	1585	63.6	2.44	0.83	0.44	2.77	159
Поли3.17b	510	31.4	1.33	0.61	0.55	2.54	217
	730	49.8	1.00	0.52	0.33	1.85	178
	1600	75.3	1.11	1.00	0.61	1.97	310
Поли3.16d	440	5.6	0.75	0.45	0.06	3.97	15
	1265	20.4	0.70	0.94	0.10	2.42	41
Поли3.16g	470	16.4 (1250мВ)	3.38	0.51	0.12	2.09	57
	1540	32.8 (1250мВ)	0.45	0.47	0.17	1.86	91
	470	26.4 (1500мВ)	1.02	0.46	0.17	2.11	81
	835	45.0 (1500мВ)	0.63	0.52	0.31	2.83	110
Поли3.16f	550	25.0	1.04	0.50	0.68	1.53	444
	750	57.7	0.58	0.97	0.62	1.55	400
	1585	83.9	1.26	1.01	0.79	2.04	387
Поли3.17f	545	32.1	1.50	0.50	0.63	1.54	409
	710	41.2	0.66	0.90	0.54	1.30	416
	1575	79.6	1.02	0.96	0.73	1.37	533

Для **Поли3.17f** было зафиксировано значение $\Delta T\%$ 78,7% при 1575 нм (10 с), которое постепенно снижалось до 78,2%, 77,2%, 75,9% и 72,4% при уменьшении времени переключения до 5 с, 3 с, 2 с и 1 с соответственно (Рис. 3.8). На длине волны 710 нм значение $\Delta T\%$ изменялось с 41,6 до 38,3% при уменьшении времени переключения с 10 с до 1 с. Таким образом, наблюдалось незначительное снижение (на 7,9%) изменения коэффициента пропускания. Как и ожидалось, наибольшее снижение значения $\Delta T\%$ зафиксировано в видимой области при 545 нм (с 10 с до 1 с), которое составило 33,1%.

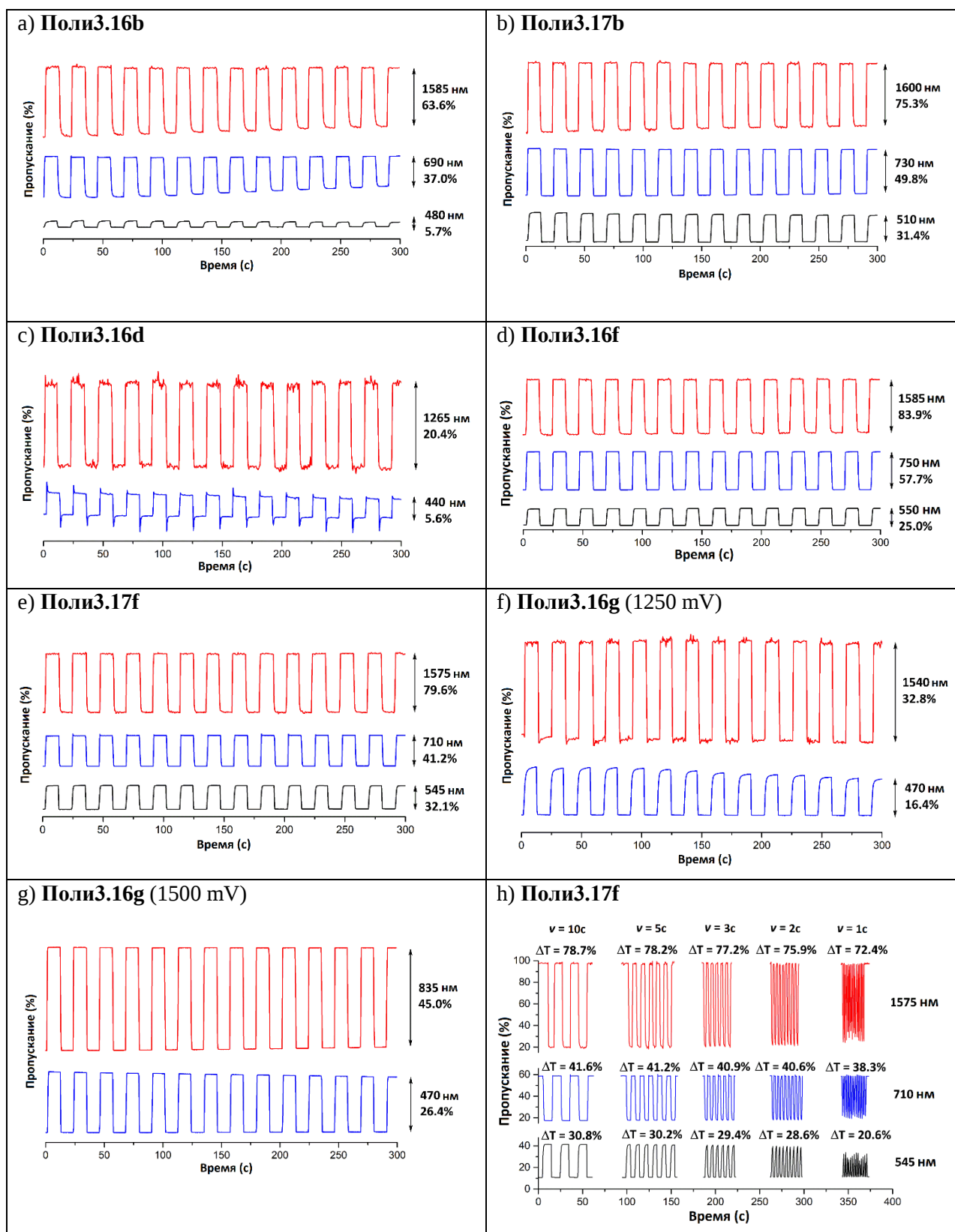


Рисунок 3.8 - Электрохромное переключение **Поли3.16b** (a), **Поли3.17b** (b), **Поли3.16d** (c), **Поли3.16f** (d), **Поли3.17f** (e), **Поли3.16g** при 1250мВ (f) и **Поли3.16g** при 1500мВ (g) на различных длинах волн. Рисунок (h) – электрохромное переключение **Поли3.17f** с интервалами 10 с, 5 с, 3 с, 2 с и 1 с.

Таким образом, изменения коэффициента пропускания в видимой области более чувствительны к времени переключения, чем в ближней инфракрасной области. Аналогичная тенденция характерна и для других полимерных пленок **Поли3.16b,d,g**, **Поли3.17b**. Благодаря высокому контрасту и хорошей электрохимической стабильности полимерные пленки являются возможными кандидатами для применения в качестве компонентов электрохромных устройств [245, 246].

ГЛАВА 3. Экспериментальная часть

Протекание реакции и чистота полученных продуктов отслеживались при помощи тонкослойной хроматографии (ТСХ) на пластинах Sorbfil UV-254 (ИМИД, Россия), которые проявляли УФ светом (254, 365 нм). Для флэш- и колоночной хроматографии использовался силикагель 0.060–0.200 мм. Температуры плавления всех твердых веществ были определены на приборе Reach Devices RD-MP (США) с пределом определения 20–250 °С.

ИК спектры были записаны на Фурье-спектрометре Инфралюм ФТ-801 (Россия) в таблетках KBr для твердых веществ или в тонких пленках для масел.

Спектры ЯМР ^1H и ^{13}C , а также двумерные COSY и NOESY спектры зарегистрированы на приборе Bruker DRX-400 (США) (400 и 101 МГц, соответственно, если не указано иное), химические сдвиги измерены по отношению к сигналу внутреннего стандарта – остаточным сигналам растворителей: CDCl_3 (^1H $\delta=7.26$ м.д.; ^{13}C $\delta=77.16$ м.д) и $\text{DMSO}-d_6$ (^1H $\delta=2.50$ м.д.; ^{13}C $\delta=39.52$ м.д.). ЯМР ^{13}C спектры записаны в режиме *J*-модуляции с развязкой от протонов. Все химические сдвиги (δ) указаны в миллионных долях (м.д.), а константы связи (*J*) – в герцах (Гц). Визуализация двумерных спектров осуществлялась с использованием программного пакета Mestrenova 12.0.0.

Элементный анализ выполнен на CHN-анализаторе Carlo Erba 1106 (Германия).

Масс-спектры записаны на газовом хромато-масс-спектрометре Agilent 7820a (США). Газ-носитель – гелий, скорость газа-носителя 0,9 мл/мин, колонка Agilent 1901S 433UI, $T_{\text{исп}} = 250$ °С, $T_{\text{кол}} = 70\text{--}290$ °С, скорость подъема температуры колонки 10 °С/мин, масс-детектор Agilent 5977e MSD.

УФ-спектры были записаны в дихлорметане, этаноле, ТГФ (от 10^{-7} до 10^{-5} М) на UV/VIS/NIR спектрометре Lambda 750 (PerkinElmer, США), спектры испускания были записаны на флуоресцентном спектрометре Cary Eclipse (Agilent Technologies, США) с использованием кварцевых кювет толщиной 1 см. Оптическая ширина запрещенной зоны исследуемых веществ была определена исходя из положения касательной к $\pi\text{--}\pi^*$ полосе поглощения. Квантовый выход люминесценции был определен относительно 9,10-дифенилантрацена, хинин сульфата, перилена

или кумарина 153 – известным стандартам, используя сравнительный метод [247, 248]. Согласно этому методу, квантовый выход соединений рассчитывали по следующему уравнению:

$$\Phi = \Phi_R \left(\frac{m}{m_R} \right) \cdot \left(\frac{n^2}{n_R^2} \right),$$

Где: Φ – квантовый выход, m – угол наклона (градиент) линейного участка зависимости интегральной интенсивности флуоресценции от поглощения, n – показатель преломления растворителя [247].

Набор экспериментальных отражений соединения **3.2a** (CCDC 2149996) получен на дифрактометре Xcalibur Ruby (Agilent Technologies, США) с CCD-детектором по стандартной методике (MoK α -излучение, 295(2)K, ω -сканирование с шагом 1°). Поглощение учтено эмпирически с использованием алгоритма SCALE3 ABSPACK [249]. Структуры расшифрованы с помощью программы SHELXS [250] и уточнены с использованием программы SHELXL [251] с графическим интерфейсом OLEX2 [252].

Электрохимические измерения проводили в растворах 0.1M Bu₄NPF₆ (Sigma-Aldrich) в дихлорметане (Sigma-Aldrich, для HPLC) для анодной области потенциалов и в ТГФ (Sigma-Aldrich, для HPLC) для катодной на потециостате-гальваностате P8-напо (Elins, Россия). Перед началом исследований ТГФ дополнительно очищали от пероксидных соединений последовательными выдерживанием над FeSO₄ (2 г на 1 л растворителя), перегонкой в атмосфере аргона, кипячением с натрием (5 г на 1 л растворителя) и перегонкой над натрием в атмосфере аргона. При проведении электрохимических измерений концентрация исследуемых веществ была в районе 1мМ. Электрохимическая ячейка состояла из платинового рабочего электрода, платиновой проволоки в качестве вспомогательного электрода и серебряной проволоки в качестве электрода сравнения. Потенциал электрода сравнения был определен в аналогичном растворе электролита относительно пары Fc/Fc⁺. Спектроэлектрохимические измерения проводили с использованием комбинации потециостата-гальваностата P8-напо (Elins, Россия) и флуоресцентного спектрометра Cary Eclipse (Agilent Technologies, США). Электрохимическая ячейка в этом случае состояла из стекла, содержащего токопроводящий слой на основе индий оксида олова (ITO-стекло) в качестве рабочего электрода, платиновой проволоки в качестве вспомогательного электрода и серебряной проволоки в качестве электрода сравнения.

При определении значений ЕА и ІР необходимо пользоваться шкалой абсолютных потенциалов относительно уровня вакуума. Принимая значение 5.1 в качестве потенциала полуволны для пары Fc/Fc⁺ в неводных электролитах [198], ІР и ЕА можно рассчитать по следующим формулам:

$$ІР [эВ] = |e|(E_{\text{onset}}^{\text{ox}} + 5.1)$$

$$ЕА [эВ] = -|e|(E_{\text{onset}}^{\text{red}} + 5.1)$$

Измерения ЭПР проведены на спектрометре Bruker Emsplus (США) с использованием резонатора ER 4104OR-R (9.44 ГГц), оснащённого окном для оптического воздействия, при мощности микроволнового излучения 0.20–0.63 МВт с частотой модуляции 100 КГц и амплитудами модуляции 0.5–1.0 Гс. Облучение образца для записи спектра эпр проводили как при комнатной температуре в твёрдой фазе и растворе ацетона, так и при температуре жидкого азота (~ 77 К) с применением специализированной кварцевой криогенной ампулы в твёрдой фазе и в застеклованном виде в ацетоне. Для облучения использовали систему ER 203 UV (лампа LSB610 100 W Hg, 200–600 нм, 100 Вт). Определение g -факторов проводили с применением маркера Bruker ER 4119HS-2100 ($g = 1.9800 \pm 0.0006$). Полученные ЭПР спектры обрабатывали с применением программы Winepr Processing.

Фотохимические эксперименты по получению бензо[*b*]тиофенов **1.16** и бензобистиазолов **3.2**, **3.16**, **3.17** проводили в некоммерческом фотореакторе периодического действия на основе светодиодных ламп Chanzon (Китай) (4 шт, $\lambda_{\max} = 365\text{--}800$ нм, 20 Вт каждая), охлаждаемых вентиляторами. Дистанция от источника света до реакционной смеси составляла около 3 см. (Рис. 4.1, справа). Фотохимические эксперименты проводили в кварцевых пробирках ($d = 0.5\text{--}3$ см; $V = 10 - 250$ мл) при перемешивании с постоянным потоком Ar. Проточные фотохимические эксперименты (синтез **3.2c**, **3.2e**, **3.14d** и **3.15d**) проводили в фторэтиленпропиленовых капиллярах (ФЭП, $d = 1$ мм, $D = 1.6$ мм, $V = 10$ мл). Подача реакционной смеси осуществлялась насосом LeadFluid WT600f (Китай) с перистальтической головкой MasterFlex 77390-00 (Thermal Fisher Scientific, Швеция) со скоростью $v = 2$ мл/мин (Рис. 4.1, слева). Перед фотоциклизацией растворы продували аргоном.

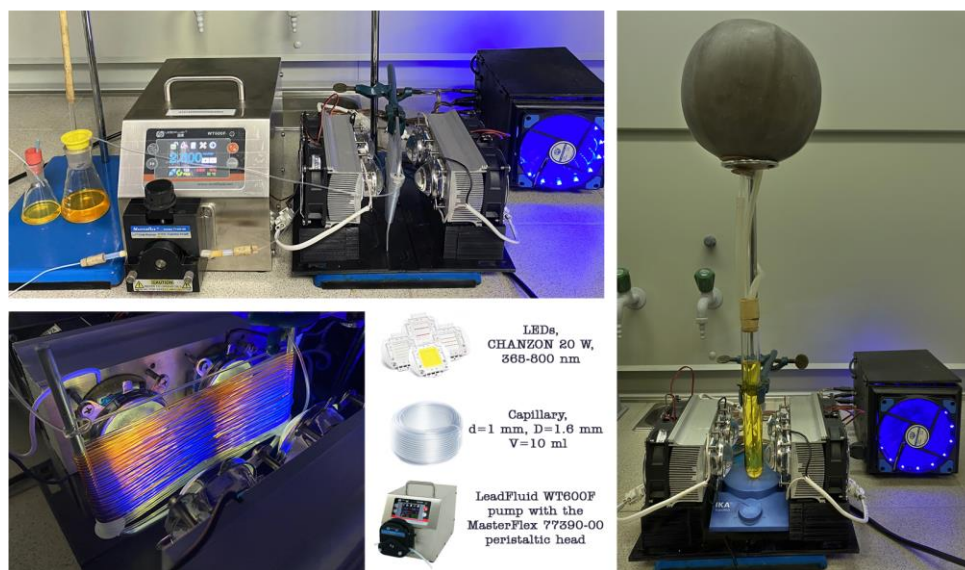


Рисунок 4.1 - Проточный (слева) фотореактор и фотореактор периодического действия (справа), используемые в работе в синтезе бензо[*b*]тиофенов **1.16** и бензобистиазолов **3.2**, **3.16**, **3.17**.

Синтез тиено[3,2-с]хроменов **2.14a-r**, **2.15a-2.18a**, **2.20** проводили в кварцевых пробирках ($d = 2.5$ см, $V = 150$ мл) путём облучения реакционной смеси 4 ртутными лампами низкого давления (Philips TUV G8 T5 (Нидерланды), $\lambda_{\text{max}} = 253.7$ нм, 8 Вт каждая, общая мощность 32 Вт), расположенными вертикально к облучаемой ёмкости. Дистанция от источника света до облучаемой ёмкости составляла около 10 см. Реакционную смесь перемешивали магнитной мешалкой и охлаждали вентиляторами (Рис. 4.2).



Рисунок 4.2 – Фотореактор периодического действия, используемый в синтезе тиено[3,2-с]хроменов.

Все реагенты и растворители, используемые в синтезах, были аналитической чистоты и куплены в Sigma-Aldrich Chemical Co (США).

В качестве исходных соединений в работе использованы следующие коммерчески доступные реагенты: тиофен (**1.1**), 3,4-диметоксифенилуксусная кислота (**1.8**), фенилуксусная кислота (**1.9**), нафталин-1-уксусная кислота (**1.10**), тиенил-2-уксусная кислота (**1.11**), пиридин-3-уксусная кислота (**1.12**), 2-ацетилтиофен, тиофен-2-карбальдегид, фенол (**2.4a**), *n*-крезол (**2.4b**), *n*-метоксифенол (**2.4c**), *n*-иодфенол (**2.4e**), *n*-фторфенол (**2.4f**), *n*-нитрофенол (**2.4g**), *o*-нитрофенол (**2.4h**), *m*-диэтиламинофенол (**2.4i**), *n*-ацетилфенол (**2.4j**), метил 2-гидроксibenзоат (**2.4k**), 2-гидроксibenзальдегид (**2.4l**), *n*-хлорфенол (**2.4m**), *o*-хлорфенол (**2.4n**), *m*-хлорфенол (**2.4o**), β -нафтол (**2.4q**), бензойная кислота (**3.3a**) и тиофен-2-карбоновая кислота (**3.3b**).

2-Гексилтиофен (**1.2**) [253], 2-децилтиофен (**1.3**) [253], *N*-гексилкарбазол (**1.5**) [254], *N*-гексилиндол (**1.6**) [255], 2-(3,4-диметоксифенил)-1-(тиофен-2-ил)этанон-1 (**1.13b**) [191], 3-хлор-2-(3,4-диметоксифенил)-3-(тиофен-2-ил)акриальдегид (**1.14b**) [191], 2,5-бис(3-децил-[2,2'-битиофен]-5-ил)-1,3,4-оксадиазол (**1.26n**) [197], 2,5-бис(3-децил-[2,2'-битиофен]-5-ил)-1,3,4-тиадиазол (**1.28n**) [197], 4-хлорметилтиофен-2-карбальдегид (**2.1**) [208], 5-иод-4-хлорметилтиофен-2-карбальдегид (**2.2**) [207], 1-(4-(хлорметил)-2-тиенил)этан-1-он (**2.3**) [208], *n*-гексилоксифенол (**2.4d**) [256, 257], бензо[*d*][1,3]диоксол-5-ол (**2.4p**) [257, 258], *n*-

дифениламинофенол (**2.4r**) [259], *o*-иодфенол (**2.4s**) [260], 4-((2-иодфенокси)метил)тиофен-2-карбальдегид (**2.6s**) [206], 5-иод-4-(феноксиметил)тиофен-2-карбальдегид (**2.5a**); 5-иод-4-(*n*-толилоксиметил)тиофен-2-карбальдегид (**2.5b**); 5-иод-4-((4-метоксифенокси)метил)тиофен-2-карбальдегид (**2.5c**); 5-иод-4-((4-*n*-гексилоксифенокси)метил)тиофен-2-карбальдегид (**2.5d**); 5-иод-4-((4-фторфенокси)метил)тиофен-2-карбальдегид (**2.5f**); 5-иод-4-((4-хлорфенокси)метил)тиофен-2-карбальдегид (**2.5m**); 5-иод-4-((2-хлорфенокси)метил)тиофен-2-карбальдегид (**2.5n**); 5-иод-4-((3-хлорфенокси)метил)тиофен-2-карбальдегид (**2.5o**) [207], 3-децил-[2,2'-битиофен]-5-карбоновая кислота (**3.3c**) [199], *N*-гексилкарбазол-3-карбоновая кислота (**3.3d**) [261, 262], 4-нитробензо[*c*][1,2,5]тиадиазол (**3.6**) [263], 2-гексил-4-нитро-2*H*-бензо[*d*][1,2,3]триазол (**3.7**), бензо[*c*][1,2,5]тиадиазол-4-амин (**3.8**) [264], бензо[*c*][1,2,5]тиадиазол-4,7-диамин (**3.10**) [238], *n*-(дифениламино)бензойная кислота (**3.3g**) [265, 266] получены по известным методикам.

1,2-Бис(нонилокси)бензол (1.4). В колбу, снабженную обратным холодильником и каплевой воронкой помещают 20.92 г (0.19 моль) пирокатехина и 76 мл (0.42 моль) иодистого нонила. Смесь аккуратно нагревают до 90 °С при перемешивании и прикапывают раствор 35.30 г (0.63 моль) КОН в 160 мл этанола в течение 2 часов. После окончания прикапывания смесь кипятят еще 1 час, охлаждают до комнатной температуры и добавляют 300 мл воды. Органический слой отделяют, сушат над MgSO₄ и упаривают под вакуумом. Полученное вещество очищают колоночной хроматографией (силикагель, *n*-гексан в качестве элюента). Выход 50.68 г (74%). Бесцветное масло. ИК спектр (плёнка), ν , см⁻¹: 2923, 2854, 1592, 1500, 1468, 1252, 1222, 1122, 1042, 736. Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃), δ , м. д. (*J*, Гц): 0.88 - 0.92 (6H, м, 2х CH₃); 1.23 - 1.57 (36H, м, 2х CH₃-(CH₂)₆); 1.80 - 1.85 (4H, м, 2х O-CH₂-CH₂); 4.00 (4H, т, ³*J*=6.7, 2х O-CH₂); 6.88 - 6.92 (4H, м, H-3,4,5,6). Спектр ЯМР ¹³C (CDCl₃), δ , м. д.: 14.09; 22.68; 26.06; 29.28; 29.37; 29.45; 29.59; 31.90; 69.32; 114.22; 121.01; 149.31. Найдено, %: C, 79.55; H, 11.64. C₂₄H₄₂O₂. Вычислено, %: C, 79.50; H, 11.68.

(2-Иод-4,5-диметоксифенил)уксусная кислота (1.7). К раствору 2.00 г (10.2 ммоль) 3,4-диметоксиуксусной кислоты **1.8** и 2.43 г (10.8 ммоль) *N*-иодсукцинимида в 32 мл уксусной кислоты прикапывают 1.08 мл 96% H₂SO₄ и полученный раствор перемешивают 1 час при комнатной температуре. Выпавший осадок отфильтровывают, промывают 10 мл насыщенного раствора Na₂S₂O₃ и перекристаллизовывают из смеси вода:этанол 20:1 (10 мл). Полученный моногидрат (2-иод-4,5-диметоксифенил)уксусной кислоты сушат от воды азеотропной сушкой бензолом в аппарате Дина-Старка. Выход 2.10 г (64%). Бледно-розовый порошок. Т. пл. = 156-157 °С (Лит. [267] Т. пл. = 161-164 °С). ИК спектр (KBr), ν , см⁻¹: 1727 (C=O). Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃), δ , м. д. (*J*, Гц): 3.78 (2H, с, CH₂); 3.85 (3H, с, OCH₃); 3.86 (3H, с, OCH₃); 6.80 (1H, с, H-6'); 7.24 (1H, с, H-3'). Спектр ЯМР ¹³C (CDCl₃), δ , м. д.: 45.43; 56.05;

56.22; 88.97; 113.49; 121.88; 129.36; 148.98; 149.54; 176.55. Найдено, %: С, 37.50; Н, 3.50. $C_{10}H_{11}IO_4$. Вычислено, %: С, 37.29; Н, 3.44.

1,2-Диарил-замещенные этаноны 1.13. Общие методики.

Метод А. (Соединения **1.13a,e-h**). Смешивают арилуксусную кислоту **1.7**, **1.8**, **1.10** (6.7 ммоль), 1.75 г (20.8 ммоль) тиофена **1.1** или 6.7 ммоль ароматических соединений **1.2** или **1.4**, 0.41 мл (6.7 ммоль) 85% фосфорной кислоты и 30 мл безводного ацетонитрила (перегнанного над пентаокисью фосфора). Нагревают полученную смесь до 50°C и в одну порцию добавляют раствор 5.36 г (25.5 ммоль) трифторуксусного ангидрида в 10 мл безводного ацетонитрила. Реакционную смесь перемешивают при 50 °С в течение 3 часов, охлаждают до комнатной температуры и добавляют 50 мл воды. Смесь экстрагируют этилацетатом (3x20 мл). Органический слой промывают насыщенным раствором $NaHCO_3$, сушат над безводным Na_2SO_4 и упаривают под вакуумом. Продукт очищают колоночной хроматографией (силикагель, $PhH : EtOAc$ 20:1 в качестве элюента).

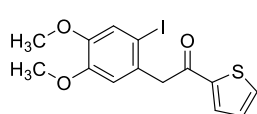
Метод Б. (Соединения **1.13c-d,i**). Раствор 86 ммоль арилуксусной кислоты **1.8** или **1.9** и 12.40 мл (171 ммоль) тионилхлорида в 15 мл абсолютного бензола перемешивают при комнатной температуре в течение 40 минут и затем еще 2 часа при 55 °С. Избыток тионилхлорида и бензола отгоняют при пониженном давлении. К полученному хлорангидриду добавляют 150 мл абсолютного CH_2Cl_2 и 86 ммоль ароматического соединения **1.2-1.3**, **1.5** и прикапывают 10.2 мл (86 ммоль) $SnCl_4$ при 0-5°C в течение 1 часа. Смесь охлаждают еще 1 час и выдерживают при комнатной температуре еще 2 часа. Раствор 20 мл 2М HCl в 200 мл воды медленно добавляют к полученной смеси. Органический слой отделяют, а водный дополнительно экстрагируют с использованием CH_2Cl_2 (3x50 мл). Объединенные органические слои промывают водой, насыщенным раствором $NaHCO_3$ и снова водой, сушат над безводным Na_2SO_4 и концентрируют. Продукт очищают флеш-хроматографией (силикагель, $PhH : EtOAc$ 20:1 в качестве элюента).

Метод В. (Соединение **1.13j**). Смесь 4.00 г (23 ммоль) гидрохлорида 3-пиридилуксусной кислоты **1.12** в 15 мл уксусного ангидрида перемешивают в закрытой вialsе при 90 °С в течение 1 часа, затем добавляют 6.00 г (30 ммоль) *N*-гексилиндола **1.6** и перемешивание продолжают при той же температуре еще в течение 2 часов. Смесь охлаждают, добавляют 100 мл воды и 50 мл этилацетата. Органический слой отделяют, промывают насыщенным раствором $NaHCO_3$, затем насыщенным раствором $NaCl$, сушат над безводным Na_2SO_4 и концентрируют. Продукт очищают флеш-хроматографией (силикагель, *n*-гексан : $EtOAc$ 20:1 в качестве элюента).

Метод Г. (Соединение **1.13k**). Раствор 12.23 г (86 ммоль) 2-тиенилуксусной кислоты **1.11** и 12.40 мл (171 ммоль) тионилхлорида в 15 мл абсолютного бензола перемешивают при комнатной температуре в течение 40 минут и затем еще 2 часа при 55°C. Избыток тионилхлорида и бензола отгоняют при пониженном давлении. К полученному хлорангидриду добавляют 150

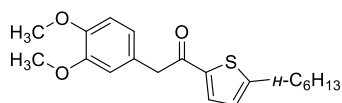
мл абсолютного CH_2Cl_2 , 17.31 г (86 ммоль) *N*-гексилиндола **1.6** и прикапывают 86 мл (86 ммоль) 1М раствора Et_2AlCl в *n*-гексане при 0-5°C в течение 1 часа. Смесь охлаждают еще 1 час и выдерживают при комнатной температуре еще 2 часа. Раствор 20 мл 2М HCl в 200 мл воды медленно добавляют к полученной смеси. Органический слой отделяют, а водный дополнительно экстрагируют с использованием CH_2Cl_2 (3x50 мл). Объединенные органические слои промывают водой, насыщенным раствором NaHCO_3 и снова водой, сушат над безводным Na_2SO_4 и концентрируют. Продукт очищают флеш-хроматографией (силикагель, $\text{PhH} : \text{EtOAc}$ 20:1 в качестве элюента).

2-(2-Иод-4,5-диметоксифенил)-1-(тиофен-2-ил)этанон-1 (1.13a). Метод А. Выход 2.05 г



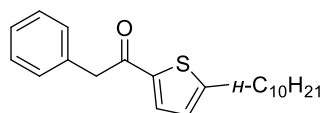
(79%). Светло-желтый порошок. Т. пл. = 109-110°C. ИК спектр (KBr), ν , cm^{-1} : 1665 (C=O). Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м. д. (J , Гц): 3.81 - 3.86 (6H, м, 2x OCH_3); 4.32 (2H, с, CH_2); 6.81 (1H, с, H-6''); 7.11 - 7.17 (1H, м, H-4'); 7.25 (1H, с, H-3''); 7.65 (1H, дд, $^3J=5.0$, $^4J=1.1$, H-5'); 7.85 (1H, дд, $^3J=3.8$, $^4J=1.1$, H-3'). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3), δ , м. д.: 50.52; 55.97; 56.2; 89.19; 113.52; 121.83; 128.18; 130.38; 132.48; 133.94; 143.85; 148.79; 149.51; 189.55. Найдено, %: C, 43.28; H, 3.41. $\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{IO}_3\text{S}$. Вычислено, %: C, 43.31; H, 3.38.

2-(3,4-Диметоксифенил)-1-(5-гексилтиофен-2-ил)этанон-1 (1.13c). Метод Б. Выход

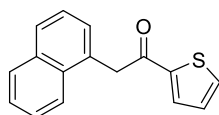


17.88 г (60%). Красное масло. ИК спектр (плёнка), ν , cm^{-1} : 1650 (C=O). Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м. д. (J , Гц): 0.86 - 0.91 (3H, м, Alk-CH_3); 1.25 - 1.38 (7H, м, $\text{CH}_3\text{-(CH}_2\text{)}_3$); 1.63 - 1.72 (2H, м, $\text{CH}_3\text{-(CH}_2\text{)}_3\text{-CH}_2$); 2.82 (2H, т, $^3J=7.6$, $\text{CH}_3\text{-(CH}_2\text{)}_4\text{-CH}_2$); 3.84 (3H, с, OCH_3); 3.86 (3H, с, OCH_3); 4.07 (2H, с, C(O)-CH_2); 6.78 - 6.87 (4H, м, H-2'', H-5'', H-6'', H-4'); 7.60 (1H, д, $^3J=3.7$, H-3'). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3), δ , м. д.: 13.93; 22.42; 28.59; 30.58; 31.19; 31.37; 45.44; 55.79; 111.29; 112.46; 121.47; 125.52; 127.10; 132.91; 141.13; 148.02; 148.98; 156.18; 190.25. Найдено, %: C, 69.36; H, 7.62. $\text{C}_{20}\text{H}_{26}\text{O}_3\text{S}$. Вычислено, %: C, 69.33; H, 7.56.

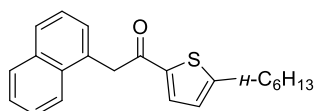
1-(5-Децилтиофен-2-ил)-2-фенилэтанон-1 (1.13d). Метод Б. Выход 11.19 г (38%).



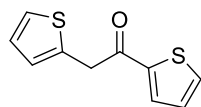
Коричневое масло. ИК спектр (плёнка), ν , cm^{-1} : 1667 (C=O). Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м. д. (J , Гц): 0.86 (3H, т, $^3J=6.8$, Alk-CH_3); 1.16 - 1.37 (16H, м, $\text{CH}_3\text{-(CH}_2\text{)}_7$); 1.59 - 1.70 (2H, м, $\text{C-5'-CH}_2\text{-CH}_2$); 2.78 (2H, т, $^3J=7.6$, C-5'-CH_2); 4.09 (2H, с, C(O)-CH_2); 6.76 (1H, д, $^3J=3.7$, H-4'); 7.18 - 7.33 (5H, м, H-2'', 3'', 4'', 5'', 6''); 7.57 (1H, д, $^3J=3.7$, H-3'). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3), δ , м. д.: 14.04; 22.62; 28.98; 29.23; 29.44; 29.51; 30.64; 31.27; 31.83; 45.88; 125.55; 126.84; 128.57; 129.31; 132.98; 134.66; 141.27; 156.28; 190.00. Найдено, %: C, 77.08; H, 8.75. $\text{C}_{22}\text{H}_{30}\text{OS}$. Вычислено, %: C, 77.14; H, 8.83.

2-(Нафталин-1-ил)-1-(тиофен-2-ил)этанон-1 (1.13e). Метод А. Выход 1.56 г (92%).

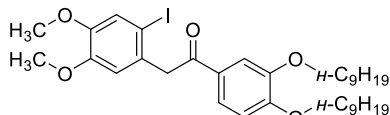
Белый порошок. Т. пл. = 71-72°C (Лит. [268] Т.пл. = 82°C). ИК спектр (KBr), ν , cm^{-1} : 1670 (C=O). Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м. д. (J , Гц): 4.67 (2H, с, CH_2); 7.11 (1H, дд, $^3J=5.1$, $^3J=3.8$, H-4'); 7.45 - 7.58 (4H, м, H-3'',4'',6'',7''); 7.62 (1H, дд, $^3J=5.1$, $^4J=1.2$, H-5'); 7.82 - 7.89 (2H, м, H-3',2''); 7.90 - 7.96 (1H, м, H-5''); 8.02 - 8.08 (1H, м, H-8''). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3), δ , м. д.: 43.82; 123.83; 125.30; 125.63; 126.22; 127.85; 128.02; 128.19; 128.60; 130.88; 132.12; 132.35; 133.73; 133.79; 143.63; 190.23. Найдено, %: C, 76.19; H, 4.82. $\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{OS}$. Вычислено, %: C, 76.16; H, 4.79.

**1-(5-Гексилтиофен-2-ил)-2-(нафталин-1-ил)этанон-1 (1.13f).**

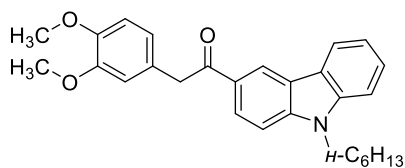
Метод А. Выход 1.89 г (84%). Желтый порошок. Т. пл. = 67-68°C. ИК спектр (KBr), ν , cm^{-1} : 1647 (C=O). Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м. д. (J , Гц): 0.89 - 0.93 (3H, м, Alk-CH_3); 1.30 - 1.41 (6H, м, $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_3$); 1.66 - 1.74 (2H, м, $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_3-\text{CH}_2$); 2.84 (2H, т, $^3J=7.6$, $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_4-\text{CH}_2$); 4.62 (2H, с, C(O)- CH_2); 6.82 (1H, д, $^3J=3.8$, H-4'); 7.42 - 7.55 (4H, м, H-3'',4'',6'',7''); 7.69 (1H, д, $^3J=3.8$, H-3'); 7.81 (1H, дд, $^3J=6.5$, $^4J=3.1$, H-2''); 7.86 - 7.89 (1H, м, H-5''); 7.99 - 8.03 (1H, м, H-8''). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3), δ , м. д.: 14.02; 22.49; 28.67; 30.65; 31.27; 31.44; 43.63; 124.01; 125.41; 125.59; 125.71; 126.31; 127.88; 128.06; 128.70; 131.29; 132.28; 132.83; 133.87; 141.24; 156.23; 190.05. Найдено, %: C, 78.61; H, 7.14. $\text{C}_{22}\text{H}_{24}\text{OS}$. Вычислено, %: C, 78.53; H, 7.19.

1,2-Ди(тиофен-2-ил)этанон-1 (1.13g). Метод А. Выход 1.13 г (81%). Светло-желтое масло

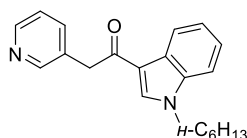
(Лит. [269] желтое масло). ИК спектр (KBr), ν , cm^{-1} : 1656 (C=O). Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м. д. (J , Гц): 4.40 (2H, с, CH_2); 6.97-6.99 (2H, м, H-3'',5''); 7.14 (1H, дд, $^3J=5.0$, $^3J=3.8$, H-4''); 7.21 - 7.24 (1H, м, H-4'); 7.66 (1H, дд, $^3J=4.9$, $^4J=1.2$, H-5'); 7.81 (1H, дд, $^3J=3.8$, $^4J=1.2$, H-3'). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3), δ , м. д.: 40.07; 125.04; 126.78; 126.83; 128.15; 132.66; 134.27; 135.18; 143.07; 188.69. Найдено, %: C, 57.71; H, 3.84. $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{OS}_2$. Вычислено, %: C, 57.66; H, 3.87.

1-(3,4-Бис(нонилокси)фенил)-2-(2-иод-4,5-диметоксифенил)этанон-1 (1.13h). Метод

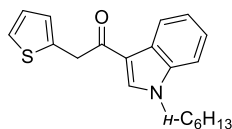
А. Выход 3.84 г (86%). Белый порошок. Т. пл. = 110-111°C. ИК спектр (KBr), ν , cm^{-1} : 1672 (C=O). Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м. д. (J , Гц): 0.81 - 0.94 (6H, м, Alk-CH_3); 1.27 - 1.46 (24H, м, $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_6$); 1.76 - 1.88 (4H, м, $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_6-\text{CH}_2$); 3.79 (3H, с, OCH_3); 3.84 (3H, с, OCH_3); 4.04 (4H, кв, $^3J=6.5$, $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_7-\text{CH}_2$); 4.32 (2H, с, C(O)- CH_2); 6.74 (1H, с, H-6''); 6.88 (1H, д, $^3J=8.4$, H-5'); 7.24 (1H, с, H-3''); 7.54 (1H, д, $^4J=2.1$, H-2''); 7.65 (1H, дд, $^3J=8.41$, $^4J=2.05$, H-6'). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3), δ , м. д.: 14.05; 22.62; 25.92; 25.97; 29.02; 29.13; 29.23; 29.33; 29.53; 31.85; 49.56; 55.86; 56.12; 69.03; 69.27; 89.11; 111.70; 112.84; 113.20; 121.64; 123.03; 129.54; 131.20; 148.47; 148.89; 149.38; 153.71; 195.50. Найдено, %: C, 61.22; H, 7.76. $\text{C}_{34}\text{H}_{51}\text{IO}_5$. Вычислено, %: C, 61.25; H, 7.71.

2-(3,4-Диметоксифенил)-1-(9-гексил-9H-карбазол-3-ил)этанон-1 (1.13i). Метод Б.

Выход 22.53 г (61%). Светло-желтый порошок. Т. пл. = 94-95°C. ИК спектр (KBr), ν , cm^{-1} : 1677 (C=O). Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м. д. (J, Гц): 0.86 (3H, т, $^3J=7.0$, Alk-CH₃); 1.26 - 1.33 (4H, м, CH₃-(CH₂)₂); 1.33 - 1.40 (2H, м, CH₃-(CH₂)₂-CH₂); 1.86 (2H, дт, $^2J=14.7$, $^3J=7.3$, N-CH₂-CH₂); 3.85 (3H, с, C-4'-OMe); 3.87 (3H, с, C-3'-OMe); 4.29 (2H, т, $^3J=7.3$, N-CH₂); 4.35 (2H, с, C(O)-CH₂); 6.83 (1H, д, $^3J=8.6$, H-1'); 6.87 - 6.91 (2H, м, H-2'',6''); 7.30 (1H, т, $^3J=7.8$, H-6'); 7.39 (1H, д, $^3J=7.8$, H-8'); 7.43 (1H, д, $^3J=8.2$, H-5''); 7.51 (1H, т, $^3J=7.8$, H-7'); 8.14 (1H, д, $^3J=7.8$, H-5'); 8.17 (1H, дд, $^3J=8.6$, $^4J=1.8$, H-2'); 8.82 (1H, д, $^4J=1.8$, H-4'). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3), δ , м. д.: 13.91; 22.45; 26.85; 28.83; 31.45; 43.29; 45.02; 55.85; 108.33; 109.21; 111.40; 112.61; 119.94; 120.53; 121.54; 122.09; 122.64; 123.12; 126.41; 126.71; 127.92; 127.99; 141.11; 143.17; 147.90; 149.04; 197.23. Найдено, %: C, 78.38; H, 7.35; N, 3.31 $\text{C}_{28}\text{H}_{31}\text{NO}_3$. Вычислено, %: C, 78.29; H, 7.27; N, 3.26.

1-(1-Гексил-1H-индол-3-ил)-2-(пиридин-3-ил)этанон-1 (1.13j). Метод В. Выход 5.01 г

(68%). Красное масло. ИК спектр (плёнка), ν , cm^{-1} : 1640 (C=O). Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м. д. (J, Гц): 0.89 (3H, с, CH₃); 1.33 (6H, с, CH₃-(CH₂)₃); 1.88 (2H, д, $^3J=6.1$, N-CH₂-CH₂); 4.13 - 4.20 (4H, м, O-CH₂, N-CH₂); 7.28 - 7.39 (4H, м, H-5',6',7',5''); 7.78 (1H, д, $^3J=7.0$, H-4''); 7.86 (1H, с, H-2'); 8.38 (1H, д, $^3J=7.4$, H-4'); 8.50 (1H, д, $^3J=4.1$, H-6''); 8.61 (1H, с, H-2''). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3), δ , м. д.: 13.90; 22.41; 26.48; 29.78; 31.23; 43.35; 47.25; 109.93; 115.79; 122.62; 122.79; 123.51; 123.58; 126.53; 131.86; 134.75; 136.85; 138.00; 147.07; 149.48; 190.78. Найдено, %: C, 78.76; H, 7.48; N, 8.71. $\text{C}_{21}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}$. Вычислено, %: C, 78.71; H, 7.55; N, 8.74.

1-(1-Гексил-1H-индол-3-ил)-2-(тиофен-2-ил)этанон-1 (1.13k). Метод Г. Выход 14.83 г

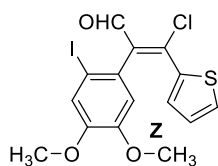
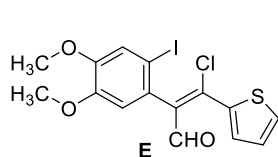
(53%). Жёлтое масло. ИК спектр (плёнка), ν , cm^{-1} : 1640 (C=O). Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м. д. (J, Гц): 0.88 - 0.93 (3H, м, CH₃); 1.29 - 1.37 (6H, м, CH₃-(CH₂)₃); 1.89 (2H, т, $^3J=7.1$, N-CH₂-CH₂); 4.16 (2H, т, $^3J=7.1$, N-CH₂); 4.35 (2H, с, C(O)CH₂); 6.95 - 7.01 (2H, м, H-4'',5'); 7.21 (1H, дд, $^3J=4.9$, $^4J=1.6$, H-5''); 7.29 - 7.39 (3H, м, H-3'',6',7'); 7.82 (1H, с, H-2'); 8.44 (1H, дд, $^3J=6.7$, $^4J=2.5$, H-4'). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3), δ , м. д.: 13.91; 22.43; 26.49; 29.75; 31.27; 40.80; 47.17; 109.81; 115.50; 122.65; 122.82; 123.37; 124.54; 126.23; 126.74; 126.77; 134.73; 136.81; 137.16; 190.77. Найдено, %: C, 73.86; H, 7.18; N, 4.41. $\text{C}_{20}\text{H}_{23}\text{NOS}$. Вычислено, %: C, 73.81; H, 7.12; N, 4.30.

2,3-Диарил-3-хлоракрилальдегиды 1.14а-к. Общая методика.

2.2 Мл (23.1 ммоль) оксихлорида фосфора прикапывают к 20 мл ДМФА при 0 °С в течение 1 часа и дополнительно перемешивают смесь в течение 30 минут при этой же температуре. Раствор кетона **1.13а-к** (5.9 ммоль) в 5 мл ДМФА прикапывают к реагенту Вильсмейера и

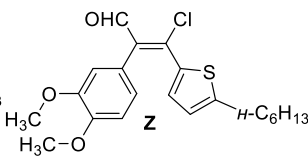
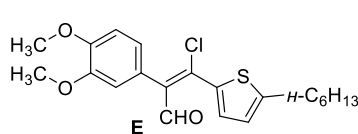
нагревают полученную смесь при 60 – 65 °С при перемешивании в течение 5 часов или перемешивают при комнатной температуре в течение 12 часов (в случае кетонов **1.13g, j, k**). Далее раствор выливают на 50 г колотого льда в 150 мл воды и экстрагируют этилацетатом (3x20 мл). Объединенные органические слои промывают насыщенным раствором NaOAc и сушат над безводным Na₂SO₄. Растворитель отгоняют при пониженном давлении. Продукт очищают колоночной хроматографией (силикагель, бензол : этилацетат 20:1 в качестве элюента).

2-(2-Иод-4,5-диметоксифенил)-3-(тиофен-2-ил)-3-хлоракрилальдегиды, смесь E и Z изомеров (1.14a). Соотношение E:Z = 20:80. Выход 2.18 г (85%). Жёлтый порошок. Т. пл. = 112-



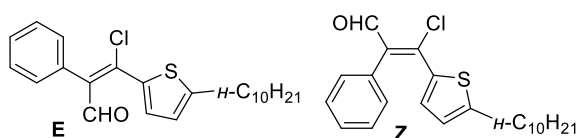
113°С. ИК спектр (KBr), ν , см⁻¹: 1676 (C=O). Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃), δ , м. д. (J, Гц): (Z) 3.79 (3H, с, C-5''-O-CH₃); 3.92 (3H, с, C-4''-O-CH₃); 6.60 (1H, с, H-6''); 7.01 (1H, дд, ³J=5.1, ³J=4.0, H-4'); 7.34 (1H, с, H-3''); 7.46 (1H, дд, ³J=5.1, ⁴J=1.2, H-5'); 7.64 (1H, дд, ³J=4.0, ⁴J=1.2, H-3'); 10.53 (1H, с, CHO); (E) 3.86 (3H, с, C-5''-O-CH₃); 3.89 (3H, с, C-4''-O-CH₃); 6.66 (1H, с, H-6''); 7.16 (1H, дд, ³J=5.1, ³J=4.0, H-4'); 7.31 (1H, с, H-3''); 7.48 (1H, дд, ³J=4.0, ⁴J=1.2, H-3'); 7.69 (1H, дд, ³J=5.1, ⁴J=1.2, H-5'); 9.91 (1H, с, CHO). Спектр ЯМР ¹³C (CDCl₃), δ , м. д.: (Z) 56.11; 56.23; 87.25; 89.39; 113.01; 113.72; 121.45; 122.13; 126.99; 127.61; 128.34; 131.42; 132.69; 133.38; 133.66; 133.95; 136.26; 137.80; 138.37; 143.60; 149.62; 150.43; 150.61; 188.22; 190.17. Найдено, %: С, 41.20; Н, 2.80. C₁₅H₁₂ClIO₃S. Вычислено, %: С, 41.45; Н, 2.78.

3-(5-Гексилтиофен-2-ил)-2-(3,4-диметоксифенил)-3-хлоракрилальдегиды, смесь E и Z изомеров (1.14c). Соотношение E:Z = 20:80. Выход 2.06 г (89%). Жёлтое масло. ИК спектр



(плёнка), ν , см⁻¹: 1700 (C=O). Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃), δ , м. д. (J, Гц): (Z) 0.85 - 0.89 (3H, м, Alk-CH₃); 1.21 - 1.43 (8H, м, CH₃-(CH₂)₃); 1.53 (2H, д, ³J=7.5, CH₃-(CH₂)₃-CH₂); 2.65 (2H, т, ³J=7.5, CH₃-(CH₂)₄-CH₂); 3.81 (3H, с, OCH₃); 3.93 (3H, с, OCH₃); 6.62 (1H, д, ⁴J=2.0, H-2''); 6.64 (1H, д, ³J=3.9, H-4'); 6.70 (1H, дд, ³J=8.2, ⁴J=2.0, H-6''); 6.94 (1H, д, ³J=8.2, H-5''); 7.35 (1H, д, ³J=3.9, H-3'); 10.51 (1H, с, CHO); (E) 0.85 - 0.91 (3H, м, Alk-CH₃); 1.21 - 1.44 (8H, м, CH₃-(CH₂)₃); 1.53 (2H, д, ³J=7.5, CH₃-(CH₂)₃-CH₂); 2.65 (2H, т, ³J=7.5, CH₃-(CH₂)₄-CH₂); 3.87 (3H, с, OCH₃); 3.90 (3H, с, OCH₃); 6.79 - 6.81 (2H, м, H-2'', H-4'); 6.83 - 6.86 (1H, м, H-6''); 6.92 (1H, д, ³J=8.2, H-5''); 7.20 (1H, д, ³J=3.9, H-3'); 9.88 (1H, с, CHO). Спектр ЯМР ¹³C (CDCl₃), δ , м. д.: (Z) 13.90; 13.92; 22.38; 22.42; 28.51; 28.64; 30.06; 30.36; 31.02; 31.22; 31.31; 31.38; 55.75; 55.80; 55.85; 110.86; 111.88; 113.29; 113.33; 122.79; 123.08; 124.31; 124.74; 126.24; 126.79; 132.99; 133.72; 133.82; 135.96; 136.14; 139.65; 143.21; 148.57; 149.13; 149.69; 149.75; 153.74; 154.89; 189.75; 191.28. Найдено, %: С, 64.46; Н, 6.22. C₂₁H₂₅ClO₃S. Вычислено, %: С, 64.19; Н, 6.41.

3-(5-Децилтиофен-2-ил)-2-фенил-3-хлоракриальдегиды, смесь *E* и *Z* изомеров



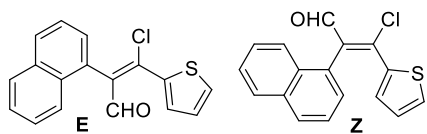
(1.14d). Соотношение *E*:*Z* = 67:33. Выход 1.47 г

(64%). Жёлтое масло. ИК спектр (плёнка), ν , cm^{-1} :

1672 (C=O). Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м. д. (*J*, Гц):

(*Z*) 0.88 - 0.92 (4H, м, CH_3); 1.18 - 1.60 (24H, м, CH_3 -(CH_2)₇); 1.64 - 1.80 (2H, м, C-5'- CH_2 - CH_2); 2.65 (1H, т, $^3J=7.6$, C-5'- CH_2); 6.64 (1H, д, $^3J=3.7$, H-4'); 7.12 (2H, дд, $^3J=6.6$, $^4J=2.8$, H-2'',6''); 7.26 (1H, м, H-3''); 7.28 - 7.48 (3H, м, H-3'',4'',5''); 10.54 (1H, с, CHO); (*E*) 0.88 - 0.92 (4H, м, CH_3); 1.18 - 1.34 (24H, м, CH_3 -(CH_2)₇); 1.64 - 1.80 (2H, м, C-5'- CH_2 - CH_2); 2.88 (2H, т, $^3J=7.6$, C-5'- CH_2); 6.82 (1H, д, $^3J=3.7$, H-4'); 7.24 (1H, д, $^3J=3.7$, H-3'); 7.28 - 7.48 (5H, м, H-2'',3'',4'',5'',6''); 9.92 (1H, с, CHO). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3), δ , м. д.: 14.09; 22.66; 28.92; 29.19; 29.27; 29.46; 29.53; 30.12; 31.04; 31.87; 124.47; 128.39; 128.98; 130.42; 133.38; 133.87; 134.22; 136.32; 139.98; 154.77; 191.22; 14.09; 22.66; 29.06; 29.27; 29.48; 29.55; 30.45; 31.36; 31.87; 124.82; 128.21; 129.21; 129.93; 133.85; 134.48; 135.80; 139.94; 147.34; 153.93; 189.63. Найдено, %: C, 70.95; H, 7.62. $\text{C}_{23}\text{H}_{29}\text{ClOS}$. Вычислено, %: C, 71.02; H, 7.51.

2-(Нафталин-1-ил)-3-(тиофен-2-ил)-3-хлоракриальдегиды, смесь *E* и *Z* изомеров



(1.14e). Соотношение *E*:*Z* = 33:67; Выход 1.62 г (92%). Жёлтый

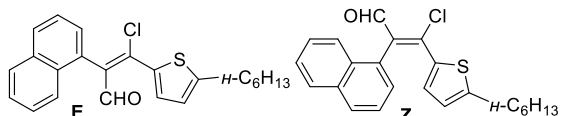
порошок. Т. пл. = 65-66°C. ИК спектр (KBr), ν , cm^{-1} : 1667 (C=O).

Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м. д. (*J*, Гц): (*Z*) 6.83 (1H, дд, $^3J=5.1$,

$^3J=3.9$, H-4'); 7.22 (1H, дд, $^3J=5.1$, $^4J=1.3$, H-3''); 7.31 (1H, дд, $^3J=7.8$, $^4J=1.2$, H-6''); 7.46 - 7.66 (5H, м, H-5',2'',3'',7'',8''); 7.87 - 7.94 (1H, м, H-4''); 7.98 (1H, д, $^3J=7.8$, H-5''); 10.74 (1H, с, CHO); (*E*) 7.18 (1H, дд, $^3J=5.1$, $^3J=3.7$, H-4'); 7.35 (1H, дд, $^3J=7.8$, $^4J=1.2$, H-6''); 7.37 - 7.43 (1H, м, H-3'',7''); 7.46 - 7.66 (2H, м, H-3',8''); 7.69 (1H, дд, $^3J=5.1$, $^4J=1.3$, H-5'); 7.87 - 7.94 (3H, м, H-2'',4'',5''); 10.12 (1H, с, CHO). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3), δ , м. д.: 124.06; 124.61; 125.31; 126.01; 126.04; 126.34; 126.55; 126.62; 126.88; 127.54; 127.58; 128.60; 128.70; 128.77; 129.07; 129.84; 130.90; 131.70; 131.78; 131.90; 132.43; 132.73; 133.33; 133.49; 133.69; 134.06; 138.09; 138.59; 139.91; 143.41; 189.12; 191.08. Найдено, %: C, 68.48; H, 3.83. $\text{C}_{17}\text{H}_{11}\text{ClOS}$. Вычислено, %: C, 68.34; H, 3.71.

3-(5-Гексилтиофен-2-ил)-2-(нафталин-1-ил)-3-хлоракриальдегиды, смесь *E* и *Z* изомеров (1.14f).

Соотношение *E*:*Z* = 25:75. Выход 1.45 г (64%). Жёлтое масло. ИК спектр



(плёнка), ν , cm^{-1} : 1668 (C=O). Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3),

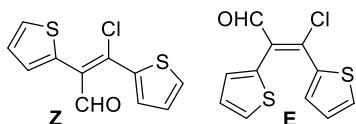
δ , м. д. (*J*, Гц): (*Z*) 0.83 - 0.88 (3H, м, Alk- CH_3); 1.13 -

1.49 (8H, м, CH_3 -(CH_2)₄); 2.51 (2H, т, $^3J=7.5$, CH_3 -

(CH_2)₄- CH_2); 6.55 (1H, д, $^3J=4.1$, H-4'); 7.29 (1H, д, $^3J=4.1$, H-3''); 7.30 - 7.33 (1H, м, H-6''); 7.39 - 7.43 (1H, м, H-3''); 7.46 - 7.50 (1H, м, H-2''); 7.53 - 7.58 (1H, м, H-7''); 7.62 (1H, д, $^3J=8.6$, H-8''); 7.88 - 7.94 (1H, м, H-4''); 7.97 (1H, д, $^3J=8.2$, H-5''); 10.72 (1H, с, CHO); (*E*) 0.90 - 0.94 (3H, м, Alk- CH_3); 1.13 - 1.49 (8H, м, CH_3 -(CH_2)₄); 2.92 (2H, т, $^3J=7.6$, CH_3 -(CH_2)₄- CH_2); 6.89 (1H, д, $^3J=4.1$, H-

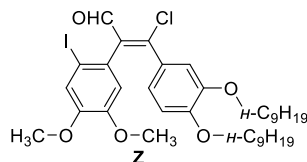
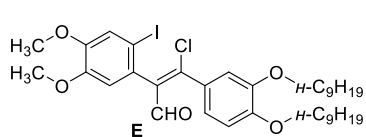
4'); 7.33 - 7.36 (2H, м, H-3'',6''); 7.39 - 7.46 (1H, м, H-3'); 7.53 - 7.58 (1H, м, H-7''); 7.62 (1H, д, $^3J=8.6$, H-8''); 7.88 - 7.94 (3H, м, H-2'',4'',5''); 10.15 (1H, с, CHO). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3), δ , м. д.: 13.98; 14.04; 22.41; 22.51; 28.43; 28.73; 29.67; 29.96; 30.45; 30.75; 31.30; 31.36; 124.16; 124.34; 124.69; 124.98; 125.31; 125.99; 126.20; 126.47; 126.73; 127.62; 128.54; 128.65; 128.83; 128.95; 129.70; 130.28; 130.99; 131.42; 131.87; 131.99; 132.73; 133.67; 133.87; 133.94; 134.04; 135.38; 135.73; 138.79; 143.78; 154.11; 155.40; 189.34; 191.21. Найдено, %: C, 72.03; H, 6.12. $\text{C}_{23}\text{H}_{23}\text{ClOS}$. Вычислено, %: C, 72.14; H, 6.05.

2,3-Ди(тиофен-2-ил)-3-хлоракиралальдегиды, смесь E и Z изомеров (1.14g).



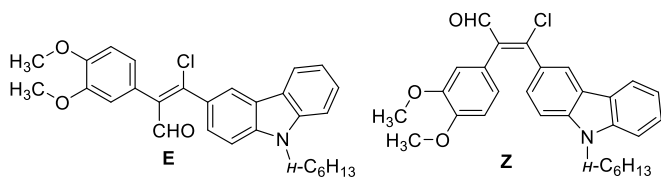
Соотношение $E:Z = 46:54$. Выход 0.98 г (65%). Жёлтый порошок. Т. пл. = 53-54°C. ИК спектр (KBr), ν , cm^{-1} : 1680 ($\text{C}=\text{O}$). Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м. д. (J , Гц): (E) 6.96 (1H, дд, $^3J=3.6$, $^4J=1.1$, H-3''); 7.00 (1H, дд, $^3J=5.1$, $^3J=3.9$, H-4'); 7.11 - 7.16 (1H, м, H-4''); 7.48 - 7.52 (2H, м, H-3', 5''); 7.56 (1H, дд, $^3J=5.1$, $^4J=1.2$, H-5'); 10.53 (1H, с, CHO); (Z) 7.11 - 7.16 (2H, м, H-4'',4'); 7.32 (1H, дд, $^3J=3.6$, $^4J=1.1$, H-3''); 7.48 - 7.52 (1H, м, H-5'); 7.59 (1H, дд, $^3J=3.9$, $^4J=1.2$, H-3'); 7.67 (1H, дд, $^3J=5.1$, $^4J=1.1$, H-5''); 9.81 (1H, с, CHO). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3), δ , м. д.: 126.54; 126.90; 127.48; 127.81; 128.10; 129.04; 130.20; 130.50; 131.99; 133.36; 133.63; 133.70; 133.75; 133.94; 138.74; 139.08; 144.64; 144.66; 188.85; 190.18. Найдено, %: C, 51.98; H, 2.81. $\text{C}_{11}\text{H}_7\text{ClOS}_2$. Вычислено, %: C, 51.86; H, 2.77.

3-(3,4-Бис(нонилокси)фенил)-2-(2-иод-4,5-диметоксифенил)-3-хлоракиралальдегиды, смесь E и Z изомеров (1.14h). Соотношение $E:Z = 89:11$. Выход 3.83 г (91%). Жёлтое масло. ИК



спектр (плёнка), ν , cm^{-1} : 1674 ($\text{C}=\text{O}$). Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м. д. (J , Гц): (Z) 0.88-0.92 (6H, м, $\text{Alk}-\underline{\text{CH}_3}$); 1.30 - 1.55 (32H, м, $\text{CH}_3-(\underline{\text{CH}_2})_6$); 1.83 - 1.90 (4H, м, $-\text{OCH}_2-\underline{\text{CH}_2}$); 3.86 - 3.92 (6H, м, $-\text{OCH}_3$); 4.04 - 4.10 (4H, м, $-\text{OCH}_2$); 6.40 (1H, с, H-3''); 6.73 (1H, д, $^3J=8.5$, H-5'); 6.81 (1H, д, $^4J=2.3$, H-2'); 7.07 (1H, дд, $^3J=8.5$, $^4J=2.3$, H-6'); 7.22 (1H, с, H-6''); 10.51 (1H, с, CHO); (E) 0.88 - 0.92 (6H, м, $\text{Alk}-\underline{\text{CH}_3}$); 1.30 - 1.55 (32H, м, $\text{CH}_3-(\underline{\text{CH}_2})_6$); 1.83 - 1.90 (4H, м, $-\text{OCH}_2-\underline{\text{CH}_2}$); 3.86 (3H, с, $-\text{OCH}_3$); 3.92 (3H, с, $-\text{OCH}_3$); 4.04 - 4.10 (4H, м, $-\text{OCH}_2$); 6.67 (1H, с, H-3''); 6.93 (1H, д, $^3J=8.5$, H-5'); 7.16 (1H, д, $^4J=2.3$, H-2'); 7.18 (1H, дд, $^3J=8.5$, $^4J=2.3$, H-6'); 7.32 (1H, с, H-6''); 9.67 (1H, с, CHO). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3), δ , м. д.: 14.1; 22.7; 26.0; 29.1; 29.2; 29.3; 29.4; 29.4; 29.6; 31.9; 56.0; 56.1; 69.2; 69.6; 87.5; 112.2; 112.9; 115.0; 121.3; 124.6; 127.4; 132.8; 142.8; 149.1; 149.4; 149.6; 152.2; 157.0; 188.9. Найдено, %: C, 59.03; H, 7.22. $\text{C}_{35}\text{H}_{50}\text{ClIO}_5$. Вычислено, %: C, 58.95; H, 7.07.

3-(9-Гексил-9H-карбазол-3-ил)-2-(3,4-диметоксифенил)-3-хлоракрилальдегиды,

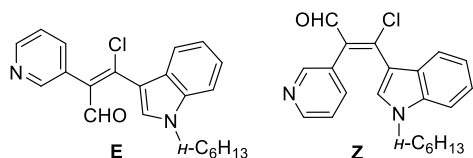


смесь E и Z изомеров (1.14i). Соотношение

$E:Z = 82:18$. Выход 2.19 г (78%). Жёлтый порошок. Т. пл. = 138-139°C. ИК спектр (KBr), ν , см^{-1} : 1672 (C=O). Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ ,

м. д. (J, Гц): (Z) 0.85 - 0.93 (3H, м, Alk-CH₃); 1.26 - 1.48 (6H, м, CH₃-(CH₂)₃); 1.88 - 1.97 (2H, м, N-CH₂-CH₂); 3.61 (3H, с, C-7''-OCH₃); 3.82 (3H, с, C-8''-OCH₃); 4.23 (2H, с, N-CH₂); 6.57 (1H, д, $^4J=1.9$, H-2''); 6.67 (1H, дд, $^3J=8.4$, $^4J=1.9$, H-6''); 6.75 (1H, д, $^3J=8.2$, H-1'); 7.12 (1H, д, $^3J=9.4$, H-8'); 7.29 - 7.34 (1H, м, H-6'); 7.40 (1H, д, $^3J=8.2$, H-2'); 7.45 - 7.58 (3H, м, H-5'', 7'); 8.00 (1H, д, $^3J=7.6$, H-5'); 8.25 (1H, д, $^4J=1.9$, H-4'); 10.65 (1H, с, CHO); (E) 0.85 - 0.93 (3H, м, Alk-CH₃); 1.26 - 1.48 (6H, м, CH₃-(CH₂)₃); 1.88 - 1.97 (2H, м, N-CH₂-CH₂); 3.94 (3H, с, -OCH₃); 3.95 (3H, с, -OCH₃); 4.35 (2H, т, $^3J=7.2$, N-CH₂); 6.90 - 7.01 (3H, м, H-1', 8', 2''); 7.29 - 7.34 (1H, м, H-6'); 7.45 - 7.58 (3H, м, H-5'', 6'', 7'); 7.71 (1H, дд, $^3J=8.2$, $^4J=1.7$, H-2'); 8.14 (1H, д, $^3J=7.6$, H-5'); 8.32 (1H, д, $^4J=1.7$, H-4'); 9.74 (1H, с, CHO). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3), δ , м. д.: 13.92; 22.45; 26.81; 26.88; 28.79; 28.88; 31.41; 31.46; 43.20; 43.35; 55.72; 55.81; 55.93; 107.82; 108.60; 109.08; 109.21; 110.93; 111.02; 113.36; 114.12; 119.68; 119.90; 120.39; 120.66; 122.38; 122.58; 122.65; 122.74; 123.35; 123.63; 126.19; 126.29; 126.65; 127.09; 127.21; 127.67; 127.70; 128.03; 139.38; 140.88; 140.99; 141.10; 141.75; 148.66; 148.99; 151.95; 156.63; 190.73; 191.76. Найдено, %: C, 73.06; H, 6.65; N, 3.02. C₂₉H₃₀ClNO₃. Вычислено, %: C, 73.17; H, 6.35; N, 2.94.

3-(1-Гексил-1H-индол-3-ил)-2-(пиридин-3-ил)-3-хлоракрилальдегиды, смесь E и Z изомеров (1.14j). Соотношение $E:Z = 82:18$. Выход 1.86 г (86%). Красный порошок. Т. пл. = 117-



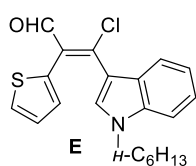
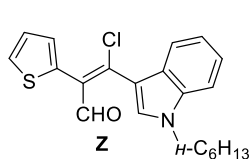
119°C. ИК спектр (KBr), ν , см^{-1} : 1666 (C=O). Спектр ЯМР ^1H

(CDCl_3), δ , м. д. (J, Гц): (Z) 0.81 (3H, т, $^3J=6.2$, CH₃); 1.13 -

1.25 (6H, м, CH₃-(CH₂)₃); 1.60 - 1.62 (2H, м, N-CH₂-CH₂); 3.89

(2H, т, $^3J=7.1$, N-CH₂); 6.92 (1H, с, H-7'); 6.95-7.01 (1H, м, H-6'); 7.09-7.15 (1H, м, H-5'); 7.28 - 7.38 (2H, м, H-4'', 5''); 7.47 (1H, д, $^3J=7.8$, H-4'); 7.93 (1H, с, H-2'); 8.26 (1H, с, H-2''); 8.31 - 8.34 (1H, м, H-6''); 10.46 (1H, с, CHO); (E) 0.81 (3H, т, $^3J=6.2$, CH₃); 1.13 - 1.25 (6H, м, CH₃-(CH₂)₃); 1.80-1.82 (2H, м, N-CH₂-CH₂); 4.11 (2H, т, $^3J=7.1$, N-CH₂); 7.16 - 7.23 (2H, м, H-6', 7'); 7.28 - 7.38 (2H, м, H-5', 5''); 7.41 (1H, с, H-2'); 7.61 - 7.66 (1H, м, H-4'); 7.83 (1H, д, $^3J=8.0$, H-4''); 8.51 - 8.56 (2H, м, H-2'', 6''); 9.70 (1H, с, CHO). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3), δ , м. д.: 13.90; 22.42; 26.31; 26.53; 29.54; 29.83; 31.18; 31.23; 46.96; 47.14; 110.22; 110.51; 111.20; 120.81; 121.32; 121.47; 121.92; 123.03; 123.16; 123.72; 126.81; 128.28; 131.10; 133.29; 133.56; 135.03; 136.89; 137.79; 137.81; 138.43; 147.79; 148.26; 150.56; 150.75; 151.55; 189.17; 190.32. Найдено, %: C, 72.05; H, 6.27; N, 7.62. C₂₂H₂₃ClN₂O. Вычислено, %: C, 72.02; H, 6.32; N, 7.64.

3-(1-Гексил-1*H*-индол-3-ил)-2-(тиофен-2-ил)-3-хлоракриальдегиды, смесь *E* и *Z* изомеров (1.14k). Соотношение *E*:*Z* = 20:80. Выход 1.69 г (77%). Жёлтое масло. ИК спектр

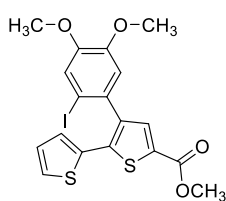


(плёнка), ν , cm^{-1} : 1664 ($\text{C}=\text{O}$). Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м. д. (*J*, Гц): (*Z*) 0.89 - 0.93 (3H, м, CH_3); 1.26 - 1.41 (6H, м, CH_3 - $(\text{CH}_2)_3$); 1.73 - 1.83 (2H, м, $\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2$); 4.18 (2H, т, $^3J=7.2$, $\text{N}-\text{CH}_2$); 7.16 (1H, дд, $^3J=5.1$, $^3J=3.7$, H-4''); 7.28 - 7.33 (1H, м, H-3''); 7.34 - 7.39 (1H, м, H-6'); 7.41 - 7.46 (2H, м, H-2',7'); 7.47 - 7.51 (2H, м, H-5',5''); 7.96 (1H, д, $^3J=8.0$, H-4'); 9.71 (1H, с, CHO); (*E*) 0.81 - 0.85 (3H, м, CH_3); 1.18 - 1.33 (6H, м, CH_3 - $(\text{CH}_2)_3$); 1.65 - 1.75 (2H, м, $\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2$); 3.97 (2H, т, $^3J=7.0$, $\text{N}-\text{CH}_2$); 6.89 - 6.92 (1H, м, H-4''); 6.92 - 6.95 (1H, м, H-3''); 7.06 - 7.11 (1H, м, H-6'); 7.21 - 7.25 (2H, м, H-2',5'); 7.28 - 7.33 (1H, м, H-7'); 7.41 - 7.46 (1H, м, H-5''); 7.47 - 7.51 (1H, м, H-4'); 10.54 (1H, с, CHO). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3), δ , м. д.: 13.93; 22.44; 26.35; 26.55; 29.59; 29.68; 29.83; 31.26; 46.96; 47.07; 110.04; 110.42; 112.02; 121.05; 121.42; 121.53; 121.73; 122.77; 123.61; 125.97; 126.45; 126.67; 126.79; 127.01; 127.10; 129.27; 129.67; 131.75; 133.59; 134.25; 135.26; 136.33; 136.90; 149.14; 189.16; 190.19. Найдено, %: C, 67.75; H, 5.88; N, 3.72. $\text{C}_{21}\text{H}_{22}\text{ClNOS}$. Вычислено, %: C, 67.82; H, 5.96; N, 3.77.

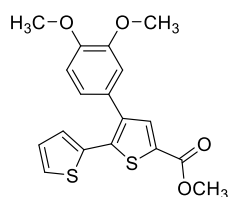
Метил 2,3-диарилтиофен-5-карбоксилаты 1.15a-k. Общая методика.

Смесь 270 мг (5.0 ммоль) метилата натрия, 530 мг (5.0 ммоль) метил меркаптоацетата и 4.1 ммоль 3-хлоракриальдегида **1.14a-k** в 20 мл метанола кипятят в течение 3 часов с обратным холодильником при перемешивании. Растворитель отгоняют при пониженном давлении и к полученной смеси добавляют 7 мл воды и 15 мл этилацетата. Органический слой отделяют, промывают насыщенным раствором NaCl (30 мл), сушат над прокаленным Na_2SO_4 и концентрируют при пониженном давлении. Продукт очищают колоночной хроматографией (силикагель, бензол:этилацетат 20:1 в качестве элюента).

Метил 3-(2-иод-4,5-диметоксифенил)-[2,2'-бифтиофен]-5-карбоксилат (1.15a). Выход 1.20 г (60%). Жёлтый порошок. Т. пл. = 149-150°C. ИК спектр (KBr), ν , cm^{-1} : 1699 ($\text{C}=\text{O}$). Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м. д. (*J*, Гц): 3.79 (3H, с, $\text{C}(\text{O})\text{OCH}_3$); 3.91 (3H, с, $\text{Ar}-\text{OCH}_3$); 3.93 (3H, с, $\text{Ar}-\text{OCH}_3$); 6.77 (1H, с, H-6''); 6.89 - 6.96 (1H, м, H-4'); 7.10 (1H, д, $^3J=3.5$, H-3'); 7.20 (1H, д, $^3J=5.1$, H-5'); 7.33 (1H, с, H-4''); 7.60 (1H, с, H-4). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3), δ , м. д.: 52.21; 56.12; 88.70; 113.38; 121.33; 126.59; 127.14; 129.36; 132.63; 134.90; 136.43; 140.37; 140.55; 149.50; 149.61; 162.36. Найдено, %: C, 44.50; H, 3.02. $\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{IO}_4\text{S}_2$. Вычислено, %: C, 44.45; H, 3.11.

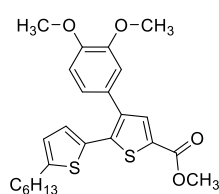


Метил 3-(3,4-диметоксифенил)-[2,2'-битиофен]-5-карбоксилат (1.15b). Выход 1.18 г



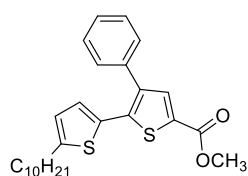
(80%). Жёлтый порошок. Т. пл. = 116-117°C. ИК спектр (KBr), ν , cm^{-1} : 1697 ($\text{C}=\text{O}$). Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м. д. (J , Гц): 3.73 (3H, с, $\text{C}(\text{O})\text{OCH}_3$); 3.86, 3.87 (2x 3H, с, 2x Ar-OCH₃); 6.81 (1H, д, $^4J=1.8$, H-2''); 6.83 (1H, д, $^3J=8.2$, H-5''); 6.88 (1H, дд, $^3J=8.2$, $^4J=1.8$, H-6''); 6.91 (1H, дд, $^3J=5.1$, $^3J=3.6$, H-4'); 7.05 (1H, дд, $^3J=3.6$, $^4J=1.1$, H-3'); 7.20 (1H, дд, $^3J=5.1$, $^4J=1.1$, H-5'); 7.71 (1H, с, H-4). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3), δ , м. д.: 51.99; 55.54; 55.61; 110.96; 112.21; 121.44; 126.79; 127.07; 127.34; 127.47; 130.15; 134.75; 135.99; 137.89; 138.93; 148.57; 148.64; 162.19. Найдено, %: C, 60.01; H, 4.54. $\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{O}_4\text{S}_2$. Вычислено, %: C, 59.98; H, 4.47.

Метил 3-(3,4-диметоксифенил)-5'-гексил-[2,2'-битиофен]-5-карбоксилат (1.15c).



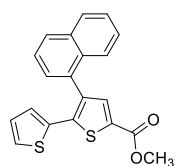
Выход 1.60 г (88%). Жёлтый порошок. Т. пл. = 52-53°C. ИК спектр (KBr), ν , cm^{-1} : 1711 ($\text{C}=\text{O}$). Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м. д. (J , Гц): 0.86 - 0.90 (3H, м, Alk-CH₃); 1.25 - 1.38 (6H, м, CH₃-(CH₂)₃); 1.61 (2H, т, $^3J=7.3$, CH₃-(CH₂)₃-CH₂); 2.72 (2H, т, $^3J=7.3$, CH₃-(CH₂)₄-CH₂); 3.78 (3H, с, $\text{C}(\text{O})\text{OCH}_3$); 3.90 (3H, с, Ar-OCH₃); 3.92 (3H, с, Ar-OCH₃); 6.62 (1H, д, $^3J=3.5$, H-3'); 6.86 (1H, д, $^4J=2.0$, H-2''); 6.87 (1H, д, $^3J=8.3$, H-5''); 6.90 (1H, д, $^3J=3.5$, H-4'); 6.93 (1H, дд, $^3J=8.3$, $^4J=2.0$, H-6''); 7.71 (1H, с, H-4). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3), δ , м. д.: 13.96; 22.47; 28.63; 30.00; 31.41; 31.43; 52.09; 55.81; 111.16; 112.52; 121.61; 124.30; 127.34; 127.96; 129.67; 132.26; 136.28; 138.39; 138.91; 148.05; 148.75; 148.79; 162.51. Найдено, %: C, 64.87; H, 6.41. $\text{C}_{24}\text{H}_{28}\text{O}_4\text{S}_2$. Вычислено, %: C, 64.83; H, 6.35.

Метил 5'-децил-3-фенил-[2,2'-битиофен]-5-карбоксилат (1.15d). Выход 1.60 г (85%).



Жёлтое масло. ИК спектр (плёнка), ν , cm^{-1} : 1710 ($\text{C}=\text{O}$). Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м. д. (J , Гц): 0.88 - 0.93 (3H, м, Alk-CH₃); 1.22 - 1.38 (14H, м, CH₃-(CH₂)₇); 1.60-1.64 (2H, м, C-5'-CH₂-CH₂); 2.72 (2H, т, $^3J=7.5$, C-5'-CH₂); 3.91 (3H, с, $\text{C}(\text{O})\text{OCH}_3$); 6.62 (1H, д, $^3J=3.6$, H-3'); 6.87 (1H, д, $^3J=3.6$, H-4'); 7.35 - 7.40 (5H, м, Ph); 7.73 (1H, с, H-4). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3), δ , м. д.: 14.07; 22.65; 29.01; 29.28; 29.50; 29.54; 30.03; 31.40; 31.87; 52.13; 124.42; 127.30; 127.77; 128.46; 129.26; 129.85; 132.19; 135.49; 136.43; 138.54; 139.42; 148.09; 162.51. Найдено, %: C, 70.82; H, 7.30. $\text{C}_{26}\text{H}_{32}\text{O}_2\text{S}_2$. Вычислено, %: C, 70.87; H, 7.32.

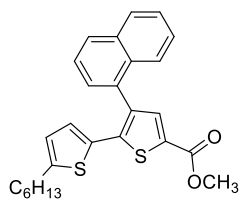
Метил 3-(нафталин-1-ил)-[2,2'-битиофен]-5-карбоксилат (1.15e). Выход 0.90 г (63%).



Светло-жёлтый порошок. Т. пл. = 116-117°C. ИК спектр (KBr), ν , cm^{-1} : 1709 ($\text{C}=\text{O}$). Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м. д. (J , Гц): 3.94 (3H, с, CH₃); 6.80 (1H, дд, $^3J=5.0$, $^3J=3.9$, H-4'); 7.00 (1H, д, $^3J=3.9$, H-3'); 7.03 (1H, д, $^3J=5.0$, H-5'); 7.38 - 7.55 (4H, м, H-3'', 6'', 7'', 8''); 7.63 (1H, д, $^3J=8.4$, H-2''); 7.76 (1H, с, H-4); 7.91-7.96 (2H, м, H-4'', 5''). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3), δ , м. д.: 52.24; 125.36; 125.45; 126.10; 126.47; 126.65; 126.90;

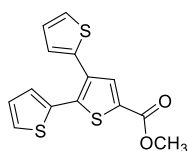
126.98; 128.13; 128.27; 128.81; 129.78; 132.29; 133.13; 133.69; 135.06; 136.80; 137.42; 140.82; 162.53. Найдено, %: С, 68.58; Н, 4.00. $C_{20}H_{14}O_2S_2$. Вычислено, %: С, 68.54; Н, 4.03.

Метил 5'-гексил-3-(нафталин-1-ил)-[2,2'-битиофен]-5-карбоксилат (1.15f). Выход 1.50



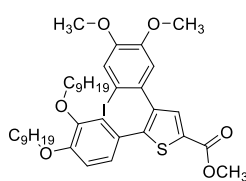
г (84%). Жёлтое масло. ИК спектр (плёнка), ν , cm^{-1} : 1708 (C=O). Спектр ЯМР 1H ($CDCl_3$), δ , м. д. (J , Гц): 0.83-0.88 (3H, м, Alk- $\underline{CH_3}$); 1.15 – 1.39 (6H, м, CH_3 - $\underline{(CH_2)_3}$); 1.42-1.50 (2H, м, C-5'- $\underline{CH_2-CH_2}$); 2.50 - 2.61 (2H, м, C-5'- $\underline{CH_2}$); 3.87 - 3.98 (3H, м, C(O) $\underline{OCH_3}$); 6.46-6.48 (1H, м, H-7''); 6.75 (1H, т, $^3J=4.1$, H-6''); 7.38 - 7.54 (4H, м, H-3', 4', 8'', 4); 7.61 - 7.66 (1H, м, H-3''); 7.69 - 7.74 (1H, м, H-2''); 7.89 - 7.97 (2H, м, H-5'', 4''). Спектр ЯМР ^{13}C ($CDCl_3$), δ , м. д.: 14.02; 22.48; 28.55; 29.84; 31.20; 31.41; 52.21; 124.23; 125.46; 125.49; 126.03; 126.40; 126.59; 128.14; 128.25; 128.70; 129.02; 132.32; 132.44; 133.33; 133.69; 135.98; 137.56; 141.50; 147.95; 162.64. Найдено, %: С, 71.82; Н, 6.05. $C_{26}H_{26}O_2S_2$. Вычислено, %: С, 71.85; Н, 6.03.

Метил [2,2':3',2''-тертиофен]-5'-карбоксилат (1.15g). Выход 1.08 г (86%). Жёлтый

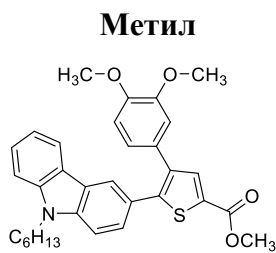


порошок. Т. пл. 98-99°C. ИК спектр (KBr), ν , cm^{-1} : 1714 (C=O). Спектр ЯМР 1H ($CDCl_3$), δ , м. д. (J , Гц): 3.92 (3H, с, C(O) $\underline{OCH_3}$); 7.01 - 7.05 (2H, м, H-4,4''); 7.07 (1H, дд, $^3J=3.6$, $^4J=1.1$, H-3''); 7.19 (1H, дд, $^3J=3.6$, $^4J=1.1$, H-3); 7.32 (1H, дд, $^3J=5.0$, $^4J=1.1$, H-5''); 7.35 (1H, дд, $^3J=5.0$, $^4J=1.1$, H-5); 7.82 (1H, с, H-4'). Спектр ЯМР ^{13}C ($CDCl_3$), δ , м. д.: 52.30; 126.16; 127.22; 127.38; 127.74; 128.45; 130.96; 132.27; 133.96; 135.80; 136.12; 138.70; 162.25. Найдено, %: С, 54.92; Н, 3.33. $C_{14}H_{10}O_2S_3$. Вычислено, %: С, 54.88; Н, 3.29.

Метил 5-(3,4-бис(нонилокси)фенил)-4-(2-иод-4,5-диметоксифенил)тиофен-2-карбоксилат (1.15h). Выход 2.67 г (85%). Белый порошок. Т. пл. = 47-48°C. ИК спектр (KBr), ν ,

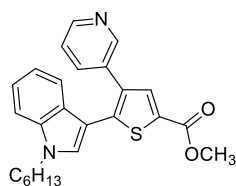


cm^{-1} : 1709 (C=O). Спектр ЯМР 1H ($CDCl_3$), δ , м. д. (J , Гц): 0.85 (3H, с, Alk- $\underline{CH_3}$); 0.92 (3H, с, Alk- $\underline{CH_3}$); 1.22 - 1.48 (24H, м, 2x CH_3 - $\underline{(CH_2)_6}$); 1.65 - 1.85 (4H, м, 2x O- $\underline{CH_2-CH_2}$); 3.67 - 3.77 (5H, м, C-4''- $\underline{OCH_2}$, C(O) $\underline{OCH_3}$); 3.86 - 3.93 (6H, м, 2x Ar- $\underline{OCH_3}$); 3.96 (2H, т, $^3J=6.8$, C-3''- $\underline{OCH_2}$); 6.63 - 6.69 (1H, м, H-6'); 6.71 - 6.77 (2H, м, H-5'', H-3'); 6.82 - 6.87 (1H, м, H-6''); 7.07 - 7.28 (1H, м, H-2''); 7.68 - 7.73 (1H, м, H-3). Спектр ЯМР ^{13}C ($CDCl_3$), δ , м. д.: 14.07; 22.64; 25.90; 25.95; 29.01; 29.14; 29.22; 29.34; 29.36; 29.52; 29.54; 31.84; 31.87; 52.13; 55.92; 56.12; 68.92; 69.02; 88.08; 114.06; 113.16; 113.59; 113.63; 113.70; 114.23; 115.40; 121.09; 121.11; 121.30; 125.67; 125.75; 129.20; 129.26; 129.37; 133.86; 136.69; 139.88; 136.80; 136.86; 147.30; 147.59; 148.37; 148.58; 148.62; 149.05; 149.17; 149.34; 149.39; 162.62. Найдено, %: С, 59.72; Н, 7.03. $C_{38}H_{53}IO_6S$. Вычислено, %: С, 59.68; Н, 6.99.



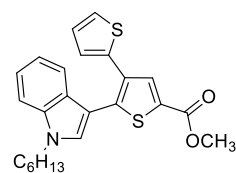
4-(3,4-диметоксифенил)-5-(9-*n*-гексил-9*H*-карбазол-3-ил)тиофен-2-карбоксилат (1.15i).

Выход 1.41 г (65%). Жёлтое масло. ИК спектр (плёнка), ν , cm^{-1} : 1706 (C=O). Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м. д. (J , Гц): 0.85 - 0.89 (3H, м, Alk-CH_3); 1.27 - 1.33 (4H, м, $\text{CH}_3\text{-(CH}_2\text{)}_2$); 1.35 - 1.40 (2H, м, $\text{CH}_3\text{-(CH}_2\text{)}_2\text{-CH}_2$); 1.81 - 1.88 (2H, м, $\text{N-CH}_2\text{-CH}_2$); 3.56 (3H, с, C(O)OCH_3); 3.86 (3H, с, C-3'-OCH_3); 3.93 (3H, с, C-4'-OCH_3); 4.26 (2H, т, $^3J=7.3$, N-CH_2); 6.76 - 6.81 (2H, м, H-2'',8'); 6.90 (1H, дд, $^3J=8.3$, $^4J=2.1$, H-6''); 7.21 - 7.25 (1H, м, H-6'); 7.26 - 7.29 (1H, м, H-1'); 7.33 - 7.37 (1H, м, H-2'); 7.38 - 7.41 (1H, м, H-5''); 7.45 - 7.49 (1H, м, H-7'); 7.89 (1H, с, H-3); 8.01 (1H, д, $^3J=7.8$, H-5'); 8.14 (1H, д, $^4J=1.8$, H-4'). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3), δ , м. д.: 13.92; 22.48; 26.88; 28.87; 31.49; 43.16; 52.08; 55.56; 55.79; 108.64; 108.89; 111.16; 112.36; 119.22; 120.44; 121.19; 121.34; 122.60; 122.96; 124.01; 126.04; 127.11; 128.55; 130.05; 136.13; 137.69; 140.20; 140.77; 146.63; 148.22; 148.64; 162.82. Найдено, %: C, 72.86; H, 6.27; N, 2.69. $\text{C}_{32}\text{H}_{33}\text{NO}_4\text{S}$. Вычислено, %: C, 72.84; H, 6.30; N, 2.65.



Метил 5-(1-гексил-1*H*-индол-3-ил)-4-(пиридин-3-ил)тиофен-2-карбоксилат (1.15j).

Выход 1.37 г (80%). Жёлтое масло. ИК спектр (плёнка), ν , cm^{-1} : 1704 (C=O). Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м. д. (J , Гц): 0.88 (3H, т, $^3J=6.5$, Alk-CH_3); 1.24-1.32 (6H, м, $\text{CH}_3\text{-(CH}_2\text{)}_3$); 1.75-1.82 (2H, м, $\text{N-CH}_2\text{-CH}_2$); 3.94 (3H, с, COOCH_3); 4.05 (2H, т, $^3J=7.1$, N-CH_2); 6.96 (1H, с, H-3); 7.09 (1H, т, $^3J=7.6$, H-5'); 7.17 (1H, дд, $^3J=6.6$, $^3J=4.9$, H-5''); 7.24 (1H, т, $^3J=7.6$, H-6'); 7.34 (1H, д, $^3J=7.6$, H-7'); 7.53 (1H, д, $^3J=7.6$, H-4'); 7.63 (1H, дд, $^3J=6.6$, $^4J=1.6$, H-4''); 7.91 (1H, с, H-2'); 8.49 (1H, дд, $^3J=4.9$, $^4J=1.6$, H-6''); 8.65 (1H, д, $^4J=1.6$, H-2''). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3), δ , м. д.: 13.95; 22.44; 26.48; 29.90; 31.29; 46.59; 52.17; 107.50; 109.79; 120.24; 120.49; 122.44; 123.16; 126.07; 128.02; 130.26; 132.37; 134.05; 135.44; 135.88; 136.30; 141.31; 148.24; 149.62; 162.64. Найдено, %: C, 71.70; H, 6.27; N, 6.72. $\text{C}_{25}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{O}_2\text{S}$. Вычислено, %: C, 71.74; H, 6.26; N, 6.69.



Метил 2'-(1-гексил-1*H*-индол-3-ил)-[2,3'-бифтиофен]-5'-карбоксилат (1.15k).

Выход 1.27 г (73%). Жёлтое масло. ИК спектр (плёнка), ν , cm^{-1} : 1706 (C=O). Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м. д. (J , Гц): 0.88 - 0.92 (3H, м, Alk-CH_3); 1.27-1.36 (6H, м, $\text{CH}_3\text{-(CH}_2\text{)}_3$); 1.80-1.88 (2H, м, $\text{N-CH}_2\text{-CH}_2$); 3.94 (3H, с, COOCH_3); 4.12 (2H, т, $^3J=7.0$, N-CH_2); 6.94 (1H, дд, $^3J=5.1$, $^3J=3.6$, H-4); 7.04 (1H, дд, $^3J=3.6$, $^4J=1.2$, H-3); 7.11 - 7.15 (1H, м, H-5''); 7.16 - 7.19 (2H, м, H-5,2''); 7.24 - 7.29 (1H, м, H-6''); 7.39 (1H, д, $^3J=8.4$, H-7''); 7.59 (1H, д, $^3J=8.0$, H-4''); 7.98 (1H, с, H-4'). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3), δ , м. д.: 13.96; 22.49; 26.51; 29.98; 31.35; 46.59; 52.12; 107.36; 109.71; 120.33; 120.38; 122.22; 124.98; 125.87; 126.73; 126.97; 128.45; 129.82; 131.22; 135.43; 136.21; 137.73; 139.75; 162.68. Найдено, %: C, 68.10; H, 5.87; N, 3.32. $\text{C}_{24}\text{H}_{25}\text{NO}_2\text{S}_2$. Вычислено, %: C, 68.05; H, 5.95; N, 3.31.

Синтез конденсированных метил бензо[*b*]тиофен-2-карбоксилатов (1.16b-k).

Метод А. Смесь сложного эфира **1.15a** (486 мг, 1 ммоль), 116 мг (0.1 ммоль) $\text{Pd(PPh}_3)_4$ и 196 мг (2 ммоль) прокаленного ацетата калия в 4 мл ДМФА нагревают при 130°C в атмосфере азота в течение 3 часов. После охлаждения реакции до комнатной температуры смесь выливают на 6 мл воды и экстрагируют хлористым метиленом (3x5 мл), органический экстракт сушат над прокаленным Na_2SO_4 и концентрируют при пониженном давлении.

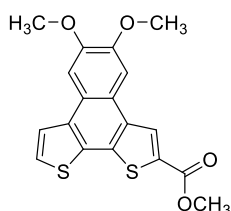
Метод Б. 406 Мг (2.5 ммоль) FeCl_3 добавляют к раствору эфира **1.15b** (360 мг, 1 ммоль) в 220 мл CH_2Cl_2 небольшими порциями в атмосфере азота при 0°C в течение получаса. Реакционную смесь перемешивают 2 часа при 0°C и далее еще час при комнатной температуре. Добавляют 200 мл воды, органический слой отделяют, промывают насыщенным раствором KCl , сушат над прокаленным Na_2SO_4 и концентрируют при пониженном давлении.

Метод В. Раствор метилового эфира **1.15a** или **1.15h** (1 ммоль) в 100 мл ТГФ помещают в кварцевую пробирку объемом 150 мл ($d = 3$ см) и облучают при перемешивании светодиодами с максимумом длины волны испускания 365 нм (суммарная мощность 40 Вт) в течение 10-60 часов (мониторинг с использованием ТСХ). После исчезновения исходного эфира в смеси ТГФ отгоняют, добавляют 20 мл EtOAc и 100 мл насыщенного раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. Органическую фазу промывают водой, сушат над прокаленным Na_2SO_4 и концентрируют при пониженном давлении.

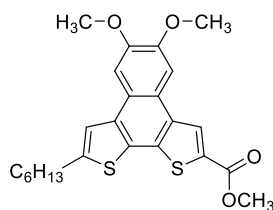
Метод Г. Раствор метилового эфира **1.15b-g, i-k** (1 ммоль) и 51 мг (0.2 ммоль) I_2 в 100 мл ТГФ помещают в кварцевую пробирку объемом 150 мл ($d = 3$ см) и облучают при перемешивании светодиодами с максимумом длины волны испускания 365 нм (суммарная мощность 40 Вт) в течение 10-60 часов (мониторинг с использованием ТСХ). После исчезновения исходного эфира в смеси ТГФ отгоняют, добавляют 20 мл EtOAc и 100 мл насыщенного раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. Органическую фазу промывают водой, сушат над прокаленным Na_2SO_4 и концентрируют при пониженном давлении.

Очистка эфиров **1.16b-k** была произведена с использованием колоночной хроматографии (силикагель, бензол:этилацетат 20:1 в качестве элюента).

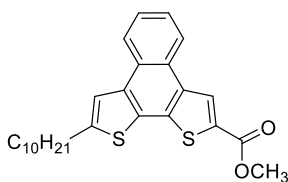
Метил 5,6-диметоксиафто[2,1-*b*:3,4-*b'*]тиофен-2-карбоксилат (1.16b). Метод А.



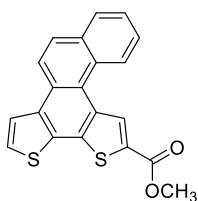
Выход 146 мг (42%) из **1.15a**; **Метод Б.** Выход 270 мг (75%) из **1.15b**; **Метод В.** Время облучения: 10 ч. Выход 311 мг (86%) из **1.15a**; **Метод Г.** Время облучения: 10 ч. Выход 332 мг (91%) из **1.15b**. Жёлтый порошок. Т. пл. = $216-217^\circ\text{C}$. ИК спектр (KBr), ν , cm^{-1} : 1707 (C=O). Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м. д. (*J*, Гц): 4.00 (3H, с, C(O)OCH_3); 4.08 (6H, с, 2x OCH_3); 7.54 (3H, м, H-4,7,9); 7.81 (1H, д, $^3J=5.5$, H-8); 8.48 (1H, с, H-3). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3), δ , м. д.: 52.45; 55.97; 104.39; 104.61; 122.48; 122.55; 122.73; 125.42; 128.96; 129.65; 129.95; 132.97; 134.53; 135.98; 149.06; 163.14. Найдено, %: C, 60.28; H, 3.98. $\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{O}_4\text{S}_2$. Вычислено, %: C, 60.32; H, 3.94.

Метил 9-гексил-5,6-диметоксинафто[2,1-*b*:3,4-*b'*]битиофен-2-карбоксилат (1.16с).

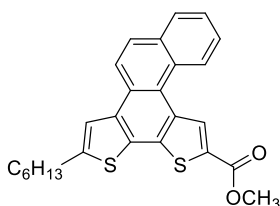
Метод Г. Время облучения: 15 ч. Выход 420 мг (95%). Жёлтый порошок. Т. пл. = 146-147°C. ИК спектр (KBr), ν , cm^{-1} : 1713 (C=O). Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м. д. (J , Гц): 0.89 - 0.95 (3H, м, Alk- CH_3); 1.36 - 1.45 (6H, м, CH_3 - $(\text{CH}_2)_3$); 1.80 (2H, дт, $^3J=14.6$, $^3J=7.5$, C-9- CH_2 - CH_2); 2.95 (2H, т, $^3J=7.5$, C-9- CH_2); 3.98 (3H, с, C(O)OCH₃); 4.02 (3H, с, -OCH₃); 4.04 (3H, с, -OCH₃); 7.36 (2H, с, H-4, H-7); 7.38 (1H, с, H-3). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3), δ , м. д.: 14.02; 22.52; 28.85; 30.83; 31.36; 31.54; 52.28; 55.82; 104.14; 104.36; 119.10; 122.06; 122.57; 128.15; 128.83; 129.04; 132.04; 134.41; 135.99; 146.62; 148.68; 148.71; 163.15. Найдено, %: C, 65.28; H, 6.02. $\text{C}_{24}\text{H}_{26}\text{O}_4\text{S}_2$. Вычислено, %: C, 65.13; H, 5.92.

Метил 9-децилнафто[2,1-*b*:3,4-*b'*]битиофен-2-карбоксилат (1.16d). Метод Г.

Время облучения: 60 ч. Выход 267 мг (61%). Жёлтый порошок. Т. пл. = 95-96°C. ИК спектр (KBr), ν , cm^{-1} : 1712 (C=O). Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м. д. (J , Гц): 0.88 - 0.91 (3H, м, Alk- CH_3); 1.28 - 1.49 (14H, м, C-9- $(\text{CH}_2)_2$ - $(\text{CH}_2)_7$); 1.82 (2H, т, $^3J=7.4$, C-9- CH_2); 2.96 - 3.04 (2H, м, C-9- CH_2 - CH_2); 3.99 (3H, с, C(O)OCH₃); 7.57 - 7.64 (3H, м, H-5,6,8); 8.24 (1H, д, $^3J=6.1$, H-7); 8.31 (1H, дд, $^3J=6.2$, $^3J=3.2$, H-4); 8.63 (1H, с, H-3). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3), δ , м. д.: 14.07; 22.66; 29.13; 29.30; 29.35; 29.52; 29.58; 30.84; 31.44; 31.88; 52.37; 119.67; 124.14; 124.39; 126.08; 126.15; 127.45; 127.85; 129.28; 129.78; 129.90; 132.88; 136.22; 136.73; 147.09; 163.13. Найдено, %: C, 71.28; H, 6.82. $\text{C}_{26}\text{H}_{30}\text{O}_2\text{S}_2$. Вычислено, %: C, 71.19; H, 6.89.

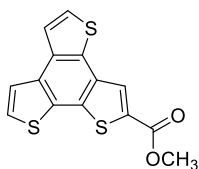
Метил фенантро[2,1-*b*:3,4-*b'*]битиофен-11-карбоксилат (1.16e). Метод Г.

Время облучения: 12 ч. Выход 321 мг (93%). Светло-жёлтый порошок. Т. пл. = 190-191°C. ИК спектр (KBr), ν , cm^{-1} : 1725 (C=O). Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м. д. (J , Гц): 4.03 (3H, с, CH₃); 7.55 (1H, д, $^3J=5.4$, H-4); 7.64 (1H, дд, $^3J=7.9$, $^4J=1.1$, H-7); 7.69 - 7.74 (1H, м, H-8); 7.85 (1H, д, $^3J=8.8$, H-2); 7.89 (1H, д, $^3J=5.4$, H-5); 7.96 (1H, дд, $^3J=7.9$, $^4J=1.4$, H-6); 8.17 (1H, д, $^3J=8.8$, H-3); 8.92 (1H, д, $^3J=8.4$, H-9); 9.15 (1H, с, H-10). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3), δ , м. д.: 52.50; 122.72; 123.14; 124.64; 125.93; 126.03; 126.30; 126.65; 126.88; 127.46; 128.76; 130.22; 130.38; 131.94; 132.21; 132.44; 133.20; 136.98; 137.80; 163.12. Найдено, %: C, 69.01; H, 3.53. $\text{C}_{20}\text{H}_{12}\text{O}_2\text{S}_2$. Вычислено, %: C, 68.94; H, 3.47.

Метил 2-гексилфенантро[2,1-*b*:3,4-*b'*]битиофен-11-карбоксилат (1.16f). Метод Г.

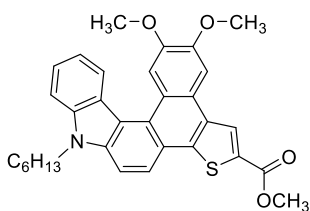
Время облучения: 14 ч. Выход 313 мг (72%). Светло-жёлтый порошок. Т. пл. = 98-99°C. ИК спектр (KBr), ν , cm^{-1} : 1714 (C=O). Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м. д. (J , Гц): 0.90 - 0.96 (3H, м, Alk- CH_3); 1.30 - 1.53 (6H, м, CH_3 - $(\text{CH}_2)_3$); 1.80 - 1.89 (2H, м, $^3J=7.5$, CH_3 - $(\text{CH}_2)_3$ - CH_2); 3.04 (2H, т, $^3J=7.5$, CH_3 - $(\text{CH}_2)_4$ - CH_2); 4.03 (3H, с, C(O)OCH₃); 7.62 - 7.68 (2H, м, H-3,7); 7.73 - 7.78 (1H, м, H-8); 7.92 (1H, д, $^3J=8.8$, H-4); 8.00 (1H, д, $^3J=7.6$, H-6); 8.24 (1H, д, $^3J=8.8$, H-5); 9.04 (1H,

д, $^3J=8.6$, H-9); 9.27 (1H, с, H-10). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3), δ , м. д.: 14.02; 22.55; 28.84; 30.99; 31.38; 31.58; 52.45; 119.93; 122.99; 124.87; 126.03; 126.45; 126.50; 126.91; 127.34; 128.80; 130.00; 130.51; 131.07; 131.70; 132.52; 133.41; 137.44; 138.01; 147.52; 163.30. Найдено, %: С, 72.23; Н, 5.63. $\text{C}_{26}\text{H}_{24}\text{O}_2\text{S}_2$. Вычислено, %: С, 72.19; Н, 5.59.

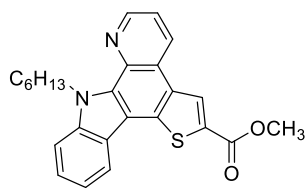


Метил бензо[1,2-*b*:3,4-*b'*:6,5-*b''*]тридиофен-2-карбоксилат (1.16g). Метод Г. Время облучения: 6 ч. Выход 242 мг (80%). Белый порошок. Т. пл. = 186-187°C. ИК спектр (KBr), ν , cm^{-1} : 1711 ($\text{C}=\text{O}$). Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м. д. (J , Гц): 4.00 (3H, с, $\text{C}(\text{O})\text{OCH}_3$); 7.55 (1H, д, $^3J=5.3$, H-5); 7.59 (1H, д, $^3J=5.4$, H-8); 7.73 (2H, м, H-6,7); 8.32 (1H, с, H-3). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3), δ , м. д.: 52.53; 122.59; 122.91; 125.10; 126.25; 128.73; 130.45; 130.72; 131.64; 132.93; 133.17; 134.28; 134.70; 162.86. Найдено, %: С, 55.31; Н, 2.68. $\text{C}_{14}\text{H}_8\text{O}_2\text{S}_3$. Вычислено, %: С, 55.24; Н, 2.65.

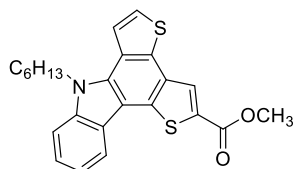
Метил 5,6-диметокси-9,10-бис(нонилокси)фенантро[9,10-*b*]тиофен-2-карбоксилат (1.16h). Метод В. Время облучения: 8 ч. Выход 439 мг (85%). Розовый порошок. Т. пл. = 128-129°C. ИК спектр (KBr), ν , cm^{-1} : 1717 ($\text{C}=\text{O}$). Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м. д. (J , Гц): 0.87 – 0.96 (6H, м, Alk-CH_3); 1.27 - 1.48 (20H, м, $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_5$); 1.53 - 1.62 (4H, м, $\text{O}(\text{CH}_2)_2-\text{CH}_2$); 1.91 - 1.99 (4H, м, OCH_2-CH_2); 3.99 (3H, с, $\text{C}(\text{O})\text{OCH}_3$); 4.05 (3H, с, C-5- OCH_3); 4.09 (3H, с, C-6- OCH_3); 4.10 - 4.14 (4H, м, OCH_2); 7.22 (1H, с, H-8); 7.41 (1H, с, H-4); 7.60 (1H, с, H-11); 7.64 (1H, с, H-7); 8.36 (1H, с, H-3). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3), δ , м. д.: 14.09; 22.67; 26.10; 26.15; 29.19; 29.30; 29.39; 29.49; 29.52; 29.63; 31.90; 52.31; 55.89; 55.98; 68.94; 69.62; 103.87; 104.59; 106.18; 106.56; 121.54; 122.45; 122.94; 123.83; 129.22; 129.61; 132.60; 139.11; 148.65; 148.84; 149.33; 149.88; 163.22. Найдено, %: С, 71.63; Н, 8.31. $\text{C}_{38}\text{H}_{52}\text{O}_6\text{S}$. Вычислено, %: С, 71.66; Н, 8.23.



Метил 6-гексил-12,13-диметокси-6H-тиено[2',3':3,4]нафто[2,1-*c*]карбазол-2-карбоксилат (1.16i). Метод Г. Время облучения: 7 ч. Выход 443 мг (84%). Белый порошок. Т. пл. = 167-168°C. ИК спектр (KBr), ν , cm^{-1} : 1708 ($\text{C}=\text{O}$). Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м. д. (J , Гц): 0.86 - 0.90 (3H, м, Alk-CH_3); 1.28 - 1.38 (4H, м, $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_2$); 1.42 - 1.49 (2H, м, $\text{N}(\text{CH}_2)_2-\text{CH}_2$); 1.93 (2H, квинт, $^3J=7.5$, $\text{N-CH}_2-\text{CH}_2$); 3.99 (6H, с, OCH_3); 4.13 (3H, с, $\text{C}(\text{O})\text{OCH}_3$); 4.39 (2H, т, $^3J=7.5$, N-CH_2); 7.23 (1H, ддд, $^3J=8.1$, $^3J=6.7$, $^4J=1.6$, H-9); 7.48 - 7.55 (2H, м, H-7,8); 7.60 (1H, д, $^3J=8.6$, H-4); 7.65 (1H, с, H-14); 8.06 (1H, д, $^3J=8.6$, H-5); 8.55 (1H, с, H-11); 8.65 (1H, с, H-1); 8.68 (1H, д, $^3J=8.1$, H-10). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3), δ , м. д.: 13.96; 22.52; 26.96; 29.11; 31.54; 43.26; 52.28; 55.97; 56.04; 104.39; 109.35; 109.75; 110.30; 116.64; 117.96; 121.34; 122.71; 123.00; 123.32; 123.87; 124.42; 125.24; 127.29; 129.15; 129.73; 132.03; 140.25; 140.74; 141.22; 147.09; 149.69; 163.32. Найдено, %: С, 73.21; Н, 6.01; N, 2.71. $\text{C}_{32}\text{H}_{31}\text{NO}_4\text{S}$. Вычислено, %: С, 73.12; Н, 5.94; N, 2.66.

Метил 8-гексил-8H-пиридо[2,3-а]тиено[3,2-с]карбазол-2-карбоксилат (1.16j). Метод

Г. Время облучения: 20 ч. Выход 331 мг (78%). Жёлтый порошок. Т. пл. = 143-144°C. ИК спектр (KBr), ν , cm^{-1} : 1708 (C=O). Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м. д. (J , Гц): 0.88 - 0.93 (3H, м, Alk-CH₃); 1.29 - 1.53 (6H, м, CH₃-(CH₂)₃); 1.86 - 1.94 (2H, м, N-CH₂-CH₂); 4.00 (3H, с, C(O)OMe); 5.09 - 5.16 (2H, м, N-CH₂); 7.37 - 7.42 (2H, м, H-5,11); 7.55 (1H, дд, $^3J=8.2$, $^4J=1.1$, H-10); 7.58 (1H, д, $^3J=8.2$, H-9); 8.11 (1H, д, $^3J=7.8$, H-12); 8.45 - 8.49 (2H, м, H-3,4); 8.82 (1H, дд, $^3J=4.3$, $^4J=1.6$, H-6). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3), δ , м. д.: 14.02; 22.55; 26.57; 30.01; 31.51; 45.59; 52.25; 109.96; 114.50; 120.19; 120.39; 121.00; 121.36; 123.91; 125.06; 128.35; 128.52; 128.91; 131.45; 133.11; 136.88; 138.98; 139.79; 147.06; 163.29. Найдено, %: C, 72.11; H, 5.78; N, 6.75. C₂₅H₂₄N₂O₂S. Вычислено, %: C, 72.09; H, 5.81; N, 6.73.

Метил 7-гексил-7H-дитиено[3,2-а:3',2'-с]карбазол-2-карбоксилат (1.16k). Метод Г.

Время облучения: 8 ч. Выход 360 мг (84%). Белый порошок. Т. пл. = 167-168°C. ИК спектр (KBr), ν , cm^{-1} : 1710 (C=O). Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м. д. (J , Гц): 0.88 - 0.92 (3H, м, Alk-CH₃); 1.30 - 1.37 (4H, м, CH₃-(CH₂)₂); 1.40 - 1.49 (2H, м, N-(CH₂)₂-CH₂); 1.88 (2H, д, $^3J=7.4$, N-CH₂-CH₂); 4.02 (3H, с, C(O)OCH₃); 4.42 - 4.47 (2H, м, N-CH₂); 7.37 - 7.41 (1H, м, H-10); 7.44 - 7.52 (3H, м, H-5,8,9); 7.69 (1H, д, $^3J=5.5$, H-6); 8.12 (1H, д, $^3J=7.8$, H-11); 8.30 (1H, с, H-3). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3), δ , м. д.: 13.94; 22.51; 26.73; 29.89; 31.49; 44.80; 52.30; 109.10; 112.40; 120.27; 120.76; 120.88; 121.73; 123.49; 124.05; 124.48; 126.68; 128.32; 129.41; 134.06; 134.55; 135.37; 138.92; 163.35. Найдено, %: C, 68.41; H, 5.49; N, 3.30. C₂₄H₂₃NO₂S₂. Вычислено, %: C, 68.38; H, 5.50; N, 3.32.

Деметилирование эфиров 1.15-1.16b. Общая методика.

К суспензии порошка алюминия (135 мг, 5 ммоль) в сухом ацетонитриле (4 мл) добавляют 0.4 мл ДМСО и нагревают до начала слабого кипения при перемешивании. Небольшими порциями добавляют измельченный иод (1.015 г, 4 ммоль) и нагревают полученный раствор до образования светло-желтой суспензии иодида алюминия. К полученной суспензии добавляют эфир **1.15b** или **1.16b** (1 ммоль) и кипятят смесь в течение 18 часов. Реакционную смесь аккуратно выливают в 10 мл 2М HCl и экстрагируют этилацетатом (3x10 мл). Органический экстракт промывают насыщенным раствором тиосульфата натрия, сушат над прокаленным сульфатом натрия и упаривают на ротаторном испарителе. Полученные кислоты промывают кипящим растворителем (гексан в случае **1.18l** и этанол в случае **1.20l**) и сушат.

3-(3,4-Дигидроксифенил)-[2,2'-бителифен]-5-карбоновая кислота (1.18I). Выход 312 мг (98%). Светло-желтый порошок, Т. пл. = 240-241°C. ИК спектр (KBr), ν , см^{-1} : 1676 (C=O), 3419 (C(O)OH). Спектр ЯМР ^1H (ДМСО- d_6), δ , м. д. (J , Гц): 6.61 (1H, дд, $^3J=8.0$, $^4J=2.2$, H-6''); 6.70 (1H, д, $^4J=2.2$, H-2''); 6.75 (1H, д, $^3J=8.0$, H-5''); 7.03 (1H, дд, $^3J=5.2$, $^3J=3.6$, H-4'); 7.18 (1H, дд, $^3J=3.5$, $^4J=1.2$, H-3'); 7.52 - 7.56 (2H, м, H-3,5'); 9.02 - 9.09 (2H, м, Ar-OH); 13.06 (1H, уш.с., COOH). Спектр ЯМР ^{13}C (ДМСО- d_6), δ , м. д.: 115.83; 116.35; 120.24; 125.68; 127.49; 127.55; 127.99; 131.50; 134.43; 135.73; 136.45; 139.45; 145.29; 145.52; 162.58. Найдено, %: C 56.65; H 3.24. $\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{O}_4\text{S}_2$. Вычислено, %: C, 56.59; H, 3.17.

5,6-Дигидроксинафто[2,1-*b*:3,4-*b'*]бителифен-2-карбоновая кислота (1.20I). Выход 303 мг (96%). Желтый порошок, Т. пл. > 250 °C. ИК спектр (KBr), ν , см^{-1} : 1686 (C=O), 3418 (C(O)OH). Спектр ЯМР ^1H (ДМСО- d_6), δ , м. д. (J , Гц): 7.63 - 7.99 (4H, м, H-4,7,8,9); 8.54 (1H, с, H-3); 9.75 (2H, уш.с., Ar-OH); 12.85 (1H, уш.с., COOH). Спектр ЯМР ^{13}C (ДМСО- d_6), δ , м. д.: 108.62; 108.81; 122.05; 122.13; 123.35; 126.50; 127.79; 128.92; 131.36; 132.39; 132.98; 135.95; 146.67; 163.31. Найдено, %: C 57.01; H 2.62. $\text{C}_{15}\text{H}_8\text{O}_4\text{S}_2$. Вычислено, %: C 56.95; H 2.55.

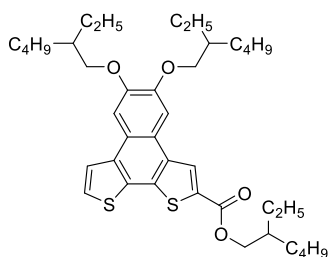
Алкилирование гидроксикислот 1.18I, 1.20I. Общая методика.

К раствору кислоты **1.18I**, **1.20I** (1 ммоль) в сухом ДМФА (6 мл) при перемешивании добавляют 2-этилгексилиодид (1.200 г, 5 ммоль) и K_2CO_3 (967 мг, 7 ммоль). Смесь перемешивают при 65°C в течение 15 часов, выливают в 50 мл воды, подкисляют 2М HCl до pH 2 и экстрагируют диэтиловым эфиром (3x10 мл). Органические экстракты промывают насыщенным раствором соли, водой, сушат над безводным сульфатом натрия и упаривают на ротаторном испарителе. Полученные эфиры **1.19m**, **1.21m** очищают колоночной хроматографией на силикагеле (гексан:бензол 6:1 в качестве элюента).

2-Этилгексил 3-(3,4-бис((2-этилгексил)окси)фенил)-[2,2'-бителифен]-5-карбоксилат (1.19m). Выход 271 мг (50%). Жёлтое масло. ИК спектр (плёнка), ν , см^{-1} : 1709 (C=O). Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м. д. (J , Гц): 0.88 - 1.03 (27H, м, 6x Alk-CH₃); 1.27 - 1.58 (37H, м, 12x Alk-CH₂); 1.69 - 1.74 (2H, м, 2x Ar-O-CH₂-CH); 1.76 - 1.81 (1H, м, C(O)OCH₂CH); 3.72 - 3.77 (2H, м, C-3''-O-CH₂); 3.88 - 3.92 (2H, м, C-4''-O-CH₂); 4.24 (2H, дд, $^3J=5.7$, $^3J=2.9$, C(O)OCH₂); 6.84 (1H, с, H-2''); 6.87 (2H, с, H-5'',6''); 6.96 (1H, дд, $^3J=5.1$, $^3J=3.7$, H-4'); 7.10 (1H, дд, $^3J=3.7$, $^4J=1.2$, H-3'); 7.24 (1H, дд, $^3J=5.1$, $^4J=1.2$, H-5'); 7.73 (1H, с, H-3). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3), δ , м. д.: 11.08; 11.13; 11.22; 14.05; 22.97; 23.05; 23.88; 23.93; 28.98; 29.08; 29.15; 30.52; 30.55; 30.62; 38.93; 39.46; 39.61; 67.59; 71.54; 71.57; 113.33; 114.66; 121.55; 126.80; 127.21; 127.44;

127.68; 130.82; 135.23; 136.05; 137.86; 139.45; 149.31; 149.38; 162.29. Найдено, %: С 71.47; Н 8.92. $C_{39}H_{58}O_4S_2$. Вычислено, %: С 71.51; Н 8.93.

2-Этилгексил 5,6-бис((2-этилгексил)окси)нафто[2,1-*b*:3,4-*b'*]бителифен-2-карбоксилат

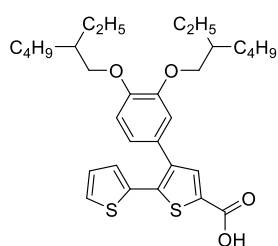


(1.21m). Выход 406 мг (75%). Светло-жёлтое масло. ИК спектр (плёнка), ν , cm^{-1} : 1703 (C=O). Спектр ЯМР 1H ($CDCl_3$), δ , м. д. (*J*, Гц): 0.93 - 1.05 (м, 18H, 6x Alk-CH₃); 1.35 - 1.64 (м, 27H, 12x Alk-CH₂); 1.76 - 1.82 (1H, м, COOCH₂CH); 1.86 - 1.94 (2H, м, 2x ArOCH₂CH); 4.06 - 4.14 (4H, м, 2x ArOCH₂); 4.29 - 4.38 (2H, м, COOCH₂); 7.54 - 7.60 (1H, м, H-9); 7.66 (1H, с, H-7); 7.70 (1H, с, H-4); 7.90 (1H, д, $^3J=5.3$, H-8); 8.62 (1H, с, H-3). Спектр ЯМР ^{13}C ($CDCl_3$), δ , м. д.: 11.10; 11.28; 14.08; 22.99; 23.08; 23.99; 24.07; 29.02; 29.19; 30.57; 30.71; 38.99; 39.62; 67.96; 71.59; 106.04; 106.40; 122.67; 122.71; 122.93; 125.25; 129.02; 129.54; 130.36; 133.28; 134.38; 136.18; 149.63; 149.75; 163.00. Найдено, %: С 71.71; Н 8.62. $C_{39}H_{56}O_4S_2$. Вычислено, %: С 71.74; Н 8.64.

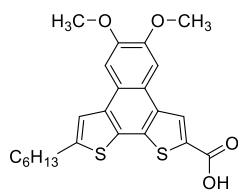
Гидролиз эфиров 1.16с,h,i, 1.19m, 1.21m. Общая методика.

1 Ммоль сложного эфира **1.16с,h,i, 1.19m, 1.21m** добавляют к раствору КОН (420 мг, 7.5 ммоль) в 2 мл EtOH и перемешивают при комнатной температуре в течение 12 часов. Реакционную смесь выливают в 5 мл воды, подкисляют 2М HCl до pH 2, экстрагируют Et₂O (3x5 мл), сушат безводным сульфатом натрия и упаривают на ротационном испарителе. Полученные кислоты **1.18m, 1.20с,h,i,m** очищают флеш-хроматографией на силикагеле (этилацетат в качестве элюента).

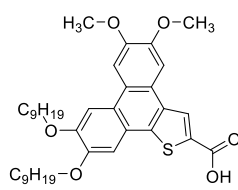
3-(3,4-Бис((2-этилгексил)окси)фенил)-[2,2'-бителифен]-5-карбоновая кислота (1.18m).



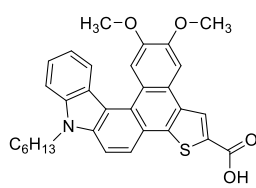
Выход 521 мг (96%). Тёмно-жёлтый порошок, Т. пл. = 82-83°C. ИК спектр (KBr), ν , cm^{-1} : 1680 (C=O); 3351 (C(O)OH). Спектр ЯМР 1H ($CDCl_3$), δ , м. д. (*J*, Гц): 0.89 - 0.98 (17H, м, 6x Alk-CH₃); 1.28 - 1.54 (23H, м, 8x Alk-CH₂); 1.69 - 1.81 (2H, м, 2x O-CH₂-CH); 3.72 - 3.79 (2H, м, C-3''-O-CH₂); 3.87 - 3.95 (2H, м, C-4''-O-CH₂); 5.76 (1H, уш.с., COOH); 6.84 - 6.89 (3H, м, H-2'',5'',6''); 6.97 (1H, дд, $^3J=5.1$, $^3J=3.7$, H-4'); 7.13 (1H, дд, $^3J=3.7$, $^4J=1.2$, H-3'); 7.26-7.27 (1H, м, H-5'); 7.82 (1H, с, H-3). Спектр ЯМР ^{13}C ($CDCl_3$), δ , м. д.: 11.15; 11.22; 14.09; 23.06; 23.36; 23.88; 23.96; 29.09; 29.16; 30.13; 30.56; 30.63; 39.48; 39.62; 71.57; 71.61; 113.37; 114.65; 121.63; 127.15; 127.28; 127.41; 127.71; 129.34; 135.01; 137.77; 139.73; 139.78; 149.37; 149.49; 166.87. Найдено, %: С 68.72; Н 7.73. $C_{31}H_{42}O_4S_2$. Вычислено, %: С 68.60; Н 7.80.

9-Гексил-5,6-диметоксинафто[2,1-*b*:3,4-*b'*]битиофен-2-карбоновая кислота (1.20с).

Выход 424 мг (99%). Светло-жёлтый порошок. Т. пл. = 244-245 °С. ИК спектр (KBr), ν , cm^{-1} : 1688 (C=O); 3462 (C(O)OH). Спектр ЯМР ^1H (ДМСО- d_6), δ , м. д. (*J*, Гц): 0.82 - 0.88 (3H, м, Alk-CH₃); 1.26 - 1.40 (6H, м, CH₃-(CH₂)₃); 1.69 - 1.77 (2H, м, C-9-CH₂-CH₂); 2.94 (2H, т, $^3J=7.5$, C-9-CH₂); 3.97 - 3.99 (6H, м, 2x OCH₃); 7.78 (1H, с, H-8); 7.93 (1H, с, H-7); 7.96 (1H, с, H-4); 8.87 (1H, с, H-3). Спектр ЯМР ^{13}C (ДМСО- d_6), δ , м. д.: 13.90; 22.01; 28.24; 30.09; 30.83; 30.97; 55.74; 55.87; 105.20; 105.33; 120.90; 121.91; 122.58; 127.07; 130.00; 131.01; 132.64; 132.81; 136.14; 145.87; 149.05; 149.10; 163.44. Найдено, %: С 64.52; Н 5.73. $\text{C}_{23}\text{H}_{24}\text{O}_4\text{S}_2$. Вычислено, %: С 64.46; Н 5.64.

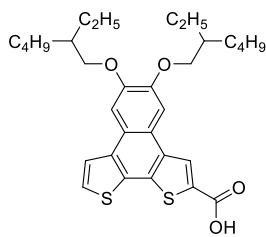
5,6-Диметокси-9,10-бис(нонилокси)фенантро[9,10-*b*]тиофен-2-карбоновая кислота (1.20h).

Выход 573 мг (92%). Светло-жёлтый порошок. Т. пл. = 208-210 °С. ИК спектр (KBr), ν , cm^{-1} : 1673 (C=O); 3320 (C(O)OH). Спектр ЯМР ^1H (ДМСО- d_6), δ , м. д. (*J*, Гц): 0.81 - 0.86 (6H, м, 2x Alk-CH₃); 1.24 - 1.54 (28H, м, 2x CH₃-(CH₂)₆); 1.73 - 1.82 (4H, м, 2x -O-CH₂-CH₂); 3.99 - 4.01 (6H, м, 2x -O-CH₃); 4.12 - 4.22 (4H, м, 2x -O-CH₂); 7.34 (1H, с, H-8); 7.86 - 8.00 (3H, м, H-4,7,11); 8.79 (1H, с, H-3). Спектр ЯМР ^{13}C (ДМСО- d_6), δ , м. д.: 13.86; 22.08; 25.71; 28.67; 28.73; 28.88; 29.07; 31.32; 55.79; 55.91; 68.29; 68.76; 104.89; 105.62; 105.99; 106.90; 120.73; 122.23; 122.55; 123.59; 130.04; 131.41; 132.92; 137.74; 148.77; 148.87; 149.06; 149.62; 163.43. Найдено, %: С 71.42; Н 8.13. $\text{C}_{37}\text{H}_{50}\text{O}_6\text{S}$. Вычислено, %: С 71.35; Н 8.09.

6-Гексил-12,13-диметокси-6H-тиено[2',3':3,4]нафто[2,1-*c*]карбазол-2-карбоновая кислота (1.20i).

Выход 481 мг (94%). Светло-жёлтый порошок. Т. пл. > 250 °С. ИК спектр (KBr), ν , cm^{-1} : 1674 (C=O); 3402 (C(O)OH). Спектр ЯМР ^1H (ДМСО- d_6), δ , м. д. (*J*, Гц): 0.76 (3H, т, $^3J=6.9$, Alk-CH₃); 1.11 - 1.37 (6H, м, CH₃-(CH₂)₃); 1.73 - 1.81 (2H, м, N-CH₂-CH₂); 3.87 (3H, с, C-13-O-CH₃); 4.08 (3H, с, C-12-O-CH₃); 4.48 (2H, т, $^3J=6.3$, N-CH₂); 7.25 (1H, т, $^3J=7.5$, H-9); 7.48 (1H, т, $^3J=7.5$, H-8); 7.70 (1H, д, $^3J=8.2$, H-7); 7.89 (1H, д, $^3J=8.6$, H-5); 8.00 (1H, с, H-11); 8.13 (1H, д, $^3J=8.6$, H-4); 8.54 - 8.63 (3H, м, H-1,10,14). Спектр ЯМР ^{13}C (ДМСО- d_6), δ , м. д.: 13.82; 22.00; 26.18; 28.74; 31.00; 42.47; 55.32; 55.93; 105.35; 109.84; 110.07; 110.69; 115.60; 117.94; 121.37; 121.85; 122.40; 122.53; 123.21; 124.59; 125.25; 125.48; 125.84; 132.47; 137.89; 139.89; 139.98; 140.69; 146.59; 149.66; 164.44. Найдено, %: С 72.68; Н 5.74; N 2.71. $\text{C}_{31}\text{H}_{29}\text{NO}_4\text{S}$. Вычислено, %: С 72.77; Н 5.71; N 2.74.

5,6-Бис((2-этилгексил)окси)нафто[2,1-*b*:3,4-*b'*]бителифен-2-карбоновая кислота



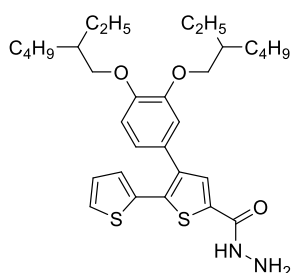
(1.20m). Выход 406 мг (75%). Белый порошок, Т. пл. = 168-170°C. ИК спектр (KBr), ν , cm^{-1} : 1674 (C=O); 3095 (C(O)OH). Спектр ЯМР ^1H (ДМСО- d_6), δ , м. д. (*J*, Гц): 0.85 - 0.97 (12H, м, 4x Alk-CH $_3$); 1.27 - 1.56 (17H, м, 8x Alk-CH $_2$); 1.71 - 1.78 (2H, м, OCH $_2$ CH); 4.10 (4H, дд, $^2J=11.4$, $^3J=5.5$, O-CH $_2$); 7.89 - 7.94 (2H, м, H-7,9); 8.05 (1H, с, H-4); 8.29 (1H, д, $^3J=5.3$, H-8); 8.97 (1H, с, H-3).

Спектр ЯМР ^{13}C (ДМСО- d_6), δ , м. д.: 11.15; 13.88; 22.54; 23.57; 28.58; 28.59; 30.22; 70.76; 106.34; 106.38; 122.26; 122.60; 124.09; 126.33; 128.36; 130.25; 131.41; 132.81; 133.40; 136.21; 149.18; 149.31; 163.41. Найдено, %: С 68.91; Н 7.52. $\text{C}_{31}\text{H}_{40}\text{O}_4\text{S}_2$. Вычислено, %: С 68.85; Н 7.46.

Гидразинолиз сложных эфиров 1.16с, h, i, 1.19m, 1.21m. Общая методика.

Смесь 1 ммоль эфира **1.16с, h, i, 1.19m, 1.21m** и 1 мл гидразина моногидрата в 2 мл этанола кипятят с перемешиванием в течение 18 часов и упаривают досуха под вакуумом. Добавляют 10 мл холодной воды и отфильтровывают полученный осадок. Гидразиды **1.22m, 1.23с, h, i, m** очищают колоночной хроматографией (силикагель, хлороформ:этилацетат 5:1 в качестве элюента).

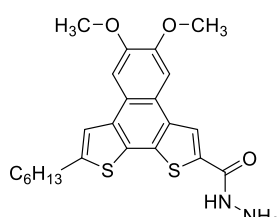
3-(3,4-Бис((2-этилгексил)окси)фенил)-[2,2'-бителифен]-5-карбогидразид (1.22m).



Выход 462 мг (83%). Жёлтый порошок, Т. пл. = 90-91°C. ИК спектр (KBr), ν , cm^{-1} : 1659 (C=O), 3182, 3305 (NH-NH $_2$). Спектр ЯМР ^1H (CDCl $_3$), δ , м. д. (*J*, Гц): 0.87 - 0.97 (м, 14H, 4x Alk-CH $_3$); 1.26 - 1.59 (20H, м, 8x Alk-CH $_2$); 1.69 - 1.80 (2H, м, 2x -O-CH $_2$ -CH); 3.71 - 3.75 (2H, м, C-4''-O-CH $_2$); 3.87 - 3.91 (2H, м, C-3''-O-CH $_2$); 4.11 (1H, уш.с., NH $_2$); 6.82 (1H, с, H-6''); 6.86 (2H, м, H-2'', 5''); 6.95 (1H, дд, $^3J=5.1$, $^3J=3.7$, H-4'); 7.08 (1H, дд, $^3J=3.7$,

$^4J=1.2$, H-3'); 7.24 (1H, дд, $^3J=5.1$, $^4J=1.2$, H-5'); 7.27 (1H, с, H-3); 7.47 (1H, с, C(O)NH). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl $_3$), δ , м. д.: 11.13; 11.22; 23.05; 23.88; 23.95; 29.08; 29.16; 30.55; 30.63; 39.48; 39.61; 71.56; 71.60; 113.34; 114.62; 121.52; 126.79; 127.23; 127.46; 127.52; 131.62; 132.78; 134.99; 135.95; 139.42; 149.34; 149.45; 163.14. Найдено, %: С 66.89; Н 8.01; N 5.11. $\text{C}_{31}\text{H}_{44}\text{N}_2\text{O}_3\text{S}$. Вычислено, %: С 66.87; Н 7.97; N 5.03.

9-Гексил-5,6-диметоксинафто[2,1-*b*:3,4-*b'*]бителифен-2-карбогидразид (1.23с).

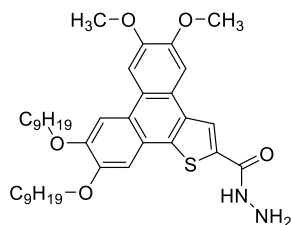


434 мг (98%). Жёлтый порошок. Т. пл. = 218-220°C. ИК спектр (KBr), ν , cm^{-1} : 1621 (C=O); 3233 (NH-NH $_2$). Спектр ЯМР ^1H (ДМСО- d_6), δ , м. д. (*J*, Гц): 1.50 - 1.54 (3H, м, Alk-CH $_3$); 1.94 - 2.08 (6H, м, CH $_3$ -(CH $_2$) $_3$); 2.39 - 2.44 (2H, м, CH $_3$ -(CH $_2$) $_3$ -CH $_2$); 3.63 (2H, т, $^3J=7.4$, C-9-CH $_2$); 4.65 - 4.66 (6H, м, 2x O-CH $_3$); 4.95 (8H, уш.с, NH $_2$); 8.41 (1H, с, H-8); 8.51 (1H, с, H-7); 8.65 (1H, с, H-4); 9.48 (1H, с, H-3).

Спектр ЯМР ^{13}C (ДМСО- d_6), δ , м. д.: 13.91; 22.00; 28.21; 30.08; 30.88; 30.96;

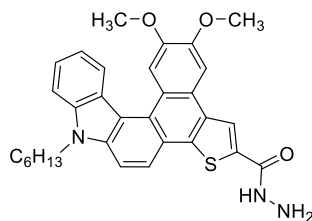
55.46; 55.82; 104.50; 105.42; 120.94; 121.97; 122.31; 124.04; 127.35; 131.04; 132.81; 134.81; 135.35; 145.30; 148.93; 149.00; 161.42. Найдено, %: С 62.49; Н 5.86; N 6.31. $C_{23}H_{26}N_2O_3S_2$. Вычислено, %: С 62.42; Н 5.92; N 6.33.

5,6-Диметокси-9,10-бис(нонилокси)фенантро[9,10-*b*]тиофен-2-карбогидразид (1.23h).



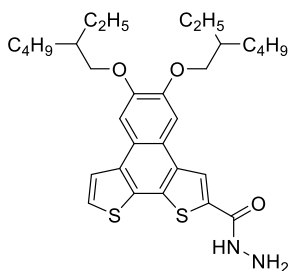
Выход 560 мг (88%). Жёлтый порошок. Т. пл. = 140-142 °С. ИК спектр (KBr), ν , cm^{-1} : 1618 (C=O); 3282 (NH-NH₂). Спектр ЯМР ¹H (600 МГц, ДМСО-*d*₆), δ , м. д. (*J*, Гц): 0.85 - 0.87 (6H, м, 2x Alk-CH₃); 1.24 - 1.41 (23H, м, 2x -O-(CH₂)₃-(CH₂)₅); 1.51 - 1.55 (4H, м, 2x -O-(CH₂)₂-CH₂); 1.80 - 1.84 (4H, м, 2x -O-CH₂-CH₂); 4.01 - 4.04 (6H, м, 2x O-CH₃); 4.18 (2H, т, ³*J*=6.3, C-10-O-CH₂); 4.27 (2H, т, ³*J*=6.2, C-9-O-CH₂); 4.57 (2H, с, NH₂); 7.44 (1H, с, H-8); 7.73 (1H, с, H-4); 8.03 (1H, с, H-11); 8.08 (1H, с, H-7); 8.75 (1H, с, H-3); 9.81 (1H, с, C(O)NH). Спектр ЯМР ¹³C (151 МГц, ДМСО-*d*₆), δ , м. д.: 13.76; 21.95; 25.52; 25.59; 28.52; 28.65; 28.74; 28.77; 28.93; 31.19; 55.40; 56.00; 68.35; 68.92; 104.93; 105.34; 106.17; 107.41; 121.04; 122.11; 122.67; 123.04; 123.87; 132.97; 135.46; 135.70; 148.78; 148.98; 149.03; 149.34; 161.48. Найдено, %: С 69.76; Н 8.24; N 4.34. $C_{37}H_{52}N_2O_5S$. Вычислено, %: С 69.58; Н 8.20; N 4.40.

6-Гексил-12,13-диметокси-6H-тиено[2',3':3,4]нафто[2,1-*c*]карбазол-2-карбогидразид (1.23i).



Выход 505 мг (96%). Жёлтый порошок. Т. пл. > 250 °С. ИК спектр (KBr), ν , cm^{-1} : 1611 (C=O); 3216, 3318 (NH-NH₂). Спектр ЯМР ¹H (ДМСО-*d*₆), δ , м. д. (*J*, Гц): 0.81 (3H, т, ³*J*=6.9, Alk-CH₃); 1.20 - 1.42 (6H, м, CH₃-(CH₂)₃); 1.81 - 1.89 (2H, м, CH₃-(CH₂)₃-CH₂); 3.92 (3H, с, C-13-O-CH₃); 4.09 (3H, с, C-12-O-CH₃); 4.50 (2H, т, ³*J*=7.1, N-CH₂); 7.25 (1H, т, ³*J*=7.6, H-9); 7.50 (1H, т, ³*J*=7.6, H-8); 7.70 (1H, д, ³*J*=8.2, H-5); 7.85 - 7.91 (2H, м, H-4,11); 8.13 (1H, д, ³*J*=8.8, H-7); 8.60 - 8.67 (2H, м, H-10,14); 8.76 (1H, с, H-1). Спектр ЯМР ¹³C (ДМСО-*d*₆), δ , м. д.: 13.14; 21.43; 25.72; 28.21; 30.48; 42.30; 55.43; 55.60; 105.22; 109.64; 110.40; 110.58; 115.56; 117.61; 120.67; 122.04; 122.09; 122.17; 122.78; 124.03; 124.94; 125.51; 131.86; 134.82; 137.63; 139.75; 139.97; 146.90; 149.71; 161.45. Найдено, %: С 70.86; Н 5.91; N 7.94. $C_{31}H_{31}N_3O_3S$. Вычислено, %: С 70.83; Н 5.94; N 7.99.

5,6-Бис((2-этилгексил)окси)нафто[2,1-*b*:3,4-*b'*]битиофен-2-карбогидразид (1.23m).



Выход 455 мг (82%). Жёлтый порошок, Т. пл. = 76-78 °С. ИК спектр (KBr), ν , cm^{-1} : 1620 (C=O), 3282 (NH₂). Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃), δ , м. д. (*J*, Гц): 0.90 - 1.03 (15H, м, 4x Alk-CH₃); 1.34 - 1.64 (21H, м, 8x Alk-CH₂); 1.85 - 1.92 (2H, м, 2x -O-CH₂-CH); 4.02 - 4.14 (4H, м, 2x -O-CH₂); 4.19 (2H, уш.с., NH₂); 7.48 - 7.55 (2H, м, H-7,9); 7.63 (2H, с, H-3,4); 7.87 (1H, д, ³*J*=5.3, H-8); 8.39 (1H, с, NH). Спектр ЯМР ¹³C (CDCl₃), δ , м. д.: 11.26; 11.28; 14.09; 23.08; 24.04; 29.17; 29.21; 30.67; 30.71; 39.61; 39.62; 71.55; 105.82; 106.29; 122.67; 122.73; 125.07;

125.30; 129.37; 131.82; 132.42; 133.31; 135.91; 149.63; 149.70; 163.76. Найдено, %: С 67.03; Н 7.67; N 5.07. $C_{31}H_{42}N_2O_3S_2$. Вычислено, %: С 67.11; Н 7.63; N 5.05.

Синтез 1,3,4-окса и тиадиазолов **1.26-1.29m**, **1.29c,h,i**. Общая методика.

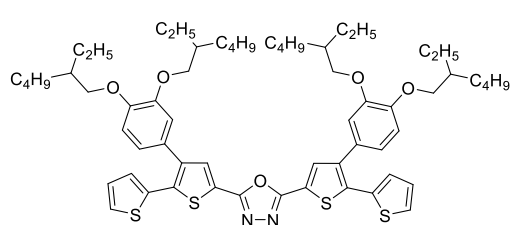
Кислоту **1.18m**, **1.20c,h,i,m** (1 ммоль) перемешивают с 0.345 мл (4 ммоль) оксалилхлорида в 3 мл хлористого метилена при комнатной температуре в течение 3 часов. Упаривают избыток оксалилхлорида и растворителя. Полученный хлорангидрид используют без дополнительной очистки.

Гидразид **1.22m**, **1.23c,h,i,m** (1 ммоль) растворяют в 2 мл сухого ТГФ при 0°C, добавляют 2 мл сухого пиридина и прикапывают раствор хлорангидрида в 2 мл сухого ТГФ в течение часа. Далее смесь перемешивают при комнатной температуре в течение 8 часов и упаривают под вакуумом.

1,3,4-Оксадиазолы **1.26m**, **1.27m** получают нагреванием 1 ммоль диацилгидразина в 0.7 мл (7.5 ммоль) оксихлорида фосфора при 90°C в течение 5 часов. Избыток оксихлорида фосфора упаривают под вакуумом, продукт очищают колоночной хроматографией на силикагеле (хлорформ в качестве элюента).

1,3,4-Тиадиазолы **1.28m**, **1.29c,h,i,m** получают кипячением раствора 1 ммоль диацилгидразина и реагента Лавессона (404 мг, 1 ммоль) в 3 мл абсолютного толуола в течение 8 часов. Растворитель упаривают под вакуумом, продукты очищают колоночной хроматографией (хлорформ в качестве элюента).

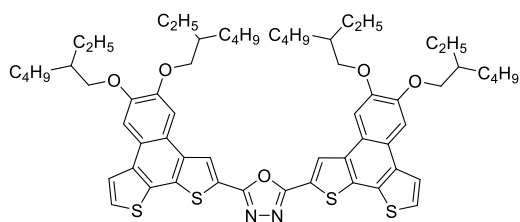
2,5-Бис(3-(3,4-бис((2-этилгексил)окси)фенил)-[2,2'-бифтиофен]-5-ил)-1,3,4-оксадиазол



(1.26m). Выход 542 мг (51%). Жёлтый порошок, Т. пл. = 98-100°C. ИК спектр (KBr), ν , cm^{-1} : 1577 (C=N). Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м. д. (J , Гц): 0.88 - 0.99 (31H, м, 8x Alk-CH₃); 1.26 - 1.60 (47H, м, 16x Alk-CH₂); 1.70 - 1.83 (4H, м, 4x -O-CH₂-CH); 3.76 (4H, д, $^3J=5.7$, 2x C-3''-O-CH₂); 3.91

(4H, д, $^3J=6.1$, 2x C-4''-O-CH₂); 6.85 - 6.94 (6H, м, 2x H-2'',5'',6''); 6.98 (2H, дд, $^3J=5.1$, $^3J=3.7$, 2x H-4'); 7.14 (2H, дд, $^3J=3.7$, $^4J=1.2$, 2x H-3'); 7.25 - 7.28 (2H, м, 2x H-5'); 7.76 (2H, с, 2x H-3). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3), δ , м. д.: 11.16; 11.22; 14.09; 23.06; 23.90; 23.96; 29.09; 29.17; 30.57; 30.63; 39.49; 39.62; 71.58; 71.61; 113.39; 114.62; 121.62; 121.87; 126.96; 127.28; 127.31; 127.54; 132.84; 134.80; 136.13; 139.86; 149.41; 149.56; 160.02. Найдено, %: С 70.05; Н 7.83; N 2.67. $C_{62}H_{82}N_2O_5S_4$. Вычислено, %: С 70.02; Н 7.77; N 2.63.

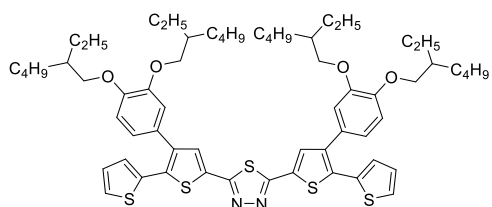
2,5-Бис(5,6-бис((2-этилгексил)окси)нафто[2,1-*b*:3,4-*b'*]бифтиофен-2-ил)-1,3,4-оксадиазол (1.27m). Выход 498 мг (47%). Жёлтый порошок, Т. пл. = 162-164°C. ИК спектр (KBr),



ν , cm^{-1} : 1583 (C=N). Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м. д. (J , Гц): 0.94 - 1.12 (27H, м, 8x Alk-CH $_3$); 1.38 - 1.74 (38H, м, 16x Alk-CH $_2$); 1.92 (4H, м, 4x -O-CH $_2$ -CH); 4.01 - 4.06 (4H, м, 2x C-5-O-CH $_2$); 4.12 - 4.18 (4H, м, 2x C-6-O-CH $_2$); 7.46 - 7.49 (4H, м, 2x H-7,9); 7.58 (2H, с, 2x H-4); 7.73 (2H, д,

$^3J=5.5$, 2x H-8); 8.42 (2H, с, 2x H-3). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3), δ , м. д.: 11.33; 11.44; 14.13; 14.18; 23.13; 23.17; 24.05; 24.07; 24.11; 24.13; 29.25; 29.30; 29.69; 30.73; 30.79; 39.61; 39.78; 71.53; 71.56; 105.86; 106.04; 121.00; 122.41; 122.58; 122.65; 125.02; 125.12; 129.08; 132.63; 133.66; 135.84; 149.63; 149.69; 160.70. Найдено, %: C 70.33; H 7.44; N 2.67. $\text{C}_{62}\text{H}_{78}\text{N}_2\text{O}_5\text{S}_4$. Вычислено, %: C 70.28; H 7.42; N 2.64.

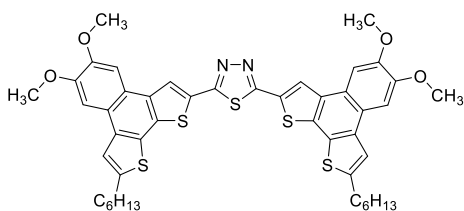
2,5-Бис(3-(3,4-бис((2-этилгексил)окси)фенил)-[2,2'-бифтиофен]-5-ил)-1,3,4-тиадиазол



(1.28m). Выход 378 мг (35%). Жёлтый порошок, Т. пл. = 80-82°C. ИК спектр (KBr), ν , cm^{-1} : 1559 (C=N). Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м. д. (J , Гц): 0.89 - 0.99 (31H, м, 8x Alk-CH $_3$); 1.27 - 1.61 (47H, м, 16x Alk-CH $_2$); 1.71 - 1.81 (4H, м, 4x -O-CH $_2$ -

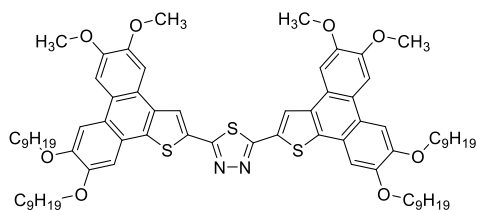
CH); 3.75 - 3.79 (4H, м, 2x C-3''-CH $_2$); 3.91 (4H, д, $^3J=5.9$, 2x C-4''-CH $_2$); 6.88 - 6.92 (6H, м, 2x H-2'',5'',6''); 6.97 (2H, дд, $^3J=5.2$, $^3J=3.6$, 2x H-4'); 7.14 (2H, дд, $^3J=3.7$, $^4J=1.2$, 2x H-3'); 7.25 (2H, дд, $^3J=5.1$, $^4J=1.2$, 2x H-5'); 7.50 (1H, с, 2x H-3). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3), δ , м. д.: 11.15; 11.22; 14.09; 23.06; 23.89; 23.94; 29.09; 29.16; 30.55; 30.63; 39.49; 39.61; 71.61; 113.39; 114.68; 121.59; 126.76; 127.24; 127.34; 127.52; 129.33; 132.60; 135.06; 135.37; 139.66; 149.39; 149.53; 160.62. Найдено, %: C 68.95; H 7.59; N 2.61. $\text{C}_{62}\text{H}_{82}\text{N}_2\text{O}_4\text{S}_5$. Вычислено, %: C 68.97; H 7.66; N 2.59.

2,5-Бис(9-гексил-5,6-диметоксинафто[2,1-*b*:3,4-*b'*]бифтиофен-2-ил)-1,3,4-тиадиазол (1.29c)



Выход 613 мг (72%). Оранжевый порошок. Т. пл. > 250°C. ИК спектр (KBr), ν , cm^{-1} : 1519 (C=N). Спектр ЯМР ^1H (600 МГц, CDCl_3), δ , м. д. (J , Гц): 0.95 (6H, т, $^3J=6.8$, 2x CH $_3$); 1.35 - 1.45 (12H, м, 2x CH $_3$ -(CH $_2$) $_3$); 1.67 - 1.72 (4H, м, CH $_3$ -(CH $_2$) $_3$ -CH $_2$); 2.76 (4H, т, $^3J=7.8$, 2x C-9-CH $_2$); 3.91 (6H, с, 2x OCH $_3$); 4.08 (6H, с, 2x OCH $_3$); 6.93 (2H, с, 2x H-8); 7.02 (2H, с, 2x H-7); 7.08 (2H, с, 2x H-4); 7.44 (2H, с, 2x H-3). Спектр ЯМР ^{13}C (151 МГц, CDCl_3), δ , м. д.: 14.07; 22.62; 29.08; 30.83; 31.13; 31.66; 55.68; 56.06; 104.11; 104.31; 118.44; 121.93; 122.04; 124.01; 127.91; 128.01; 131.87; 132.46; 135.26; 146.05; 148.64; 161.20. Найдено, %: C 64.86; H 5.44; N 3.39. $\text{C}_{46}\text{H}_{46}\text{N}_2\text{O}_4\text{S}_5$. Вычислено, %: C 64.91; H 5.45; N 3.29.

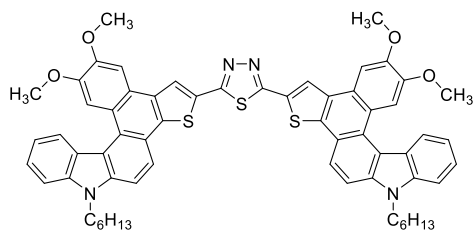
2,5-Бис(5,6-диметокси-9,10-бис(нонилокси)фенантро[9,10-*b*]тиофен-2-ил)-1,3,4-тиадиазол (1.29h). Выход 661 мг (51%). Оранжевый порошок. Т. пл. > 250°C. ИК спектр (KBr),



ν , cm^{-1} : 1572 (C=N). Спектр ЯМР ^1H (600 МГц, CDCl_3), δ , м. д. (*J*, Гц): 0.91 - 0.97 (12H, м, 4x $\text{CH}_3\text{-(CH}_2\text{)}_6$); 1.25 - 1.66 (60H, м, 4x $\text{CH}_3\text{-(CH}_2\text{)}_6$); 1.87 - 1.89 (4H, м, 2x $\text{O-CH}_2\text{-(CH}_2\text{)}_6$); 3.60 - 3.76 (14H, м, 2x C-5-O-CH_3 , C-9-O-CH_2 , C-10-O-CH_2); 3.98 (6H, с, 2x C-6-O-CH_3); 6.02 (2H, с, 2x H-8); 6.45 (2H, с, 2x H-4); 6.63 - 6.70 (6H, м, 2x H-3,7,11). Спектр ЯМР ^{13}C (151 МГц, CDCl_3), δ , м. д.: 14.11; 14.19; 22.73; 22.77; 26.24; 29.36; 29.42; 29.47; 29.55; 29.73; 29.77; 29.81; 31.97; 32.04; 54.89; 55.91; 67.87; 68.81; 101.99; 103.59; 105.24; 120.63; 120.70; 122.11; 124.54; 124.57; 127.88; 132.14; 135.29; 147.71; 147.95; 148.05; 148.26; 148.28; 161.12. Найдено, %: С 71.72; Н 7.93; N 2.28. $\text{C}_{74}\text{H}_{98}\text{N}_2\text{O}_8\text{S}_3$.

Вычислено, %: С 71.69; Н 7.97; N 2.26.

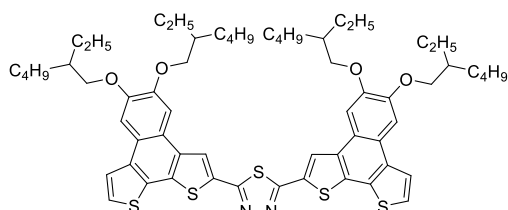
2,5-Бис(6-гексил-12,13-диметокси-6H-тиено[2',3':3,4]нафто[2,1-*c*]карбазол-2-ил)-1,3,4-тиадиазол (1.29i). Выход 661 мг (65%). Оранжевый порошок. Т. пл. > 250°C. ИК спектр



(KBr), ν , cm^{-1} : 1574 (C=N). Спектр ЯМР ^1H (600 МГц, CDCl_3), δ , м. д. (*J*, Гц): 0.90 (6H, т, $^3J=6.5$, 2x $\text{CH}_3\text{-(CH}_2\text{)}_5$); 1.26 - 1.47 (16H, м, 2x $\text{CH}_3\text{-(CH}_2\text{)}_4$); 1.85 - 1.91 (4H, м, 2x $\text{N-CH}_2\text{-(CH}_2\text{)}_4$); 3.81 (6H, с, 2x C-13-O-CH_3); 4.22 (6H, с, 2x C-12-O-CH_3); 4.28 (4H, т, $^3J=7.2$, 2x N-CH_2); 7.05 (2H, т, $^3J=6.8$, 2x H-9); 7.40 - 7.47 (6H, м, 2x H-5,8,14); 7.51 (2H, д, $^3J=8.4$, 2x H-4); 7.91 (2H, д, $^3J=8.0$, 2x H-7); 7.97 (2H, с, 2x H-11); 8.32 (2H, с, 2x H-1); 8.43 (2H, д, $^3J=7.8$, 2x H-10). Спектр ЯМР ^{13}C (151 МГц, CDCl_3), δ , м. д.: 13.97; 22.57; 27.00; 29.08; 29.71; 31.56; 43.25; 55.87; 56.15; 104.34; 109.24; 109.67; 110.14; 116.50; 117.79; 121.25; 122.73; 122.98; 123.35; 123.85; 124.79; 125.05; 126.76; 128.93; 132.48; 138.84; 140.17; 140.49; 146.92; 149.50; 161.64. Найдено, %: С 73.26; Н 5.49; N 5.56. $\text{C}_{62}\text{H}_{56}\text{N}_4\text{O}_4\text{S}_3$.

Вычислено, %: С 73.20; Н 5.55; N 5.51.

2,5-Бис(5,6-бис((2-этилгексил)окси)нафто[2,1-*b*:3,4-*b'*]бифтиофен-2-ил)-1,3,4-тиадиазол (1.29m). Выход 645 мг (60%). Жёлтый порошок, Т. пл. = 210-212°C. ИК спектр (KBr),



ν , cm^{-1} : 1552 (C=N). Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м. д. (*J*, Гц): 0.93 - 1.08 (28H, м, 8x Alk-CH_3); 1.38 - 1.71 (46H, м, 16x Alk-CH_2); 1.86 - 2.03 (4H, м, 4x $\text{-O-CH}_2\text{-CH}$); 3.96 - 3.98 (4H, м, 2x C-5-O-CH_2); 4.13 - 4.17 (4H, м, 2x C-6-O-CH_2); 7.22 - 7.25 (4H, м, 2x H-7,9); 7.33 (2H, с, 2x H-4); 7.47 (2H, д, $^3J=5.3$, 2x H-8); 7.80 (2H, с, 2x H-3).

Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3), δ , м. д.: 11.36; 11.46; 14.16; 14.24; 23.07; 23.15; 23.22; 24.09; 24.11; 24.14; 24.16; 29.28; 29.37; 30.77; 30.80; 30.82; 39.60; 39.80; 71.39; 105.46; 105.76; 121.97; 122.07; 122.23; 124.58; 124.61; 128.54; 128.92; 131.70; 133.33; 135.24; 149.19; 149.39; 161.47. Найдено, %: С 69.25;

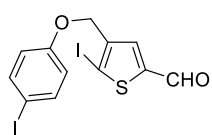
H 7.34; N 2.56. C₆₂H₇₈N₂O₄S₅. Вычислено, %: C 69.23; H 7.31; N 2.60.

4-(Арилоксиметил)-тиофен-2-карбонильные соединения (2.5e,g-m,q,r, 2.6a, 2.7s, 2.19).

Общая методика.

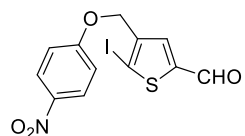
Смесь 160 мг (1.0 ммоль) 4-хлорметилтиофен-2-карбальдегида **2.1**, 287 мг (1.0 ммоль) 5-иод-4-хлорметилтиофен-2-карбальдегида **2.2** или 175 мг (1.0 ммоль) 4-хлорметил-2-ацетилтиофена **2.3**, 1.1 ммоль соответствующего фенола **2.4a,e,g-m,q-s** или 61 мг (0.55 ммоль) гидрохинона, 138 мг (1.0 ммоль) K₂CO₃ и 17 мг (0.1 ммоль) KI в 3 мл безводного ДМФА перемешивают 24–48 ч до исчезновения исходных соединений по ТСХ. Реакционную смесь выливают в 25–30 мл холодной воды, кристаллические продукты реакции отфильтровывают, маслообразные – экстрагируют Et₂O. Экстракт промывают водой и сушат MgSO₄. Растворитель отгоняют в вакууме. Продукт перекристаллизовывают из этанола.

5-Иод-4-((4-иодфенокси)метил)тиофен-2-карбальдегид (2.5e). Выход 306 мг (65%).



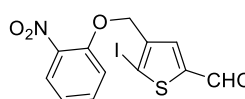
Жёлтый порошок. Т. пл. = 105–107 °C (EtOH). ИК спектр (KBr), ν , см⁻¹: 1660 (C=O). Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃), δ , м. д. (J, Гц): 4.94 (2H, с, CH₂); 6.75 (2H, д, ³J=9.0, H-2',6'); 7.52 - 7.71 (3H, м, H-3,3',5'); 9.79 (1H, с, CHO). Спектр ЯМР ¹³C (CDCl₃), δ , м. д.: 67.15; 83.88; 88.70; 117.21; 135.54; 138.47; 143.09; 148.81; 157.94; 181.24. Найдено, %: C 30.53; H 1.81. C₁₂H₈I₂O₂S. Вычислено, %: C 30.66; H 1.72.

5-Иод-4-((4-нитрофенокси)метил)тиофен-2-карбальдегид (2.5g). Выход 323 мг (83%).



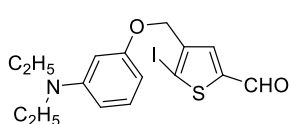
Светло-жёлтый порошок. Т. пл. = 170–173 °C (EtOH). ИК спектр (KBr), ν , см⁻¹: 1659 (C=O). Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃), δ , м. д. (J, Гц): 5.08 (2H, с, CH₂); 7.05 (2H, д, ³J=7.24, H-2',6'); 7.61 (1H, с, H-3); 8.25 (2H, д, ³J=7.2, H-3',5'); 9.80 (1H, с, CHO). Спектр ЯМР ¹³C (CDCl₃), δ , м. д.: 67.56; 89.25; 114.82; 126.03; 135.22; 142.04; 142.23; 149.07; 162.88; 181.09. Найдено, %: C 37.15; H 2.00; N 3.63. C₁₂H₈INO₄S. Вычислено, %: C 37.04; H 2.07; N 3.60.

5-Иод-4-((2-нитрофенокси)метил)тиофен-2-карбальдегид (2.5h). Выход 339 мг (87%).



Жёлтый порошок. Т. пл. = 138–139 °C (EtOH). ИК спектр (KBr), ν , см⁻¹: 1647 (C=O). Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃), δ , м. д. (J, Гц): 5.11 (2H, с, CH₂); 7.10 - 7.17 (2H, м, H-4', H-6'); 7.56 - 7.61 (1H, м, H-5'); 7.72 (1H, с, H-3); 7.90 (1H, дд, ³J=8.1, ⁴J=1.7, H-3'); 9.81 (1H, с, CHO). Спектр ЯМР ¹³C (CDCl₃), δ , м. д.: 68.72; 87.83; 115.12; 121.48; 125.90; 134.30; 135.85; 142.22; 148.99; 151.18; 181.52. Найдено, %: C 37.13; H 1.98; N 3.65. C₁₂H₈INO₄S. Вычислено, %: C 37.04; H 2.07; N 3.60.

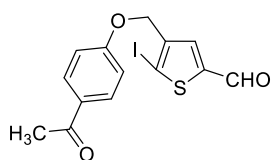
4-((3-(Диэтиламино)фенокси)метил)-5-иодтиофен-2-карбальдегид (2.5i). Выход 154 мг



(37%). Жёлтый порошок. Т. пл. = 88–89 °C (EtOH). ИК спектр (KBr), ν , см⁻¹: 1651 (C=O). Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃), δ , м. д. (J, Гц): 1.14 (6H, т, ³J=7.0, CH₃); 3.32 (4H, кв, ³J=7.0, CH₃-CH₂); 4.95 (2H, с, -CH₂O-); 6.23 – 6.25 (2H,

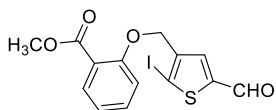
м, Н-2',4'); 6.33 – 6.35 (1Н, м, Н-6'); 7.12 (1Н, т, $^3J=8.4$, Н-5'); 7.61 (1Н, с, Н-3); 9.76 (1Н, с, CHO). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3), δ , м. д.: 12.6; 44.4; 66.9; 88.2; 99.0; 100.7; 105.7; 130.0; 136.0; 144.2; 148.6; 149.3; 159.4; 181.5. Найдено, %: С 46.23; Н 4.36; N 3.32. $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{INO}_2\text{S}$. Вычислено, %: С 46.28; Н 4.37; N 3.37.

4-((4-Ацетилфенокси)метил)-5-иодтиофен-2-карбальдегид (2.5j). Выход 332 мг (86%).



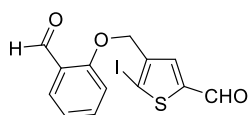
Желтый порошок. Т. пл. = 138–139°C. ИК спектр (KBr), ν , cm^{-1} : 1668 ушир. (C=O). Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м. д. (J , Гц): 2.57 (3Н, с, CH_3); 5.04 (2Н, с, CH_2); 7.01 (2Н, д, $^3J=8.8$, Н-2',6'); 7.61 (1Н, с, Н-3); 7.97 (2Н, д, $^3J=8.8$, Н-3',5'); 9.79 (1Н, с, CHO). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3), δ , м. д.: 26.36; 67.07; 88.96; 114.44; 130.69; 131.08; 135.53; 142.72; 148.82; 161.77; 181.27; 196.61. Найдено, %: С 43.62; Н 2.94. $\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{IO}_3\text{S}$. Вычислено, %: С 43.54; Н 2.87.

Метил 2-((2-иод-5-формилтиофен-3-ил)метокси)бензоат (2.5k). Выход 326 мг (81%).



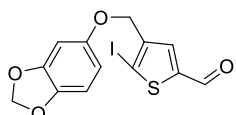
Белый порошок. Т. пл. = 124–125 °C (EtOH). ИК спектр (KBr), ν , cm^{-1} : 1668 (C=O, CHO), 1715 (C=O, C(O)OCH₃). Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м. д. (J , Гц): 3.91 (3Н, с, CH_3); 5.04 (2Н, с, CH_2); 6.97 - 7.12 (2Н, м, Н-3,5); 7.44 - 7.54 (1Н, м, Н-4); 7.82 (1Н, с, Н-3'); 7.87 (1Н, дд, $^3J=7.6$, $^4J=1.6$, Н-6); 9.81 (1Н, с, CHO). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3), δ , м. д.: 52.02; 68.42; 87.13; 113.97; 120.74; 121.32; 131.97; 133.62; 136.26; 143.54; 148.68; 157.49; 166.16; 181.54. Найдено, %: С 41.87; Н 2.80. $\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{IO}_4\text{S}$. Вычислено, %: С 41.81; Н 2.76.

5-Иод-4-((2-формилфенокси)метил)тиофен-2-карбальдегид (2.5l). Выход 305 мг (82%).

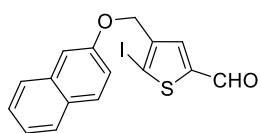


Бежевый порошок. Т. пл. = 175–176°C. ИК спектр (KBr), ν , cm^{-1} : 1657, 1681 (C=O). Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м. д. (J , Гц): 5.11 (2Н, с, CH_2); 7.05 (1Н, д, $^3J=8.2$, Н-6'); 7.12 (1Н, т, $^3J=7.5$, Н-4'); 7.56 - 7.62 (1Н, м, Н-5'); 7.64 (1Н, с, Н-3); 7.89 (1Н, дд, $^3J=7.7$, $^4J=1.9$, Н-3'); 9.81 (1Н, с, C-2-CHO); 10.53 (1Н, с, C-2'-CHO). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3), δ , м. д.: 67.54; 88.94; 112.86; 121.73; 125.30; 129.16; 135.40; 135.95; 142.58; 149.01; 160.13; 181.26; 189.26. Найдено, %: С 41.88; Н 2.38. $\text{C}_{13}\text{H}_9\text{IO}_3\text{S}$. Вычислено, %: С 41.95; Н 2.44.

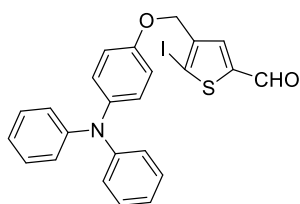
4-((Бензо[d][1,3]диоксол-5-илокси)метил)-5-иодтиофен-2-карбальдегид (2.5p). Выход



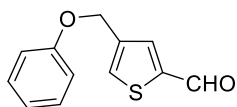
190 мг (49%). Светло-желтый порошок. Т. пл. = 114–115°C. ИК спектр (KBr), ν , cm^{-1} : 1659 (C=O). Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м. д. (J , Гц): 4.90 (2Н, с, C-4- CH_2); 5.94 (2Н, с, O- CH_2 -O); 6.39 (1Н, дд, $^3J=8.6$, $^4J=2.5$, Н-6'); 6.56 (1Н, д, $^4J=2.5$, Н-2'); 6.73 (1Н, д, $^3J=8.4$, Н-5'); 7.60 (1Н, с, Н-3); 9.79 (1Н, с, CHO). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3), δ , м. д.: 68.01; 88.67; 98.51; 101.31; 106.14; 107.99; 135.83; 142.34; 143.61; 148.39; 148.60; 153.42; 181.39. Найдено, %: С 40.28; Н 2.31. $\text{C}_{13}\text{H}_9\text{IO}_4\text{S}$. Вычислено, %: С 40.22; Н 2.34.

5-Иод-4-((нафталин-2-илокси)метил)тиофен-2-карбальдегид (2.5q). Выход 363 мг

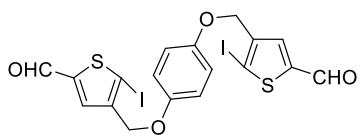
(92%). Жёлтый порошок. Т. пл. = 98–102 °С (EtOH). ИК спектр (KBr), ν , cm^{-1} : 1663 (C=O). Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м. д. (J , Гц): 5.09 (2H, с, CH_2); 7.21 - 7.26 (2H, м, H-1',3'); 7.36 - 7.42 (1H, м, H-6'); 7.45 - 7.51 (1H, м, H-7'); 7.64 (1H, с, H-4); 7.75 - 7.83 (3H, м, H-4',5',8'); 9.78 (1H, с, CHO). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3), δ , м. д.: 67.06; 88.65; 107.38; 118.61; 124.09; 126.59; 126.84; 127.69; 129.32; 129.75; 134.36; 135.77; 143.49; 148.72; 155.98; 181.31. Найдено, %: С 48.87; Н 2.72. $\text{C}_{16}\text{H}_{11}\text{IO}_2\text{S}$. Вычислено, %: С 48.75; Н 2.81.

4-((4-(Дифениламино)фенокси)метил)-5-иодтиофен-2-карбальдегид (2.5r). Выход 373

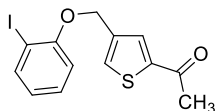
мг (73%). Светло-желтый порошок. Т. пл. = 75–77°С. ИК спектр (KBr), ν , cm^{-1} : 1671 (C=O). Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м. д. (J , Гц): 4.96 (2H, с, CH_2); 6.90 (2H, д, $^3J=9.0$, H-2',6'); 6.98 (2H, т, $^3J=7.3$, 2x H-4''); 7.04 - 7.13 (6H, м, H-3',5', 2x H-2'',6''); 7.24 (4H, т, $^3J=7.8$, 2x H-3'',5''); 7.64 (1H, с, H-3); 9.81 (1H, с, CHO). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3), δ , м. д.: 67.42; 88.62; 115.74; 122.11; 123.16; 126.89; 129.12; 135.82; 141.77; 143.66; 148.01; 148.69; 154.35; 181.37. Найдено, %: С 56.41; Н 3.54; N 2.77. $\text{C}_{24}\text{H}_{18}\text{INO}_2\text{S}$. Вычислено, %: С 56.37; Н 3.55; N 2.74.

4-(Феноксиметил)тиофен-2-карбальдегид (2.6a). Выход 190 мг (87%). Темно-желтое

масло. ИК спектр (KBr), ν , cm^{-1} : 1661 (C=O). Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м. д. (J , Гц): 5.09 (2H, с, CH_2); 6.91 - 7.07 (3H, м, H-2',4',6'); 7.27 - 7.40 (2H, м, H-3',5'); 7.74 (1H, уш.с, H-3); 7.82 (1H, д, $^4J=1.37$, H-5); 9.93 (1H, с, CHO). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3), δ , м. д.: 64.99; 114.72; 121.41; 129.59; 132.13; 135.55; 139.57; 144.45; 158.18; 182.82. Найдено, %: С 66.19; Н 4.51. $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{O}_2\text{S}$. Вычислено, %: С 66.03; Н 4.62.

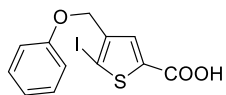
4,4'-((1,4-Фениленбис(окси))бис(метилен))бис(5-иодтиофен-2-карбальдегид) (2.19).

Вместо K_2CO_3 в качестве основания был использован Cs_2CO_3 . Выход 214 мг (70%). Жёлтый порошок. Т. пл. = 135–137°С (EtOH). ИК спектр (KBr), ν , cm^{-1} : 1657 (C=O). Спектр ЯМР ^1H ($\text{DMSO}-d_6$), δ , м. д. (J , Гц): 4.94 (4H, с, CH_2); 6.93 - 7.03 (4H, м, H-2'); 7.88 (2H, с, H-3); 9.82 (2H, с, CHO). Спектр ЯМР ^{13}C ($\text{DMSO}-d_6$), δ , м. д.: 66.7; 94.0; 115.9; 138.0; 143.7; 147.6; 152.5; 183.1. Найдено, %: С 35.61; Н 1.96. $\text{C}_{18}\text{H}_{12}\text{I}_2\text{O}_4\text{S}_2$. Вычислено, %: С 35.43; Н 1.98.

1-(4-((2-Иодфенокси)метил)тиофен-2-ил)этан-1-он (2.7s). Выход 222 мг (62%). Жёлтый

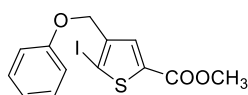
порошок. Т. пл. = 119–120°С. ИК спектр (KBr), ν , cm^{-1} : 1659 (C=O). Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м. д. (J , Гц): 2.57 (3H, с, CH_3); 5.11 (2H, с, CH_2); 6.75 (1H, дд, $^3J=7.6$, $^4J=1.4$, H-4'); 6.85 (1H, дд, $^3J=8.2$, $^4J=1.2$, H-6'); 7.30 (1H, дд, $^3J=8.2$, $^4J=1.6$, H-5'); 7.69 (1H, д, $^4J=1.2$, H-5); 7.78 (1H, д, $^4J=1.2$, H-3); 7.80 (1H, дд, $^3J=7.6$, $^4J=1.6$, H-3'). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3), δ , м. д.: 26.8; 66.7; 86.9; 112.7; 123.3; 129.5; 130.7; 131.6; 138.6; 139.7; 145.1; 156.8; 190.6. Найдено, %: С 43.61; Н 3.08. $\text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{IO}_2\text{S}$. Вычислено, %: С 43.59; Н 3.10.

5-Иод-4-(феноксиметил)тиофен-2-карбоновая кислота (2.8a). Смешивают 2.1 мл



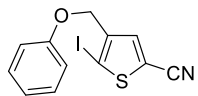
водного раствора нитрата серебра ($C = 1.97$ М, масса навески 704 мг) и раствор 688 мг (2 ммоль) 5-иод-4-(феноксиметил)тиофен-2-карбальдегида (**2.5a**) в 4.3 мл абсолютного ТГФ при температуре 5-10°C, перемешивают смесь при этой температуре в течение одного часа, а затем при комнатной в течение 8 часов. Полученную смесь отфильтровывают через мелкопористый фильтр от серебра, разбавляют водой до 35 мл и подкисляют 2М HCl до pH = 3. Полученный осадок отфильтровывают и сушат на воздухе. Выход 663 мг (92%). Белый порошок. Т. пл. = 177–178°C. ИК спектр (KBr), ν , см⁻¹: 2879, 2524 (COOH), 1674 (C=O). Спектр ЯМР ¹H (DMSO-*d*₆), δ , м. д. (*J*, Гц): 4.95 (2H, с, CH₂); 6.94 - 7.01 (3H, м, H - 2', 4', 6'); 7.28 – 7.32 (2H, м, H-3', 5'); 7.57 (1H, с, H-3). Спектр ЯМР ¹³C (DMSO-*d*₆), δ , м. д.: 65.9; 88.6; 114.7; 121.0; 129.5; 133.7; 139.3; 142.9; 158.0; 161.7. Найдено, %: C 40.05; H 2.58. C₁₂H₉IO₃S. Вычислено, %: C 40.02; H 2.52.

Метил 5-иод-4-(феноксиметил)тиофен-2-карбоксилат (2.9a). К 200 мг (0.56 ммоль) 5-



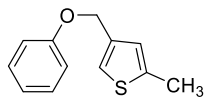
иод-4-(феноксиметил)тиофен-2-карбоновой кислоты (**2.8a**) в 1 мл метилового спирта добавляют 30 мкл серной кислоты и кипятят полученную смесь, отслеживая протекание реакции по ТСХ. После окончания реакции смесь упаривают на роторном испарителе, сложный эфир очищают колоночной хроматографией (элюент гексан:хлороформ 1:1). Выход 205 мг (99%). Жёлтый порошок. Т. пл. = 118–119°C. ИК спектр (KBr), ν , см⁻¹: 1707 (C=O). Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃), δ , м. д. (*J*, Гц): 3.86 (3H, с, CH₃); 4.92 (2H, с, CH₂); 6.93 – 7.0 (3H, м, H-2', 4', 6'); 7.28 – 7.32 (2H, м, H-3', 5'); 7.64 (1H, с, H-3). Спектр ЯМР ¹³C (CDCl₃), δ , м. д.: 52.3; 67.0; 84.0; 114.9; 121.4; 129.6; 133.4; 138.7; 143.0; 158.2; 161.5. Найдено, %: C 41.75; H 2.98. C₁₃H₁₁IO₃S. Вычислено, %: C 41.73; H 2.96.

5-Иод-4-(феноксиметил)тиофен-2-карбонитрил (2.10a). К раствору 600 мг (1.74 ммоль)



5-иод-4-(феноксиметил)тиофен-2-карбальдегида (**2.5a**) в 9 мл ТГФ последовательно добавляют 10.5 мл 28% водного раствора аммиака и 885 мг (3.49 ммоль) иода. Реакцию перемешивают при комнатной температуре в течение двух дней. По окончании реакции промывают смесь 5% раствором тиосульфата натрия и экстрагируют этилацетатом (3x15 мл). Продукт очищают перекристаллизацией из этанола. Выход 480 мг (81%). Жёлтый порошок. Т. пл. = 105–106°C (EtOH). ИК спектр (KBr), ν , см⁻¹: 2216 (C≡N). Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃), δ , м. д. (*J*, Гц): 4.93 (2H, с, CH₂); 6.94 (2H, дд, ³*J*=8.8, ⁴*J*=1.0, H-2', 6'); 7.01 (1H, тт, ³*J*=7.4, ⁴*J*=1.0, H-4'); 7.29 - 7.35 (2H, м, H-3', 5'); 7.47 (1H, с, H-3). Спектр ЯМР ¹³C (CDCl₃), δ , м. д.: 66.7; 83.0; 113.2; 114.8; 115.6; 121.7; 129.7; 137.5; 143.3; 157.9. Найдено, %: C 42.15; H 2.39; N 4.12. C₁₂H₈INOS. Вычислено, %: C 42.25; H 2.36; N 4.11.

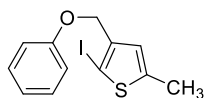
2-Метил-4-(феноксиметил)тиофен (2.11a). К суспензии 218 мг 4-



(феноксиметил)тиофен-2-карбальдегида (**2.6a**) (1.0 ммоль) в 1 мл

этиленгликоля добавляют 140 мкл гидразин моногидрата и полученную смесь кипятят в течение 40 минут, далее добавляют 168 мг (3.0 ммоль) КОН и кипятят еще час. Реакционную массу выливают в 50 мл воды и фильтруют. Выход 147 мг (72%). Желтые кристаллы. Т. пл. = 69 - 70°C. ИК спектр (KBr), ν , см^{-1} : 2915 (Alk). Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м. д. (J , Гц): 2.51 (3H, д, $^4J=1.17$, CH_3); 5.00 (2H, с, CH_2); 6.84 (1H, с, H-5); 6.96 - 7.03 (3H, м, H-2',4',6'); 7.08 (1H, д, $^4J=1.17$, H-3); 7.29 - 7.35 (2H, м, H-3',5'). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3), δ , м. д.: 15.24; 65.82; 114.88; 120.80; 120.92; 125.23; 129.42; 137.85; 140.71; 158.79. Найдено, %: С 70.44; Н 5.85. $\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{OS}$. Вычислено, %: С 70.55; Н 5.92.

2-Иод-5-метил-3-(феноксиметил)тиофен (2.12a). К раствору 204 мг (1.0 ммоль) 2-метил-



4-феноксиметилтиофена (**2.11a**) в 2 мл EtOH вносят 270 мг (1.2 ммоль) N-

иодсукцинимид и 19 мг (0.1 ммоль) ПТСК моногидрата. Смесь перемешивают при комнатной температуре в течение 15 минут и упаривают растворитель под вакуумом. Остаток растворяют в этилацетате (5 мл), добавляют 5 мл насыщенного раствора тиосульфата натрия и экстрагируют этилацетатом (3x5 мл), экстракт промывают водой. Продукт очищают колоночной хроматографией на силикагеле (бензол : гексан 1:1 в качестве элюента). Выход 320 мг (97%). Желтый порошок. Т. пл. = 62–64°C (EtOH). ИК спектр (KBr), ν , см^{-1} : 2944 (Alk). Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м. д. (J , Гц): 2.47 (3H, д, $^4J=1.1$, CH_3); 4.90 (2H, с, CH_2); 6.71 (1H, д, $^4J=1.1$, H-4); 6.96 - 7.02 (3H, м, H-2',4',6'); 7.29 - 7.35 (2H, м, H-3',5'). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3), δ , м. д.: 15.58; 67.30; 71.73; 114.85; 121.08; 126.29; 129.48; 141.70; 145.64; 158.50. Найдено, %: С 43.54; Н 3.39. $\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{IOS}$. Вычислено, %: С 43.65; Н 3.36.

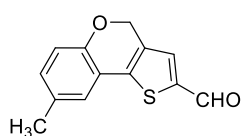
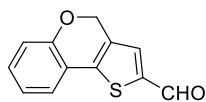
2-Замещенные тиено[3,2-с]хромены 2.14a-r, 2.15-2.18a, 2.20. Общие методики.

Методы А, Б. Эфир 2.5a-r, 2.6-2.7s, 2.9a, 2.10a, 2.12a или 2.19 (1 ммоль) растворяют в 100 мл сухого MeCN, помещают в кварцевую пробирку ($d = 2.5$ см, $V = 150$ мл) и перемешивают при облучении 4 ртутными лампами низкого давления (Philips TUV G8 T5, $\lambda_{\text{max}} = 254$ нм, 32 Вт) при охлаждении вентиляторами. После окончания реакции (контроль по ТСХ), растворитель отгоняют под вакуумом, продукт очищают колоночной хроматографией на силикагеле (хлороформ в качестве элюента).

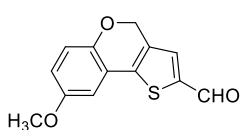
Методы В, Г [207]. Суспензию 502 мг (3.60 ммоль) K_2CO_3 и гексадецилтриметиламмоний бромида (531 мг, 1.41 ммоль) в 5 мл безводного ДМФА перемешивают 20 минут в атмосфере аргона. К смеси последовательно добавляют 38 мг (0.15 ммоль) PPh_3 , соединение 2.5a-d, g, i, k, m-o, 2.6s или 2.7s (1.40 ммоль) и $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ (24 мг, 0.10 ммоль). Реакцию выдерживают в инертной атмосфере 5-6 часов при 110-120°C до исчезновения исходного вещества (контроль по ТСХ). После охлаждения смесь выливают в 30 мл холодной воды и экстрагируют Et_2O (3x15 мл).

Органическую фазу промывают насыщенным раствором соли и сушат над безводным MgSO_4 . Растворитель отгоняют под вакуумом. Продукт очищают флеш-хроматографией на силикагеле (хлороформ в качестве элюента) и перекристаллизовывают из этанола.

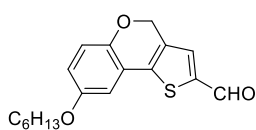
4H-Тиено[3,2-с]хромен-2-карбальдегид (2.14a). Время облучения – 10 ч из **2.5a**. Выход 195 мг (90%) (Метод А); Время облучения – 5 ч из **2.6s**. Выход 195 мг (90%) (Метод Б); Выход 191 мг (63%) из **2.5a** (Метод В); Выход 257 мг (85%) из **2.6s** (Метод Г). Ярко-жёлтые иглы. Т. пл. = 114–115 °С (EtOH). (114-115 °С [207]). ИК и ЯМР спектры совпадают с приведенными в литературе [207].



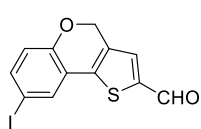
8-Метил-4H-тиено[3,2-с]хромен-2-карбальдегид (2.14b). Время облучения – 7 ч. Выход 115 мг (50%) (Метод А); Выход 143 мг (62%) (Метод В). Жёлтый порошок. Т. пл. = 136-137 °С (EtOH) (136-138 °С [207]). ИК и ЯМР спектры совпадают с приведенными в литературе [207].



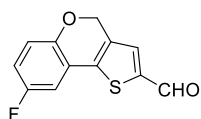
8-Метокси-4H-тиено[3,2-с]хромен-2-карбальдегид (2.14c). Время облучения – 14 ч. Выход 140 мг (57%) (Метод А); Выход 201 мг (82%) (Метод В). Ярко-жёлтый порошок. Т. пл. 104-106 °С (EtOH) (Лит. [207] Т. пл. = 104-105 °С). ИК и ЯМР спектры совпадают с приведенными в литературе [207].



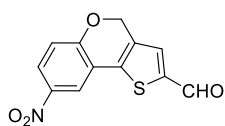
8-(Гексилокси)-4H-тиено[3,2-с]хромен-2-карбальдегид (2.14d). Время облучения – 20 ч. Выход 275 мг (87%) (Метод А); Выход 262 мг (83%) (Метод В). Ярко-жёлтый порошок. Т. пл. = 70-71 °С (EtOH) (Лит. [207] Т. пл. = 70-71 °С). ИК и ЯМР спектры совпадают с приведенными в литературе [207].



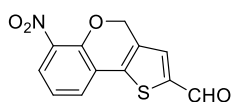
8-Иод-4H-тиено[3,2-с]хромен-2-карбальдегид (2.14e). Время облучения – 7 ч. Выход 222 мг (65%) (Метод А). Жёлтый порошок. Т. пл. = 180–181 °С (EtOH). ИК спектр (KBr), ν , cm^{-1} : 1658 (C=O). Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м. д. (J, Гц): 5.29 (2H, с, CH_2); 6.72 (1H, д, $^3J=8.6$, H-6); 7.48 (1H, с, H-3); 7.51 (1H, дд, $^3J=8.6$, $^4J=2.1$, H-7); 7.66 (1H, д, $^4J=2.1$, H-9); 9.86 (1H, с, CHO). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3), δ , м. д.: 65.72; 84.21; 119.30; 121.36; 132.30; 132.32; 132.51; 139.64; 140.33; 142.60; 152.81; 182.15. Найдено, %: С 41.99; Н 2.17. $\text{C}_{12}\text{H}_7\text{IO}_2\text{S}$. Вычислено, %: С 42.12; Н 2.06.



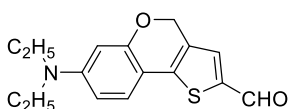
8-Фтор-4H-тиено[3,2-с]хромен-2-карбальдегид (2.14f). Время облучения – 11 ч. Выход 150 мг (65%) (Метод А). Жёлтый порошок. Т. пл. = 170- 171 °С (EtOH). ИК спектр (KBr), ν , cm^{-1} : 1656 (C=O). Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м. д. (J, Гц): 5.27 (2H, с, CH_2); 6.91 - 7.01 (2H, м, H-6,7); 7.10 (1H, дд, $^3J=8.1$, $^4J=2.6$, H-9); 7.55 (1H, с, H-3); 9.88 (1H, с, CHO). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3), δ , м. д.: 65.50; 110.28; 117.60; 118.30; 119.80; 132.69; 133.38; 141.28; 142.05; 148.82; 157.43; 182.86. Найдено, %: С 61.62; Н 2.97. $\text{C}_{12}\text{H}_7\text{FO}_2\text{S}$. Вычислено, %: С 61.53; Н 3.01.

8-Нитро-4H-тиено[3,2-с]хромен-2-карбальдегид (2.14g). Время облучения – 26 ч. Выход

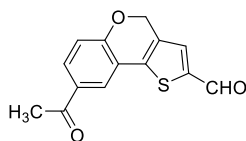
196 мг (75%) (Метод А); Выход 120 мг (33%) (Метод В). Жёлтый порошок. Т. пл. = 234–236°C (EtOH). ИК спектр (KBr), ν , cm^{-1} : 1668 (C=O). Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м. д. (J , Гц): 5.48 (2H, с, CH_2); 7.01 - 7.09 (1H, м, H-6); 7.53 (1H, с, H-3); 8.15 (1H, дд, $^3J=9.0$, $^4J=2.6$, H-7); 8.30 (1H, д, $^4J=2.6$, H-9); 9.92 (1H, с, CHO). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3), δ , м. д.: 66.70; 117.66; 118.98; 119.63; 126.46; 132.12; 132.27; 139.21; 142.47; 143.75; 157.81; 182.06. Найдено, %: C 55.24; H 2.59; N 5.40. $\text{C}_{12}\text{H}_7\text{NO}_4\text{S}$. Вычислено, %: C 55.17; H 2.70; N 5.36.

6-Нитро-4H-тиено[3,2-с]хромен-2-карбальдегид (2.14h). Время облучения – 10 ч.

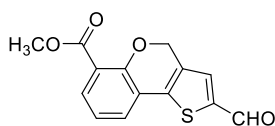
Выход 175 мг (67%) (Метод А). Жёлтый порошок. Т. пл. = 233–235°C (EtOH). ИК спектр (KBr), ν , cm^{-1} : 1659 (C=O). Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м. д. (J , Гц): 5.49 (2H, с, CH_2); 7.08 - 7.13 (1H, м, H-8); 7.56 (1H, с, H-3); 7.62 (1H, дд, $^3J=7.6$, $^4J=1.6$, H-9); 7.82 (1H, дд, $^3J=8.2$, $^4J=1.6$, H-7); 9.92 (1H, с, CHO). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3), δ , м. д.: 66.73; 121.61; 121.62; 126.33; 128.12; 132.26; 132.44; 139.47; 139.65; 143.52; 146.64; 182.23. Найдено, %: C 55.21; H 2.80; N 5.23. $\text{C}_{12}\text{H}_7\text{NO}_4\text{S}$. Вычислено, %: C 55.17; H 2.70; N 5.36.

7-(Диэтиламино)-4H-тиено[3,2-с]хромен-2-карбальдегид (2.14i). Время облучения – 16

ч. Выход 34 мг (12%) (Метод А); Выход 290 мг (72%) (Метод В). Оранжевый порошок. Т. пл. = 108–109°C (EtOH). ИК спектр (KBr), ν , cm^{-1} : 1612 (C=O). Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м. д. (J , Гц): 1.18 (6H, т, $^3J=7.1$, CH_3); 3.36 (4H, кв, $^3J=7.1$, $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-}$); 5.19 (2H, с, $-\text{CH}_2\text{O-}$); 6.21 (1H, д, $^4J=2.5$, H-6); 6.31 (1H, дд, $^3J=8.6$, $^4J=2.5$, H-8); 7.23 (1H, д, $^3J=8.6$, H-9); 7.40 (1H, с, H-3); 9.75 (1H, с, CHO). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3), δ , м. д.: 12.6; 44.6; 65.7; 106.1; 107.2; 125.5; 128.4; 133.4; 138.7; 144.9; 150.7; 155.0; 181.7. Найдено, %: C 66.91; H 5.98; N 4.88. $\text{C}_{16}\text{H}_{17}\text{NO}_2\text{S}$. Вычислено, %: C 66.87; H 5.96; N 4.87.

8-Ацетил-4H-тиено[3,2-с]хромен-2-карбальдегид (2.14j). Время облучения – 6 ч. Выход

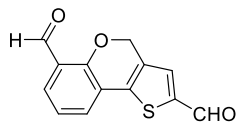
62 мг (24%) (Метод А). Желтый порошок. Т. пл. = 179–180°C (EtOH). ИК спектр (KBr), ν , cm^{-1} : 1659 ушпр. (C=O). Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м. д. (J , Гц): 2.64 (3H, с, CH_3); 5.42 (2H, с, CH_2); 7.03 (1H, д, $^4J=8.6$, H-6); 7.51 (1H, с, H-3); 7.84 (1H, дд, $^3J=2.2$, $^4J=8.6$, H-7); 8.02 (1H, д, $^4J=2.2$, H-9); 9.91 (1H, с, CHO). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3), δ , м. д.: 26.2; 66.2; 117.1; 118.7; 124.4; 131.6; 131.7; 131.9; 132.3; 140.9; 142.8; 156.8; 182.0; 195.9. Найдено, %: C 65.15; H 3.94. $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{O}_3\text{S}$. Вычислено, %: C 65.10; H 3.90.

Метил 2-формил-4H-тиено[3,2-с]хромен-6-карбоксилат (2.14k). Время облучения – 30

ч. Выход 203 мг (74%) (Метод А); Выход 47 мг (17%) (Метод В). Оранжевый порошок. Т. пл. = 151–153°C (EtOH). ИК спектр (KBr), ν , cm^{-1} : 1681 (C=O, CHO), 1724 (C=O, C(O)OCH₃). Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м. д. (J , Гц): 3.92 (3H, с, CH_3); 5.40 (2H, с, CH_2); 7.04 (1H, т, $^3J=7.9$, H-8); 7.44 - 7.57 (2H, м, H-3,7); 7.77

(1H, д, $^3J=7.9$, H-9); 9.88 (1H, с, CHO). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3), δ , м. д.: 52.22; 66.10; 120.28; 120.54; 121.57; 127.76; 132.13; 132.62; 132.82; 141.27; 142.63; 152.68; 165.76; 182.23. Найдено, %: С 61.19; Н 3.50. $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{O}_4\text{S}$. Вычислено, %: С 61.30; Н 3.67.

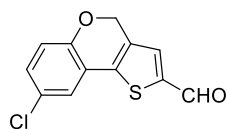
4H-Тиено[3,2-с]хромен-2,6-дикарбальдегид (2.14l). Время облучения – 8 ч. Выход 115



мг (47%) (Метод А). Желтый порошок. Т. пл. = 215–216°C (EtOH). ИК спектр (KBr), ν , cm^{-1} : 1656, 1676 ($\text{C}=\text{O}$). Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м. д. (J , Гц): 5.47 (2H, с, CH_2); 7.10 (1H, т, $^3J=7.6$, H-8); 7.55 (1H, с, H-3); 7.63 (1H, дд, $^3J=7.5$,

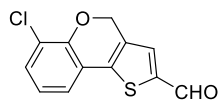
$^4J=1.7$, H-7); 7.81 (1H, дд, $^3J=7.8$, $^3J=1.7$, H-9); 9.91 (1H, с, C-2-CHO); 10.46 (1H, с, C-6-CHO). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3), δ , м. д.: 66.32; 120.11; 122.14; 124.87; 129.50; 129.56; 131.75; 132.62; 140.55; 142.74; 155.34; 182.25; 188.66. Найдено, %: С 63.95; Н 3.28. $\text{C}_{13}\text{H}_8\text{O}_3\text{S}$. Вычислено, %: С 63.92; Н 3.30.

8-Хлор-4H-тиено[3,2-с]хромен-2-карбальдегид (2.14m). Время облучения – 5 ч. Выход



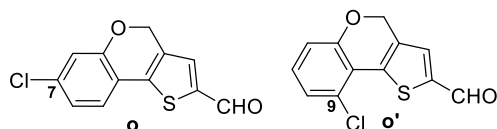
168 мг (67%) (Метод А); Выход 188 мг (75%) (Метод В). Оранжевый порошок. Т. пл. = 190-192°C (EtOH) (191-193 °C [207]). ИК и ЯМР спектры совпадают с приведенными в литературе [207].

6-Хлор-4H-тиено[3,2-с]хромен-2-карбальдегид (2.14n). Время облучения – 7 ч. Выход



211 мг (84%) (Метод А); Выход 186 мг (74%) (Метод В). Светло-жёлтый порошок. Т. пл. = 187-189°C (EtOH) (187-189 °C [207]). ИК и ЯМР спектры совпадают с приведенными в литературе [207].

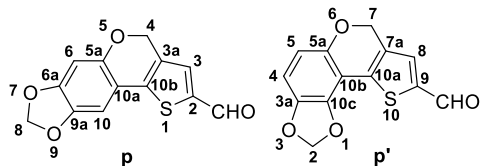
7-Хлор-4H-тиено[3,2-с]хромен-2-карбальдегид (2.14o) и 9-хлор-4H-тиено[3,2-с]хромен-2-карбальдегид (2.14o'). Смесь изомеров. Время облучения – 7 ч. Выход 178 мг



(71%). **2.14o:2.14o' = 2:5** (Метод А); Выход 110 мг (44%) (исключительно **2.14o** [207]) (Метод В). Жёлтый порошок. Т. пл. (**2.14o**) = 191-192°C (EtOH). ИК спектр (KBr), ν , cm^{-1} :

1677 ($\text{C}=\text{O}$). Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м. д. (J , Гц): **2.14o**: 5.31 (2H, с, CH_2); 6.97 - 7.00 (2H, м, H-6,8); 7.32 (1H, д, $^3J=8.6$, H-9); 7.49 (1H, с, H-3); 9.87 (1H, с, CHO); **2.14o'**: 5.27 (2H, с, CH_2); 6.94 (1H, дд, $^3J=8.1$, $^4J=1.3$, H-6); 7.09 - 7.12 (1H, м, H-8); 7.16 - 7.20 (1H, м, H-7); 7.54 (1H, с, H-3); 9.93 (1H, с, CHO). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3), δ , м. д.: **2.14o** и **2.14o'**: 65.43; 65.92; 115.94; 117.60; 117.68; 118.66; 122.67; 123.91; 124.79; 130.33; 130.95; 130.99; 131.74; 132.68; 133.51; 136.36; 138.54; 141.29; 142.20; 143.15; 153.64; 154.60; 182.19; 182.82. Найдено, %: С 57.42; Н 2.85. $\text{C}_{12}\text{H}_7\text{ClO}_2\text{S}$. Вычислено, %: С 57.49; Н 2.81.

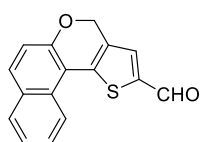
4H-[1,3]диоксоло[4,5-g]тиено[3,2-c]хромен-2-карбальдегид (2.14p) и 7H-[1,3]диоксоло[4,5-f]тиено[3,2-c]хромен-9-карбальдегид (2.14p'); Смесь изомеров. Время



облучения – 7 ч. Выход 128 мг (49%). **2.14p:2.14p'** = 87:13 (Метод А). Выход 131 мг (50%). **2.14p:2.14p'** = 1:1 (Метод В). Жёлтый порошок. ИК спектр (KBr), ν , cm^{-1} : 1644 (C=O). Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м. д. (*J*, Гц): **2.14p**: 5.20 (2H, с,

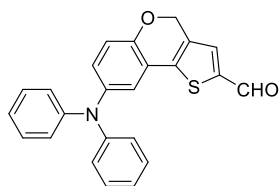
CH_2 -4) 5.98 (2H, с, CH_2 -8) 6.52 (1H, с, H-6) 6.84 (1H, с, H-10) 7.46 (1H, с, H-3) 9.82 (1H, с, CHO); **2.14p'**: 5.23 (2H, с, CH_2 -7) 6.10 (2H, с, CH_2 -2) 6.45 (1H, д, $^3J=8.41$, H-5) 6.69 (1H, д, $^3J=8.41$, H-4) 7.51 (1H, с, H-8) 9.90 (1H, с, CHO). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3), δ , м. д.: **2.14p** и **2.14p'**: 65.70; 65.77; 99.38; 101.69; 102.51; 103.01; 108.09; 108.91; 112.06; 130.03; 131.79; 132.11; 132.88; 138.22; 139.10; 140.59; 142.54; 142.94; 143.11; 143.49; 144.59; 147.57; 149.44; 150.05; 181.96; 182.44. Найдено, %: С 60.12; Н 2.95. $\text{C}_{13}\text{H}_8\text{O}_4\text{S}$. Вычислено, %: С 59.99; Н 3.10.

4H-Бензо[*f*]тиено[3,2-с]хромен-2-карбальдегид (2.14q). Время облучения – 5 ч. Выход



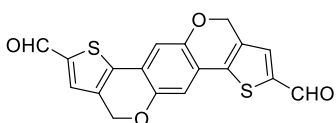
136 мг (51%) (Метод А). Жёлтый порошок. Т. пл. = 122– 123°C (EtOH). ИК спектр (KBr), ν , cm^{-1} : 1666 (C=O). Спектр ЯМР ^1H ($\text{DMSO}-d_6$), δ , м. д. (*J*, Гц): 5.33 (2H, с, CH_2); 7.26 (1H, д, $^3J=9.0$, H-6); 7.49 (1H, ддд, $^3J=8.1$, $^3J=7.0$, $^4J=1.2$, H-10); 7.70 (1H, ддд, $^3J=8.5$, $^3J=7.0$, $^4J=1.4$, H-9); 7.92 - 7.98 (3H, м, H-3,8,11); 8.41 - 8.46 (1H, м, H-7); 9.94 (1H, с, CHO). Спектр ЯМР ^{13}C ($\text{DMSO}-d_6$), δ , м. д.: 64.96; 112.77; 118.29; 122.75; 124.83; 128.63; 128.77; 129.55; 129.65; 132.25; 132.49; 134.27; 138.66; 141.23; 153.23; 183.95. Найдено, %: С 72.19; Н 3.86. $\text{C}_{16}\text{H}_{10}\text{O}_2\text{S}$. Вычислено, %: С 72.16; Н 3.78.

8-(Дифениламино)-4H-тиено[3,2-с]хромен-2-карбальдегид (2.14r). Время облучения –



10 ч. Выход 119 мг (31%) (Метод А). Желтый порошок. Т. пл. = 182– 184°C (EtOH). ИК спектр (KBr), ν , cm^{-1} : 1656 (C=O). Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м. д. (*J*, Гц): 5.28 (2H, с, CH_2); 6.90 (1H, д, $^3J=8.8$, H-6); 6.99 - 7.06 (3H, м, H-7, 2x H-4'); 7.07 - 7.12 (4H, м, 2x H-2',6'); 7.17 (1H, д, $^4J=2.5$, H-9); 7.23 - 7.30 (4H, м, 2x H-3',5'); 7.49 (1H, с, H-3); 9.84 (1H, с, CHO). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3), δ , м. д.: 65.68; 118.06; 119.93; 120.23; 122.64; 123.46; 128.27; 129.29; 132.27; 132.51; 142.05; 142.17; 142.55; 147.61; 149.07; 182.12. Найдено, %: С 75.15; Н 4.44; N 3.67. $\text{C}_{24}\text{H}_{17}\text{NO}_2\text{S}$. Вычислено, %: С 75.17; Н 4.47; N 3.65.

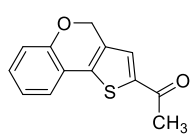
4,10-Дигидротиено[2',3':4,5]пирано[2,3-*g*]тиено[3,2-с]хромен-2,8-дикарбальдегид



(2.20). Время облучения – 20 ч. Выход 35 мг (19%) (Метод А). Оранжевый порошок. Т. пл. = 235–237°C (EtOH). ИК спектр (KBr), ν , cm^{-1} : 1648 (C=O). Спектр ЯМР ^1H ($\text{DMSO}-d_6$), δ , м. д. (*J*, Гц): 5.14 (4H, с, CH_2); 6.98 (2H, с, H-6,12); 7.57 (2H, с, H-3,9); 9.90 (2H, с, CHO). Спектр ЯМР ^{13}C ($\text{DMSO}-d_6$), δ ,

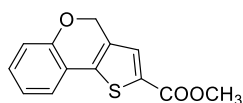
м. д.: 64.9; 116.2; 120.0; 131.9; 133.9; 138.9; 142.5; 150.3; 182.4. Найдено, %: С 60.89; Н 2.77. $C_{18}H_{10}O_4S_2$. Вычислено, %: С 61.00; Н 2.84.

1-(4H-тиено[3,2-с]хромен-2-ил)этан-1-он (2.15a). Время облучения – 8 ч. Выход 147 мг



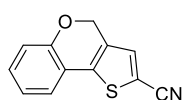
(64%) (Метод Б). Тёмно-жёлтый порошок. Т. пл. = 92–94°C (EtOH). ИК спектр (KBr), ν , cm^{-1} : 1650 (C=O). Спектр ЯМР 1H ($CDCl_3$), δ , м. д. (J , Гц): 2.53 (3H, с, CH_3); 5.25 (2H, с, CH_2); 6.93 – 6.99 (2H, м, H-6,8); 7.22 (1H, тд, $^3J=8.2$ Гц, $^4J=1.6$ Гц, H-7); 7.37 (1H, дд, $^3J=7.6$, $^4J=1.6$, H-9); 7.40 (1H, с, H-3). Спектр ЯМР ^{13}C ($CDCl_3$), δ , м. д.: 26.6; 65.6; 117.0; 119.3; 122.3; 123.9; 129.1; 130.7; 131.9; 140.9; 142.6; 152.9; 190.1. Найдено, %: С 67.85; Н 4.36. $C_{13}H_{10}O_2S$. Вычислено, %: С 67.81; Н 4.38.

Метил-4H-тиено[3,2-с]хромен-2-карбоксилат (2.16a). Время облучения – 6 ч. Выход



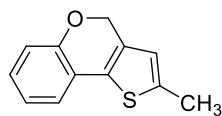
182 мг (74%) (Метод А). Светло-жёлтый порошок. Т. пл. = 86–88°C (EtOH). ИК спектр (KBr), ν , cm^{-1} : 1716 (C=O). Спектр ЯМР 1H ($CDCl_3$), δ , м. д. (J , Гц): 3.88 (3H, с, CH_3); 5.23 (2H, с, CH_2); 6.92 – 6.98 (2H, м, H-6,8); 7.20 (1H, тд, $^3J=8.2$, $^4J=1.4$, H-7); 7.33 (1H, дд, $^3J=7.6$, $^4J=1.4$, H-9); 7.50 (1H, с, H-3). Спектр ЯМР ^{13}C ($CDCl_3$), δ , м. д.: 52.2; 65.8; 117.0; 119.4; 122.2; 123.6; 130.2; 130.4; 131.5; 131.6; 139.4; 152.8; 162.5. Найдено, %: С 63.43; Н 4.07. $C_{13}H_{10}O_3S$. Вычислено, %: С 63.40; Н 4.09.

4H-тиено[3,2-с]хромен-2-карбонитрил (2.17a). Время облучения – 7 ч. Выход 162 мг



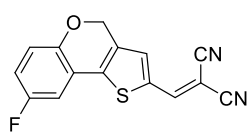
(76%) (Метод А). Светло-жёлтый порошок. Т. пл. = 120–123°C (EtOH). ИК спектр (KBr), ν , cm^{-1} : 2210 (C≡N). Спектр ЯМР 1H ($CDCl_3$), δ , м. д. (J , Гц): 5.24 (2H, с, CH_2); 6.95 (1H, дд, $^3J=7.8$, $^4J=1.0$, H-6); 6.99 (1H, тд, $^3J=7.6$, $^4J=1.0$, H-8); 7.25 (1H, тд, $^3J=7.8$, $^4J=1.6$, H-7); 7.30 (1H, дд, $^3J=7.6$, $^4J=1.6$, H-9); 7.33 (1H, с, H-3). Спектр ЯМР ^{13}C ($CDCl_3$), δ , м. д.: 65.5; 107.5; 114.3; 117.2; 118.6; 122.4; 123.7; 131.1; 131.2; 134.1; 140.0; 152.9. Найдено, %: С 67.67; Н 3.28; N 6.58. $C_{12}H_7NOS$. Вычислено, %: С 67.59; Н 3.31; N 6.57.

2-Метил-4H-тиено[3,2-с]хромен (2.18a). Время облучения – 10 ч. Выход 40 мг (20%)



(Метод А). Желтое масло. ИК спектр (плёнка), ν , cm^{-1} : 2849, 2914 (Alk). Спектр ЯМР 1H ($CDCl_3$), δ , м. д. (J , Гц): 2.49 (3H, с, CH_3); 5.21 (2H, с, CH_2); 6.48 (1H, с, H-3); 6.88–6.93 (2H, м, H-6,8); 7.09 (1H, тд, $^4J=7.7$, $^3J=1.6$, H-7); 7.19 (1H, д, $^4J=7.4$, H-9). Спектр ЯМР ^{13}C ($CDCl_3$), δ , м. д.: 15.5; 66.4; 116.3; 120.7; 121.8; 122.5; 128.0; 129.9; 131.5; 139.6; 151.8. Найдено, %: С 71.20; Н 4.97. $C_{12}H_{10}OS$. Вычислено, %: С 71.26; Н 4.98.

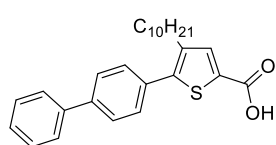
2-((8-Фтор-4H-тиено[3,2-с]хромен-2-ил)метилен) малонитрил (2.21f). К суспензии



альдегида **2.14f** (150 мг, 0.64 ммоль) в 1 мл этанола добавляют 51 мг (0.77 ммоль) малонитрила и 1 каплю NEt_3 . Смесь перемешивают 30 минут при комнатной температуре, охлаждают до 0°C, фильтруют и промывают холодным этанолом. Выход 117 мг (65%). При проведении опытов по скрытому маркированию образцы бумаги, содержащих альдегид **2.14f**, обрабатывали 1% раствором малонитрила в

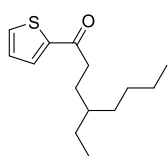
этаноле с каталитическим количеством пиперидина в качестве основания. Оранжевый порошок. Т. пл. = 238–240°C (EtOH). ИК спектр (KBr), ν , см⁻¹: 2225 (CN). Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃), δ , м. д. (J, Гц): 5.29 (2H, с, CH₂); 6.94 - 7.04 (2H, м, H-6',7'); 7.11 - 7.15 (1H, м, H-9'); 7.55 (1H, с, H-3'); 7.77 (1H, с, (CN)₂C=CH). Спектр ЯМР ¹³C (CDCl₃), δ , м. д.: 65.45; 110.43; 110.68; 113.20; 113.88; 118.55; 118.64; 118.72; 118.78; 119.22; 119.31; 133.59; 134.21; 134.30; 143.59; 143.60; 149.50; 149.51; 149.70; 156.66; 159.08. Найдено, %: C 63.92; H 2.42; N 9.91. C₁₅H₇FN₂OS. Вычислено, %: C 63.82; H 2.50; N 9.92.

5-([1,1'-Бифенил]-4-ил)-4-децилтиофен-2-карбоновая кислота (3.3e). К раствору 2.01 г



(4.5 ммоль) этил 5-([1,1'-бифенил]-4-ил)-4-децилтиофен-2-карбоксилата [190] в 30 мл тетрагидрофурана добавляют 0.99 г (18 ммоль) KOH в 15 мл этанола. Реакционную смесь перемешивают при комнатной температуре в течение 12 часов (полнота протекания реакции отслеживается по ТСХ). Затем растворитель отгоняют при пониженном давлении, к остатку добавляют 20 мл воды и подкисляют раствор 2М HCl до pH = 2. Выпавший осадок отфильтровывают и перекристаллизовывают из этилацетата. Выход 1.47 г (78%). Жёлтый порошок, Т. пл. = 85-87°C. ИК спектр (KBr), ν , см⁻¹: 1668 (C=O); 3200-3300 (OH). Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃), δ , м. д. (J, Гц): 0.86 (3H, т, ³J=6.8, CH₃); 1.22-1.33 (14H, м, CH₃-(CH₂)₇); 1.58-1.65 (2H, м, CH₃-(CH₂)₇-CH₂); 2.65 (2H, т, ³J=7.8, CH₃-(CH₂)₈-CH₂); 7.34-7.63 (9H, м, 9x Ph-C₆H₄-H); 7.75 (1H, с, H-3); 7.80 (1H, уш. с, COOH). Спектр ЯМР ¹³C (CDCl₃), δ , м. д.: 14.1; 22.7; 28.8; 29.4; 29.4; 29.4; 29.6; 29.6; 30.8; 31.9; 127.1; 127.3; 127.7; 128.9; 129.7; 131.0; 132.8; 136.8; 140.1; 140.4; 141.2; 146.3; 167.2. Найдено, %: C, 77.19; H, 7.71. C₂₇H₃₂O₂S. Вычислено, %: C, 77.10; H, 7.67.

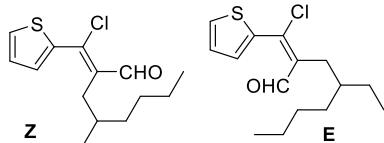
4-Этил-1-(тиофен-2-ил)октанон-1. Смесь 4.0 г (23 ммоль) 4-этилоктановой кислоты и 5.0



мл (69 ммоль) SOCl₂ в 15 мл абсолютного ДХМ перемешивают при 60 °C в течение 2 часов. Избыток SOCl₂ и ДХМ отгоняют при пониженном давлении. После этого к хлорангидриду добавляют 100 мл абсолютного ДХМ и 1.6 мл (20 ммоль) тиофена и при охлаждении льдом прикапывают 2.3 мл (20 ммоль) SnCl₄ в течение 1 часа. После окончания прикапывания реакционную смесь охлаждают еще час, а затем перемешивают при комнатной температуре еще 2 часа, после чего добавляют 10 мл 2М HCl и 150 мл воды. Органический слой отделяют, водный дополнительно экстрагируют ДХМ (3x30 мл). Объединенные органические экстракты промывают водой, насыщенным раствором соды и водой опять, сушат над безводным Na₂SO₄ и концентрируют под вакуумом. Очистку проводят флеш-хроматографией на силикагеле (гексан:этилацетат 20:1 в качестве элюента). Выход 4.05 г (85%). Светло-жёлтое масло. ИК спектр (плёнка), ν , см⁻¹: 1728 (C=O). Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃), δ , м. д. (J, Гц): 0.80 - 0.82 (6H, м, 2x CH₃); 1.25 - 1.37 (9H, м, 4x Alk-CH₂, Alk-CH); 1.74 - 1.69 (2H, м, C(O)-CH₂-CH₂); 2.88 (2H, т, ³J=7.8, C(O)-CH₂); 7.13 (1H, дд, ³J=5.0, ³J=3.7, H-4); 7.62 (1H, дд, ³J=5.0,

$^4J=1.0$, H-5); 7.72 (1H, дд, $^3J=3.7$, $^4J=1.0$, H-3). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3), δ , м. д.: 14.1; 23.1; 25.7; 28.2; 28.8; 32.6; 37.0; 38.6; 128.0; 131.6; 133.3; 144.5; 193.9. Найдено, %: C, 70.60; H, 9.43. $\text{C}_{14}\text{H}_{22}\text{OS}$. Вычислено, %: C, 70.54; H, 9.30.

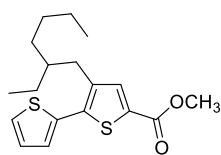
2-[Хлор(тиофен-2-ил)метилен]-4-этилоктаналь. Смесь E и Z изомеров. 2.1 Мл



POCl_3 (23.1 ммоль) прикапывают к 20 мл ДМФА при 0°C и перемешивают еще 30 минут при этой температуре, после чего прикапывают раствор 1.4 г (5.9 ммоль) 4-этил-1-(тиофен-2-ил)октанона-1 в 5 мл ДМФА. Реакционную смесь греют на

масляной бане при $60\text{--}65^\circ\text{C}$ в течение 5 ч. Гомогенный раствор выливают на 50 г колотого льда в 150 мл воды и экстрагируют EtOAc (3x20 мл). Органический экстракт промывают насыщенным раствором ацетата натрия и сушат над безводным Na_2SO_4 . Продукт очищают колоночной хроматографией на силикагеле (гексан:этилацетат 20:1 в качестве элюента). Соотношение E/Z = 6:1. Выход 1.42 г (85%). Жёлтое масло. ИК спектр (плёнка), ν , cm^{-1} : 1708 (C=O). Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м. д. (J , Гц): (Z) 0.77 - 0.93 (6H, м, 2x CH_3); 1.17 - 1.37 (8H, м, 4x Alk-CH_2); 1.50 - 1.56 (1H, м, Alk-CH); 2.62 (2H, д, $^3J=7.4$, C(CHO)-CH_2); 7.11 (1H, дд, $^3J=5.1$, $^3J=3.7$, H-4); 7.54 (1H, дд, $^3J=3.7$, $^4J=1.2$, H-3); 7.56 - 7.57 (1H, м, H-5); 10.39 (1H, с, CHO); (E) 0.77 - 0.93 (6H, м, 2x CH_3); 1.17 - 1.37 (8H, м, 4x Alk-CH_2); 1.64 - 1.72 (1H, м, Alk-CH); 2.54 (2H, д, $^3J=7.4$, C(CHO)-CH_2); 7.06 (1H, дд, $^3J=5.1$, $^3J=3.7$, H-4); 7.18 (1H, дд, $^3J=3.7$, $^4J=1.2$, H-3); 7.56 - 7.57 (1H, м, H-5); 9.70 (1H, с, CHO). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3), δ , м. д.: 10.6; 10.8; 14.0; 14.1; 23.0; 23.0; 25.8; 28.7; 32.1; 32.5; 32.8; 33.0; 38.3; 127.1; 127.2; 130.0; 130.6; 131.1; 132.4; 138.4; 141.4; 146.4; 190.2; 192.3. Найдено, %: C, 63.17; H, 7.45. $\text{C}_{15}\text{H}_{21}\text{ClOS}$. Вычислено, %: C, 63.25; H, 7.43.

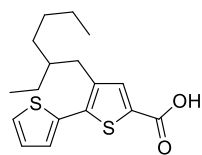
Метил 3-(2-этилгексил)-[2,2'-битиофен]-5-карбоксилат. Смесь метилата натрия (270



мг, 5.0 ммоль), метил меркаптоацетата (530 мг, 5.0 ммоль) и 2-(хлор(тиофен-2-ил)метилен)-4-этилоктаналь (1.17 г, 4.1 ммоль) в 20 мл абсолютного метанола кипятят в течение 3 часов. Растворитель упаривают при пониженном давлении, остаток растворяют в смеси 7 мл воды и 15 мл EtOAc . Органический

слой отделяют, промывают насыщенным раствором соли (30 мл), сушат над прокаленным Na_2SO_4 и упаривают при пониженном давлении. Продукт очищают колоночной хроматографией на силикагеле (гексан: EtOAc 20:1 в качестве элюента). Выход 1.10 г (80%). Жёлтое масло. ИК спектр (плёнка), ν , cm^{-1} : 1712 (C=O). Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м. д. (J , Гц): 0.89 - 0.81 (6H, м, 2x Alk-CH_3); 1.22 - 1.34 (8H, м, 4x Alk-CH_2); 1.60 - 1.65 (1H, м, Alk-CH); 2.68 (2H, д, $^3J=7.2$, C-3-CH_2); 3.89 (3H, с, COOCH_3); 7.09 (1H, дд, $^3J=5.1$, $^3J=3.7$, H-4'); 7.20 (1H, дд, $^3J=3.7$, $^4J=1.2$, H-3'); 7.37 (1H, дд, $^3J=5.1$, $^4J=1.2$, H-5'); 7.61 (1H, с, H-4). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3), δ , м. д.: 10.7; 14.0; 23.0; 25.6; 28.6; 32.5; 33.3; 40.1; 52.1; 126.6; 127.3; 127.5; 130.2; 135.0; 136.5; 138.4; 139.4; 162.6. Найдено, %: C, 64.27; H, 7.22. $\text{C}_{18}\text{H}_{24}\text{O}_2\text{S}_2$. Вычислено, %: C, 64.25; H, 7.19.

3-(2-Этилгексил)-[2,2'-битиофен]-5-карбоновая кислота (3.3f).



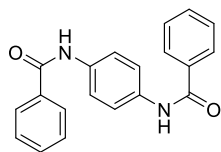
К раствору 2.00 г (5.9 ммоль) метил 3-(2-этилгексил)-[2,2'-битиофен]-5-карбоксилата в 30 мл ТГФ добавляют 0.99 г (18 ммоль) КОН в 15 мл этанола. Реакционную смесь перемешивают при комнатной температуре в течение 12 часов (протекание реакции контролируют по ТСХ). Растворитель упаривают при пониженном давлении, остаток растворяют в 20 мл воды и добавляют 2М HCl, доводя pH до 2. Продукт экстрагируют этилацетатом (3x10 мл), сушат над прокаленным Na₂SO₄ и упаривают при пониженном давлении. Кислоту очищают колоночной хроматографией на силикагеле (CHCl₃:EtOAc 1:1 в качестве элюента). Выход 1.73 г (91%). Зелёное масло. ИК спектр (плёнка), ν , см⁻¹: 1666 (C=O). Спектр ЯМР ¹H (DMSO-*d*₆), δ , м. д. (*J*, Гц): 0.75 - 0.84 (6H, м, 2x CH₃); 1.16-1.27 (8H, м, 4x Alk-CH₂); 1.56 - 1.60 (1H, м, Alk-CH); 2.66 (2H, д, ³*J*=7.2, C-3-CH₂); 7.15 (1H, дд, ³*J*=5.2, ³*J*=3.7, H-4'); 7.28 (1H, дд, ³*J*=3.7, ⁴*J*=1.2, H-3'); 7.55 (1H, с, H-4); 7.65 (1H, дд, ³*J*=5.2, ⁴*J*=1.2, H-5'); 13.04 (1H, уш.с, COOH). Спектр ЯМР ¹³C (DMSO-*d*₆), δ , м. д.: 10.3; 13.7; 22.3; 25.1; 27.9; 31.8; 32.6; 39.3; 127.5; 127.6; 127.9; 131.6; 134.1; 136.0; 137.1; 138.9; 162.5. Найдено, %: C, 63.35; H, 6.80. C₁₇H₂₂O₂S₂. Вычислено, %: C, 63.32; H, 6.88.

N,N'-(1,4-фенилен)диариламида (3.4a-e). Общая методика.

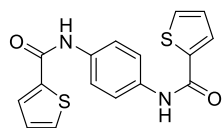
К суспензии кислоты **3.3a-e** (10.0 ммоль) в 20 мл сухого 1,4-диоксана при 0°C прикапывают 3.4 мл (40.0 ммоль) оксалилхлорида в течение 30 минут. После полного прибавления в реакционную смесь вносят 1 каплю ДМФА и оставляют перемешиваться при 0°C 30 минут и затем при комнатной температуре еще 7 часов. Растворитель и избыток оксалилхлорида отгоняют при пониженном давлении. Полученный хлорангидрид используют далее без дополнительной очистки.

Хлорангидрид растворяют в 25 мл 1,4-диоксана и охлаждают до 0°C, после чего добавляют 0.72 г (4.0 ммоль) 1,4-фенилендиамин дигидрохлорида и 1.6 мл (20.1 ммоль) пиридина. Реакционную смесь перемешивают при охлаждении 30 минут и затем при комнатной температуре еще 8 часов. После отгонки растворителя под вакуумом к остатку добавляют 20 мл холодной воды и перемешивают 15 минут. Полученный осадок отфильтровывают, промывают водой и сушат. Диамид **3.2a-e** очищают перекристаллизацией из этилацетата или этанола.

N,N'-(1,4-фенилен)добензамид (3.4a). Выход 1.01 г (80%). Белый порошок. ИК спектр,

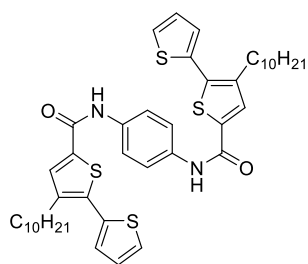


физические константы и ЯМР спектры идентичны приведенным в литературе [270].

***N,N'*-(1,4-фенилен)бис(тиофен-2-карбоксамид) (3.4b).** Выход 1.02 г (78%). Белый

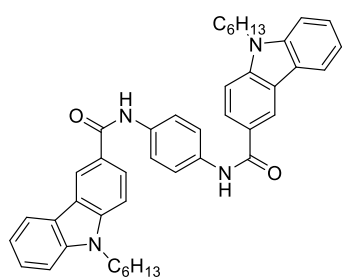
порошок. Т. пл. $> 250^{\circ}\text{C}$ (EtOAc). ИК спектр (KBr), ν , cm^{-1} : 1643 (C=O); 3332 (N-H). Спектр ЯМР ^1H ($\text{DMSO-}d_6$), δ , м. д. (J , Гц): 7.21 (2H, дд, $^3J=3.8$, $^3J=5.0$, 2x H-4'); 7.70 (4H, с, H-2,3,5,6); 7.83 (2H, д, $^3J=5.0$, 2x H-5'); 8.02 (2H, д, $^3J=3.8$, 2x H-3'); 10.24 (2H, уш.с, 2x NH). Спектр ЯМР ^{13}C ($\text{DMSO-}d_6$), δ , м. д.: 120.7; 128.0; 128.9; 131.6; 134.5; 140.1; 159.7. Найдено, %: C, 58.60; H, 3.73; N, 8.51. $\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_2\text{S}_2$. Вычислено, %: C, 58.52;

H, 3.68; N, 8.53.

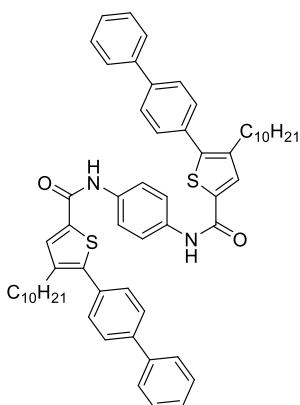
***N,N'*-(1,4-фенилен)бис(3-децил-[2,2'-битиофен]-5-карбоксамид) (3.4c).** Выход 2.53 г (82

%). Белый порошок. Т. пл. = $172\text{--}175^{\circ}\text{C}$ (EtOAc). ИК спектр (KBr), ν , cm^{-1} : 1633 (C=O); 3293 (N-H). Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м. д. (J , Гц): 0.85 (6H, т, $^3J=6.8$, 2x CH_3); 1.25-1.37 (28H, м, 2x $\text{CH}_3\text{-(CH}_2\text{)}_7$); 1.62-1.69 (4H, м, 2x $\text{CH}_3\text{-(CH}_2\text{)}_7\text{-CH}_2$); 2.75 (4H, т, $^3J=7.8$, 2x $\text{CH}_3\text{-(CH}_2\text{)}_8\text{-CH}_2$); 7.15 (2H, дд, $^3J=5.1$, $^3J=3.6$, 2x H-4''); 7.27 (2H, дд, $^3J=3.6$, $^4J=1.2$, 2x H-3''); 7.69

(4H, с, H-2,3,5,6); 7.89 (2H, дд, $^3J=5.1$, $^4J=1.2$, 2x H-5''); 7.89 (2H, с, 2x H-4'); 10.01 (2H, уш.с, 2x NH). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3), δ , м. д.: 13.3; 21.5; 28.1; 28.2; 28.3; 28.4; 28.4; 28.4; 29.3; 30.8; 120.8; 126.6; 127.6; 131.1; 134.2; 134.3; 134.8; 136.9; 139.3; 159.0. Найдено, %: C, 68.38; H, 7.19; N, 3.65. $\text{C}_{44}\text{H}_{56}\text{N}_2\text{O}_2\text{S}_4$. Вычислено, %: C, 68.35; H, 7.30; N, 3.62.

***N,N'*-(1,4-фенилен)бис(9-гексил-9H-карбазол-3-карбоксамид) (3.4d).** Выход 1.85 г (70

%). Белый порошок. Т. пл. $> 250^{\circ}\text{C}$ (EtOAc). ИК спектр (KBr), ν , cm^{-1} : 1640 (C=O); 3301 (N-H). Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м. д. (J , Гц): 0.81 (6H, т, $^3J=7.0$, 2x CH_3); 1.18-1.34 (12H, м, 2x $\text{CH}_3\text{-(CH}_2\text{)}_3$); 1.78-1.85 (4H, м, 2x N- $\text{CH}_2\text{-CH}_2$); 4.44 (4H, т, $^3J=7.1$, 2x N- CH_2); 7.26-7.30 (2H, м, 2x H-6'); 7.49-7.53 (2H, м, 2x H-7'); 7.63 (2H, д, $^3J=8.2$, 2x H-8'); 7.68 (2H, д, $^3J=8.7$, 2x H-1'); 7.83 (4H, с, H-2,3,5,6); 8.12 (2H, д, $^3J=8.7$, $^4J=1.5$, 2x H-2'); 8.23 (2H, д, $^3J=7.6$, 2x H-5'); 8.86 (2H, д, $^4J=1.5$, 2x H-4'); 10.11 (2H, уш.с, 2x NH). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3), δ , м. д.: 13.4; 21.6; 25.8; 28.1; 30.6; 42.3; 108.5; 109.4; 119.2; 120.0; 120.1; 120.4; 121.5; 122.1; 125.3; 125.3; 126.0; 134.9; 140.5; 141.6; 165.5. Найдено, %: C, 79.68; H, 7.09; N, 8.35. $\text{C}_{44}\text{H}_{46}\text{N}_4\text{O}_2$. Вычислено, %: C, 79.73; H, 6.99; N, 8.45.

***N,N'*-(1,4-фенилен)бис(5-([1,1'-бифенил]-4-ил)-4-децилтиофен-2-карбоксамид) (3.4e).**

Выход 2.92 г (80%). Белый порошок. Т. пл. = 196-198°C (EtOH). ИК спектр (KBr), ν , cm^{-1} : 1629 (C=O); 3292 (N-H). Спектр ЯМР ^1H (ДМСО- d_6), δ , м. д. (J , Гц): 0.82 (6H, т, $^3J=6.7$, 2x CH_3); 1.21-1.32 (28H, м, 2x $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_7$); 1.61-1.68 (4H, м, 2x $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_7-\text{CH}_2$); 2.70 (4H, т, $^3J=7.5$, 2x $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_8-\text{CH}_2$); 7.37-7.78 (22H, м, 18x Ph- C_6H_4 -H; H-2,3,5,6); 7.94 (2H, с, 2x H-4'); 10.04 (2H, уш.с, 2x NH). Спектр ЯМР ^{13}C (ДМСО- d_6), δ , м. д.: 13.4; 21.6; 27.9; 28.2; 28.3; 28.3; 28.4; 28.5; 29.6; 30.9; 120.4; 126.3; 126.7; 127.4; 128.6; 129.0; 131.0; 132.3; 134.4; 137.4; 139.0; 139.1; 139.7; 141.9; 159.3.

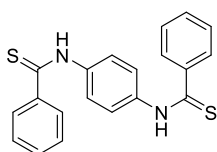
Найдено, %: C, 78.79; H, 7.45; N, 3.01. $\text{C}_{60}\text{H}_{68}\text{N}_2\text{O}_2\text{S}_2$. Вычислено, %: C, 78.90; H, 7.50; N, 3.07.

***N,N'*-(1,4-фенилен)бис(арилтиоамиды) 3.5a-e. Общие методики.**

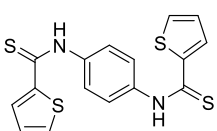
Метод А: Смесь амида **3.4a-e** (0.77 ммоль) и реагента Лавессона (0.60 г, 1.5 ммоль) в 10 мл сухого 1,4-диоксана нагревают при 90°C в течение 6 часов в атмосфере азота. Растворитель упаривают при пониженном давлении. Продукт очищают флеш- или колоночной хроматографией на силикагеле и промывают гексаном и этанолом.

Метод В: Смесь P_4S_{10} (0.34 г, 0.77 ммоль), K_2CO_3 (0.11 г, 0.77 ммоль) и амида **3.4a-e** (0.77 ммоль) в 10 мл сухого 1,4-диоксана перемешивают при 100°C в атмосфере азота в течение 20 часов. Растворитель упаривают при пониженном давлении. Продукт очищают флеш- или колоночной хроматографией на силикагеле и промывают гексаном и этанолом.

Метод С: Смесь P_4S_{10} (0.34 г, 0.77 ммоль), Cs_2CO_3 (0.06 г, 0.20 ммоль) и амида **3.4a-e** (0.77 ммоль) в 10 мл сухого 1,4-диоксана перемешивают при 100°C в атмосфере азота в течение 20 часов. Растворитель упаривают при пониженном давлении. Продукт очищают флеш- или колоночной хроматографией на силикагеле и промывают гексаном и этанолом.

***N,N'*-1,4-фенилендибензкарботиоамид (3.5a). Метод А. Выход 130 мг (51%). Метод В.**

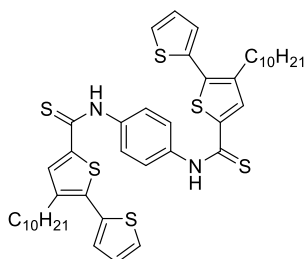
Выход 110 мг (40%). **Метод С.** Выход 160 мг (60%). Очистка проводилась флеш-хроматографией на силикагеле (ТГФ:Хлороформ 1:1 в качестве элюента). Жёлтый порошок. Т. пл. > 250°C. ИК спектр (KBr), ν , cm^{-1} : 1340 (C=S); 3176 (N-H). Спектр ЯМР ^1H (ДМСО- d_6 ; 80°C), δ , м. д. (J , Гц): 7.43-7.51 (8H, м, H-2,3,5,6, 2x H-3',5'); 7.83-7.89 (6H, м, 2x H-2',4',6'); 11.58 (2H, уш. С, NH). Спектр ЯМР ^{13}C (ДМСО- d_6 ; 80°C), δ , м. д.: 123.7; 126.9; 127.5; 130.1; 137.5; 142.4; 197.4. Найдено, %: C, 68.88; H, 4.53; N, 8.01. $\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{S}_2$. Вычислено, %: C, 68.93; H, 4.63; N, 8.04.

***N,N'*-1,4-фениленбитиофен-2-карботиоамид (3.5b). Метод А. Выход 110 мг (40%);**

Метод В. Выход 140 мг (52%); **Метод С.** Выход 170 мг (63%). Очистка проводилась флеш-хроматографией на силикагеле (ТГФ:Хлороформ 1:1 в качестве элюента). Жёлтый порошок. Т. пл. > 250°C. ИК спектр (KBr), ν , cm^{-1} :

1469 (C=S), 3476 (N-H). Спектр ЯМР ^1H ($\text{DMCO}-d_6$; 80°C), δ , м. д. (J , Гц): 7.19 (2H, дд, $^3J=4.7$, $^3J=3.7$, 2x H-4'); 7.78-7.80 (6H, м, 2x H-5', H-2,3,5,6); 7.86 (2H, д, $^3J=3.7$, 2x H-3'); 11.36 (2H, уш.с, NH). Спектр ЯМР ^{13}C ($\text{DMCO}-d_6$; 80°C), δ , м. д.: 124.3; 124.8; 127.5; 133.8; 137.1; 147.9; 186.7. Найдено, %: C, 53.20; H, 3.23; N, 7.61. $\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{S}_4$. Вычислено, %: C, 53.30; H, 3.35; N, 7.77.

N,N' -(1,4-фенилен)бис(3-децил-[2,2'-битиофен]-5-карботиоамид) (3.5c). Метод А.



Выход 310 мг (50%); Метод В. Выход 240 мг (40%); Метод С. Выход

340 мг (55%). Очистка проводилась колоночной хроматографией на

силикагеле (бензол:гексан 3:1 в качестве элюента). Жёлтый порошок. Т.

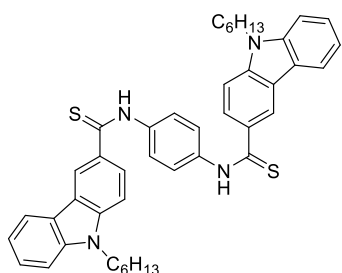
пл. = $128-129^\circ\text{C}$. ИК спектр (KBr), ν , cm^{-1} : 1339 (C=S); 3211 (N-H). Спектр

ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м. д. (J , Гц): 0.82 (6H, т, $^3J=6.8$, 2x CH_3); 1.16-1.28

(28H, м, 2x $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_7$); 1.55-1.63 (4H, м, $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_7-\text{CH}_2$); 2.64 (4H, т,

$^3J=7.8$, $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_8-\text{CH}_2$); 7.05 (2H, дд, $^3J=5.1$, $^3J=3.7$, 2x H-4''); 7.18 (2H, дд, $^3J=3.7$, $^4J=1.1$, 2x H-3''); 7.34 (2H, дд, $^3J=5.1$, $^4J=1.1$, 2x H-5''); 7.43 (2H, с, H-4'); 7.48 (4H, с, H-2,3,5,6); 9.37 (2H, уш.с, NH). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3), δ , м. д.: 14.1; 22.7; 29.3; 29.4; 29.5; 29.6; 29.6; 30.5; 31.9; 124.5; 126.7; 126.9; 127.7; 127.7; 135.1; 136.7; 139.7; 140.4; 144.0; 186.6. Найдено, %: C, 65.54; H, 6.89; N, 3.55. $\text{C}_{44}\text{H}_{56}\text{N}_2\text{S}_6$. Вычислено, %: C, 65.62; H, 7.01; N, 3.48.

N,N' -1,4-фениленбис(9-гексил-9H-карбазол-3-карботиоамид) (3.5d). Метод А. Выход



400 мг (75%); Метод В. Выход 310 мг (58%); Метод С. Выход 370

мг (70%). Очистка проводилась флеш-хроматографией на

силикагеле (ТГФ:Хлороформ 1:1 в качестве элюента). Жёлтый

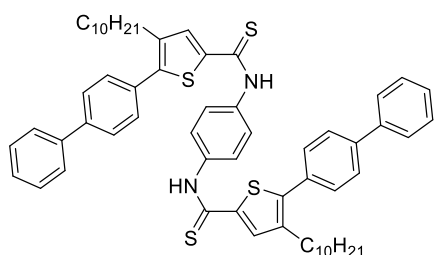
порошок. Т. пл. = $230-232^\circ\text{C}$. ИК спектр (KBr), ν , cm^{-1} : 1330 (C=S);

3165 (N-H). Спектр ЯМР ^1H ($\text{DMCO}-d_6$), δ , м. д. (J , Гц): 0.80 (6H, т,

$^3J=6.8$, 2x CH_3); 1.18-1.26 (12H, м, 2x $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_3$); 1.73-1.80 (4H, м,

2x N- CH_2-CH_2); 4.44 (4H, т, $^3J=5.2$, 2x N- CH_2); 7.25-7.28 (2H, м, 2x H-6'); 7.49-7.53 (2H, м, 2x H-7'); 7.64-7.68 (4H, м, 2x H-5', 8'); 7.95 (4H, с, H-2,3,5,6); 8.11 (2H, д, $^3J=7.2$, H-1'); 8.23 (2H, д, $^3J=7.2$, H-2'); 8.75 (2H, с, 2x H-4'); 11.73 (2H, уш.с, NH). Спектр ЯМР ^{13}C ($\text{DMCO}-d_6$), δ , м. д.: 13.8; 22.0; 26.1; 28.5; 31.0; 42.5; 108.5; 109.8; 119.5; 119.9; 120.5; 121.2; 122.4; 124.2; 126.3; 126.5; 133.3; 138.0; 140.8; 141.7; 197.5. Найдено, %: C, 76.11; H, 6.83; N, 8.15. $\text{C}_{44}\text{H}_{46}\text{N}_4\text{S}_2$. Вычислено, %: C, 76.04; H, 6.67; N, 8.06.

N,N' -1,4-фениленбис(5-бифенил-4-ил-4-децилтиофен-2-карботиоамид) (3.5e). Метод



А. Выход 490 мг (67%); Метод В. Выход 310 мг (43%); Метод

С. Выход 350 мг (65%). Очистка проводилась колоночной

хроматографией на силикагеле (Хлороформ в качестве

элюента). Жёлтый порошок. Т. пл. = $148-150^\circ\text{C}$ ИК спектр (KBr),

ν , cm^{-1} : 1339 (C=S). Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м. д. (J , Гц): 0.83

(6H, т, $^3J=6.7$, 2x CH₃); 1.19-1.27 (28H, м, 2x CH₃-(CH₂)₇); 1.59-1.66 (4H, м, CH₃-(CH₂)₇-CH₂); 2.63 (4H, т, $^3J=7.5$, CH₃-(CH₂)₈-CH₂); 7.34-7.63 (24H, м, 18x Ph-C₆H₄-H, 2x H-3', H-2,3,5,6); 9.33 (2H, уш.с, NH). Спектр ЯМР ¹³C (CDCl₃), δ, м. д.: 14.1; 22.7; 28.9; 29.4; 29.6; 30.9; 31.9; 124.6; 126.9; 127.3; 127.6; 128.8; 129.3; 129.5; 132.5; 136.6; 140.1; 140.3; 140.9; 144.6; 146.8; 186.8. Найдено, %: C, 76.09; H, 7.35; N, 2.81. C₆₀H₆₈N₂S₄. Вычислено, %: C, 76.22; H, 7.25; N, 2.96.

2,7-Диарилбензо[1,2-*d*:4,3-*d'*]бистиазолы 3.2a,b,d. Общая методика.

Реакцию проводят в кварцевых пробирках объёмом 50 мл ($d = 2$ см). Тиоанилид **7** (0.4 ммоль) и 200 мг хлоранила (0.8 ммоль) в 40 мл ТГФ в атмосфере азота при перемешивании облучают светодиодными флуоресцентными лампами синего света ($\lambda_{\text{max}} = 440$ нм) мощностью 80 Вт в течение 4-6 часов. Растворитель отгоняют при пониженном давлении.

2,7-Дифенилбензо[1,2-*d*:4,3-*d'*]бистиазол (3.2a). Выход 100 мг (75 %). Очистка проводилась колоночной хроматографией на силикагеле (хлороформ:этилацетат 2:1 в качестве элюента). Белый порошок. Т. пл. = 237-238°C. ИК спектр (KBr), ν , см⁻¹: 1478 (C=N). Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃), δ, м. д. (J , Гц): 7.50-7.52 (6H, м, 2x H-3',4',5'); 8.09-8.11 (4H, м, 2x H-2',6'); 8.14 (2H, с, H-4,5). Спектр ЯМР ¹³C (CDCl₃), δ, м. д.: 121.8; 127.5; 127.6; 129.1; 131.1; 133.3; 152.3; 167.4. Найдено, %: C, 69.81; H, 3.63; N, 8.20. C₂₀H₁₂N₂S₂. Вычислено, %: C, 69.74; H, 3.51; N, 8.13.

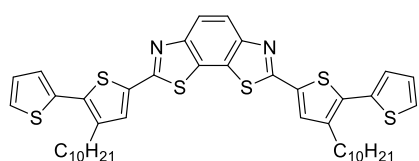
2,7-Ди(тиофен-2-ил)бензо[1,2-*d*:4,3-*d'*]бистиазол (3.2b). Выход 80 мг (53 %). Очистка проводилась колоночной хроматографией на силикагеле (хлороформ:этилацетат 2:1 в качестве элюента). Жёлтый порошок. Т. пл. = 248-250°C. ИК спектр (KBr), ν , см⁻¹: 1477 (C=N). Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃), δ, м. д. (J , Гц): 7.19 (2H, м, 2x H-4'); 7.51 (2H, д, $^3J=4.6$, 2x H-5'); 7.66 (2H, д, $^3J=3.3$, 2x H-3'); 8.07 (2H, с, H-4,5). Спектр ЯМР ¹³C (CDCl₃), δ, м. д.: 121.5; 127.0; 128.2; 128.7; 129.6; 136.9; 151.9; 160.6. Найдено, %: C, 53.99; H, 2.38; N, 7.85. C₁₆H₈N₂S₄. Вычислено, %: C, 53.91; H, 2.26; N, 7.86.

2,7-Бис(9-гексил-9H-карбазол-3-ил)бензо[1,2-*d*:4,3-*d'*]бистиазол (3.2d). Выход 180 мг (65%). Очистка проводилась колоночной хроматографией на силикагеле (бензол:хлороформ 2:1 в качестве элюента). Жёлтый порошок. Т. пл. = 212-214°C. ИК спектр (KBr), ν , см⁻¹: 1458 (C=N). Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃), δ, м. д. (J , Гц): 0.86 (6H, т, $^3J=7.0$, 2x CH₃); 1.25-1.42 (12H, м, 2x CH₃-(CH₂)₃); 1.82-1.89 (4H, м, 2x N-CH₂-CH₂); 4.24 (4H, т, $^3J=7.2$, 2x N-CH₂); 7.27-7.31 (2H, м, 2x H-6'); 7.37-7.40 (4H, м, 2x H-7',8'); 7.47-7.51 (2H, м, 2x H-1'); 8.10-8.12 (4H, м, 2x H-4,5, H-4',5'); 8.17 (2H, д, $^3J=7.6$, H-2'); 8.77 (2H, д, $^4J=1.7$, 2x H-4'). Спектр ЯМР ¹³C (CDCl₃), δ, м. д.: 14.0; 22.5; 26.9; 28.9; 31.5; 43.3; 109.0; 109.1; 119.7; 119.9; 120.8; 120.9; 122.9; 123.3; 124.3; 125.4; 126.3; 127.2; 141.0; 142.0; 152.1; 168.3. Найдено, %: C, 76.38; H, 6.13; N, 8.05. C₄₄H₄₂N₄S₂. Вычислено, %: C, 76.48; H, 6.13; N, 8.11.

2,7-Диарилбензо[1,2-*d*:4,3-*d'*]бистиазолы 3.2с,е. Общая методика.

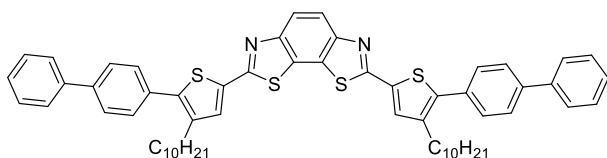
Реакцию проводят в некоммерческом проточном фотореакторе используя FEP-капилляр ($d=1$ мм, $D=1.6$ мм, $V=10$ мл). Облучение проводят LED-лампами (4 шт, $\lambda_{\max}=440$ нм, общая мощность 80 Вт), охлаждаемыми воздушными вентиляторами. Расстояние от источника света до капилляра составляет 3 см. Раствор тиоанилида **7 с,е** (0.4 ммоль) и хлоранила (200 мг, 0.8 ммоль) в 40 мл сухого 1,2-дихлорэтана облучают в проточном реакторе в течение одного цикла (примерно 20-25 минут). Растворитель отгоняют при пониженном давлении. Продукт очищают колоночной хроматографией.

2,7-Бис(3-децил-[2,2'-бистиофен]-5-ил)бензо[1,2-*d*:4,3-*d'*]бистиазол (3.2с). Выход 190 мг



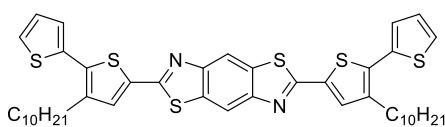
(61 %). Очистка проводилась колоночной хроматографией на силикагеле (бензол:гексан 3:1 в качестве элюента). Жёлтый порошок. Т. пл. = 120-122°C. ИК спектр (KBr), ν , cm^{-1} : 1486 (C=N). Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м. д. (J , Гц): 0.88 (6H, т, $^3J=6.8$, 2x CH_3); 1.27-1.41 (28H, м, 2x $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_7$); 1.63-1.71 (4H, м, 2x $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_7-\text{CH}_2$); 2.74 (4H, т, $^3J=7.8$, 2x $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_8-\text{CH}_2$); 7.07 (2H, дд, $^3J=5.1$, $^3J=3.6$, 2x H-4''); 7.20 (2H, дд, $^3J=3.6$, $^4J=1.1$, 2x H-3''); 7.34 (2H, дд, $^3J=5.1$, $^4J=1.1$, 2x H-5''); 7.39 (2H, с, 2x H-4'); 8.01 (2H, с, H-4,5). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3), δ , м. д.: 14.1; 22.7; 29.3; 29.4; 29.4; 29.5; 29.6; 29.6; 30.4; 31.9; 121.4; 126.2; 126.6; 126.9; 127.6; 131.2; 133.7; 135.3; 135.3; 140.4; 151.9; 160.1. Найдено, %: C, 65.89; H, 6.57; N, 3.49. $\text{C}_{44}\text{H}_{52}\text{N}_2\text{S}_6$. Вычислено, %: C, 65.95; H, 6.54; N, 3.50.

2,7-Бис(5-([1,1'-бифенил]-4-ил)-4-децилтиофен-2-ил)бензо[1,2-*d*:4,3-*d'*]бистиазол



(3.2е). Выход 280 мг (74 %). Очистка проводилась колоночной хроматографией на силикагеле (бензол:хлороформ 2:1 в качестве элюента). Жёлтый порошок. Т. пл. = 145-146°C. ИК спектр (KBr), ν , cm^{-1} : 1483(C=N). Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м. д. (J , Гц): 0.87 (6H т, $^3J=6.7$, 2x CH_3); 1.25-1.34 (28H, м, 2x $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_7$); 1.61-1.68 (4H, м, 2x $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_7-\text{CH}_2$); 2.65 (4H, т, $^3J=7.5$, 2x $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_8-\text{CH}_2$); 7.35-7.64 (20H, м, 18x Ph- C_6H_4 -H, 2x H-3'); 8.04 (2H, с, H-4,5). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3), δ , м. д.: 14.2; 22.7; 28.8; 29.4; 29.4; 29.5; 29.6; 29.6; 30.8; 31.9; 121.2; 126.8; 126.9; 127.3; 127.5; 128.8; 129.3; 131.1; 132.6; 134.1; 140.0; 140.2; 140.6; 142.0; 151.7; 160.5. Найдено, %: C, 76.52; H, 6.79; N, 2.96. $\text{C}_{60}\text{H}_{64}\text{N}_2\text{S}_4$. Вычислено, %: C, 76.55; H, 6.85; N, 2.98.

2,6-Бис(3-децил-[2,2'-бистиофен]-5-ил)бензо[1,2-*d*:4,5-*d'*]бистиазол (3.1с). 300 Мкл

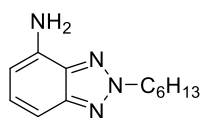


оксалилхлорида (3.2 ммоль) при охлаждении ледяной баней прикапывают к раствору 280 мг **3.1с** (0.8 ммоль) в 8 мл сухого CH_2Cl_2 . После полного прибавления добавляют 1 каплю ДМФА и смесь перемешивают при охлаждении 30 минут, а затем при комнатной температуре

еще 7 часов. Растворитель и избыток оксалилхлорида отгоняют при пониженном давлении и полученный хлорангидрид используется далее без дополнительной очистки.

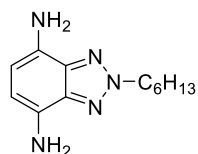
К раствору хлорангидрида в сухом ТГФ (3 мл) прикапывают раствор 2,5-диамино-1,4-дитиофенол дигидрохлорида (100 мг, 0.4 ммоль) в 9 мл *N*-метилпирролидона. Полученную смесь кипятят в течение 48 часов, затем охлаждают до комнатной температуры, выливают на 50 мл ледяной воды и нейтрализуют 20% раствором NaOH. Продукт экстрагируют хлороформом (3x10 мл). Органический экстракт промывают водой и сушат над прокаленным Na₂SO₄. Растворитель удаляют при пониженном давлении. Продукт очищают колоночной хроматографией на силикагеле (бензол:гексан 3:1 в качестве элюента). Выход 60 мг (20%). Жёлтый порошок. Т. пл. = 167-169°C. ИК спектр (KBr), ν , см⁻¹: 1499 (C=N). Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃), δ , м. д. (*J*, Гц): 0.88 (6H, т, ³*J*=6.8, 2x CH₃); 1.26-1.41 (28H, м, 2x CH₃-(CH₂)₇); 1.65-1.72 (4H, м, 2x CH₃-(CH₂)₇-CH₂); 2.78 (4H, т, ³*J*=7.8, 2x CH₃-(CH₂)₈-CH₂); 7.10 (2H, дд, ³*J*=5.1, ³*J*=3.6, H-4''); 7.23 (2H, дд, ³*J*=3.6, ⁴*J*=1.0, H-3''); 7.36 (2H, дд, ³*J*=5.1, ⁴*J*=1.0, H-5''); 7.47 (2H, с, 2x H-4'); 8.37 (2H, с, H-4,8). Спектр ЯМР ¹³C (CDCl₃), δ , м. д.: 14.1; 22.7; 29.3; 29.4; 29.4; 29.5; 29.6; 29.6; 30.4; 31.9; 114.7; 126.3; 126.7; 127.7; 131.7; 134.2; 134.3; 135.4; 135.5; 140.5; 151.8; 161.7. Найдено, %: C, 65.83; H, 6.48; N, 3.54. C₄₄H₅₂N₂S₆. Вычислено, %: C, 65.95; H, 6.54; N, 3.50.

2-Гексил-2H-бензо[d][1,2,3]триазол-4-амин (3.9). Суспензию 2-гексил-4-нитро-2H-



бензо[d][1,2,3]триазола (3.7) (744 мг, 3.0 ммоль) и порошка железа (1.67 г, 30.0 ммоль) в 50 мл уксусной кислоты перемешивают в атмосфере азота при 65 °C в течение 7 часов. После охлаждения до комнатной температуры смесь выливают

в 40 мл 5% NaOH и экстрагируют EtOAc (3 × 100 мл). Органический экстракт сушат над безводным Na₂SO₄ и концентрируют при пониженном давлении. Полученный ацетамид растворяют в 10 мл этиленгликоля и добавляют 1 мл концентрированной HCl. Смесь кипятят в течение 2 часов, выливают в 50 мл воды и экстрагируют EtOAc (3 × 100 мл). Органическую фазу промывают водой, насыщенным раствором соды, сушат над прокаленным Na₂SO₄ и концентрируют при пониженном давлении. Продукт очищают флеш-хроматографией на силикагеле (петролейный эфир:EtOAc 4:1 в качестве элюента). Выход 460 мг (71%). Розовое масло. ИК спектр (плёнка), ν , см⁻¹: 3347, 3450 (NH₂). Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃), δ , м. д. (*J*, Гц): 0.87 (3H, т, ³*J*=6.5, CH₃); 1.29 - 1.40 (6H, м, CH₃-(CH₂)₃); 2.13 - 2.20 (2H, м, N-CH₂-CH₂); 4.82 (2H, т, ³*J*=7.2, N-CH₂); 7.53 (1H, дд, ³*J*=5.2, ³*J*=3.7, H-6); 8.26 (1H, дд, ³*J*=8.4, ⁴*J*=1.0, H-5); 8.39 (1H, дд, ³*J*=7.6, ³*J*=1.0, H-7). Спектр ЯМР ¹³C (CDCl₃), δ , м. д.: 13.9; 22.3; 26.1; 30.0; 31.1; 57.5; 124.3; 124.7; 126.1; 137.1; 146.4; 149.4. Найдено, %: C, 66.04; H, 8.37; N, 25.70. C₁₂H₁₈N₄. Вычислено, %: C, 66.02; H, 8.31; N, 25.67.



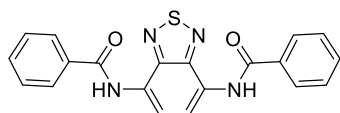
2-Гексил-2H-бензо[d][1,2,3]триазол-4,7-диамин (3.11). К раствору 2-гексил-2H-бензо[d][1,2,3]триазол-4-амина (**3.9**) (5.0 г, 21.4 ммоль) в 0.6 М HCl (100 мл) при 0 °С порциями добавляют 4-сульфобензодиазониевую соль, приготовленную из 5.1 г (29.3 ммоль) сульфаниловой кислоты и 2.1 г (30.6 ммоль) NaNO₂. После перемешивания смеси при 0 °С в течение 2.5 часов, тёмно-красный осадок азокрасителя отфильтровывают и промывают водой до нейтральной среды промывных вод. После высушивания осадок измельчают и суспендируют в 150 мл 3М NaOH, после чего к смеси порциями добавляют Na₂S₂O₄ (8.1 г, 46.3 ммоль) при 50 °С и далее смесь греют при 90 °С в течение 3 часов. После охлаждения смесь экстрагируют ДХМ (3x50 мл), органический слой промывают насыщенным раствором соды, насыщенным раствором соли и сушат над прокаленным Na₂SO₄. Диамин очищают колоночной хроматографией на силикагеле (CHCl₃ в качестве элюента). Выход 3.50 г (71%). Светло-розовое масло. ИК спектр (плёнка), ν , см⁻¹: 3353, 3447 (NH₂). Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃), δ , м. д. (*J*, Гц): 0.87 (3H, т, ³*J*=7.1, CH₃); 1.28 - 1.34 (6H, м, CH₃-(CH₂)₃); 2.05 - 2.09 (2H, м, N-CH₂-CH₂); 3.93 (4H, уш. с, 2x NH₂); 4.64 (2H, т, ³*J*=7.2, N-CH₂); 6.36 (2H, с, H-5,6). Спектр ЯМР ¹³C (CDCl₃), δ , м. д.: 13.9; 22.3; 26.1; 30.0; 31.1; 56.4; 107.8; 128.3; 138.2. Найдено, %: С, 61.82; Н, 8.24; N, 29.99. C₁₂H₁₉N₅. Вычислено, %: С, 61.77; Н, 8.21; N, 30.02.

Диамин хранят в форме гидрохлорида, полученного путем добавления эквимольного количества SOCl₂ к раствору диамина в абсолютном этаноле. Выпавший осадок отфильтровывают и высушивают.

***N,N'*-(бензо[с][1,2,5]тиадиазол-4,7-диил)диариламиды (3.12a-d, f, g) и *N,N'*-(2-гексил-2H-бензо[d][1,2,3]триазол-4,7-диил)диариламиды (3.13a-d, f, g). Общая методика.**

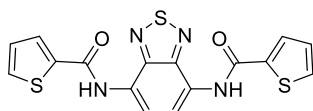
3.4 мл (40.0 ммоль) оксалилхлорида при охлаждении льдом прикапывают к раствору кислоты **3.3a-d, f, g** (4.0 ммоль) в 15 мл сухого 1,4-диоксана. После прикапывания к смеси добавляют 1 каплю ДМФА и перемешивают 30 минут при охлаждении и еще 7 часов при комнатной температуре. Избыток оксалилхлорида отгоняют при пониженном давлении. Полученный хлорангидрид (коммерчески доступный бензоилхлорид был приобретен в Sigma-Aldrich Chemical Co.) растворяют в 15 мл 1,4-диоксана при охлаждении ледяной баней. Затем к раствору хлорангидрида добавляют диамин **3.10** или **3.11** (2.0 ммоль) и 1.3 мл пиридина (16.2 ммоль). Реакционную смесь перемешивают 30 минут при охлаждении и оставляют на ночь при комнатной температуре. После удаления растворителя под вакуумом, к остатку добавляют 20 мл ледяной воды и перемешивают 15 минут. Осадок отфильтровывают, промывают водой и сушат. Продукт очищают перекристаллизацией из EtOAc или спирта.

***N,N'*-(бензо[с][1,2,5]тиадиазол-4,7-диил)дибензамид (3.12a).** Выход 591 мг (79%).



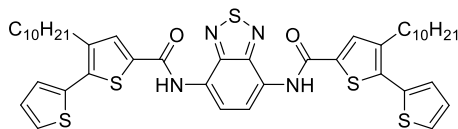
Жёлтый порошок. Т. пл. > 250°C. ИК спектр (KBr), ν , cm^{-1} : 1658 (C=O); 3320 (NH). Спектр ЯМР ^1H (ДМСО- d_6), δ , м. д. (*J*, Гц): 7.61 - 7.67 (2H, м, 2x H-4'); 7.58 (4H, т, $^3J=7.6$, 2x H-3',5'); 8.05 - 8.10 (4H, м, 2x H-2',6'); 8.17 (2H, с, H-5,6); 10.20 (2H, с, 2x NH). Спектр ЯМР ^{13}C (ДМСО- d_6), δ , м. д.: 120.7; 126.5; 127.3; 128.2; 131.5; 133.9; 149.4; 165.3. Найдено, %: C, 64.18; H, 3.80; N, 14.92. $\text{C}_{20}\text{H}_{14}\text{N}_4\text{O}_2\text{S}$. Вычислено, %: C, 64.16; H, 3.77; N, 14.96.

***N,N'*-(бензо[с][1,2,5]тиадиазол-4,7-диил)бис(тиофен-2-карбоксамида) (3.12b).** Выход



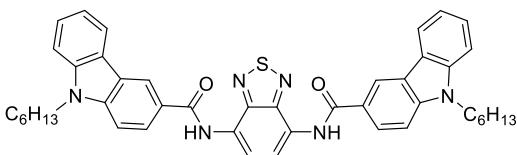
618 мг (80%). Оранжевый порошок. Т. пл. = 237-238°C. ИК спектр (KBr), ν , cm^{-1} : 1661 (C=O); 3373 (NH). Спектр ЯМР ^1H (ДМСО- d_6), δ , м. д. (*J*, Гц): 7.23 - 7.31 (2H, м, 2x H-4'); 7.91 (2H, д, $^3J=4.7$, 2x H-5'); 8.02 (2H, с, H-5,6); 8.16 (2H, д, $^3J=3.3$, 2x H-3'); 10.54 (2H, с, 2x NH). Спектр ЯМР ^{13}C (ДМСО- d_6), δ , м. д.: 122.1; 126.5; 128.3; 129.9; 132.3; 139.1; 149.9; 160.2. Найдено, %: C, 49.75; H, 2.63; N, 14.48. $\text{C}_{16}\text{H}_{10}\text{N}_4\text{O}_2\text{S}_3$. Вычислено, %: C, 49.73; H, 2.61; N, 14.50.

***N,N'*-(бензо[с][1,2,5]тиадиазол-4,7-диил)бис(3-децил-[2,2'-битиофен]-5-карбоксамида) (3.12c).** Выход 1.30 г (78%). Желтый порошок. Т. пл. = 101-



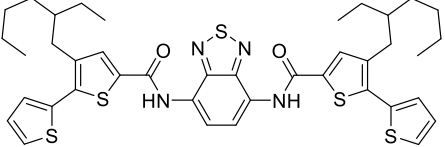
102°C. ИК спектр (KBr), ν , cm^{-1} : 1644 (C=O); 3415 (NH). Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м. д. (*J*, Гц): 0.87-0.91 (6H, м, 2x CH_3); 1.28-1.42 (28H, м, 2x $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_7$); 1.65-1.73 (4H, м, 2x $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_7-\text{CH}_2$); 2.76-2.80 (4H, м, 2x $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_8-\text{CH}_2$); 7.10 (2H, дд, $^3J=5.1$, $^3J=3.5$, 2x H-4''); 7.23 (2H, дд, $^3J=3.5$, $^4J=1.2$, 2x H-3''); 7.39 (2H, дд, $^3J=5.1$, $^4J=1.2$, 2x H-5''); 7.55 (2H, с, 2x H-4'); 8.53 (2H, с, H-5,6); 8.75 (2H, с, 2x NH). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3), δ , м. д.: 14.1; 22.7; 29.3; 29.4; 29.5; 29.6; 29.6; 30.5; 31.9; 117.0; 125.2; 126.6; 127.6; 131.6; 134.9; 135.1; 137.1; 140.4; 147.6; 159.4. Найдено, %: C, 63.64; H, 6.64; N, 6.83. $\text{C}_{44}\text{H}_{54}\text{N}_4\text{O}_2\text{S}_5$. Вычислено, %: C, 63.58; H, 6.55; N, 6.74.

***N,N'*-(бензо[с][1,2,5]тиадиазол-4,7-диил)бис(9-гексил-9H-карбазол-3-карбоксамида) (3.12d).** Выход 1.13 г (78%). Оранжевый порошок. Т. пл.

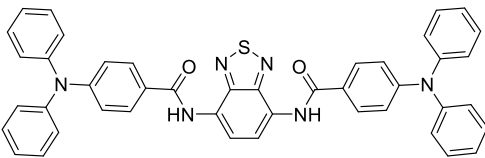


= 200-202°C. ИК спектр (KBr), ν , cm^{-1} : 1661 (C=O); 3424 (NH). Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м. д. (*J*, Гц): 0.88 (6H, т, $^3J=6.6$, 2x CH_3); 1.26 - 1.42 (12H, м, 2x $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_3$); 1.85 (4H, м, 2x N- CH_2-CH_2); 4.18 - 4.33 (4H, м, 2x N- CH_2); 7.30 (2H, т, $^3J=7.3$, 2x H-6'); 7.35 - 7.42 (4H, м, 2x H-5',8'); 7.50 (2H, т, $^3J=7.4$, 2x H-7'); 8.03 (2H, д, $^3J=7.9$, 2x H-1'); 8.17 (2H, д, $^3J=7.9$, 2x H-2'); 8.65 (2H, с, H-5,6); 8.69 (2H, с, 2x H-4'); 9.07 (2H, с, 2x NH). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3), δ , м. д.: 14.0; 22.5; 26.9; 28.8; 31.5; 43.3; 67.1; 108.6; 109.1; 116.7; 119.8; 120.1; 120.7; 122.7; 122.8; 124.5; 124.5; 125.5; 126.4; 141.0; 142.5; 147.9; 165.7. Найдено, %: C, 73.35; H, 6.21; N, 11.68. $\text{C}_{44}\text{H}_{44}\text{N}_6\text{O}_2\text{S}$. Вычислено, %: C, 73.31; H, 6.15; N, 11.66.

***N,N'*-(бензо[с][1,2,5]тиадиазол-4,7-диил)бис(3-(2-этилгексил)-[2,2'-битиофен]-5-карбоксамид) (3.12f).** Выход 1.19 г (77%). Белый порошок. Т. пл. = 213-215°C. ИК спектр (KBr),

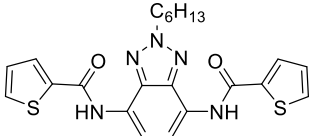
 ν , см⁻¹: 1631 (C=O); 3247 (NH). Спектр ЯМР ¹H (ДМСО-*d*₆), δ , м. д. (*J*, Гц): 0.81 - 0.85 (12H, м, 4x CH₃); 1.23-1.33 (16H, м, 8x CH₂); 1.68 - 1.75 (2H, м, 2x Alk-CH); 2.72 (4H, д, ³*J*=7.2, 2x C-3'-CH₂); 7.18 (2H, дд, ³*J*=5.1, ³*J*=3.5, 2x H-4''); 7.32 (2H, дд, ³*J*=3.5, ⁴*J*=1.0, 2x H-3''); 7.68 (2H, дд, ³*J*=5.1, ³*J*=1.0, 2x H-5''); 8.06 (2H, с, H-5,6); 10.48 (2H, с, 2x NH). Спектр ЯМР ¹³C (ДМСО-*d*₆), δ , м. д.: 10.4; 13.8; 22.3; 25.2; 27.9; 31.9; 32.9; 39.4; 121.7; 126.3; 127.4; 127.5; 128.0; 132.8; 134.2; 136.0; 136.3; 139.0; 149.6; 159.8. Найдено, %: C, 70.02; H, 5.93; N, 7.18. C₄₀H₄₆N₄O₂S₅. Вычислено, %: C, 61.98; H, 5.98; N, 7.23.

***N,N'*-(бензо[с][1,2,5]тиадиазол-4,7-диил)бис(4-(дифениламино)бензамид) (3.12g).**

 Выход 978 мг (69%). Жёлтый порошок. Т. пл. > 250°C. ИК спектр (KBr), ν , см⁻¹: 1667 (C=O); 3419 (NH). Спектр ЯМР ¹H (ДМСО-*d*₆), δ , м. д. (*J*, Гц): 6.99 (4H, д, ³*J*=8.7, 2x H-3',5'); 7.14 - 7.17 (12H, м, Ph-2'',4'',6''); 7.40 (8H, т, ³*J*=7.8, Ph-3'',5''); 7.95 (4H, д, ³*J*=8.7, 2x H-2',6'); 8.08 (2H, с, H-5,6); 10.21 (2H, с, 2x NH). Спектр ЯМР ¹³C (ДМСО-*d*₆), δ , м. д.: 119.7; 123.9; 124.9; 126.1; 126.2; 128.5; 129.2; 146.0; 149.0; 150.4; 164.4. Найдено, %: C, 74.58; H, 4.49; N, 11.88. C₄₄H₃₂N₆O₂S. Вычислено, %: C, 74.56; H, 4.55; N, 11.86.

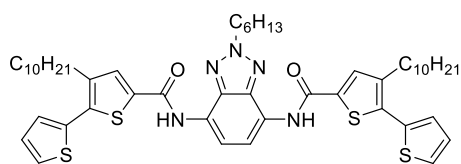
***N,N'*-(2-гексил-2H-бензо[*d*][1,2,3]триазол-4,7-диил)добензамид (3.13a).** Выход 671 мг (76%). Белый порошок. Т. пл. = 188-190°C. ИК спектр (KBr), ν , см⁻¹: 1657 (C=O); 3305 (NH). Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃), δ , м. д. (*J*, Гц): 0.90 (3H, т, ³*J*=6.9, CH₃); 1.32 - 1.41 (6H, м, CH₃-(CH₂)₃); 2.10 - 2.18 (2H, м, N-CH₂-CH₂); 4.72 (2H, т, ³*J*=7.2, N-CH₂); 7.52 - 7.61 (6H, м, 2x H-3',4',5'); 8.00 (4H, д, ³*J*=6.9, 2x H-2',6'); 8.44 (2H, с, H-5,6); 8.64 (2H, с, 2x NH). Спектр ЯМР ¹³C (CDCl₃), δ , м. д.: 13.9; 22.4; 26.2; 30.0; 31.2; 56.9; 114.9; 123.7; 127.1; 128.9; 132.0; 134.7; 137.7; 165.3. Найдено, %: C, 70.75; H, 6.23; N, 15.88. C₂₆H₂₇N₅O₂. Вычислено, %: C, 70.73; H, 6.16; N, 15.86.

***N,N'*-(2-гексил-2H-бензо[*d*][1,2,3]триазол-4,7-диил)бис(тиофен-2-карбоксамид)**

 **(3.13b).** Выход 708 мг (78%). Белый порошок. Т. пл. = 179-180°C. ИК спектр (KBr), ν , см⁻¹: 1632 (C=O); 3246 (NH). Спектр ЯМР ¹H (ДМСО-*d*₆), δ , м. д. (*J*, Гц): 0.81 - 0.85 (3H, м, CH₃); 1.23 - 1.34 (6H, м, CH₃-(CH₂)₃); 2.03 (2H, т, ³*J*=6.9, N-CH₂-CH₂); 4.76 (2H, т, ³*J*=7.2, N-CH₂); 7.25 (2H, дд, ³*J*=5.0, ³*J*=3.8, 2x H-4'); 7.65 (2H, с, H-5,6); 7.89 (2H, дд, ³*J*=5.0, ⁴*J*=0.9, 2x H-5'); 8.15 (2H, дд, ³*J*=3.8, ⁴*J*=0.9, 2x H-3'); 10.50 (2H, с, 2x NH). Спектр ЯМР ¹³C (ДМСО-*d*₆), δ , м. д.: 13.8; 21.9; 25.6; 29.6; 30.6; 56.2; 119.8; 124.5;

128.2; 129.6; 132.0; 139.4; 140.0; 160.1. Найдено, %: С, 58.31; Н, 5.08; N, 15.47. $C_{22}H_{23}N_5O_2S_2$. Вычислено, %: С, 58.26; Н, 5.11; N, 15.44.

***N,N'*-(2-гексил-2*H*-бензо[с][1,2,3]триазол-4,7-диил)бис(3-децил-[2,2'-бифтиофен]-5-**



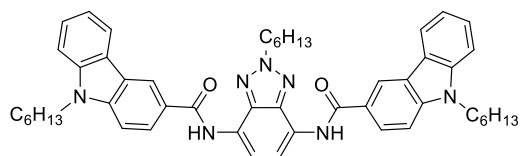
карбоксамид) (3.13c). Выход 1.45 г (81%). Желтый порошок.

Т. пл. = 193-195°C. ИК спектр (KBr), ν , cm^{-1} : 1633 (C=O); 3430 (NH). Спектр ЯМР 1H ($CDCl_3$), δ , м. д. (*J*, Гц): 0.87-0.93 (9H, м, 3x CH_3); 1.29-1.40 (34H, м, 2x (C_{10}) $CH_3-(CH_2)_7$, (C_6) $CH_3-(CH_2)_4$); 1.65-1.73 (4H, м, 2x (C_{10}) $CH_3-(CH_2)_7-CH_2$); 2.14-2.17 (2H, м, (C_6) $CH_3-(CH_2)_4-CH_2$); 2.80 (4H, т, 2x (C_{10}) $CH_3-(CH_2)_8-CH_2$, $^3J=7.9$); 4.75 (2H, т, (C_6) $N-CH_2$, $^3J=7.2$); 7.11 (2H, дд, $^3J=5.1$, $^3J=3.5$, 2x H-4''); 7.24 (2H, дд, $^3J=3.5$, $^4J=1.1$, 2x H-3''); 7.39 (2H, дд, $^3J=5.1$, $^4J=1.1$, 2x H-5''); 7.56 (2H, с, 2x H-4'); 8.32 (2H, с, H-5,6); 8.39 (2H, с, 2x NH). Спектр ЯМР ^{13}C ($CDCl_3$), δ , м. д.: 13.96; 14.09; 22.44; 22.67; 26.22; 29.31; 29.35; 29.40; 29.49; 29.57; 29.59; 30.07; 30.59; 31.19; 31.89; 56.86; 115.04; 123.38; 126.56; 127.07; 127.61; 131.56; 134.99; 135.51; 136.57; 137.55; 140.35; 159.39.

Найдено, %: С, 66.95; Н, 7.62; N, 7.83. $C_{50}H_{67}N_5O_2S_4$. Вычислено, %: С, 66.85; Н, 7.52; N, 7.80.

***N,N'*-(2-гексил-2*H*-бензо[*d*][1,2,3]триазол-4,7-диил)бис(9-гексил-9*H*-карбазол-3-**

карбоксамид) (3.13d). Выход 1.36 г (86%). Светло-жёлтый порошок. Т. пл. = 145-146°C. ИК

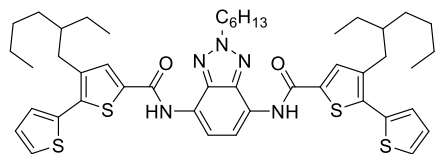


спектр (KBr), ν , cm^{-1} : 1671 (C=O); 3255 (NH). Спектр ЯМР 1H ($CDCl_3$), δ , м. д. (*J*, Гц): 0.86 - 0.95 (9H, м, 3x CH_3); 1.25-1.48 (19H, м, 3x $CH_3-(CH_2)_3$); 1.85 - 1.94 (4H, м, 2x Carb- CH_2-CH_2); 2.14 - 2.23 (2H, м, Btz- CH_2-CH_2); 4.31 (4H, т, $^3J=7.1$, 2x Carb- CH_2); 4.78 (2H, т, $^3J=7.1$, Btz- CH_2); 7.32 (2H, т, $^3J=7.2$, 2x H-6'); 7.40 - 7.49 (4H, м, 2x H-5',8'); 7.53 (2H, т, $^3J=7.5$, 2x H-7'); 8.08 (2H, с, H-5,6); 8.21 (2H, д, $^3J=7.8$, 2x H-1'); 8.50 (2H, с, 2x H-4'); 8.73 - 8.79 (4H, м, 2x H-2', 2x NH). Спектр ЯМР ^{13}C ($CDCl_3$), δ , м. д.: 14.0; 22.5; 22.5; 26.3; 26.9; 28.9; 30.1; 31.2; 31.5; 43.3; 56.8; 108.6; 109.1; 114.8; 119.7; 120.2; 120.7; 122.8; 123.8; 124.7; 125.1; 126.4; 137.8; 141.1; 142.5; 165.9. Найдено, %: С, 76.18; Н, 7.23; N, 12.46.

$C_{50}H_{57}N_7O_2$. Вычислено, %: С, 76.21; Н, 7.29; N, 12.44.

***N,N'*-(2-гексил-2*H*-бензо[*d*][1,2,3]триазол-4,7-диил)бис(3-(2-этилгексил)-[2,2'-**

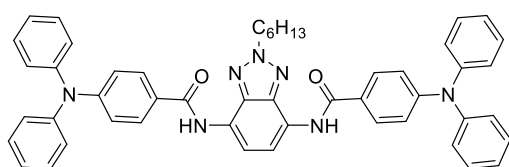
бифтиофен]-5-карбоксамид) (3.13f). Выход 1.18 г (75%). Белый порошок. Т. пл. = 94-95°C. ИК



спектр (KBr), ν , cm^{-1} : 1641 (C=O); 3263 (NH). Спектр ЯМР 1H ($DMCO-d_6$), δ , м. д. (*J*, Гц): 0.82 - 0.87 (15H, м, 5x CH_3); 1.23-1.36 (22H, м, 11x CH_2); 1.66 - 1.74 (2H, м, 2x Alk-CH); 2.03 - 2.10 (2H, м, N- CH_2-CH_2); 2.72 (4H, д, $^3J=7.2$, 2x C-3'- CH_2); 4.77 (2H, т, $^3J=7.2$, N- CH_2); 7.17 (2H, дд, $^3J=5.1$, $^3J=3.5$, 2x H-4''); 7.30 (2H, дд, $^3J=3.5$, $^4J=1.1$, 2x H-3''); 7.66 (2H, дд, $^3J=5.1$, $^4J=1.1$, 2x H-5''); 7.71 (2H, с, H-5,6); 8.02 (2H, с, 2x H-4'); 10.29 (2H, с, 2x NH). Спектр ЯМР ^{13}C ($DMCO-d_6$), δ , м. д.: 10.3; 13.4; 13.5; 21.5; 22.1; 25.2; 25.3; 27.8; 29.1; 30.3; 31.8; 32.8; 39.3; 56.0; 119.0; 124.2; 127.1;

127.7; 132.3; 134.2; 135.8; 136.3; 138.8; 139.5; 159.5. Найдено, %: С, 65.52; Н, 7.93; N, 8.28. $C_{46}H_{59}N_5O_2S_4$. Вычислено, %: С, 65.60; Н, 7.06; N, 8.32.

***N,N'*-(2-гексил-2H-бензо[d][1,2,3]триазол-4,7-диил)бис(4-(дифениламино)бензамид) (3.13g).** Выход 1.16 г (75%). Светло-жёлтый порошок. Т. пл. = 185-186°C. ИК спектр (KBr), ν , cm^{-1} :



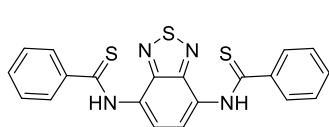
ν : 1672 (C=O); 3432 (NH). Спектр ЯМР 1H ($CDCl_3$), δ , м. д. (*J*, Гц): 0.89 (3H, т, $^3J=6.8$, CH_3); 1.30 - 1.40 (6H, м, CH_2 - $(CH_2)_3$); 2.01 - 2.15 (2H, м, N- CH_2 - CH_2); 4.69 (2H, т, $^3J=7.0$, N- CH_2); 7.09 - 7.19 (16H, м, 4x Ph-2'',4'',6'', 2x H-3',5');

7.33 (8H, т, $^3J=7.7$, 4x Ph-3'',5''); 7.83 (4H, д, $^3J=8.6$, 2x H-2',6'); 8.40 (2H, с, H-5,6); 8.55 (2H, с, 2x NH). Спектр ЯМР ^{13}C ($CDCl_3$), δ , м. д.: 13.9; 22.4; 26.2; 30.0; 31.2; 56.8; 114.7; 120.7; 123.7; 124.3; 125.7; 126.6; 128.4; 129.6; 137.7; 146.7; 151.3; 164.7. Найдено, %: С, 77.42; Н, 5.89; N, 12.69. $C_{50}H_{45}N_7O_2$. Вычислено, %: С, 77.39; Н, 5.85; N, 12.64.

***N,N'*-(бензо[с][1,2,5]тиадиазол-4,7-диил)диарил-5-карботиоамиды и *N,N'*-(2-гексил-2H-бензо[d][1,2,3]триазол-4,7-диил)диарил-5-карботиоамиды) 3.14a-d,f,g, 3.15a-d,f,g.** Общая методика.

Смесь амида **3.12a-d,f,g, 3.13a-d,f,g** (0.75 ммоль) и 600 мг (1.5 ммоль) реагента Лавессона в 10 мл безводного 1,4-диоксана нагревают при 90°C в атмосфере азота в течение 6 часов. Растворитель упаривают при пониженном давлении. Продукт очищают колоночной или флеш-хроматографией на силикагеле (хлороформ в качестве элюента) и промывают горячим этанолом.

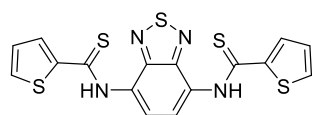
***N,N'*-(бензо[с][1,2,5]тиадиазол-4,7-диил)дибензтиоамид (3.14a).** Выход 241 мг (79%).



Оранжевый порошок. Т. пл. = 216-217°C. ИК спектр (KBr), ν , cm^{-1} : 1527 (C=S); 3334 (NH). Спектр ЯМР 1H ($CDCl_3$), δ , м. д. (*J*, Гц): 7.49 - 7.53 (4H, м, 2x H-3',5'); 7.55 - 7.59 (2H, м, 2x H-4'); 7.94 - 7.99 (4H, м, 2x H-2',6'); 9.69 (2H, с, H-5,6); 10.36 (с, 2H, 2x NH). Спектр ЯМР ^{13}C ($CDCl_3$), δ , м. д.: 117.7; 126.7; 128.0; 128.9; 131.5; 143.4; 148.6; 196.3. Найдено, %: С, 59.18; Н, 3.49; N, 13.82. $C_{20}H_{14}N_4S_3$.

Вычислено, %: С, 59.09; Н, 3.47; N, 13.78.

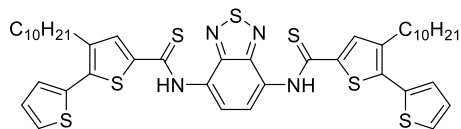
***N,N'*-(бензо[с][1,2,5]тиадиазол-4,7-диил)бис(тиофен-2-карботиоамид) (3.14b).** Выход



248 мг (79%). Оранжевый порошок. Т. пл. = 240-241°C. ИК спектр (KBr), ν , cm^{-1} : 1537 (C=S); 3341 (NH). Спектр ЯМР 1H ($DMCO-d_6$), δ , м. д. (*J*, Гц): 7.27 - 7.30 (2H, м, H-3'); 7.92 (2H, д, $^3J=4.9$, H-5'); 8.00 - 8.04 (4H, м, H-4'); 11.86 (2H, с, 2x NH). Спектр ЯМР ^{13}C ($DMCO-d_6$), δ , м. д.: 125.6; 126.6; 128.4; 130.4; 135.2; 147.2; 150.9; 188.7. Найдено, %: С, 46.01; Н, 2.43; N, 13.36. $C_{16}H_{10}N_4S_5$. Вычислено, %: С, 45.91;

Н, 2.41; N, 13.39.

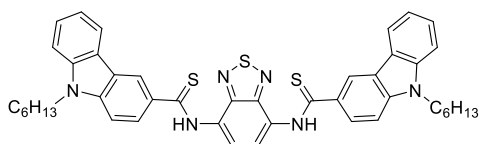
***N,N'*-(бензо[с][1,2,5]тиадиазол-4,7-диил)бис(3-децил-[2,2'-битиофен]-5-**



карботиоамид) (3.14c). Выход 485 мг (75%). Оранжевый порошок. Т. пл. = 116-117°C. ИК спектр (KBr), ν , cm^{-1} : 1532 (C=S); 3356 (NH). Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м. д. (J , Гц): 0.89-

0.91 (6H, м, 2x CH_3); 1.29-1.42 (28H, м, 2x CH_3 -(CH_2)₇); 1.66-1.73 (4H, м, 2x CH_3 -(CH_2)₇- CH_2); 2.75-2.79 (4H, м, 2x CH_3 -(CH_2)₈- CH_2); 7.08 (2H, дд, $^3J=5.1$, $^3J=3.7$, H-4''); 7.23 (2H, д, $^3J=3.7$, H-3''); 7.37 (2H, д, $^3J=5.1$, H-5''); 7.41 (2H, с, H-4'); 9.43 (2H, с, H-5,6); 10.12 (2H, с, NH). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3), δ , м. д.: 14.1; 22.7; 29.3; 29.4; 29.4; 29.6; 29.6; 29.6; 30.4; 31.9; 117.2; 126.5; 126.7; 126.9; 127.4; 127.7; 135.1; 140.2; 140.5; 145.1; 148.3; 183.9. Найдено, %: C, 61.27; H, 6.38; N, 6.40. $\text{C}_{44}\text{H}_{54}\text{N}_4\text{S}_7$. Вычислено, %: C, 61.21; H, 6.30; N, 6.49.

***N,N'*-(бензо[с][1,2,5]тиадиазол-4,7-диил)бис(9-гексил-9H-карбазол-3-карботиоамид)**

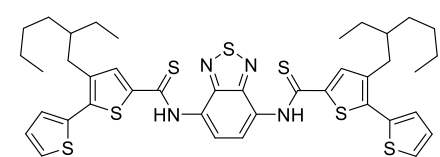


(3.14d). Выход 322 мг (57%). Оранжевый порошок. Т. пл. = 194-195°C. ИК спектр (KBr), ν , cm^{-1} : 1531 (C=S); 3352 (NH).

Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м. д. (J , Гц): 0.87 - 0.91 (6H, м, 2x CH_3); 1.27 - 1.43 (12H, м, 2x CH_3 -(CH_2)₃); 1.84 - 1.92 (4H, м, 2x N- CH_2 - CH_2); 4.29 (4H, т, $^3J=7.1$, N- CH_2); 7.27 - 7.32 (2H, м, 2x H-6'); 7.33 - 7.43 (4H, м, H-2',8'); 7.50 (2H, т, $^3J=7.3$, H-7'); 8.10 (2H, дд, $^3J=8.6$, $^4J=1.8$, 2x H-5'); 8.16 (2H, д, $^3J=7.6$, 2x H-1'); 8.74 (2H, д, $^4J=1.6$, H-4'); 9.64 (2H, с, H-5,6); 10.37 (2H, с, 2x NH). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3), δ , м. д.: 14.0; 22.5; 26.9; 28.9; 31.5; 43.4; 108.5; 109.2; 117.6; 119.8; 119.9; 120.8; 122.8; 123.0; 124.6; 126.5; 128.0; 134.0; 141.2; 142.4; 148.7; 195.9. Найдено, %: C, 70.19; H, 5.93; N, 11.09. $\text{C}_{44}\text{H}_{44}\text{N}_6\text{S}_3$. Вычислено, %: C, 70.18; H, 5.89; N, 11.16.

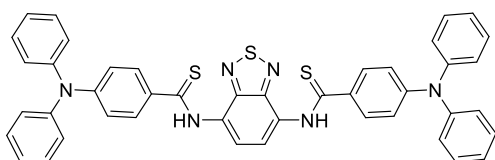
***N,N'*-(бензо[с][1,2,5]тиадиазол-4,7-диил)бис(3-(2-этилгексил)-[2,2'-битиофен]-5-**

карботиоамид) (3.14f). Выход 400 мг (63%). Жёлтый порошок. Т. пл. = 124-125°C. ИК спектр



(KBr), ν , cm^{-1} : 1532 (C=S); 3366 (NH). Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м. д. (J , Гц): 0.87 - 0.91 (12H, м, 4x CH_3); 1.29 - 1.41 (16H, м, 8x CH_2); 1.66 - 1.71 (2H, м, 2x Alk-CH); 2.72 (4H, д, $^3J=7.4$, 2x C-3'- CH_2); 7.07 (2H, дд, $^3J=5.1$, $^3J=3.6$, 2x H-4''); 7.23 (2H, дд, $^3J=3.6$, $^4J=1.2$, 2x H-3''); 7.37 - 7.38 (4H, м, 2x H-4',5''); 9.42 (2H, с, H-5,6); 10.13 (2H, с, 2x NH). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3), δ , м. д.: 10.7; 14.2; 23.1; 25.7; 28.6; 32.4; 33.6; 40.0; 117.1; 126.7; 127.0; 127.2; 127.4; 127.6; 135.1; 139.8; 140.7; 145.1; 148.4; 184.1. Найдено, %: C, 59.60; H, 5.83; N, 6.98. $\text{C}_{40}\text{H}_{46}\text{N}_4\text{S}_7$. Вычислено, %: C, 59.52; H, 5.74; N, 6.94.

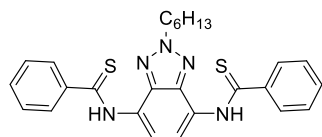
***N,N'*-(бензо[с][1,2,5]тиадиазол-4,7-диил)бис(4-(дифениламино)бензтиоамид) (3.14g).**



Выход 506 мг (91%). Оранжевый порошок. Т. пл. = 242-243°C. ИК спектр (KBr), ν , cm^{-1} : 1585 (C=S); 3353 (NH). Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м. д. (J , Гц): 7.05 (4H, д, $^3J=8.8$, 2x H-3',5'); 7.13 - 7.20 (12H, м, 4x Ph-2'',4'',6''); 7.34 (8H,

т, $^3J=7.9$, 4х Ph-3'',5''); 7.87 (4H, д, $^3J=8.8$, 2х H-2',6'); 9.62 (2H, с, H-5,6); 10.25 (2H, с, 2х NH). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3), δ , м. д.: 117.7; 120.4; 124.5; 125.8; 128.0; 128.1; 129.6; 135.1; 146.6; 148.7; 151.3; 194.4. Найдено, %: С, 71.31; Н, 4.33; N, 11.31. $\text{C}_{44}\text{H}_{32}\text{N}_6\text{S}_3$. Вычислено, %: С, 71.32; Н, 4.35; N, 11.34.

***N,N'*-(2-гексил-2H-бензо[d][1,2,3]триазол-4,7-диил)дибензтиоамид (3.15a).** Выход 245

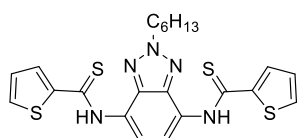


мг (69%). Жёлтый порошок. Т. пл. = 136-137°C. ИК спектр (KBr), ν , cm^{-1} :

1537 (C=S); 3363 (NH). Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м. д. (J, Гц): 0.87 - 0.94 (3H, м, CH_3); 1.30 - 1.41 (6H, м, $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_3$); 2.09 - 2.15 (2H, м, N-

CH_2-CH_2); 4.73 (2H, т, $^3J=7.1$, N- CH_2); 7.45 - 7.58 (6H, м, 2х H-3',4',5'); 7.94 (4H, д, $^3J=7.2$, 2х H-2',6'); 9.30 (2H, с, H-5,6); 9.92 (2H, с, 2х NH). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3), δ , м. д.: 14.1; 22.4; 26.0; 30.0; 31.1; 57.0; 115.4; 126.2; 126.7; 128.8; 131.5; 138.1; 143.4; 196.0. Найдено, %: С, 66.00; Н, 5.81; N, 14.75. $\text{C}_{26}\text{H}_{27}\text{N}_5\text{S}_2$. Вычислено, %: С, 65.93; Н, 5.75; N, 14.79.

***N,N'*-(2-гексил-2H-бензо[d][1,2,3]триазол-4,7-диил)бис(тиофен-2-карботиоамид)**



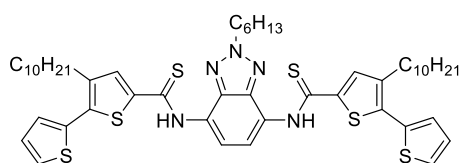
(3.15b). Выход 248 мг (68%). Оранжевый порошок. Т. пл. = 177-178°C. ИК

спектр (KBr), ν , cm^{-1} : 1537 (C=S); 3370 (NH). Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ ,

м. д. (J, Гц): 0.89 - 0.94 (3H, м, CH_3); 1.32 - 1.42 (6H, м, $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_3$); 2.10

- 2.18 (2H, м, N- CH_2-CH_2); 4.74 (2H, т, $^3J=7.1$, N- CH_2); 7.14 (2H, дд, $^3J=5.1$, $^3J=3.9$, H-4'); 7.56 - 7.60 (4H, м, 2х H-3',5'); 9.04 (2H, с, H-5,6); 9.81 (2H, с, 2х NH). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3), δ , м. д.: 14.0; 22.4; 26.2; 30.0; 31.2; 57.1; 115.9; 123.6; 125.9; 128.1; 133.5; 138.4; 149.1; 185.2. Найдено, %: С, 54.45; Н, 4.81; N, 14.41. $\text{C}_{22}\text{H}_{23}\text{N}_5\text{S}_4$. Вычислено, %: С, 54.40; Н, 4.77; N, 14.42.

***N,N'*-(2-гексил-2H-бензо[c][1,2,3]триазол-4,7-диил)бис(3-децил-[2,2'-битиофен]-5-**



карботиоамид) (3.15c). Выход 453 мг (75%). Оранжевый

порошок. Т. пл. = 92-94°C. ИК спектр (KBr), ν , cm^{-1} : 1536

(C=S); 3366 (NH). Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м. д. (J, Гц): 0.87-

0.92 (9H, м, 3х CH_3); 1.28-1.42 (34H, м, 2х (C_{10}) $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_7$,

(C_6) $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_4$); 1.64-1.72 (4H, м, 2х (C_{10}) $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_7-\text{CH}_2$); 2.14-2.21 (2H, м, (C_6) $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_4-$

CH_2); 2.77 (4H, т, $^3J=7.8$, 2х (C_{10}) $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_8-\text{CH}_2$); 4.79 (2H, т, $^3J=7.1$, (C_6) N- CH_2); 7.09 (2H, дд,

$^3J=5.1$, $^3J=3.5$, 2х H-4''); 7.24 (2H, дд, $^3J=3.5$, $^4J=1.0$, 2х H-3''); 7.38 (2H, дд, $^3J=5.1$, $^4J=1.0$, 2х H-

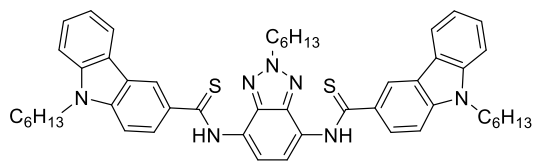
5''); 7.41 (2H, с, 2х H-4'); 9.01 (2H, с, H-5,6); 9.72 (2H, с, 2х NH). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3), δ , м.

д.: 14.0; 14.1; 22.4; 22.7; 26.2; 29.3; 29.4; 29.5; 29.5; 29.6; 29.6; 30.0; 30.5; 31.2; 31.2; 57.1; 116.0;

125.9; 126.6; 126.8; 126.9; 127.6; 135.1; 138.4; 139.6; 140.4; 145.1; 184.5. Найдено, %: С, 64.59; Н,

7.34; N, 7.59. $\text{C}_{50}\text{H}_{67}\text{N}_5\text{S}_6$. Вычислено, %: С, 64.54; Н, 7.26; N, 7.53.

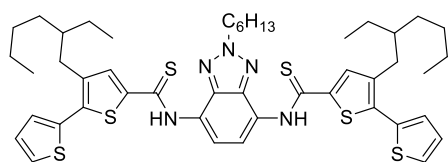
***N,N'*-(2-гексил-2*H*-бензо[*d*][1,2,3]триазол-4,7-диил)бис(9-гексил-9*H*-карбазол-3-карботиоамид) (3.15d).** Выход 498 мг (81%). Жёлтый порошок. Т. пл. = 154-156°C. ИК спектр



(KBr), ν , cm^{-1} : 1535 (C=S); 3482 (NH). Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м. д. (*J*, Гц): 0.87 - 0.93 (9H, м, 3x CH_3); 1.31 - 1.41 (18H, м, 9x CH_2); 1.84 - 1.92 (4H, м, Carb- $\text{CH}_2\text{-CH}_2$); 2.16 (2H, м, Btz- $\text{CH}_2\text{-CH}_2$); 4.29 (4H, т, $^3J=7.0$, 2x Carb- CH_2); 4.75 (2H, т, $^3J=7.0$, Btz- CH_2); 7.30 (2H, т, $^3J=7.4$, 2x H-6'); 7.38 - 7.48 (4H, м, 2x H-5',8'); 7.52 (2H, т, $^3J=7.7$, 2x H-7'); 8.09 (2H, д, $^3J=7.5$, 2x H-1'); 8.18 (2H, д, $^3J=7.5$, 2x H-2'); 8.74 (2H, с, 2x H-4'); 9.22 (2H, с, H-5,6); 9.99 (2H, с, 2x NH). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3), δ , м. д.: 14.0; 22.4; 22.5; 26.2; 26.9; 28.9; 30.0; 31.2; 31.5; 43.3; 57.0; 108.4; 109.2; 116.0; 119.7; 119.9; 120.7; 122.7; 123.0; 124.8; 126.4; 126.6; 134.3; 138.7; 141.2; 142.3; 196.4. Найдено, %: C, 73.25; H, 7.06; N, 11.98. $\text{C}_{50}\text{H}_{57}\text{N}_7\text{S}_2$.

Вычислено, %: C, 73.22; H, 7.01; N, 11.95.

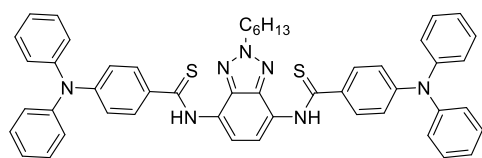
***N,N'*-(2-гексил-2*H*-бензо[*d*][1,2,3]триазол-4,7-диил)бис(3-(2-этилгексил)-[2,2'-**



бифиофен]-5-карботиоамид) (3.15f). Выход 460 мг (69%).

Жёлтый порошок. Т. пл. = 139-140°C. ИК спектр (KBr), ν , cm^{-1} : 1530 (C=S); 3353 (NH). Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м. д. (*J*, Гц): 0.86 - 0.93 (15H, м, 5x CH_3); 1.28 - 1.40 (22H, м, 11x CH_2); 1.64 - 1.70 (2H, м, 2x Alk-CH); 2.13 - 2.20 (2H, м, N- $\text{CH}_2\text{-CH}_2$); 2.73 (4H, д, $^3J=7.2$, 2x C-4'- CH_2); 4.77 (2H, т, $^3J=7.2$, N- CH_2); 7.10 (2H, дд, $^3J=5.2$, $^3J=3.5$, H-4''); 7.25 (2H, дд, $^3J=3.5$, $^4J=1.2$, H-3''); 7.39 (2H, дд, $^3J=5.2$, $^4J=1.2$, H-5''); 7.41 (2H, с, 2x H-4'); 9.06 (2H, с, H-5,6); 9.75 (2H, с, 2x NH). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3), δ , м. д.: 10.7; 14.0; 14.1; 22.4; 23.1; 25.7; 26.2; 28.6; 30.0; 31.2; 32.5; 33.6; 40.1; 57.1; 116.0; 126.0; 126.7; 127.3; 127.4; 127.6; 135.1; 138.5; 139.7; 140.0; 145.2; 184.6. Найдено, %: C, 63.27; H, 6.93; N, 8.08. $\text{C}_{46}\text{H}_{59}\text{N}_5\text{S}_6$. Вычислено, %: C, 63.19; H, 6.80; N, 8.01.

***N,N'*-(2-гексил-2*H*-бензо[*d*][1,2,3]триазол-4,7-диил)бис(4-(дифениламино)бензотиоамид) (3.15g).** Выход 430 мг (71%). Жёлтый порошок. Т. пл. = 205-207°C. ИК спектр



(KBr), ν , cm^{-1} : 1585 (C=S); 3356 (NH). Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м. д. (*J*, Гц): 0.86 - 0.91 (3H, м, CH_3); 1.27 - 1.40 (6H, м, $\text{CH}_3\text{-(CH}_2\text{)}_3$); 2.09 - 2.15 (2H, м, N- $\text{CH}_2\text{-CH}_2$); 4.72 (2H, т, $^3J=7.0$, N- CH_2); 7.06 (4H, д, $^3J=8.6$, 2x H-3',5'); 7.14 - 7.21 (12H, м, 4x Ph-2'',4'',6''); 7.34 (8H, т, $^3J=7.7$, 4x Ph-3'',5''); 7.85 (4H, д, $^3J=8.6$, 2x H-2',6'); 9.21 (2H, с, H-5,6); 9.83 (2H, с, 2x NH). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3), δ , м. д.: 14.0; 22.4; 26.2; 30.1; 31.1; 57.0; 115.9; 120.6; 124.4; 125.7; 126.4; 128.2; 129.6; 135.4; 138.6; 146.7; 151.1; 194.7. Найдено, %: C, 74.29; H, 5.63; N, 12.12. $\text{C}_{50}\text{H}_{45}\text{N}_7\text{S}_2$. Вычислено, %: C, 74.32; H, 5.61; N, 12.13.

5,8-Бис(арил)дитиазоло[4',5':3,4;5'',4'':5,6]бензо[1,2-с][1,2,5]тиадиазолы 3.16a-d,f,g и 2-гексил-5,8-бис(арил)-2H-дитиазоло[4',5':3,4;5'',4'':5,6]бензо[1,2-d][1,2,3]триазолы 3.17a-d,f,g. Общие методики.

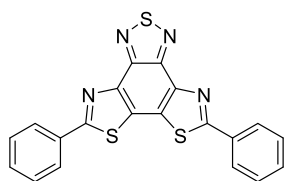
Метод А. Фотореактор периодического действия.

Раствор тиаанилида **3.14**, **3.15** (0.4 ммоль) и 200 мг (0.8 ммоль) хлоранила в 40 мл сухого ТГФ помещают в кварцевую пробирку объемом 50 мл ($d=1.5$ см) и облучают при перемешивании светодиодами с максимумом длины волны испускания 440 нм (суммарная мощность 80 Вт) в течение 4-6 часов (мониторинг с использованием ТСХ). После исчезновения исходного тиаанилида в смеси ТГФ отгоняют. Тиазолы **3.16**, **3.17** очищают колоночной хроматографией (силикагель, хлороформ в качестве элюента).

Метод Б. Проточный фотореактор.

Реакцию проводят в некоммерческом проточном фотореакторе используя FEP-капилляр ($d=1$ мм, $D=1.6$ мм, $V=10$ мл). Облучение проводят LED-лампами (4 шт, $\lambda_{\max}=440$ нм, общая мощность 80 Вт), охлаждаемыми воздушными вентиляторами. Расстояние от источника света до капилляра составляет 3 см. Раствор тиаанилида **3.14f**, **3.15f** (0.4 ммоль) и хлоранила (200 мг, 0.8 ммоль) в 40 мл сухого 1,2-дихлорэтана облучают в проточном реакторе в течение одного цикла (20 минут). Растворитель отгоняют при пониженном давлении. Продукт очищают колоночной хроматографией (хлороформ в качестве элюента).

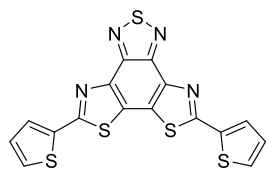
5,8-Дифенилдитиазоло[4',5':3,4;5'',4'':5,6]бензо[1,2-с][1,2,5]тиадиазол (3.16a). Метод



А. Выход 147 мг (91%). Жёлтый порошок. Т. пл. $> 250^{\circ}\text{C}$. ИК спектр (KBr), ν , cm^{-1} : 1462 (C=N). Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м. д. (J , Гц): 7.53 - 7.58 (6H, м, 2x H-3',4',5'); 8.24 (4H, дд, $^3J=6.6$, $^3J=2.8$, 2x H-2',6'). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3), δ , м. д.: 127.6; 128.8; 129.2; 131.5; 132.8; 143.5; 149.6; 168.9.

Найдено, %: С, 59.72; Н, 2.53; N, 13.95. $\text{C}_{20}\text{H}_{10}\text{N}_4\text{S}_3$. Вычислено, %: С, 59.68; Н, 2.50; N, 13.92.

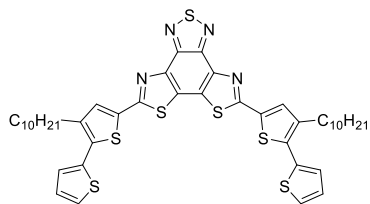
5,8-Ди(тиофен-2-ил)дитиазоло[4',5':3,4;5'',4'':5,6]бензо[1,2-с][1,2,5]тиадиазол (3.16b).



Метод А. Выход 144 мг (87%). Жёлтый порошок. Т. пл. $> 250^{\circ}\text{C}$. ИК спектр (KBr), ν , cm^{-1} : 1463 (C=N). Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м. д. (J , Гц): 7.18 (2H, дд, $^3J=4.7$, $^3J=3.5$, 2x H-4'), 7.58 (2H, д, $^3J=4.7$, 2x H-5'), 7.77 (2H, д, $^3J=3.5$, 2x H-3'). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3), δ , м. д.: 128.0; 128.3; 128.9; 130.2; 136.4;

143.1; 149.3; 162.1. Найдено, %: С, 46.42; Н, 1.47; N, 13.54. $\text{C}_{16}\text{H}_6\text{N}_4\text{S}_5$. Вычислено, %: С, 46.36; Н, 1.46; N, 13.52.

5,8-Бис(3-децил-[2,2'-битиофен]-5-ил)дитиазоло[4',5':3,4;5'',4'':5,6]бензо[1,2-



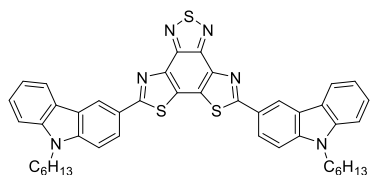
с][1,2,5]тиадиазол (3.16с). Метод А. Выход 278 мг (81%).

Оранжевый порошок. Т. пл. = 207–208°C. ИК спектр (KBr), ν , см⁻¹:

1550 (C=N). Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃), δ , м. д. (*J*, Гц): 0.88–0.92 (6H, м, 2x CH₃); 1.29–1.42 (28H, м, 2x CH₃-(CH₂)₇); 1.63–1.69 (4H, м, 2x

CH₃-(CH₂)₇-CH₂); 2.70 (4H, т, ³*J*=7.8, 2x CH₃-(CH₂)₈-CH₂); 7.07 (2H, дд, ³*J*=5.1, ³*J*=3.7, 2x H-4''); 7.20 (2H, д, ³*J*=3.7, 2x H-3''); 7.35 (2H, д, ³*J*=5.1, 2x H-5''); 7.41 (2H, с, 2x H-4'). Спектр ЯМР ¹³C (CDCl₃), δ , м. д.: 14.1; 22.7; 29.3; 29.4; 29.4; 29.5; 29.6; 29.6; 30.3; 31.9; 126.3; 126.6; 127.6; 127.7; 131.2; 133.0; 135.2; 135.8; 140.3; 142.9; 149.0; 161.4. Найдено, %: C, 61.60; H, 5.89; N, 6.55. C₄₄H₅₀N₄S₇. Вычислено, %: C, 61.50; H, 5.87; N, 6.52.

5,8-Бис(9-гексил-9H-карбазол-3-ил)дитиазоло[4',5':3,4;5'',4'':5,6]бензо[1,2-



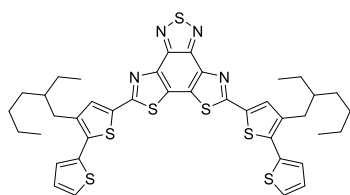
с][1,2,5]тиадиазол (3.16d). Метод А. Выход 255 мг (85%).

Оранжевый порошок. Т. пл. = 133–135°C. ИК спектр (KBr), ν , см⁻¹:

1450 (C=N). Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃), δ , м. д. (*J*, Гц): 0.82 - 0.86 (6H, м, 2x CH₃); 1.23 - 1.34 (12H, м, 2x CH₃-(CH₂)₃); 1.71 - 1.80 (4H, м, N-

CH₂-CH₂); 4.05 (4H, т, ³*J*=7.3, N-CH₂); 7.07 (2H, д, ³*J*=8.4, 2x H-8'); 7.19 - 7.23 (4H, м, 2x H-1',6'); 7.34 (2H, т, ³*J*=7.5, 2x H-7'); 7.91 (2H, дд, ³*J*=8.5, ⁴*J*=1.3, 2x H-5'); 8.06 (2H, д, ³*J*=7.2, 2x H-2'); 8.67 (2H, с, 2x H-4'). Спектр ЯМР ¹³C (CDCl₃), δ , м. д.: 13.9; 22.5; 26.9; 28.8; 31.4; 43.1; 108.3; 109.0; 119.6; 120.7; 122.6; 122.9; 123.6; 125.0; 126.3; 127.8; 140.8; 141.7; 142.4; 149.0; 169.3. Найдено, %: C, 70.59; H, 5.40; N, 11.20. C₄₄H₄₀N₆S₃. Вычислено, %: C, 70.56; H, 5.38; N, 11.22.

5,8-Бис(3-(2-этилгексил)-[2,2'-битиофен]-5-ил)дитиазоло[4',5':3,4;5'',4'':5,6]бензо[1,2-



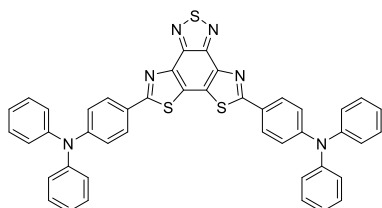
с][1,2,5]тиадиазол (3.16f). Метод А. Выход 241 мг (75%). Метод В.

Выход 260 мг (81%). Оранжевый порошок. Т. пл. = 215–216°C. ИК

спектр (KBr), ν , см⁻¹: 1478 (C=N). Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃), δ , м. д. (*J*, Гц): 0.85 - 0.89 (12H, м, 4x CH₃); 1.27 - 1.39 (16H, м, 8x CH₂); 1.65 -

1.69 (2H, м, 2x Alk-CH); 2.67 (4H, д, ³*J*=7.2, 2x C-3'-CH₂); 7.09 (2H, дд, ³*J*=5.1, ³*J*=3.7, 2x H-4''); 7.22 (2H, дд, ³*J*=3.7, ⁴*J*=0.8, 2x H-3''); 7.36 (2H, дд, ³*J*=5.1, ⁴*J*=0.8, 2x H-5''); 7.45 (с, 2H, 2x H-4'). Спектр ЯМР ¹³C (CDCl₃), δ , м. д.: 10.7; 14.1; 23.0; 25.7; 28.6; 32.5; 33.5; 40.1; 126.4; 127.0; 127.6; 127.8; 131.8; 133.2; 135.1; 136.3; 139.7; 143.0; 149.1; 161.5. Найдено, %: C, 59.90; H, 5.33; N, 7.08. C₄₀H₄₂N₄S₇. Вычислено, %: C, 59.81; H, 5.27; N, 6.98.

4,4'-(Дитиазоло[4',5':3,4;5'',4'':5,6]бензо[1,2-с][1,2,5]тиадиазол-5,8-диил)бис(*N,N*-



дифениланилин) (3.16g). Метод А. Выход 240 мг (81%).

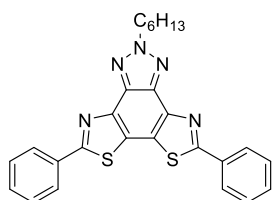
Оранжевый порошок. Т. пл. > 250°C. ИК спектр (KBr), ν , см⁻¹: 1463

(C=N). Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃), δ , м. д. (*J*, Гц): 7.08 - 7.21 (16H, м, 4x Ph-2'',4'',6'', 2x H-3',5'); 7.34 (8H, т, ³*J*=7.8, 4x Ph-3'',5''); 7.99

(4H, д, $^3J=8.6$, 2x H-2',6'). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3), δ , м. д.: 121.2; 124.3; 125.5; 125.7; 128.1; 128.5; 129.6; 143.1; 146.7; 149.4; 150.7; 168.3. Найдено, %: С, 71.72; Н, 3.85; N, 11.43. $\text{C}_{44}\text{H}_{28}\text{N}_6\text{S}_3$. Вычислено, %: С, 71.71; Н, 3.83; N, 11.40.

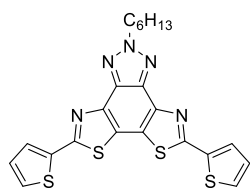
2-Гексил-5,8-дифенил-2H-дитиазоло[4',5':3,4;5'',4'':5,6]бензо[1,2-d][1,2,3]триазол

(3.17a). Метод А. Выход 145 мг (77%). Светло-жёлтый порошок. Т. пл. = 221-222°C. ИК спектр (KBr), ν , cm^{-1} : 1462 (C=N). Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м. д. (J , Гц): 0.87 - 0.91 (3H, м, CH_3); 1.29 - 1.46 (6H, м, $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_3$); 2.21 - 2.29 (2H, м, N- CH_2-CH_2); 4.89 (2H, т, $^3J=7.3$, N- CH_2); 7.47 - 7.52 (6H, м, 2x H-3',4',5'); 8.19 (4H, дд, $^3J=6.7$, $^3J=2.9$, 2x H-2',6'). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3), δ , м. д.: 13.9; 22.4; 26.3; 30.22; 31.2; 56.8; 125.7; 127.4; 129.0; 131.0; 133.1; 139.1; 141.9; 168.2. Найдено, %: С, 66.53; Н, 4.97; N, 14.94. $\text{C}_{26}\text{H}_{23}\text{N}_5\text{S}_2$. Вычислено, %: С, 66.50; Н, 4.94; N, 14.91.



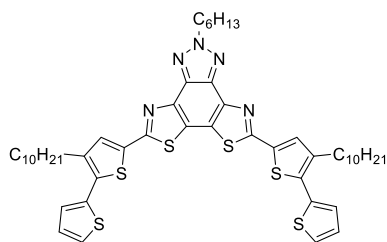
2-Гексил-5,8-ди(тиофен-2-ил)-2H-дитиазоло[4',5':3,4;5'',4'':5,6]бензо[1,2-d][1,2,3]триазол (3.17b). Метод А.

Выход 166 мг (86%). Жёлтый порошок. Т. пл. > 250°C. ИК спектр (KBr), ν , cm^{-1} : 1463 (C=N). Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м. д. (J , Гц): 0.89 (3H, т, $^3J=6.6$, CH_3); 1.25 - 1.46 (6H, м, $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_3$); 2.20 - 2.28 (2H, м, N- CH_2-CH_2); 4.89 (2H, т, $^3J=7.1$, N- CH_2); 7.14-7.16 (2H, м, H-4'); 7.53 (2H, д, $^3J=4.9$, H-5'); 7.73 (2H, д, $^3J=3.3$, H-3'). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3), δ , м. д.: 13.9; 22.4; 26.3; 30.2; 31.2; 56.9; 125.0; 128.1; 128.4; 129.6; 136.8; 138.9; 141.5; 161.5. Найдено, %: С, 54.88; Н, 4.01; N, 14.51. $\text{C}_{22}\text{H}_{19}\text{N}_5\text{S}_4$. Вычислено, %: С, 54.86; Н, 3.98; N, 14.54.



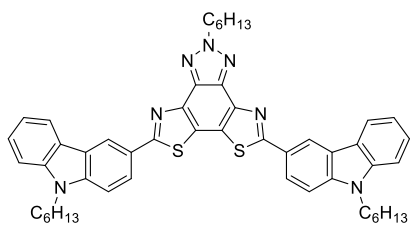
2-Гексил-5,8-бис(3-децил-[2,2'-битиофен]-5-ил)-2H-дитиазоло[4',5':3,4;5'',4'':5,6]бензо[1,2-d][1,2,3]триазол (3.17c). Метод А.

Выход 285 мг (77%). Оранжевый порошок. Т. пл. = 167-169°C. ИК спектр (KBr), ν , cm^{-1} : 1545 (C=N). Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м. д. (J , Гц): 0.88-0.91 (9H, м, 3x CH_3); 1.29-1.42 (34H, м, 2x (C_{10}) $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_7$, (C_6) $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_4$); 1.66-1.73 (4H, м, 2x (C_{10}) $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_7-\text{CH}_2$); 2.20-2.27 (2H, м, (C_6) $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_4-\text{CH}_2$); 2.77 (4H, т, $^3J=7.8$, 2x (C_{10}) $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_8-\text{CH}_2$); 4.88 (2H, т, $^3J=7.2$, (C_6) N- CH_2); 7.10 (2H, дд, $^3J=5.1$, $^3J=3.5$, 2x H-4''); 7.23 (2H, дд, $^3J=3.5$, $^4J=1.0$, 2x H-3''); 7.37 (2H, дд, $^3J=5.1$, $^4J=1.0$, 2x H-5''); 7.54 (2H, с, 2x H-4). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3), δ , м. д.: 13.9; 14.1; 22.4; 22.7; 26.3; 29.3; 29.4; 29.4; 29.5; 29.6; 29.6; 30.2; 30.4; 31.3; 31.9; 56.8; 124.9; 126.2; 126.5; 127.6; 131.0; 133.7; 135.2; 135.4; 138.9; 140.4; 141.5; 161.0. Найдено, %: С, 64.77; Н, 6.95; N, 7.61. $\text{C}_{50}\text{H}_{63}\text{N}_5\text{S}_6$. Вычислено, %: С, 64.82; Н, 6.85; N, 7.56.



2-Гексил-5,8-бис(9-гексил-9H-карбазол-3-ил)-2H-

дитиазоло[4',5':3,4;5'',4'':5,6]бензо[1,2-d][1,2,3]триазол (3.17d). Метод А. Выход 281 мг (86%).

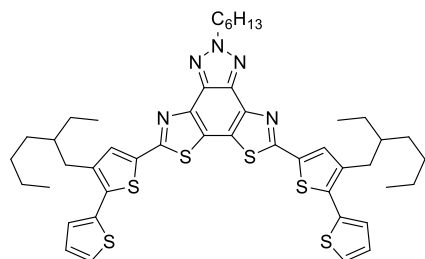


Жёлтый порошок. Т. пл. = 240-241°C. ИК спектр (KBr), ν , cm^{-1} : 1451 (C=N). Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м. д. (J , Гц): 0.85 - 0.94 (9H, м, 3x CH_3); 1.26 - 1.51 (19H, м, 3x $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_3$); 1.81-1.89 (4H, м, 2x Carb- CH_2-CH_2); 2.28 - 2.32 (2H, м, Btz- CH_2-CH_2); 4.21 (4H, т, $^3J=7.3$, 2x Carb- CH_2); 4.91 (2H, т, $^3J=7.3$, Btz- CH_2); 7.28 - 7.36

(6H, м, 2x H-1',6',8'); 7.44 - 7.49 (2H, м, 2x H-7'); 8.12 (2H, дд, $^3J=8.5$, $^4J=1.7$, 2x H-5'); 8.19 (2H, д, $^3J=7.6$, 2x H-2'); 8.93 (2H, д, $^4J=1.6$, 2x H-4'). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3), δ , м. д.: 14.0; 22.5; 26.4; 26.9; 28.9; 30.4; 31.3; 31.5; 43.2; 56.7; 108.7; 109.0; 119.6; 119.8; 120.8; 122.9; 123.2; 124.3; 125.1; 126.2; 125.2; 139.0; 141.0; 141.3; 141.9; 169.1. Найдено, %: C, 73.59; H, 6.51; N, 11.98. $\text{C}_{50}\text{H}_{53}\text{N}_7\text{S}_2$. Вычислено, %: C, 73.58; H, 6.55; N, 12.01.

5,8-Бис(3-(2-этилгексил)-[2,2'-битиофен]-5-ил)-2-гексил-2H-

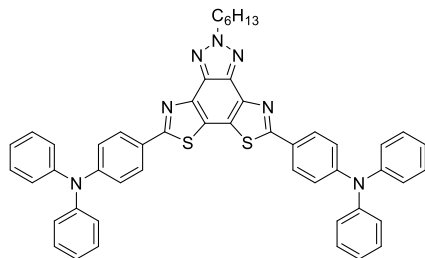
дитиазоло[4',5':3,4;5'',4'':5,6] бензо[1,2-d][1,2,3]триазол (3.17f). Метод А. Выход 268 мг (77%).



Метод В. Выход 279 мг (80%). Оранжевый порошок. Т. пл. = 220-221°C. ИК спектр (KBr), ν , cm^{-1} : 1479 (C=N). Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м. д. (J , Гц): 0.86 - 0.91 (15H, м, 5x CH_3); 1.27 - 1.42 (22H, м, 11x CH_2); 1.68 - 1.72 (2H, м, 2x Alk-CH); 2.20 - 2.27 (2H, м, N- CH_2-CH_2); 2.72 (4H, д, $^3J=7.2$, 2x C-3'- CH_2); 4.88 (2H, т, $^3J=7.2$, N- CH_2); 7.11 (2H, дд, $^3J=5.2$, $^3J=3.5$, 2x H-4''); 7.23 (2H, дд, $^3J=3.5$, $^4J=1.0$, 2x H-3''); 7.38 (2H, дд, $^3J=5.1$, $^4J=1.0$, 2x H-5''); 7.55 (2H, с, 2x H-4'). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3), δ , м. д.: 10.7; 13.9; 14.1; 22.4; 23.0; 25.8; 26.3; 28.7; 30.2; 31.3; 32.5; 33.5; 40.2; 56.9; 124.9; 126.3; 127.0; 127.6; 131.5; 133.8; 135.3; 135.7; 138.9; 139.8; 141.6; 161.1. Найдено, %: C, 63.40; H, 6.33; N, 7.98. $\text{C}_{46}\text{H}_{55}\text{N}_5\text{S}_6$.

Вычислено, %: C, 63.48; H, 6.37; N, 8.05.

4,4'-(2-Гексил-2H-дитиазоло[4',5':3,4;5'',4'':5,6]бензо[1,2-d][1,2,3]триазол-5,8-



диил)бис(N,N-дифениланилин) (3.17g). Метод А. Выход 254 мг (79%). Жёлтый порошок. Т. пл. = 228-229°C. ИК спектр (KBr), ν , cm^{-1} : 1465 (C=N). Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м. д. (J , Гц): 0.87 - 0.91 (3H, м, CH_3); 1.28 - 1.46 (6H, м, $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_3$); 2.19-2.29 (2H, м, N- CH_2-CH_2); 4.89 (2H, т, $^3J=7.2$, N- CH_2); 7.10 - 7.16 (8H, м, 2x H-3',5', 4x Ph-4''); 7.17 - 7.21 (8H, м, 4x Ph-2'',6''); 7.31 - 7.36 (8H, м, 4x Ph-3'',5''); 8.02 - 8.06 (4H, м, 2x H-2',6'). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3), δ , м. д.: 13.9; 22.4; 26.3; 30.2; 31.3; 56.8; 121.5; 124.1; 125.1; 125.5; 126.1; 128.4; 129.5; 139.0; 141.6; 146.8; 150.4; 167.8. Найдено, %: C, 74.72; H, 5.17; N, 12.21. $\text{C}_{50}\text{H}_{41}\text{N}_7\text{S}_2$. Вычислено, %: C, 74.69; H, 5.14; N, 12.19.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. Разработан новый подход к синтезу конденсированных производных бензо[*b*]тиофен-2-карбоксилатов, основанный на иодпрототируемой фотоциклизации эфиров 4,5-диарилзамещенных тиофен-2-карбоновых кислот, доступных реакцией Фисельмана из 3-хлоракираладегидов и эфиров тиогликолевой кислоты.
2. На основе конденсированных производных бензо[*b*]тиофена и их предшественников синтезированы ансамбли сопряженных гетероциклов «донор-акцептор-донор», содержащие в качестве акцепторного фрагмента 1,3,4-оксадиазол и 1,3,4-тиадиазол. Показано, что при переходе от производных 2,3-диарилзамещенных тиофенов к конденсированным производным бензо[*b*]тиофена растет квантовый выход люминесценции и уменьшается ширина энергетической щели сопряженной системы. Замена 1,3,4-тиадиазола на 1,3,4-оксадиазол, а также арильного заместителя на алкильный в положении С(3) тиофенового ядра приводит к росту квантового выхода и увеличению ширины энергетической щели.
3. Установлено, что Pd-катализируемая циклизация 5-иод-4-(арилосиметил)тиофен-2-карбальдегидов протекает с большими выходами 4*H*-тиено[3,2-*c*]хромен-2-карбальдегидов при наличии в бензольном ядре донорных заместителей, а фотоциклизация – в случае акцепторных заместителей. Разработан фотохимический способ получения 4*H*-тиено[3,2-*c*]хроменов, изучены их фотофизические свойства. Показано, что эти соединения могут быть использованы в качестве красителей для скрытого маркирования.
4. Разработан способ получения бензо[1,2-*d*:4,3-*d'*]бистиазолов, а также ранее неизвестных бистиазоло[4',5':3,4;5'',4'':5,6]бензо[1,2-*c*][1,2,5]тиадиазолов и -[1,2-*d*][1,2,3]триазолов, основанный на окислительной фотоциклизации соответствующих бистиаомидов в присутствии хлоранила.
5. Изучены фотофизические, электрохимические и электронные свойства 2,7-дизамещенных бензо[1,2-*d*:4,3-*d'*]бистиазолов, а также 5,8-дизамещенных бистиазоло[4',5':3,4;5'',4'':5,6]-бензо[1,2-*c*][1,2,5]тиадиазолов и бензо[1,2-*d*][1,2,3]триазолов, выявлены закономерности «структура – свойство». Показано, что ширина энергетической щели для соединений с одинаковыми заместителями падает в ряду бензо[1,2-*d*:4,3-*d'*]бистиазол > бистиазоло[4',5':3,4;5'',4'':5,6]бензо[1,2-*d*][1,2,3]триазол > бистиазоло[4',5':3,4;5'',4'':5,6]-бензо[1,2-*c*][1,2,5]тиадиазол.
6. Изучены спектроэлектрохимические свойства полимерных пленок 2,7-дизамещенных бензо[1,2-*d*:4,3-*d'*]бистиазолов, а также 5,8-дизамещенных бистиазоло[4',5':3,4;5'',4'':5,6]-бензо[1,2-*c*][1,2,5]тиадиазолов и бензо[1,2-*d*][1,2,3]триазолов, осажденных на ИТО электроды. Полимерные пленки этих соединений изменяют окраску при изменении приложенного электрического потенциала, обладают хорошей электрохимической стабильностью и высокой контрастностью, что делает их перспективными кандидатами для применения в электрохромных устройствах.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ

1. Swager, T. M. The Molecular Wire Approach to Sensory Signal Amplification / T. M. Swager // *Accounts of Chemical Research*. – 1998. – Vol. 31, no. 5. – P. 201-207.
2. McQuade, D. T. Conjugated Polymer-Based Chemical Sensors / D. T. McQuade, A. E. Pullen, T. M. Swager // *Chemical Reviews*. – 2000. – Vol. 100, no. 7. – P. 2537-2574.
3. Патент № US3801597A. 2,3-dihydro-4*H*-thieno(3,2-*c*)(1)benzopyran-4-ones: заявл. 09.05.1972 : опубл. 02.04.1974 / Y. Makisumi.
4. Патент № CA997770A. Coumarin derivatives and production thereof: заявл. 21.08.1975 : опубл. 28.09.1976 / Y. Makisumi.
5. Webber, S. E. Action of a novel drug (Zy 16039) on mucus secretion in the ferret isolated trachea in vitro / S. E. Webber, J. G. Widdicombe // *Agents and Actions*. – 1988. – Vol. 24, no. 1-2. – P. 65-72.
6. Rogers, D. F. Effects of a new compound (Zy 15850A) on cigarette smoke-induced bronchitis in the rat / D. F. Rogers, R. W. A. Godfrey, K. Castro [et al.] // *Agents and Actions*. – 1991. – Vol. 33, no. 3-4. – P. 359-366.
7. Hegab, M. I. 4-Chloro-2,2-disubstituted Chromen-3-carboxaldehyde: Synthesis of some Fused Polycyclic Heterocycles as Anti-inflammatory, Analgesic, Anticonvulsant, and Antiparkinsonian Agents / M. I. Hegab, M. M. Abdulla // *Archiv der Pharmazie*. – 2006. – Vol. 339, no. 1. – P. 41-47.
8. Goerlitzer, K. Thieno[3,2-*c*]quinoline-4-yl-amines — Synthesis and Investigation of Activity Against Malaria / K. Goerlitzer, B. Gabriel, H. Jomaa [et al.] // *ChemInform*. – 2006. – Vol. 37, no. 29. – P. chin.200629140.
9. Facchetti, A. π -Conjugated Polymers for Organic Electronics and Photovoltaic Cell Applications / A. Facchetti // *Chemistry of Materials*. – 2011. – Vol. 23, no. 3. – P. 733-758.
10. Löbert, M. Synthesis and characterization of benzo- and naphtho[2,1-*b*:3,4-*b'*]dithiophene-containing oligomers for photovoltaic applications / M. Löbert, A. Mishra, C. Uhrich [et al.] // *Journal of Materials Chemistry C*. – 2014. – Vol. 2, no. 24. – P. 4879-4892.
11. Wang, X. Dye-sensitized solar cells based on organic dyes with naphtho[2,1-*b*:3,4-*b'*]dithiophene as the conjugated linker / X. Wang, L. Guo, P. F. Xia [et al.] // *Journal of Materials Chemistry A*. – 2013. – Vol. 1, no. 42. – P. 13328-13336.
12. Murphy, A. R. Organic Semiconducting Oligomers for Use in Thin Film Transistors / A. R. Murphy, J. M. J. Fréchet // *Chemical Reviews*. – 2007. – Vol. 107, no. 4. – P. 1066-1096.
13. Zhang, W. Naphthodithieno[3,2-*b*]thiophene-based donor-acceptor copolymers: Synthesis, characterization, and their photovoltaic and charge transport properties / W. Zhang, K. Shi, W. Zhou [et al.] // *Dyes and Pigments*. – 2016. – Vol. 131, no. – P. 1-8.
14. Ahmed, E. Benzobisthiazole–Thiophene Copolymer Semiconductors: Synthesis, Enhanced Stability, Field-Effect Transistors, and Efficient Solar Cells / E. Ahmed, F. S. Kim, H. Xin [et al.] // *Macromolecules*. – 2009. – Vol. 42, no. 22. – P. 8615-8618.
15. Zhu, Z. Fluorescent staining of glycoproteins in sodium dodecyl sulfate polyacrylamide gels by 4*H*-[1]-benzopyrano[4,3-*b*]thiophene-2-carboxylic acid hydrazide / Z. Zhu, X. Zhou, Y. Wang [et al.] // *The Analyst*. – 2014. – Vol. 139, no. 11. – P. 2764-2773.

16. Verbitskiy, E. V. Dithienoquinazolines – A Convenient Synthesis by the Oxidative Photocyclization of 4,5-Dithienyl-Substituted Pyrimidines and Their Photophysical Properties / E. V. Verbitskiy, P. A. Slepukhin, M. S. Valova [et al.] // *European Journal of Organic Chemistry*. – 2014. – Vol. 2014, no. 36. – P. 8133-8141.
17. Albin, A. Green chemistry and photochemistry were born at the same time / A. Albin, M. Fagnoni // *Green Chemistry*. – 2004. – Vol. 6, no. 1. – P. 1.
18. Kleinhenz, N. Low-Band-Gap Polymers That Utilize Quinoid Resonance Structure Stabilization by Thienothiophene: Fine-Tuning of HOMO Level / N. Kleinhenz, L. Yang, H. Zhou [et al.] // *Macromolecules*. – 2011. – Vol. 44, no. 4. – P. 872-877.
19. Wang, B. Impact of alkyl side chains on the photovoltaic and charge mobility properties of naphthodithiophene–benzothiadiazole copolymers / B. Wang, J. Zhang, H. L. Tam [et al.] // *Polym. Chem.* – 2014. – Vol. 5, no. 3. – P. 836-843.
20. Truong, M. A. Syntheses and Properties of Ladder-type π -Conjugated Compounds Containing a Benzo[2,1-*b*:3,4-*b'*]dithiophene Skeleton / M. A. Truong, K. Nakano // *Bulletin of the Chemical Society of Japan*. – 2016. – Vol. 89, no. 9. – P. 1034-1040.
21. Ratzke, W. Effect of Conjugation Pathway in Metal-Free Room-Temperature Dual Singlet–Triplet Emitters for Organic Light-Emitting Diodes / W. Ratzke, L. Schmitt, H. Matsuoka [et al.] // *The Journal of Physical Chemistry Letters*. – 2016. – Vol. 7, no. 22. – P. 4802-4808.
22. Патент № CN104119504A. Conjugated polymer material containing pyrrole indolodithiapentalene-dithieno benzothiadiazole and preparation method and application thereof: заявл. 25.04.2013 : опубл. 29.10.2014 / Z. Mingjie, G. Rong, L. Manyuan.
23. Патент № WO2013009032A2. Novel organic electroluminescent compound, and organic electroluminescent device including same: заявл. 05.07.2012 : опубл. 11.04.2013 / K. Tae-hyung, K. Hong-seok, S. Hyo-seok.
24. García-Benito, I. Isomerism effect on the photovoltaic properties of benzotrithiophene-based hole-transporting materials / I. García-Benito, I. Zimmermann, J. Urieta-Mora [et al.] // *Journal of Materials Chemistry A*. – 2017. – Vol. 5, no. 18. – P. 8317-8324.
25. Urieta-Mora, J. Dibenzoquinquethiophene- and Dibenzosexithiophene-Based Hole-Transporting Materials for Perovskite Solar Cells / J. Urieta-Mora, I. Zimmermann, J. Aragón [et al.] // *Chemistry of Materials*. – 2019. – Vol. 31, no. 17. – P. 6435-6442.
26. Yu, L. Fuse the π -Bridge to Acceptor Moiety of Donor- π -Acceptor Conjugated Polymer: Enabling an All-Round Enhancement in Photovoltaic Parameters of Nonfullerene Organic Solar Cells / L. Yu, Y. Li, Y. Wang [et al.] // *ACS Applied Materials & Interfaces*. – 2019. – Vol. 11, no. 34. – P. 31087-31095.
27. Zhou, H. A Weak Donor–Strong Acceptor Strategy to Design Ideal Polymers for Organic Solar Cells / H. Zhou, L. Yang, S. Stoneking [et al.] // *ACS Applied Materials & Interfaces*. – 2010. – Vol. 2, no. 5. – P. 1377-1383.
28. Keshtov, M. L. Synthesis and photovoltaic properties of new D-A copolymers based on 5,6-bis(2-ethylhexyl)naphtha[2,1-*b*:3,4-*b'*]dithiophene-2,9-diyl donor and fluorine substituted 6,7-bis(9,9-didodecyl-9H-fluoren-2-yl)[1,2,5] thiadiazolo[3,4-*g*]quinoxaline acceptor units / M. L. Keshtov, I. O. Konstantinov, S. A. Kuklin [et al.] // *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*. – 2018. – Vol. 56, no. 12. – P. 1297-1307.

29. Keshtov, M. L. Synthesis and Photovoltaic Investigation of 8,10-Bis(2-octyldodecyl)-8,10-dihydro-9*H*-bisthieno[2',3':7,8;3'',2'':5,6] naphtho[2,3-*d*]imidazol-9-one Based Conjugated Polymers Using a Nonfullerene Acceptor / M. L. Keshtov, S. A. Kuklin, A. R. Khokhlov [et al.] // *ACS Applied Energy Materials*. – 2020. – Vol. 3, no. 1. – P. 495-505.
30. Čibová, A. Dicationic and monocationic benzobisthiazolium salts as potential NLO chromophores / A. Čibová, A. Martinická, P. Magdolen [et al.] // *Dyes and Pigments*. – 2018. – Vol. 149, no. – P. 597-611.
31. Fülöpová, A. Benzotrithiazole based chromophores for nonlinear optics / A. Fülöpová, P. Magdolen, I. Sigmundová [et al.] // *Journal of Molecular Structure*. – 2012. – Vol. 1027, no. – P. 70-80.
32. Hrobárik, P. Quadrupolar Benzobisthiazole-Cored Arylamines as Highly Efficient Two-Photon Absorbing Fluorophores / P. Hrobárik, V. Hrobáriková, V. Semak [et al.] // *Organic Letters*. – 2014. – Vol. 16, no. 24. – P. 6358-6361.
33. Li, B. Optimization of a novel potent and selective bacterial DNA helicase inhibitor scaffold from a high throughput screening hit / B. Li, R. Pai, D. Aiello [et al.] // *Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters*. – 2013. – Vol. 23, no. 12. – P. 3481-3486.
34. Nakashima, T. Self-Contained Photoacid Generator Triggered by Photocyclization of Triangle Terarylene Backbone / T. Nakashima, K. Tsuchie, R. Kanazawa [et al.] // *Journal of the American Chemical Society*. – 2015. – Vol. 137, no. 22. – P. 7023-7026.
35. Brown, R. Methyleneketenes and methylenecarbenes. III. Pyrolytic synthesis of arylacetylenes and their thermal rearrangements involving arylmethylenecarbenes / R. Brown, F. Eastwood, K. Harrington [et al.] // *Australian Journal of Chemistry*. – 1974. – Vol. 27, no. 11. – P. 2391.
36. Imamura, K. Application of flash vacuum pyrolysis to the synthesis of sulfur-containing heteroaromatic systems / K. Imamura, D. Hirayama, H. Yoshimura [et al.] // *Tetrahedron Letters*. – 1999. – Vol. 40, no. 14. – P. 2789-2792.
37. Agrawal, A. R. Synthesis of bent-shaped π -extended thienoacenes from 2,5-distannylated 3,4-dialkynethiophene / A. R. Agrawal, N. R. Kumar, A. Choudhury [et al.] // *Chemical Communications*. – 2021. – Vol. 57, no. 75. – P. 9538-9541.
38. Mitsudo, K. Synthesis and Properties of Ethene-Bridged Terthiophenes / K. Mitsudo, H. Sato, A. Yamasaki [et al.] // *Organic Letters*. – 2015. – Vol. 17, no. 19. – P. 4858-4861.
39. Chen, Y.-L. Synthesis and Isomeric Effects of Ladder-Type Alkylated Terbenzodithiophene Derivatives / Y.-L. Chen, J.-Y. Hsu, F.-Y. Lin [et al.] // *The Journal of Organic Chemistry*. – 2016. – Vol. 81, no. 6. – P. 2534-2542.
40. Rieger, R. Tetrathiahexacene as Building Block for Solution-Processable Semiconducting Polymers: Exploring the Monomer Size Limit / R. Rieger, D. Beckmann, W. Pisula [et al.] // *Macromolecules*. – 2010. – Vol. 43, no. 15. – P. 6264-6267.
41. Патент № US20170358752A1. Fused polycyclic heteroaromatic compound, organic thin film including compound and electronic device including organic thin film: заявл. 13.06.2017 : опубл. 17.04.2018 / J.I. Park, H. Kang.
42. Патент № WO2015111605A1. Organic transistor, compound, organic semiconductor material for non-light-emitting organic semiconductor devices, material for organic transistors, coating solution for non-light-emitting organic semiconductor devices, and organic semiconductor film for non-light-

emitting organic semiconductor devices: заявл. 21.01.2015 : опубл. 30.07.2015 / M. Koyanagi, Y. Hirai, K. Masui.

43. Konus, M. Design, Synthesis, and *In vitro* Evaluation of Thieno[*a*]dibenzothiophene Derivatives / M. Konus, M. A. S. Algso, E. Kavak [et al.] // ChemistrySelect. – 2020. – Vol. 5, no. 12. – P. 3700-3709.

44. Патент № WO2014087300A1. Heteroacene compounds for organic electronics: заявл. 25.11.2013 : опубл. 12.06.2014 / J. Chongjun [et al.].

45. Nishinaga, S. Synthesis and Transistor Application of Bis[1]benzothieno[6,7-*d*:6',7'-*d'*]benzo[1,2-*b*:4,5-*b'*]dithiophenes / S. Nishinaga, H. Mori, Y. Nishihara // The Journal of Organic Chemistry. – 2018. – Vol. 83, no. 10. – P. 5506-5515.

46. Verbitskiy, E. V. Synthesis of dithienoquinazolines from pyrimidines via intramolecular nucleophilic aromatic substitution of hydrogen / E. V. Verbitskiy, E. M. Dinastiya, A. A. Baranova [et al.] // Chemistry of Heterocyclic Compounds. – 2017. – Vol. 53, no. 10. – P. 1156-1160.

47. Moon, S. Synthesis of Benzo[*b*]thiophenes through Rhodium-Catalyzed Three-Component Reaction using Elemental Sulfur / S. Moon, M. Kato, Y. Nishii [et al.] // Advanced Synthesis & Catalysis. – 2020. – Vol. 362, no. 8. – P. 1669-1673.

48. Keshtov, M. L. Synthesis and photovoltaic properties of new donor–acceptor (D–A) copolymers based on benzo[1,2-*b*:3,4-*b'*:6,5-*b''*] trithiophene donor and different acceptor units (P1 and P2) / M. L. Keshtov, Y. Deng, Z. Xie [et al.] // RSC Advances. – 2014. – Vol. 4, no. 96. – P. 53531-53542.

49. Keshtov, M. L. New donor-acceptor benzotrithiophene-containing conjugated polymers for solar cells / M. L. Keshtov, S. A. Kuklin, V. S. Kochurov [et al.] // Doklady Chemistry. – 2014. – Vol. 454, no. 2. – P. 25-31.

50. Magnan, F. Applying thieno[3,2-*b*]thiophene as a building block in the design of rigid extended thienoacenes / F. Magnan, B. Gabidullin, J. L. Brusso // RSC Advances. – 2016. – Vol. 6, no. 99. – P. 97420-97429.

51. Tian, D. Thieno[3,2-*b*]thiophene-Based Discotic Liquid Crystal Mesogens: Rational Synthesis, Physical Properties and Self-Assembly / D. Tian, Y. Zhou, Z. Li [et al.] // ChemistrySelect. – 2017. – Vol. 2, no. 26. – P. 8137-8145.

52. Pan, Z. Self-Assembled π -Extended Condensed Benzothiophene Nanoribbons for Field-Effect Transistors / Z. Pan, Y. Liu, F. Fan [et al.] // Chemistry – A European Journal. – 2013. – Vol. 19, no. 30. – P. 9771-9774.

53. Zhang, S. Synthesis, self-assembly, and solution-processed nanoribbon field-effect transistor of a fused-nine-ring thienoacene / S. Zhang, Y. Guo, Y. Zhang [et al.] // Chemical Communications. – 2010. – Vol. 46, no. 16. – P. 2841.

54. Zhou, Y. Single Microwire Transistors of Oligoarenes by Direct Solution Process / Y. Zhou, W.-J. Liu, Y. Ma [et al.] // Journal of the American Chemical Society. – 2007. – Vol. 129, no. 41. – P. 12386-12387.

55. Патент № CN114437104A. Compound containing benzothiophene fused ring and preparation method and application thereof: заявл. 19.10.2020 : опубл. 13.10.2023 / Y. Jie [et al.].

56. Dang, D. Novel wide band-gap polymer utilizing fused hetero-aromatic unit for efficient polymer solar cells and field-effect transistors / D. Dang, P. Zhou, J. Zhong [et al.] // *Polymer*. – 2014. – Vol. 55, no. 26. – P. 6708-6716.
57. Dang, D. Tuning the Isomeric Fused Heteroaromatic Core of Small Donor–Acceptor Molecules to Alter Their Crystalline Nature and Enhance Photovoltaic Performance / D. Dang, M. Xiao, P. Zhou [et al.] // *European Journal of Organic Chemistry*. – 2015. – Vol. 2015, no. 4. – P. 820-827.
58. Wang, J. Synthesis and characterization of new planar butterfly-shaped fused oligothiophenes / J. Wang, H. Xu, B. Li [et al.] // *Tetrahedron*. – 2012. – Vol. 68, no. 4. – P. 1192-1197.
59. Liu, X. Easily solution-processed, high-performance microribbon transistors based on a 2D condensed benzothiophene derivative / X. Liu, Y. Wang, J. Gao [et al.] // *Chemical Communications*. – 2014. – Vol. 50, no. 4. – P. 442-444.
60. Heyer, E. α -Fused Dithienyl BODIPYs Synthesized by Oxidative Ring Closure / E. Heyer, P. Retailleau, R. Ziessel // *Organic Letters*. – 2014. – Vol. 16, no. 9. – P. 2330-2333.
61. Mallory, F. B. Photocyclization of Stilbenes and Related Molecules // *Organic Reactions*/ ed. S.E. Denmark. – Wiley, 1984. – P. 1-456.
62. Jayasuriya, N. Photocyclization of terthiophenes / N. Jayasuriya, J. Kagan, J. E. Owens [et al.] // *The Journal of Organic Chemistry*. – 1989. – Vol. 54, no. 17. – P. 4203-4205.
63. Pelliccioli, V. Diversified Syntheses of Tetrathia[7]helicenes by Metal-Catalyzed Cross-Coupling Reactions / V. Pelliccioli, D. Dova, C. Baldoli [et al.] // *European Journal of Organic Chemistry*. – 2021. – Vol. 2021, no. 3. – P. 383-395.
64. Shi, Q. Synthetic Routes for Heteroatom-Containing Alkylated/Arylated Polycyclic Aromatic Hydrocarbons / Q. Shi, X. Shi, C. Feng [et al.] // *Angewandte Chemie International Edition*. – 2021. – Vol. 60, no. 6. – P. 2924-2928.
65. Chen, S.-Y. Synthesis of unsymmetrical benzotrithienophenes by *N*-heterocyclic carbene–palladium-catalyzed intramolecular direct C3-arylation of thienophenes / S.-Y. Chen, Y.-C. Pao, S. K. Sahoo [et al.] // *Chemical Communications*. – 2018. – Vol. 54, no. 12. – P. 1517-1520.
66. Huo, L. Bandgap and Molecular Level Control of the Low-Bandgap Polymers Based on 3,6-Dithiophen-2-yl-2,5-dihydropyrrolo[3,4-*c*]pyrrole-1,4-dione toward Highly Efficient Polymer Solar Cells / L. Huo, J. Hou, H.-Y. Chen [et al.] // *Macromolecules*. – 2009. – Vol. 42, no. 17. – P. 6564-6571.
67. Huo, L. Synthesis of a polythieno[3,4-*b*]thiophene derivative with a low-lying HOMO level and its application in polymer solar cells / L. Huo, X. Guo, Y. Li [et al.] // *Chemical Communications*. – 2011. – Vol. 47, no. 31. – P. 8850.
68. Watanabe, H. Synthesis of Alkylated Benzo[2,1-*b*:3,4-*b'*]dithiophenes by Annulative Coupling and Their Direct Arylation under Palladium Catalysis / H. Watanabe, J. Kumagai, H. Tsurugi [et al.] // *Chemistry Letters*. – 2007. – Vol. 36, no. 11. – P. 1336-1337.
69. Xiao, S. Conjugated Polymers Based on Benzo[2,1-*b*:3,4-*b'*]dithiophene with Low-Lying Highest Occupied Molecular Orbital Energy Levels for Organic Photovoltaics / S. Xiao, A. C. Stuart, S. Liu [et al.] // *ACS Applied Materials & Interfaces*. – 2009. – Vol. 1, no. 7. – P. 1613-1621.

70. Yuan, M. Benzo[2,1-*b*;3,4-*b'*]dithiophene-based low-bandgap polymers for photovoltaic applications / M. Yuan, A. H. Rice, C. K. Luscombe // *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*. – 2011. – Vol. 49, no. 3. – P. 701-711.
71. Jang, J. H. Synthesis of Redox-Active Phenanthrene-Fused Heteroarenes by Palladium-Catalyzed C–H Annulation / J. H. Jang, S. Ahn, S. E. Park [et al.] // *Organic Letters*. – 2020. – Vol. 22, no. 4. – P. 1280-1285.
72. Biniek, L. New Fused Bis-Thienobenzothienothiophene Copolymers and Their Use in Organic Solar Cells and Transistors / L. Biniek, B. C. Schroeder, J. E. Donaghey [et al.] // *Macromolecules*. – 2013. – Vol. 46, no. 3. – P. 727-735.
73. Shimizu, M. Palladium-Catalyzed Annulation of *vic*-Bis(pinacolatoboryl)alkenes and -phenanthrenes with 2,2'-Dibromobiaryls: Facile Synthesis of Functionalized Phenanthrenes and Dibenzo[*g,p*]chrysenes / M. Shimizu, I. Nagao, Y. Tomioka [et al.] // *Angewandte Chemie International Edition*. – 2008. – Vol. 47, no. 42. – P. 8096-8099.
74. Shimizu, M. Palladium-catalyzed double cross-coupling reaction of 1,2-bis(pinacolatoboryl)alkenes and -arenes with 2,2'-dibromobiaryls: annulative approach to functionalized polycyclic aromatic hydrocarbons / M. Shimizu, I. Nagao, Y. Tomioka [et al.] // *Tetrahedron*. – 2011. – Vol. 67, no. 41. – P. 8014-8026.
75. Nagao, I. 9-Stannafuorenes: 1,4-Dimetal Equivalents for Aromatic Annulation by Double Cross-Coupling / I. Nagao, M. Shimizu, T. Hiyama // *Angewandte Chemie International Edition*. – 2009. – Vol. 48, no. 41. – P. 7573-7576.
76. Tsuchimoto, T. Easy Access to Aryl- and Heteroaryl-Annulated[*a*]carbazoles by the Indium-Catalyzed Reaction of 2-Arylindoles with Propargyl Ethers / T. Tsuchimoto, H. Matsubayashi, M. Kaneko [et al.] // *Angewandte Chemie International Edition*. – 2005. – Vol. 44, no. 9. – P. 1336-1340.
77. Tsuchimoto, T. Indium-Catalyzed Annulation of 2-Aryl- and 2-Heteroarylindoles with Propargyl Ethers: Concise Synthesis and Photophysical Properties of Diverse Aryl- and Heteroaryl-Annulated[*a*]carbazoles / T. Tsuchimoto, H. Matsubayashi, M. Kaneko [et al.] // *Journal of the American Chemical Society*. – 2008. – Vol. 130, no. 47. – P. 15823-15835.
78. Hudkins, R. L. Synthesis and Mixed Lineage Kinase Activity of Pyrrolocarbazole and Isoindolone Analogs of (+)K-252a / R. L. Hudkins, N. W. Johnson, T. S. Angeles [et al.] // *Journal of Medicinal Chemistry*. – 2007. – Vol. 50, no. 3. – P. 433-441.
79. Kobayashi, K. Reactions of Ninhydrin with Benzo[*b*]thiophenes / K. Kobayashi, N. Suzue, R. Ishii [et al.] // *Heterocycles*. – 2009. – Vol. 78, no. 10. – P. 2467.
80. Arroyave, F. A. Efficient Synthesis of Benzo[1,2-*b*:6,5-*b'*]dithiophene-4,5-dione (BDTD) and Its Chemical Transformations into Precursors for π -Conjugated Materials / F. A. Arroyave, C. A. Richard, J. R. Reynolds // *Organic Letters*. – 2012. – Vol. 14, no. 24. – P. 6138-6141.
81. Song, X. Controllable morphology and self-assembly of one-dimensional luminescent crystals based on alkyl-fluoro-substituted dithienophenazines / X. Song, H. Yu, Y. Zhang [et al.] // *CrystEngComm*. – 2018. – Vol. 20, no. 12. – P. 1669-1678.
82. Xie, Y. Synthesis, optical properties and charge transport characteristics of a series of novel thiophene-fused phenazine derivatives / Y. Xie, T. Fujimoto, S. Dalglish [et al.] // *Journal of Materials Chemistry C*. – 2013. – Vol. 1, no. 21. – P. 3467.

83. Zhang, Y. Synthesis, Characterization, Charge Transport, and Photovoltaic Properties of Dithienobenzoquinoxaline- and Dithienobenzopyridopyrazine-Based Conjugated Polymers / Y. Zhang, J. Zou, H.-L. Yip [et al.] // *Macromolecules*. – 2011. – Vol. 44, no. 12. – P. 4752-4758.
84. Chen, W. A concise method to prepare novel fused heteroaromatic diones through double Friedel–Crafts acylation / W. Chen, S. Y. Tan, Y. Zhao [et al.] // *Org. Chem. Front.* – 2014. – Vol. 1, no. 4. – P. 391-394.
85. Cardeynals, T. Finding the optimal exchange–correlation functional to describe the excited state properties of push–pull organic dyes designed for thermally activated delayed fluorescence / T. Cardeynals, S. Paredis, J. Deckers [et al.] // *Physical Chemistry Chemical Physics*. – 2020. – Vol. 22, no. 28. – P. 16387-16399.
86. Aboubakr, H. Highly Specific and Reversible Fluoride Sensor Based on an Organic Semiconductor / H. Aboubakr, H. Brisset, O. Siri [et al.] // *Analytical Chemistry*. – 2013. – Vol. 85, no. 20. – P. 9968-9974.
87. Meyer, A. Syntheses and properties of thienyl-substituted dithienophenazines / A. Meyer, E. Sigmund, F. Luppertz [et al.] // *Beilstein Journal of Organic Chemistry*. – 2010. – Vol. 6, no. – P. 1180-1187.
88. Zhang, Y. All-thiophene-substituted N-heteroacene electron-donor materials for efficient organic solar cells / Y. Zhang, J. Shi, X. He [et al.] // *Journal of Materials Chemistry A*. – 2016. – Vol. 4, no. 35. – P. 13519-13524.
89. Tian, D. Isomerically Fused Benzo[*i*]dithiophenephenazine and Benzo[*i*]diselenophenephenazine: Synthesis, Crystal Packing, and Density Functional Theory Calculations / D. Tian, Z. Ma, L. Gu [et al.] // *Crystal Growth & Design*. – 2020. – Vol. 20, no. 7. – P. 4479-4490.
90. Keshtov, M. L. New Quinoxaline-Containing Monomers for Narrow-Bandgap Polymers / M. L. Keshtov, S. A. Kuklin, I. O. Konstantinov [et al.] // *Doklady Chemistry*. – 2018. – Vol. 482, no. 1. – P. 195-200.
91. Xiao, S. Conjugated Polymers of Fused Bithiophenes with Enhanced π -Electron Delocalization for Photovoltaic Applications / S. Xiao, H. Zhou, W. You // *Macromolecules*. – 2008. – Vol. 41, no. 15. – P. 5688-5696.
92. Huang, L. Temperature-Modulated Optimization of High-Performance Polymer Solar Cells Based on Benzodithiophene–Difluorodialkylthienyl–Benzothiadiazole Copolymers: Aggregation Effect / L. Huang, G. Zhang, K. Zhang [et al.] // *Macromolecules*. – 2019. – Vol. 52, no. 12. – P. 4447-4457.
93. Bedi, A. Detrimental Ni(0) transfer in Kumada catalyst transfer polycondensation of benzo[2,1-*b*:3,4-*b'*]dithiophene / A. Bedi, J. De Winter, P. Gerbaux [et al.] // *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*. – 2016. – Vol. 54, no. 12. – P. 1706-1712.
94. Zhang, J. Novel dialkoxy-substituted benzodithienothiophenes for high-performance organic field-effect transistors / J. Zhang, K. Zhang, W. Zhang [et al.] // *Journal of Materials Chemistry C*. – 2015. – Vol. 3, no. 41. – P. 10892-10897.
95. Zhang, K. Structure-property relationships of benzo[2,1-*b*:3,4-*b'*]bis[1]benzothiophenes for organic field effect transistors / K. Zhang, J. Zhang, L. Huang [et al.] // *Tetrahedron Letters*. – 2018. – Vol. 59, no. 28. – P. 2717-2721.

96. Harris, J. D. Dithienobenzimidazole-containing conjugated donor–acceptor polymers: Synthesis and characterization / J. D. Harris, M. Stihl, H. Schmidt [et al.] // *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*. – 2019. – Vol. 57, no. 1. – P. 60-69.
97. Keshtov, M. L. Thienopyrazine or dithiadiazatrindene containing low band gap conjugated polymers for polymer solar cells / M. L. Keshtov, D. V. Marochkin, Y. Fu [et al.] // *Chinese Journal of Polymer Science*. – 2014. – Vol. 32, no. 7. – P. 844-853.
98. Keshtov, M. L. Synthesis and photovoltaic properties of thieno[3,4-*b*]pyrazine or dithieno[3',2':3,4;2'',3'':5,6]benzo[1,2-*d*]imidazole-containing conjugated polymers / M. L. Keshtov, D. Yu. Godovsky, A. R. Khokhlov [et al.] // *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*. – 2015. – Vol. 53, no. 9. – P. 1067-1075.
99. Yen, Y. Imidazole-Based Sensitizers Containing Double Anchors for Dye-Sensitized Solar Cells / Y. Yen, J. Ni, T. Lin [et al.] // *European Journal of Organic Chemistry*. – 2015. – Vol. 2015, no. 33. – P. 7367-7377.
100. Lee, J. Medium-Bandgap Conjugated Polymers Containing Fused Dithienobenzochalcogenadiazoles: Chalcogen Atom Effects on Organic Photovoltaics / J. Lee, D. H. Sin, J. A. Clement [et al.] // *Macromolecules*. – 2016. – Vol. 49, no. 24. – P. 9358-9370.
101. Efrem, A. Synthesis and characterization of dithienobenzothiadiazole-based donor–acceptor conjugated polymers for organic solar cell applications / A. Efrem, C.-J. Lim, Y. Lu [et al.] // *Tetrahedron Letters*. – 2014. – Vol. 55, no. 35. – P. 4849-4852.
102. Mei, C.-Y. A Family of Donor–Acceptor Photovoltaic Polymers with Fused 4,7-Dithienyl-2,1,3-benzothiadiazole Units: Effect of Structural Fusion and Side Chains / C.-Y. Mei, L. Liang, F.-G. Zhao [et al.] // *Macromolecules*. – 2013. – Vol. 46, no. 19. – P. 7920-7931.
103. Planells, M. The effect of thiadiazole out-backbone displacement in indacenodithiophene semiconductor polymers / M. Planells, M. Nikolka, M. Hurhangee [et al.] // *Journal of Materials Chemistry C*. – 2014. – Vol. 2, no. 41. – P. 8789-8795.
104. Wang, J. An Effective Strategy to Design a Large Bandgap Conjugated Polymer by Tuning the Molecular Backbone Curvature / J. Wang, C. Zhao, L. Zhou [et al.] // *Macromolecular Rapid Communications*. – 2021. – Vol. 42, no. 10. – P. 2000757.
105. Chen, T. 2D Assembly of Metallacycles on HOPG by Shape-Persistent Macrocyclic Templates / T. Chen, G.-B. Pan, H. Wettach [et al.] // *Journal of the American Chemical Society*. – 2010. – Vol. 132, no. 4. – P. 1328-1333.
106. Hwang, M. C. Synthesis and Characterization of New Thermally Stable Poly(naphthodithiophene) Derivatives and Applications for High-Performance Organic Thin Film Transistors / M. C. Hwang, J.-W. Jang, T. K. An [et al.] // *Macromolecules*. – 2012. – Vol. 45, no. 11. – P. 4520-4528.
107. Isik, E. Random copolymers of 1,2,3-benzotriazole and alkoxy-modified naphtho[2,3-*b*:3,4-*b'*]dithiophene: Syntheses, characterization and optoelectronic properties / E. Isik, S. Goker, G. Hizalan [et al.] // *Journal of Electroanalytical Chemistry*. – 2017. – Vol. 786, no. – P. 50-57.
108. Keshtov, M. L. Synthesis and optical and electrochemical properties of 5,6-bis[9-(2-decyltetradecyl)-9*H*-carbazol-3-yl]naphtho[2,1-*b*:3,4-*b'*]dithiophene as a promising building block for photovoltaic applications / M. L. Keshtov, S. A. Kuklin, D. Yu. Godovskii [et al.] // *Doklady Chemistry*. – 2016. – Vol. 467, no. 1. – P. 94-99.

109. Li, Z. Effect of fluorine substitution on naphtho[2,1-*b*:3,4-*b'*]bis[1]-benzothiophene-derived semiconductors for transistor application / Z. Li, J. Zhang, W. Zhang [et al.] // *Organic Electronics*. – 2016. – Vol. 32, no. – P. 47-53.
110. Xia, Y. Dithieno[2,3-*d*:2',3'-*d'*]naphtho[1,2-*b*:3,4-*b'*]dithiophene – a novel electron-rich building block for low band gap conjugated polymers / Y. Xia, Y. Li, Y. Zhu [et al.] // *Journal of Materials Chemistry C*. – 2014. – Vol. 2, no. 9. – P. 1601.
111. Zhang, J. Naphthodithieno[3,2-*b*]thiophene-based semiconductors: synthesis, characterization, and device performance of field-effect transistors / J. Zhang, Z. Li, H. Xing [et al.] // *Organic Chemistry Frontiers*. – 2014. – Vol. 1, no. 4. – P. 333-337.
112. Brusso, J. L. Two-Dimensional Structural Motif in Thienoacene Semiconductors: Synthesis, Structure, and Properties of Tetrathienoanthracene Isomers / J. L. Brusso, O. D. Hirst, A. Dadvand [et al.] // *Chemistry of Materials*. – 2008. – Vol. 20, no. 7. – P. 2484-2494.
113. Fu, C. 2D Self-Assembly of Fused Oligothiophenes: Molecular Control of Morphology / C. Fu, F. Rosei, D. F. Perepichka // *ACS Nano*. – 2012. – Vol. 6, no. 9. – P. 7973-7980.
114. Lu, R.-Q. Thiophene-fused bowl-shaped polycyclic aromatics with a dibenzo[*a,g*]corannulene core for organic field-effect transistors / R.-Q. Lu, Y.-N. Zhou, X.-Y. Yan [et al.] // *Chemical Communications*. – 2015. – Vol. 51, no. 9. – P. 1681-1684.
115. Aso, Y. Synthesis, Structure, and Properties of 2,5,8,11,14,17-Hexamethyltriphenylene[2,1-*b*:3,4-*b'*:6,5-*b''*:7,8-*b'''*:10,9-*b''''*:11,12-*b'''''*]hexathiophene / Y. Aso, M. Endou, Y. Ie // *Heterocycles*. – 2008. – Vol. 76, no. 2. – P. 1043.
116. Keshtov, M. L. New iridium-containing conjugated polymers for polymer solar cell applications / M. L. Keshtov, S. A. Kuklin, I. O. Konstantinov [et al.] // *New Journal of Chemistry*. – 2018. – Vol. 42, no. 21. – P. 17296-17302.
117. Wang, H. Conjugated Polymers Based on a New Building Block: Dithienophthalimide / H. Wang, Q. Shi, Y. Lin [et al.] // *Macromolecules*. – 2011. – Vol. 44, no. 11. – P. 4213-4221.
118. Huaultmé, Q. Versatile synthesis of α -fused BODIPY displaying intense absorption in the NIR region and high electron affinity / Q. Huaultmé, A. Sutter, S. Fall [et al.] // *Journal of Materials Chemistry C*. – 2018. – Vol. 6, no. 37. – P. 9925-9931.
119. Keshtov, M. L. New fused thiophene derivatives as promising building blocks for optoelectronic devices / M. L. Keshtov, S. A. Kuklin, S. N. Osipov [et al.] // *Doklady Chemistry*. – 2015. – Vol. 460, no. 2. – P. 50-56.
120. Keshtov, M. L. Synthesis and characterization of two new benzothiadiazole- and fused bithiophene based low band-gap D–A copolymers: Application as donor bulk heterojunction polymer solar cells / M. L. Keshtov, G. D. Sharma, S. A. Kuklin [et al.] // *Polymer*. – 2015. – Vol. 65, no. – P. 193-201.
121. Патент № CN104211923A. Conjugated polymer, preparation method and applications thereof: заявл. 29.05.2013 : опубл. 17.12.2014 / Z. Mingjie, G. Rong, L. Manyuan.
122. Патент № WO2012131084A1. Triaryl- and triheteroaryl- benzene monomers and polymers: заявл. 30.03.2012 : опубл. 04.10.2012 / I. McCulloch [et al.].

123. Levieux-Souid, Y. Densely packed open microspheres by soft template electropolymerization of benzotrithiophene-based monomers / Y. Levieux-Souid, A. Sathanikan, F. Orange [et al.] // *Electrochimica Acta*. – 2021. – Vol. 369, no. – P. 137677.
124. Nielsen, C. B. Benzotrithiophene - A Planar, Electron-Rich Building Block for Organic Semiconductors / C. B. Nielsen, J. M. Fraser, B. C. Schroeder [et al.] // *Organic Letters*. – 2011. – Vol. 13, no. 9. – P. 2414-2417.
125. Патент № CN104211922A. Conjugated polymer, preparation method and applications thereof: заявл. 29.05.2013 : опубл. 17.12.2014 / Z. Mingjie [et al.].
126. Патент № CN104211916A. Conjugated polymer, preparation method and applications thereof: заявл. 29.05.2013 : опубл. 17.12.2014 / Z. Mingjie, G. Rong, L. Manyuan.
127. Schroeder, B. C. Benzotrithiophene Co-polymers with High Charge Carrier Mobilities in Field-Effect Transistors / B. C. Schroeder, C. B. Nielsen, Y. J. Kim [et al.] // *Chemistry of Materials*. – 2011. – Vol. 23, no. 17. – P. 4025-4031.
128. Zhang, G. Benzotrithiophene and benzodithiophene-based polymers for efficient polymer solar cells with high open-circuit voltage / G. Zhang, J. Yuan, P. Li [et al.] // *Polymer Chemistry*. – 2013. – Vol. 4, no. 11. – P. 3390.
129. Патент № US20180247770A1. Heterocyclic compound for organic electronic device and using the same: заявл. 27.02.2017 : опубл. 30.08.2018 / F. Yen, C.-M. Teng.
130. Патент № WO2011002927A2. Novel compositions, methods and polymers: заявл. 30.06.2010 : опубл. 06.01.2011 / C.T. Brown, C. Landis, E. Sheina.
131. Патент № CN113480718A. Preparation method and application of novel D-A copolymerized donor material: заявл. 31.05.2021 : опубл. 08.10.2021 / Z. Zhiguo, L. Yangliu, X. Lingwei.
132. Sarkar, P. Synthesis of Carboxy-Functionalized Polycyclic Arenes by Oxidative Cyclizations of 2,3-Diarylacrylates / P. Sarkar, P. Dechambenoit, F. Durola [et al.] // *Asian Journal of Organic Chemistry*. – 2012. – Vol. 1, no. 4. – P. 366-376.
133. Black, H. T. Synthesis, Crystal Structures, and Electronic Properties of Nonlinear Fused Thienoacene Semiconductors / H. T. Black, S. Liu, V. Sheares Ashby // *Organic Letters*. – 2011. – Vol. 13, no. 24. – P. 6492-6495.
134. Oruganti, B. Photoinduced Changes in Aromaticity Facilitate Electrocyclization of Dithienylbenzene Switches / B. Oruganti, P. Pál Kalapos, V. Bhargav [et al.] // *Journal of the American Chemical Society*. – 2020. – Vol. 142, no. 32. – P. 13941-13953.
135. Патент № WO2011156478A2. Polymers with tunable band gaps for photonic and electronic applications: заявл. 08.06.2011 : опубл. 15.12.2011 / W. You ; заявитель и правообладатель United States.
136. Yang, N. Syntheses and Properties of Five-Ring Fused Azo- and Thio-Aromatic Compounds Containing Imide Substituent / N. Yang, X. Qiao, R. Fang [et al.] // *Acta Chimica Sinica*. – 2016. – Vol. 74, no. 4. – P. 335.
137. Qian, C. Synthesis, Photophysical and Electrochemical Properties, and Self-assembly Behavior of Two Hexaazatriphenylene Derivatives: A Single Bond Makes a Big Difference / C. Qian, W. Zhao, Y. Tian [et al.] // *Chemistry – An Asian Journal*. – 2016. – Vol. 11, no. 6. – P. 839-843.

138. Lucas, L. N. Syntheses of Dithienylcyclopentene Optical Molecular Switches / L. N. Lucas, J. J. D. de Jong, J. H. van Esch [et al.] // *European Journal of Organic Chemistry*. – 2003. – T. 2003, no. 1. – P. 155-166.
139. Nakagawa, H. Subsequent Chemical Reactions of Photochromic 4,5-Dibenzothienylthiazoles / H. Nakagawa, T. Nakashima, T. Kawai // *European Journal of Organic Chemistry*. – 2012. – Vol. 2012, no. 24. – P. 4493-4500.
140. Fadhel, O. Synthesis, Electronic Properties, and Reactivity of Phospholes and 1,1'-Biphospholes Bearing 2- or 3-Thienyl C-Substituents / O. Fadhel, D. Szieberth, V. Deborde [et al.] // *Chemistry – A European Journal*. – 2009. – Vol. 15, no. 19. – P. 4914-4924.
141. Yamamoto, A. Synthesis and basic properties of tetrathieno[2,3-*a*:3',2'-*c*:2'',3''-*f*:3''',2'''-*h*]naphthalene: a new π -conjugated system obtained by photoinduced electrocyclization–dehydrogenation reactions of tetra(3-thienyl)ethene / A. Yamamoto, E. Ohta, N. Kishigami [et al.] // *Tetrahedron Letters*. – 2013. – Vol. 54, no. 31. – P. 4049-4053.
142. Kudo, H. Angular polycyclic thiophenes containing two thiophene rings. I / H. Kudo, M. L. Tedjamulia, R. N. Castle [et al.] // *Journal of Heterocyclic Chemistry*. – 1984. – Vol. 21, no. 1. – P. 185-192.
143. Патент № WO2013004730A1. Dithienophthalimide semiconductor polymers: заявл. 04.07.2012 : опубл. 10.01.2013 / H. Noguchi [et al.].
144. Kageyama, T. Diradical Character of Benzo- and Naphtho-Annulated Thiophene–Pyrrole Mixed Oligomer Dications / T. Kageyama, S. Uneme, M. Takase [et al.] // *Australian Journal of Chemistry*. – 2014. – Vol. 67, no. 5. – P. 722.
145. Sankar, E. Synthetic Utility of Arylmethylsulfones: Annulative π -Extension of Aromatics and Hetero-aromatics Involving Pd(0)-Catalyzed Heck Coupling Reactions / E. Sankar, P. Raju, J. Karunakaran [et al.] // *The Journal of Organic Chemistry*. – 2017. – Vol. 82, no. 24. – P. 13583-13593.
146. Song, C. Reactive Conducting Thiopin Polymers / C. Song, T. M. Swager // *The Journal of Organic Chemistry*. – 2010. – Vol. 75, no. 4. – P. 999-1005.
147. Braun, C. A. Tellura(benzo)bithiophenes: Synthesis, Oligomerization, and Phosphorescence / C. A. Braun, M. J. Ferguson, E. Rivard // *Inorganic Chemistry*. – 2021. – Vol. 60, no. 4. – P. 2672-2679.
148. Dahlmann, U. The Diyne Reaction of 3, 3'-Bis(phenylethynyl)-2, 2'-bithiophene Derivatives *via* Rhodium Complexes: A novel approach to condensed benzo[2,1-*b*:3,4-*b'*]dithiophenes / U. Dahlmann, R. Neidlein // *Helvetica Chimica Acta*. – 1997. – Vol. 80, no. 1. – P. 111-120.
149. Dahlmann, U. Rhodium(I)-Mediated Synthesis of Benzo[2,1-*b*:3,4-*b'*:5,6-*c''*]trithiophenes and Naphtho[2,1-*b*:3,4-*b'*]dithiophenes / U. Dahlmann // *Synthesis*. – 1997. – T. 1997, no. 09. – P. 1027-1033.
150. Aboubakr, H. Dibutylamino end-capped benzo[2,1-*b*:3,4-*b'*]dithiophene-4,5-dione and benzo[2,1-*b*:3,4-*b'*]dithiophene versus non modified analogues: contribution of amino groups / H. Aboubakr, J.-M. Raimundo, H. Brisset // *Tetrahedron*. – 2015. – Vol. 71, no. 24. – P. 4079-4083.
151. Didane, Y. A “Kite” Shaped Styryl End-Capped Benzo[2,1-*b*:3,4-*b'*]dithiophene with High Electrical Performances in Organic Thin Film Transistors / Y. Didane, G. H. Mehl, A. Kumagai [et al.] // *Journal of the American Chemical Society*. – 2008. – Vol. 130, no. 52. – P. 17681-17683.

152. Price, J. T. Group 15 Pnictenium Cations Supported by a Conjugated Bithiophene Backbone / J. T. Price, M. Lui, N. D. Jones [et al.] // *Inorganic Chemistry*. – 2011. – Vol. 50, no. 24. – P. 12810-12817.
153. Price, J. T. An *N*-Heterocyclic Carbene Containing a Bithiophene Backbone: Synthesis and Coordination Chemistry / J. T. Price, N. D. Jones, P. J. Ragona // *Inorganic Chemistry*. – 2012. – Vol. 51, no. 12. – P. 6776-6783.
154. Nitti, A. One-Pot Regiodirected Annulations for the Rapid Synthesis of π -Extended Oligomers / A. Nitti, P. Osw, G. Calcagno [et al.] // *Organic Letters*. – 2020. – Vol. 22, no. 8. – P. 3263-3267.
155. Osw, P. Synthesis and Evaluation of Scalable D-A-D π -Extended Oligomers as *p*-Type Organic Materials for Bulk-Heterojunction Solar Cells / P. Osw, A. Nitti, M. N. Abdullah [et al.] // *Polymers*. – 2020. – Vol. 12, no. 3. – P. 720.
156. Nitti, A. Scalable Synthesis of Naphthothiophene-based D- π -D Extended Oligomers through Cascade Direct Arylation Processes / A. Nitti, P. Osw, M. Abdullah [et al.] // *Synlett*. – 2018. – Vol. 29, no. 19. – P. 2577-2581.
157. Nitti, A. Domino Direct Arylation and Cross-Aldol for Rapid Construction of Extended Polycyclic π -Scaffolds / A. Nitti, G. Bianchi, R. Po [et al.] // *Journal of the American Chemical Society*. – 2017. – Vol. 139, no. 26. – P. 8788-8791.
158. Nitti, A. Scalable Synthesis of Naphthothiophene and Benzodithiophene Scaffolds as π -Conjugated Synthons for Organic Materials / A. Nitti, G. Bianchi, R. Po [et al.] // *Synthesis*. – 2019. – Vol. 51, no. 03. – P. 677-682.
159. Jeong, S. Divergent Strategies for the π -Extension of Heteroaryl Halides Using Norbornadiene as an Acetylene Synthon / S. Jeong, E. Kim, M. Kim [et al.] // *Organic Letters*. – 2020. – Vol. 22, no. 24. – P. 9670-9676.
160. Hassan, Z. Cyclization of 1,4-Phenylenediacrylic Acid with Thionyl Chloride and Subsequent Suzuki–Miyaura Reactions Revisited. The Products are Benzo[1,2-*b*;5,6-*b'*]dithiophenes and not Benzo[1,2-*b*;4,5-*b'*]dithiophenes / Z. Hassan, S. Reimann, K. Wittler [et al.] // *Advanced Synthesis & Catalysis*. – 2012. – Vol. 354, no. 4. – P. 731-739.
161. Hassan, Z. Selective Synthesis, Characterization of Isomerically Pure Arylated Benzo[1,2-*b*:6,5-*b'*]dithiophenes by Regioselective Suzuki–Miyaura Reaction and Evaluation of the Catalytic Properties of Nickel versus Palladium Complexes / Z. Hassan, A. Al-Harrasi, T. Rizvi [et al.] // *Synthesis*. – 2016. – Vol. 49, no. 03. – P. 557-564.
162. Abbas, G. Synthesis, molecular docking, and pharmacological evaluation of halobenzodithiophene derivatives against alpha-glucosidase, urease, and free radical production / G. Abbas, Z. Hassan, A. Al-Harrasi [et al.] // *Turkish Journal of Chemistry*. – 2018. – T. 42, no. 4. – P. 1113-1123.
163. Ryashentseva, M. A. Catalytic synthesis of benzodithiophenes / M. A. Ryashentseva, E. P. Belanova, Kh. M. Minachev [et al.] // *Bulletin of the Academy of Sciences of the USSR Division of Chemical Science*. – 1988. – Vol. 37, no. 12. – P. 2579-2581.
164. Meng, L. Thiophene-Fused π -Systems from Diarylacetylenes and Elemental Sulfur / L. Meng, T. Fujikawa, M. Kuwayama [et al.] // *Journal of the American Chemical Society*. – 2016. – Vol. 138, no. 32. – P. 10351-10355.

165. Rungtaweevoranit, B. A facile two-step synthesis of thiophene end-capped aromatic systems / B. Rungtaweevoranit, A. Butsuri, K. Wongma [et al.] // *Tetrahedron Letters*. – 2012. – Vol. 53, no. 14. – P. 1816-1818.
166. Патент № DE102021126547A1. Organic metal compound, organic light emitting diode and organic light emitting device comprising the compound: заявл. 13.10.2021 : опубли. 23.06.2022 / H.-J. Park [et al.].
167. Fülöpová, A. Unsymmetrical Benzotrithiazole: A New Electron-Withdrawing Core for Octupolar Chromophores: Unsymmetrical Benzotrithiazole / A. Fülöpová, P. Magdolen, M. Károlyiová [et al.] // *Journal of Heterocyclic Chemistry*. – 2013. – Vol. 50, no. 3. – P. 563-567.
168. Chakrabarty, M. An expedient synthesis of novel 2-substituted thiazolo[4,5-*f*]isoquinolines/quinolines and benzo[1,2-*d*:4,3-*d'*]bisthiazoles and their potential as inhibitors of COX-1 and COX-2 / M. Chakrabarty, A. Mukherji, S. Karmakar [et al.] // *Archive for Organic Chemistry*. – 2010. – Vol. 2010, no. 11. – P. 265-290.
169. A. Jackson, Y. Synthesis of Some Novel Benzobisthiazoles / Y. A. Jackson, O. V. Barrett, N. K. Downer-Riley // *Heterocycles*. – 2010. – Vol. 81, no. 7. – P. 1641.
170. Barrett, O. Thermally Induced Cyclization of Electron-Rich *N*-Arylthiobenzamides to Benzothiazoles / O. Barrett, N. Downer-Riley, Y. Jackson // *Synthesis*. – 2012. – Vol. 44, no. 16. – P. 2579-2586.
171. Xing, Q. Iron-Promoted Three-Component 2-Substituted Benzothiazole Formation via Nitroarene *ortho*-C–H Sulfuration with Elemental Sulfur / Q. Xing, Y. Ma, H. Xie [et al.] // *The Journal of Organic Chemistry*. – 2019. – Vol. 84, no. 3. – P. 1238-1246.
172. Schaumann, E., ed. Category 2, Hetarenes and Related Ring Systems: Five-Membered Hetarenes with One Chalcogen and One Additional Heteroatom // *Science of Synthesis*. – Stuttgart: Georg Thieme Verlag, 2002. – P. b-003-121797.
173. Seixas De Melo, J. A comprehensive study of the spectral and photophysical properties of arylthiophenes / J. Seixas De Melo, J. Pina, L. M. Rodrigues [et al.] // *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. – 2008. – Vol. 194, no. 1. – P. 67-75.
174. Патент № CN105968088A. Triphenylene-benzofuran/benzothiophene/benzoselenophene compounds with substituents joining to form fused rings: заявл. 27.04.2011 : опубли. 28.09.2016 / M. Bin [et al.].
175. Davy, N. C. Contorted Hexabenzocoronenes with Extended Heterocyclic Moieties Improve Visible-Light Absorption and Performance in Organic Solar Cells / N. C. Davy, G. Man, R. A. Kerner [et al.] // *Chemistry of Materials*. – 2016. – Vol. 28, no. 2. – P. 673-681.
176. Zhou, H. Enhanced Photovoltaic Performance of Low-Bandgap Polymers with Deep LUMO Levels / H. Zhou, L. Yang, S. C. Price [et al.] // *Angewandte Chemie International Edition*. – 2010. – Vol. 49, no. 43. – P. 7992-7995.
177. Verbitskiy, E. V. Diazatriphenylenes and their thiophene analogues: synthesis and applications / E. V. Verbitskiy, G. L. Rusinov, V. N. Charushin // *Archive for Organic Chemistry*. – 2017. – Vol. 2017, no. 1. – P. 356-401.

178. Hagui, W. Application of Palladium-Catalyzed C(sp²)–H Bond Arylation to the Synthesis of Polycyclic (Hetero)Aromatics / W. Hagui, H. Doucet, J.-F. Soulé // *Chem.* – 2019. – Vol. 5, no. 8. – P. 2006-2078.
179. Rademacher, P. Structural chemistry of polycyclic heteroaromatic compounds. Part 13. Photoelectron spectra and electronic structures of tricyclic hetarenes of the anthracene type / P. Rademacher, B. Kettler, K. Kowski [et al.] // *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy.* – 2001. – Vol. 57, no. 12. – P. 2475-2483.
180. Hagui, W. Short Synthesis of Sulfur Analogues of Polyaromatic Hydrocarbons through Three Palladium-Catalyzed C–H Bond Arylations / W. Hagui, N. Besbes, E. Srasra [et al.] // *Organic Letters.* – 2016. – Vol. 18, no. 17. – P. 4182-4185.
181. Tovar, J. D. Functionalizable Polycyclic Aromatics through Oxidative Cyclization of Pendant Thiophenes / J. D. Tovar, A. Rose, T. M. Swager // *Journal of the American Chemical Society.* – 2002. – Vol. 124, no. 26. – P. 7762-7769.
182. Yang, Y. Palladium-Catalyzed Synthesis of Triphenylenes via Sequential C–H Activation and Decarboxylation / Y. Yang, B. Zhou, X. Zhu [et al.] // *Organic Letters.* – 2018. – Vol. 20, no. 17. – P. 5402-5405.
183. Verbitskiy, E. V. A new route towards dithienoquinazoline and benzo[*f*]thieno[3,2-*h*]quinazoline systems using Pd-catalyzed intramolecular cyclization under microwave irradiation / E. V. Verbitskiy, G. L. Rusinov, O. N. Chupakhin [et al.] // *Archive for Organic Chemistry.* – 2016. – Vol. 2016, no. 4. – P. 204-216.
184. Yang, S.-M. Synthesis of Polysubstituted Benzothiophenes and Sulfur-Containing Polycyclic Aromatic Compounds via Samarium Diiodide Promoted Three-Component Coupling Reactions of Thiophene-2-carboxylate / S.-M. Yang, J.-J. Shie, J.-M. Fang [et al.] // *The Journal of Organic Chemistry.* – 2002. – Vol. 67, no. 15. – P. 5208-5215.
185. Verbitskiy, E. V. Heteroacenes Bearing the Pyrimidine Scaffold: Synthesis, Photophysical and Electrochemical Properties / E. V. Verbitskiy, E. M. Cheprakova, N. I. Makarova [et al.] // *European Journal of Organic Chemistry.* – 2016. – Vol. 2016, no. 7. – P. 1420-1428.
186. Tsukamoto, T. Catalytic Dehydrogenative Cyclization of *o*-Teraryls under pH-Neutral and Oxidant-Free Conditions / T. Tsukamoto, G. Dong // *Angewandte Chemie International Edition.* – 2020. – Vol. 59, no. 35. – P. 15249-15253.
187. Miao, D. Toward Thiophene-Annulated Graphene Nanoribbons / D. Miao, M. Daigle, A. Lucotti [et al.] // *Angewandte Chemie International Edition.* – 2018. – Vol. 57, no. 14. – P. 3588-3592.
188. Baran, A. Suzuki–Miyaura arylation of 2,3-, 2,4-, 2,5-, and 3,4-dibromothiophenes / A. Baran, M. Babkova, J. Petkus [et al.] // *Applied Organometallic Chemistry.* – 2022. – Vol. 36, no. 6. – P. e6653.
189. Varello, S. Double Couplings of Dibromothiophenes Using Boronic Acids and Boronates / S. Varello, S. Handy // *Synthesis.* – 2009. – Vol. 2009, no. 01. – P. 138-142.
190. Kostyuchenko, A. S. Synthesis of alkyl-substituted ethyl 2,2':5',2'':5'',2''':5''',2''''-quaterthiophene-5-and 5-(biphenyl-4-yl)thiophene-2-carboxylates / A. S. Kostyuchenko, E. A. Drozdova, A. S. Fisyuk // *Chemistry of Heterocyclic Compounds.* – 2017. – Vol. 53, no. 1. – P. 92-96.

191. Kostyuchenko, A. S. A Simple and Efficient Synthesis of Substituted 2,2'-Bithiophene and 2,2':5',2''-Terthiophene / A. S. Kostyuchenko, A. M. Averkov, A. S. Fisyuk // *Organic Letters*. – 2014. – Vol. 16, no. 7. – P. 1833-1835.
192. Gao, H. Synthesis of Phenanthro[9,10-*c*]thiophenes by 2,3-Dichloro-5,6-dicyano-1,4-benzoquinone (DDQ)-Promoted Cyclo-Oxidation / H. Gao, D. M. Connors, N. S. Goroff // *ChemPlusChem*. – 2019. – Vol. 84, no. 6. – P. 630-633.
193. Labrière, C. New MKLP-2 inhibitors in the paprotrain series: Design, synthesis and biological evaluations / C. Labrière, S. K. Talapatra, S. Thoret [et al.] // *Bioorganic & Medicinal Chemistry*. – 2016. – Vol. 24, no. 4. – P. 721-734.
194. Minkin, V. I. Synthesis and structure of β -tellurovinylcarbonyl compounds / V. I. Minkin, I. D. Sadekov, B. B. Rivkin [et al.] // *Journal of Organometallic Chemistry*. – 1997. – Vols. 536-537, no. – P. 233-248.
195. Li, J. J. Fiesselmann thiophene synthesis//Name Reactions. – Cham: Springer International Publishing, 2014. – P. 250-251.
196. Jørgensen, K. B. Photochemical Oxidative Cyclisation of Stilbenes and Stilbenoids—The Mallory-Reaction / K. B. Jørgensen // *Molecules*. – 2010. – Vol. 15, no. 6. – P. 4334-4358.
197. Kostyuchenko, A. S. Synthesis of new, highly luminescent bis(2,2'-bithiophen-5-yl) substituted 1,3,4-oxadiazole, 1,3,4-thiadiazole and 1,2,4-triazole / A. S. Kostyuchenko, V. L. Yurpalov, A. Kurowska [et al.] // *Beilstein Journal of Organic Chemistry*. – 2014. – Vol. 10, no. – P. 1596-1602.
198. Kurowska, A. Symmetrically Disubstituted Bithiophene Derivatives of 1,3,4-Oxadiazole, 1,3,4-Thiadiazole, and 1,2,4-Triazole – Spectroscopic, Electrochemical, and Spectroelectrochemical Properties / A. Kurowska, A. S. Kostyuchenko, P. Zassowski [et al.] // *The Journal of Physical Chemistry C*. – 2014. – Vol. 118, no. 43. – P. 25176-25189.
199. Kurowska, A. Effect of donor to acceptor ratio on electrochemical and spectroscopic properties of oligoalkylthiophene 1,3,4-oxadiazole derivatives / A. Kurowska, P. Zassowski, A. S. Kostyuchenko [et al.] // *Physical Chemistry Chemical Physics*. – 2017. – Vol. 19, no. 44. – P. 30261-30276.
200. Патент № EP0193493A2. Tricyclic thieno derivatives, their preparation and pharmaceutical preparations containing them: заявл. 17.02.1986 : опубл. 03.09.1986 / C.G. Rimbault.
201. Han, Q. 4*H*-Thieno[3,2-*c*]chromene based inhibitors of Notum Pectinacylesterase / Q. Han, P. K. Pabba, J. Barbosa [et al.] // *Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters*. – 2016. – Vol. 26, no. 4. – P. 1184-1187.
202. Bogza, Yu. P. Synthesis and Biological Activity of 4*H*-Thieno[3,2-*c*]Chromene Derivatives / Yu. P. Bogza, A. L. Katsiel', A. N. Sharypova [et al.] // *Chemistry of Heterocyclic Compounds*. – 2015. – Vol. 50, no. 12. – P. 1712-1718.
203. Патент № RU2571094C1. Способ получения 4-алкокси-4*H*-тиено[3,2-*c*]хромен-2-карбальдегидов, обладающих противоязвенной активностью: заявл. 11.02.2015 : опубл. 20.12.2015 / А. Фисюк, Ю. Богза, Т. Толстикова.
204. Peng, W. CD22 Ligands on a Natural *N*-Glycan Scaffold Efficiently Deliver Toxins to B-Lymphoma Cells / W. Peng, J. C. Paulson // *Journal of the American Chemical Society*. – 2017. – Vol. 139, no. 36. – P. 12450-12458.

205. Wen, S. Pyran-Bridged Indacenodithiophene as a Building Block for Constructing Efficient A–D–A-Type Nonfullerene Acceptors for Polymer Solar Cells / S. Wen, Y. Wu, Y. Wang [et al.] // *ChemSusChem*. – 2018. – Vol. 11, no. 2. – P. 360-366.
206. Katsiel, A. L. Synthesis of 4*H*-thieno[3,2-*c*][1]benzopyran-2-carboxaldehydes / A. L. Katsiel, A. N. Sharipova, A. S. Fisyuk // *Mendeleev Communications*. – 2008. – Vol. 18, no. 3. – P. 169-170.
207. Fisyuk, A. S. Synthesis of 4*H*-thieno[3,2-*c*]chromenes by intramolecular arylation of 4-aryloxy-methyl-5-iodothiophene-2-carbaldehydes / A. S. Fisyuk, Yu. P. Bogza, L. V. Belyaeva [et al.] // *Chemistry of Heterocyclic Compounds*. – 2012. – Vol. 48, no. 7. – P. 1078-1084.
208. Gol'dfarb, Ya. L. Reactions of aromatic and heteroaromatic compounds containing electron-acceptor substituents: XXIII. New method for the chloromethylation of carbonyl compounds of the thiophene and benzene series / Ya. L. Gol'dfarb, I. B. Karmanova, Yu. B. Vol'kenshtein [et al.] // *Chemistry of Heterocyclic Compounds*. – 1978. – Vol. 14, no. 11. – P. 1196-1198.
209. Belen'kii, L. I. Substrate and Positional Selectivity in Electrophilic Substitution Reactions of Pyrrole, Furan, Thiophene, and Selenophene Derivatives / L. I. Belen'kii, I. A. Suslov, N. D. Chuvylkin // *Chemistry of Heterocyclic Compounds*. – 2003. – T. 39, no. 1. – P. 36-48.
210. Liu, J. Novel inhibitors of tyrosinase produced by the 4-substitution of TCT (II) / J. Liu, M. Li, Y. Yu [et al.] // *International Journal of Biological Macromolecules*. – 2017. – Vol. 103, no. – P. 1096-1106.
211. Бучаченко, А. Л. Стабильные радикалы. Электронное строение, реакционная способность и применение. – Москва: Химия, 1973. – 408 р.
212. Zhilitskaya, L. V. Modern Approaches to the Synthesis and Transformations of Practically Valuable Benzothiazole Derivatives / L. V. Zhilitskaya, B. A. Shainyan, N. O. Yarosh // *Molecules*. – 2021. – Vol. 26, no. 8. – P. 2190.
213. Bai, J. Visible-Light Carbon Nitride-Catalyzed Aerobic Cyclization of Thiobenzanilides under Ambient Air Conditions / J. Bai, S. Yan, Z. Zhang [et al.] // *Organic Letters*. – 2021. – Vol. 23, no. 12. – P. 4843-4848.
214. Tian, Z.-Y. Pd/Cu-Catalyzed C–H/C–H Cross Coupling of (Hetero)Arenes with Azoles through Arylsulfonium Intermediates / Z.-Y. Tian, Z.-H. Lin, C.-P. Zhang // *Organic Letters*. – 2021. – Vol. 23, no. 11. – P. 4400-4405.
215. Singh, M. Design, synthesis and mode of action of some benzothiazole derivatives bearing an amide moiety as antibacterial agents / M. Singh, S. K. Singh, M. Gangwar [et al.] // *RSC Advances*. – 2014. – Vol. 4, no. 36. – P. 19013-19023.
216. Keri, R. S. A comprehensive review in current developments of benzothiazole-based molecules in medicinal chemistry / R. S. Keri, M. R. Patil, S. A. Patil [et al.] // *European Journal of Medicinal Chemistry*. – 2015. – Vol. 89, no. – P. 207-251.
217. Pattan, S. R. Synthesis and Antidiabetic Activity of 2-Amino [5'-(4-Sulfonylbenzylidene)-2,4-thiazolidinedione] -7-chloro-6-fluorobenzothiazole. / S. R. Pattan, Ch. Suresh, V. D. Pujar [et al.] // *ChemInform*. – 2006. – Vol. 37, no. 9. – P. chin.200609134.
218. Kamal, A. Therapeutic potential of benzothiazoles: a patent review (2010 – 2014) / A. Kamal, M. A. H. Syed, S. M. Mohammed // *Expert Opinion on Therapeutic Patents*. – 2015. – Vol. 25, no. 3. – P. 335-349.

219. Huong, V. T. T. Theoretical Design of *n*-Type Organic Semiconducting Materials Containing Thiazole and Oxazole Frameworks / V. T. T. Huong, T. B. Tai, M. T. Nguyen // The Journal of Physical Chemistry A. – 2014. – Vol. 118, no. 18. – P. 3335-3343.
220. Dessì, A. Organic Chromophores Based on a Fused Bis-Thiazole Core and Their Application in Dye-Sensitized Solar Cells / A. Dessì, G. Barozzino Consiglio, M. Calamante [et al.] // European Journal of Organic Chemistry. – 2013. – Vol. 2013, no. 10. – P. 1916-1928.
221. Varma, R. S. Microwave-Accelerated Solvent-Free Synthesis of Thioketones, Thiolactones, Thioamides, Thionoesters, and Thioflavonoids / R. S. Varma, D. Kumar // Organic Letters. – 1999. – Vol. 1, no. 5. – P. 697-700.
222. Jones, B. A. Synthesis and reduction of thiocarboxylic *O*-esters / B. A. Jones, J. S. Bradshaw // Chemical Reviews. – 1984. – Vol. 84, no. 1. – P. 17-30.
223. Ozturk, T. A Berzelius Reagent, Phosphorus Decasulfide (P₄S₁₀), in Organic Syntheses / T. Ozturk, E. Ertas, O. Mert // Chemical Reviews. – 2010. – Vol. 110, no. 6. – P. 3419-3478.
224. Polshettiwar, V. A new, efficient and simple method for the thionation of ketones to thioketones using P₄S₁₀/Al₂O₃ / V. Polshettiwar, M. P. Kaushik // Tetrahedron Letters. – 2004. – Vol. 45, no. 33. – P. 6255-6257.
225. Bouchet, L. M. Riboflavin as Photoredox Catalyst in the Cyclization of Thiobenzanilides: Synthesis of 2-Substituted Benzothiazoles / L. M. Bouchet, A. A. Heredia, J. E. Argüello [et al.] // Organic Letters. – 2020. – Vol. 22, no. 2. – P. 610-614.
226. Petrova, D. Thioamides. XIV. The Oxidative Cyclisation of some Substituted Bisthioamides / D. Petrova, K. Jakopčić // Croatica Chemica Acta. – 1976. – T. 48, no. 3. – P. 319-323.
227. Barberá, J. Synthesis of new benzobisthiazole materials and a study of their mesomorphic and luminescence properties / J. Barberá, E. W. Díaz, M. R. Dahrouch [et al.] // Supramolecular Chemistry. – 2014. – Vol. 26, no. 5-6. – P. 373-382.
228. Colak, B. Electrochromic properties of phenanthrene centered EDOT polymers / B. Colak, A. Büyükkoyuncu, F. Baycan Koyuncu [et al.] // Polymer. – 2017. – Vol. 123, no. – P. 366-375.
229. Song, S. Synthesis and photovoltaic property of copolymers with phenanthrothiadiazole moiety / S. Song, S. Park, S. Kwon [et al.] // Solar Energy Materials and Solar Cells. – 2012. – Vol. 105, no. – P. 229-236.
230. Kato, S. A Series of π -Extended Thiadiazoles Fused with Electron-Donating Heteroaromatic Moieties: Synthesis, Properties, and Polymorphic Crystals / S. Kato, T. Furuya, M. Nitani [et al.] // Chemistry – A European Journal. – 2015. – Vol. 21, no. 7. – P. 3115-3128.
231. Nie, Q. Benzothiadiazole-based non-fullerene acceptors / Q. Nie, A. Tang, Q. Guo [et al.] // Nano Energy. – 2021. – Vol. 87, no. – P. 106174.
232. Rodríguez-Seco, C. Benzothiadiazole Aryl-amine Based Materials as Efficient Hole Carriers in Perovskite Solar Cells / C. Rodríguez-Seco, M. Méndez, C. Roldán-Carmona [et al.] // ACS Applied Materials & Interfaces. – 2020. – Vol. 12, no. 29. – P. 32712-32718.
233. Gunawardhana, R. Thieno[3,2-*b*]pyrrole and Benzo[*c*][1,2,5]thiadiazole Donor–Acceptor Semiconductors for Organic Field-Effect Transistors / R. Gunawardhana, C. Bulumulla, P. L. Gamage [et al.] // ACS Omega. – 2019. – Vol. 4, no. 22. – P. 19676-19682.

234. Krucaite, G. Polyethers containing 4-(carbazol-2-yl)-7-arylbenzo[*c*]-1,2,5-thiadiazole chromophores as solution processed materials for hole transporting layers of OLEDs / G. Krucaite, D. Tavgeniene, Z. Xie [et al.] // *Optical Materials*. – 2018. – Vol. 76, no. – P. 63-68.
235. Fu, H. High Efficiency (15.8%) All-Polymer Solar Cells Enabled by a Regioregular Narrow Bandgap Polymer Acceptor / H. Fu, Y. Li, J. Yu [et al.] // *Journal of the American Chemical Society*. – 2021. – Vol. 143, no. 7. – P. 2665-2670.
236. Komin, A. P. The chemistry of 1,2,5-thiadiazoles, IV. Benzo[1,2-*c*:3,4-*c'*:5,6-*c''*] tris [1,2,5] thiadiazole / A. P. Komin, M. Carmack // *Journal of Heterocyclic Chemistry*. – 1975. – Vol. 12, no. 5. – P. 829-833.
237. Singh, D. Facile alkylation of 4-nitrobenzotriazole and its platelet aggregation inhibitory activity / D. Singh, O. Silakari // *Bioorganic & Medicinal Chemistry*. – 2017. – Vol. 25, no. 20. – P. 5260-5267.
238. Suzuki, T. Preparation, Structure, and Amphoteric Redox Properties of *p*-Phenylenediamine-Type Dyes Fused with a Chalcogenadiazole Unit / T. Suzuki, T. Tsuji, T. Okubo [et al.] // *The Journal of Organic Chemistry*. – 2001. – Vol. 66, no. 26. – P. 8954-8960.
239. Pei, S. Synthesis and Electrochromic Properties of Two Random Copolymers Containing Benzotriazole, Benzothiadiazole as Electron Acceptors and Benzodithiophene or Indacenodithiophene as Electron Donors / S. Pei, X. Ju, J. Zhao [et al.] // *International Journal of Electrochemical Science*. – 2019. – Vol. 14, no. 7. – P. 6643-6657.
240. Xu, C. Electrosynthesis and characterization of a donor–acceptor type electrochromic material from poly(4,7-dicarbazol-9-yl-2,1,3-benzothiadiazole) and its application in electrochromic devices / C. Xu, J. Zhao, M. Wang [et al.] // *Thin Solid Films*. – 2013. – Vol. 527, no. – P. 232-238.
241. Singhal, S. Benzothiadiazole bridged EDOT based donor–acceptor polymers with tunable optical, electrochemical, morphological and electrochromic performance: effects of solvents and electrolytes / S. Singhal, A. Patra // *Physical Chemistry Chemical Physics*. – 2020. – Vol. 22, no. 26. – P. 14527-14536.
242. Bulloch, R. H. An Electrochromic Painter's Palette: Color Mixing via Solution Co-Processing / R. H. Bulloch, J. A. Kerszulis, A. L. Dyer [et al.] // *ACS Applied Materials & Interfaces*. – 2015. – Vol. 7, no. 3. – P. 1406-1412.
243. Beaujuge, P. M. A Side-Chain Defunctionalization Approach Yields a Polymer Electrochrome Spray-Processable from Water / P. M. Beaujuge, C. M. Amb, J. R. Reynolds // *Advanced Materials*. – 2010. – Vol. 22, no. 47. – P. 5383-5387.
244. Dyer, A. L. A Poly(3,4-alkylenedioxythiophene) Electrochromic Variable Optical Attenuator with Near-Infrared Reflectivity Tuned Independently of the Visible Region / A. L. Dyer, C. R. G. Grenier, J. R. Reynolds // *Advanced Functional Materials*. – 2007. – Vol. 17, no. 9. – P. 1480-1486.
245. Doyranlı, C. Effect of the planar center moiety for a donor-acceptor polymeric electrochrome / C. Doyranlı, B. Çolak, G. Lacinel [et al.] // *Polymer*. – 2017. – Vol. 108, no. – P. 423-431.
246. Kim, J. Electrochromic Conjugated Polymers for Multifunctional Smart Windows with Integrative Functionalities / J. Kim, M. Rémond, D. Kim [et al.] // *Advanced Materials Technologies*. – 2020. – Vol. 5, no. 6. – P. 1900890.

247. Brouwer, A. M. Standards for photoluminescence quantum yield measurements in solution (IUPAC Technical Report) / A. M. Brouwer // *Pure and Applied Chemistry*. – 2011. – Vol. 83, no. 12. – P. 2213-2228.
248. Williams, A. T. R. Relative fluorescence quantum yields using a computer-controlled luminescence spectrometer / A. T. R. Williams, S. A. Winfield, J. N. Miller // *The Analyst*. – 1983. – Vol. 108, no. 1290. – P. 1067.
249. CrysAlisPro, Version 1.171.37.33 (release 27-03-2014), Agilent Technologies.
250. Sheldrick, G. M. A short history of *SHELX* / G. M. Sheldrick // *Acta Crystallographica Section A Foundations of Crystallography*. – 2008. – T. 64, no. 1. – P. 112-122.
251. Sheldrick, G. M. Crystal structure refinement with *SHELXL* / G. M. Sheldrick // *Acta Crystallographica Section C Structural Chemistry*. – 2015. – T. 71, no. 1. – P. 3-8.
252. Dolomanov, O. V. *OLEX2* : a complete structure solution, refinement and analysis program / O. V. Dolomanov, L. J. Bourhis, R. J. Gildea [et al.] // *Journal of Applied Crystallography*. – 2009. – T. 42, no. 2. – P. 339-341.
253. Патент № US5118441A. Mesomorphic compound, liquid crystal composition and liquid crystal device using same: заявл. 11.04.1990 : опубл. 02.06.1992 / S. Mori [et al.].
254. Yiu, S. Development of Strong Visible-Light-Absorbing Cyclometalated Iridium(III) Complexes for Robust and Efficient Light-Driven Hydrogen Production / S. Yiu, P. Ho, Y. Kwok [et al.] // *Chemistry – A European Journal*. – 2022. – Vol. 28, no. 19. – P. e202104575.
255. Qi, T. Synthesis, Structures, and Properties of Disubstituted Heteroacenes on One Side Containing Both Pyrrole and Thiophene Rings / T. Qi, W. Qiu, Y. Liu [et al.] // *The Journal of Organic Chemistry*. – 2008. – Vol. 73, no. 12. – P. 4638-4643.
256. Титце, Л. Препаративная органическая химия. Реакции и синтезы в практикуме органической химии и научно-исследовательской лаборатории. – Москва: Мир, 1999. – 704 р.
257. Патент № CN113666903A. Preparation method of sesamol: заявл. 01.09.2021 : опубл. 19.11.2021 / Z. Shiyang, C. Benshou.
258. Healey, M. Some derivatives of hydroxyquinol, including a synthesis of pyrylium salts of anthocyanidin type. Part XXII / M. Healey, R. Robinson // *Journal of the Chemical Society (Resumed)*. – 1934. no. – P. 1625.
259. Jia, Y. SalenZn-bridged D- π -A Dyes For Dye-Sensitized Solar Cells / Y. Jia, F. Gou, R. Fang [et al.] // *Chinese Journal of Chemistry*. – 2014. – Vol. 32, no. 6. – P. 513-520.
260. Zhou, X. Synthesis of 8-azaprotosappanin A derivatives via intramolecular palladium-catalyzed ortho C–H activation/C–C cyclization and their antibacterial activity / X. Zhou, W. Fu, H. Jiang [et al.] // *Organic & Biomolecular Chemistry*. – 2017. – Vol. 15, no. 9. – P. 1956-1960.
261. Park, J. Y. Influence of the anchoring number in a carbazole-based photosensitizer on the photovoltaic performance of *p*-type NiO dye sensitized solar cells / J. Y. Park, B. Y. Jang, C. H. Lee [et al.] // *RSC Advances*. – 2014. – Vol. 4, no. 106. – P. 61248-61255.

262. Liang, Y. K. Synthesis, crystal structure and in vitro antitumor activity of a novel organotin(IV) complex with 9-hexyl-9*H*-carbazole-3-carboxylic acid / Y. K. Liang, B. F. Ruan, Y. P. Tian // Russian Journal of Coordination Chemistry. – 2012. – Vol. 38, no. 6. – P. 396-401.
263. Plyuta, N. Field-induced mononuclear cobalt(II) single-molecule magnet (SMM) based on a benzothiadiazole-*ortho*-vanillin ligand / N. Plyuta, S. Petrusenko, V. N. Kokozay [et al.] // Dalton Transactions. – 2022. – Vol. 51, no. 12. – P. 4760-4771.
264. Патент № WO2004054972A1. *N*-(indolethyl)cycloamine compounds: заявл. 27.11.2003 : опубл. 01.07.2004 / T. Heinrich [et al.].
265. Ma, Y. Luminescence Color Tuning by Regulating Electrostatic Interaction in Light-Emitting Devices and Two-Photon Excited Information Decryption / Y. Ma, S. Liu, H. Yang [et al.] // Inorganic Chemistry. – 2017. – Vol. 56, no. 5. – P. 2409-2416.
266. Watanabe, H. Independently Tuned Frontier Orbital Energy Levels of 1,3,4,6,9*b*-Pentaazaphenalene Derivatives by the Conjugation Effect / H. Watanabe, K. Tanaka, Y. Chujo // The Journal of Organic Chemistry. – 2019. – Vol. 84, no. 5. – P. 2768-2778.
267. Kumar, Y. Synthesis of Substituted Benzo[*b*]thiophenes via Base-Promoted Domino Condensation–Intramolecular C–S Bond Formation / Y. Kumar, H. Ila // Organic Letters. – 2021. – Vol. 23, no. 5. – P. 1698-1702.
268. Hill, A. J. Preparation of Some α -(2-Thienyl)- β -arylethylamines¹ / A. J. Hill, R. A. Brooks // The Journal of Organic Chemistry. – 1958. – Vol. 23, no. 9. – P. 1289-1292.
269. Zhang, G. One Pot Synthesis of 1,2-Disubstituted Ethanones by Base-Mediated Reductive Homocoupling of Aldehydes / G. Zhang, Q. Liang, W. Yang [et al.] // Advanced Synthesis & Catalysis. – 2022. – Vol. 364, no. 17. – P. 2951-2956.
270. Konovalova, S. A. Reaction of *N,N'*-disubstituted 1,4-benzoquinone diimines with sodium arenesulfinates / S. A. Konovalova, A. P. Avdeenko, A. A. Santalova [et al.] // Russian Journal of Organic Chemistry. – 2015. – Vol. 51, no. 1. – P. 42-50.