

Федеральное государственное автономное образовательное  
учреждение высшего образования «Южный федеральный университет»

*На правах рукописи*



Филатова Екатерина Александровна

**Алкинилпроизводные 1,8-бис(диметиламино)нафталина  
и 1,3-диалкил-1*H*-перимидин-2(3*H*)-онов: синтез и свойства**

Специальность 1.4.3. Органическая химия

**Автореферат**

диссертации на соискание ученой степени  
доктора химических наук

Ростов-на-Дону – 2025

Работа выполнена на кафедре органической химии химического факультета  
Федерального государственного автономного образовательного  
учреждения высшего образования «Южный федеральный университет»

**Научный консультант:**

**Гулевская Анна Васильевна**

доктор химических наук, профессор, заведующий  
кафедрой органической химии ФГАОУ ВО «Южный  
федеральный университет» (г. Ростов-на-Дону)

**Официальные оппоненты:**

**Утепова Ирина Александровна**

доктор химических наук, доцент, профессор кафедры  
органической и биомолекулярной химии химико-  
технологического института ФГАОУ ВО «Уральский  
федеральный университет имени первого президента  
России Б. Н. Ельцина»

**Осянин Виталий Александрович**

доктор химических наук, профессор, профессор  
кафедры органической химии химико-  
технологического факультета ФГБОУ ВО «Самарский  
государственный технический университет»

**Трифонов Ростислав Евгеньевич**

доктор химических наук, профессор, профессор  
кафедры химии и технологии органических  
соединений азота инженерно-технологического  
факультета ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургского  
государственного технологического института  
(технического университета)»

**Ведущая организация:**

ФГБОУ ВО «Российский государственный  
педагогический университет имени А. И. Герцена»

Защита состоится «27» июня 2025 г. в 14:00 часов на заседании диссертационного совета  
24.2.398.05 при ФГАОУ ВО «Северо-Кавказский федеральный университет» по адресу: 355017,  
г. Ставрополь, ул. Пушкина, д. 1, корп. 20, ауд. 312.

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке ФГАОУ ВО СКФУ (355017,  
г. Ставрополь, ул. Пушкина, д. 1) и на сайте университета:  
[https://ncfu.ru/upload/medialibrary/820/1m7twttobepnpj3fy5vzjwk8obgld2zw/Doktorskaya-Dissertatsiya\\_FILATOVA.pdf](https://ncfu.ru/upload/medialibrary/820/1m7twttobepnpj3fy5vzjwk8obgld2zw/Doktorskaya-Dissertatsiya_FILATOVA.pdf)

С авторефератом можно ознакомиться на сайте ФГАОУ ВО СКФУ:  
<https://ncfu.ru/nauka/dissertatsionnye-sovety/obyavleniya-o-zashchite-dissertatsiy/30993/>

Автореферат разослан « » \_\_\_\_\_ 2025 г.

Ученый секретарь  
диссертационного совета 24.2.398.05,  
кандидат химических наук

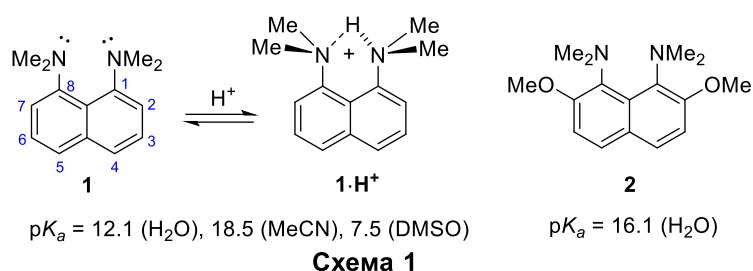


Е. В. Александрова

## ВВЕДЕНИЕ

**Актуальность темы исследования.** Часто говорят, что в горах падение даже одного небольшого камешка может вызвать лавинообразный камнепад. Это явление в аллегорической форме распространено и в науке. Так, впервые описанный в 1941 году 1,8-бис(диметиламино)нафталин (**1**, ДМАН) на протяжении почти 30 лет оставался рядовым, никого не интересующим диамином. Однако в 1968 году профессор Альдер (R.W. Alder) с группой студентов в Бристольском университете обратил внимание на наличие у ДМАН аномально высокой основности, в миллионы раз превышающей основность обычных ариламинов. Причиной этого является близкое расположение *перу*-диметиламиногрупп в соединении **1** и, как следствие, сильное электростатическое отталкивание неподеленных электронных пар атомов азота, что и вызывает дестабилизацию основания (схема 1). Переход к протонированной форме **1·H<sup>+</sup>** снимает это напряжение, приводя к выигрышу в свободной энергии. Дополнительная стабилизация катиона **1·H<sup>+</sup>** обусловлена образованием в нем короткой и прочной внутримолекулярной водородной связи (ВВС). В отличие от обычных оснований типа аммиака, анилина или хинолина, которые присоединяют или отщепляют протон практически со скоростью диффузии ( $k \approx 3 \cdot 10^{10}$  л/моль·с), для ДМАН и его производных, например соединения **2**, этот процесс замедляется на 5-7 и даже более порядков. Другими словами, соединения **1** и **2** проявляют высокую термодинамическую основность, а кинетически они в сотни тысяч раз менее активны, чем традиционные основания. Эта особенность и послужила поводом назвать ДМАН

“протонной губкой”. В узкий гидрофобный карман, образованный двумя диметиламиногруппами, проникает лишь крошечный протон, но не другие более объемные электрофильные частицы. Таким образом, ДМАН проявляет свойства

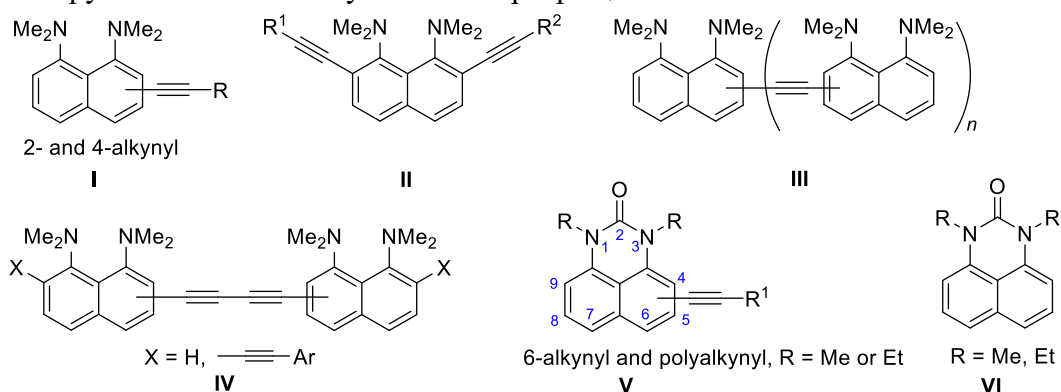


сильного, но одновременно малонуклеофильного основания. Реагенты такого типа весьма востребованы в органическом синтезе и ряде смежных областей. Поэтому ДМАН прочно вошел в арсенал химиков-органиков, а сама область исследований оснований с подобными свойствами получила название “химия протонных губок”. Сейчас, по прошествии почти 60 лет стало очевидным огромное влияние этого открытия на целый ряд областей органической химии и даже на формирование новых направлений. Прежде всего это связано с развитием кислотно-основной теории. Так, в области сильных нейтральных органических оснований, возникли или получили второе дыхание такие понятия как “протонные и псевдопротонные губки”, “протонные ловушки” или “протонные тюрьмы”, кинетически активные и кинетически инертные основания и др. Некоторые из этих оснований, в том числе сама протонная губка, стали важными органическими реагентами или вспомогательными материалами для химических, биомедицинских и даже технологических задач. Появились гидридные, фторидные и другие типы “губок”. Протонные губки, фактически, ускорили и становление такой фундаментальной области знаний как супрамолекулярная химия. Появление специальных молекулярных контейнеров для протона породило или актуализировало такие концепции как “молекулярное распознавание” или “взаимодействие гость-хозяин”. Во многом под воздействием этих исследований в 1973 году Лен (J.-M. Lehn) синтезировал криптанды, послужившие вместе с краун-эфирами и другими подобными соединениями, фундаментом супрамолекулярной химии. Благодаря протонным губкам сформировалась такая область исследований как короткие и сверхкороткие водородные связи (СКВС). К концу прошлого века стало общепринятым мнение, что феноменальная скорость и селективность биохимических процессов – результат драматического снижения энергии переходного состояния, происходящего главным образом за счет протонного катализа и коротких водородных связей.

Прочность водородной связи в катионах протонных губок достигает рекордных значений в 20 ккал/моль и более, а барьер протонного переноса при этом не превышает 1-3 ккал/моль.

Реакционная способность протонных губок, изученная главным образом на кафедре органической химии Ростовского (ныне Южного федерального) университета, оказалась столь же интересной, как и их основность и другие физико-химические свойства. В ней отразились такие явления как протонный катализ, водородная связь, сильный электронодонорный эффект *peri*-диметиламиногрупп в отношении кольцевой  $\pi$ -системы, их высокая стереодинамика и т.п. В первом приближении эти реакции, большинство из которых не имеет аналогов в анилиновом ряду, можно разделить на два типа: 1) реакции, сопровождающиеся изменениями диметиламиногрупп; и 2) превращения, легко протекающие по нафталиновому кольцу благодаря сильному активирующему влиянию NMe<sub>2</sub> групп.

**Целью настоящей диссертационной работы** был синтез ранее неизвестных алкинилпроизводных 1,8-бис(диметиламино)нафталина и 1,3-диалкил-1*H*-перимидин-2(3*H*)-онов **I-V**, в том числе соединений олигомерного типа **III** и **IV**, исследование действующих в них электронных эффектов, основных, спектральных и структурных характеристик, а также поиск возможностей практического использования целевых молекул. В качестве синтетических инструментов для введения алкинильных заместителей предполагалось использовать Pd-катализируемую реакцию сочетания галогенпроизводных ДМАН и 1,3-диалкил-1*H*-перимидин-2(3*H*)-онов по Соногашире. Специфика субстратов предполагала также систематическое изучение обнаруженных на этом пути новых превращений.



Выбор тематики данной диссертационной работы определялся следующими обстоятельствами. Во-первых, к началу наших исследований функционализация 1,8-бис(диметиламино)нафталина **1** и 1,3-диалкил-1*H*-перимидин-2(3*H*)-онов **VI** выполнялась, в основном, с помощью классических синтетических методов. Яркой же тенденцией нескольких последних десятилетий стало использование в органическом синтезе реакций, катализируемых комплексами переходных металлов. Во-вторых, благодаря сочетанию по Соногашире стали доступными олигомерные соединения, в частности, молекулы, состоящие из чередующихся ароматических ядер и C $\equiv$ C связей, – так называемые олиго(арилен-этинилены) (далее ОАЭ). Органические молекулы с протяженной  $\pi$ -системой – основа для создания электронных и оптоэлектронных устройств. ОАЭ имеют ряд преимуществ перед полимерными системами: они монодисперсны, легче поддаются очистке, имеют жесткую стержнеобразную структуру, способствующую более эффективному переносу заряда, и, наконец, полезные свойства ОАЭ можно существенно изменять, варьируя концевые заместители и длину олигомера. В-третьих, 2,7-дизамещенные производные 1,8-бис(диметиламино)нафталина представлялись нам перспективными объектами для исследования так называемого “эффекта поддержки”. Упрощенно “эффект поддержки” можно описать как стерическое и электронное “давление” *орто*-заместителей в ДМАН на диметиламиногруппы, приводящее к их сближению и, как следствие, заметному увеличению основности.

Что касается 1,3-диалкил-1*H*-перимидин-2(3*H*)-онов **VI** как объекта исследований, то прежде всего необходимо отметить легкость их превращения в производные ДМАН путем последовательных реакций кватернизации и восстановления гетерокольца. Более жесткая

планарная структура этой молекулы и меньшая стерическая затрудненность, по нашим предположениям, позволила бы выявить и подчеркнуть специфику реакционной способности протонной губки в реакциях Соногаширы и Сузуки-Мияура.

В этой связи были сформулированы следующие *задачи диссертационной работы*:

- 1) осуществить синтез моно- и полиалкинилпроизводных 1,8-бис-(диметиламино)нафталина и 1,3-диалкил-1*H*-перимидин-2(3*H*)-онов типа **I**, **II**, **V**;
- 2) разработать подходы к синтезу олиго(арилен-этиниленов) на основе 1,8-бис(диметиламино)нафталина типа **III** и подобных структур, в частности, олигомеров **IV** с 1,4-бута-1,3-диинновым мостиком;
- 3) сравнить реакционную способность галогенпроизводных 1,8-бис(диметиламино)нафталина и 1,3-диалкил-1*H*-перимидин-2(3*H*)-онов в реакциях Соногаширы;
- 4) изучить физико-химические свойства (спектральные, оптические) алкинилпроизводных 1,8-бис(диметиламино)нафталина и 1,3-диалкил-1*H*-перимидин-2(3*H*)-онов;
- 5) выполнить рентгеноструктурный анализ ключевых соединений, сравнить структурные характеристики этих веществ и аналогичных производных нафталина, оценив влияние *перу*-диметиламиногрупп и перимидинового кольца на эти характеристики;
- 6) определить основность алкинилпроизводных 1,8-бис(диметиламино)нафталина и сравнить полученные значения с основностью других функциональных производных ДМАН. Обсудить “эффект поддержки” и влияние *орто*-заместителей на основность ДМАН;
- 7) изучить реакции карбо- и гетероциклизации алкинилпроизводных 1,8-бис(диметиламино)нафталина и 1,3-диалкил-1*H*-перимидин-2(3*H*)-онов.

**Научная новизна и теоретическая значимость.** Разработаны методы синтеза ранее неизвестных (поли)алкинилпроизводных 1,8-бис(диметиламино)нафталина и 1*H*-перимидин-2(3*H*)-она, включая соединения олигомерного типа (олиго(арилен-этинилены) и 1,4-диарил-1,3-бутадиины). Продемонстрирована специфика протекания каталитических реакций Соногаширы и Глазера-Хея, используемых в синтезе указанных соединений. Установлено, что стерическая загруженность галогенпроизводных 1,8-бис(диметиламино)нафталина приводит к конкуренции реакций *орто*-алкинирования с Pd-катализируемыми процессами гидродегалогенирования и гидродегалогенирования/*N*-деметилирования. Стерический фактор служит движущей силой ранее неизвестной перегруппировки: сочетание 4,6,7,9-тетрабром-1,3-диметил-1*H*-перимидин-2(3*H*)-она с триметилсилилацетиленом сопровождается 1,2-миграцией частицы Н-Pd-Br (или Н-Pd-C≡C-SiMe<sub>3</sub>) из положения 6 в соседнее положение 5, приводя к неожиданному образованию 4,5,7,9-тетралкинильного производного. Это первый пример подобной миграции в реакции Соногаширы.

Изучена реакционная способность (поли)алкинилпроизводных 1,8-бис(диметиламино)нафталина и 1*H*-перимидин-2(3*H*)-она. Выявлена склонность *орто*-алкинил-1,8-бис(диметиламино)нафталинов к циклизации в бензо[*g*]индолы. Обнаружено четыре основных типа этих превращений, включая катализируемую палладием, поташом и фарфором трансформацию в 3-метилбензо[*g*]индолы, протекающую через крайне редкую [1,3]-миграцию *N*-метильной группы из диметиламиногруппы в положение 3 индольного кольца. Обсуждены механизмы превращений. Обнаружены два новых каскадных превращения с участием этинил-1,8-бис(диметиламино)нафталинов, приводящие к образованию производных *N,N*,7-триметил-7*H*-аценафто[1,2-*b*]бензо[*g*]индол-8-амин и нафто[1,2-*k*]флуорантена. Установлено, что в условиях термолиза *перу*-диалкинильные производные 1*H*-перимидин-2(3*H*)-она подвергаются циклизации в 3,5-диаза-3*H*-добензо[*cd,k*]флуорантен-4-(5*H*)-оны – производные ранее неизвестной полядерной гетероциклической системы. Осуществлен синтез и изучена молекулярная структура ранее неизвестного органического комплекса Pt(II), в составе которого помимо двух трифенилфосфиновых лигандов присутствует два анионных лиганда – остатка 4-этинил-1,8-бис(диметиламино)нафталина.

Подробно изучена молекулярная структура алкинилпроизводных 1,8-бис(диметиламино)нафталина и 1*H*-перимидин-2(3*H*)-она, а также протонных солей алкинилпроизводных ДМАН. Обсуждено влияние структурных параметров полученных соединений на их реакционную способность, кислотно-основные и окислительно-восстановительные свойства.

Экспериментально определена основность алкинилпроизводных 1,8-бис(диметиламино)нафталина. На основе данных рентгеноструктурного анализа и констант основности для описанных ранее и синтезированных в данной работе 2,7-дизамещенных производных протонной губки получены новые представления об “эффекте поддержки” и его сложной природе, включающей стерические, электронные и различные нековалентные взаимодействия. Впервые дана четкая классификация *орто*-заместителей с точки зрения проявления “эффекта поддержки”, основанная на их электронных и пространственных свойствах.

Подробно исследованы процессы протонирования/депротонирования олиго(арилэтиленов) и 1,4-диарил-1,3-бутадиенов на основе протонной губки – редкого примера органических соединений, содержащих несколько высокоосновных фрагментов. Найден первый пример полидентатных протонных губок, способных к селективному монопротонированию.

Исследованы оптические свойства алкинилпроизводных 1,8-бис(диметиламино)нафталина и 1*H*-перимидин-2(3*H*)-она. Обсуждено влияние расположения алкинильных групп в остатках ДМАН, электронной природы заместителей в арильных кольцах олигомеров, протяженности  $\pi$ -системы олигомера, протонирования фрагментов ДМАН на оптические свойства.

**Практическая значимость** заключается в разработке методов синтеза (поли)алкинил- и (ди)арилпроизводных 1,8-бис(диметиламино)нафталина и 1*H*-перимидин-2(3*H*)-она, а также олигомеров, содержащих от 2 до 4 фрагментов ДМАН, связанных ацетиленовыми, бутадиеновыми, диэтинилфениленовыми и диэтинилнафтиленовыми мостиками.

1,4-Диарил-1,3-бутадиены, содержащие остатки ДМАН с арилэтинильными заместителями в положении 7, представляют интерес в качестве пуш-пульных систем. Олигомеры с электроноакцепторными группами в арилэтинильном заместителе – пример пуш-пульных систем А- $\pi$ -D- $\pi$ -D- $\pi$ -А типа. Олигомеры с электронодонорными группами в арилэтинильном заместителе могут быть превращены в пуш-пульные системы D- $\pi$ -A- $\pi$ -A- $\pi$ -D типа путем протонирования звеньев ДМАН. Оптические свойства и тех, и других можно “переключать” путем протонирования/депротонирования фрагментов ДМАН. Олиго(арилэтилен) на основе протонной губки (4-2'-7'-4''-тример) при монопротонировании центрального фрагмента ДМАН трансформируется в пуш-пульную D- $\pi$ -A- $\pi$ -D систему и приобретает ярко-красную окраску. Полностью протонированные олигомеры, в отличие от соответствующих оснований, проявляют флуоресцентную активность.

**Методология и методы диссертационного исследования.** В ходе исследований использовались классические и современные каталитические методы и приемы органического синтеза. Условия проводимых превращений оптимизировались. Для разделения реакционных смесей и очистки синтезированных соединений использовались методы жидкостной хроматографии и кристаллизация. Структуру и чистоту полученных соединений устанавливали с помощью комплекса физико-химических методов:  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  ЯМР-спектроскопии, ИК-спектроскопии, масс-спектрометрии, в том числе масс-спектрометрии высокого разрешения, рентгеноструктурного и элементного анализа, тонкослойной хроматографии. Изучение оптических свойств (спектров абсорбции и флуоресценции) в растворах проводилось в соответствии с описанными в литературе стандартными и апробированными методиками. Электрохимические свойства исследовались методом циклической вольтамперометрии.

**Достоверность полученных данных** обеспечена использованием современных методов исследования и воспроизводимостью экспериментальных результатов. Анализ состава, чистоты и физико-химических свойств полученных соединений осуществлялся на современном сертифицированном оборудовании. Сформулированные по результатам работы выводы

являются логичными, обоснованными и соответствуют современным теоретическим концепциям и представлениям.

**На защиту выносятся следующие положения:**

- 1) методология синтеза алкинилпроизводных 1,8-бис(диметиламино)нафталина и 1,3-диалкил-1*H*-перимидин-2(3*H*)-онов, основанная на Pd-катализируемой реакции Соногаширы;
- 2) особенность реакции Соногаширы в стерически затрудненных *орто*-галогенпроизводных 1,8-бис(диметиламино)нафталина: склонность промежуточных веществ и продуктов указанных превращений к гетероциклизации, перегруппировкам, N-деметилированию и гидродегалогенированию;
- 3) методология синтеза олигомеров типа олиго(арилен-этиниленов) и 1,4-диарилбутадиinov на основе 1,8-бис(диметиламино)нафталина;
- 4) результаты исследования основных свойств алкинилпроизводных 1,8-бис(диметиламино)нафталина и обсуждение “эффекта поддержки” в соответствующих *орто*-производных;
- 5) результаты исследования структурных особенностей алкинилпроизводных 1,8-бис(диметиламино)нафталина и 1,3-диалкил-1*H*-перимидин-2(3*H*)-онов в сравнении с аналогичными производными нафталина;
- 6) выявленные закономерности изменения оптических и электрохимических свойств олигомеров на основе 1,8-бис(диметиламино)нафталина в зависимости от структуры (типа связывания и количества фрагментов ДМАН, природы ацетиленового линкера, наличия и природы концевых арильных заместителей);
- 7) результаты изучения термических и каталитических реакций карбо- и гетероциклизации алкинилпроизводных 1,8-бис(диметиламино)нафталина и 1,3-диалкил-1*H*-перимидин-2(3*H*)-онов.

Автор защищает достоверность полученных экспериментальных данных, корректность их обработки и интерпретации, установленные закономерности и сделанные на их основе выводы и обобщения.

**Апробация результатов диссертации.** Основные результаты диссертационной работы были представлены на девяти конференциях: III Международная конференция “Химия гетероциклических соединений”, посвящённая 95-летию со дня рождения проф. А. Н. Коста (Москва, 2010); II Международная научная конференция “Новые направления в химии гетероциклических соединений” (Железноводск, 2011); Пятая Международная конференция СВС2015, посвящённая 100-летию проф. А. Н. Коста, “Химия гетероциклических соединений. Современные аспекты” (Санкт-Петербург, 2015); International Congress on Heterocyclic Chemistry “KOST-2015” (Москва, 2015); кластерная конференция по органической химии “OrgChem-2016” (Санкт-Петербург, п. Репино), 2016); V Всероссийская с международным участием конференция по химии гетероциклов (Владикавказ, 2018); Всероссийская конференция “Взаимосвязь ионных и ковалентных взаимодействий в дизайне молекулярных и наноразмерных химических систем ChemSci-2019” (Москва, 2019); Всероссийская конференция с международным участием “Идеи и наследие А. Е. Фаворского в органической химии” (Санкт-Петербург, 2023); VII Северо-Кавказский симпозиум по органической химии (Ставрополь, 2024).

**Публикации** по теме докторской диссертации: результаты проведенных исследований опубликованы в 20 статье (в том числе 4 обзорах по теме диссертации) в международных и российских рецензируемых журналах (Q1-Q3), индексируемых базами данных Scopus, Web of Science и РИНЦ.

**Личный вклад автора** заключается в непосредственном участии в постановке научной задачи, планировании и проведении экспериментов, анализе и интерпретации экспериментальных, спектральных и рентгеноструктурных данных, в обобщении результатов и формулировании выводов, в написании статей по материалам исследований.

**Объем и структура диссертации.** Помимо введения, выводов, списка цитированной литературы, диссертация включает четыре главы. Глава 1 представляет собой литературный

обзор, в котором рассмотрены свойства и реакционная способность диалкинилнафталинов, включая синтез ОАЭ на их основе, а также содержит раздел, посвященный синтезу и гетероциклизациям *орто*-амино(алкинил)нафталинов. Следует заметить, что ранее нами было опубликовано два других обзора, имеющих отношения к теме диссертации: один из них касается нейтральных супероснований на основе гетероциклов [8], а другой посвящен химии бензо[*g*]индолы [35]. Обсуждение результатов включает три главы. Глава 2 содержит данные по синтезу и свойствам алкинилпроизводных ДМАН, включая обсуждение обнаруженной нами склонности *орто*-алкинилпроизводных протонной губки к гетероциклизациям в бензо[*g*]индолы. В Главе 3 представлен синтез олигомеров различного типа на основе ДМАН, содержащих в своей структуре ацетиленовые звенья. В Главе 4 собраны данные по синтезу и свойствам моно- и полиалкинилпроизводных 1,3-диалкил-1*H*-перимидин-2(3*H*)-онов. Глава 5 – экспериментальная часть. Работа изложена на 371 странице машинописного текста и содержит 314 схем, 20 таблиц, 49 рисунков. Библиографический список включает 437 ссылки на литературные источники.

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

### 1. Синтез и свойства диалкинилнафталинов и *орто*-амино(алкинил)нафталинов

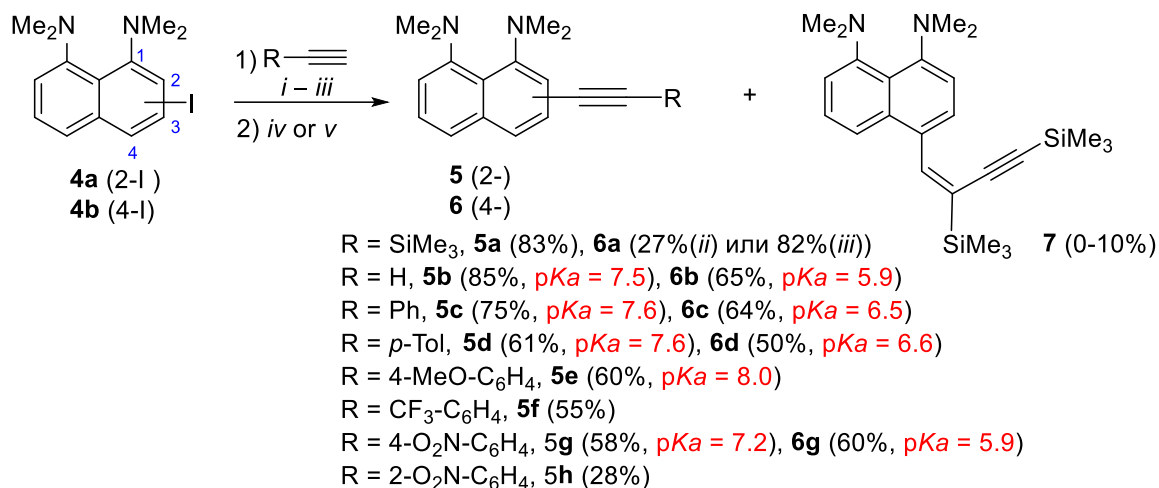
В литературном обзоре рассмотрены свойства и реакционная способность диалкинилнафталинов, включая синтез ОАЭ на их основе, а также синтез и гетероциклизации *орто*-амино(алкинил)нафталинов. Ранее нами были опубликованы два других обзора, имеющих отношения к теме диссертации: один из них содержит сведения о нейтральных супероснованиях на основе гетероциклов, а другой посвящен химии бензо[*g*]индолы.

### 2. Синтез и свойства 2-алкинил-, 4-алкинил- и 2,7-диалкинилпроизводных 1,8-бис(диметиламино)нафталина

#### 2.1. Синтез

2-Алкинил- и 4-алкинил-1,8-бис(диметиламино)нафталины **5** и **6** были получены с хорошими выходами путём сочетания по Соногашире 2- и 4-иодпроизводных **4a,b** с терминальными алкинами (схема 2). Более доступные бромиды протонной губки не проявили активности в данных реакциях сочетания. Реакцию с арилацетиленами проводили в каталитической системе Pd<sub>2</sub>dba<sub>3</sub>/CuI/PPh<sub>3</sub>/ДМФА/K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (*i*). При этом 2-(арилэтинил)производные **5** были получены с более высокими выходами, чем их *пара*-изомеры **6**. На примере сочетания 2-иод-ДМАН **4a** с фенилацетиленом было показано, что реакция может протекать и без добавления K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, давая соединение **5c** с выходом 30%. Очевидно, что в этом случае основанием служит само исходное соединение **4a**. Взаимодействие иодидов **4a,b** с триметилсилилацетиленом осуществляли в каталитической системе Pd<sub>2</sub>dba<sub>3</sub>/CuI/PPh<sub>3</sub>/Et<sub>3</sub>N (*ii*), получив 2- и 4-(триметилсилилэтинил)-производные **5a** и **6a** (83% и 27%, соответственно). При этом в реакции с участием иодида **4b** помимо целевого соединения **6a** образовывался енин **7** (10%).

Применение в этой реакции другой каталитической системы (*iii*) позволило повысить выход 4-(триметилсилилэтинил)производного **6a** до 82%. В этих условиях енин **7** не образовывался. Удаление триметилсилильной группы в соединении **5a** протекало гладко под действием поташа или KF в водном метаноле при комнатной температуре (*iv*), давая терминальный алкин **5b** (85%). Десилилирование соединения **6a** в этих условиях не наблюдалось, а использование системы KOH/MeOH/H<sub>2</sub>O (*v*) давало желаемый алкин **6b** (65%).



*i* - Pd<sub>2</sub>dba<sub>3</sub>, CuI, Ph<sub>3</sub>P, K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, DMF, 60-70 °C, 8 h

*ii* - Pd<sub>2</sub>dba<sub>3</sub>, CuI, Ph<sub>3</sub>P, Et<sub>3</sub>N, 50-55 °C, 8 h

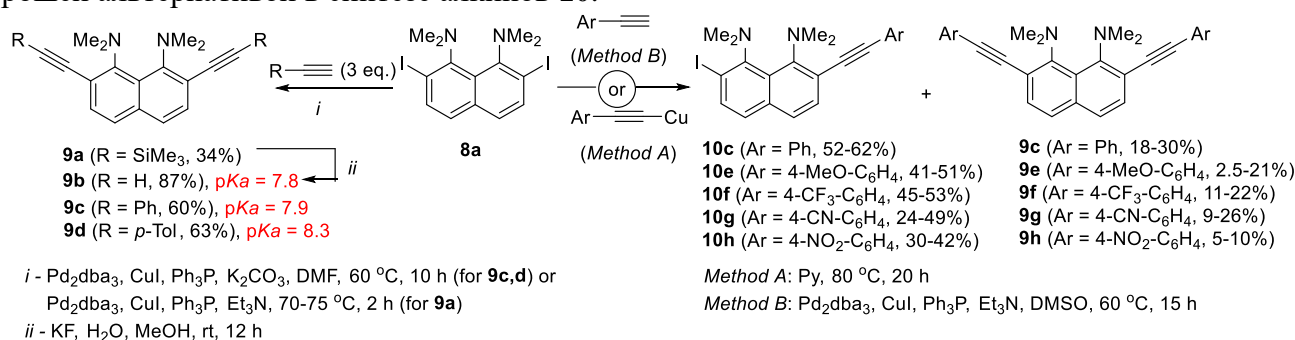
*iii* - PdCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>), CuI, *i*-Pr<sub>2</sub>NH, 50-55 °C, 8 h, for coupling **4b** with HC≡C-SiMe<sub>3</sub>

*iv* - KF or K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>O, MeOH, rt, 12 h, for **5a**

*v* - KOH, H<sub>2</sub>O, MeOH, rt, 12 h, for **6a**

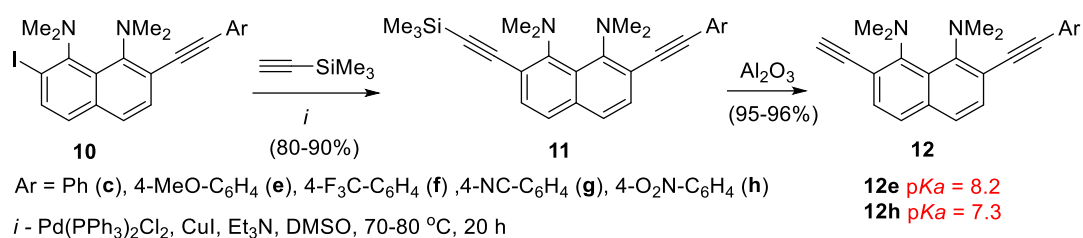
### Схема 2

Сочетанием 2,7-диод-ДМАН **8a** с терминальными алкинами (3 экв.) были получены симметричные 2,7-диалкинилпроизводные **9c,d** (60-63%) (схема 3). Выход 2,7-бис(триметилсилилэтинил)производного **9a** не превышал 34%. Десилилирование соединения **9a** под действием фторида калия в водном метаноле приводило к образованию 2,7-диэтинил-ДМАН **9b** (87%). Была изучена возможность постадийного алкинирования 2,7-диодида **8a**: сочетанием с арилацетилами меди(I) по Кастро–Стефенсу (*метод А*) и взаимодействием с терминальными арилацетиленами по Соногашире (*метод В*) (схема 3). Во всех случаях, даже в условиях недостатка ацетиленида меди или 1-алкина, из реакционной смеси помимо 2-иод-7-алкинил-ДМАН **10** было выделено 2,7-диалкинилпроизводное **9**. Сочетание по Соногашире давало соединения **10c,e-h** с более высокими выходами, но при этом и диалкинилпроизводные **9c,e-h** также образовывались в больших количествах. Однако реакция Кастро-Стефенса не требует применения дорогостоящего палладиевого катализатора и поэтому может служить хорошей альтернативой в синтезе алкинов **10**.



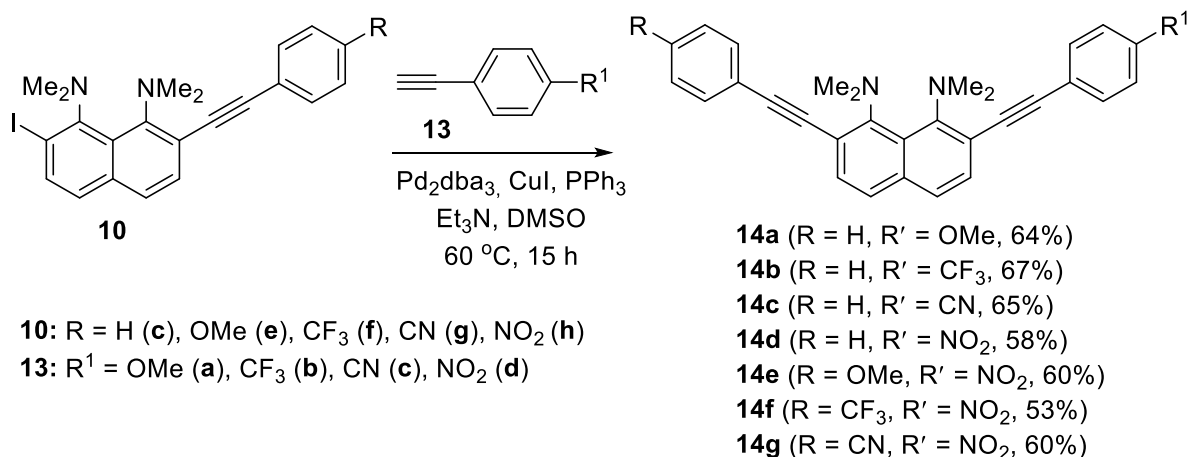
### Схема 3

Получение 2-иод-7-алкинил-1,8-бис(диметиламино)нафталинов **10c,e-h** открыло путь для синтеза несимметричных 2,7-диалкинилпроизводных. Сочетанием иодидов **10** с триметилсилилацетиленом были получены диалкинилпроизводные **11** с высокими выходами (схема 4). Хроматографирование соединений **11** на Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> сопровождалось их количественным десилилированием и образованием 2-этинил-7-(арилэтинил)-ДМАН **12**. Чистые образцы алкинов **11** удалось получить экстракцией реакционной массы гексаном с последующей перекристаллизацией сырого продукта из этанола.



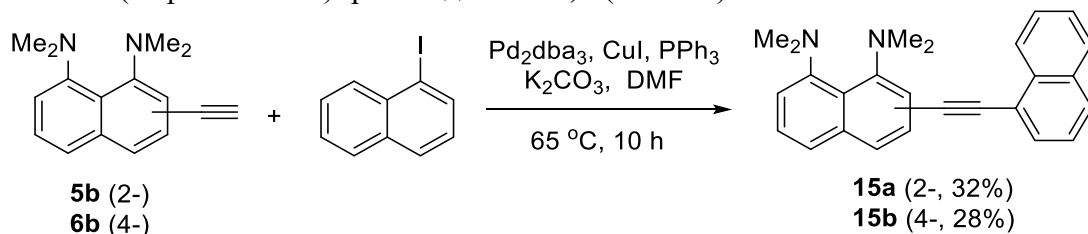
## Схема 4

Сочетанием иодидов **10** с терминальными арилацетиленами **13** были получены и несимметричные 2,7-бис(арилэтинил)производные **14** (схема 5). В синтезе соединений **14a-e** в качестве исходных веществ использовали иодиды **10c** и **10e**. Диалкинилпроизводные **14f** и **14g** были получены сочетанием иодидов **10f** и **10g**, соответственно, с 4-нитрофенилацетиленом **13d**.



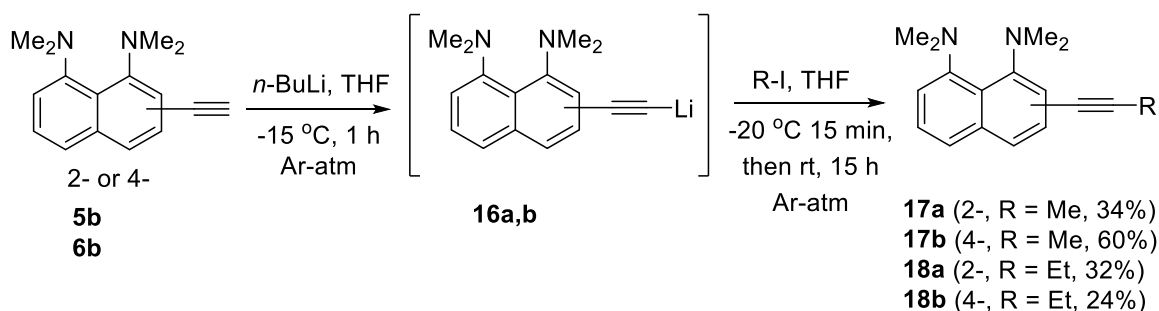
## Схема 5

Взаимодействием 2-этинил- **5b** и 4-этинилпроизводных ДМАН **6b** с 1-иоднафталином были получены 2- и 4-(нафтилэтинил)производные **15a,b** (схема 6).



## Схема 6

Были также синтезированы пропилильные и бутилильные производные протонной губки **17**, **18**, которые трудно получить прямым сочетанием по Соногашире (схема 7). Реакция проводилась в две стадии. Вначале получали ацетилениды лития **16** действием на 1-алкины **5b** или **6b** *n*-бутиллития. Последующее алкилирование ацетиленидов **16** иодметаном и иодэтаном привело к образованию соединений **17**, **18** с умеренными выходами.

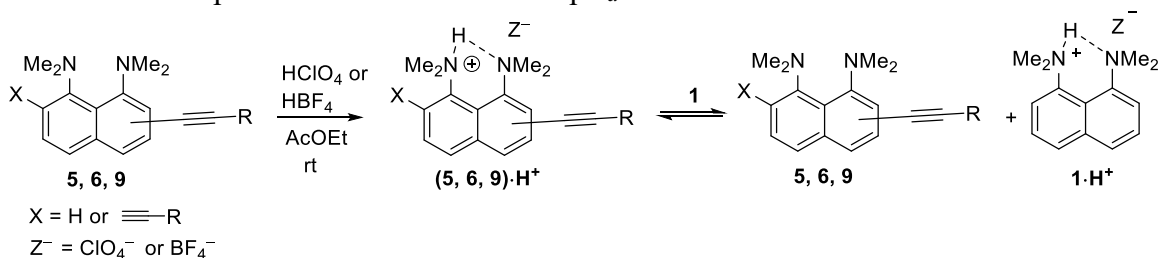


## Схема 7

## 2.2. Основность

Одной из первых идей увеличения основности производных протонной губки было введение *орто*-заместителей в нафталиновое кольцо и проявление так называемого “эффекта поддержки”. В ряде случаев эта идея оправдывалась. Так, например, 2,7-диметоксипроизводное ДМАН **2** имеет  $pK_a = 16.1$  ( $H_2O$ ), что на 4 порядка выше, чем у ДМАН. Однако было установлено, что высокая основность соединения **2** и других родственных соединений обусловлена не столько “эффектом поддержки”, сколько электронодонорной природой присутствующих в них *орто*-заместителей. *орто*-Алкинилпроизводные ДМАН – весьма интересный объект для исследования электронной составляющей “эффекта поддержки”, поскольку алкинильные группы имеют малый объем, цилиндрическую симметрию и проявляют слабый электрооакцепторный эффект по отношению к ароматическому кольцу (константы Гаммета  $\sigma_p = 0.23$  и  $0.16$  для  $C\equiv CH$  и  $C\equiv CPh$ , соответственно).

Для некоторых 2-алкинил- **5**, 4-алкинил- **6** и 2,7-диалкинил-1,8-бис(диметиламино)нафталинов **9**, **12** с помощью ЯМР  $^1H$  спектроскопии в растворе  $DMCO-d_6$  конкурентным способом относительно протонной губки **1** были определены значения  $pK_a$  (см. схемы 2–4). Для определения  $pK_a$  в ампуле ЯМР готовится раствор эквимольных количеств соответствующей соли и протонной губки **1**, либо исследуемого основания и тетрафторбората **1·HBF<sub>4</sub>**. Для этого были получены перхлораты или тетрафторбораты **5·H<sup>+</sup>**, **6·H<sup>+</sup>**, **9·H<sup>+</sup>**. В растворе путем протонного обмена между сопряженными основаниями и катионами устанавливается равновесие (схема 8). По интегральной интенсивности сигналов протонов каждой из четырех, присутствующих в этой равновесной системе частиц, определяется более сильное основание и рассчитывается величина  $pK_a$ .



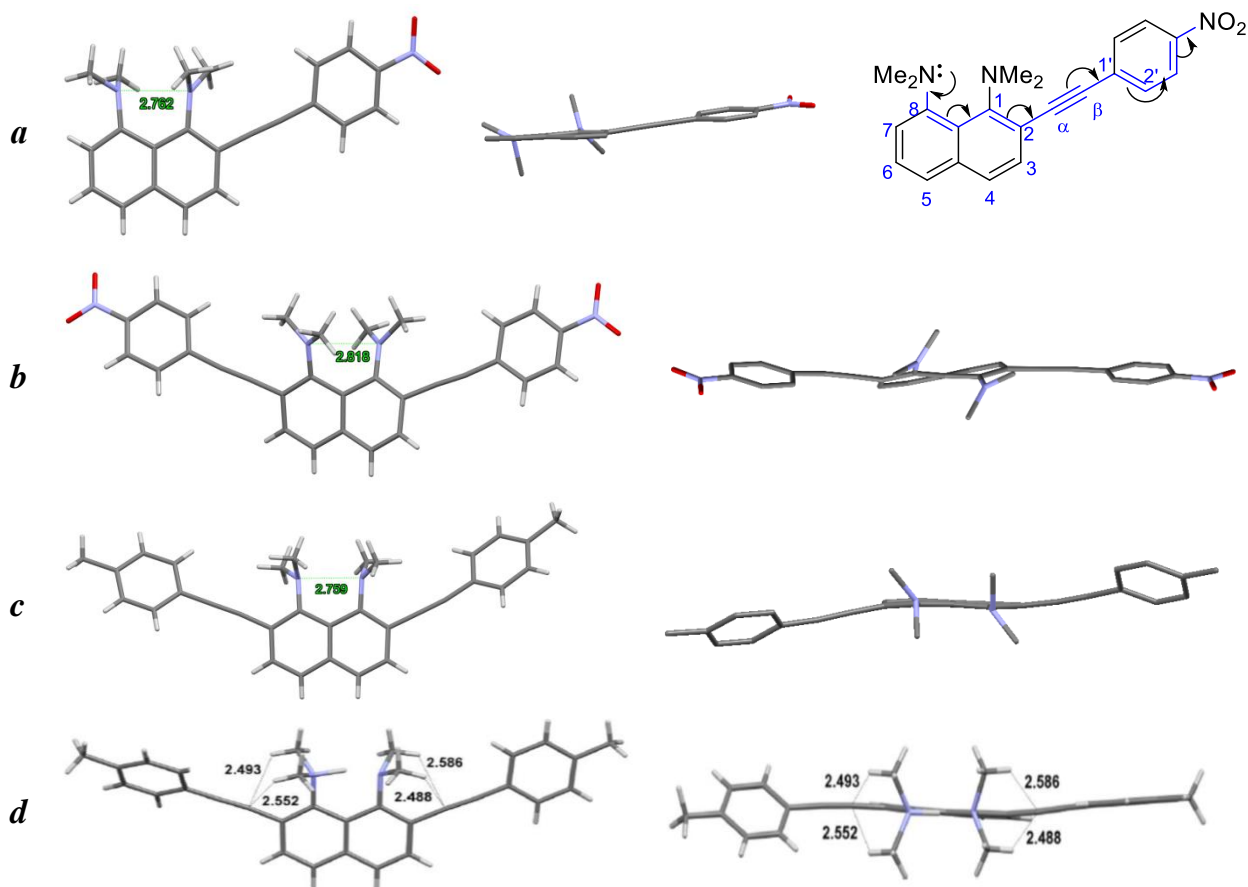
**Схема 8**

4-Алкинилпроизводные **6**, за счет электрооакцепторного характера алкинильной группы, оказались на 1–1.5 единиц  $pK_a$  менее основны, чем ДМАН **1**. Напротив, 2-этинил- **5** и 2,7-диэтинилпроизводные ДМАН **9** более основны, чем соединение **1**, что, по-видимому, связано с “эффектом поддержки”, вызванным электростатическим отталкиванием свободных электронных пар атома азота и  $\pi$ -электронного облака тройных связей. Такое влияние ацетиленовых связей на основность ариламинов ранее не было известно. Основность несимметричного 2,7-диалкинилпроизводного **12e** ( $pK_a = 8.2$ ), содержащего терминальную ацетиленовую группу и электронодонорную (*n*-метоксифенил)этинильную группу, оказалась на 0.1 единицы  $pK_a$  меньше основности соединения **9d** с двумя электронодонорными (*n*-метоксифенил)этинильными группами. В случае несимметричного диалкинилпроизводного **12h**, содержащего электрооакцепторный (*n*-нитрофенил)этинильный заместитель, основность снизилась почти на единицу ( $pK_a = 7.3$ ).

## 2.3. Структура и “эффект поддержки”

Рентгеноструктурный анализ (4-нитрофенил)этинилпроизводного **5g** показал, что молекула достаточна плоская, связь  $C\equiv C$  практически не искажена (рис. 2, *a*). Торсионный угол  $\Theta$  ( $4.9^\circ$ ) между гранями  $C(2)-C(3)$  и  $C(6)-C(7)$  (характеризует твистинг нафталинового остова) значительно меньше, чем в самой протонной губке **1** ( $11.5^\circ$ ). Плоскость *n*-нитрофенильного кольца лишь незначительно отклонена от плоскости нафталина (межплоскостной угол  $\varphi = 6.3^\circ$ ). При этом нитрогруппа находится в плоскости бензольного и нафталинового колец, что свидетельствует о существенном сопряжении арильных фрагментов. В соответствии с

общеизвестным уравнением  $M = M_0 \cos^2 \varphi$ , сопряжение ( $M$ ) между двумя ароматическими кольцами в молекуле **5g** составляет 99% относительно идеальной совершенно плоской модели ( $M_0$ ). Введение двух (4-нитрофенил)этильных заместителей в положения 2 и 7 ДМАН в молекуле **9h** приводит к существенному твистингу нафталинового ядра ( $\Theta = 17.9^\circ$ ) и, как следствие, увеличению межзаточного расстояния до 2.818 Å (рис. 2, *b*). Валентные углы при  $C \equiv C$  связи искажаются и алкильные фрагменты приобретают легкую зигзагообразную форму. В молекуле 2,7-бис(*n*-толилэтинил)производного **9d** плоскости *n*-толильных колец повернуты относительно нафталинового остова на угол  $\varphi = 31.9^\circ$  и  $27.2^\circ$  (степень сопряжения  $M = 79$  и  $72\%$ , соответственно) (рис. 2, *c*). При этом угол  $\Theta$  составляет  $4.2^\circ$ , а межзаточное расстояние (2.759 Å) меньше, чем в протонной губке. Это коррелирует с электронодонорным эффектом *n*-толильной группы и более высокой основностью соединения **9d**. В перхлорате **9d**·HClO<sub>4</sub> нафталиновое кольцо становится более плоским (рис. 2, *d*). При этом плоскость одной из *n*-толильных групп лишь незначительно отклонена от плоскости нафталинового фрагмента ( $\varphi = 6.5^\circ$ ), что говорит о его сопряжении с протонированным фрагментом ДМАН, в то время как для второго *n*-толильного заместителя межплоскостной угол  $\varphi$  составляет  $40.6^\circ$ .

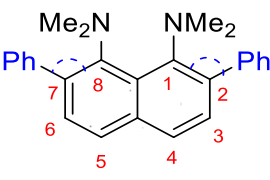


**Рисунок 2** – Молекулярная структура соединений **5g** (*a*), **9h** (*b*), **9d** (*c*) и **9d**·HClO<sub>4</sub> (*d*): общий вид молекул и вид вдоль плоскости нафталинового ядра

Полученные нами данные по основности и структуре *орто*-алкинилпроизводных ДМАН заставили нас вновь обратиться к “эффекту поддержки” в ряду 2,7-дизамещенных производных 1,8-бис(диметиламино)нафталина. Мы проанализировали рентгеноструктурные данные и константы основности для описанных ранее и синтезированных нами 2,7-дизамещенных производных ДМАН. Это позволило выявить сложность “эффекта поддержки” и разнообразие его проявлений, вызванных стерическими, электронными и различными нековалентными взаимодействиями. Априори кажется, что все *орто*-заместители должны способствовать сближению *пери*-диметиламиногрупп. На самом деле это не всегда так. Условно все *орто*-

заместители можно разделить на три группы (табл.1): 1) группы, которые уменьшают межзотное расстояние относительно ДМАН (правая колонка); 2) группы, которые способствуют его увеличению (левая колонка); 3) пограничный случай (центральная колонка), когда введение двух *орто*-заместителей практически не сказывается на межзотном расстоянии.

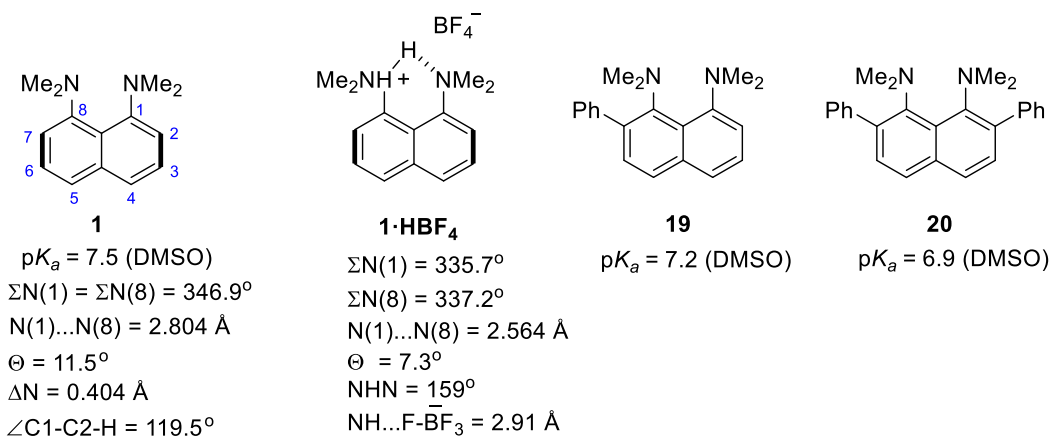
Таблица 1 – *Орто*-заместители в концепции “эффекта поддержки”

<b><i>Орто</i>-заместители, увеличивающие расстояние N...N (вплоть до 3.01 Å)</b>		<b>Пограничный случай</b>	<b><i>Орто</i>-заместители, уменьшающие расстояние N...N (вплоть до 2.756 Å)</b>		
Существенное <u>уплощение</u> NMe <sub>2</sub> групп, иногда <i>in/out</i> конформация ( $\Sigma$ C-N-C 355.3 °(out) и 350.4 (in) для SiMe <sub>3</sub> )			NMe <sub>2</sub> группы, в целом, более <u>пирамидальны</u> ( $\Sigma$ C-N-C 345.9° и 346.4° для OMe)		
Группа	Механизм действия		Группа	Механизм действия	
C(OH)R <sub>2</sub>	ВВС ОН...N типа	N...N	2.805 Å	Hal OMe NMe <sub>2</sub> Ph-C≡C	Стерическое и электростатическое отталкивание, в случае OMe группы в сочетании с контактами O...H-CH <sub>2</sub> N типа
SMe SiMe <sub>3</sub>	Вакантные <i>d</i> -орбитали	$\angle$ C8-C7-Ph	123.8°		
Li <sup>+</sup>	Координация Li <sup>+</sup> ←NMe <sub>2</sub>	$\angle$ C1-C2-Ph	124.3°		
CH=O	Короткие контакты N...H-C(O)	$\Sigma$ $\angle$ C-N-C	355.5, 355.9°	CO <sub>2</sub> Et	Стерическое отталкивание

К заместителям первого рода относятся группы, способные к репульсивным взаимодействиям с диметиламиногруппами. Такие заместители связаны с нафталиновым кольцом через атомы с неподеленными электронными парами (Hal, OMe, NMe<sub>2</sub>) или имеют цилиндрическую тройную связь, как в случае 2,7-диалкильных производных **9**. Следует подчеркнуть, что сжатие межзотного пространства под действием этих заместителей относительно невелико (0.02–0.06 Å) и мало зависит от их объема и электронодонорных свойств. Это говорит о том, что существует фактор, препятствующий дальнейшему сближению NMe<sub>2</sub> групп. Скорее всего, таким фактором является взаимное отталкивание N-метильных групп, две из которых направлены в межзотное пространство уже в самой протонной губки. В результате стерического и электростатического давления *орто*-заместителей, *перидиметиламиногруппы* уплощаются, поскольку все четыре N-метильные группы начинают участвовать в нарастающем отталкивании.

Заместители второго типа немногочисленны. К ним относятся группы (C(OH)R<sub>2</sub>, SMe, SiMe<sub>3</sub>, Li<sup>+</sup>, CHO), склонные к аттрактивному специфическому взаимодействию с атомами азота диметиламиногрупп: третичные спиртовые группы C(OH)R<sub>2</sub> образуют внутримолекулярную водородную связь O-H...N типа; в группах SMe и SiMe<sub>3</sub> центральный атом имеет доступные свободные *d*-орбитали, способные координировать атом азота диметиламиногруппы; ион Li<sup>+</sup> в 2-литий-1,8-бис(диметиламино)нафталине координирует атом азота ближайшей NMe<sub>2</sub> группы, что увеличивает расстояние N...N до рекордных 3.01 Å; *орто*-формильная группа обращена своим атомом водорода к ближайшей диметиламиногруппе, что приводит к возникновению аттрактивных контактов N...H-C=O типа. Характерной особенностью всех этих соединений является также сильное уплощение диметиламиногрупп.

*орто*-Арильные заместители мы отнесли к пограничному случаю. Дело в том, что вместо ожидаемого увеличения основности недавно полученных нами 2-фенил- и 2,7-дифенилпроизводных 1,8-бис(диметиламино)нафталинов **19** и **20** по сравнению с ДМАН **1**, мы наблюдали ее понижение (рис. 3)



**Рисунок 3** – Структурные характеристики ДМАН **1** и соли **1·HBF<sub>4</sub>**. Основность 2-фенил- и 2,7-дифенилпроизводных **19** и **20**.

Межазотное расстояние  $N(1)\dots N(8)$  в молекуле 2,7-дифенил-1,8-бис(диметиламино)нафталина **20** такое же как и в протонной губке **1**, но нафталиновый фрагмент существенно искажен (торсионный угол  $\Theta = 14.6^\circ$ , что на  $3^\circ$  больше, чем у ДМАН) (табл. 1, рис. 3). Диметиламиногруппы заметно уплощены на  $\sim 9^\circ$  по сравнению с ДМАН. Взаимное отталкивание диметиламиногрупп и *орто*-фенильных заместителей проявляется в увеличении угла C1-C2-Ph на  $4\text{--}5^\circ$  относительно ДМАН, что указывает на отталкивание *орто*-фенильных колец от диметиламиногрупп. Возможной причиной этого отталкивания служит стерический фактор, вызывающий поворот фенильных ядер относительно средней плоскости нафталинового кольца на  $65\text{--}66^\circ$ . В результате *орто*-водородные атомы фенильных колец приближаются к атомам водорода *N*-метильных групп. Поскольку оба типа атомов водорода несут частичный положительный заряд (из-за квадрупольной природы бензольного ядра и электроотрицательности атома азота), их сближение достигает предела на расстоянии  $N\dots H$ , равном  $2.44\text{--}2.80 \text{ \AA}$ , что несколько превышает сумму двух Ван-дер-Ваальсовых радиусов атомов водорода ( $2.4 \text{ \AA}$ ). Вышеизложенное объясняет, почему соединения **19** и **20** являются менее основными, чем ДМАН. Еще одним фактором, способствующим снижению их основности, является значительное уплощение диметиламиногрупп. Это увеличивает *s*-характер орбитали, занимаемой неподеленной электронной парой азота, которая становится менее стереонаправленной и менее основной.

Во всех случаях протонирование приводит к стабилизации структуры производного ДМАН за счёт образования водородной связи  $N-H\dots N$  типа и снятия электростатического напряжения между диметиламиногруппами: сокращается расстояние  $N(1)\dots N(8)$ , диметиламиногруппы становятся более пирамидальными, а нафталиновое кольцо уплощается. Однако в катионе **20·H<sup>+</sup>** подобная пирамидализация приводит к возникновению более выраженных стерических напряжений между диметиламиногруппами и фенильными кольцами. На рис. 9, *e* показаны аттрактивные взаимодействия атомов водорода *N*-метильных групп и ближайшего частично отрицательно заряженного атома углерода бензольного квадруполья. В результате катион **20·H<sup>+</sup>** оказывается недостаточно стабилизирован, что и объясняет более низкую основность 2,7-дифенилпроизводного **20**.

#### 2.4. Электронные спектры поглощения

Известно, что длинноволновая полоса поглощения в электронном спектре нафталина наблюдается при  $285 \text{ нм}$  ( $\log \varepsilon = 3.57$ ), что соответствует  $\pi \rightarrow \pi^*$  переходу. В ДМАН **1** длинноволновая полоса поглощения смещена bathochromно ( $\lambda_{\max} = 341 \text{ нм}$ ,  $\log \varepsilon = 4.09$ ) и связана с  $n \rightarrow \pi^*$  переходом (*n*-орбитали атома азота на  $\pi$ -НСМО ароматического кольца). Введение арилэтильных заместителей в положения 2 и 7 протонной губки приводит к сдвигу  $\lambda_{\max}$  в красную область спектра на  $37\text{--}133 \text{ нм}$ . В случае 2-(арилэтинил)производных **5c,e,f**

длинноволновые максимумы поглощения наблюдаются в области 378–416 нм. В целом, 2,7-диалкинилпроизводные ДМАН имеют более длинноволновые максимумы поглощения, чем соответствующие моноалкинилпроизводные. Наличие сильной электроноакцепторной нитрогруппы в соединениях **5g**, **9h** и **14d,h,i** приводит к существенному батохромному сдвигу, что свидетельствует о пуш-пульном взаимодействии *n*-нитрофенильного заместителя с фрагментом ДМАН. Все алкинилпроизводные ДМАН, несущие *n*-нитрофенильную группу, окрашены в красный или красно-коричневый цвет ( $\lambda_{\max}$  422-474 нм). В случае производного **5g** длинноволновый максимум поглощения достигает рекордного в данной серии соединений значения (474 нм). Влияние электроноакцепторных нитрильной и трифторметильной групп не столь существенно.

## 2.5. Гетероциклизации *орто*-алкинилпроизводных протонной губки

При проведении реакции Соногаширы стандартная процедура выделения алкинилпроизводных ДМАН включала обработку реакционной массы водой и экстракцию диэтиловым эфиром (*протокол выделения А*). Однажды, после выполнения синтеза соединения **5c** мы вылили реакционную смесь в фарфоровую чашку и досуха упарили на водяной бане (*протокол выделения В*). Это привело к количественной гетероциклизации алкина **5c** в *N,N*,1,3-тетраметил-2-фенил-1*H*-бензо[*g*]индол-9-амин **16a** (схема 7, *a*). Аналогичным образом был получен и бензо[*g*]индол **16b**.

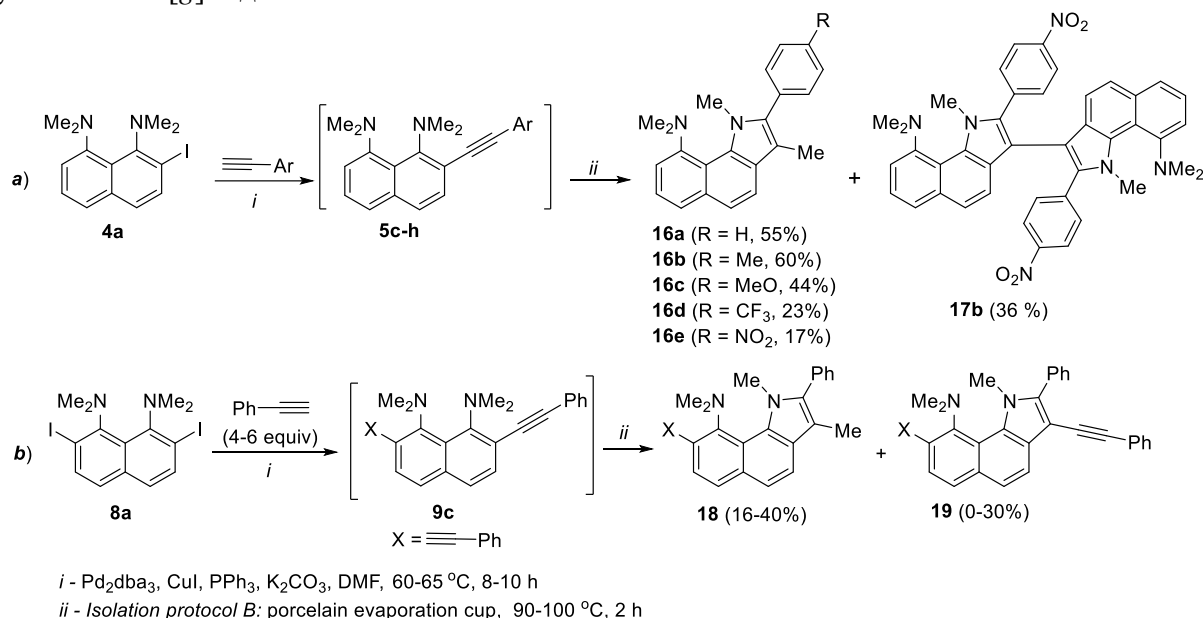


Схема 7

Взаимодействие диодида **8a** с фенилацетиленом (4 экв.) с последующим выделением продукта по *протоколу В* привело к образованию бензо[*g*]индола **18** (40%) (схема 7, *b*). Гетероциклизация затрагивала только одну тройную связь. При использовании большего избытка фенилацетилена (6 экв.) наряду с соединением **18** (16%) из реакционной массы был выделен 3-(фенилэтинил)бензо[*g*]индол **19** (30%). Для оценки влияния электронной природы заместителя, расположенного в *para*-положении арильного фрагмента в соединениях **5**, мы осуществили подобные циклизации и на других примерах (схема 7, *a*). В случае алкинов **5f,g**, содержащих электроноакцепторные группы (CF<sub>3</sub>, NO<sub>2</sub>), бензо[*g*]индолы **16d,e** были получены с умеренными выходами 23% и 17%, соответственно. Помимо этого, наряду с соединением **16e** был получен 3,3'-ди(бензо[*g*]индол) **17b** (36%).

На первый взгляд кажется очевидным, что бензо[*g*]индолы **16** образуются из ацетилена **5**, но в действительности такая реакция весьма нетривиальна: процесс гетероциклизации связан с участием третичной аминогруппы и [1,3]-миграцией одной из *N*-метильных групп в положение 3 индольного кольца. Мы попытались детально изучить не только процесс циклизации в

бензо[*g*]индольное производное **16**, но и природу [1,3]-миграции *N*-метильной группы. Для этого мы провели серию контрольных опытов с использованием 2-фенилэтинил-ДМАН **5c** в качестве субстрата и варьированием катализатора ( $\text{Pd}^0$  и  $\text{Pd}^{2+}$ ;  $\text{Cu}^+$  и  $\text{Cu}^{2+}$ ), растворителя и добавок ( $\text{PPh}_3$  и  $\text{K}_2\text{CO}_3$ ). Реакции проводили при температуре 90-95 °С как в инертной атмосфере, так и в присутствии кислорода воздуха. При этом были обнаружены четыре основных типа превращений соединения **5c** (схема 8): 1) трансформация в 3-метилбензо[*g*]индолы **16**; 2) циклизация в бензо[*g*]индол **20** с незамещенным положением 3, сопровождающаяся *N*-деметилованием; 3) сокатализируемая палладием и медью анаэробная циклизация в 3,3'-ди(бензо[*g*]индолы) **17**; 4) окислительная циклизация с участием комплексов меди в 3-ароилбензо[*g*]индолы **21**. Из них только превращения 3) и 4) протекали избирательно. Было установлено, что *орто*-алкинилпроизводные ДМАН **5** циклизуются в 3-метилбензо[*g*]индолы **16** только при совместном использовании палладиевого катализатора, фарфора и поташа.

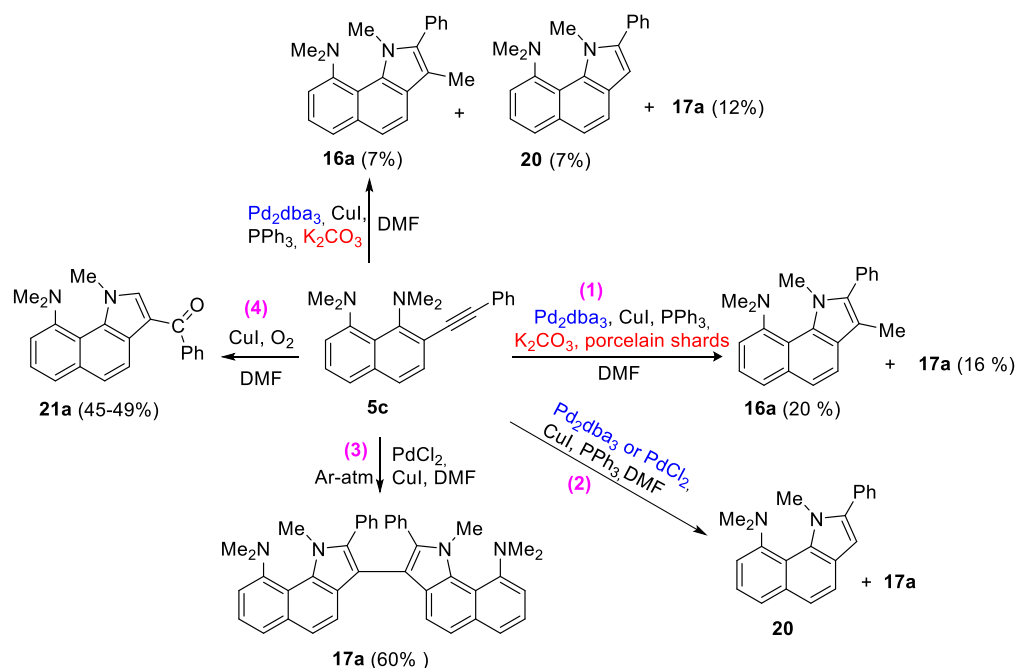


Схема 8

Процесс циклизации в бензо[*g*]индолы **16–20** требует участия кислорода, очевидно, для превращения  $\text{Pd}^0$  в  $\text{Pd}^{2+}$ , который активирует тройную связь, как показано на схеме 9. Активированный комплекс **22** подвергается циклизации в интермедиат **23**. Последний может трансформироваться в 1,3-диметилбензо[*g*]индол **16** через [1,3]-миграцию метильной группы (**23**→**25**→**16**) или превращаться в пирролилпалладиевый комплекс **24** в результате потери *N*-метильной группы под действием иодид-иона. Последующее протодеметаллирование интермедиата **24** даёт бензо[*g*]индол **20**.

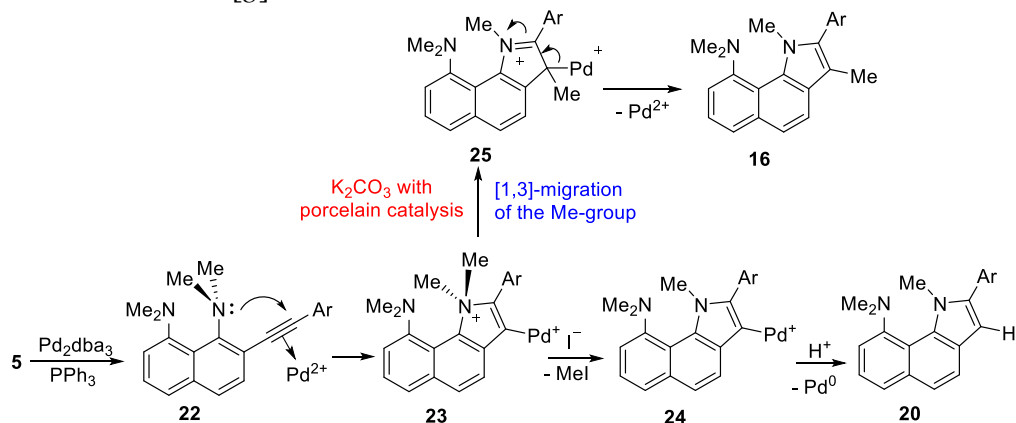


Схема 9

Образование ди(бензо[*g*]индола) **17** – это, по нашим предположениям, результат реакции трансметаллирования с участием двух арилпалладиевых интермедиатов **24** и последующего восстановительного элиминирования  $\text{Pd}^0$  из комплекса  $\text{ArPdAr}$  **26** (схема 10).

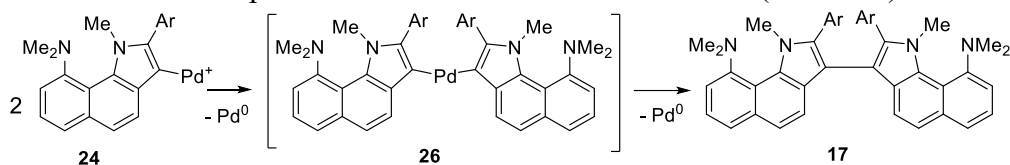


Схема 10

Превращение алкинов **5c,d** и **9c** в 3-ароилбензо[*g*]индолы **21a-c** протекает в присутствии  $\text{CuI}$  и кислорода воздуха, который участвует в двух стадиях реакции (схема 11). Во-первых, он превращает  $\text{Cu}^+$  в  $\text{Cu}^{2+}$ , который окисляет алкин **5** или **9** в катион-радикал **A**. Последний далее теряет протон. Образующийся при этом радикал **B** подвергается 5-экзо-*dig*-циклизации с участием  $\text{C}_\alpha$  атома тройной связи, давая интермедиат **C**. Преобразование радикала **C** в **21** протекает с участием супероксидного анион-радикала, что типично для процессов автоокисления.

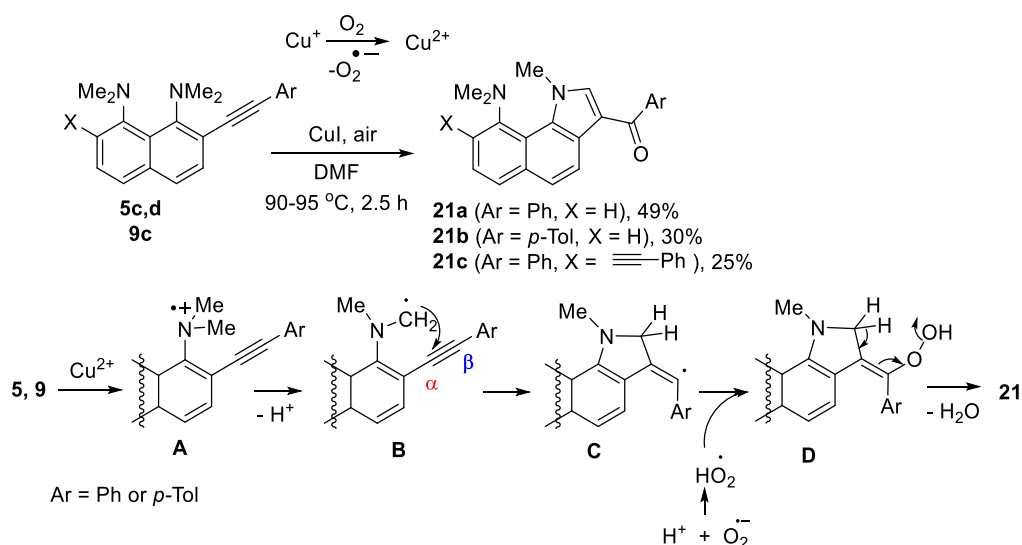
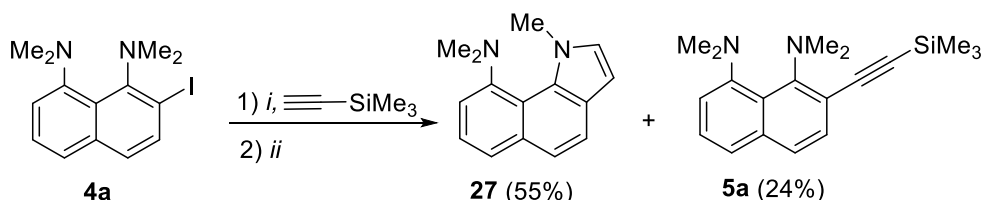


Схема 11

Очевидно, в первых трех типах гетероциклизаций 1-NMe<sub>2</sub> группа служит нуклеофилом, а β-углеродный атом  $\text{C}\equiv\text{C}$  связи выступает в роли электрофила. В трансформации 4) 1-NMe<sub>2</sub>-группа окисляется системой  $\text{Cu}^+$ /кислород воздуха в аминотимильный радикал, и реакционным центром становится α-углеродный атом тройной связи. Последнее превращение отличается не только механизмом, но и характером построения пиррольного кольца. На данный момент довольно сложно объяснить точный механизм реакции в каждом конкретном случае, особенно в случае трансформации типа 1) из-за множества факторов, влияющих на протекание каталитической реакции, и специфики субстратов на основе протонной губки.

Реакция Соногаширы между 2-иод-ДМАН **4a** и триметилсилилацетиленом проводилась в растворе триэтиламина, без использования соразтворителя и поташа. В этом случае простое упаривание реакционной массы в фарфоровой чашке не приводило к гетероциклизации. Однако добавление к остатку небольшого количества ДМФА и повторное упаривание на кипящей водяной бане (*протокол выделения С*) способствовало гетероциклизации и образованию незамещенного по атому С(3) бензо[*g*]индола **27** (55%) (схема 12). При этом из реакционной смеси также был выделен ацетилен **5a** (24%).

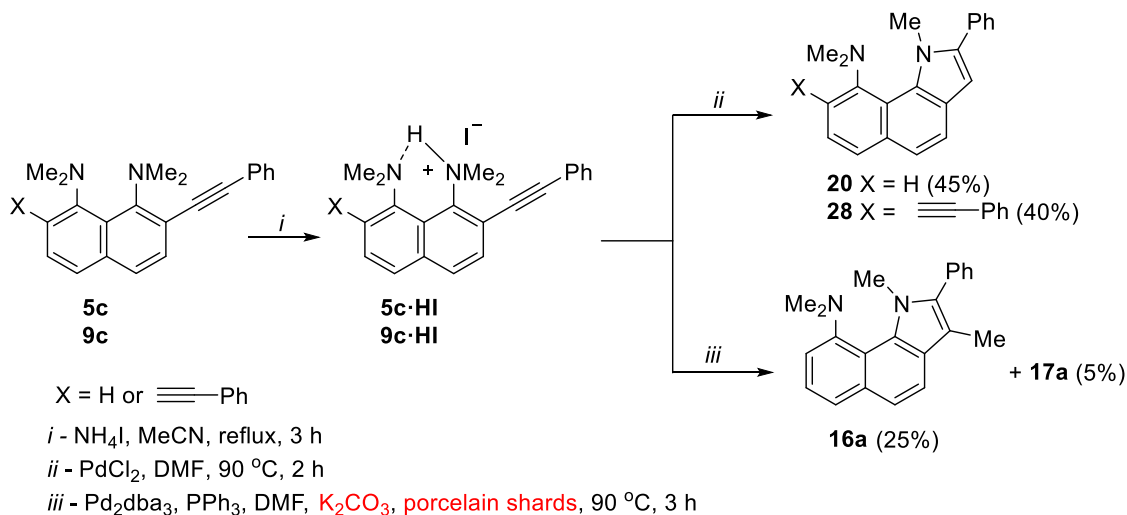


*i* - Pd<sub>2</sub>dba<sub>3</sub>, PPh<sub>3</sub>, CuI, Et<sub>3</sub>N, 55 °C, 8 h

*ii* - Isolation protocol C: porcelain evaporation cup, DMF, 90-100 °C, 2 h

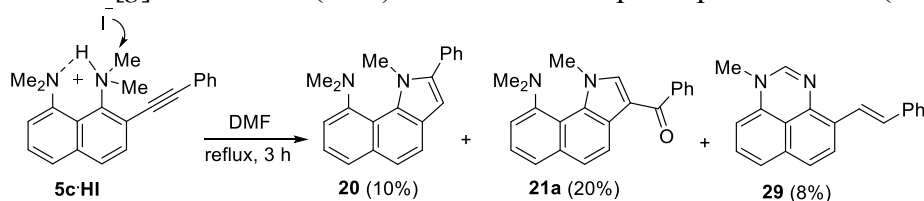
### Схема 12

Мы предположили, что *орто*-алкинилпроизводные ДМАН, образующиеся в результате реакции Соногаширы могут существовать в реакционной смеси в протонированной форме, что могло способствовать их эффективной гетероциклизации в 3-метилбензо[*g*]индолы. Для проверки этого предположения были синтезированы гидроиодиды **5c·HI** и **9c·HI** кипячением алкинов **5c** и **9c** с иодидом аммония в ацетонитриле (схема 13). Нагревание солей **5c·HI** и **9c·HI** в каталитической системе PdCl<sub>2</sub>/DMФА с последующим *протоколом выделения В* приводило к гетероциклизации в бензо[*g*]индолы **20** и **28**, но с потерей N-метильной группы. Нагревание гидроиодида **5c·HI** в каталитической системе Pd<sub>2</sub>dba<sub>3</sub>/DMФА/K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/фарфор давало 3-метилбензо[*g*]индол **16a** (25%) наряду с небольшим количеством димера **17a** (5%). Таким образом, использование гидроиодидов не сказалось заметным образом на выходе продуктов гетероциклизации.



### Схема 13

Интересно, что гидроиодид **5c·HI** подвергался гетероциклизации и в отсутствие катализаторов. Так, кипячение **5c·HI** в DMФА привело к образованию смеси бензо[*g*]индола **20** (10%), 3-бензоилбензо[*g*]индола **21a** (20%) и 1-метил-4-стирилперимидина **29** (8%) (схема 14).



### Схема 14

Еще одной иллюстрацией склонности *орто*-алкинилпроизводных ДМАН к гетероциклизациям в бензо[*g*]индолы служит взаимодействие 2-этинил-ДМАН **5b** с 1,8-дииоднафталином в каталитической системе Pd<sub>2</sub>dba<sub>3</sub>/CuI/PPh<sub>3</sub>/K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/DMФА при 60-65 °C, приводящее к образованию *N,N*,7-триметил-7*H*-аценафто[1,2-*b*]бензо[*g*]индол-8-амина **30** (38%) (схема 15). При использовании избытка алкина **5b** (2.3 экв.) наряду с соединением **30** (46%) из реакционной смеси был выделен 3-метилбензо[*g*]индол **31** (12%).

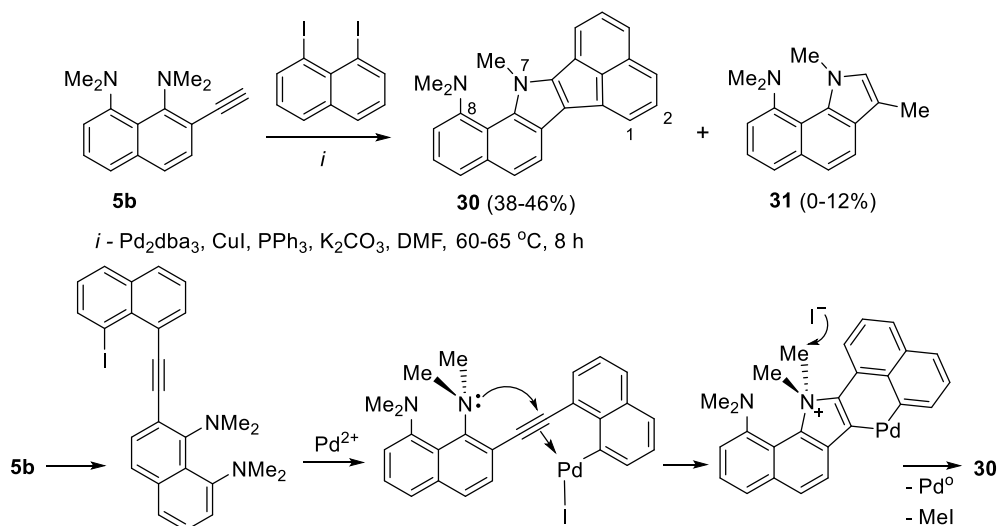


Схема 15

Аналогичное сочетание 2,7-диэтинил-1,8-бис(диметиламино)нафталина **9b** с 1,8-диоднафталином (2 экв.) привело к аценафто[1,2-*b*]бензо[*g*]индолу **32** (19%) (схема 16).

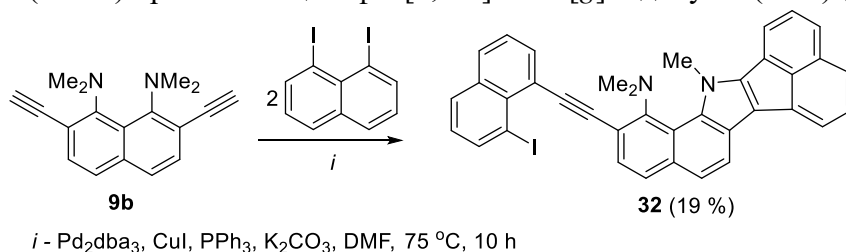


Схема 16

Обработкой бензо[*g*]индолов **16b,e** и **27** тетрафторборной кислотой были синтезированы стабильные тетрафторборатные соли **16b·HBF<sub>4</sub>**, **16e·HBF<sub>4</sub>** и **27·HBF<sub>4</sub>** (схема 17). Как для оснований **16b,e** и **27**, так и их солей был выполнен РСА. Эти вещества стали удобными модельными соединениями для изучения способности пиррольного атома азота участвовать в образовании водородной связи [NHN]<sup>+</sup> в качестве акцептора протона. К началу наших исследований сообщения о водородных связях X–H...N(π) типа с центром на нейтральном пиррольном атоме азота отсутствовали. Исходя из РСА и опираясь на квантово-химические расчеты, мы показали, что пиррольный атом азота способен выступать в качестве протоноакцептора при образовании N–H...N водородных связей, энергия которых оценена в 6-10 ккал·моль<sup>-1</sup>. ВВС в солях **16b·HBF<sub>4</sub>** и **27·HBF<sub>4</sub>** сильно асимметрична: протон NH преимущественно локализован на группе 9-NMe<sub>2</sub>, а расстояние N(1)...N(9) находится в диапазоне 3.05–3.17 Å. Этот интервал значительно превышает таковой у подавляющего большинства катионов протонной губки (2.55–2.60 Å), однако он значительно ниже величины 3.2–3.8 Å, которая считается типичной длиной водородных связей X–H...π в белках.

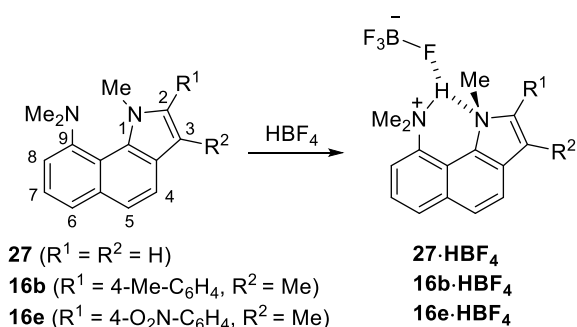


Схема 17

## 2.6. Каскадная циклизация 4-этинил-1,8-бис(диметиламино)нафталина с 1,8-диоднафталином

Сочетание 1,8-диоднафталина с 4-этинил-1,8-бис(диметиламино)нафталином **6b** (1.5 экв.) в каталитической системе Pd<sub>2</sub>dba<sub>3</sub>/CuI/PPh<sub>3</sub>/K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/ДМФА при 60-65 °C привело к соединению **33** (35%) (схема 18). При использовании избытка 4-этинил-ДМАН **6b** (2.5 экв.) и проведении

реакции в более жестких условиях (75-80 °С) была получена смесь алкина **33** (39%) и соединения **34** (42%). Структура соединения **34** доказана РСА. Предположительный механизм превращения **6b**→**34** включает промежуточное образование *peri*-диалкинилпроизводного **A**. Последующая электрофильная активация одной из тройных связей за счет координации палладием(II) способствует замыканию пятичленного карбоцикла и образованию винильного интермедиата **D**. Внутримолекулярная электрофильная атака на фрагмент ДМАН приводит далее к замыканию шестичленного цикла и образованию интермедиата **E**. Последний ароматизируется в нафто[1,2-*k*]флуорантен **34**, отщепляя протон и Pd<sup>2+</sup>.

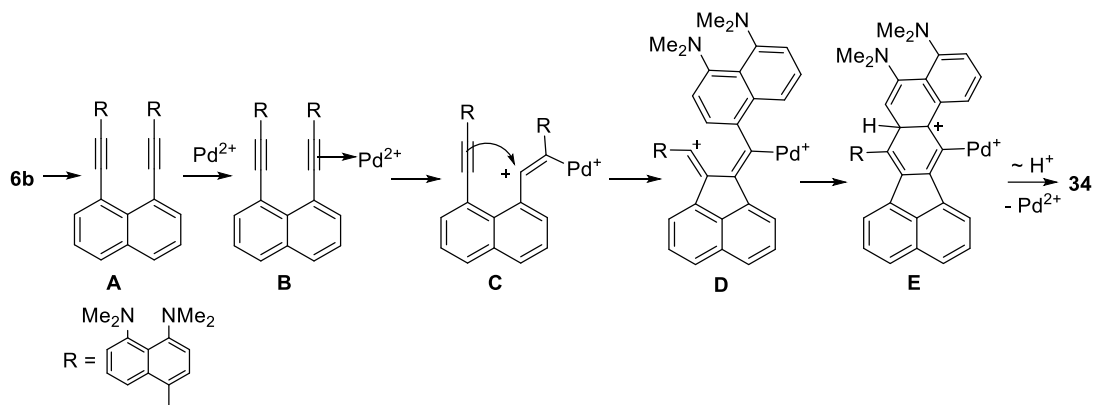
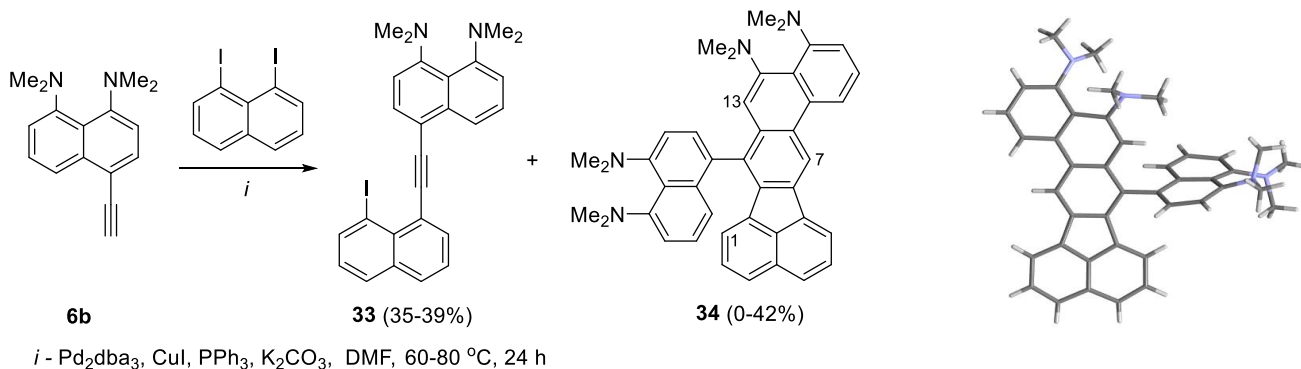


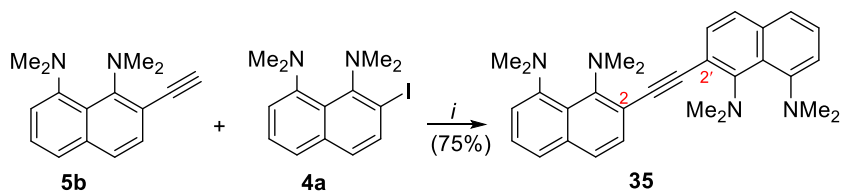
Схема 18

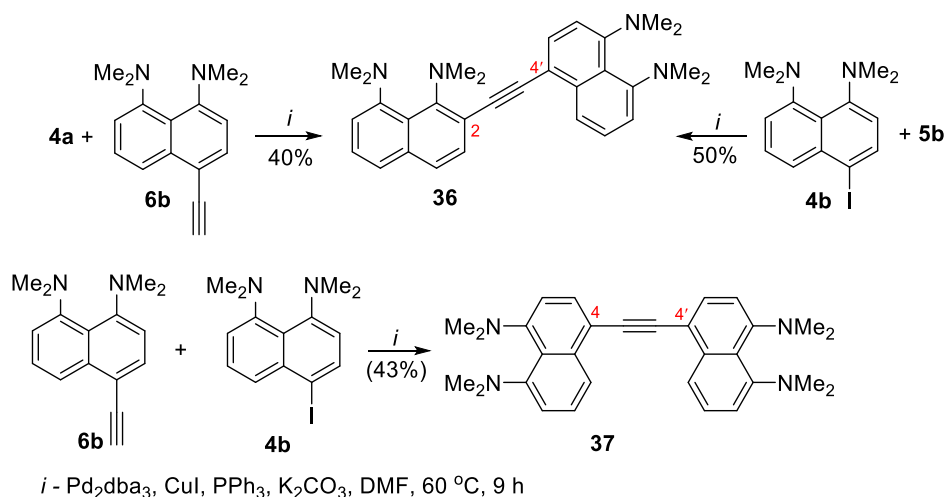
### 3. Олигомеры на основе 1,8-бис(диметиламино)нафталина

#### 3.1. Олиго(арилен-этинилены) на основе протонной губки

##### 3.1.1. Синтез

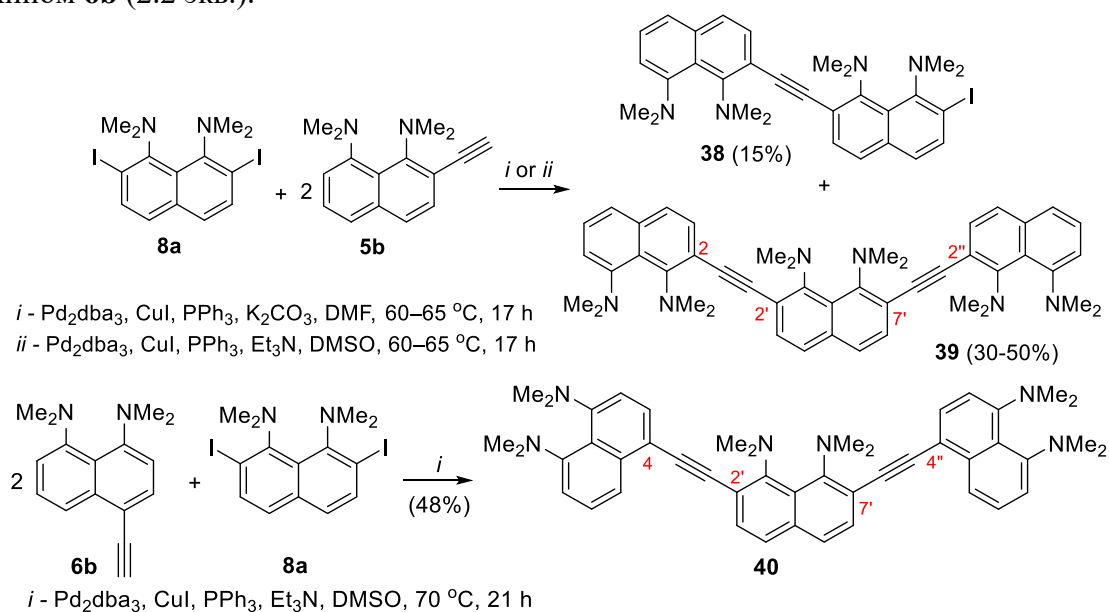
Сочетанием 2-алкинил- **5b** и 4-алкинилпроизводных ДМАН **6b** с 2- и 4-иодпроизводными ДМАН **4a,b** в условиях реакции Соногаширы с хорошими или умеренными выходами были получены соединения **35-37** (“димеры” протонной губки), в которых два фрагмента ДМАН соединены ацетиленовым мостиком через положения 2-2', 2-4' и 4-4', соответственно (схема 19).





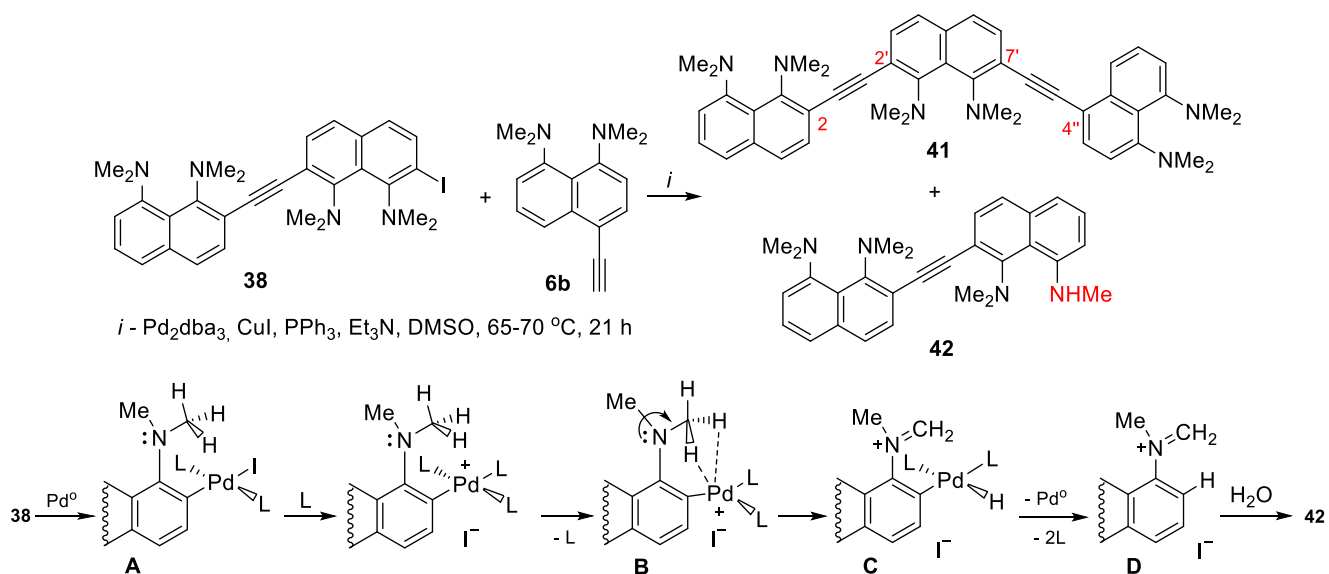
### Схема 19

Сочетанием 2,7-диод-ДМАН **8a** с 2-этинил-ДМАН **5b** (2.2 экв.) в тех же условиях (*i*) был получен тример **39** (30%) наряду с продуктом монозамещения **38** (15%) (схема 20). Замена растворителя и основания (ДМФА, поташ) на ДМСО и Et<sub>3</sub>N (*ii*) позволила увеличить выход **39** до 50%. При этом выход иодида **38** (15%) оставался неизменным. Изменение соотношения исходных веществ **5b** и **8a** (1:2.5 экв.) позволило направить реакцию в сторону преимущественного образования иодида **38** с выходом до 75%, что было использовано нами в дальнейших превращениях. Изомерный 4-2'-7'-4''-тример **40**, был получен сочетанием диодида **8a** с алкином **6b** (2.2 экв.).

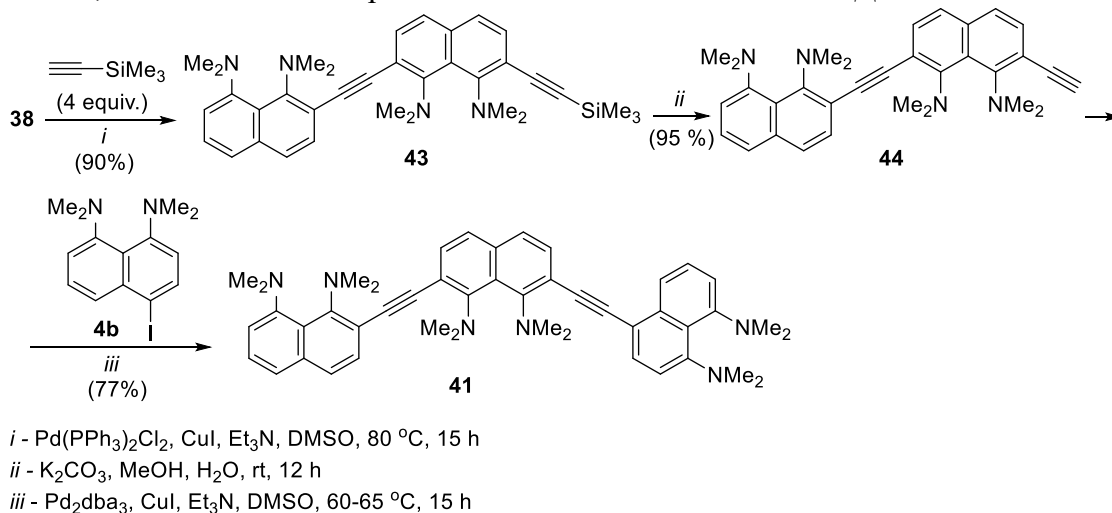


### Схема 20

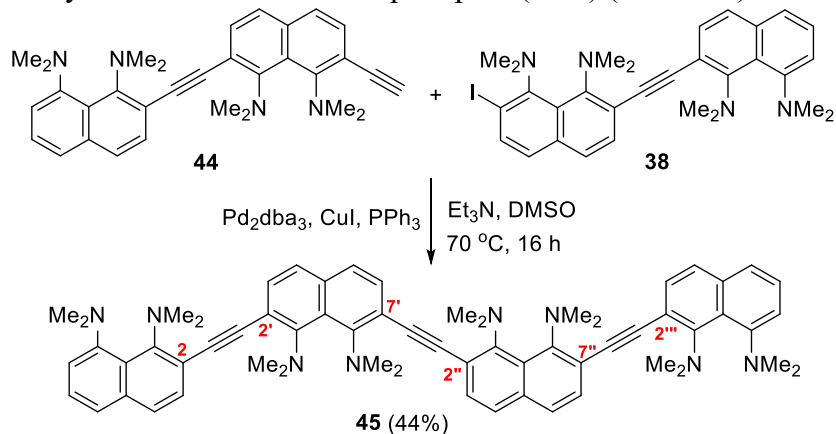
При взаимодействии иодида **38** и алкина **6b**, помимо асимметричного 2-2'-7'-4''-тримера **41** имело место образование *N*-деметилованного димера **42** (схема 21). Соотношение продуктов сильно зависело от количества исходных реагентов и порядка их введения в реакционную смесь. Мы предполагаем, что в случае соединения **42** процессы *N*-деметилирования и дегалогенирования взаимосвязаны и протекают, как показано на схеме 21. Реакция начинается с окислительного присоединения палладия к иодиду **38** с образованием комплекса Ar–Pd–I (**A**). Его геометрия позволяет палладию координировать атомы водорода соседней *N*-метильной группы, что запускает процесс отщепления иодид-иона и переноса гидрид-иона в интермедиате **B** с образованием иминиевого комплекса **C**. Восстановительное элиминирование палладия и гидролиз иминиевого катиона **D** в конечном итоге приводят к соединению **42**. Фактически, превращение комплекса **B** в иминиевый катион **C** представляет собой еще одно проявление *трет*-амино-эффекта.



Был разработан и другой, более эффективный метод синтеза тримера **41** (схема 22). Трехстадийная последовательность реакций включала сочетание иодида **38** с триметилсилилацетиленом (4 экв.), десилилирование продукта **43** действием поташа в метаноле (*ii*) и, наконец, взаимодействие образовавшегося 1-алкина **44** с 4-иод-ДМАН **4b**.

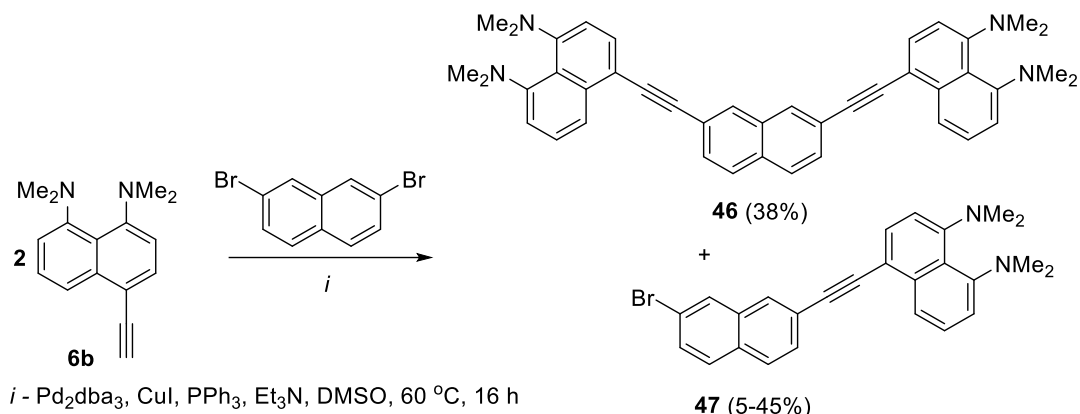


Наконец, сочетанием эквимольных количеств иодида **38** и алкина **44** в условиях реакции Соногашири, был получен 2-2'-7'-2''-7''-2'''-тетрамер **45** (44%) (схема 23).

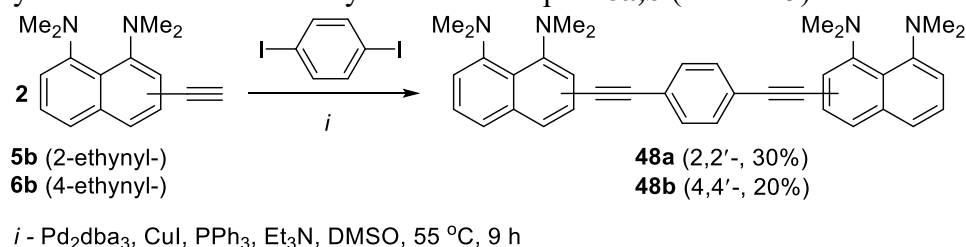


Следует отметить, что олиго(арилен-этинилены) на основе нафталина, в которых нафталиновые фрагменты связаны ацетиленовыми мостиками через положения 2 и 7, к началу наших исследований известны не были. Таким образом, нами были синтезированы первые примеры таких олигомеров (димер, тример и тетрамер).

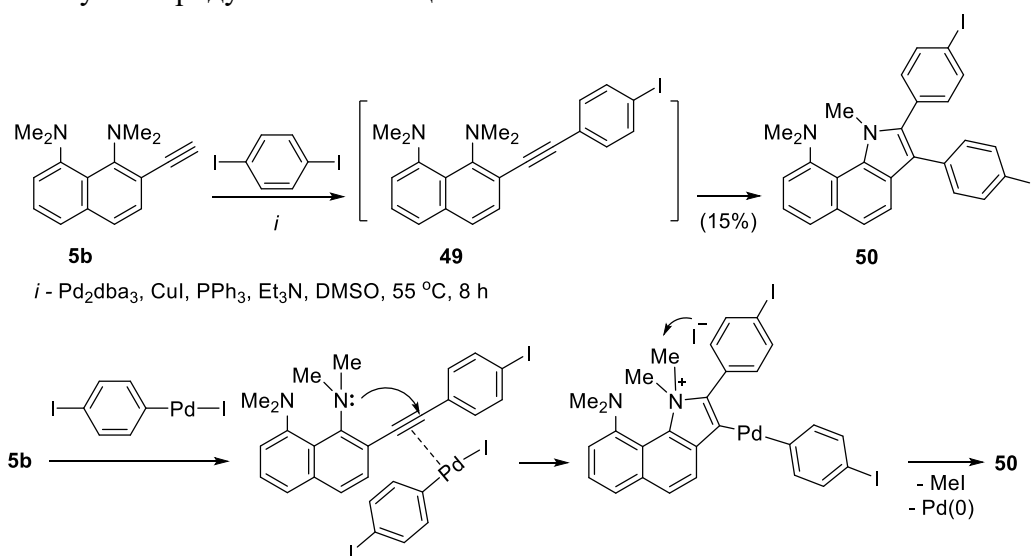
Кроме того, взаимодействием 2,7-дибромнафталина с двумя эквивалентами 4-этинил-ДМАН **6b** был получен олигомер **46** (38%), в котором два фрагмента ДМАН разделены 2,7-диэтинилнафталиновым мостиком (схема 24). Изменив соотношение исходных веществ с 1:2 на 1:1, нам удалось направить реакцию в сторону преимущественного образования соединения **47** (45%).



Сочетание 1,4-дииодбензола с двумя эквивалентами 2-этинил- **5b** или 4-этинил-ДМАН **6b** в аналогичных условиях позволило получить олигомеры **48a,b** (схема 25).



Взаимодействие 2-этинил-ДМАН **5b** с эквимольным количеством 1,4-дииодбензола в той же каталитической системе привело к образованию сложной смеси веществ, из которой удалось выделить лишь бензо[*g*]индол **50** (15%) (схема 26). Очевидно, что интермедиатом данного превращения служил продукт монозамещения **49**.



### 3.1.2. Кисотно-основные свойства

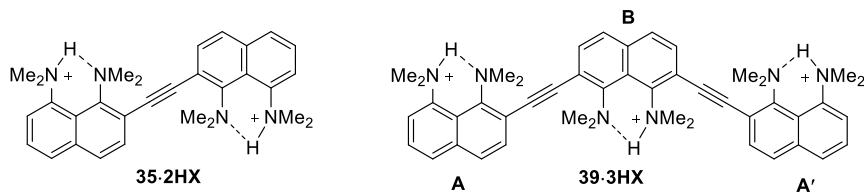


Рисунок 3 – Протонные соли  $35 \cdot 2\text{NH}$  и  $39 \cdot 3\text{NH}$

Поскольку полученные нами олигомеры – весьма редкий класс органических соединений с несколькими высокоосновными фрагментами, было принципиально важно изучить

процессы их протонирования-депротонирования. В качестве объектов были выбраны 2-2'-димер **35**, 2-2'-7'-2''-тример **39** и 4-2'-7'-4''-тример **40**. Оказалось, что димер **35** и тример **39** не подвергаются селективному монопротонированию. При обработке раствора димера **35** в ацетонитриле одним эквивалентом кислоты (использовались сильные кислоты с малонуклеофильными анионами, такие как  $\text{HClO}_4$  или  $\text{HBF}_4$ ) в осадок выпадает только двойная соль  $35 \cdot 2\text{NH}$ , а в маточном растворе присутствует равновесная смесь монопротонированных частиц и свободного основания. Поэтому оказалось удобнее проводить эксперименты по депротонированию двойных  $35 \cdot 2\text{NH}$  и тройных  $39 \cdot 3\text{NH}$  солей (рис. 3), которые были получены обработкой соответствующих оснований двумя или тремя эквивалентами кислоты в смеси  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{EtOAc}$ .

С помощью ЯМР экспериментов по конкурентному протонному обмену между солью  $35 \cdot 2\text{HBF}_4$  и ДМАН в  $\text{DMSO}-d_6$  были определены первая ( $pK_{a1} = 7.3$ ) и вторая ( $pK_{a2} = 8.3$ ) кислотные константы ионизации. Эти измерения показали, что основность 2-2'-димера **35** на 0.8 единиц  $pK_a$  выше, чем у ДМАН, тогда как основность монокатиона  $35 \cdot \text{H}^+$  на 0.2  $pK_a$  меньше. Тем не менее, разница между обеими константами ионизации недостаточно велика для того, чтобы в растворе могли существовать частицы  $35 \cdot \text{H}^+$  в виде кинетически независимых катионных форм.

Мы осуществили ЯМР-мониторинг пошагового депротонирования трикатиона  $39 \cdot 3\text{H}^+$  с использованием суперосновного 2,7-диметокси-ДМАН **2**. Трикатион  $39 \cdot 3\text{H}^+$  имеет два типа протонированных остатков ДМАН: центральный, условно обозначенный **B**, и два концевых **A** и **A'**, которые формально эквивалентны (рис. 3). Учитывая, что 2,7-диалкинилпроизводные протонной губки на 0.3–0.4  $pK_a$  более основны, чем их 2-алкинильные аналоги, можно было ожидать, что депротонирование трикатиона  $39 \cdot 3\text{H}^+$  должно начинаться с концевых фрагментов **A** по сценарию  $\text{A} \rightarrow \text{A}' \rightarrow \text{B}$ . Однако наши эксперименты неожиданно показали, что на практике преобладает последовательность  $\text{B} \rightarrow \text{A} \rightarrow \text{A}'$ . При добавлении одного эквивалента **2** к соли  $39 \cdot 3\text{HClO}_4$  образуется смесь двух дикатионов ( $39 \cdot 2\text{H}^+ - \text{AA}'$  и  $39 \cdot 2\text{H}^+ - \text{AB}$ ) и двух монокатионов ( $39 \cdot \text{H}^+ - \text{A}$  и  $39 \cdot \text{H}^+ - \text{B}$ ) на фоне определенного количества исходного трикатиона  $39 \cdot 3\text{H}^+$ . В  $^1\text{H}$  ЯМР спектре в  $\text{DMSO}-d_6$  NH-протон протонированного фрагмента **B** проявляется при  $\delta$  20 м.д., тогда как NH-протоны фрагментов **A** (**A'**) при 18–19 м.д. Следует отметить, что возможность наблюдать каждый сигнал NH-протонов всех катионных форм, отражает природу протонной губки, поскольку обмен между NH-протонами медленный в шкале времени ЯМР, что и предотвращает слияние сигналов. Исходя из интегральной интенсивности каждого типа NH-протона, мы оценили процентное содержание катионов  $39 \cdot 3\text{H}^+$ ,  $39 \cdot 2\text{H}^+ - \text{AA}'$ ,  $39 \cdot 2\text{H}^+ - \text{AB}$ ,  $39 \cdot \text{H}^+ - \text{A}$  и  $39 \cdot \text{H}^+ - \text{B}$ , равное 27, 43, 3, 1 и 26%, соответственно. Как видно, в равновесной смеси доминирует дикатион  $39 \cdot 2\text{H}^+ - \text{AA}'$ , т.е. в трикатионе  $39 \cdot 3\text{H}^+$  преимущественно депротонируется центральный фрагмент **B**. Это связано с естественной электростатической тенденцией двух оставшихся протонов находиться в самых отдаленных частях молекулы тримера. Последующее депротонирование с помощью второго эквивалента супероснования **2** показывает, что только три частицы  $39 \cdot 2\text{H}^+ - \text{AA}'$ ,  $39 \cdot \text{H}^+ - \text{B}$  и тример **39** остаются в равновесии в соотношении 29:42:29. Следовательно, в ситуации, когда один протон приходится на три фрагмента протонной губки, преобладающей становится монопротонированная форма тримера  $39 \cdot \text{H}^+ - \text{B}$ . Таким образом, в случае трикатиона  $39 \cdot 3\text{H}^+$  оказалось невозможно получить протонные комплексы, содержащие только монокатион  $39 \cdot \text{H}^+$  или дикатион  $39 \cdot 2\text{H}^+$ . Неселективность протонирования таких ОАЭ

потенциально означает возможность протонной проводимости, например, при создании мембран и супрамолекулярных устройств.

В тоже время 4-2'-7'-4''-тример **40** с двумя *para*-замещенными концевыми остатками ДМАН, благодаря гораздо большей разнице в основности между относительно слабыми внешними и сильно основной внутренней частью молекулы ( $\Delta pK_a$  1.4–1.9), демонстрирует селективное протонирование-депротонирование. Так, после удаления двух кислых протонов из трикатиона  $40 \cdot 3H^+$  путём добавления строго двух эквивалентов супероснования **2**, в качестве единственной молекулы был получен симметричный монокатион  $40 \cdot H^+$  с центральным протонированным фрагментом ДМАН (схема 27). Соль  $40 \cdot HBF_4$  также была получена с количественным выходом при добавлении 1 эквивалента 40%  $HBF_4$  к раствору тримера **40** в смеси ацетонитрил – дихлорметан (1:1, v/v). Таким образом, 4-2'-7'-4''-тример **40** стал первым представителем полиидентатных протонных губок, для которого нам удалось осуществить селективное монопротонирование. Основность центрального фрагмента в основании **40** составила 8.2 единицы  $pK_a$ , что на 0.7 порядка выше, чем у ДМАН. Осуществить измерения при комнатной температуре не удалось, поскольку в этих условиях основание **40** из раствора выпадает в осадок. Однако, учитывая, что основность соединений при нагревании уменьшается, в действительности разница между значениями  $pK_a$  тримера **40** и ДМАН должна быть еще выше.

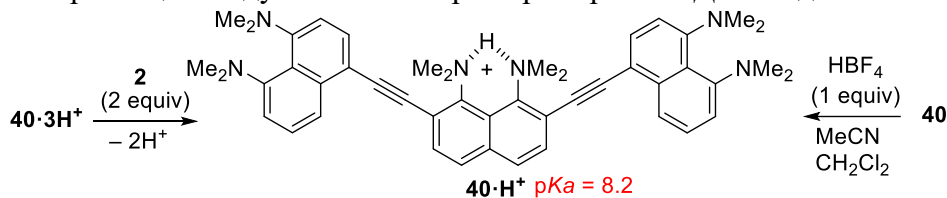
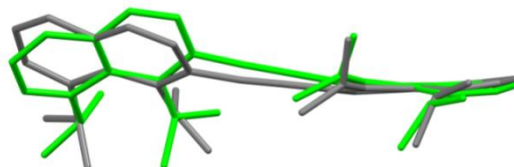


Схема 27

### 3.1.3. Структурные особенности

Кристаллы 2-2'-димера **35** были выращены как из ацетонитрила, так и ацетона. Полученные молекулярные структуры несколько отличаются друг от друга, что является отражением некоторой гибкости системы, особенно в концевых остатках ДМАН. Исходя из угла поворота между плоскостями нафталиновых колец ( $\varphi = 41–46^\circ$ ) было рассчитано, что сопряжение ( $M$ ) между двумя ароматическими единицами в димере **35** составляет 57% относительно совершенно плоской модели ( $M_0$ ).



На рис. 4 можно видеть, что два кислых протона соли  $35 \cdot 2HBF_4$  расположены ближе к внешним диметиламиногруппам, что минимизирует электростатическое отталкивание двух положительных зарядов и согласуется с данными его  $^1H$  ЯМР спектра.  $\pi$ -Система дикатиона практически плоская с почти линейным ацетиленовым мостиком и двумя парами *peri*- $NMe_2$  групп, расположенными перпендикулярно относительно  $C \equiv C$  связи.

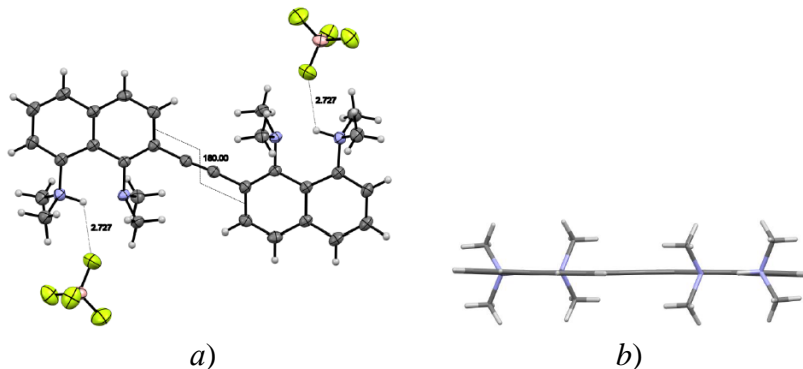
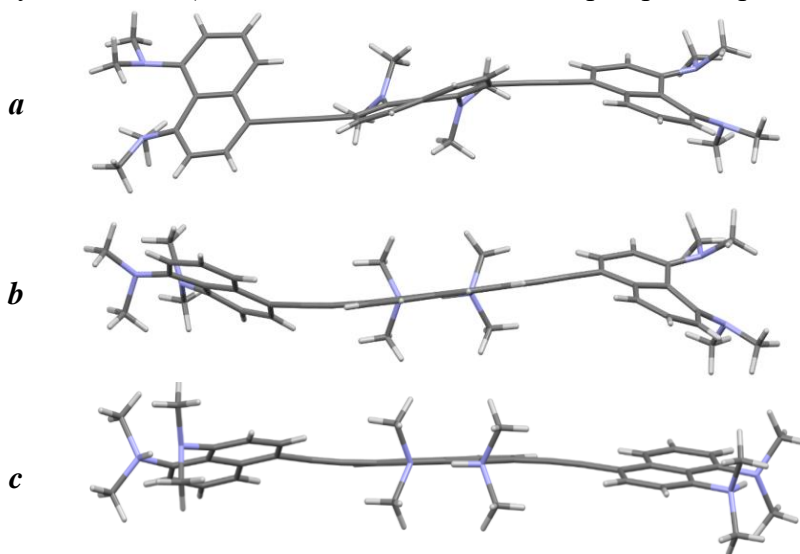


Рисунок 4 – Молекулярная структура соли  $35 \cdot 2HBF_4$ : общий вид (a) и вид вдоль плоскости нафталинового остова (анионы  $BF_4^-$  опущены) (b)

Молекулы тримера **40** принимают в кристаллах дугообразную форму с *анти*-ориентацией концевых звеньев ДМАН (рис. 5,*a*). При переходе от основания **40** к монокатиону **40·H<sup>+</sup>** (рис. 5,*b*) и, особенно, трикатиону **40·3H<sup>+</sup>** (рис. 5,*c*) звенья ДМАН становятся более планарными, как и вся молекула в целом (повышение жёсткости по мере протонирования).



**Рисунок 5** – Молекулярная структура 4-2'-7'-4''-тримера **40** (*a*) и его солей **40·HBF<sub>4</sub>** (*b*) и **40·3HBF<sub>4</sub>** (*c*), вид вдоль плоскости нафталинового ядра (анионы BF<sub>4</sub><sup>-</sup> опущены)

### 3.1.4. Электронные спектры и окислительно-восстановительные свойства

Олигомеры ДМАН - соединения от желтого до оранжевого цвета, часто с металлическим блеском ( $\lambda_{\max}$  401–428 нм). 2-2'-Димер **35** демонстрирует более длинноволновый максимум поглощения ( $\lambda_{\max} = 417$  нм) по сравнению с 4-4' изомером **37** ( $\lambda_{\max} = 405$  нм), а 2-4'-димер **36** ( $\lambda_{\max} = 409$  нм) занимает промежуточное положение. При этом интенсивность максимума поглощения выше в случае 4-4'-димера **37**. Достаточно значительный красный сдвиг длинноволновой полосы поглощения наблюдается у монодеметирированного димера **42** ( $\lambda_{\max} = 425$  нм). Это отражает известную тенденцию *перу*-дизамещенных нафталинов к образованию ВВС Me<sub>2</sub>N...H-NMe типа, что значительно уплощает молекулу и способствует более эффективному сопряжению аминогруппы с  $\pi$ -системой нафталина. Аналогичные закономерности прослеживаются и при переходе к тримерам **39-41**. 2-2'-7'-2''-Тример **39** демонстрирует наибольший максимум поглощения ( $\lambda_{\max} = 424$  нм) по сравнению с изомерными тримерами. Более того, в спектре 4-2'-7'-4''-тримера **40** наблюдается синий сдвиг  $\lambda_{\max}$  на 8 нм по сравнению с 2-4'-димером **36**. Как и в случае димеров, наибольшую интенсивность максимума поглощения демонстрирует 4-2'-7'-4'' тример **40**. Соединение **46**, отличающееся от 4-2'-7'-4''-тримера **40** только отсутствием *перу*-NMe<sub>2</sub>-групп в центральном нафталиновом ядре, закономерно имеет более коротковолновый максимум поглощения ( $\lambda_{\max} = 399$  нм). При этом в олигомерах **48a,b**, в которых два фрагмента ДМАН связаны 1,4-диэтинилфениленовым мостиком через положения 2-2' и 4-4', длинноволновая полоса поглощения наблюдается при 406 и 416 нм, соответственно. По-видимому, *пара*-фениленовый мостик – лучший проводник  $\pi$ -электронов по сравнению с 2,7-нафтиленовым фрагментом. При переходе от тримера 2-2'-7'-2'' **39** ( $\lambda_{\max} = 424$  нм) к 2-2'-7'-2''-7''-2'' тетрамеру **45** ( $\lambda_{\max} = 428$  нм), батохромный эффект резко ослабевает, очевидно, вследствие “насыщения” сопряжения. Однако интенсивность коротковолновых и длинноволновых полос поглощения увеличивается с длиной олигомера.

Согласно уравнению  $E_g^{\text{opt}} = 1240/\lambda_{\text{onset}}$  была определена оптическая ширина запрещенной зоны ( $E_g^{\text{opt}}$ ). Она находится в пределах от 2.34 эВ (для тетрамера **45**) до 2.63 эВ (для 4-4'-димера **37**). Таким образом, увеличение длины олигомера приводит к уменьшению запрещенной зоны.

В дикатионах **35·2HBF<sub>4</sub>** ( $\lambda_{\max} = 350$  нм) и **36·2HBF<sub>4</sub>** ( $\lambda_{\max} = 361$  нм), как и в трикатионах **39·3HBF<sub>4</sub>** ( $\lambda_{\max} = 381$  нм) и **40·3HBF<sub>4</sub>** ( $\lambda_{\max} = 380$  нм) длинноволновая полоса претерпевает

значительный гипсохромный сдвиг. Протонирование 2-2'- и 2-4'-димеров приводит к смещению длинноволновой полосы поглощения в синюю область на 67 и 48 нм, соответственно, а в случае 2-2'-7'-2''- и 4'-2'-7'-4''-тримеров – на 43 и 21 нм, соответственно.

Монокатион соли **40**·**НВF<sub>4</sub>** неожиданно оказался окрашен в красно-оранжевый цвет ( $\lambda_{\max} = 454$  нм). Поскольку положения 2 и 7 в нафталиновом кольце не сопряжены друг с другом, участие всех трех ядер нафталина в сопряженной системе в соли **40**·**НВF<sub>4</sub>** формально невозможно. Следовательно, причину красной окраски этой соли можно объяснить лишь кроссопрояжением с участием двух D-A пар, где донорным компонентом служит незаряженное ядро ДМАН, а протонированное центральное ядро ДМАН- $\text{H}^+$  выполняет роль акцептора.

Значения  $E_g^{\text{opt}}$  варьируется от 2.83 эВ (для соли тетрамера **45**·**4НВF<sub>4</sub>**) до 3.00 эВ (для соли **37**·**2НВF<sub>4</sub>**), что на 0.3–0.5 эВ больше, чем у соответствующих нейтральных олигомеров.

Синтезированные олигомеры не флуоресцируют в растворах  $\text{CHCl}_3$  и ацетонитрила. Напротив, их полностью протонированные соли **35**·**2НВF<sub>4</sub>**, **39**·**3НВF<sub>4</sub>**, **40**·**3НВF<sub>4</sub>**, **41**·**3НВF<sub>4</sub>** и **45**·**4НВF<sub>4</sub>** при облучении УФ светом (365 нм) проявляют флуоресценцию от умеренной до слабой уже в твердом состоянии. Все соли поглощают свет в диапазоне от 200 до 400 нм и излучают в видимом диапазоне 400–800 нм, демонстрируя широкие неструктурированные полосы флуоресценции и аномально большие Стоксовы сдвиги (192–248 нм).

Окислительно-восстановительные свойства олигомеров оценивали методом циклической вольтамперометрии (ЦВА) в растворе дихлорметана, содержащем 0.1М *n*-Bu<sub>4</sub>NPF<sub>6</sub> относительно Ag/AgNO<sub>3</sub> в стандартной трехэлектродной электрохимической ячейке. Все олигомеры демонстрировали несколько необратимых волн окисления (в большинстве случаев перекрывающихся) с небольшой вариацией потенциалов, вызванной изомерией. Увеличение  $\pi$ -системы олигомера приводило к отрицательному сдвигу первого окислительного потенциала, особенно в случае 2-2'-димера **35** и 2-2'-7'-2''-тримера **39**. Катодное сканирование показало необратимые или квазиобратимые волны восстановления с  $E_{1/2}^{\text{red}}$  в пределах от –1.18 (для 4-4'-димера **37**) до –1.55 В (для димера **42**).

### 3.2. 1,4-Диарилбута-1,3-диины на основе протонной губки

Соединения, содержащие 1,3-бутадиновый фрагмент, широко используются в синтезе природных, электронных и оптических материалов. Одной из современных тенденций химии 1,3-бутадинов является синтез производных со специфическими концевыми группами.

#### 3.2.1. Синтез

Путем окислительного гомосочетания терминальных алкинов в условиях реакции Глазера-Хея были получены олигомеры протонной губки **51**–**54**, содержащие 1,3-бутадиновый фрагмент (рис. 6).

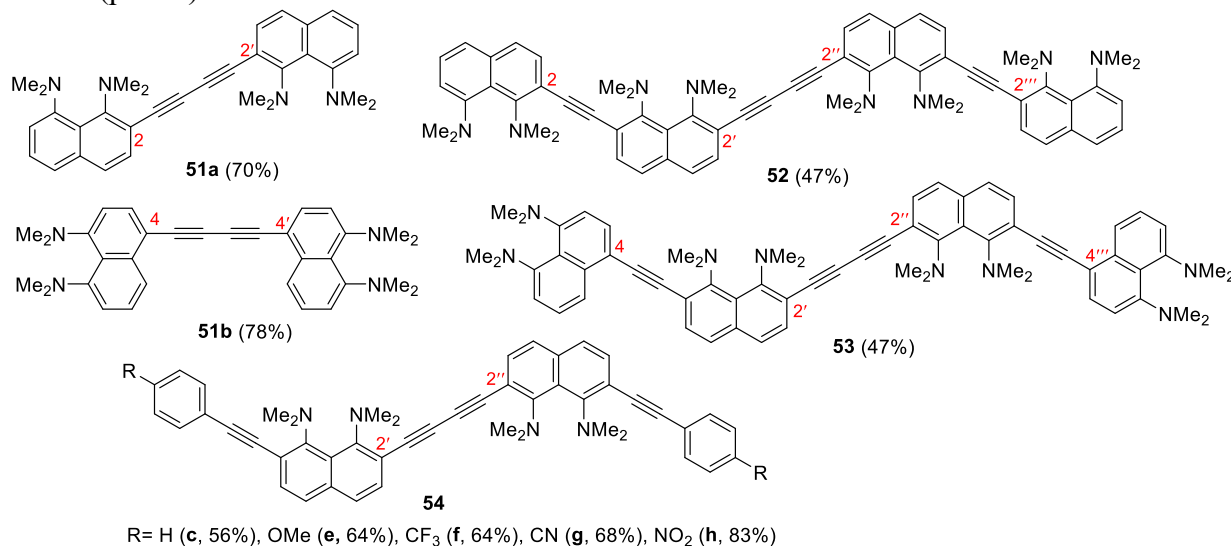
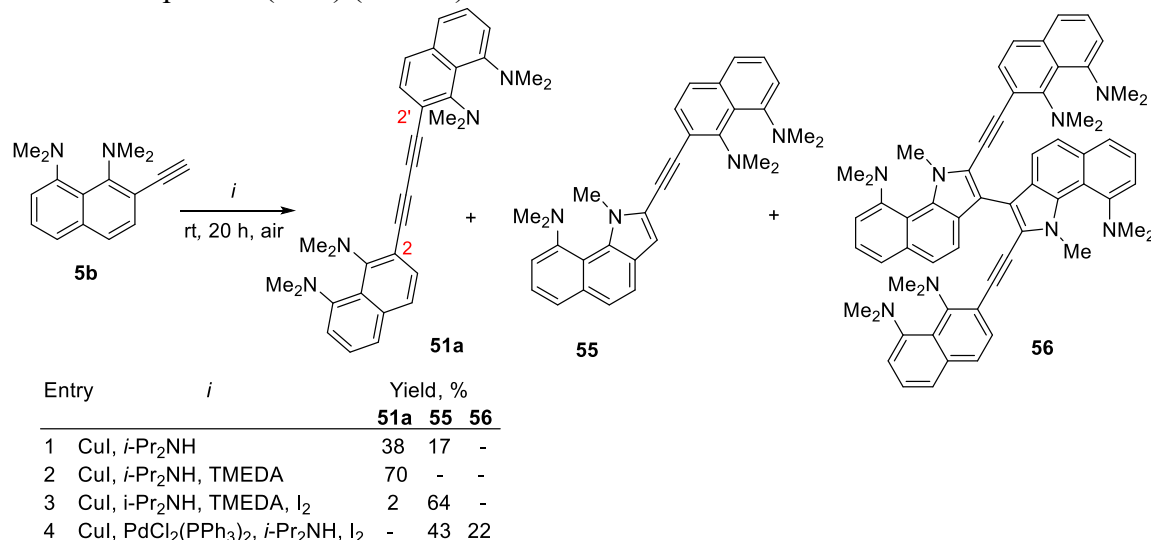


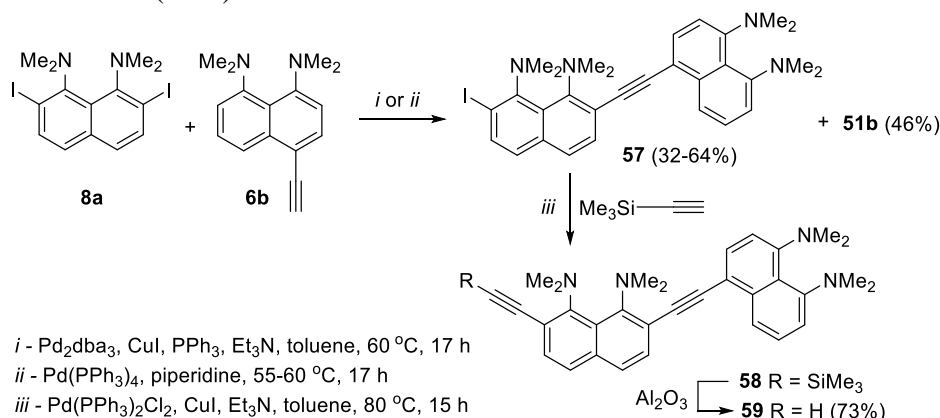
Рисунок 6 – Целевые 1,4-диарилбута-1,3-диины на основе ДМАН

На примере 2-этинил-ДМАН **5b** показано, что в классических условиях реакции Глазера, помимо целевого 1,4-диарилбута-1,3-диина **51a** (38%) образуется 2-алкинил-бензо[*g*]индол **55** (17%) (схема 28, опыт 1). Использование ТМЕДА в качестве добавки (условия реакции Хейя) позволило увеличить выход диина **51a** до 70% (опыт 2). В аналогичных условиях были синтезированы и другие олигомеры **51-54**. Добавление иода в качестве соокислителя приводило к преимущественному образованию соединения **55** (64%) (опыт 3). При проведении реакции в каталитической системе CuI/PdCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>/*i*-Pr<sub>2</sub>NH/I<sub>2</sub> соединение **55** (43%) образовывалось вместе с его димером **56** (22%) (опыт 4).



### Схема 28

Мономер **59**, необходимый для получения диина **53**, был синтезирован в две стадии (схема 29). Взаимодействие 2,7-дииод-ДМАН **8a** (2.3 экв.) с одним эквивалентом алкина **6b** в каталитической системе Pd<sub>2</sub>dba<sub>3</sub>/CuI/PPh<sub>3</sub>/Et<sub>3</sub>N/толуол приводило к иодиду **57** (32%) и диину **51b** (46%). Проведение данной реакции в “безмедной” каталитической системе Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>/пиперидин давало лишь иодид **57** (64%). Дальнейшее сочетание **57** с триметилсилилацетиленом позволило получить несимметричное 2,7-диалкинилпроизводное **58**, которое легко десилилировалось в процессе хроматографирования на оксиде алюминия с образованием алкина **59** (73%).



### Схема 29

В оптимизированных условиях (см. схему 28, опыт 2) были синтезированы и другие целевые 1,4-диарилбута-1,3-диины **51b**, **52-54**, исходя из алкинов **6b**, **44**, **59** и **12**, соответственно.

Обработкой диinov **54c,e-h** тетрафторборной кислотой в дихлорметане были получены их двойные соли **54c,e-h**·2HBF<sub>4</sub> (схема 30).

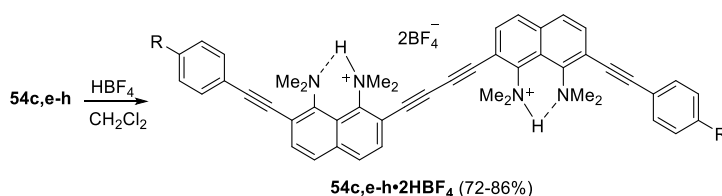


Схема 30

### 3.2.2. Реакции гетероциклизации

Длительное кипячение диена **51a** с CuI (1.5 экв.) в диизопропилаmine приводило к бензо[*g*]индолу **55** (22%) наряду со следовыми количествами 2,2'-ди(бензо[*g*]индола) **60**. Замена диизопропиламина на анилин позволила повысить температуру реакции до 100 °C и увеличить выход соединения **60** до 57% (схема 31). Нагревание диена **51a** с каталитическими количествами CuI и Pd<sub>2</sub>dba<sub>3</sub> в ДМФА при 100 °C даёт 2,2'-диалкинил-3,3'-ди(бензо[*g*]индол) **56** (51%) наряду с небольшим количеством соединения **55** (6%). Продуктом электрофильной циклизации диена **51a** при действии иода в дихлорметане был 3,3'-дииод-2,2'-ди(бензо[*g*]индол) **61** (12%). Добавление каталитических количеств CuI увеличивало выход соединения **61** до 23%. В диссертации обсуждены механизм образования соединений **56**, **60** и **61**.

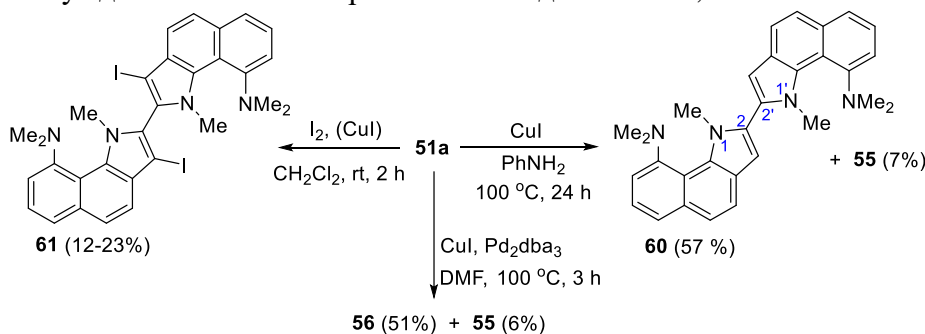


Схема 31

Несмотря на π-избыточный характер, изомерный диин **51b** способен подвергаться нуклеофильной циклизации под действием ариламинов **62**, давая 1-арилпирролы **63a-d** (17-36%), замещенные по положениям 2 и 5 остатками ДМАН (схема 32). Реакция протекает при 100-110 °C в присутствии CuCl, но только в отсутствие растворителя, что существенно ограничивает круг используемых аминов **62**, которые должны быть либо жидкими, либо легкоплавкими. Реакция не протекала при использовании алифатических аминов. Попытка получения фуранов и тиофенов взаимодействием диена **51b** с водой или сульфидами не увенчалась успехом.

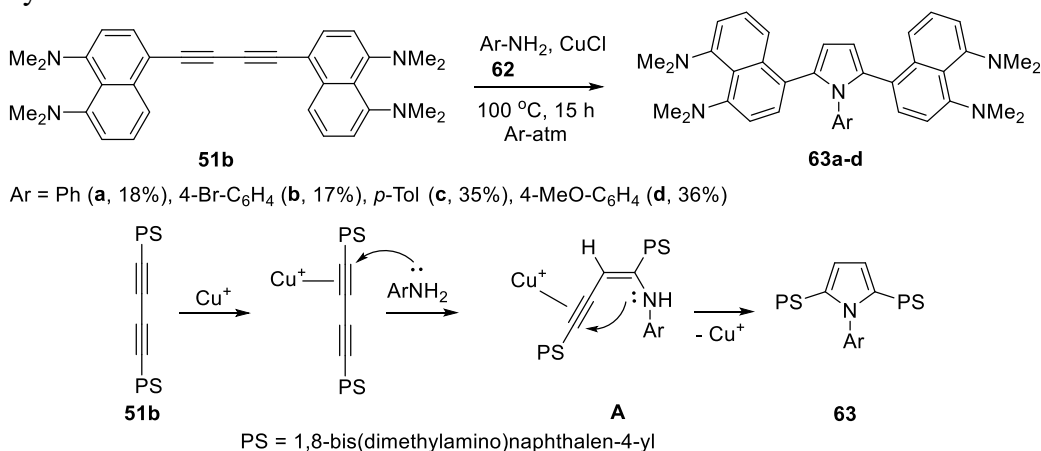


Схема 32

Обработкой 2-алкинилбензо[*g*]индола **55** и пирролов **63** тетрафторборной кислотой в этилацетате были получены соли **55·HBF<sub>4</sub>** и **63·2HBF<sub>4</sub>**, соответственно (схема 33).

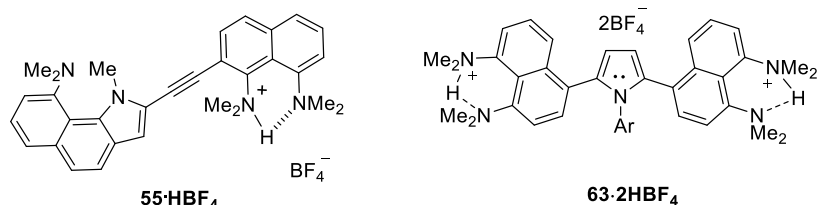
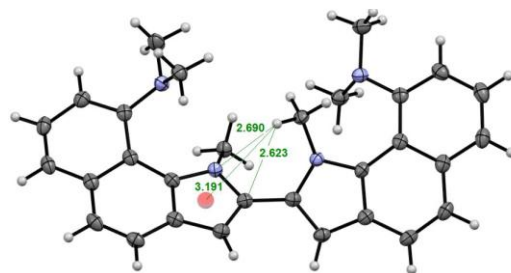


Схема 33

### 3.2.3. Кристаллическая структура

Согласно данным РСА, пиррольные кольца в 2,2'-ди(бензо[*g*]индоле) **60** расположены ближе к *цис*-конформации, а не, казалось бы, к более стабильной *транс*-конформации. Угол между плоскостями пиррольных колец составляет 31.6°. Стабилизация этой формы может быть связана с СН...π взаимодействиями, которые существуют между поляризованными С-Н связями N-метильной группы одной половины молекулы и π-системой пиррольного кольца другой половины (кратчайшие расстояния даны на вставке).



Из рис. 7 можно видеть, что все молекулы **54e,g,h** сильно искажены, включая нафталиновые ядра, бутадиеновые и ацетиленовые фрагменты. Во всех случаях нафталиновые фрагменты, связанные 1,4-бута-1,3-диеновым мостиком, принимают *транс*-ориентацию относительно друг друга. Молекула **54e** наиболее искажена. Несмотря на формальное симметричное строение диенов **54**, нафталиновые кольца и в молекулах **54e** и **54g** отличаются по структурным параметрам. В то же время мономерные фрагменты нитропроизводного **54h** в кристаллах идентичны.

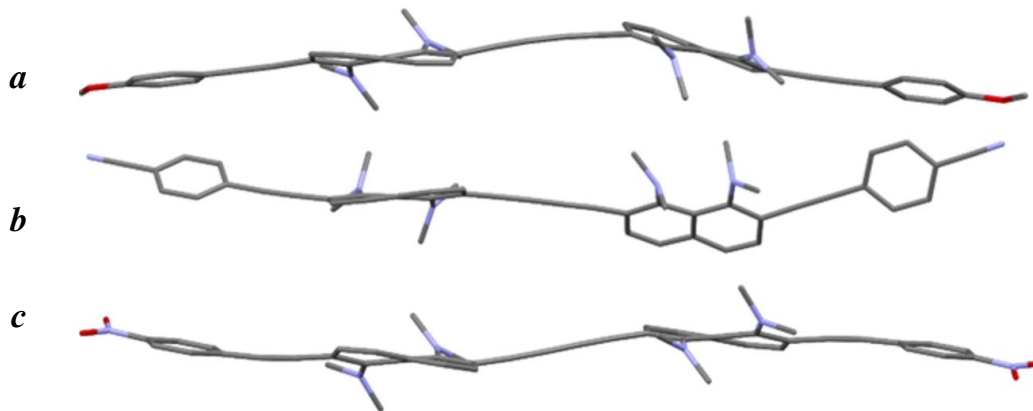


Рисунок 7 – Молекулярная структура соединений **54e** (a), **54g** (b) и **54h** (c) (вид на молекулы вдоль плоскости нафталиновых колец, атомы водорода опущены).

Чередование длин С–С связей в концевых арильных кольцах молекул **54g** и **54h** могут косвенно указывать на сопряжение π-донорного (ДМАН) и π-акцепторного (*n*-цианофенильного или *n*-нитрофенильного) фрагментов. Для D–π–A систем принят параметр *qr*, характеризующий хиноидный характер арильного кольца. Этот параметр рассчитывается по уравнению, представленному на рис. 8. Он является одним из показателей внутримолекулярного переноса заряда от донорной к акцепторной части молекулы. В бензоле значение *qr* равно 0, а в полностью хиноидном кольце *qr* составляет 0.10–0.12.

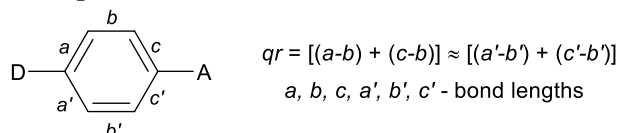


Рисунок 8 – Уравнение для расчета *qr* параметра

Расчет *qr* параметра для олигомеров **54g,h** на основе длин связей, полученных методом РСА, даёт: 0.012 для соединения **54g** и 0.014 для **54h**. Для сравнения этот же параметр для *N,N*-диметил-4-нитроанилина составляет 0.038. Следовательно, перенос  $\pi$ -заряда от донорного фрагмента ДМАН к акцепторному арильному кольцу в соединениях **54g,h** незначителен в основном состоянии.

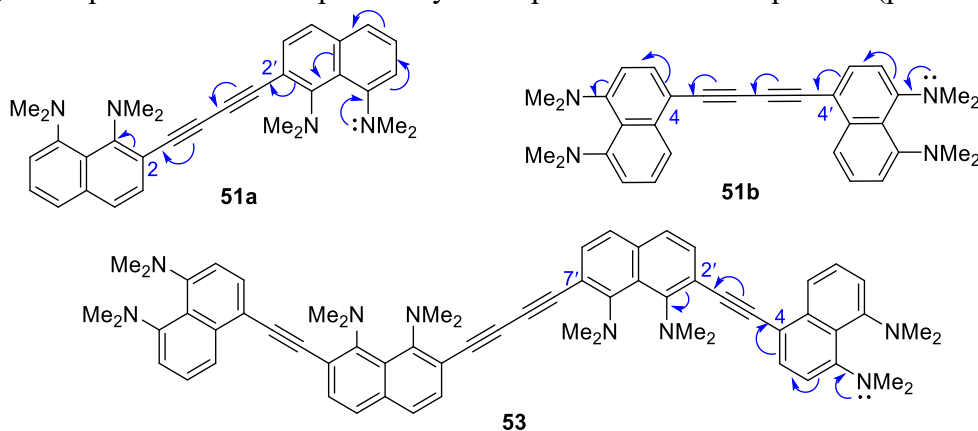
По сравнению с основаниями **54**, протонированная форма **54f·2HBF<sub>4</sub>** демонстрирует практически полное выравнивание нафталинового остова за счет исчезновения стерического и электростатического напряжения между NMe<sub>2</sub>-группами (рис. 9). Атомы азота во фрагментах ДМАН сильно сближаются при протонировании и практически не отклоняются от среднего значения плоскости нафталинового кольца. Диметиламиногруппы становятся более пирамидальными, а связи C<sub>Naph</sub>-N удлиняются. Интересно, что в отличие от солей ОАЭ на основе ДМАН, в соединении **54f·2HBF<sub>4</sub>** протоны NH локализованы на 1-NMe<sub>2</sub> и 1'-NMe<sub>2</sub> группах, примыкающих к бутадиеновому линкеру. Обращает на себя внимание значительный изгиб ацетиленового линкера (в одной из независимых молекул валентный угол составил 168.5°) и большая линейность бутадиенового фрагмента, что может указывать на более выраженное сопряжение между двумя фрагментами ДМАН, чем между ДМАН и *p*-трифторметил)фенильным кольцом.



**Рисунок 9** – Молекулярная структура соли **54f·2HBF<sub>4</sub>**: вид вдоль плоскости нафталинового ядра (атомы водорода и анионы BF<sub>4</sub><sup>-</sup> опущены)

### 3.2.4. Электронные спектры поглощения и окислительно-восстановительные свойства

Синтезированные 1,4-диарилбута-1,3-диины **51a,b**, также как и олигомеры **52-54** представляют собой соединения от желтого до желто-оранжевого цвета с  $\lambda_{\text{max}}$  при 412–437 нм. В случае олигомеров **51a,b** наблюдается батохромное смещение максимума поглощения на 44–72 нм по сравнению с 1,4-ди(нафталин-1-ил)- ( $\lambda_{\text{max}} = 375$  нм) и 1,4-ди(нафталин-2-ил)бута-1,3-диинами ( $\lambda_{\text{max}} = 357$  нм). При этом диин **51a** демонстрирует более длинноволновую, но менее интенсивную полосу поглощения ( $\lambda_{\text{max}} = 429$  нм) по сравнению с изомерным диинем **51b** ( $\lambda_{\text{max}} = 419$  нм). Другими словами, связывание двух фрагментов ДМАН бута-1,3-диинным мостиком через *орто*-положения оказывает более выраженный оптический эффект, чем такое же связывание через *пара*-положения. По-видимому, в диине **51a** в сопряжении участвует диметиламиногруппа, удалённая от тройной связи, что приводит к общему удлинению цепи сопряжения, в то время как в изомере **51b** путь сопряжения более короткий (рис. 10).

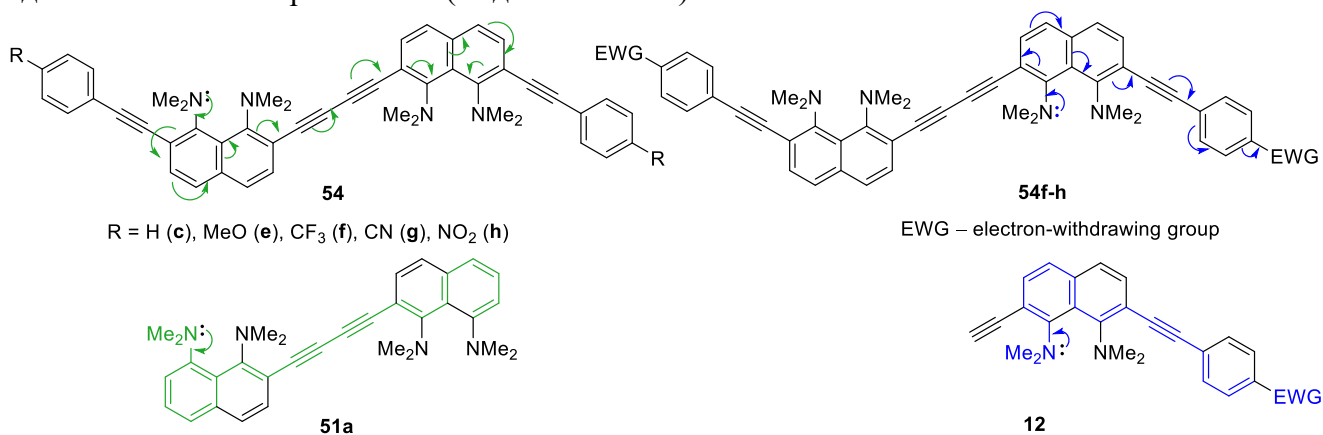


**Рисунок 10** – Пути сопряжения в олигомерах **51** и **53**

Дальнейшее увеличение протяженности  $\pi$ -системы в олигомере **52**, в котором все четыре фрагмента ДМАН соединены через *орто*-положения, приводит к батохромному смещению до  $\lambda_{\text{max}} = 437$  нм. Этот небольшой сдвиг (8 нм) указывает на “насыщение” эффекта удлинения цепи

$\pi$ -сопряжения. Напротив, в случае изомерного 4-2'-7'-связанного диина **53** наблюдается гипсохромный сдвиг максимума поглощения ( $\lambda_{\max} = 412$  нм). Вероятно, в этом случае, основной перенос электронной плотности происходит между концевым и центральным фрагментами ДМАН, как показано на рис. 10. При этом молярные коэффициенты поглощения в случае олигомеров **52** и **53** в 2–3 раза больше, чем у диinov **51**. Следует отметить, что в диинах **51a,b** величины  $\lambda_{\max}$  на 12–14 нм превышают таковые для димеров **35** и **37**, в которых фрагменты ДМАН связаны ацетиленовым мостиком.

Диины **54** представляют собой вещества жёлтого ( $R = H, OMe, CF_3$ ), оранжевого ( $R = CN$ ) или малинового ( $R = NO_2$ ) цветов. Олигомеры **54f-h**, содержащие в арильных фрагментах электроноакцепторные группы (EWG), представляют собой пуш-пульные системы  $A-\pi-D-\pi-D-\pi-A$  типа, тогда как их аналог **54e** с электронодонорной метоксигруппой может превращаться в  $D-\pi-A-\pi-A-\pi-D$  систему путем протонирования фрагментов ДМАН. Для таких кросс-сопряженных структур возможны два различных пути переноса электронной плотности: между двумя фрагментами ДМАН через бутадиеновый линкер (выделен зеленым) и “донорно-акцепторный” между ДМАН и концевыми арильными кольцами с акцепторными заместителями (выделен синим цветом). Очевидно, что “бутадиеновый путь” включает более длинную цепь сопряжения. Функциональные группы  $R$ , расположенные в концевом арильном заместителе олигомера **54**, со стерической точки зрения не могут оказать существенного влияния на конформационные превращения, поэтому все различия в оптических свойствах должны иметь только электронную природу. Очевидно, что “бутадиеновый путь” сопряжения (выделен зеленым) реализуется и в соединении **51a**, а в мономерах **12** цепь сопряжения идентична с олигомерами **54f-h** (выделена синим).



Сравнение УФ-спектров соединений **54**, **51a** и **12** говорит о сходстве профилей длинноволнового максимума поглощения соединений **54c,e,f** и диина **51a**. Они практически накладываются друг на друга. По-видимому, в молекулах **54c,e,f** реализуется “бутадиеновый путь” сопряжения, в котором заместители  $R$  не участвуют. Максимумы поглощения соединений **54c** и **54f** слегка смещены в красную область ( $\Delta\lambda$  3–8 нм) относительно максимума диина **51a**, а в случае соединения **54e** наблюдается гипсохромный сдвиг  $\lambda_{\max}$ . При переходе к олигомерам **54g** и **54h**, несущим сильные электроноакцепторные заместители CN и NO<sub>2</sub> в концевых арильных ядрах, спектральная картина меняется. Очевидно,  $\pi$ -дефицитная природа этих арильных колец облегчает их сопряжение с  $\pi$ -избыточным фрагментом ДМАН. Значения  $\lambda_{\max}$  и общий вид спектров соединений **54g** и **54h** ближе к спектрам соответствующих мономеров **12**. Эти рассуждения согласуются с тем, что основность мономера **12** с донорной метоксигруппой ( $pK_a = 8.2$ , измерена в ДМСО конкурентным методом) почти на порядок выше, чем у мономера **12** с акцепторной нитрогруппой ( $pK_a = 7.3$ ).

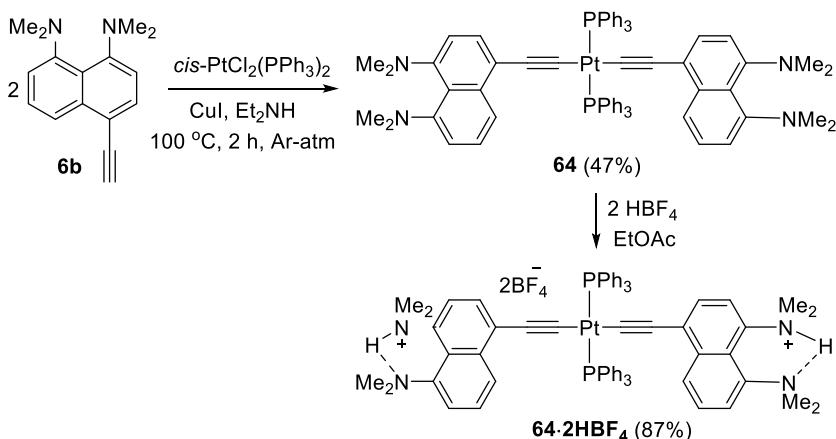
Значения  $E_g^{opt}$  для тетрамеров **52** и **53** находятся в диапазоне 2.56–2.57 эВ, а для диinov **51a,b** составляет 2.60–2.62 эВ. Таким образом, увеличение длины олигомера приводит лишь к небольшому уменьшению ширины запрещенной зоны. В случае кросс-сопряженных олигомеров **54** величины  $E_g^{opt}$  значительно меньше: от 2.39 эВ (для **54c,e**) до 2.09 эВ (для **54h**).

Полное протонирование олигомеров **54c,e-h** приводит к гипсохромному сдвигу  $\lambda_{\text{max}}$  на 40-70 нм. УФ-спектры солей **54·2HBF<sub>4</sub>** схожи (даже в случаях метокси- и нитропроизводных **54e** и **54h**). Исходя из этого можно предположить, что во всех солях наблюдается сопряжение концевого арильного фрагмента с центральным нафталиновым кольцом. Таким образом, протонирование соединения **54e** приводит к “переключению” с “бутадиинового” (зеленого) на “донорно-акцепторный” (синий) путь сопряжения. Обратное “переключение” происходит в случае соединений **54g,h**.

Окислительно-восстановительные свойства полученных диinov оценивали методом ЦВА в растворе дихлорметана, содержащем 0.1 М *n*-Bu<sub>4</sub>NPF<sub>6</sub>, в стандартной трехэлектродной электрохимической ячейке (рабочий стеклоуглеродный электрод, вспомогательный платиновый электрод, электрод сравнения Ag/Ag<sup>+</sup> 0.01М AgNO<sub>3</sub>). Диины **51a,b** показали необратимые волны окисления и восстановления с небольшим изменением потенциалов, вызванным изомерией. Диин **52** показал необратимую волну окисления с E<sub>1/2</sub><sup>ox</sup> при -0.07 В, заметных пиков восстановления при этом не наблюдалось. Диины **54c-g** демонстрировали две волны необратимого окисления в диапазоне потенциалов 0.0–1.1 В и одну волну восстановления при потенциалах от -1.4 до -1.6 В с небольшой вариацией значений в зависимости от заместителя R. Кривая ЦВА нитропроизводного **54h** свидетельствует о минимальном пиковом токе. Учитывая, что ток является количественным выражением того, как быстро происходит электрохимический процесс, соединение **54h** показывает наименьшую скорость окисления. В случае диина **54h** также наблюдались две квазиобратимые волны восстановления с более низким E<sub>1/2</sub><sup>ox</sup> по сравнению с другими олигомерами **54**. По-видимому, в этом процессе последовательно восстанавливались два нитрофенильных фрагмента. Отличительной особенностью кривых ЦВА соединений **54c,e** была более выраженная вторая волна окисления. Единственным исключением является трифторметильное производное **54f**, которое демонстрирует наиболее положительный окислительный потенциал и скорость первого окисления, а также самую низкую скорость восстановления.

### 3.3. Синтез и свойства Pt-комплекса на основе 4-этинил-1,8-бис(диметиламино)-нафталина

Известно, что включение атомов переходных металлов (Ru, Rh, Pt) в структуру олигомерных арилен-этиниленовых ансамблей обычно приводит к росту проводимости по сравнению с их “безметалльными” аналогами. Мы осуществили синтез Pt-комплекса **64**, в котором два

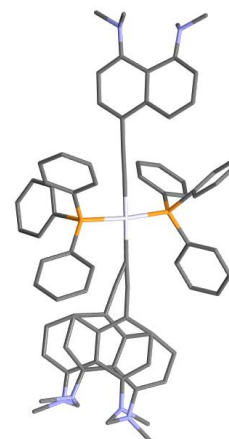


фрагмента ДМАН через положения 4 и 4' соединены диэтинилплатиновым мостиком (схема 34). Соединение **64** представляет собой кристаллический порошок бронзового цвета с характерным металлическим блеском. Обработкой последнего

о двумя эквивалентами тетрафторборной кислоты получена двойная соль **64·2HBF<sub>4</sub>** без потери атомов платины.

#### Схема 34

Структура Pt-комплекса **64** подтверждена методом РСА. При общей *транс*-квадратной планарной геометрии вокруг платинового центра, фрагменты ДМАН на 77% находятся в более выгодной *транс*-конформации относительно друг друга, тогда как в остальных 23%



молекул фрагменты ДМАН принимают цисоидную конформацию. Ацетиленовый линкер в цисоидных молекулах заметно изогнут:  $\angle C\equiv C-Pt$  составляет  $155.9^\circ$ , в то время как аналогичный угол в трансоидном конформере равен  $177.7^\circ$ .

УФ-спектр Pt-комплекса **64** ( $\lambda_{\max} = 405$  нм,  $\epsilon = 52218$   $M^{-1}\cdot cm^{-1}$ ) подобен УФ-спектрам 4,4'-димера **37** ( $\lambda_{\max} = 405$  нм,  $\epsilon = 28697$   $M^{-1}\cdot cm^{-1}$ ) и бута-1,3-диена **51b** ( $\lambda_{\max} = 419$  нм,  $\epsilon = 32763$   $M^{-1}\cdot cm^{-1}$ ), но демонстрирует более интенсивный максимум длинноволнового поглощения. Вопреки нашим ожиданиям величина оптической запрещенной зоны в Pt-комплексе **64** ( $E_g^{opt} = 2.71$  эВ) оказалась больше, по сравнению с соединениями **37** (2.60 эВ) и **51b** (2.62 эВ). ЦВА Pt-комплекса **64** (условия аналогичны описанным выше) показала обратимое одноэлектронное окисление при  $E_{1/2}^{ox} = -0.19$  В и необратимое восстановление при  $E_{1/2}^{red} = -1.39$  В.

#### 4. Синтез и свойства алкинилпроизводных 1*H*-перимидин-2(3*H*)-она

Алкинилпроизводные 1,3-диалкилперимидонов представлялись нам ценными исходными веществами в синтезе полиядерных ароматических молекул. Наиболее привлекательными в этом отношении были *пери*-диалкинилпроизводные, близость параллельно расположенных алкинильных групп в которых должна была способствовать циклизациям с их участием.

##### 4.1. Синтез

Взаимодействием монобромидов **65a,b** с фенил- и *n*-толилацетиленами в каталитической системе (i) были получены ранее неизвестные 6-алкинил-1,3-диалкил-1*H*-перимидин-2(3*H*)-оны **67a-c** с выходом 59–77% (схема 35). Использование иодидов **66** хотя и ускоряет реакцию, но практически не сказывается на выходах целевых продуктов **67**. Сочетание бромида **65a** с шестикратным избытком триметилсилилацетилена в каталитической системе (ii) привело к образованию соединения **67d** (24%) вместе с енином **68** (11%). Последующее десилилирование **67d** с помощью фторида калия в хлористом метиле позволило получить терминальный алкин **67e** (85%).

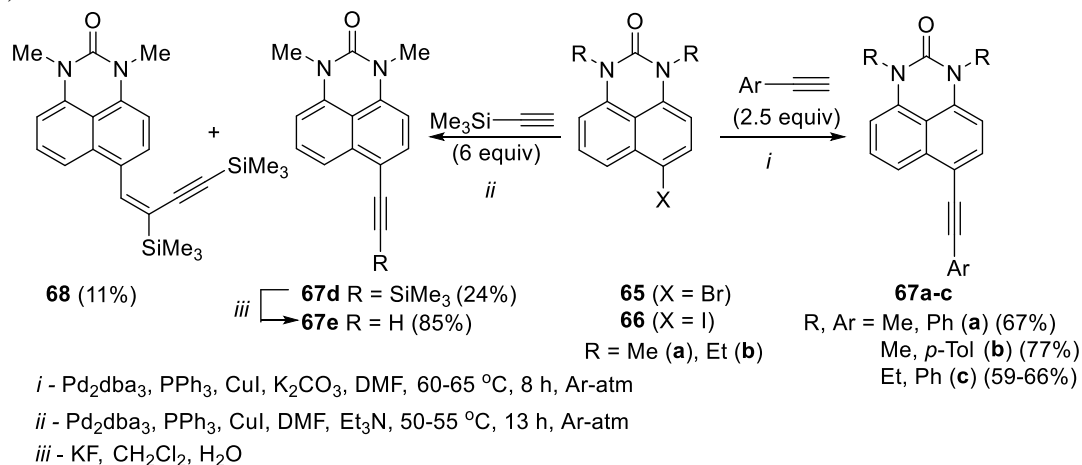
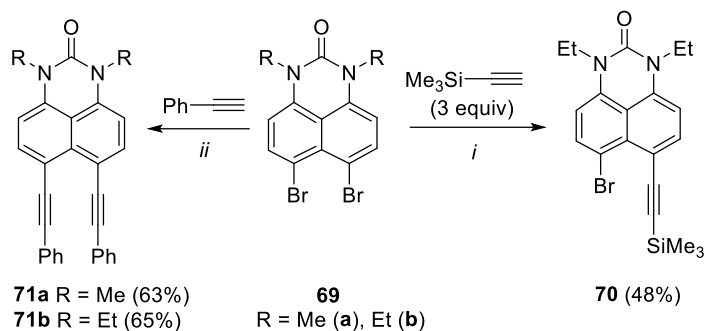


Схема 35

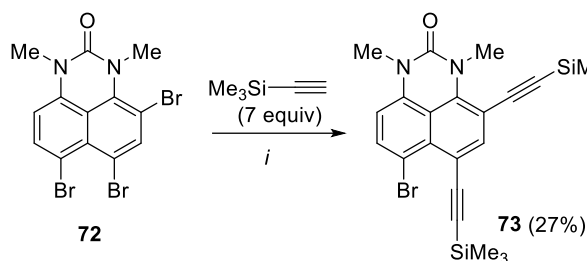
Сочетание дибромида **69b** с триметилсилилацетиленом протекало в каталитической системе PdCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>/CuI/Et<sub>3</sub>N при 55–60 °C, давая продукт монозамещения **70** (48%) (схема 36). В то же время, взаимодействием *пери*-дигбромида **69a,b** с фенилацетиленом были синтезированы 6,7-бис(фенилэтинил)-1,3-диалкилперимидоны **71a,b**.



*i* - PdCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, CuI, Et<sub>3</sub>N, 55-60 °C, 24 h, Ar-atm

*ii* - Pd<sub>2</sub>dba<sub>3</sub>, CuI, Ph<sub>3</sub>P, K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, DMF, 60-65 °C, 8 h, Ar-atm

### Схема 36

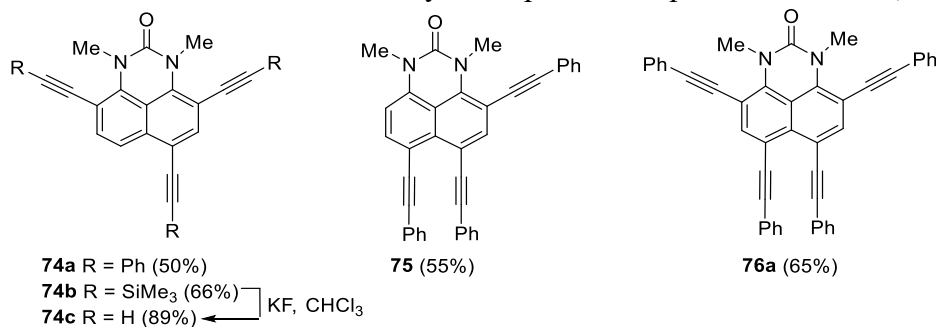


*i* - Pd<sub>2</sub>dba<sub>3</sub>, CuI, Ph<sub>3</sub>P, Et<sub>3</sub>N, 55-60 °C, 8 h, Ar-atm

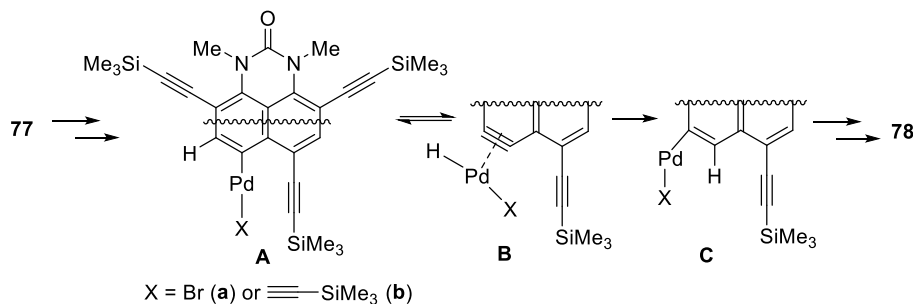
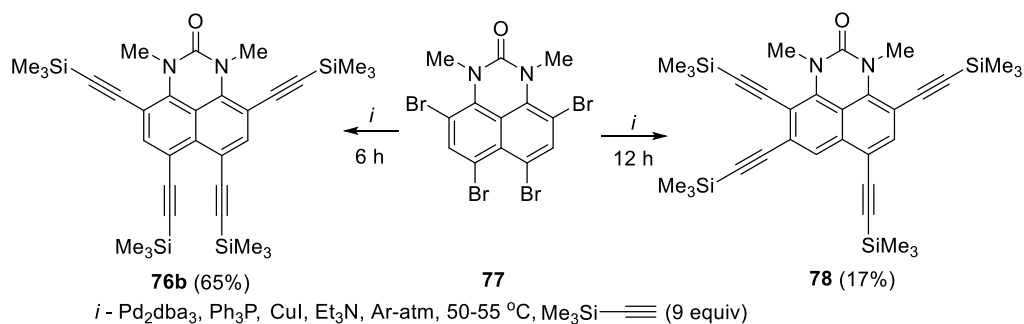
### Схема 37

Взаимодействие трибромидов с триметилсилилацетиленом, как и в случае с *перу*-дибромидом **69b**, не привело к введению двух триметилсилилэтильных групп в соседние *перу*-положения. Было выделено лишь 7-бром-4,6-ди(триметилсилилэтинил)производное **73** (27%) (схема 37).

Аналогичное сочетание соответствующих три- и тетрабромидов с фенилацетиленом в каталитической системе Pd<sub>2</sub>dba<sub>3</sub>/CuI/Ph<sub>3</sub>P/K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/DMFA при 60–65 °C протекало гладко, давая три- и тетра(фенилэтинил)производные **74a**, **75** и **76a**. Сочетание 4,6,9-трибром-1,3-диметилперимидона с избытком триметилсилилацетилена в системе Pd<sub>2</sub>dba<sub>3</sub>/CuI/Ph<sub>3</sub>P/Et<sub>3</sub>N при 55–60 °C привело к образованию трис(триметилсилилэтинил)производного **74b** (66%). Десилилирование последнего позволило получить триэтинилпроизводное **74c** (89%).



Взаимодействие тетрабромидов с триметилсилилацетиленом (9 экв.) при 50–55 °C в течение 12 ч неожиданно привело к 4,5,7,9-тетраалкинилперимидону **78** (17%) (схема 38). Сокращение времени реакции до 6 ч позволило получить 4,6,7,9-тетраалкинил-производное **76b** (65%). Очевидно, образование несимметричного тетраалкинилпроизводного **78** происходит в результате 1,2-сдвига группы Pd–X в интермедиате **A**. Насколько нам известно, это первый пример 1,2-миграции алкинильной группы в реакции Соногаширы.



### Схема 38

К сожалению, нам не удалось осуществить десилилирование соединений **76b** и **78**. Их обработка фторидом калия в растворе CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> приводила к очень быстрому потемнению раствора, давая в конечном итоге черную, плохо растворимую аморфную массу, по-видимому, образующуюся в следствии полимеризации.

## 4.2. Структура

Структуры енина **68**, 6,7-ди(фенилэтинил)- **71b** и 7-бром-1,3-диметил-4,6-бис((триметилсилил)этинил)перимидин-2(3*H*)-онов **73** были подтверждены данными РСА (рис. 11). Как видно из рис. 11, *a*, енин **68** находится в *E*-конфигурации относительно C=C связи. В отличие от 1,8-бис(фенилэтинил)нафталина, у которого фенильные кольца располагаются лицом к лицу, в соединении **71b** реализуется *T*-образная ориентация фенильных ядер, типичная для квадрупольных молекул бензола (рис. 11, *b*). Очевидно, *T*-образное расположение фенильных колец требует большего пространства и становится возможным благодаря “эффекту сжатия”, вызванному гетероаннелированием нафталинового кольца, что приводит к сближению атомов C(1a) и C(3a) перимидинового цикла и, как следствие, увеличению расстояния между другой парой *перу*-атомов C(6) и C(7). Нам не удалось вырастить подходящих кристаллов 4,6,7,9-тетракис(триметилсилилэтинил)-1,3-диметил-1*H*-перимидин-2(3*H*)-она **76b**, но его структура была однозначна установлена с помощью порошкового РСА (рис. 11, *d*).

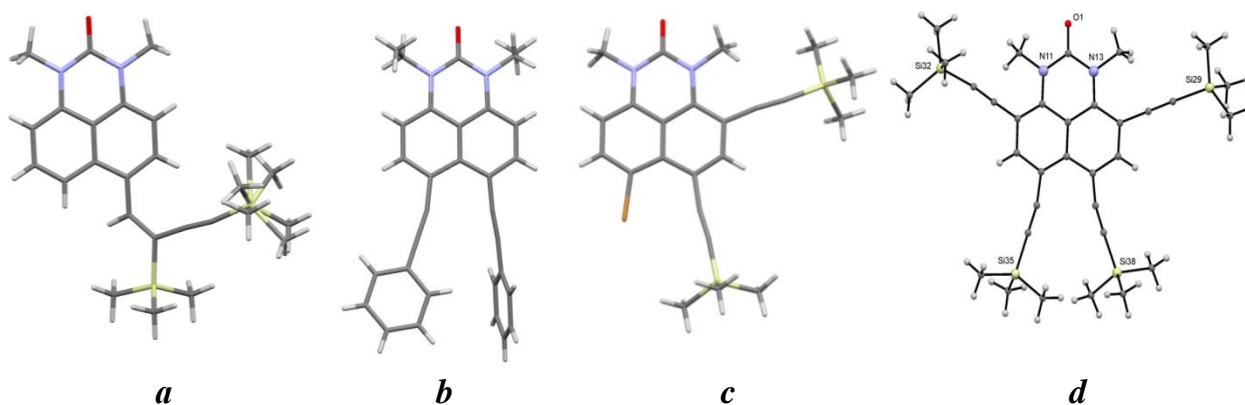


Рисунок 11 – Молекулярные структуры соединений **68** (*a*), **71b** (*b*), **73** (*c*) и **76b** (*d*)

### 4.3. Циклизации *перу*-диалкинилпроизводных 1*H*-перимидин-2(3*H*)-она

Мы провели несколько экспериментов по циклизации *перу*-диалкинилпроизводных **71b** и **76a** в условиях термоллиза и электрофильного иницирования. Так, нагревание соединения **71b** в диглиме при 130 °С в течение 24 ч сопровождалось сильным осмолением, но приводило к образованию 3,5-диаза-3,5-диэтил-8-фенил-3*H*-добензо[*cd,k*]флуорантен-4-(5*H*)-она **79a** (14%) (схема 39). Циклизация 4,6,7,9-тетракис(фенилэтинил)перимидона **76a** потребовала более продолжительного нагревания (45 ч) и более высокой температуры (145 °С) и привела к образованию соединения **79b** (13%, бо́льшая часть исходного вещества **76a** (53%) была регенерирована.

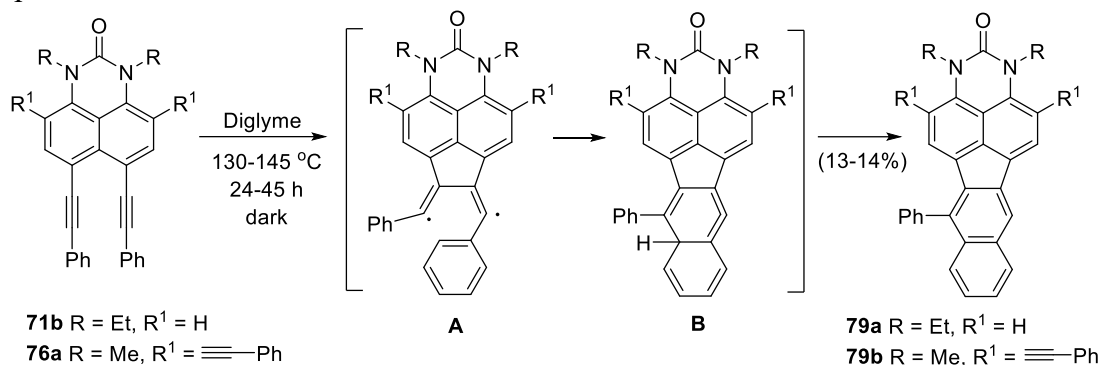


Схема 39

В отличие от 1,8-диалкинилнафталинов, *перу*-диалкинилпроизводные перимидона не вступали в электрофильные циклизации. Взаимодействие соединения **71b** с одним эквивалентом брома при -15 °С в растворе хлороформа приводило к сложной смеси продуктов реакции, из которой был выделен лишь тетрабромид **80** (55%) (схема 40). Это продукт *транс*-присоединения двух молекул брома к обеим связям С≡С. Признаков образования аценафтена **81**, как возможного продукта циклизации, не наблюдалось. Структура тетрабромида **80** подтверждена РСА.

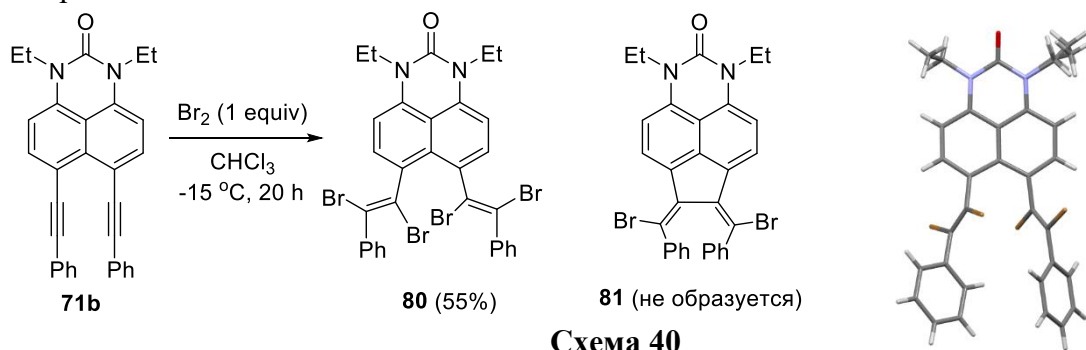


Схема 40

### 4.4. Оптические свойства

Все полученные алкинилпроизводные перимидона представляют собой соединения желтого цвета с  $\lambda_{\text{max}}$  357–428 нм. При переходе от терминальных алкинов к внутренним имеет место батохромный сдвиг максимума длинноволновой полосы поглощения. Моно- и диацетилены **67**, **71** поглощают при  $\lambda_{\text{max}}$  365–380 нм, а максимумы поглощения три- и тетраацетиленов **74–76** находятся в диапазоне 400–428 нм.

3,5-Диаза-3*H*-добензо[*cd,k*]флуорантен-4(5*H*)-оны **79** представляют собой соединения темно-желтого цвета и обладают типичным для полиароматических углеводородов спектром поглощения. УФ-спектр соединения **79a** включает восемь полос поглощения и два плеча с максимумом при 445 нм, а в спектре соединения **79b** присутствует шесть полос поглощения и два плеча с максимумом при 456 нм. Следует отметить, что исходный 1,3-диметилперимидон имеет в своем УФ-спектре лишь две полосы с  $\lambda_{\text{max}}$  при 321 и 336 нм (CHCl<sub>3</sub>).

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Галогенпроизводные 1,8-бис(диметиламино)нафталина (протонной губки, ДМАН) впервые введены в реакцию сочетания по Соногашире. Получены разнообразные ацетиленовые производные ДМАН, в том числе олигомеры, содержащие от двух до четырех остатков ДМАН, связанных ацетиленовыми, бутадиеновыми, диэтинилфениленовыми и диэтинилнафтиленовыми мостиками.
2. Установлено, что *орто*-алкинил-1,8-бис(диметиламино)нафталины обладают ярко выраженной склонностью к циклизации в бензо[*g*]индолы. Обнаружено по меньшей мере четыре типа этих превращений, в ходе которых активированная палладиевым катализатором тройная связь подвергается нуклеофильной атаке со стороны соседней NMe<sub>2</sub> группы. Наиболее интригующая разновидность этой реакции сопровождается [1,3]-миграцией N-метильной группы в пиррольное кольцо с образованием 3-метилбензо[*g*]индолов. Показано, что миграции способствует фарфоровый катализ, о примерах которого в литературе не сообщалось. Три других типа бензо[*g*]индольной циклизации включают элиминирование N-метильной группы и образование 3,3'-ди(бензо[*g*]индолов) или 3-ароилбензо[*g*]индолов.
3. Открыты две новых каскадных превращения, сопровождающих реакцию Соногаширы с участием 1,8-дииоднафталина и этинилпроизводных ДМАН. Сочетание 1,8-дииоднафталина с 2-этинил- и 2,7-диэтинилпроизводными ДМАН приводит к образованию N,N,7-триметил-7*H*-аценафто[1,2-*b*]бензо[*g*]индол-8-аминов, а реакция с 4-этинил-1,8-бис(диметиламино)нафталином дает производное нафто[1,2-*k*]флуорантена.
4. В экспериментах по Pd/Cu-катализируемому сочетанию 4,6,7,9-тетрабром-1,3-диметил-1*H*-перимидин-2(3*H*)-она с триметилсилацетиленом зарегистрирован первый случай 1,2-миграции ацетиленовой группы в условиях реакции Соногаширы.
5. Установлено, что изомерные 1,4-диарил-1,3-бутадиины, в которых остатки ДМАН связаны диеновым мостиком через положения 2 или 4, различаются по своей реакционной способности. В то время как 4,4'- (бута-1,3-диин-1,4-диил)бис(N<sup>1</sup>,N<sup>1</sup>,N<sup>8</sup>,N<sup>8</sup>-тетраметилнафталин-1,8-диамин) при нагревании с анилином в присутствии CuCl подвергается стандартной гетероциклизации в N-фенилпиррол, 2,2'-изомер в тех же условиях демонстрирует типичную для *орто*-алкинил-1,8-бис(диметиламино)нафталинов гетероциклизацию в 2,2'-дибензо[*g*]индол. По данным рентгеноструктурного анализа последний в твердом виде существует в необычной для биариллов цисоидной конформации.
6. Синтезирован первый в ряду протонных губок платиновый комплекс, содержащий в качестве лигандов две молекулы трифенилфосфина и два анионных остатка 4-этинил-1,8-бис(диметиламино)нафталина.
7. Проведены рентгеноструктурные исследования 34 синтезированных соединений, что помимо подтверждения молекулярной структуры позволило получить новые знания о стереохимических эффектах в синтезированных соединениях, объясняющих упаковку в кристаллах, характере катион-анионных взаимодействий в солях, параметрах водородных связей, оптических свойствах, основности, направленности и последовательности протонирования/депротонирования.
8. Установлено, что 4-алкинил-1,8-бис(диметиламино)нафталины обладают более низкой основностью по сравнению с самой протонной губкой на ~1 ед. p*K<sub>a</sub>*, причиной чего служит, по-видимому, электроноакцепторный характер алкинильной группы. Напротив, *орто*-алкинильные заместители за счёт “эффекта поддержки” повышают основность ДМАН на 0.1–0.8 ед. p*K<sub>a</sub>*.
9. На основе данных рентгеноструктурного анализа и констант ионизации описанных ранее и синтезированных в данной работе 2,7-дизамещенных производных ДМАН расширены представления об “эффекте поддержки” и его сложной природе, включающей стерические, электронные и различные нековалентные взаимодействия. Впервые дана четкая

классификация *орто*-заместителей с точки зрения проявления “эффекта поддержки”, основанная на их электронных и стерических свойствах.

10. Олиго(арилден-этинилены) на основе протонной губки – редкий пример органических соединений, содержащих несколько высокоосновных фрагментов. Исследование процессов протонирования/депротонирования показало невозможность селективного монопротонирования олигомеров, в которых все остатки ДМАН соединены ацетиленовыми мостиками через *орто*-положения. В отличие от этого, олигомер, содержащий три остатка ДМАН, связанных ацетиленовыми мостиками через положения 4-2'-7'-4'', способен к селективному монопротонированию по центральному более основному фрагменту ДМАН. Это первый пример полидентатных протонных губок, способных к селективному монопротонированию.
11. На примере протонных солей 9-диметиламинобензо[*g*]индола впервые показано, что пиррольный атом азота способен выступать в качестве протоноакцептора при образовании N-H...N водородных связей, энергия которых оценена в 6-10 ккал.моль<sup>-1</sup>. С учетом распространенности пиррол-содержащих соединений в природе (например, в составе протеиногенной аминокислоты триптофана), это наблюдение может быть полезным при анализе вторичной и третичной структуры белков.
12. Изучены оптические свойства полученных соединений. Установлено, что олигомеры, в которых фрагменты ДМАН соединены ацетиленовыми мостиками через положения 2 и 7, имеют более длинноволновые максимумы поглощения по сравнению с изомерными молекулами с типами связывания 2-4', 4-4', 2-2'-7'-4'' и 4-2'-7'-4''. Увеличение длины олигомера приводит к постепенному уменьшению оптической ширины запрещенной зоны, однако при этом наблюдается эффект “насыщения” сопряжения. Основания олигомеров и их протонные соли (тетрафторбораты) существенно различаются по своим оптическим и окислительно-восстановительным свойствам. Полностью протонированные олигомеры, в отличие от оснований проявляют флуоресцентную активность.
13. 1,4-Диарил-1,3-бутадиины, содержащие остатки ДМАН с арилэтинильными заместителями в положении 7, представляют интерес в качестве пуш-пульных систем. Олигомеры с электроноакцепторными группами в арилэтинильном заместителе - пример пуш-пульных систем А-π-D-π-D-π-A типа. Олигомеры с электронодонорными группами в арилэтинильном заместителе могут быть превращены в пуш-пульные системы D-π-A-π-A-π-D типа путем протонирования звеньев ДМАН. Оптические свойства и тех, и других можно “переключать” путем протонирования/депротонирования фрагментов ДМАН. Монокатионная соль 4-2'-7'-4''-тримера представляет собой пуш-пульную D-π-A-π-D систему; красный цвет этой соли весьма необычен для производных протонной губки, не содержащих сильных электроноакцепторных заместителей, сопряженных с диметиламиногруппами.

### СПИСОК РАБОТ, ОПУБЛИКОВАННЫХ АВТОРОМ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

1. Boiko, L. Z. Three examples of naphthalene proton sponges with extreme or unusual structural parameters. General view on factors influencing proton sponge geometry / L. Z. Boiko, V. I. Sorokin, **E. A. Filatova**, Z. A. Starikova, V. A. Ozeryanskii, A. F. Pozharskii // *J. Mol. Struct.* – **2011**. – V. 1005. – P. 12 – 16.  
(2011) Импакт-фактор:1.634. Квартиль: **Q3**
2. Пожарский, А. Ф. Гетероциклические супероснования: ретроспектива и текущие тенденции / А. Ф. Пожарский, В. А. Озерянский, **E. А. Филатова** // *Химия гетероцикл. соед.* – **2012**. – P. 208 – 228.  
(2012) Импакт-фактор:1.4. Квартиль: **Q4**
3. Ozeryanskii, V.A. To what extent can a conjugation between two pairs of peri-nitro and peri-amino groups be realized through the naphthalene core? / V.A. Ozeryanskii, **E. A. Filatova**, A. F. Pozharskii, D. A. Shevchuk, V. I. Sorokin // *J. Phys. Org. Chem.* – **2013**. – V. 26. – P. 492 – 502.

- (2013) Импакт-фактор: 1.229. Квартиль: **Q2**
4. **Filatova, E. A.** Synthesis of 2-alkynyl-, 4-alkynyl- and 2,7-dialkynyl-1,8-bis(dimethylamino)naphthalenes and unexpected influence of the ortho-alkynyl groups on their basicity / **E. A. Filatova**, A. F. Pozharskii, A. V. Gulevskaya, N. V. Vistorobskii, V. A. Ozeryanskii // *Synlett* – **2013**. – V. 24. – P. 2515 – 2518.  
(2013) Импакт-фактор: **2.463**. Квартиль: **Q2**
  5. **Filatova, E. A.** Multiple Transformations of 2-Alkynyl-1,8-bis(dimethylamino)naphthalenes into Benzo[g]indoles. Pd/Cu-Dependent Switching of the Electrophilic and Nucleophilic Sites in Acetylenic Bond and a Puzzle of Porcelain Catalysis / **E. A. Filatova**, A. F. Pozharskii, A. V. Gulevskaya, V. A. Ozeryanskii // *J. Org. Chem.* – **2015**. – V. 80. – P. 872 – 881.  
(2015) Импакт-фактор: **4.785**. Квартиль: **Q1**
  6. Kachalkina, S. G. Base-promoted transformation of 2-C(O)R-1,8-bis(dimethylamino)naphthalenes into benzo[g]indole derivatives / S. G. Kachalkina, G. S. Borodkin, A. F. Pozharskii, A. S. Antonov, I. G. Borodkina, Y. F. Maltsev, **E. A. Filatova**, A. Filarowski, V. A. Ozeryanskii // *Mendeleev Commun.* – **2015**. – V. 25. – P. 182 – 184.  
(2015) Импакт-фактор: **1.53**. Квартиль: **Q2**
  7. **Filatova, E. A.** Synthesis and some properties of alkynyl derivatives of 1,3-dialkylperimidones. An example of the 1,2-palladium migration in the Sonogashira reaction / **E. A. Filatova**, A. V. Gulevskaya, A. F. Pozharskii, V. A. Ozeryanskii // *Tetrahedron* – **2016**. – V. 72. – P. 1547 – 1557.  
(2016) Импакт-фактор: **2.841**. Квартиль: **Q2**
  8. Nelina-Nemtseva, J. I. 1,3-Dipolar cycloaddition of azinium ylides to alkynyl hetarenes: a synthetic route to indolizine and pyrrolo[2,1-a]isoquinoline based heterobiaryls / J. I. Nelina-Nemtseva, A. V. Gulevskaya, A. F. Pozharskii, T. L. Nguyen Huong, **E. A. Filatova** // *Tetrahedron* – **2016**. – V. 72. – P. 2327 – 2335.  
(2016) Импакт-фактор: **2.841**. Квартиль: **Q2**
  9. Pozharskii, A. F., Kachalkina S. G., Gulevskaya A. V., **Filatova E. A.** Benzo[g]indoles / A. F. Pozharskii, S. G. Kachalkina, A. V. Gulevskaya, **E. A. Filatova** // *Russ. Chem. Rev.* – **2017**. – V. 86. – P. 589 – 624.  
(2017) Импакт-фактор: **4.058**. Квартиль: **Q2**
  10. **Filatova, E. A.** The Sonogashira coupling of 2- and 4-ethynyl derivatives of proton sponge with 1,8-diiodonaphthalene: Novel cascade transformations into naphtho[1,2-k]fluoranthenes and acenaphtho[1,2-b]benzo[g]indoles / **E. A. Filatova**, A. V. Gulevskaya, A. F. Pozharskii, V. V. Suslonov // *Tetrahedron* – **2018**. – V. 74. – P. 165 – 173.  
(2018) Импакт-фактор: **2.408**. Квартиль: **Q2**
  11. **Filatova, E. A.**, Gulevskaya A. V., Pozharskii A. F. Synthesis of 2-aryl-3-methylbenzo[g]indoles from 2-(arylethynyl)-1,8-bis(dimethylamino)naphthalenes: new examples of [1,3]-migration involving N-methyl group / **E. A. Filatova**, A. V. Gulevskaya, A. F. Pozharskii // *Chem. Heterocycl. Compd.* – **2018**. – V. 54. – P. 38 – 42.  
(2018) Импакт-фактор: **1.492**. Квартиль: **Q3**
  12. Pozharskii, A. F. Neutral Pyrrole Nitrogen Atom as a  $\pi$ - and Mixed  $n,\pi$ -Donor in Hydrogen Bonding / A. F. Pozharskii, V. A. Ozeryanskii, **E. A. Filatova**, O. V. Dyablo, O. G. Pogosova, G. S. Borodkin, A. Filarowski, D. V. Steglenko // *J. Org. Chem.* – **2019**. – V. 84. – P. 726 – 737.  
(2019) Импакт-фактор: **4.335**. Квартиль: **Q1**
  13. **Filatova, E. A.** Arylene-Ethynylene Oligomers Based on the Proton Sponge / **E. A. Filatova**, A. F. Pozharskii, A. V. Gulevskaya, V. A. Ozeryanskii, S. V. Tsybulin, A. Filarowski // *Eur. J. Org. Chem.* – **2019**. – P. 7128 – 7141.  
(2019) Импакт-фактор: **2.889**. Квартиль: **Q1**
  14. **Filatova, E. A.** Synthesis of 2-aryl- and 2,7-diaryl-1,8-bis(dimethylamino)naphthalenes. Overview of the “Buttressing effect” in 2,7-disubstituted proton sponges / **E. A. Filatova**, A. V. Gulevskaya, A. F. Pozharskii, E. A. Ermolenko, V. A. Ozeryanskii, A. D. Misharev // *ChemistrySelect.* – **2020**. – V. 5. – P. 9932 – 9945.

(2020) Импакт-фактор: 2.109. Квартиль: **Q2**

15. Tsybulin, S. V. Ethynylene-Bridged *para-ortho-para*-Linked Proton Sponge Trimer: Mono- and Tris(tetrafluoroborate) Protic Salts, Crystal Structures, Color Effects, and HCONMe<sub>2</sub>/BF<sub>4</sub><sup>-</sup> Hydrogen-Bond Discrimination / S. V. Tsybulin, A. F. Pozharskii, **E. A. Filatova**, V. A. Ozeryanskii, A. V. Gulevskaya, D. Y. Smolyak, D. V. Spiridonova // *Cryst. Growth Des.* – **2021**. – V. 21. – P. 7247 – 7256.

(2021) Импакт-фактор: 4.01. Квартиль: **Q2**

16. **Filatova, E. A.** A new family of 1,4-diaryl-1,3-butadiynes based on the “proton sponge”: synthesis, electronic and chemical properties / **E. A. Filatova**, S. V. Tsybulin, D. A. Rybin, V. A. Ozeryanskii, A. V. Gulevskaya, A. F. Pozharskii, G. S. Borodkin // *New J. Chem.* – **2022**. – V. 46. – P. 1829 – 1838.

(2022) Импакт-фактор: **3.3**. Квартиль: **Q2**

18. Tsybulin, S. V. Synthesis, structure, and properties of switchable cross-conjugated 1,4-diaryl-1,3-butadiynes based on 1,8-bis(dimethylamino)naphthalene / S. V. Tsybulin, **E. A. Filatova**, A. F. Pozharskii, V. A. Ozeryanskii, A. V. Gulevskaya // *Beilstein J. Org. Chem.* – **2023**. – V. 19. – P. 674 – 686.

(2023) Импакт-фактор: **2.2**. Квартиль: **Q2**

19. Gulevskaya, A. V. Synthesis and heterocyclizations of *ortho*-amino(alkynyl)naphthalene / A. V. Gulevskaya, **E. A. Filatova** // *Targets in Heterocyclic Systems* – **2023**. – V. 27. – P. 82 – 115.

(2023) Импакт-фактор: **2.2**. Квартиль: **Q2**

20. Charushin, V. N. "The chemistry of heterocycles in the 21st century" / V. N. Charushin, E. V. Verbitskiy, O. N. Chupakhin, D. V. Vorobyeva, P. S. Griбанov, S. N. Osipov, A. V. Ivanov, S. V. Martynovskaya, E. F. Sagitova, V. D. Dyachenko, I. V. Dyachenko, S. G. Krivokolysko, V. V. Dotsenko, A. V. Aksenov, D. A. Aksenov, N. A. Aksenov, A. A. Larin, L. L. Fershtat, V. M. Muzalevskiy, V. G. Nenajdenko, A. V. Gulevskaya, A. F. Pozharskii, **E. A. Filatova**, K. V. Belyaeva, B. A. Trofimov, I. A. Balova, N. A. Danilkina, A. I. Govdi, A. S. Tikhomirov, A. E. Shchekotikhin, M. S. Novikov, N. V. Rostovskii, A. F. Khlebnikov, Yu. N. Klimochkin, M. V. Leonova, I. M. Tkachenko, V. A. Mamedov, V. L. Mamedova, N. A. Zhukova, V. E. Semenov, O. G. Sinyashin, O. V. Borshchev, Yu. N. Luponosov, S. A. Ponomarenko, A. S. Fisyuk, A. S. Kostyuchenko, V. G. Ilkin, T. V. Beryozkina, V. A. Bakulev, A. S. Gazizov, A. A. Zagidullin, A. A. Karasik, M. E. Kukushkin, E. K. Beloglazkina, N. E. Golantsov, A. A. Festa, L. G. Voskresensky, V. S. Moshkin, E. M. Buev, V. Ya. Sosnovskikh, I. A. Mironova, P. S. Postnikov, V. V. Zhdankin, M. S. Yusubov, I. A. Yaremenko, V. A. Vil', I. B. Krylov, A. O. Terent'ev, Yu. G. Gorbunova, A. G. Martynov, A. Yu. Tsivadze, P. A. Stuzhin, S. S. Ivanova, O. I. Koifman, O. N. Burov, M. E. Kletskii, S. V. Kurbatov, O. I. Yarovaya, K. P. Volcho, N. F. Salakhutdinov, M. A. Panova, Ya. V. Burgart, V. I. Saloutin, A. R. Sitdikova, E. S. Shchegravina, A. Yu. Fedorov // *Russ. Chem. Rev.* – **2024**. – V. 93 (7). – RCR5125.

(2024) Импакт-фактор: **7.0**. Квартиль: **Q1**

**Автор выражает искреннюю благодарность** профессорам Пожарскому Александру Федоровичу, Гулевой Анне Васильевне и Озерянскому Валерию Анатольевичу за полезную дискуссию, консультации и помощь в работе. Бородину Геннадий Сергеевичу (НИИФОХ ЮФУ) и сотрудникам Учебно-научной лаборатории резонансной спектроскопии кафедры химии природных и высокомолекулярных соединений ЮФУ за запись ЯМР-спектров. Стариковой Зое Александровне, Супоницкому Кириллу Юрьевичу (ИНЭОС РАН, г. Москва), Хорошиловой Олесе Валерьевне и Спиридоновой Дарье Валерьевне (СПбГУ, г. Санкт-Петербург), Демидову Олегу Петровичу (СКФУ, г. Ставрополь) за проведение рентгеноструктурных исследований и снятие масс-спектров высокого разрешения, Чернышеву Анатолию Викторовичу за оптические исследования, Князеву Павлу Анатольевичу за проведение ЦВА измерений.

Диссертация выполнялась при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 19-03-00083) и Российского научного фонда (проект № 23-23-00014), которым автор выражает благодарность.

Подписано в печать 21.03.2025 г.  
Бумага офсетная. Формат 60×84/16. Тираж 110 экз.  
Усл. печ. лист 2,44. Уч.-изд. 2,5. Заказ № 9920.

Отпечатано в отделе полиграфической, корпоративной и сувенирной продукции  
Издательско-полиграфического комплекса КИБИ МЕДИА ЦЕНТРА ЮФУ.  
344090, г. Ростов-на-Дону, пр. Стачки, 200/1, тел. (863) 243-41-66.