



Université  
de Toulouse

# THÈSE

En vue de l'obtention du

## DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE TOULOUSE

Délivré par :

Université Toulouse 3 Paul Sabatier (UT3 Paul Sabatier)

---

**Présentée et soutenue par :**

**Iaroslav BAGLAI**

Le mardi 22 avril 2014

**Titre :**

Synthèse de carbo-benzènes, carbo-cyclohexadiènes  
et carbo-butadiènes à substituants chromophores

---

ED SDM : Chimie moléculaire - CO 046

**Unité de recherche :**

Laboratoire de Chimie de Coordination (UPR 8241)

**Directeur(s) de Thèse :**

Remi CHAUVIN, Professeur à l'Université Paul Sabatier, Toulouse

**Rapporteurs :**

Marc Sallé, Professeur à l'Université d'Angers, Angers

Oleksandr Roshal, Chercheur principal à l'Institut de chimie de Université nationale, Kharkiv

**Autre(s) membre(s) du jury :**

Rinaldo Poli, Professeur à l'ENSIACET, Toulouse (Président du jury)

Valérie Maraval, Ingénieur de recherche, LCC, Toulouse (codirecteur de thèse)

Zoia Voitenko, Professeur à l'Université Tarass Chevchenko, Kiev (codirecteur de thèse)

Yulian Volovenko, Professeur à l'Université Tarass Chevchenko, Kiev (codirecteur de thèse)

## Résumé en Français de mémoire de thèse avant soutenance

(prévue à Kiev, le 22 avril 2014)

# Synthèse de *carbo*-benzènes, *carbo*-cyclohexadiènes et *carbo*-butadiènes à substituants chromophores

Iaroslav Baglai

Sous la co-direction du Pr. Remi Chauvin et du Dr. Valérie Maraval

(a) CNRS, LCC (Laboratoire de Chimie de Coordination), 205, route de Narbonne,  
F-31077 Toulouse, France.

(b) Université de Toulouse, UPS, INPT, LCC, F-31077 Toulouse, France.

(c) Kiev National Taras Shevchenko University, 60 Volodymyrska St., 01033 Kiev, Ukraine.

E-mail: [iaroslav.baglai@gmail.com](mailto:iaroslav.baglai@gmail.com)

## INTRODUCTION

Les noyaux aromatiques jouent un rôle clé en synthèse organique d'une part, dans le contrôle des propriétés de matériaux, moléculaires ou non, d'autre part. Ces dernières années, des progrès significatifs ont été réalisés dans le développement de dispositifs à base de molécules organiques aromatiques, tels que des écrans électroluminescents, des transistors à effet de champ, des cellules photovoltaïques, ou des matériaux à propriétés optiques non linéaires. La préparation et l'exploitation de nouveaux systèmes aromatiques dans ces différents domaines d'application méritent une attention particulière. Au cours des dernières décennies, l'attention de nombreux chercheurs s'est aussi portée sur la conception et la synthèse de « molécules riches en carbone », dont des représentants emblématiques sont des hydrocarbures polycycliques

aromatiques plus ou moins fonctionnels, et par extension les variétés allotropiques du carbone telles que le graphène, les fullerènes ou les nanotubes de carbone, exclusivement constitués d'atomes de carbone tri-coordinés de type  $sp^2$ . Malgré leur plus grande réactivité, les atomes de carbone di-coordinés  $sp$  sont aussi susceptibles de participer à la stabilisation aromatique de variétés allotropiques du carbone encore théoriques, telles que les cyclo[n]carbones [1], ou les graphynes [2]. Au niveau moléculaire, des déhydro-annulènes et d'autres types de macrocycles poly-acétyléniques ont par ailleurs été largement étudiés : les études expérimentales et théoriques de ces systèmes délocalisés riches en électrons ont ainsi contribué non seulement à la compréhension du phénomène d'aromaticité, mais aussi à la conception de chromophores poly-acétyléniques possédant des propriétés intéressantes notamment pour l'optoélectronique. Enfin, ces structures peuvent être considérées comme des fragments moléculaires de réseaux bidimensionnels carbonés, et donc comme des précurseurs potentiels de nouvelles formes allotropiques du carbone [3].

Parallèlement aux recherches sur les molécules et matériaux « riches en carbone », le concept de « molécules enrichies en carbone » a été formalisé par l'introduction du principe de « *carbo*-mérisation » en 1995 [4]. Par définition, une molécule *carbo*-mère est obtenue par insertion formelle d'unités  $C_2$  dans toutes les liaisons d'une molécule mère ou des parties d'entre elles. La topologie, la symétrie, la forme et la résonance des molécules sont conservées lors de ce processus. Par exemple, le *carbo*-mère de cycle du benzène  $C_{18}H_6$  (*carbo*-benzène) est un isomère de l'hexadéhydro[18]annulène de Sondheimer [5], et une forme expansée du cycle benzénique. Si le *carbo*-benzène non substitué  $C_{18}H_6$  n'a encore pas été isolé à ce jour, des études théoriques ainsi que des données expérimentales obtenues sur des dérivés substitués ont confirmé le caractère aromatique du macrocycle *carbo*-benzénique [6]. Même si la plupart des *carbo*-benzènes décrits jusqu'à présent portent des substituants aryles, *a priori* stabilisants, l'aromaticité du cycle en  $C_{18}$  a été longtemps considérée comme un facteur clé permettant d'expliquer la stabilité de ces composés.

Depuis la synthèse des premiers *carbo*-benzènes en 1995 [7], une douzaine de représentants de cette famille de molécules ont été décrits, en particulier des dérivés symétriques, octupolaires [8], quadripolaires et dipolaires [9],[10]. En parallèle de travaux de synthèse de molécules de ce type, des études théoriques des propriétés optiques non-linéaires du deuxième ordre d'un *carbo*-benzène dipolaire de type push-pull ont également été réalisées [11]. Plus récemment, des perspectives d'applications de *carbo*-benzènes quadripolaires en optique non-linéaire du troisième ordre prédites au niveau théorique ont guidé les travaux expérimentaux vers la synthèse de *carbo*-benzènes *para*-disubstitués [12]. La propriété ONL du troisième ordre plus particulièrement visée est l'absorption à deux photons (ADP), l'efficacité de ce phénomène étant

attendue pour des systèmes quadripolaires  $\pi$ -conjugués [13]. La propriété d'ADP est actuellement largement étudiée en raison de possibles applications dans divers domaines tels que la microscopie multiphotonique, les microtechnologies [14], les mémoires optiques tridimensionnelles de stockage de données [15], la photothérapie dynamique [16], ou la limitation optique [17].

Dans cette perspective, les mesures de section efficace d'ADP étant classiquement effectuées en utilisant la méthode TPEF (Two-Photon Excited Fluorescence) basée sur la propriété de fluorescence du chromophore étudié, notre attention s'est alors concentrée sur la synthèse de *carbo*-benzènes *para*-disubstitués par des groupements fluorophores.

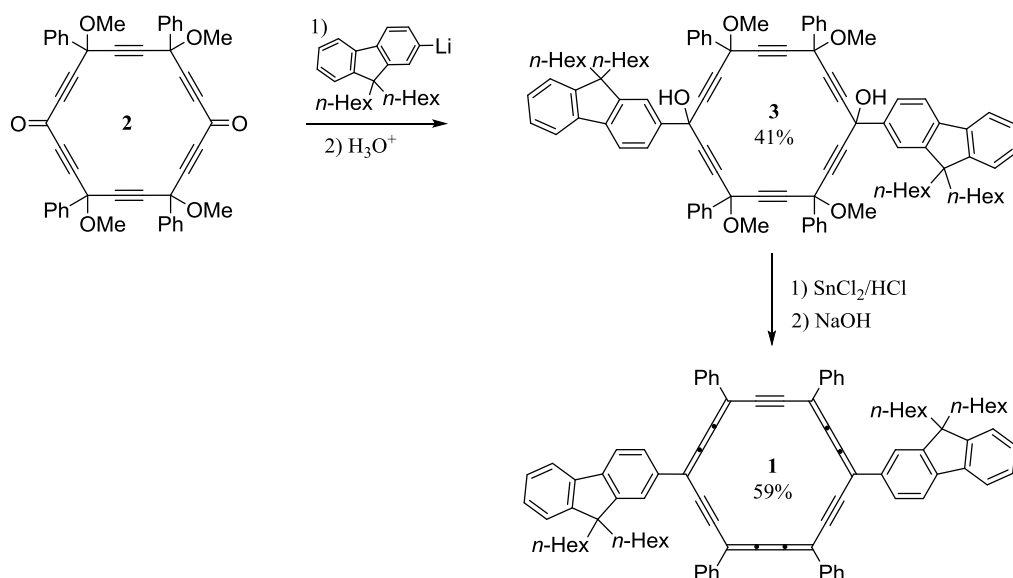
La synthèse et l'étude des propriétés de *carbo*-benzènes quadripolaires à substituants plus ou moins donneurs (fluorényles ou azotés) et d'analogues non aromatiques ont ainsi été réalisées, d'une part pour l'analyse fondamentale de l'effet de substituants donneurs sur l'aromaticité du macrocycle *carbo*-benzénique déjà très riche en électrons  $\pi$ , et d'autre part pour leurs possibles applications en optoélectronique et en optique non linéaire.

## **1. *Carbo*-benzènes substitués par des chromophores hydrocarbonés dérivés du fluorène**

### **1.1. Synthèse de chromophores *carbo*-benzéniques**

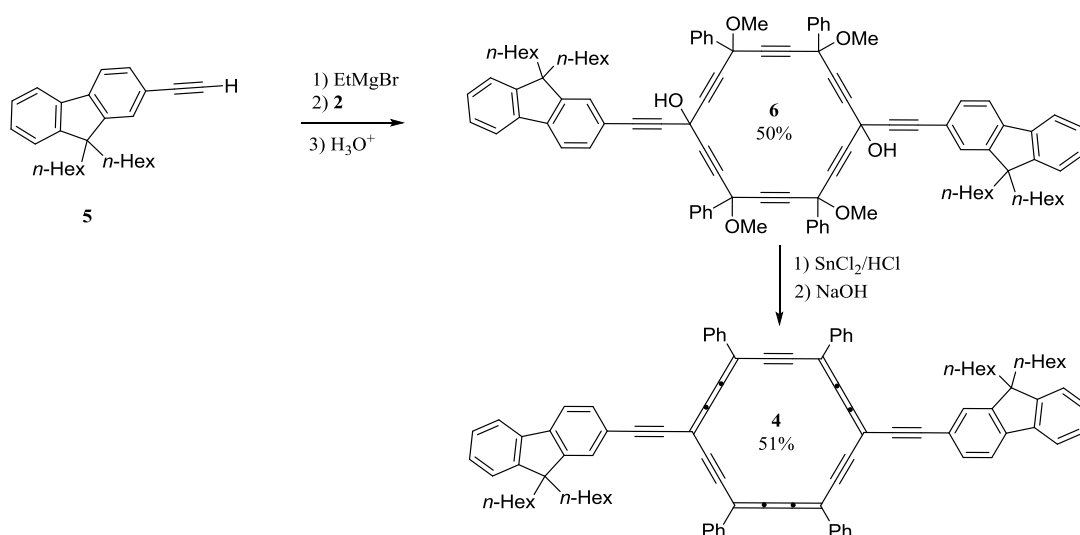
La synthèse de *carbo*-benzènes quadripolaires substitués par des fluorophores hydrocarbonés de type fluorène a été envisagée, ces derniers étant soit directement connectés au noyau *carbo*-benzénique, soit séparés de celui-ci par un lien acétylénique. Ces efforts ont été déployés dans le cadre d'une collaboration avec l'équipe du Professeur José-Luis Maldonado à León Guanajuato (au Mexique) dans le but d'étudier les propriétés optiques non-linéaires du troisième ordre des chromophores cibles, et particulièrement leur efficacité en ADP.

Le *carbo*-benzène **1**, dans lequel les unités fluorényle sont directement liées au macrocycle central, a été obtenu en deux étapes et 24 % de rendement à partir de la [6]péricyclinedione **2** déjà connue [18]. La première étape consiste en l'addition du lithien du 2-bromo-9,9-dihexyl-9*H*-fluorène [19] sur les deux fonctions carbonyle de **2**, et la deuxième en l'aromatisation réductrice du [6]péricyclinediol intermédiaire **3**, effectuée par traitement avec le système réducteur acide SnCl<sub>2</sub>/HCl induisant la formation des trois unités butatriène [20] du macrocycle aromatique *carbo*-benzénique (**Schéma 1**).



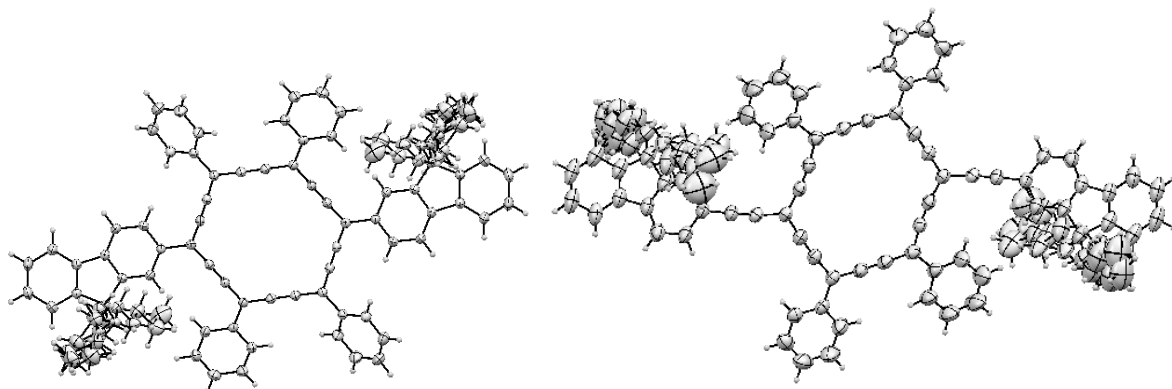
**Schéma 1.** Synthèse du difluorényl-*carbo*-benzène **1**.

La synthèse du *carbo*-benzène **4**, dans lequel le macrocycle central est conjugué aux noyaux fluorényles par un lien acétylénique, a été réalisée à partir de la même dicétone **2** en deux étapes et avec un rendement similaire de 25 %. Tout d'abord, le magnésien du 2-éthynyl-9,9-dihexyl-9*H*-fluorène [21] **5** est additionné sur les deux groupements carbonyle de **2**. L'intermédiaire [6]péricyclinediol **6** obtenu est ensuite aromatisé en *carbo*-benzène **4** par le même traitement réducteur-acide (**Schéma 2**).



**Schéma 2.** Synthèse du bis(fluorénylethynyl)-*carbo*-benzène **4**.

Les deux *carbo*-benzènes à substituants fluorène **1** et **4** obtenus ont été entièrement caractérisés par RMN multinoyaux et spectrométrie de masse (SM), et leur structure a pu être confirmée par l'analyse par diffraction des rayons X (DRX) de monocristaux obtenus dans le dichlorométhane (**Figure 1**).

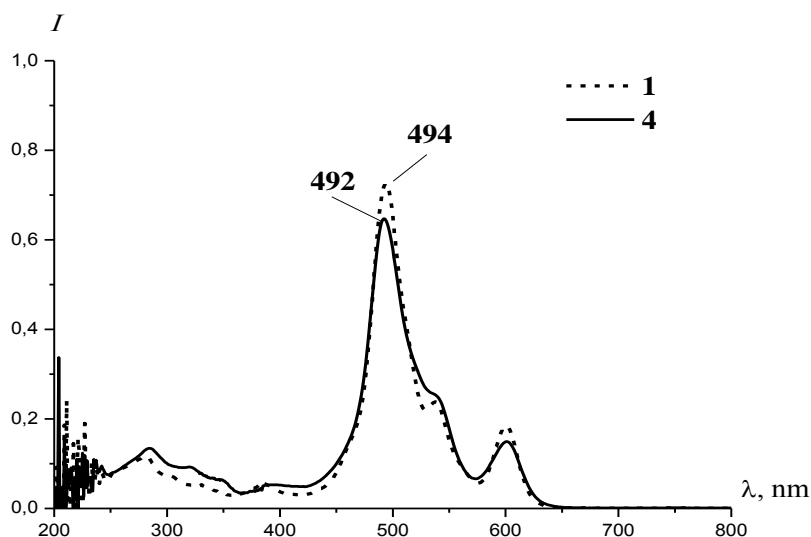


**Figure 1.** Diagrammes ORTEP des *carbo*-benzènes fluorénylés **1** (à gauche) et **4** (à droite) (voir **Schémas 1** et **2**).

L'aromaticité des macrocycles en C<sub>18</sub> (macro-aromaticité) des composés **1** et **4** a été mise en évidence d'une part selon le critère structural par l'égalisation des longueurs de liaisons du noyau *carbo*-benzénique observée en DRX, et d'autre part selon le critère magnétique par le fort déblindage en RMN <sup>1</sup>H des signaux des protons en position *ortho* des substituants phényle du *carbo*-benzène qui, sous l'influence du courant de cycle diatropique du macrocycle, résonnent à 9.47-9.63 ppm.

## 1.2. Influence de l'étendue de la conjugaison sur la longueur d'onde d'absorption électronique $\lambda_{\max}$

Les spectres UV-visible des *carbo*-benzenes **1** et **4**, réalisés dans le chloroforme, présentent une allure générale similaire, avec une bande d'absorption intense à une longueur d'onde de 494 nm ( $\epsilon_{(1)} \approx 330\,000 \text{ L}\cdot\text{mole}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ ) et 492 nm ( $\epsilon_{(4)} \approx 380\,000 \text{ L}\cdot\text{mole}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ ), respectivement (**Figure 2**). Cette bande possède dans les deux cas un épaulement à droite, et est accompagnée d'une autre bande de plus faible intensité à 600 nm environ.



**Figure 2.** Spectres d'absorption UV-visible dans le chloroforme des *carbo*-benzènes **1** et **4** (Schémas **1** et **2**).

L'augmentation de l'étendue de la conjugaison, par insertion de deux triples liaisons supplémentaires en passant de **1** à **4** n'a donc, dans le cas de ces composés, aucune influence sur la valeur  $\lambda_{\text{max}}$ . L'intense absorbance de ces chromophores est essentiellement due au noyau *carbo*-benzénique commun aux deux structures et n'est que très peu influencée par les substituants fluorényles ou fluorényléthynyles.

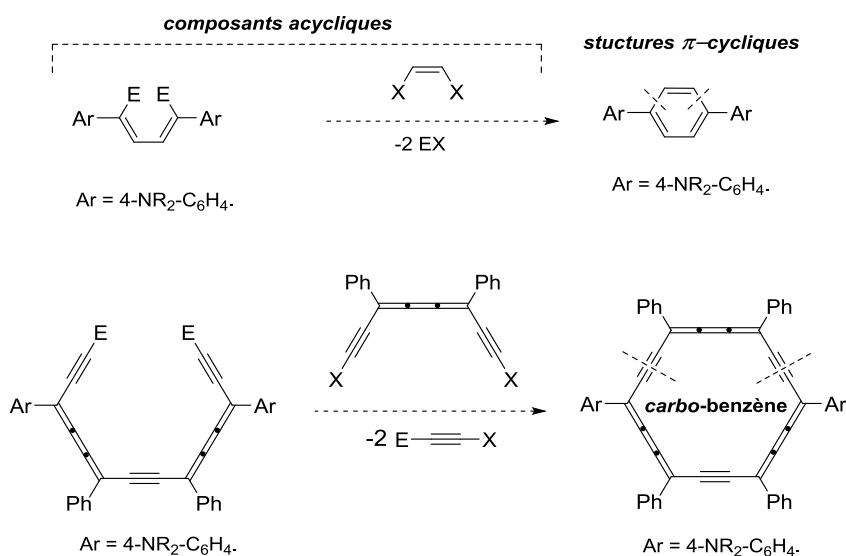
Ces deux *carbo*-benzènes **1** et **4**, bien que portant des substituants intrinsèquement fluorophores, ne présentent aucune fluorescence, contrairement à leurs précurseurs non-macroaromatiques **2** et **6**. Le « quenching » de la fluorescence de ces deux *carbo*-benzènes pourrait être dû à leur forte absorbance ( $\epsilon$  très élevés) conduisant à une réabsorption instantanée des photons émis.

Les propriétés d'absorption à deux photons (ADP) des *carbo*-benzènes **1** et **4** sont en cours d'étude au Mexique dans le cadre d'une collaboration avec le Professeur José-Luis Maldonado et le Dr. Gabriel Ramos au Centro de Investigaciones en Óptica (CIO) à León Guanajuato. N'étant finalement pas fluorescents, leur section efficace ne peut pas être mesurée par la méthode TPEF (Two Photons Excited Fluorescence), mais les mesures doivent alors être réalisées par la méthode Z-scan, qui, bien que plus difficile à mettre en oeuvre, est une alternative à la méthode TPEF applicable aux molécules non-fluorescentes.

## 2. Carbo-benzènes, carbo-cyclohexadiènes et carbo-butadiènes à substituants chromophores azotés

Les dérivés de type 4,4'-Diamino-*p*-TerPhényle (DATP), portant un groupement azoté à chaque extrémité d'une unité *p*-terphényle, sont des motifs *a priori* prometteurs pour la conception de dispositifs électroluminescents [22],[23]. D'un point de vue plus fondamental, on peut les considérer comme des dérivés «  $\pi$ -frustrés » en raison du caractère  $\pi$ -donneur des deux atomes d'azotes conjugués avec le coeur terphényle, lui-même riche en électrons  $\pi$  [24]. Ces DATP  $\pi$ -frustrés de type push-push D- $\pi$ -D (D représentant un donneur, et  $\pi$  un pont conjugué) sont stabilisés par le caractère aromatique de leurs cycles phénylènes quasi- $\pi$ -indépendants. L'expansion par *carbo*-mérisation du cycle central des DATPs est envisagée ici par la synthèse de *bis*(*p*-aminophényl)-*carbo*-benzènes (**Figure 3**), qui, bien que plus polarisables que les DATP parents, peuvent aussi être considérés comme des systèmes fortement  $\pi$ -frustrés de type D- $\pi$ -D.

L'aromaticité pouvant être quantifiée par les énergies de stabilisation aromatique (ESA) obtenues en comparant les structures  $\pi$ -cycliques avec des constituants acycliques [25],[26], des références acycliques simples des dérivés benzéniques quadripolaires sont des dérivés 1,3-butadiènes, où le fragment C4 conserve une  $\pi$ -conjugaison entre les extrémités électro-actives (**Figure 3**). Dans le cas des *carbo*-benzènes quadripolaires, les références  $\pi$ -acycliques correspondantes sont des dérivés dibutatriénylacétylènes (DBA), ou *carbo*-butadiènes, *carbo*-mères linéaires, et donc non macro-aromatiques, dont la stabilité des premiers représentants a été très récemment montrée [27]. La synthèse de *carbo*-DATPs est résumée ci-après, et les *carbo*-benzènes obtenus sont comparés à leurs références acycliques *carbo*-butadiènes.



**Figure 3.** Equations d'ESA pour les *carbo*-mères du cycle central de DATPs.



## 2.1. Synthèse des bis(*p*-aminophényl)-*carbo*-benzènes

Les *carbo*-benzènes à substituants 4-(carbazol-N-yl)phényles et 4-(indol-N-yl)phényle **7** et **8** ont été obtenus en deux étapes à partir de la [6]péricyclonydione **2**, comme décrit au paragraphe 1.1 dans le cas de substituants fluorényles. Tout d'abord, les diols **9** et **10** ont été respectivement obtenus par addition du lithien du carbazole **11** et du bromomagnésien de l'indole **12** sur les deux fonctions carbonyle de **2** (Schéma 3). Ces intermédiaires **9** et **10** ont été isolés avec 63 et 66 % de rendement, respectivement. L'aromatisation réductrice a été ensuite effectuée par traitement classique avec SnCl<sub>2</sub>/HCl, conduisant aux *carbo*-benzènes **7** et **8** avec des rendements « isolés » de 69 et 71 % respectivement. Ces *carbo*-benzènes se sont avérés stables, malgré la  $\pi$ -frustration induite par la présence de substituants donneurs sur le coeur macrocyclique en C18 riche en électrons [24].

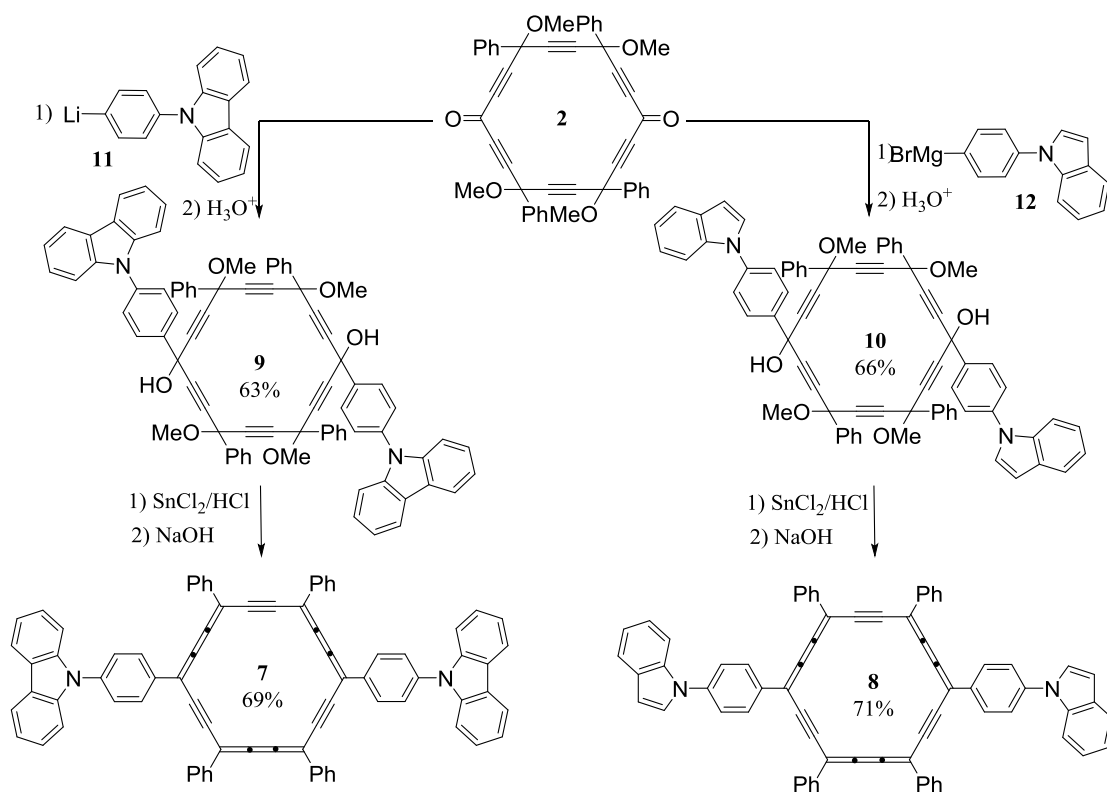


Schéma 3. Synthèse des bis(carbazolylphényl)- et bis(indolylphényl)-*carbo*-benzènes **7** et **8**.

## 2.2. Synthèse des bis(*p*-aminophényl)-*carbo*-butadiènes

Les *carbo*-butadiènes **13** et **14**, références acycliques des *carbo*-benzènes **7** et **8**, ont été préparés suivant une procédure similaire à celle mise en oeuvre dans le cas des *carbo*-benzènes parents, à partir des diols intermédiaires **15** et **16**, respectivement (Schéma 4), eux-mêmes

résultant d'une double addition nucléophile sur la dicétone **17** synthétisée en deux étapes à partir du dialdéhyde **18** déjà connu [18], [28] (Schéma 5).

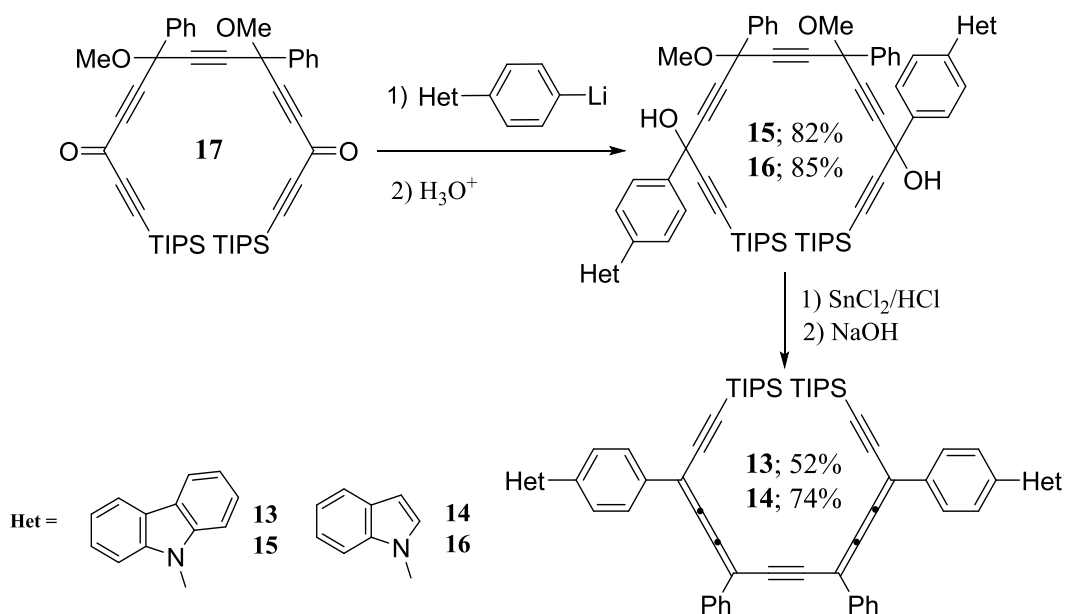


Schéma 4. Synthèse des *carbo*-butadiènes **13** et **14**.

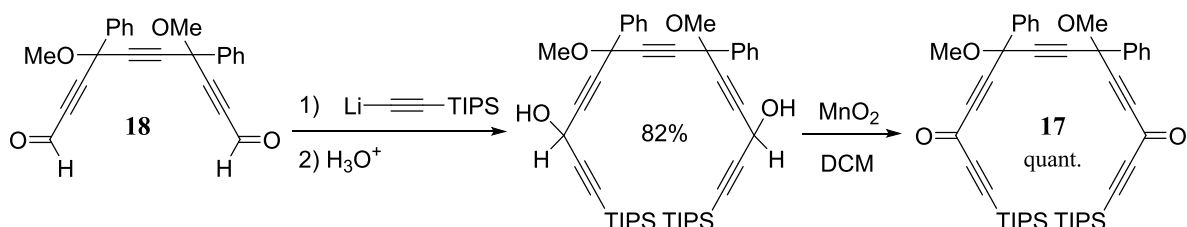
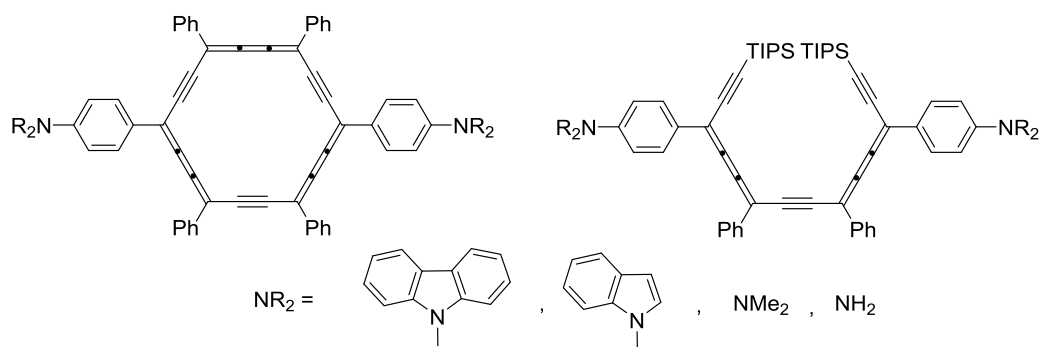


Schéma 5. Synthèse de la dicétone **17**.

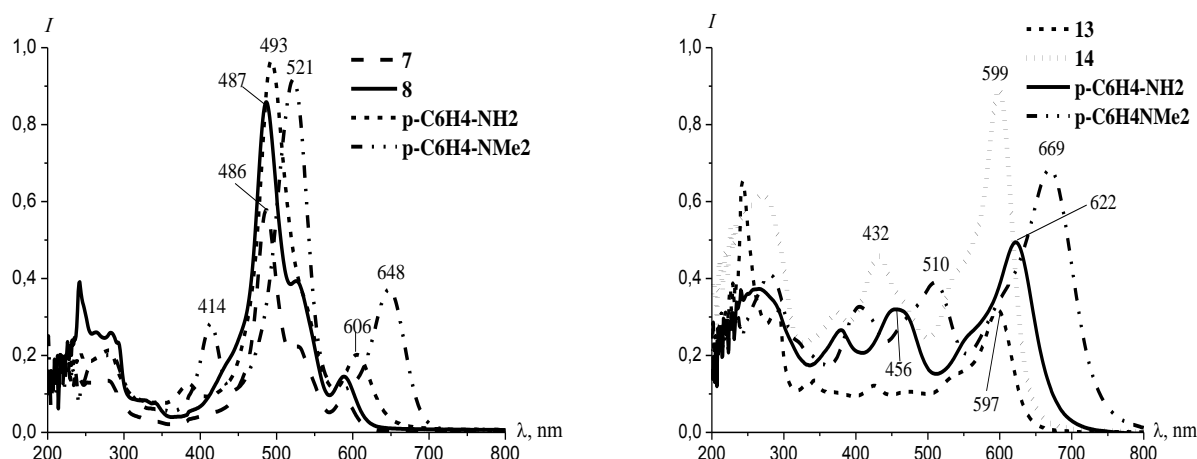
### 2.3. Comparaison des spectres d'absorption des *carbo*-benzènes et des *carbo*-butadiènes

Les spectres d'absorption des *carbo*-benzènes **7** et **8** et de leurs références acycliques **13** et **14**, ont été comparés entre eux, mais également avec ceux d'autres représentants de ces deux séries qui ont été synthétisés parallèlement dans l'équipe. Il s'agit des *carbo*-benzènes à substituants aniline et N,N-dimétylaniline, *a priori* non-fluorophores, et de leurs références acycliques *carbo*-butadiènes (Figure 4).



**Figure 4.** *p*-Bisaminophényl-*carbo*-benzènes (à gauche) et -*carbo*-butadiènes (à droite).

L'effet des différents substituants de type aminophényle sur les valeurs de  $\lambda_{\max}$  obtenues est similaire dans les deux séries, le déplacement bathochrome le plus élevé étant observé pour les *carbo*-mères portant les substituants diméthylaniline, les plus donneurs donc. L'aromaticité intrinsèque des substituants indole et carbazole rend moins perceptible leur effet vis-à-vis du squelette carboné, et conduit à des valeurs de  $\lambda_{\max}$  très proches ( $486,5 \pm 0,5$  et  $598 \pm 1$  nm) qui sont les plus faibles de chaque série. La gamme des valeurs  $\lambda_{\max}$  obtenues est deux fois plus grande en série *carbo*-butadiène linéaire ( $\Delta\lambda_{\max} = 72$  nm), qu'en série *carbo*-benzène cyclique ( $\Delta\lambda_{\max} = 35$  nm) (**Figure 5**). De même, les *carbo*-butadiènes sont plus sensibles que les *carbo*-benzènes correspondants à l'effet bathochrome des substituants donneurs, avec des  $\lambda_{\max}$  plus élevés pour les premiers et des différences de  $\lambda_{\max}$  par rapport aux seconds allant jusqu'à 148 nm pour les deux *carbo*-mères à substituants diméthylaniline. Ces différences peuvent s'expliquer par l'effet isolant du noyau *carbo*-benzénique associé à son caractère macro-aromatique, qui le rend moins sensible aux substituants que ses analogues acycliques de type *carbo*-butadiènes.



**Figure 5.** Spectres d'absorption UV-visible des *carbo*-benzènes (à gauche) et des *carbo*-butadiènes (à droite) dans le chloroforme (**Schémas 3 et 4**).

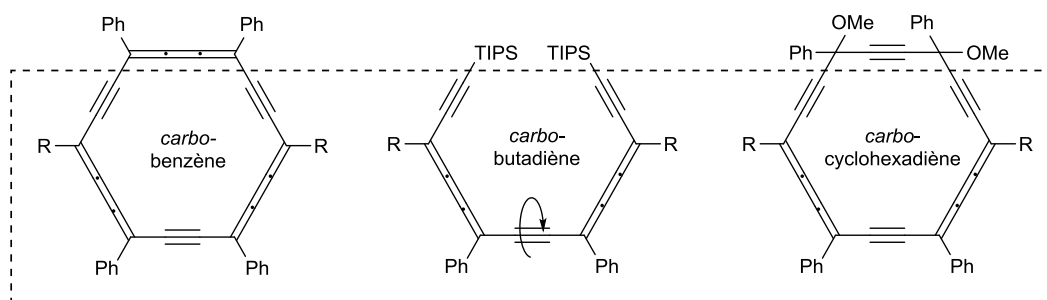
Comme cela avait déjà été observé en série *carbo*-benzène, les *carbo*-chromophores **7**, **8**, **13**, **14** se sont avérés faiblement fluorescents, et cela malgré l'ancrage de substituants intrinsèquement fluorophores sur leur coeur *carbo*-benzénique ou *carbo*-butadiénique. Dans tous les cas, les précurseurs non-conjugués **15** et **16** des *carbo*-butadiènes, et **9** et **10** des *carbo*-benzènes, émettent beaucoup plus fortement, et ce à la même longueur d'onde que les fluorophores « isolés » de référence. Ce « quench » de fluorescence peut encore une fois être expliqué par l'importance du coefficient d'absorption molaire des molécules hautement conjugués **7**, **8**, **13** et **14**, induisant la ré-absorption *in situ* de photons émis dans le milieu [22].

Les propriétés électrochimiques de ces deux séries de *carbo*-mères ont également été comparées, confirmant et affinant les conclusions tirées de l'analyse des spectres d'absorption : le squelette *carbo*-butadiène est beaucoup plus sensible au changement de substituants que ne l'est le noyau *carbo*-benzénique.

Il faut noter que le squelette *carbo*-butadiène des différents dérivés préparés est apparu remarquablement stable, bien qu'il ne soit pas inclus dans un environnement macro-aromatique, comme c'est le cas du noyau *carbo*-benzénique.

#### 2.4. Synthèse des *carbo*-cyclohexadiènes

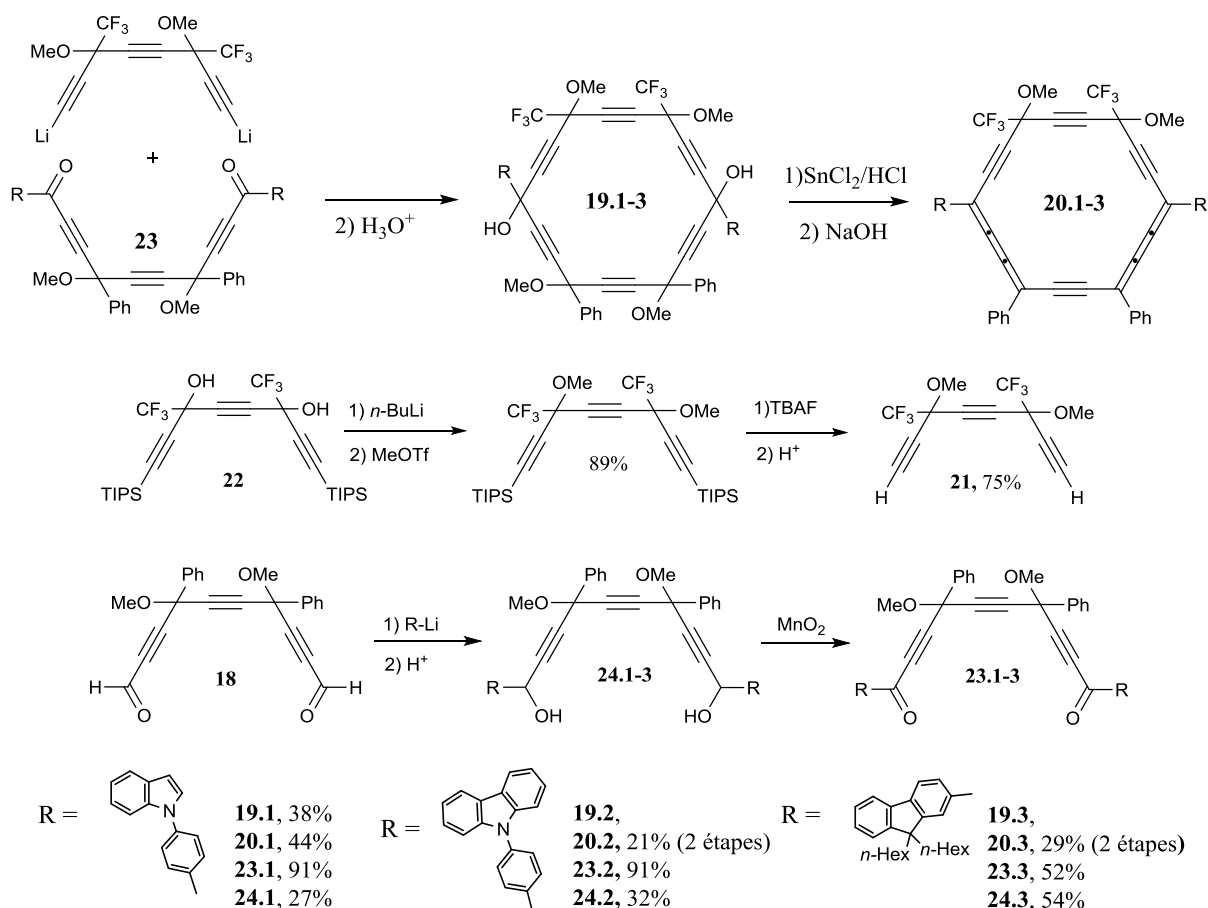
Après avoir comparé les *carbo*-benzènes avec leurs analogues *carbo*-butadiènes, il restait à confronter les propriétés de ces deux premières séries avec celles de leurs analogues de type *carbo*-cyclohexadiène, où l'unité DBA commune aux trois séries est d'une part portée par un macrocycle  $\sigma$  bloquant la libre rotation autour de l'unité but-2-yne centrale des *carbo*-butadiènes  $\sigma$ -acycliques, et d'autre part ne possède pas le caractère macro-aromatique des *carbo*-benzènes résultant de la délocalisation de 18 électrons  $\pi$  sur tout le macrocycle (**Figure 6**).



**Figure 6.** La partie commune aux trois types de composés étudiés (voir texte).

Un premier exemple de *carbo*-cyclohexadiène a été décrit en 2012 comme produit secondaire résultant d'une réduction incomplète des trois unités de type but-2-yn-1,4-diol d'un précurseur 1,10-dianisyl-hexaoxy-[6]péricyclyne du *p*-dianisyl-*carbo*-benzène visé [12]. La

préparation sélective de ce nouveau type de *carbo*-mères a alors été envisagée par utilisation de substituants trifluorométhyle. En effet, il avait été précédemment montré que l'introduction de substituants CF<sub>3</sub> sur un motif 1,4-dioxybut-2-yne inhibait la formation du butatriène correspondant lors d'un traitement par le système SnCl<sub>2</sub>/HCl [27]. L'introduction de groupements CF<sub>3</sub> sur deux sommets adjacents des hexaoxy-[6]péricyclines **19.1-3** s'est ainsi avérée permettre la synthèse efficace et sélective des *carbo*-cyclohexadiènes **20.1-3** (Schéma 6) [29].



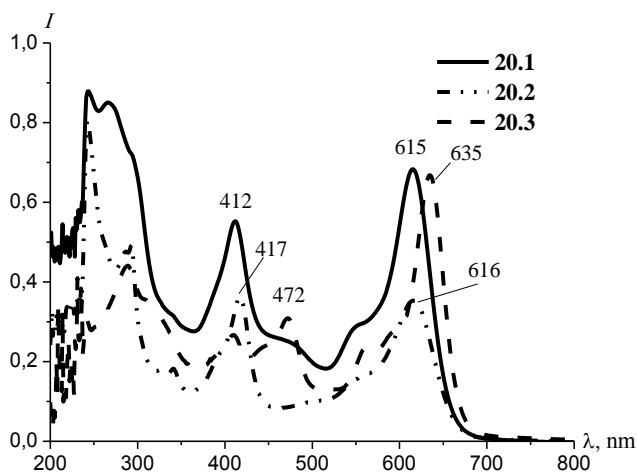
**Schéma 6.** Synthèse des *carbo*-cyclohexadiènes **20.1-3** et de leurs précurseurs.

Les précurseurs mis en jeu dans la stratégie de macrocyclisation [8+10] ont été préparés à partir de composés connus. Le triyne en C<sub>8</sub> bis-trifluorométhylé **21** a ainsi été obtenu en deux étapes à partir du composé **22** précédemment décrit [27]. La première étape consiste en la double O-méthylation du composé **22** lors d'un traitement par *n*-BuLi puis MeOTf, et la deuxième en la désilylation du composé diméthylé lors d'un traitement par NBu<sub>4</sub>F. Les dicétones en C<sub>10</sub> **23.1-3** ont également été obtenues en deux étapes à partir du dialdéhyde **18** préalablement décrit. La première étape consiste ici en l'addition des dérivés lithiés respectifs du 1-(4-bromophényl)-1*H*-indole (pour la synthèse de **23.1**) et du 9-(4-bromophényl)-9*H*-carbazole (pour la synthèse de **23.2**), ou encore du 2-bromo-9,9-dihexyl-9*H*-fluorène (pour la synthèse de **23.3**). La deuxième

étape est une oxydation « classique » des diols **24.1-3** en dicétones correspondantes par traitement avec MnO<sub>2</sub> (**Schéma 6**). Suite à l'étape de macrocyclisation [8+10] conduisant aux [6]péricyclynediols **19.1-3**, seul **19.1** a pu être purifié par chromatographie (et isolé avec 38 % de rendement). Les [6]péricyclynediols **19.2** et **19.3** n'ont quant à eux pas été isolés et directement mis en jeu dans l'étape suivante. Les réactions d'élimination réductrice effectuées par traitement de **19.1**, **19.2** et **19.3** avec le système acide-réducteur SnCl<sub>2</sub>/HCl ont ensuite conduit aux *carbo*-cyclohexadiènes **20.1-3**, qui ont été isolés avec des rendements de 44, 21 et 29 %, respectivement, les rendements en **20.2** et **20.3** correspondant à deux étapes (macrocyclisation et réduction).

Les *carbo*-chromophores **20.1-3** sont en fait produits sous forme de mélanges d'isomères *meso* et *dl*, comme en témoigne la présence dans les spectres RMN <sup>19</sup>F de deux signaux pour les groupes CF<sub>3</sub> directement liés au macrocycle, et dans les spectres RMN <sup>1</sup>H de deux signaux pour les groupes OCH<sub>3</sub>. Dans les trois cas, au moins un isomère a pu être isolé à l'état pur par chromatographie sur gel de silice. Ces *carbo*-cyclohexadiènes se sont avérés stables en solution comme à l'état solide mais il est préférable de les conserver à basse température.

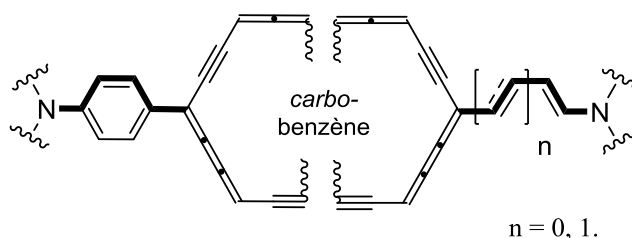
Les spectres d'absorption de ces trois *carbo*-chromophores ont des allures semblables, chacun présentant trois bandes d'absorption intenses, dont l'une à faible longueur d'onde correspondant à l'absorption « locale » des substituants chromophores liés au macrocycle, c'est-à-dire les fragments indole, carbazole et fluorène de **20.1**, **20.2** et **20.3** respectivement. La variation des valeurs de λ<sub>max</sub> en fonction des substituants suit la même tendance que dans le cas des *carbo*-butadiènes linéaires. Un léger déplacement bathochrome de la bande à plus haute longueur d'onde est systématiquement observé sur toute la série des produits cycliques par rapport aux analogues linéaires (**Figure 7**).



**Figure 7.** Spectres d'absorption UV-visible dans le chloroforme des *carbo*-cyclohexadiènes **20.1**, **20.2** et **20.3** (**Schéma 6**).

## 2.5. Carbo-benzènes à substituants indoles connectés au macrocyclo par un lien non phénylène

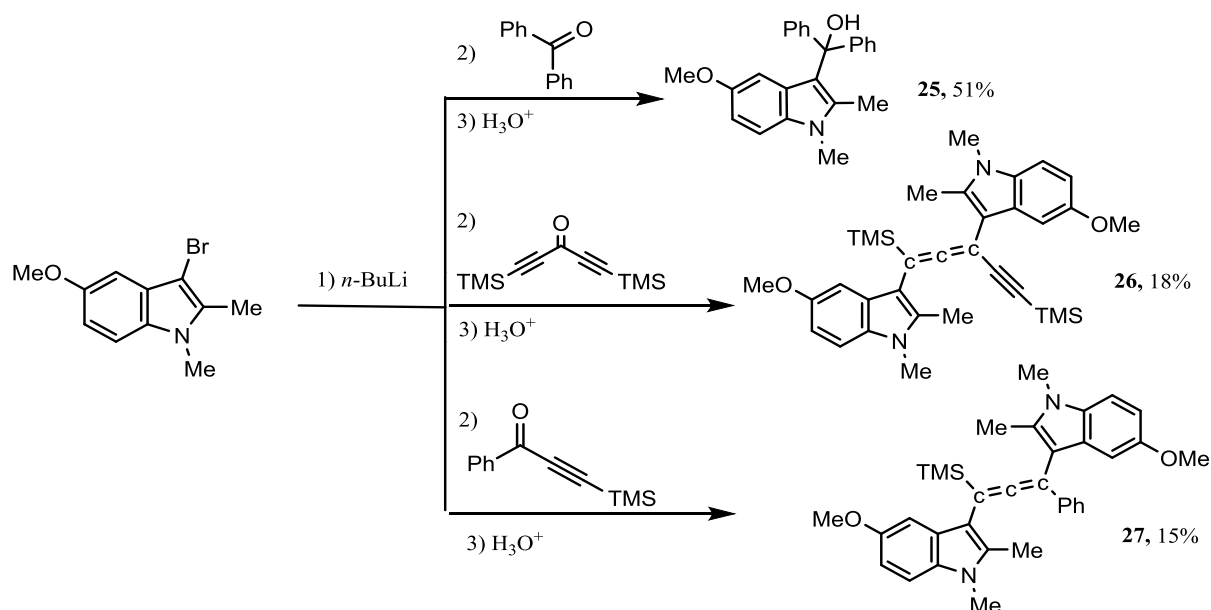
Le concept de  $\pi$ -frustration (présenté en introduction du paragraphe 2) provoquée par l'ancrage de substituants  $\pi$ -donneurs azotés sur un coeur *carbo*-benzénique riche en électrons est ici élargi au cas de substituants azotés connectés au macrocyclo par des liens conjugués autres que *p*-phénylène. La stabilité des composés *carbo*-benzéniques «  $\pi$ -frustrés » **7** et **8** décrits aux paragraphes 2.1 et 2.3 peut en effet être attribuée en partie à la stabilité locale du lien *para*-phénylène dont l'aromaticité atténuée l'effet donneur des atomes d'azotes indoliques en *para* (**Figure 8**, à gauche). Pour confirmer cette hypothèse, l'utilisation de liens conjugués non benzéniques, au travers desquels la délocalisation +M devrait être plus efficace, a été envisagée pour deux liens de longueurs différentes :  $n = 0$ , et  $n = 1$  (**Figure 8**, à droite).



**Figure 8.** Modes de conjugaison du noyau *carbo*-benzénique à des substituants  $\pi$ -donneurs.

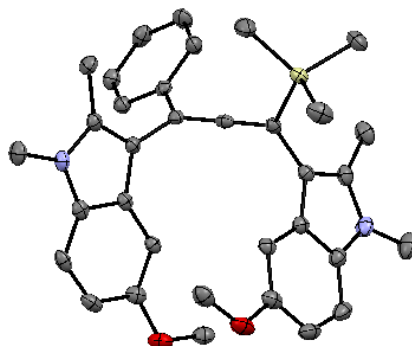
Les substituants de types énamines linéaires (**Figure 8**, à droite) étant des motifs *a priori* sensibles à l'hydrolyse, des énamines indoliques, stabilisées par l'aromaticité résiduelle du noyau pyrrole benzannellé, ont été étudiées ici [30].

Le cas  $n = 0$  où le noyau indole est directement lié au macrocyclo a été examiné en premier lieu. Afin de mettre au point une méthode générale permettant l'attaque de la [6]péricyclynedione **2** par des nucléophiles de type 3-indolylolithium, la réactivité de l'organolithien dérivé du 3-bromo-5-méthoxy-1,2-diméthyl-1*H*-indole [31] a d'abord été considérée vis-à-vis de cétones plus simples, en particulier acétyléniques (**Schéma 7**). Alors que l'addition du dérivé 3-indolylolithium sur la benzophénone conduit à l'alcool attendu **25**, l'addition sur des  $\alpha$ -ynones ou- diynones n'entraîne pas la formation des alcools correspondants, les seuls produits isolés alors étant des allènes tels que **26** et **27** (**Schéma 7**).



**Schéma 7.** Réactivité d'un dérivé 3-indolylithium avec des cétones aromatiques et/ou acétyléniques.

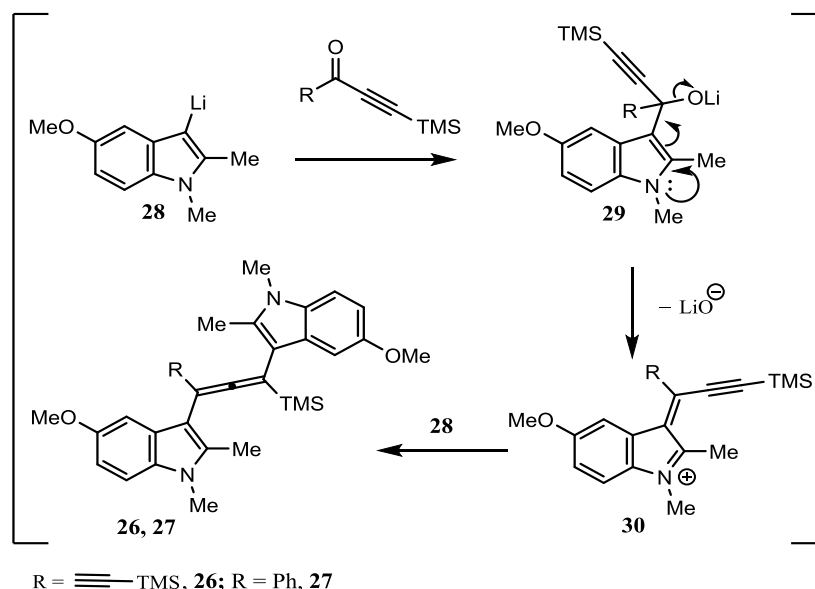
Ces allènes ont été entièrement caractérisés par RMN et SM et la structure du composé **27** a également été confirmée par DRX sur monocristaux obtenus dans le dichlorométhane à 4 °C (**Figure 9**).



**Figure 9.** Diagramme ORTEP du composé **27** (**Schéma 7**).

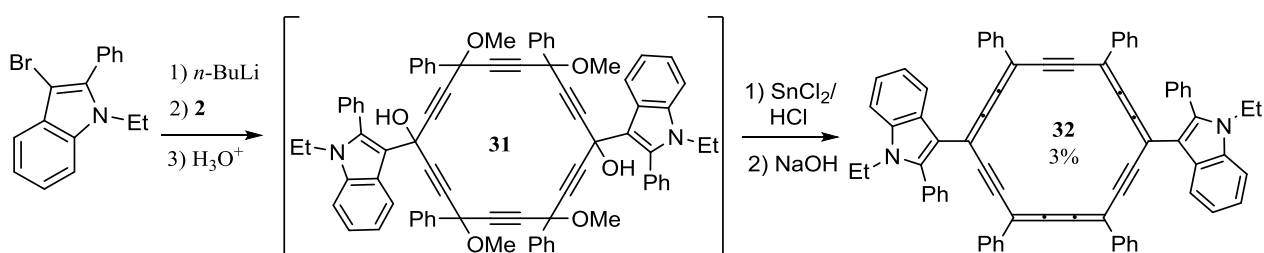
Un mécanisme rendant compte de la formation des allènes **26** et **27** consiste tout d'abord en l'addition d'une molécule d'indolylithium **28** sur le groupe carbonyle de la cétone propargylique, conduisant à l'intermédiaire **29** qui, par élimination de l'anion  $\text{LiO}^-$  (une telle rupture de liaison C–OLi a été précédemment rapportée en présence de  $\text{FeCl}_3$  [32]), conduirait à un cation de type azafulvène **30** [33]. Un autre équivalent d'indolylithium **28** attaquerait alors le fragment ényne conjugué de **30** pour donner les allènes **26** et **27** [34] (**Schéma 8**).





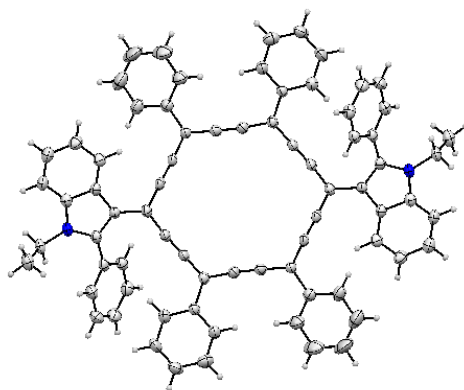
**Schéma 8.** Mécanisme proposé pour la formation des allènes **26** et **27** (Schéma 7).

Suite à l'observation de la réactivité inattendue du dérivé 2-*méthyl*-indol-3-yllithium **28** vis à vis des cétones propargyliques, un précurseur 2-*phényl*-3-bromoindole, plus encombré en position 2, a été engagé sur la [6]péricyclodione **2**. L'addition de l'organolithien dérivé du 3-bromo-1-éthyl-2-phényl-1*H*-indole sur la dicétone **2** a conduit à un mélange complexe de produits qui n'a pas été séparé par chromatographie. Cependant, l'ion moléculaire correspondant au [6]péricyclodiol **31** ciblé a été identifié par SM haute résolution du mélange réactionnel brut. Ce dernier a donc été directement traité par SnCl<sub>2</sub>/HCl et le *carbo*-benzène **32** attendu a été isolé avec 3 % de rendement sur deux étapes après purification (Schéma 9).



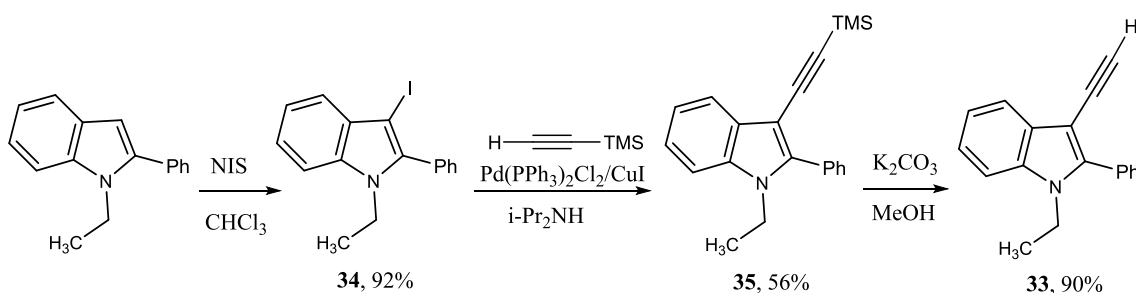
**Schéma 9.** Synthèse du bisindolyl *carbo*-benzène **32**.

Le bisindolyl *carbo*-benzène **32** a été complètement caractérisé par RMN multinoyaux et SM, et sa structure a pu être confirmée par DRX sur monocristaux obtenus dans le dichlorométhane (Figure 10).



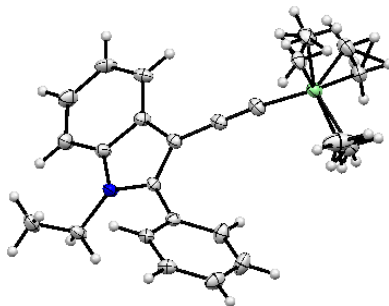
**Figure 10.** Diagramme ORTEP du bisindolyl *carbo*-benzène **32** (Schéma 9).

Le cas  $n = 1$ , dans lequel les atomes d'azote de l'indole sont séparés du noyau *carbo*-benzénique par cinq liaisons, a ensuite été considéré *via* l'insertion de liens acétyléniques entre le macrocycle et ses substituants indolyse. Pour cela, la synthèse en trois étapes du dérivé 3-éthynylindole **33**, basée sur un couplage de Sonogashira du 3-iodoindole **34** avec le triméthylsilylacétylène, a été réalisée à partir à partir du 1-éthyl-2-phényl-1*H*-indole commercial (Schéma 10).



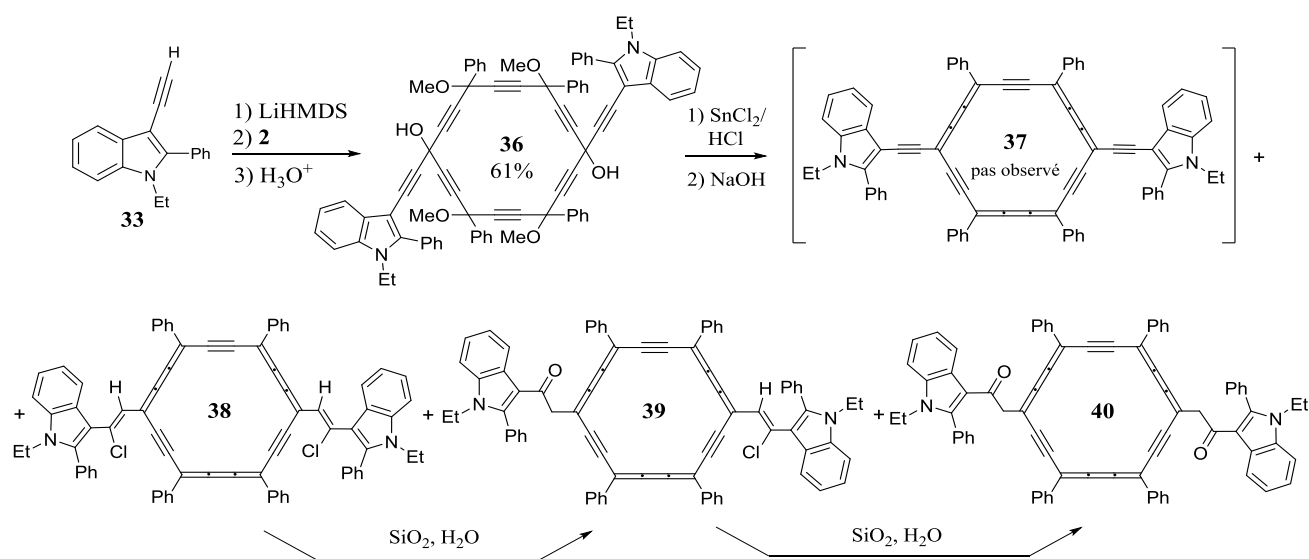
**Schéma 10.** Synthèse du 2-phényl-3-éthynylindole **33**.

Les composés **33**, **34** et **35** ont été entièrement caractérisés par RMN multinoyaux et SM. La structure du précurseur 3-éthynylindole silylé **35** a également été confirmée par DRX sur monocristaux obtenus dans un mélange dichlorométhane/diéthyléther (1/1) (Figure 11) [35].



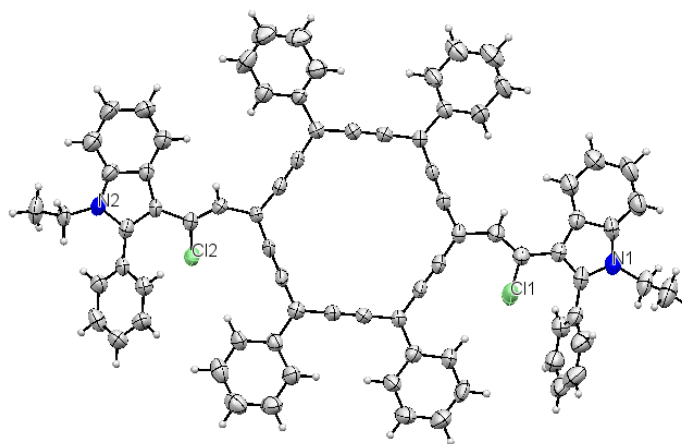
**Figure 11.** Diagramme ORTEP du 1-éthyl-2-phényl-3-éthynylindole **35** (Schéma 10).

Le [6]péricyclynediol **36** a alors été préparé par addition du lithien de **33** sur les deux fonctions carbonyle de la [6]péricyclynedione **2**, et le produit **36**, contrairement à son analogue **31**, a été purifié, et isolé avec 61 % de rendement. Par contre, l'aromatisation réductrice du [6]péricyclynediol **36** par traitement avec SnCl<sub>2</sub>/HCl n'a pas conduit au *carbo*-benzène attendu **37**. Le produit principal isolé après chromatographie sur gel de silice est le *carbo*-benzène **38** résultant de l'addition régio- et stéréo-sélective d'HCl sur les deux triples liaisons « externes » de **36**, ou plutôt de **37**. La sensibilité de ces triples liaisons vis-à-vis du milieu acide est attribuable au caractère  $\pi$ -donneur des fragments indole dans le *carbo*-benzène  $\pi$ -frustré **37** ciblé. Le *carbo*-benzène **38** isolé est également lui-même apparu peu stable, réagissant avec des traces d'eau lors de sa purification sur gel de silice pour donner deux nouveaux *carbo*-benzènes **39** et **40**, résultant respectivement de l'hydrolyse de l'un ou des deux groupements chloroalcényles de **38** en méthylènegétones (Schéma 11). La sensibilité des groupements chloroalcène à l'acide chlorhydrique et à l'eau à température ambiante peut être attribuée à l'effet  $\pi$ -donneur des enamines indoliques adjacentes. L'hydrolyse de chloroalcènes « normaux » en méthylènegétones nécessite en effet généralement l'utilisation de conditions beaucoup plus drastiques.



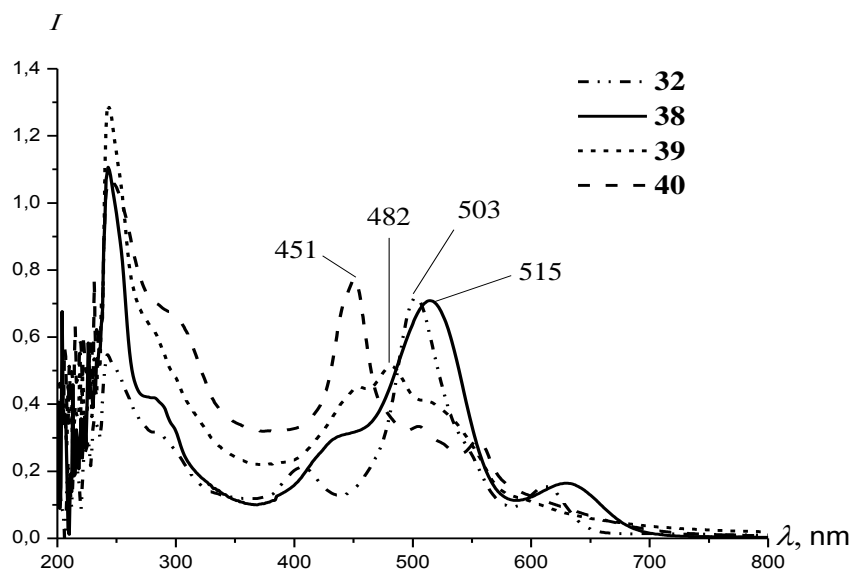
**Schéma 11.** Synthèse des *carbo*-benzènes à substituants indolyles « indirects » **38-40**.

Les *carbo*-benzènes **38-40**, obtenus avec un rendement global de 7 %, ont été entièrement caractérisés par RMN multinoyaux et SM. La structure du *carbo*-benzène **38** a été confirmée par DRX sur monocristaux obtenus dans le dichlorométhane (**Figure 12**).



**Figure 12.** Diagramme ORTEP de l'indolylchloroalcényl *carbo*-benzène **38** (Schéma 11).

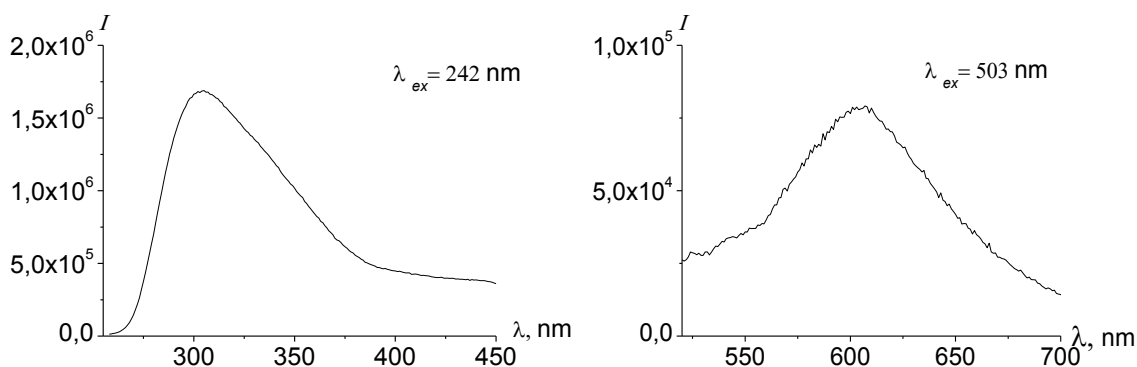
Les spectres d'absorption des *carbo*-benzènes **32**, **38**, **39** et **40** ont été mesurés dans le chloroforme (Figure 13). Le *carbo*-benzène **38**, dont l'étendue de conjugaison  $\pi$  est la plus longue de la série, possède comme prévu la valeur de  $\lambda_{\text{max}}$  la plus élevée (515 nm). Le *carbo*-benzène **32** (Figure 8, cas  $n = 0$ ) présente un déplacement hypsochrome comparativement à **38** (Figure 8, cas  $n = 1$  : 503 contre 515 nm). Les *carbo*-benzènes **39** et **40**, où la conjugaison est partiellement ou complètement interrompue par un ou deux liens méthylènecétone entre le macrocycle et les substituants indolye montrent des valeurs de  $\lambda_{\text{max}}$  plus basses (Figure 13). Un premier déplacement hypsochrome de 30 nm est en effet observé lors de l'hydrolyse du premier lien chloroalcényle (pour **39**,  $\lambda_{\text{max}} = 482$  nm), puis un second, également de 30 nm, est observé après hydrolyse du second groupement chloroalcényle (pour **40**,  $\lambda_{\text{max}} = 451$  nm).



**Figure 13.** Spectres d'absorption UV-visible dans le chloroforme des *carbo*-benzènes **32**, **38** (Schéma 9), **39** et **40** (Schéma 11).

La valeur de  $\lambda_{\max}$  du *carbo*-benzène **38** a également été comparée avec celles des *carbo*-benzènes **7** et **8** à substituants *p*-aminophényle. Dans ces trois composés, le noyau *carbo*-benzénique est relié aux atomes d'azote des fragments indolylole par cinq liaisons, soit à travers un motif *p*-phénylène (dans le cas de **7** et **8** ; **Figure 8**, à gauche), soit à travers un pont conjugué linéaire (dans le cas de **38** ; **Figure 8**, à droite). La valeur de  $\lambda_{\max}$  de **38** (515 nm), est plus élevée que celles de **7** et **8** ( $486.5 \pm 0.5$  nm), ce qui montre (et confirme) clairement que la conjugaison à travers un lien *p*-phénylène est beaucoup moins efficace qu'à travers un lien conjugué linéaire. Finalement, l'élargissement de la conjugaison (en passant de **32** à **38**), induit un déplacement bathochrome plus faible ( $\Delta\lambda_{\max} = 12$  nm) que celui provoqué par une augmentation de l'« efficacité conductrice » de cette conjugaison (en passant à un lien conjugué linéaire de **7** à **38** :  $\Delta\lambda_{\max} = 30$  nm).

La faible stabilité des *carbo*-benzènes **38**, **39** et **40** n'a pas permis d'étudier leurs propriétés de fluorescence. Par contre, un spectre d'émission du *carbo*-benzène **32**, moins fragile, a pu être enregistré. Alors que les *carbo*-benzènes précédemment étudiés, en particulier **7** et **8**, présentent une très faible émission, le composé **32** émet très fortement à 305 nm après excitation à 242 nm. Cette émission peut être attribuée à la fluorescence intrinsèque des fragments indolylole. Par excitation à 503 nm, une bande d'émission de faible intensité également visible à 603 nm, peut être attribuée à la fluorescence intrinsèque du noyau du *carbo*-benzène (**Figure 14**).



**Figure 14.** Spectres de fluorescence du bisindolyl*carbo*-benzène **32** (**Schéma 9**) dans le chloroforme ( $\lambda_{\text{Ex}} = 242$  nm ( $\lambda_{\text{Em}} = 305$  nm) et  $\lambda_{\text{Ex}} = 503$  nm ( $\lambda_{\text{Em}} = 603$  nm)).

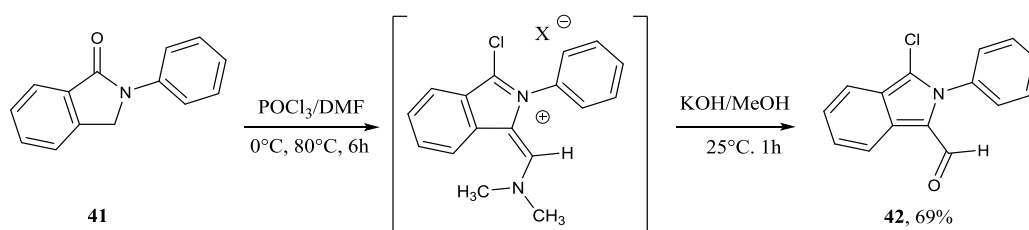
Alors que la fluorescence des *carbo*-benzènes **7**, **8** (**Schéma 3**) **1** et **4** (**Schémas 1** et **2**) est « quenchée » par le très fort pouvoir absorbant de ces molécules ( $290000 < \epsilon < 380000$  L·mol<sup>-1</sup>·cm<sup>-1</sup>), le *carbo*-chromophore **32**, dont le coefficient d'absorption molaire est beaucoup plus faible ( $\epsilon \approx 41000$  L·mol<sup>-1</sup>·cm<sup>-1</sup>) est le premier exemple de *carbo*-benzène fluorescent.

### 3. Résultats préliminaires en perspective de la synthèse de *carbo*-benzènes à substituants isoindoliques

Les isoindoles figurent parmi les plus intrigant composés aza-aromatiques à propriétés fluorophores en raison de leur dualité aromatique à 10 et 6 électrons  $\pi$  (tautomérie isoindole-isoindoline). Cette dualité est cependant associée à une certaine sensibilité chimique nécessitant un contrôle fin de leur structure et des conditions de leur synthèse. L'enjeu a été repris dans l'objectif ultime de coupler les caractéristiques d'aromaticité singulières du *carbo*-benzène et des isoindoles, et les transferts électroniques sous-tendant de possibles propriétés originales de fluorescence. Deux types de précurseurs pro-nucléophiles isoindoliques peuvent être envisagés : des halo-isoindoles pour la génération de réactifs organo-lithiens ou -magnésiens d'une part, et des énamines triplement vinylogues dans des isoindoles annelés d'autre part.

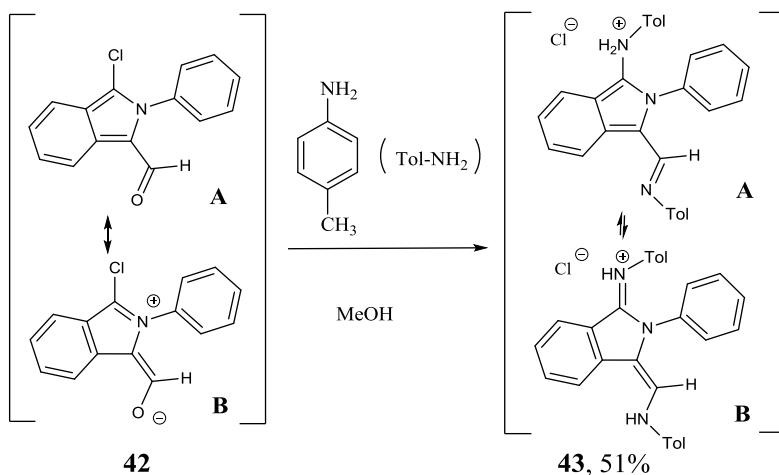
#### 3.1. Synthèse et propriétés du 3-chloro-2-phényl-isoindole-1-carbaldéhyde

Dans l'objectif initial de préparer un *carbo*-benzène à substituants fluorophores de type isoindole [36], le 3-chloro-2-phényl-isoindole-1-carbaldéhyde **42** a été synthétisé par traitement du précurseur **41** avec le réactif de Vilsmeier-Haack (**Schéma 12**).

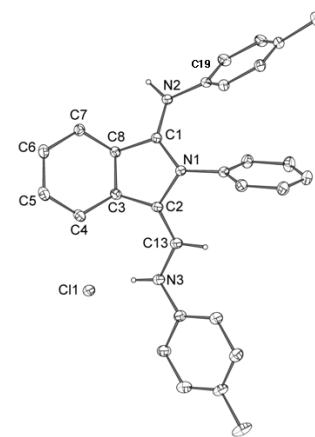


**Schéma 12.** Synthèse de l'isoindole-1-carbaldéhyde **42**.

La structure du carbaldéhyde **42** a été indirectement confirmée par analyse par diffraction des rayons X sur monocristaux de la base de Schiff **43**, qui a cristallisé sous sa forme aromatique stabilisée **B** (**Schéma 13**). La formation de **43** résulte de la condensation du groupement carbonyle du précurseur **42** avec la *p*-tolylamine suivie de la substitution nucléophile de l'atome de chlore par un autre équivalent d'amine (**Schéma 13**). Le composé **43**, isolé avec 51 % de rendement, a été complètement caractérisé par RMN et SM, et l'analyse par DRX sur monocristaux obtenus dans le méthanol a confirmé sa structure. Seule la forme tautomère **43B** est observée à l'état solide (**Figure 15**) [37].

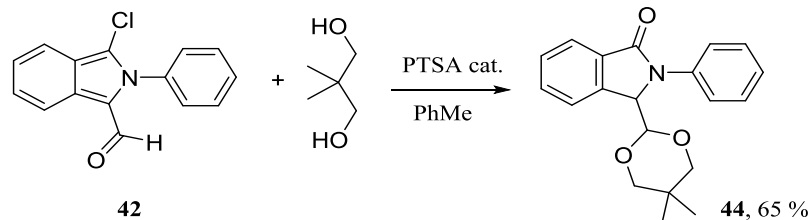


**Schéma 13.** Synthèse de la base de Schiff **43**.



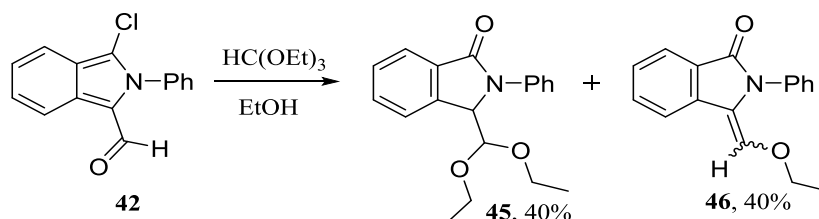
**Figure 15.** Diagramme ORTEP de la base de Schiff **43B**.

Avant d'étudier la réactivité de l'atome de chlore du 3-chloroisoindole **42**, la protection du groupe carbaldéhyde sous forme d'acétal a été entreprise par catalyse acide. Dans ces conditions, la protection de l'aldéhyde a effectivement lieu, mais l'hydrolyse de la liaison C-Cl conduit finalement à l'isoindolinone **44** qui est isolée avec un rendement de 65 % (**Schéma 14**).



**Schéma 14.** Synthèse de l'isoindolinone **44**.

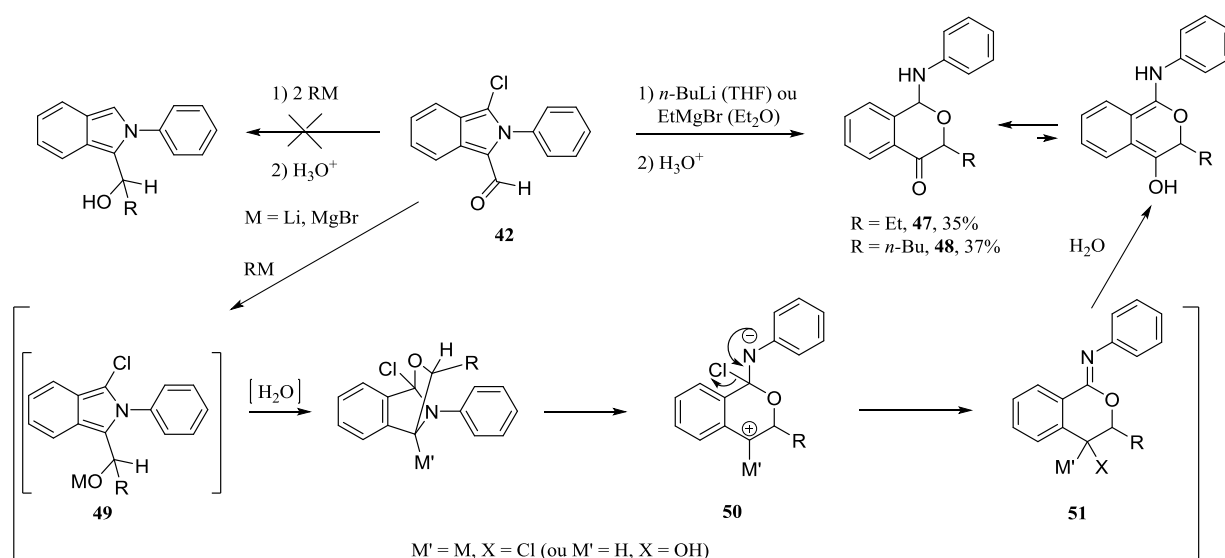
Après cette tentative infructueuse de protection sélective de l'aldéhyde **42** en milieu acide, des essais de protection de **42** en milieu « neutre » ont été réalisés, avec le triéthylorthoformate dans l'éthanol. Dans ce cas, deux produits ont été identifiés comme étant les isoindolinones **45** et **46** résultant comme précédemment de la rupture de la liaison C-Cl (**Schéma 15**).



**Schéma 15.** Synthèse des isoindolinones **45** et **46**.

Des tentatives de réduction de la fonction aldéhyde de **42** par diverses méthodes (NaBH<sub>4</sub>/MeOH, LiAlH<sub>4</sub>/THF, réaction de Cannizzaro avec paraformaldéhyde) ont conduit à des mélanges de produits intraitables. De même, des essais de réaction de Wittig de cette fonction aldéhyde avec le méthylène-triphényle-phosphorane n'ont pas permis d'isoler l'alcène attendu à partir du mélange réactionnel obtenu, dont l'analyse par SM a montré que les produits formés n'étaient pas chlorés. Un couplage de Sonogashira de l'aldéhyde **42** avec le triisopropylsilylacétylène catalysé par un couple Pd(II)/Cu(I) a également été envisagé, mais dans ce cas encore aucune réaction n'a été observée, le substrat **42** étant récupéré intact, comme il l'a été au cours de tentatives d'échange métal-halogène avec du magnésium.

La réactivité de **42** vis-à-vis d'organo-lithiens ou -magnésiens a également été étudiée en vue de réaliser simultanément une addition sur l'aldéhyde et un échange métal-chlore. L'addition de deux équivalents de bromure d'éthylmagnésium ou de *n*-butyllithium a cependant conduit à des produits inattendus, les 4-isochromanones **47** et **48**, respectivement. Il a par la suite été montré qu'un seul équivalent de réactif organo-lithien ou -magnésien suffit pour obtenir **47** et **48** avec des rendements similaires (35-37 %), et un mécanisme réactionnel prenant en compte cette observation a été proposé (Schéma 16).



**Schéma 16.** Schéma de synthèse et mécanisme proposé pour la formation des 4-isochromanones **47** et **48**.

Dans un premier temps, l'alkyl-lithium ou -bromomagnésium s'additionnerait sur l'aldéhyde pour donner l'intermédiaire **49**, qui, en absence d'eau, attaquerait la position C3 portant l'atome de chlore. Le cycle pyrrolidine condensé s'ouvrirait alors suite à la rupture de la liaison C-N, induisant la formation du carbénium benzylique **50**. La rupture de la liaison C-Cl suivie de l'attaque du chlorure sur le carbone métallé conduirait ensuite à la formation de **51** (M'



= M, X = Cl), précurseur des 1-amino-4-isochromanones **47** et **48**, obtenues après hydrolyse. Alternativement, en supposant l'intermédiaire **49** stable vis-à-vis de l'hydrolyse, le réarrangement impliquerait l'intervention d'une molécule d'eau *via* la formation du carbénium **50** (M' = H) et de l'alcool benzylique **51** (M' = H, X = OH) (Schéma 16).

Les isochromanones **47** et **48** ont été entièrement caractérisés par RMN, SM, et IR. La structure du composé **48** a également été confirmée par DRX de monocristaux obtenus dans un mélange dichlorométhane/diéthyléther (1/1). Alors que le composé **48** a été obtenu sous forme d'un mélange d'isomères, observé en RMN 1H par la présence de deux multiplets pour le proton CH(C=O) à 4.32 et 4.43 ppm, un seul isomère a cristallisé et correspond à celui dans lequel les groupements butyle et anilinyne sont en position *trans* (Figure 16).

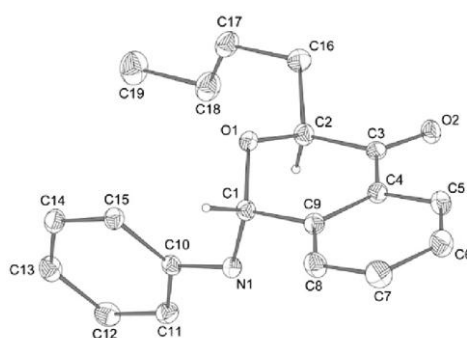
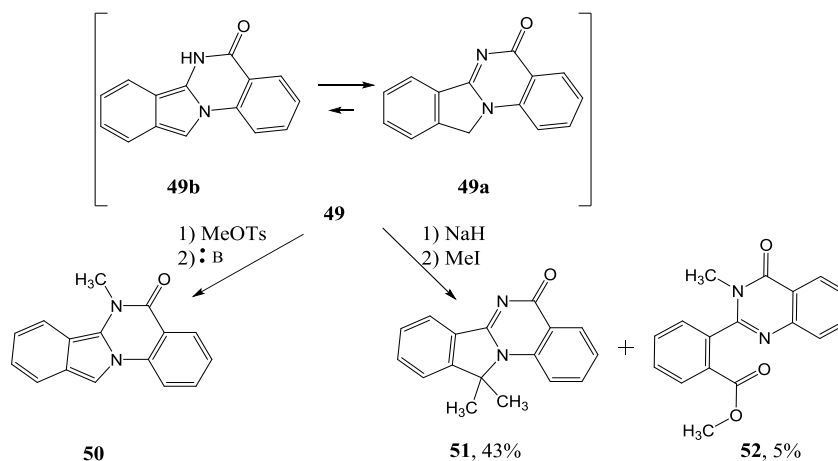


Figure 16. Diagramme ORTEP de la 4-isochromanone **48** (Schéma 16).

### 3.2. Réactivité du noyau isoindole C, N-annelé

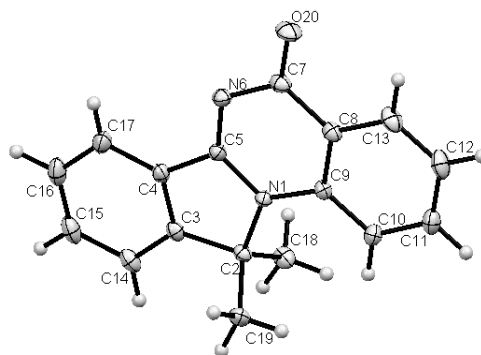
La réactivité des dérivés du 11*H*-isoindole[2,1-*a*]quinazolin-5-one **49** vis-à-vis d'électrophiles « durs » au sens HSAB a été largement étudiée. Elle implique la formation de sels d'ammonium quaternaires qui, par traitement ultérieur avec des bases, entraîne le blocage de la forme isoindole N-méthylé **50**, faiblement aromatique [38]. Au cours de nos travaux visant à introduire des motifs isoindoles sur un noyau *carbo*-benzénique, la possibilité de passer directement de la forme isoindolenine du composé **49** à la forme isoindole a été étudiée (Schéma 17).

Le traitement de **49** par l'hydrure de sodium puis par l'iodure de méthyle a conduit à la 11,11-diméthyl-11*H*-isoindol[2,1-*a*]quinazolin-5-one **51** en tant que produit principal de méthylation (Schéma 17) [39].



**Schéma 17.** Méthylation du composé **49** dans les conditions « dures » (à gauche) et « molles » (à droite).

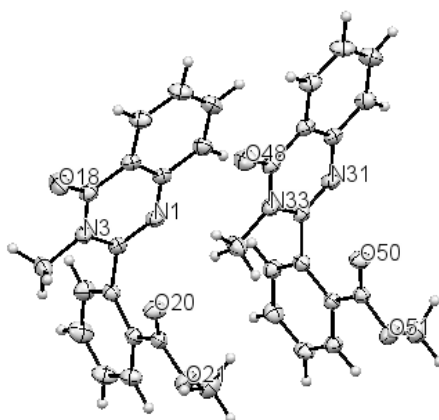
Le composé **51** a été complètement caractérisé par RMN, IR et SM, et sa structure a été confirmée par DRX sur monocristaux obtenus dans le diéthyléther (**Figure 17**).



**Figure 17.** Diagramme ORTEP de l'isoindolénine **51** (**Schéma 17**).

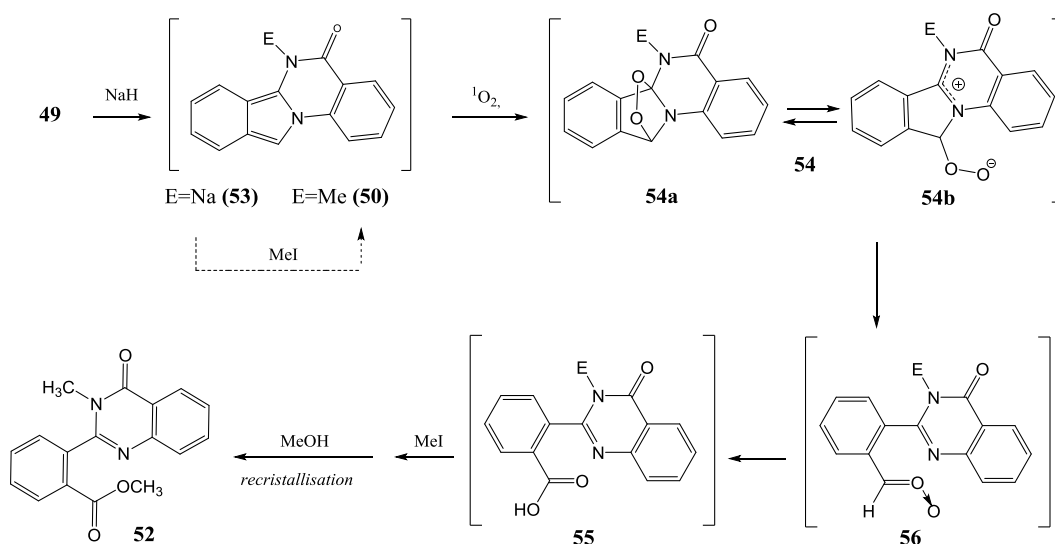
Ainsi, tandis que la méthylation du composé **49** dans les conditions « dures » (tosylate de méthyle à 125-130°C, avant traitement basique) conduit aux produits N-méthylés de type **50**, l'utilisation de conditions « molles » et douces (MeI à température ambiante, en présence initiale de base), conduit au produit principal C-diméthylé, l'isoindolénine **51**.

Une petite quantité d'un autre produit correspondant à l'ester méthylique **52** (5% de rendement) a également été isolée du mélange réactionnel (**Schéma 17**). La présence de deux groupements CH<sub>3</sub> non-équivalents a été observée en spectroscopie RMN <sup>1</sup>H et <sup>13</sup>C. Finalement, la structure du composé **52** a été confirmée par DRX sur monocristaux obtenus dans le méthanol (**Figure 18**).



**Figure 18.** Diagramme ORTEP de l'ester **52** (Schéma 17).

La formation de l'ester **52** résulte de l'ouverture oxydante du cycle pyrrole et de la N-,O-diméthylation du composé **49**, et un mécanisme a été proposé à partir de données bibliographiques antérieures concernant l'ouverture du cycle pyrrole (Schéma 18).



**Schéma 18.** Mécanisme proposé pour le formation du composé **52**.

Après déprotonation de **49** par NaH, l'anion du sel de sodium **53** subirait soit une N-méthylation en produit **50**, soit une oxydation par de l'oxygène singulet qui pourrait être généré *in situ* grâce à la présence dans le milieu de possibles photosensibilisateurs tels que le composé **49** lui-même ou ses dérivés [40]. Dans ce dernier cas, le mécanisme consisterait en une cycloaddition [4 + 2] conduisant à un endoperoxyde de type **54a** qui se réarrangerait instantanément en un peroxy-zwitterion **54b** (éventuellement directement, sans formation de cycloadduit **54a**). Ce dernier se transformerait alors spontanément en acide carboxylique **55** qui réagirait alors avec MeI et MeOH pendant la recrystallisation, pour conduire au produit isolé **52**.

## CONCLUSIONS

Les résultats établis et les perspectives ouvertes se résument en huit points principaux

1- La synthèse de nouveaux *carbo*-benzènes quadripolaires substitués par des fragments fluorényle a été étudiée de façon particulièrement systématique. Parmi les conclusions principales, l'extension latérale de la conjugaison  $\pi$  par insertion de deux triples liaisons entre le noyau *carbo*-benzénique et des substituants en *para* de type  $\pi$ -donneur s'avère ne pas avoir d'influence sur les valeurs de  $\lambda_{\max}$ , confirmant le caractère « autonome », et donc l'aromaticité du macrocycle C<sub>18</sub> des *carbo*-benzènes. Des échantillons de difluorényl-*carbo*-benzènes ont récemment été envoyés dans l'équipe du Professeur José-Luis Maldonado au Centro de Investigaciones en Óptica (CIO) à León Guanajuato au Mexique, où le Dr. Gabriel Ramos effectue aujourd'hui des études systématiques, par mesures Z-scan, de l'absorption à deux photons (ADP, une propriété optique non-linéaire du 3ème ordre prometteuse de nombreuses applications) de nos chromophores.

2- De nouvelles séries de *carbo*-benzènes et *carbo*-butadiènes à substituants indolyles liés au coeur *carbo*-mère soit directement, soit par l'intermédiaire de liens phénylènes, alcènes, acétylènes ou même éthylènes ont été initiées. L'étude comparative des propriétés dans les séries acycliques et cycliques a montré que les *carbo*-butadiènes (acycliques) sont beaucoup plus sensibles à l'effet des substituants que leurs analogues cycliques *carbo*-benzènes.

3- L'introduction de groupements CF<sub>3</sub> sur deux sommets adjacents des hexaoxy[6]péricyclines a permis de réaliser la synthèse efficace de *carbo*-cyclohexadiènes, analogues  $\sigma$ -cycliques des *carbo*-butadiènes. Les *carbo*-cyclohexadiènes tétraarylés obtenus, bien que non macro-aromatiques, se sont montrés stables en solution et à l'état solide.

4- Le *carbo*-benzène portant des fragments indolyle directement liés par leur position C3 est le premier exemple de *carbo*-benzène fluorescent, tous les autres représentants à substituants *a priori* fluorophores s'étant avérés très faiblement fluorescents, en raison de leur coefficient d'absorption molaire élevé induisant une réabsorption instantanée des photons émis.

5- Une méthode pratique de synthèse de dérivés 3-[4-(hétaryl)phényl]-penta-1,4-diyn-3-ols, basée sur la réaction du dérivé lithié du 1-(4-bromo-phényl)-1*H*-indole et de 9-(4-bromophényl)-9*H*-carbazole avec des penta-1,4-diyn-3-one a été développée.

6- Une réactivité inédite de dérivés 3-indolyllithium avec des  $\alpha$ -ynones conduisant à des bisindolyllallènes a été mise en évidence, et la structure de ces nouveaux composés a été confirmée par DRX sur monocristaux de l'un d'entre eux.

7- Une sensibilité électrophile particulière de la liaison C-Cl du 3-chloro-2-phénylisoindole-1-carbaldéhyde synthétisé au cours de ce travail a été démontrée, et a parallèlement permis de

mettre en évidence un réarrangement original de substrats isoindoles C,N-annelés en isochromanone, avec la préparation des premiers représentants de la série des 1-amino-4-isochromanones.

8- Tandis que la méthylation de dérivés de la 11*H*-isoindol[2,1-*a*]quinazolin-5-one dans les conditions dures (au sens HSAB) était connue conduire à des isoindoles N-méthylés, l'utilisation de conditions molles (et douces) s'est avérée conduire à des produits C-diméthylés.

## REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] G. A. Adamson and C. W. Rees, "Towards the total synthesis of cyclo[*n*]carbons and the generation of cyclo[6]carbon," *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, vol. 2, pp. 1535–1543, 1996.
- [2] R. H. Baughman, H. Eckhardt, and M. Kertesz, "Structure-property predictions for new planar forms of carbon: Layered phases containing sp<sup>2</sup> and sp atoms," *J. Chem. Phys.*, vol. 87, p. 6687, 1987.
- [3] F. Mitzel, C. Boudon, J.-P. Gisselbrecht, P. Seiler, M. Gross, and F. Diederich, "Donor-Substituted Perethynylated Dehydroannulenes and Radiaannulenes: Acetylenic Carbon Sheets Featuring Intense Intramolecular Charge Transfer," *Helv. Chim. Acta*, vol. 87, no. 5, pp. 1130–1157, May 2004.
- [4] R. Chauvin, "'Carbomers'. I. A general concept of expanded molecules," *Tetrahedron Lett.*, vol. 36, no. 3, pp. 397–400, Jan. 1995.
- [5] W. H. Okamura and F. Sondheimer, "1,3,7,9,13,15-Hexadehydro[18]annulene," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 89, pp. 5991–5992, 1967.
- [6] V. Maraval and R. Chauvin, "From macrocyclic oligo-acetylenes to aromatic ring carbomers," *Chem. Rev.*, vol. 106, no. 12, pp. 5317–43, Dec. 2006.
- [7] Y. Kuwatani, N. Watanabe, and I. Ueda, "Synthesis of the First 3,6,9,12,15,18-Hexasubstituted- 1,2,4,5,7,8,10,11,13,14,16,17-Dodecadehydro[18]annulenes with D<sub>6h</sub>-Symmetry," *Tetrahedron Lett.*, vol. 36, no. 1, pp. 119–122, 1995.
- [8] R. Suzuki, H. Tsukuda, N. Watanabe, Y. Kuwatani, and I. Ueda, "Synthesis, Structure and Properties of 3,9,15-Tri- and 3,6,9,12,15,18-Hexasubstituted Dodecadehydro[18]annulenes (C<sub>18</sub>H<sub>3</sub>R<sub>3</sub> and C<sub>18</sub>R<sub>6</sub>) with D<sub>6h</sub>-Symmetry," *Tetrahedron*, vol. 54, pp. 2477–2496, 1998.
- [9] C. Saccavini, C. Sui-Seng, L. Maurette, C. Lepetit, S. Soula, C. Zou, B. Donnadiou, and R. Chauvin, "Functional [6]pericyclynnes: aromatization to substituted carbo-benzenes," *Chem. Eur. J.*, vol. 13, no. 17, pp. 4914–31, Jan. 2007.
- [10] C. Zou, C. Duhayon, V. Maraval, and R. Chauvin, "Hexasilylated total carbomer of benzene," *Angew. Chem. Int. Ed.*, vol. 46, no. 23, pp. 4337–4341, Jan. 2007.

- [11] J.-M. Ducere, C. Lepetit, P. G. Lacroix, J.-L. Heully, and R. Chauvin, "Quadratic Hyperpolarizability of Carbomeric Structures," *Chem. Mater.*, vol. 14, no. 8, pp. 3332–3338, Aug. 2002.
- [12] L. Leroyer, C. Lepetit, A. Rives, V. Maraval, N. Saffon-Merceron, D. Kandaskalov, D. Kieffer, and R. Chauvin, "From hexaoxy-[6]pericyclines to carbo-cyclohexadienes, carbo-benzenes, and dihydro-carbo-benzenes: synthesis, structure, and chromophoric and redox properties.," *Chem. Eur. J.*, vol. 18, pp. 3226–3240, Mar. 2012.
- [13] O. Mongin, L. Porrès, M. Charlot, C. Katan, and M. Blanchard-Desce, "Synthesis, fluorescence, and two-photon absorption of a series of elongated rodlike and banana-shaped quadrupolar fluorophores: a comprehensive study of structure-property relationships.," *Chem. Eur. J.*, vol. 13, no. 5, pp. 1481–1498, Jan. 2007.
- [14] M. H. Kim and R. B. Cho, "Two-photon materials with large two-photon cross sections. Structure-property relationship.," *Chem. Commun.*, no. 2, pp. 153–164, Jan. 2009.
- [15] S. Kawata and Y. Kawata, "Three-Dimensional Optical Data Storage Using Photochromic Materials.," *Chem. Rev.*, vol. 100, no. 5, pp. 1777–1788, May 2000.
- [16] W. G. Fisher, W. P. Partridge, C. J. Dees, and E. A. Wachter, "Simultaneous two-photon activation of type-I photodynamic therapy agents.," *Photochem. Photobiol.*, vol. 66, pp. 141–55, Aug. 1997.
- [17] C. W. Spangler, "Recent development in the design of organic materials for optical power limiting," *J. Mater. Chem.*, vol. 9, pp. 2013–2020, 1999.
- [18] L. Leroyer, C. Zou, V. Maraval, and R. Chauvin, "Synthesis and stereochemical resolution of a [6]pericyclinedione: Versatile access to pericyclinediol precursors of carbo-benzenes," *C. R. Chim.*, vol. 12, pp. 412–429, Mar. 2009.
- [19] M. Chandrasekharam, G. Rajkumar, C. Srinivasa Rao, T. Suresh, P. Yella Reddy, J.-H. Yum, M. Khaja Nazeeruddin, and M. Graetzel, "A molecularly engineered fluorene-substituted Ru-complex for efficient mesoscopic dye-sensitized solar cells," *Adv. Nat. Sci. Nanosci. Nanotechnol.*, vol. 2, p. 035016 (15pp), Aug. 2011.
- [20] L. Leroyer, V. Maraval, and R. Chauvin, "Synthesis of the butatriene C4 function: methodology and applications.," *Chem. Rev.*, vol. 112, no. 3, pp. 1310–1343, Mar. 2012.
- [21] L. Liu, W.-Y. Wong, Y.-W. Lam, and W.-Y. Tam, "Exploring a series of monoethynylfluorenes as alkynylating reagents for mercuric ion: Synthesis, spectroscopy, photophysics and potential use in mercury speciation," *Inorg. Chim. Acta*, vol. 360, no. 1, pp. 109–121, Jan. 2007.
- [22] I. K. Spiliopoulos and J. A. Mikroyannidis, "Synthesis of Soluble, Blue-Light-Emitting Rigid-Rod Polyamides and Polyimides Prepared from 2',6',3''',5'''-Tetraphenyl- or Tetra(4-Biphenyl)-4, 4''''-diamino-p-quinquephenyl," *Macromolecules*, vol. 31, pp. 515–521, 1998.
- [23] M. Treier, R. Fasel, N. R. Champness, S. Argent, and N. V Richardson, "Molecular imaging of polyimide formation.," *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 11, no. 8, pp. 1209–1214, Feb. 2009.

- [24] A. Rives, I. Baglai, V. Malytskyi, V. Maraval, N. Saffon-Merceron, Z. Voitenko, and R. Chauvin, "Highly  $\pi$  electron-rich macro-aromatics: bis(p-aminophenyl)-carbo-benzenes and their DBA acyclic references," *Chem. Commun.*, vol. 48, no. 70, pp. 8763–8765, 2012.
- [25] R. Chauvin, C. Lepetit, V. Maraval, and L. Leroyer, "Variation of aromaticity by twisting or expanding the ring content," *Pure Appl. Chem.*, vol. 82, no. 4, pp. 769–800, Mar. 2010.
- [26] M. K. Cyrański, "Energetic aspects of cyclic pi-electron delocalization: evaluation of the methods of estimating aromatic stabilization energies.," *Chem. Rev.*, vol. 105, no. 10, pp. 3773–811, Oct. 2005.
- [27] V. Maraval, L. Leroyer, A. Harano, C. Barthes, A. Saquet, C. Duhayon, T. Shinmyozu, and R. Chauvin, "1,4-Dialkynylbutatrienes: synthesis, stability, and perspectives in the chemistry of carbo-benzenes," *Chem. Eur. J.*, vol. 17, pp. 5086–5100, Apr. 2011.
- [28] A. Rives, V. Maraval, N. Saffon-Merceron, and R. Chauvin, "Functional carbo-butadienes: nonaromatic conjugation effects through a 14-carbon, 24- $\pi$ -electron backbone.," *Chem. Eur. J.*, vol. 20, pp. 483–492, Jan. 2014.
- [29] A. Rives, I. Baglai, C. Barthes, V. Maraval, N. Saffon-Merceron, and R. Chauvin, "Rives A. Baglai I. Barthes C. Maraval V. Saffon-Merceron N. Chauvin R.," *Manuscr. en préparation*.
- [30] I. Baglai, V. Maraval, C. Bijani, N. Saffon-Merceron, Z. Voitenko, Y. M. Volovenko, and R. Chauvin, "Enhanced  $\pi$ -frustration in carbo-benzenic chromophores," *Chem. Commun.*, vol. 49, pp. 8374–8376, 2013.
- [31] R. Pathak, J. M. Nhlapo, S. Govender, J. P. Michael, W. a. L. van Otterlo, and C. B. de Koning, "A concise synthesis of novel naphtho[a]carbazoles and benzo[c]carbazoles," *Tetrahedron*, vol. 62, no. 12, pp. 2820–2830, Mar. 2006.
- [32] G. W. Kabalka, M. Yao, S. Borella, and L. K. Goins, "Iron Trichloride Mediated Allylation of Lithium Alkoxides through an Unusual Carbon - Oxygen Bond Cleavage," *Organometallics*, vol. 26, pp. 4112–4114, 2007.
- [33] M. Shiri, "Indoles in multicomponent processes (MCPs).," *Chem. Rev.*, vol. 112, no. 6, pp. 3508–3549, Jun. 2012.
- [34] N. Krause and A. Hoffmann-Röder, "Synthesis of allenes with organometallic reagents," *Tetrahedron*, vol. 60, no. 51, pp. 11671–11694, Dec. 2004.
- [35] I. Baglai, V. Maraval, C. Duhayon, and R. Chauvin, "1-Ethyl-2-phenyl-3-[2-(tri-methyl-sil-yl)ethyn-yl]-1H-indole.," *Acta Cryst.*, vol. E69, pp. o921–o922, Jun. 2013.
- [36] Y. Ding and A. S. Hay, "Synthesis of Highly Fluorescent Materials : Isoindole-Containing Polymers," *J. Polym. Sci. Pol. Chem.*, vol. 37, pp. 3293–3299, 1999.
- [37] I. Baglai, V. Maraval, Z. V Voitenko, C. Duhayon, Y. M. Volovenko, and R. Chauvin, "Versatile reactivity of 3-chloro-2-phenyl-isoindole-1-carbaldehyde: hydrolysis and alkylating rearrangement to 1-amino-4-isochromanones.," *Tetrahedron*, vol. 68, pp. 6908–6913, 2012.

- [38] Z. V. Voitenko, O. I. Halaev, V. P. Samoylenko, S. V. Kolotilov, C. Lepetit, B. Donnadieu, and R. Chauvin, "On the reactivity of isoindolo[2,1-a]quinazoline-5-ones," *Tetrahedron*, vol. 66, no. 41, pp. 8214–8222, Oct. 2010.
- [39] I. Baglai, V. Maraval, Z. V. Voitenko, C. Duhayon, Y. M. Volovenko, and R. Chauvin, "On the peculiar reactivity of a C,N-annelated isoindole core," *Turk. J. Chem.*, vol. 38, pp. 121–126, 2014.
- [40] F. Wilkinson, W. P. Helman, and A. B. Ross, "Quantum Yields for the Photosensitized Formation of the Lowest Electronically Excited Singlet State of Molecular Oxygen in Solution," *J. Phys. Chem. Ref. Data*, vol. 22, no. 1, pp. 113–262, 1993.


## PUBLICATIONS PARUES OU SOUS-PRESSE DECRIVANT LE TRAVAIL PRESENTE

- 1. I. Baglai, V. Maraval, Z.V. Voitenko, C. Duhayon, Y.M. Volovenko, R. Chauvin, « Versatile reactivity of 3-chloro-2-phenyl-isoindole-1-carbaldehyde: hydrolysis and alkylating rearrangement to 1-amino-4-isochromanones », *Tetrahedron* **2012**, 68, 6908-6913 (+ image de couverture : voir page ci-dessous).
- 2. A. Rives, I. Baglai, V. Malyskyi, V. Maraval, N. Saffon-Merceron, Z. Voitenko, R. Chauvin, « Highly p electron-rich macro-aromatics: bis(p-aminophenyl)-carbo-benzenes and their DBA acyclic references », *Chem. Commun.* **2012**, 48, 8763-8765.
- 3. I. Baglai, V. Maraval, C. Duhayon, R. Chauvin, « 1-Ethyl-2-phenyl-3-[2-(trimethylsilyl)-ethynyl]-1*H*-indole », *Acta Cryst. E* **2013**, E69, o921-o922.
- 4. I. Baglai, V. Maraval, C. Bijani, N. Saffon-Merceron, Z. Voitenko, Y. M. Volovenko, R. Chauvin, « Enhanced  $\pi$ -frustration in carbo-benzenic chromophores », *Chem. Commun.* **2013**, 49, 8374-8377.
- 5. I. Baglai, V. Maraval, Z. V. Voitenko, C. Duhayon, Y. M. Volovenko, R. Chauvin, « On the peculiar reactivity of a C,N-annelated isoindole core », *Turk. J. Chem.* **2014**, 38, 121-126.
- 6. I. Baglai, V. Maraval, Z. V. Voitenko, Yu. M. Volovenko, R. Chauvin, « Synthesis of 1-(triethylsilyl)-3-(4-(heteroaryl)phenyl)-5-trimethylsilylpenta-1,4-diyne-3-ols » (« СИНТЕЗ 1-(ТРИЕТИЛСИЛІЛ)-3-[4-(ГЕТАРИЛ)ФЕНІЛ]-5-(ТРИМЕТИЛСИЛІЛ)ПЕНТА-1,4-ДІЇН-3-ОЛІВ »), *Zh. Org. Pharm. Khim.* **2014**, sous presse УДК 547.362 + 547.751 + 547.759.32.
- 7. I. Baglai, V. Maraval, Z. Voitenko, Y. Volovenko, R. Chauvin, "Towards fluorescent indolylcarbo-benzenes", *French-Ukrainian Journal of Chemistry* **2013**, 1, 48-53 (*Proceedings of the 7th International Scientific Conference in Chemistry Kiev-Toulouse, June 2-7, 2013*).



Page de couverture du numéro d'édition de la publication 1 (I. Baglai, V. Maraval, Z. V. Voitenko, C. Duhayon, Y. M. Volovenko, R. Chauvin, *Tetrahedron* 2012, 68, 6908-6913).

Vol. 68 • Issue 34 • 26 August 2012 • ISSN 0040-4020

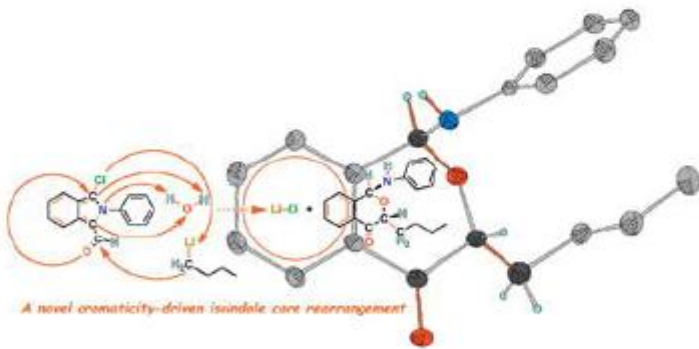


# Tetrahedron

THE INTERNATIONAL JOURNAL FOR THE RAPID PUBLICATION OF FULL ORIGINAL RESEARCH PAPERS AND CRITICAL REVIEWS IN ORGANIC CHEMISTRY

**IN THIS ISSUE**

**Alkylating rearrangements of an electrophilic isoindole to amino-isochromanones**



*A novel aromaticity-driven isoindole core rearrangement*

Iaroslav Baglai, Valérie Maraval, Zoia V. Voitenko, Carine Duhayon, Yulian M. Volovenko and Remi Chauvin

Available online at [www.sciencedirect.com](http://www.sciencedirect.com)

SciVerse ScienceDirect

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ  
КИЇВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ  
ІМЕНІ ТАРАСА ШЕВЧЕНКА

На правах рукопису

**Баглай Ярослав Васильович**

УДК 547.75 + 547.526

**СИНТЕЗ *КАРБО*-БЕНЗЕНІВ, *КАРБО*-ЦИКЛОГЕКСАДІЄНІВ ТА  
*КАРБО*-БУТАДІЄНІВ З ХРОМОФОРНИМИ ЗАМІСНИКАМИ**

02.00.03 – органічна хімія

Дисертація на здобуття наукового ступеня  
кандидата хімічних наук

Наукові керівники:

**Войтенко Зоя Всеволодівна,**  
д.х.н., професор

**Шовен Ремі,**  
хабілітований доктор, професор  
(Університет Поля Сабатьє)

Київ – 2013

## ЗМІСТ

<b>ПЕРЕЛІК УМОВНИХ СКОРОЧЕНЬ</b> .....	5
<b>ВСТУП</b> .....	6
<b>РОЗДІЛ 1. ЛІТЕРАТУРНИЙ ОГЛЯД</b> .....	12
1.1. Поняття « <i>карбо</i> -меризації».....	12
1.2. <i>Перицикліни</i> , попередники <i>карбо</i> -бензенів.....	14
1.2.1. Синтез <i>перициклінів</i> .....	14
1.2.1.1. Синтез перметильованих <i>перициклінів</i> .....	14
1.2.1.2. Синтез гексаокси[6] <i>перициклінів</i> .....	16
1.2.2. Властивості <i>перициклінів</i> .....	20
1.2.2.1. Гомоароматичність.....	20
1.2.2.2. Фізико-хімічні та спектроскопічні властивості.....	21
1.2.2.3. Хімічні властивості <i>перициклінів</i> .....	22
1.2.2.4. Стереохімія.....	25
1.3. <i>Карбо</i> -бензени.....	26
1.3.1 Синтез <i>карбо</i> -бензенів.....	27
1.3.1.2. «Вироджені» <i>карбо</i> -бензени.....	27
1.3.1.2. Квадрупольні <i>карбо</i> -бензени.....	28
1.3.1.3. Октупольні <i>карбо</i> -бензени.....	29
1.3.1.4. Дипольні <i>карбо</i> -бензени.....	29
1.3.2. Властивості <i>карбо</i> -бензенів.....	30
1.3.2.1. Структурні та енергетичні критерії ароматичності.....	32
1.3.2.2. Магнітні критерії ароматичності.....	34
1.4. Висновки.....	34
<b>РОЗДІЛ 2. КАРБО-БЕНЗЕНИ З ФЛУОРЕНОВИМИ ЗАМІСНИКАМИ</b> .....	36
2.1. Синтез тетрафеніл-тетраметокси[6] <i>перициклін</i> -1,10-діону – ключового попередника квадрупольних <i>карбо</i> -бензенів.....	36
2.1.1. Синтез 3,6-диметокси-3,6-дифенілокта-1,4,7-триїну.....	36
2.1.1.1. Синтез триїну виходячи з <i>біс</i> -триметилсилілацетилену.....	36
2.1.1.2. Синтез триїну через дибензоїлацетилен.....	36
2.1.2. Синтез 4,7-диметокси-4,7-дифенілдека-2,5,8-триїндіалю.....	37

2.1.3. Стадія [8 + 10] макроциклізації.....	38
2.1.4. Окиснення [6]перцикліндіолу до [6]перцикліндіону.....	39
2.2. Синтез <i>карбо</i> -бензенів, що заміщені фрагментами флуорену.....	39
2.2.1. Синтез <i>n</i> - <i>bis</i> (2-(9,9-дигексил-9 <i>h</i> -флуорен-2-іл))-тетрафеніл- <i>карбо</i> -бензену.....	40
2.2.2. Синтез <i>n</i> - <i>bis</i> (2-[2-(9,9-дигексил-9 <i>h</i> -флуорен-2-іл)етиніл])-тетрафеніл- <i>карбо</i> -бензену.....	42
2.2.3. Фізико-хімічні властивості <i>карбо</i> -бензенів.....	45
2.2.3.1. Спектри поглинання <i>карбо</i> -бензенів.....	45
2.2.3.2. Електрохімічні властивості <i>карбо</i> -бензенів.....	46
2.3. Висновки.....	48
2.4. Експериментальна частина.....	48
<b>РОЗДІЛ 3. <i>КАРБО</i>-БЕНЗЕНИ, <i>КАРБО</i>-ЦИКЛОГЕКСАДІЄНИ ТА <i>КАРБО</i>-БУТАДІЄНИ, ЩО МІСТЯТЬ ФРАГМЕНТИ ІНДОЛУ.....</b>	
<b>60</b>	
3.1. Розробка методу приєднання літієвих похідних 1-(4-бромофеніл)-1 <i>H</i> -індолу та 9-(4-бромофеніл)-9 <i>H</i> -карбазолу до ацетиленових кетонів.....	61
3.2. Синтез <i>n</i> - <i>bis</i> (4-(карбазол-9-іл)феніл)тетрафеніл- <i>карбо</i> -бензену та <i>n</i> - <i>bis</i> (4-(індол-1-іл)феніл)тетрафеніл- <i>карбо</i> -бензену.....	62
3.3. Синтез ациклічних компонентів <i>n</i> - <i>bis</i> (4-(карбазол-9-іл)феніл)тетрафеніл- <i>карбо</i> -бензену та <i>n</i> - <i>bis</i> (4-(індол-1-іл)феніл)тетрафеніл- <i>карбо</i> -бензену.....	64
3.4. Порівняння <i>карбо</i> -бензенів та їх ациклічних компонентів.....	65
3.4.1. Порівняння спектрів поглинання.....	65
3.4.2. Порівняння електрохімічних властивостей.....	66
3.5. Синтез <i>карбо</i> -циклогексадієнів.....	68
3.5.1. Синтез <i>карбо</i> -циклогексадієнів через [8+10F] макроциклізацію...	71
3.5.2. Синтез <i>карбо</i> -циклогексадієнів через [8F +10] макроциклізацію...	73
3.6. Властивості <i>карбо</i> -циклогексадієнів.....	76
3.6.1. Спектри поглинання <i>карбо</i> -циклогексадієнів.....	76
3.6.2. Електрохімічні властивості <i>карбо</i> -циклогексадієнів.....	77
3.7. Синтез <i>карбо</i> -бензенів, що зв'язані з ядром індолу через ациклічний шлях спряження.....	78

3.7.1. Синтез <i>карбо</i> -бензенів, що безпосередньо зв'язані з ядром індолу.....	79
3.7.1.1. Розробка методу приєднання літієвих похідних індолу до ацетиленових кетонів.....	79
3.7.1.2. Синтез <i>карбо</i> -бензену.....	82
3.7.2. Синтез <i>карбо</i> -бензенів, що зв'язані з ядром індолу через потрійний зв'язок.....	83
3.7.2.1. Синтез 1-етил-3-етиніл-2-феніл-1 <i>H</i> -індолу.....	83
3.7.2.2. Синтез <i>карбо</i> -бензенів.....	84
3.7.2.3. Властивості отриманих <i>карбо</i> -бензенів .....	86
3.8. Висновки.....	89
3.9. Експериментальна частина.....	89
<b>РОЗДІЛ 4. СИНТЕЗ ТА ДОСЛІДЖЕННЯ ВЛАСТИВОСТЕЙ ПОХІДНИХ ІЗОІНДОЛУ З МЕТОЮ ВВЕДЕННЯ В ЯДРО <i>КАРБО</i>-БЕНЗЕНУ</b> .....	125
4.1. Синтез та властивості 3-хлоро-2-фенілізоіндол-1-карбальдегіду.....	125
4.2. Реакційна здатність <i>C</i> , <i>N</i> -анельованого ядра ізоіндолу.....	130
4.3. Висновки.....	133
4.4. Експериментальна частина.....	134
<b>ВИСНОВКИ</b> .....	140
<b>СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ</b> .....	142
<b>ДОДАТКИ</b> .....	152

**ПЕРЕЛІК УМОВНИХ СКОРОЧЕНЬ**

А	- акцептор
Д	- донор
ДАТФ	- 4,4'-діаміно- <i>n</i> -терфеніл
ДМСО	- диметилсульфоксид
ДМФА	-диметилформаїд
м.ч.	- мільйонна частка
ПДФ	- поглинання двох фотонів
РСА	- рентгеноструктурний аналіз
ТГФ	- тетрагідрофуран
$T_{пл}$	- температура плавлення
ТШХ	- тонкошарова хроматографія
ЯМР	- ядерний магнітний резонанс
$\delta$	- величина хімічного зсуву
s	- синглет
d	- дублет
t	- триплет
q	- квартет
m	- масив
Alk	- алкіл
Ar	- арил
DIPA	- диізопропіламін
Het	- гетероарил
HMDS	- гексаметилдисилазан
IBX	- 2-йодоксибензойна кислота
TES	- триетилсиліл
TIPS	- триізопропілсиліл
TMS	- триметилсиліл
Ph	- феніл

## ВСТУП

**Актуальність теми.** Протягом останніх десятиліть «збагачені вуглецем молекули» викликають беззаперечний ентузіазм науковців. Основні представники згаданих молекул, поліциклічні ароматичні вуглеводні та різні алотропні модифікації вуглецю, такі як фулерени, вуглецеві нанотрубки, графен, складаються з три-координованих атомів вуглецю ( $sp^2$ ). Незважаючи на високу реакційну здатність, дво-координовані атоми вуглецю ( $sp$ ) також можуть брати участь в ароматичній стабілізації алотропних модифікацій вуглецю, таких як цикло[ $n$ ]карбони [1,2] та графіни [3]. Одним з напрямків дослідження «збагачених вуглецем молекул» є ароматичність в таких системах. Правило Хюкеля вже давно лежить в основі розуміння ароматичності, за умови, що спряжений електронний цикл лежить в площині. В даній топології, для реалізації ароматичності повинні виконуватись наступні фактори: 1) повне циклічне спряження; 2) конформаційна площинність; 3)  $(4n + 2)$   $\pi$ -електронів в циклі спряження [4].

Ароматичні молекули відіграють ключову роль в органічних реакціях, функціональних системах та матеріалознавстві. В останні роки, ми стали свідками значного прогресу в розробці пристроїв, що базовані на органічних молекулах, таких як електролюмінісцентні дисплеї, транзистори поля, фотоелектричні комірки, нелінійно-оптичні матеріали. Таким чином, експлуатація нових ароматичних систем, як очікується, призведе до інноваційного стрибка в розробці різних пристроїв.

Серед «макро-ароматичних» сполук значну увагу науковців привертають, зокрема, дегідро[18]аннулени та порфірини, що можуть бути розглянуті як діаза[18]аннулени. Обидва типи сполук, задовольняючи правилу Хюкеля ( $(4n + 2)\pi$ -електронів), є ароматичними і мають таку ж ароматичну систему, що й ядро *карбо*-бензену, ароматичність якого підтверджується його стабільністю, площинністю та симетрією ядра [5].

Дизайн та синтез спряжених органічних молекул, що ефективні в явищі поглинання двох фотонів (ПДФ), також, перебуває в стані потужного розвитку [6]. Такі матеріали знаходять застосування в флуоресцентній мікроскопії, лазерному скануванні, мікротехнологіях, тривимірних оптичних накопичувачах даних [7]. Велика кількість різноманітних органічних хромофорів була синтезована для дослідження відношення «структура – властивості», що здатне забезпечити виняткові показники сполук в ПДФ [8]. Зокрема,  $\pi$ -спряженні органічні молекули, що мають структуру донор-акцептор-донор (Д-А-Д), з внутрішньомолекулярним перенесом заряду (ВПЗ) від електроактивних кінців до центрального ядра молекулярної структури, показали високу відповідь квадрупольного походження в явищі ПДФ [9]. В якості електронних донорів (Д) використовують різноманітні типи сполук, у тому числі триариламіни, похідні карбазолу та флуорену, в якості акцепторів (А) часто використовують похідні бензотіазолу, триазину, бензотіадіазолу, карбазолу, кумарину, порфірину та флуорену, що пов'язані з донором через  $\pi$ -місток [10].

Похідні дегідроаннуленів є будівельними блоками з відмінними електрон-акцепторними властивостями [11], і разом з іншими видами ацетиленових макроциклів продовжують викликати надзвичайний інтерес науковців з різних причин. По-перше, експериментальні та теоретичні дослідження цих  $\pi$ -електронних систем продовжують поглиблювати розуміння феномену ароматичності. По-друге, багато з цих ацетиленових хромофорів проявляють оптоелектронні властивості. І, по-третє, такі «збагачені вуглецем молекули» представляють фрагменти двовимірних сітчаток, що складаються лише з атомів карбону і є потенційними попередниками для отримання нових алотропних модифікацій вуглецю [12].

Останні роботи в хімії *карбо*-бензену зосереджені на синтезі квадрупольних *пара*-дизаміщених *карбо*-бензенів, що пояснюється теоретично передбаченою перспективою прояву молекулами даного типу нелінійно-оптичних (НЛО) властивостей третього порядку, зокрема,



ефективності в явищі ПДФ, яку можна очікувати, як загальну властивість для квадрупольних  $\pi$ -спряжених систем [9]. Оскільки вимірювання ПДФ проводиться методом двофотонного збудження флуоресценції (TPEF - Two-Photon Excited Fluorescence), увагу вчених сконцентровано на синтезі флуорофор-*пара*-дизаміщених *карбо*-бензенів, які мали б бути флуоресцентними.

Синтез та дослідження властивостей квадрупольних *карбо*-бензенів, що заміщені донорними замісниками викликає інтерес не лише з точки зору фундаментальних досліджень ароматичності в макроциклах, але й практичного застосування цих сполук, зокрема, в оптоелектроніці та нелінійній оптиці.

**Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами.** Дисертаційна робота виконана на кафедрі органічної хімії хімічного факультету Київського національного університету імені Тараса Шевченка в рамках наукової теми кафедри (бюджетна тема № 11БФ037-02) та в лабораторії LCC UPR 8241 Університету Поля Сабатьє (Тулуза, Франція) в рамках аспірантури зі спільним керівництвом на основі діючої угоди про співробітництво.

**Мета і завдання дослідження.** Дисертаційна робота присвячена синтезу та дослідженню властивостей *карбо*-бензенів, *карбо*-циклогексадієнів та *карбо*-бутадієнів з хромофорними замісниками.

Для досягнення мети було необхідно вирішити такі завдання:

- Встановити можливість синтезу *карбо*-бензенів, *карбо*-циклогексадієнів та *карбо*-бутадієнів з хромофорними замісниками.
- Перевірити можливість отримання *карбо*-бензенів, в яких центральне ядро зв'язане з похідними індолу безпосередньо, через *пара*-феніленову ланку та через потрійний зв'язок.
- Порівняти властивості *карбо*-бензенів, *карбо*-циклогексадієнів та *карбо*-бутадієнів з однаковими замісниками.

- Встановити можливість введення похідних ізоіндолу в якості замісників в ядро *карбо*-бензену.

*Об'єкти дослідження* - похідні ізоіндолу, індолу, флуорену, *карбо*-бензену, *карбо*-циклогексадієну та *карбо*-бутадієну.

*Предмет дослідження* – синтез та властивості *карбо*-бензенів, *карбо*-циклогексадієнів та *карбо*-бутадієнів з хромофорними замісниками.

*Методи дослідження* – органічний синтез, тонкошарова хроматографія, спектроскопія  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  та  $^{19}\text{F}$  ЯМР, мас-спектрометрія, УФ-спектроскопія, ІЧ-спектроскопія, елементний аналіз, рентгеноструктурний аналіз, вольтамперометрія.

**Наукова новизна одержаних результатів.** Синтезовано представники *карбо*-бензенів, що заміщені фрагментами флуорену. Показано, що розширення спряження (за рахунок вставки в молекулу потрійних зв'язків) між донорними кінцями та центральним ядром *карбо*-бензену не впливає на значення  $\lambda_{\text{макс}}$ , що свідчить про низьку чутливість ароматичного ядра *карбо*-бензену до впливу замісників.

Розроблено зручний метод синтезу 1-(триетилсиліл)-3-[4-(гетарил)феніл]-5-(триметилсиліл)пента-1,4-діїн-3-олів, що базується на взаємодії літієвих похідних 1-(4-бромфеніл)-1*H*-індолу та 9-(4-бромфеніл)-9*H*-карбазолу з 1-(триетилсиліл)-5-(триметилсиліл)пента-1,4-діїн-3-оном.

Отримано нові серії індол-заміщених *карбо*-бензенів, *карбо*-бутадієнів та *карбо*-циклогексадієнів, де фрагменти індолу з'єднані з центральною частиною молекули через різні ланки. Досліджено та порівняно властивості синтезованих сполук. Отримані результати узгоджуються з ароматичним характером ядра *карбо*-бензену.

За рахунок введення трифторметильних груп в дві сусідні вершини гексаокси[6]перциклінів проведено синтез *карбо*-циклогексадієнів.

Виявлено безпрецедентне формування *біс*-індолілаленів в ході взаємодії похідних 3-літійіндолу з  $\alpha$ -інонами.

Досліджено хімічні властивості раніше невідомого 3-хлор-2-фенілізоіндол-1-карбальдегіду. Встановлено, що зв'язок С-С1 проявляє надзвичайно високу чутливість до дії нуклеофілів, завдячуючи якій було відкрито перегрупування ізоіндольного ядра в ізохроманони та синтезовано перших представників 1-аміно-4-ізохроманонів.

**Практичне значення одержаних результатів.** Розроблено зручні методи синтезу похідних *карбо*-бензенів, *карбо*-циклогексадієнів та *карбо*-бутадієнів. Розроблено метод синтезу пента-1,4-діїн-3-олів, що базується на взаємодії літієвих похідних ароматичних сполук з пента-1,4-діїн-3-оном, і може бути використаний для синтезу різноманітних похідних ацетиленових спиртів. Виявлено безпрецедентне формування *біс*-індоліалєнів, що може бути використане для отримання надзвичайно цікавих похідних алєнів. Внаслідок порівняння властивостей *карбо*-бензенів з властивостями їхніх «ациклічних компонентів» (*карбо*-бутадієнів) отримано експериментальні підтвердження макроароматичного характеру ядра *карбо*-бензену. Виявлено перегрупування 3-хлор-2-фенілізоіндол-1-карбальдегіду в ізохроманони та синтезовано перші представники 1-аміно-4-ізохроманонів.

**Особистий внесок здобувача.** Основна частина експериментальної роботи, обробка та аналіз одержаних результатів, формування висновків дисертації зроблені особисто здобувачем. Постановка завдань і обговорення результатів дослідження проведено спільно з науковими керівниками – д.х.н. Войтенко З. В. та доктором Шовеном Р. Обговорення результатів здійснено спільно з д.х.н. Воловенко Ю.М. та доктором Мараваль В. Розробка методу синтезу *карбо*-бутадієнів виконана у співробітництві з Малицьким В. та доктором Рівесом А. Дослідження за допомогою двовимірної спектроскопії ЯМР виконані у співробітництві з доктором Біжані К. Рентгеноструктурні дослідження проведені у співробітництві з докторами Дюайон К. та Саффон-Мерцерон Н.

**Апробація результатів дисертації.** Результати дисертаційної роботи були оприлюднені на конференціях: 22ème Journée Chimie Grand Sud-Ouest,

Bordeaux (ENSCBP), France, 2012; Чотирнадцята міжнародна конференція студентів та аспірантів «Сучасні проблеми хімії», Київ, 2013; 7<sup>th</sup> International Scientific Conference in Chemistry «Kyiv-Toulouse», Kyiv, 2013.

**Публікації.** За матеріалами дисертації опубліковано 6 статей у фахових виданнях та 4 тези доповідей.

**Структура та об'єм дисертації.** Дисертація складається зі вступу, 4 розділів, висновків, списку використаної літератури (105 найменувань) та додатків. Робота викладена на 157 сторінках друкованого тексту і містить 110 рисунків та 3 таблиці.

## РОЗДІЛ 1. ЛІТЕРАТУРНИЙ ОГЛЯД

### 1.1. Поняття «карбо-меризації»

У 1995 році поняття "збагачені вуглецем молекули" було формалізовано шляхом введення принципу *карбо-меризації* [13]. *Карбо-мери* – це молекули, що збагачені атомами вуглецю за рахунок вставки фрагментів  $C_2$  в кожен зв'язок вихідної молекули (Рис. 1.1). При цьому симетрія, форма та характер  $\pi$ -спряження в молекулі *карбо-меру* залишаються аналогічними вихідній структурі.

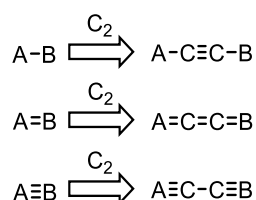


Рис. 1.1. Схематична ілюстрація процесу *карбо-меризації*.

Визначення процесу *карбо-меризації* (вставка фрагменту  $C_2$  у всі зв'язки молекули) може моделювати поняття часткових *карбо-мерів*, для яких розширення застосовується вибірково, до певної топологічної частини структури Льюїса [5]. Наприклад, «периферійний *карбо-мер*» може бути отриманим шляхом введення одиниць  $C_2$  у всі *екзо-циклічні* зв'язки, що з'єднані з даним циклом. І навпаки, «*карбо-мер* циклу» може бути отриманим шляхом введення одиниць  $C_2$  у всі зв'язки циклу. Наприклад, гексаетинілбензен є «периферійним *карбо-мером* бензену [14], в той час як [6]перипциклін виступає «*карбо-мером* циклу» циклогексану [15] (Рис. 1.2).

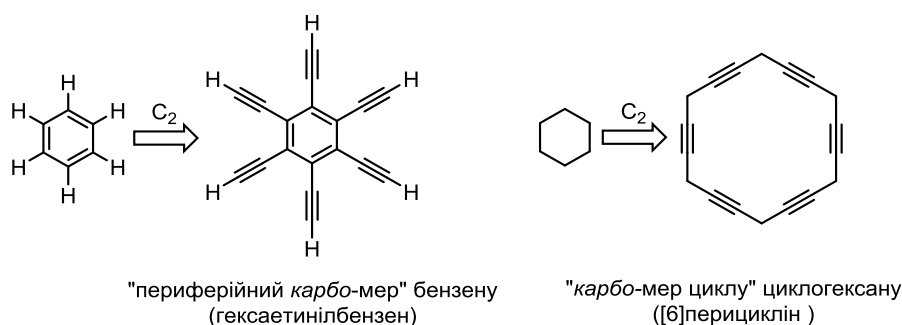
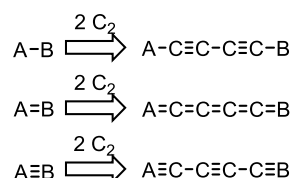


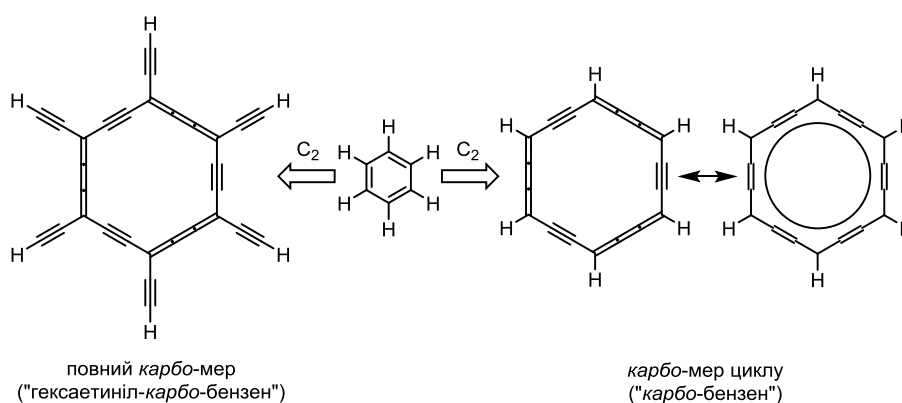
Рис. 1.2. Прості приклади часткової *карбо-меризації*.

Узагальнення процесу приводить до поняття ступенів *карбо*-меризації. *Карбо*-мер ступеню  $n$  або «*карбо* <sub>$n$</sub> -мер» - це молекула, що отримана шляхом вставки  $n$  одиниць  $C_2$  у всі зв'язки вихідної молекули. Попередні приклади – це *карбо*<sub>1</sub>-мери (першого покоління). Приклади *карбо*-мерів 2-го ступеня (другого покоління) зображені на Рис. 1.3. Для зручності, ступінь *карбо*-меру вказується, тільки якщо  $n$  відрізняється від 1 (*карбо*<sub>1</sub>-мер = *карбо*-мер).



**Рис. 1.3.** Схематична ілюстрація *карбо*-меризації другого покоління або *карбо*<sub>2</sub>-меризації.

Випадок циклу бензену заслуговує особливої уваги. Повний *карбо*-бензен залишається досі невідомим, але гексасилільований по С-Н зв'язках аналог був нещодавно описаний [16]. Далі, назва «*карбо*-бензен» буде використовуватися для опису «*карбо*-мерів циклу» бензену. Незважаючи на синтетичні зусилля, зроблені починаючи з 1995 року, незаміщений *карбо*-бензен  $C_{18}H_6$ , як і повний *карбо*-мер бензену, все ще не отримані [17] (Рис. 1.4). Проте, ароматично заміщені *карбо*-бензени були отримані групами Уеди [18,19] та Шовена [20,21].



**Рис. 1.4.** «Повний *карбо*-мер» та «*карбо*-мер циклу» бензену.

Дана робота спрямована на вивчення *карбо*-бензенів, зокрема, на розробку нових синтетичних методів та виявлення нових властивостей.

## 1.2. Перицикліни, попередники карбо-бензенів

Всі описані в літературі приклади карбо-бензенів були отримані шляхом відновлювальної ароматизації гексаокси[6]перициклінів (Рис. 1.5). Наступний літературний огляд буде спрямований на перицикліни, та сучасний стан хімії карбо-бензенів.

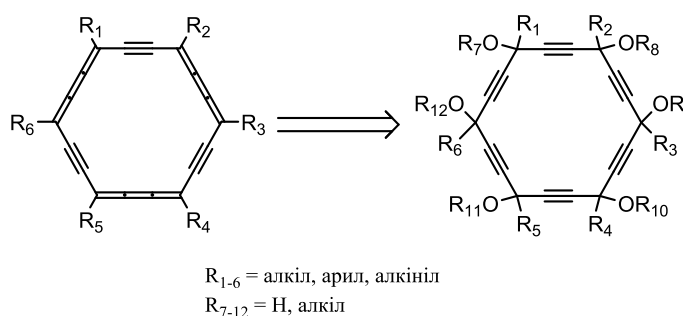


Рис. 1.5. Схема ретросинтезу карбо-бензенів через гексаокси[6]перицикліни.

Термін «[N]перициклін» був введений Скоттом в 1983 році для опису циклічних молекул, що складаються з  $sp^3$  атомів вуглецю та одиниць  $-C\equiv C-$ , що послідовно чергуються [15]. Префікс N відповідає числу вершин циклу, та кількості сторін, з яких і формуються ці «розширені циклоалкани» [22]. На Рис. 1.6 зображені [N]перицикліни з порядком  $N = 3, 4, 5$  та 6.

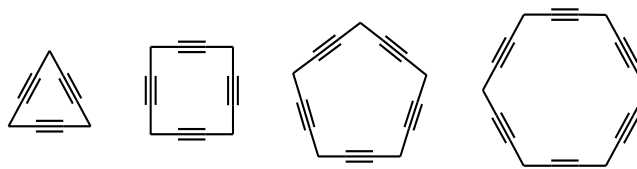
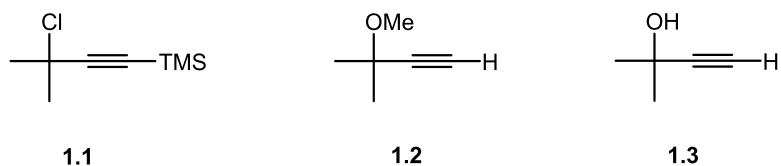


Рис. 1.6. [3], [4], [5] та [6]перицикліни.

### 1.2.1. Синтез перициклінів

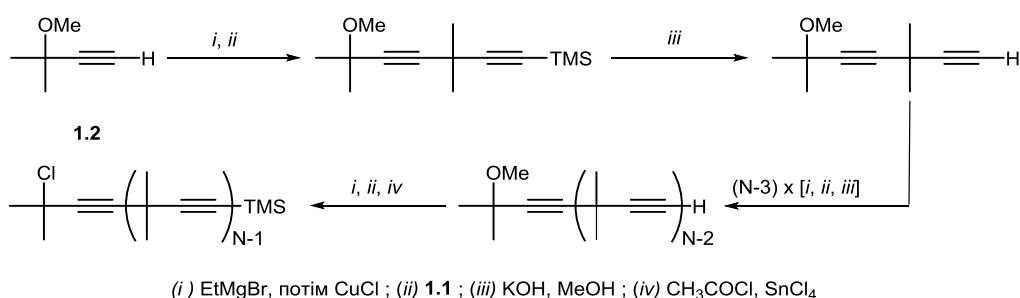
#### 1.2.1.1. Синтез перметильованих перициклінів

Перший синтезований приклад перициклінів, декаметил[5]перициклін, перметильований по п'яти вершинах, був описаний Скоттом та ін. в 1983 [15]. В 1985 році та ж сама група представила синтез аналогів з 6, 7 та 8 вершинами [23]. Незалежно від розміру циклу, ці перицикліни були отримані з двох попередників **1.1** та **1.2**, що містили по п'ять атомів вуглецю та були отримані виходячи з 2-метил-3-ін-2-олу **1.3** (Рис. 1.7).



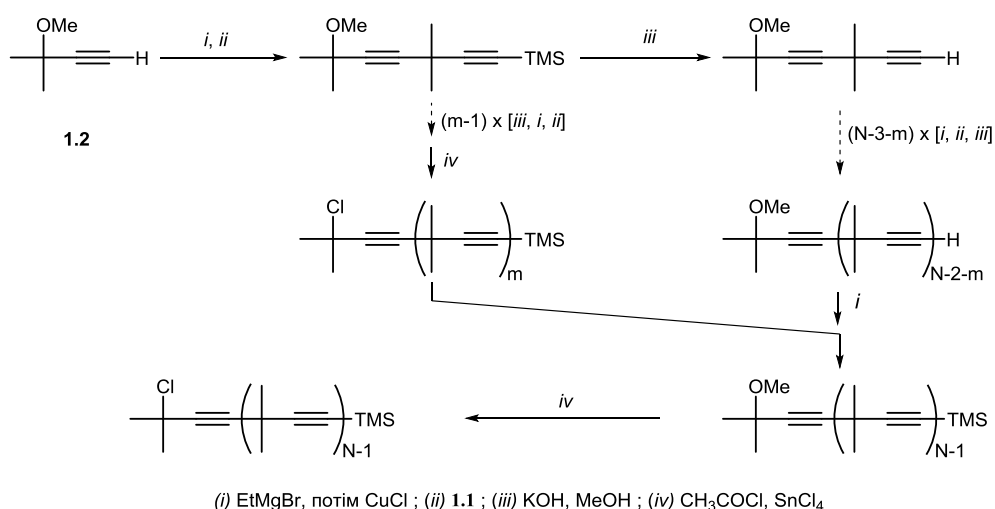
**Рис. 1.7.** Попередники для синтезу перметильованих перициклінів.

Для отримання перметил[N] перициклінів виходячи з даних попередників було використано два підходи. Перший з них полягав в послідовному утворенні алкініл-пропаргілових зв'язків в сполуках **1.1** та **1.2**, що приводило до утворення ациклічного попередника поліацетиленових перициклінів (Рис. 1.8).



**Рис. 1.8.** Схема «послідовного» отримання попередників для синтезу перметильованих [5], [6], [7] та [8] перициклінів.

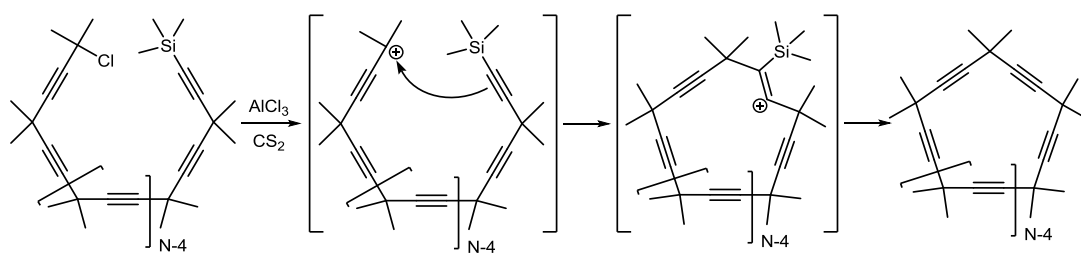
В іншому підході також використовувалась серія формування алкініл-пропаргілових зв'язків, але він включав стадію сполучення «довших ланцюгів», що були попередньо отримані (Рис. 1.9).



**Рис. 1.9.** Схема «з'єднувального» отримання попередників для синтезу перметильованих [5], [6], [7] та [8] перициклінів.

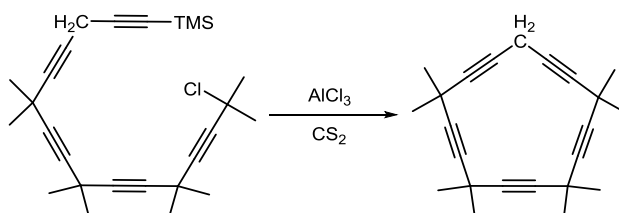


Остання стадія синтезу перициклінів, а саме циклізація була виконана за методикою Утімото [24], що включає нуклеофільну атаку алкінілсиланового кінця ациклічного попередника на інший кінець, що має третинний пропаргіл катіон, отриманий шляхом взаємодії з трихлоридом алюмінію в сірковуглеці (Рис. 1.10). Запропонований Скоттом механізм для циклізації включає вініл катіон стабілізований присутністю  $\beta$  силільної групи [23].



**Рис. 1.10.** Запропонований Скоттом механізм закриття циклу перметильованих [N]перициклінів (N=5, 6, 7, 8).

Перметильовані [5], [6], [7] та [8] перицикліни були отримані з виходами стадії циклізації 35, 22, 6.2 та 1.5%, відповідно. Варто звернути увагу, що були проведені спроби синтезу і [3] та [4] перициклінів, але безуспішно, у випадках цих напружених циклів полімеризація переважала над циклізацією. Також, за методикою циклізації, розробленою для синтезу перметильованих аналогів, було проведено синтез октаметил[5]перицикліну з незаміщеною вершиною через пентаїн з  $\text{CH}_2$  групою між двома фрагментами  $\text{C}\equiv\text{C}$  [23] (Рис. 1.11).



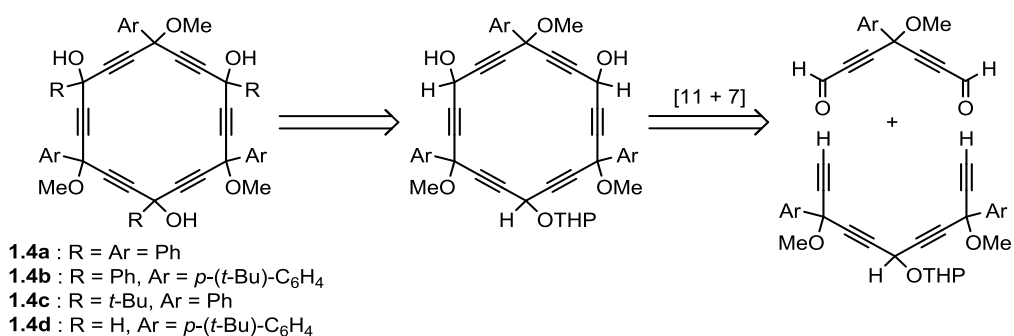
**Рис. 1.11.** Отримання октаметил[5]перицикліну.

### 1.2.1.2. Синтез гексаокси[6]перициклінів

Хоча перметильовані перицикліни й були введені в деякі реакції, їх диметильовані нефункціональні вершини мали обмежені можливості хімічних перетворень. Відомими на сьогоднішній день функціональними перициклінами є похідні, що містять кисень, представники яких є сполуками,

що ідентичні карбінолу (гексагідрокси[6]перицикліни), і можуть бути названі *карбо*-[6]циклітолами [25].

В 1995, а потім в 1998 роках, Уеда та співробітники отримали перші представники гексаокси[6]перициклінів **1.4**, макроциклізацією типу [11 + 7] (Рис. 1.12) [18,19]. Ця стадія, що включає атаку димагнійєвої похідної діацетилену C<sub>11</sub> на діальдегід C<sub>7</sub>, була оптимізована авторами, які показали, що використовуючи SeCl<sub>3</sub> можна подвоїти вихід сполук **1.4** до 14 - 16% в залежності від замісників.



**Рис. 1.12.** Ретросинтез гексаокси[6]перициклінів **1.4** за Уедою.

В 1995 році, паралельно роботі Уеди, Шовен запропонував [9 + 9] стратегію синтезу гексаокси[6]перициклінів з вторинними карбінольними вершинами, розглядаючи їх як попередники для синтезу незаміщеного гексадегідр[18]аннулену [17], який також називають «*карбо*-бенzenом» [13]. Проте, низька стабільність триїналів з вторинними карбінолами в вершинах не дозволила отримати [6]перициклін. Для вирішення цієї проблеми, група Шовена звернула свою увагу на ароматично заміщені похідні з метою підвищення їх стабільності.

Зберігаючи принцип взаємодії динуклеофілу з діелектрофілом для формування циклу C<sub>18</sub> [6]перициклінів, було запропоновано кілька стратегій циклізації типу [(18-*n*) + *n*] (Рис. 1.13).

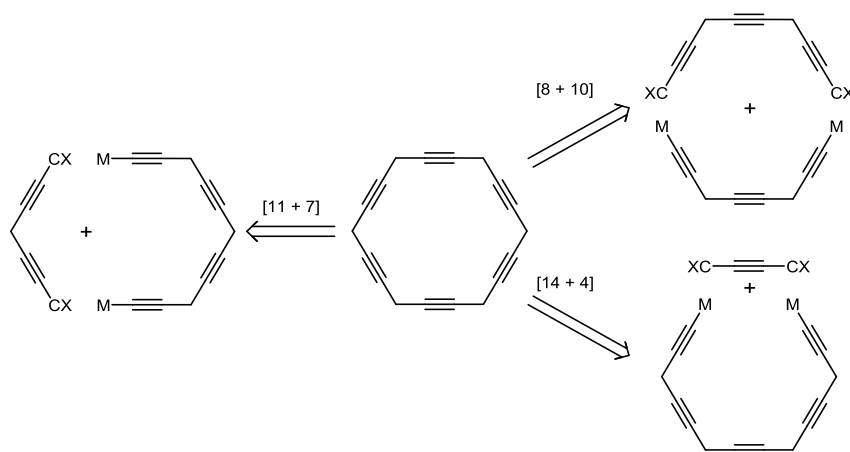


Рис. 1.13. Стратегії [(18- $n$ ) +  $n$ ] отримання циклу C<sub>18</sub> гексаокси[6]перициклінів.

### Стратегія [11 + 7]

Випадок  $n = 7$  відповідає стратегії, що була використана Уедою та співробітниками для отримання гексаокси[6]перициклінів **1.4** (Рис. 1.12). Інші стратегії формування макроциклу C<sub>18</sub> згодом були розроблені групою Шовена, зокрема, стратегії [14 + 4] та [8 + 10] [5,26].

### Стратегія [14 + 4]

Стратегія [14 + 4] заключається у взаємодії C<sub>4</sub> діелектрофілу (добензоїлацетилену) з різними динуклеофілами C<sub>14</sub>. В 2002 році синтетичний підхід типу [14 + 4] було вперше застосовано Муреттом під час виконання дисертації для отримання гексафенілгексаокси[6]перициклінів **1.4e** та **1.4f** [27], які є аналогами сполук **1.4a-d**, отриманих Уедою. В порівнянні з методом [11 + 7] описаним для **1.4a-d**, число стадій синтезу циклу C<sub>18</sub> було знижено з 15 до 8 або 9, в той час як вихід циклізації та загальний вихід були покращені з 14% до 40 % та з 2% до 12%, відповідно (Рис. 1.14).

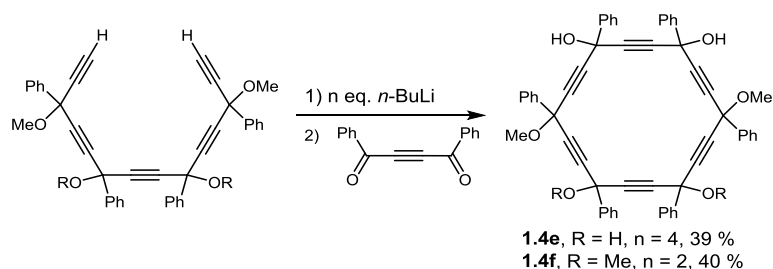
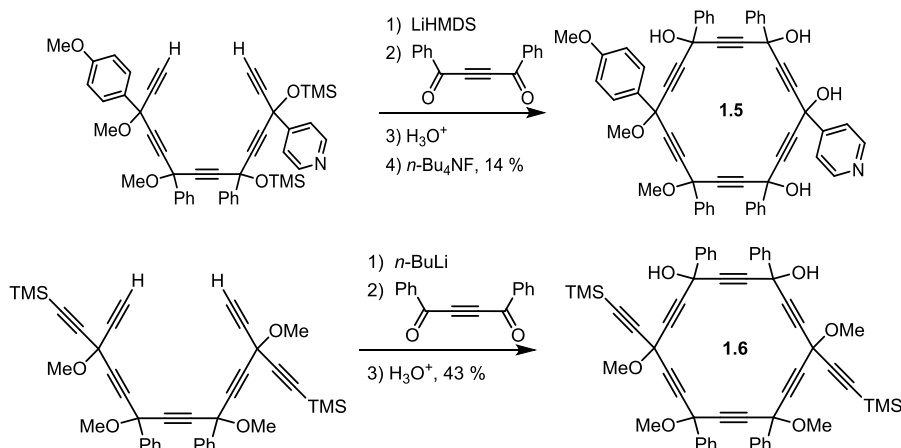


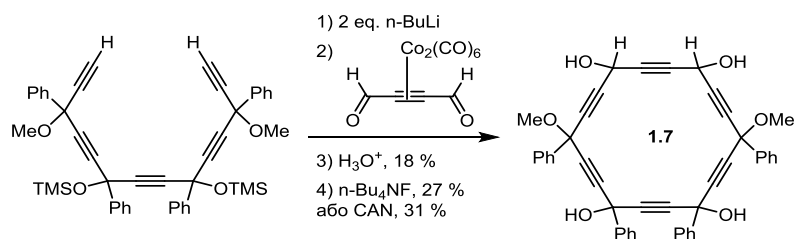
Рис. 1.14. Синтез [14 + 4] гексафеніл-гексаокси[6]перициклінів **1.4e** та **1.4f**.

В 2004 році Саккавіні [20,26,28] використала ту ж саму стратегію для синтезу двох нових гексаокси[6]перидиклінів шляхом заміни замісників у динуклеофілі C14: гексаокси[6]перидикліни **1.5** та **1.6**, були отримані з виходами 14% (циклізації та десилілюванням) та 43% (циклізації), відповідно. (Рис. 1.15).



**Рис. 1.15.** Синтез [14 + 4] гексаокси[6]перидиклінів **1.5** та **1.6**.

Використання в якості діелектрофілу C<sub>4</sub> діальдегіду Муреттом дозволило отримати перший гексаокси[6]перидиклін **1.7** з двома вторинними карбінолами на двох сусідніх вершинах [27] (Рис. 1.16). Через нестабільність бутіндіалу, він використовувався в формі металоорганічного комплексу кобальту, реакційна здатність якого як діелектрофілу вже була описана [29].



**Рис. 1.16.** Синтез [14 + 4] гексаокси[6]перидикліну **1.7**.

### Стратегія [8 + 10]

Стратегія [8 + 10] вперше була реалізована Цзоу в 2006 році, для отримання першого представника гексаокси[6]перидиклінів, що не містив арильних замісників. Реакція дилітієвої солі пентаїну C8 з гептаїном C10 дала гексаалкініл-гексаокси[6]перидиклін **1.8a** з виходом циклізації 34%

[16,30] (Рис. 1.17). [6]Перициклін **1.8a** був успішно переведений в сполуку **1.8b** внаслідок двох стадій з загальним виходом 64%.

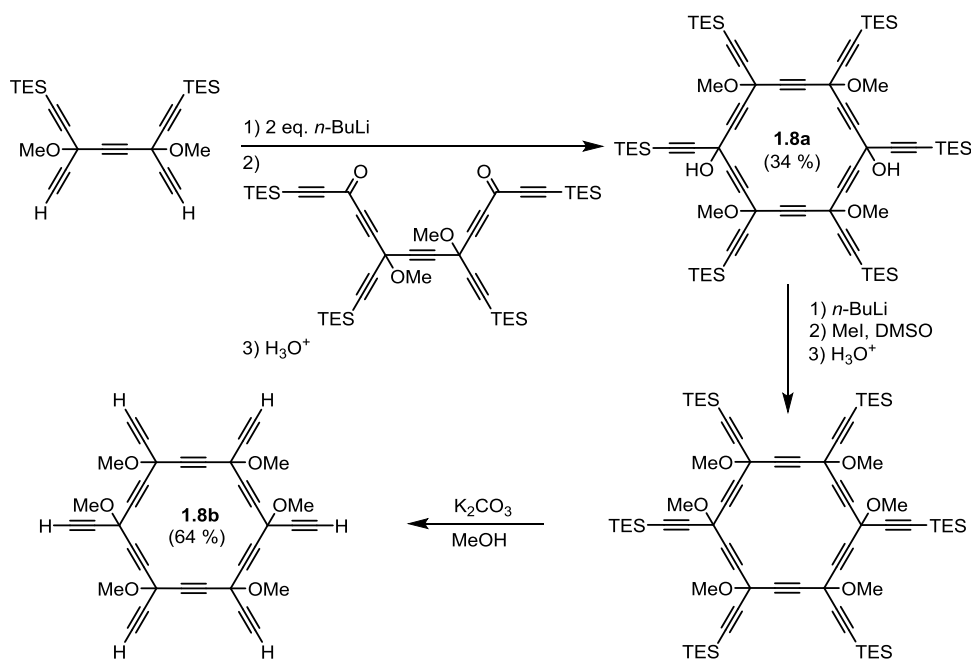


Рис. 1.17. Схема синтезу [8 + 10] гексаалкініл-гексаокси[6]перициклінів **1.8a** та **1.8b**.

Стратегія [8 + 10] була використана і для синтезу іншого гексаокси[6]перицикліну з двома вторинними карбінолами на несуміжних вершинах. Внаслідок взаємодії дилітієвої солі триїну C<sub>8</sub> **1.9** та діальдегіду C<sub>10</sub> **1.10** в 2004 році Соула отримав [6]перицикліндіол **1.11** з виходом циклізації 12% [26] (Рис. 1.18).

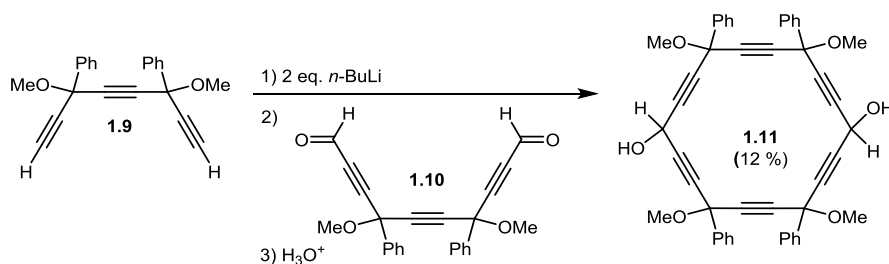


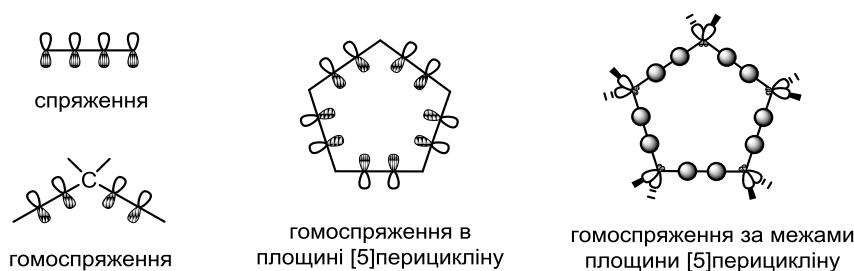
Рис. 1.18. Схема синтезу [8 + 10] тетрафеніл[6]перицикліндіолу **1.11**.

## 1.2.2. Властивості перициклінів

### 1.2.2.1. Гомоароматичність

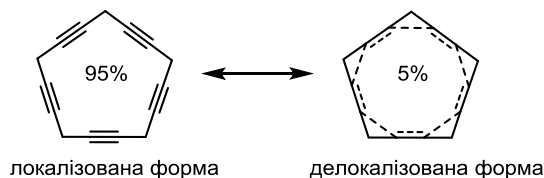
Перметильовані перицикліни були використані в якості об'єктів для дослідження гомоароматичності нейтральних молекул, концепції, що була запропонована Вінштейном в 1959 році [31]. Дійсно, можна припустити, що

дві ортогональні  $\pi$  системи перициклінів можуть привести до гомodelокалізації електронів та/або гомоароматичності (Рис. 1.19).



**Рис. 1.19.** Приклади спряження та гомоспряження.

На основі DFT (Density Functional Theory) розрахунків, Шлейер та співробітники показали, що, незважаючи на те, що [5]перициклін плоский, він не є гомоароматичним [32]. В 2003 році Лепеті провела з аналогічними рівнями ELF-аналіз (Electron Localization Function) для [N]перициклінів (N = 3-6) для встановлення мезомерії між локалізованими та делокалізованими формами Льюїса [33] (Рис. 1.20). Цей аналіз допоміг підтвердити та узагальнити результати Шлейєра. Тим не менш, гомodelокалізація в [3]перицикліні досягла 8%.



**Рис. 1.20.** Резонансні структури Льюїса з оцінкою гомоароматичності для [5]перицикліну (за даними ELF-аналізу).

#### 1.2.2.2. Фізико-хімічні та спектроскопічні властивості

Незважаючи на свою природну ненасиченість, функціоналізовані перицикліни відносно стабільні, наприклад, для їх перметильованих представників температура плавлення становить від 173 до 250 °С. Хімічні зсуви протонів як замісників, так і самого циклу аналогічні зсувам протонів ациклічних гомоспряжених поліацетиленів. Спектри  $^1\text{H}$  ЯМР гексаокси[6]перициклінів, отриманих у вигляді складних сумішей діастереомерів, зазвичай мають велику кількість сигналів.

Конформаційний аналіз [N]перициклінів був проведений за допомогою розрахунків молекулярної механіки з використанням силового поля MM2

[22]. Він показав, що [3] та [4]перцикліни повинні мати плоску геометрію, тоді як [5] та [6] перцикліни можуть приймати не лише всі конформації характерні циклоалканів (крісло, ванна, конверт), а й ті, що заборонені торсійною енергією у випадку циклоалканів ("твіст"). Ця геометрія є дозволеною через зменшення напруги циклу за рахунок ацетиленових одиниць, що можуть дещо деформуватись (Рис. 1.21).

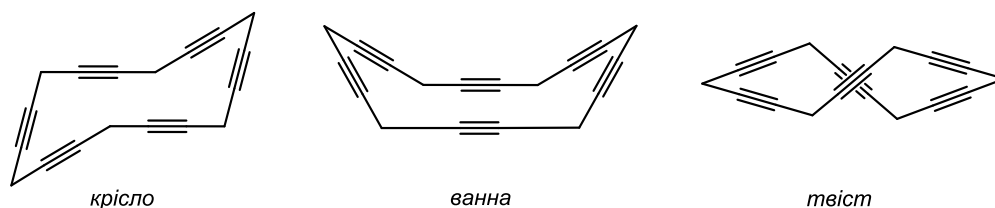


Рис. 1.21. Допустимі конформації для [6]перцикліну C<sub>18</sub>H<sub>12</sub>.

Дані про структуру одного зі стереомерів [6]перцикліну **1.8b**, були отримані за допомогою РСА [16,30] (Рис. 1.22).

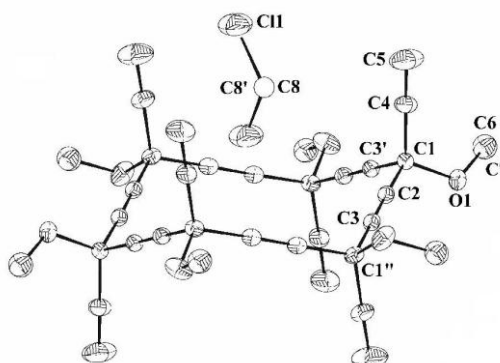


Рис. 1. 22. Молекулярний вигляд **1.8b** за даними РСА.

В кристалічному стані гексаєтиніл-гексаокси[6]перциклін **1.8b** приймає конформацію крісла. Для даної молекули не спостерігається ніякої тенденції до вирівнювання довжин зв'язків - середні довжини *ендо*-циклічних зв'язків C<sub>sp</sub>-C<sub>sp</sub> та C<sub>sp</sub>-C<sub>sp3</sub> становлять 1,19 Å та 1,48 Å, відповідно, що є типовими довжинами C-C зв'язків.

### 1.2.2.3. Хімічні властивості перциклінів

Перші дослідження реакційної здатності цього сімейства сполук були проведені на перметильованих [N]перциклінах з нефункціоналізованими





моноприєднання з виходом 22%, що вказує на ймовірність послідовного додавання двох різних нуклеофілів.

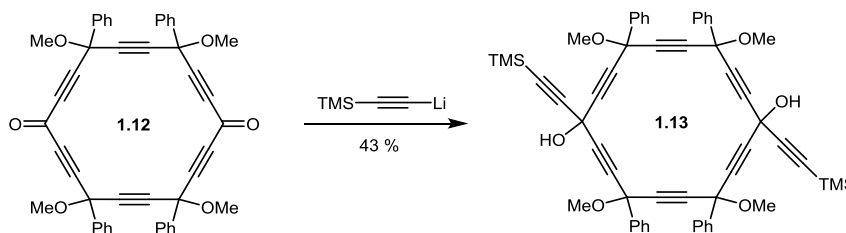


Рис. 1.25. Синтез діалкінілтетраметокси[6]перидікліну **1.13**.

Фундаментальною хімічною властивістю гексаокси[6]перидіклінів є їхня здатність відновлюватись до *карбо*-бензенів під дією дихлориду олова в кислому середовищі. Вперше проведена в 1995 році Уедою [18,19] реакція ароматизації, фактично, складалась з відновлювального елімінування трьох фрагментів 1,4-діокси-2-бутинів до відповідних бутатриєнів (Рис. 1.26). Найбільш підходящою відновлюючою системою для подібних перетворень є  $\text{SnCl}_2$  в присутності  $\text{HCl}$  [35] (проте, на деяких об'єктах, відновлення проводять за допомогою  $\text{SnCl}_2$  без  $\text{HCl}$ ).

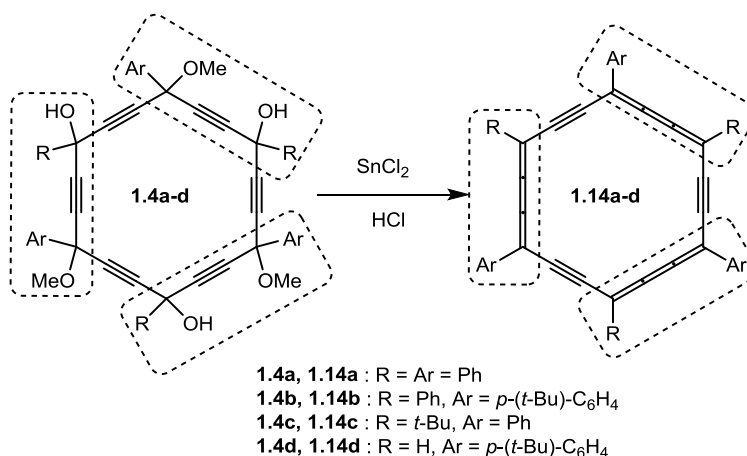


Рис. 1.26. Відновлення гексаокси[6]перидіклінів в кислому середовищі.

Слід зазначити, що жоден з можливих продуктів часткового відновлення гексаокси[6]перидіклінів, що мали б представляти собою макроцикл з одним або двома бутатриєновими фрагментами не був описаним до 2010 року. Це легко пояснити тим, що ароматичність циклу *карбо*-бензену є рушійною силою останньої стадії відновлення. Проте, в ході реакції відновлення сполуки **1.15**, Леройеру вдалось виділити не лише *карбо*-бензен **1.16**, але й

інші продукти відновлення [21,36], які були ідентифіковані як карбо-циклогексадієн **1.17** та дигідро-карбо-бензен **1.18** (Рис. 1.27). Варто відзначити, що отриманий карбо-циклогексадієн **1.17** може бути відновленим до карбо-бензену **1.16**, що вказує саме на те, що карбо-циклогексадієн **1.17** є «недовідновленим» продуктом реакції, в той час, як відновлення карбо-бензену **1.16** до дигідро-карбо-бензену **1.18** в умовах реакції відновлення перициклінів не відбувається.

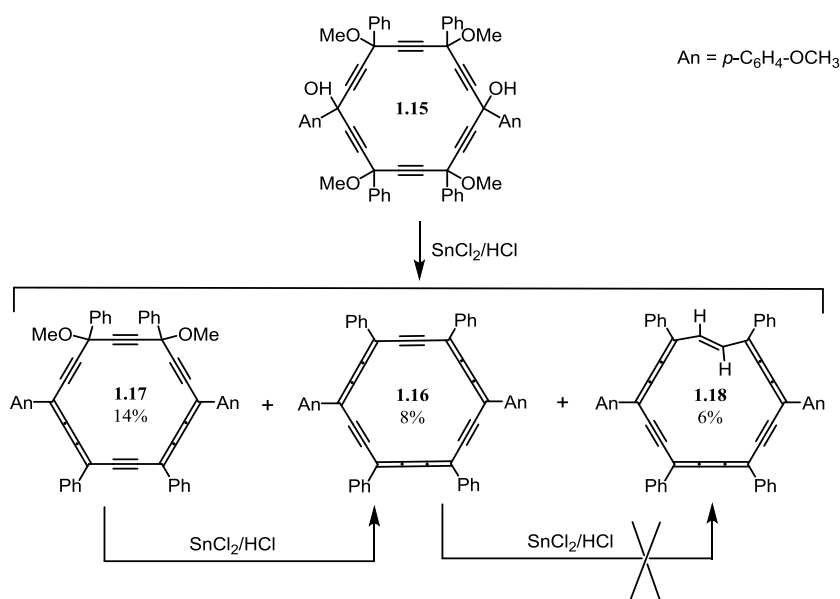


Рис. 1.27. Продукти відновлення [6]перицикліндіолу **1.15**.

#### 1.2.2.4. Стереохімія

У всіх описаних вище випадках окси[6]перицикліни отримували у вигляді складних сумішей діастереомерів. Так, в спектрі <sup>1</sup>H ЯМР [6]перицикліндіону **1.12**, отриманого окисненням [6]перицикліндіолу **1.11** (Рис. 1.24), спостерігається вісім сигналів протонів метоксигруп (Рис. 1.28). В 2009 році Лероєру вдалось розділити суміш діастереомерів сполуки **1.12**,

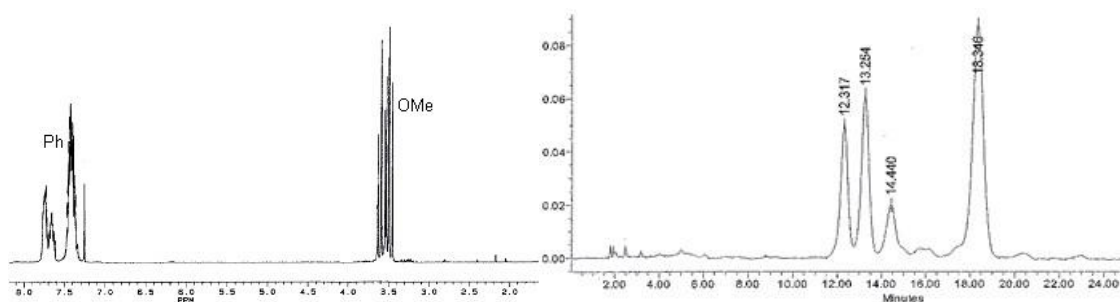


Рис. 1.28. Спектр <sup>1</sup>H ЯМР (ліворуч) та хроматограма (праворуч) суміші ізомерів **1.12**.

відділивши один з них в індивідуальному стані, за допомогою ВЕРХ [34]. В спектрі  $^1\text{H}$  ЯМР відділеного діастереомеру спостерігається лише один сигнал протонів метоксигруп (Рис. 1.29).

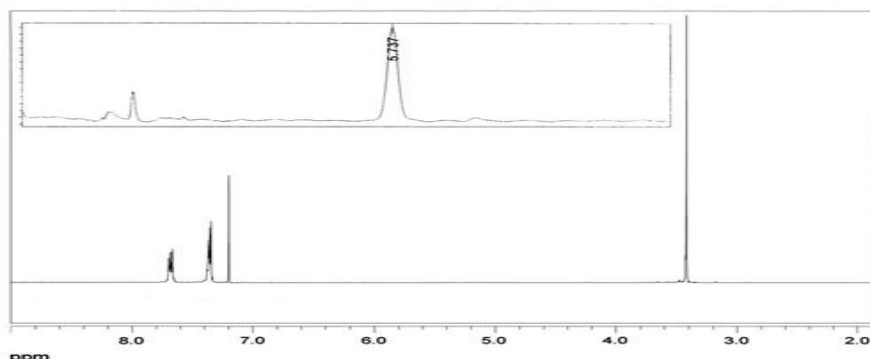
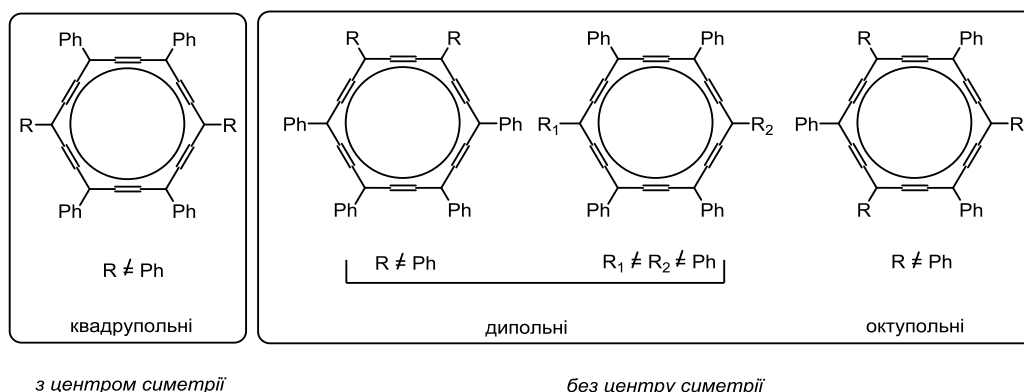


Рис.1.29. Хроматограма та спектр  $^1\text{H}$  ЯМР виділеного діастереомеру **1.12**.

### 1.3. Карбо-бензени

*Карбо-бензени*, що були отримані на момент початку даної роботи містили в своєму складі три різні типи замісників. Залежно від характеру заміщення, вони можуть бути розділені на дві основні групи: з центром симетрії та без нього. Перша група включає квадрупольні структури, а друга дипольні та октупольні (Рис. 1.30).

Виходячи з даної класифікації, можна передбачати можливі фізико-хімічними властивості *карбо-бензенів*, зокрема фотофізичні. Наприклад, якщо *карбо-бензени* без центральної симетрії можуть проявляти властивості в нелінійній оптиці (НЛО) другого порядку (квадратичну гіперполяризацію), то центросиметричні *карбо-бензени* можуть проявляти НЛО властивості вищого, третього порядку (кубічну гіперполяризацію) [36].



з центром симетрії

без центру симетрії

Рис. 1.30. Класифікація мультипольних *карбо-бензенів* в залежності від типу та положення замісників в циклі.

### 1.3.1 Синтез карбо-бензенів

Серед перших синтезованих Уедою та співробітниками 1995 році представників карбо-бензенів був один «вироджений» та три октупольних [18]. Синтез моделей з іншими варіантами заміщення в ядрі пізніше було проведено групою Шовена [5,21,26].

#### 1.3.1.1. «Вироджені» карбо-бензени

Гексафеніл-карбо-бензен **1.14a**, що спочатку був отриманий з [6]перциклінтриолу **1.4a** з виходом 59% [18], також був отриманий виходячи з [6]перцикліндіолу **1.4e** та [6]перциклінтетраолу **1.4f**, але зі значно нижчими виходами, що склали 12% та 22%, відповідно (Рис. 1.31).

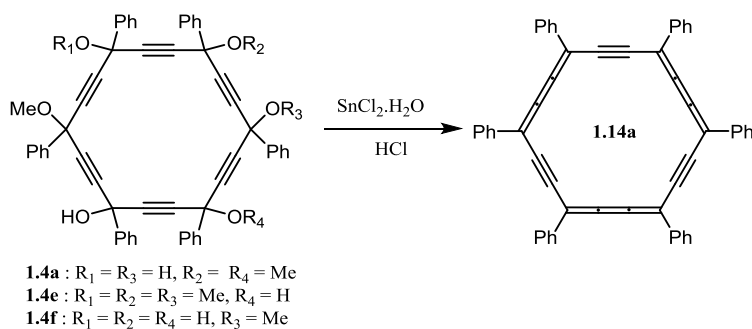


Рис. 1.31. Остання стадія синтезу гексафеніл-карбо-бензену **1.14a**.

Модифікація загального методу відновлення системою  $\text{SnCl}_2/\text{HCl}$  гексаєтиніл-гексаокси[6]перцикліну **1.8a** дозволила отримати гекса(триетилсилілетиніл)-карбо-бензен **1.19** [16,30]. Для успішного проведення цієї стадії було використано послідовне комплексоутворення за участю  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ , відновне елімінування та обробку  $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$  (CAN). Таким чином, очікуваний карбо-бензен **1.19** був ізольований з виходом 12% в три стадії, у вигляді червоно-оранжевого масла [16,30] (Рис. 1.32). Маслянистий характер утвореного карбо-бензену було пояснено наслідком присутності в молекулі шести гнучких триетилсилільних груп.

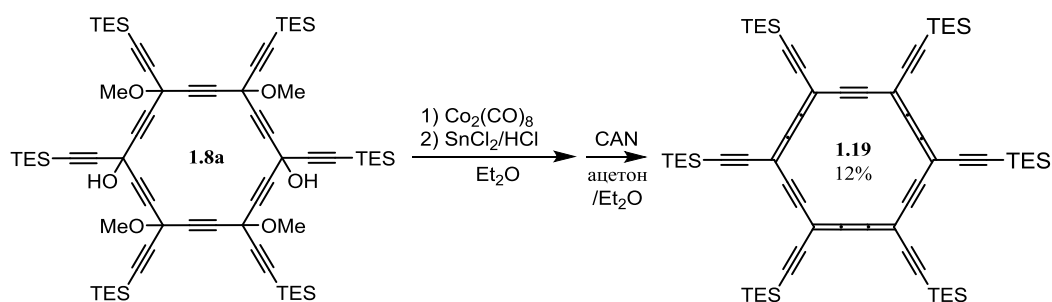


Рис. 1.32. Останні стадії синтезу гекса(триетилсилілетиніл)-карбо-бензену **1.19**.

Спроба десилілування *карбо*-бензену **1.19** була проведена обробкою ТБАФ, проте, отриманий продукт так і не був охарактеризований як повний *карбо*-бензен  $C_{30}H_6$  **1.20** через те, що отриманий продукт був абсолютно нерозчинним в будь-яких розчинниках (Рис. 1.33).

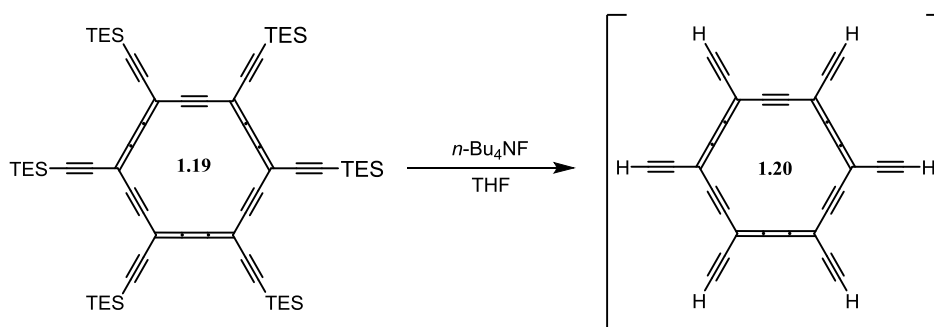


Рис. 1.33. Спроба отримання повного *карбо*-бензену **1.20**.

### 1.3.1.2. Квадрупольні *карбо*-бензени

Перший приклад квадрупольних *карбо*-бензенів **1.21** був отриманий відновлювальною ароматизацією біс(триметилсилілетиніл)-гексаокси[6]періцикліну **1.6** з виходом 10 % [20] (Рис. 1.34).

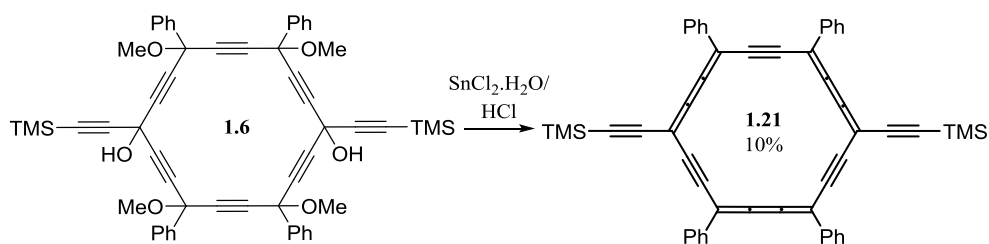


Рис. 1.34. Остання стадія синтезу *карбо*-бензену **1.21**.

Квадрупольний *карбо*-бензен **1.22** з двома незаміщеними *пара* положеннями був отриманий виходячи з тетрафеніл-гексаокси[6]періцикліну **1.11** (Рис. 1.35). Він не був ізольований в індивідуальному вигляді, проте його утворення було підтверджене внаслідок аналізу утвореної суміші за

допомогою ЯМР та мас-спектроскопії (Maldi-TOF, RMN  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ , HSQC, HMBC) [20].

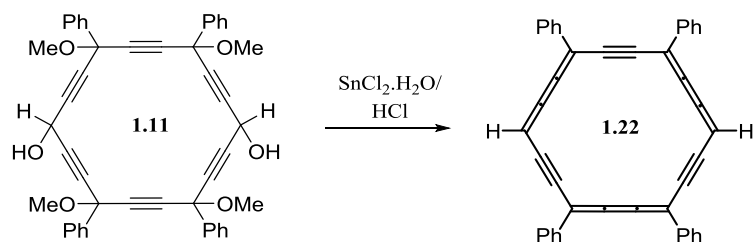


Рис. 1.35. Остання стадія синтезу карбо-бензену **1.22**.

Ще один представник квадрупольних карбо-бензенів **1.16** був нещодавно отриманий виходячи з [6]періцикліну **1.15** з виходом 8% [21,36] (Рис. 1.36).

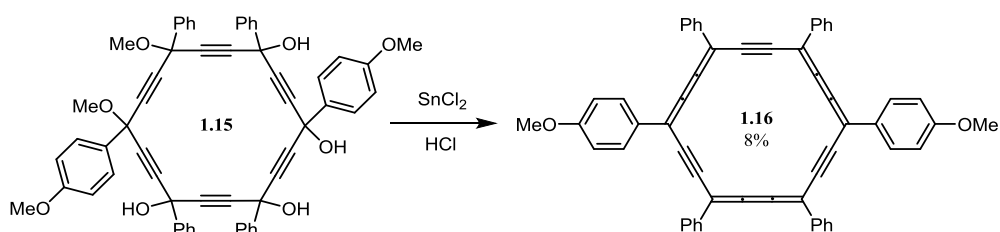


Рис. 1.36. Остання стадія синтезу карбо-бензену **1.16**.

### 1.3.1.3. Октупольні карбо-бензени

Як було згадано вище, перші синтезовані Уедою та співробітниками 1995 році представники карбо-бензенів, окрім **1.4a**, були октупольними молекулами [18]. В 1998 році цією ж групою вчених було описано ще один октупольний карбо-бензен **1.4d** [19] (Рис. 1.37).

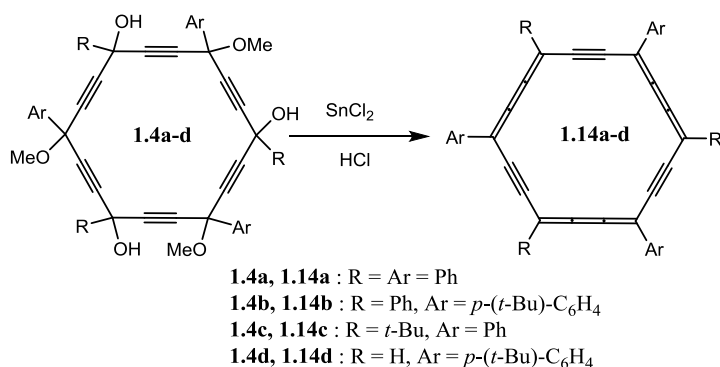


Рис. 1.37. Остання стадія синтезу октупольних карбо-бензенів **1.14a-d**.

### 1.3.1.4. Дипольні карбо-бензени

Перший дипольний карбо-бензен, тетрафеніл-карбо-бензен **1.23** було отримано з виходом 5% внаслідок обробки [6]періцикліну **1.7** SnCl<sub>2</sub>/HCl при

низькій температурі [27]. *Карбо*-бензен **1.23** був виділений за допомогою хроматографії в вигляді суміші з невідомим продуктом. Чистий продукт було одержано лише у вигляді кристалів, РСА яких дозволив охарактеризувати його структуру [5,27] (Рис.1.38).

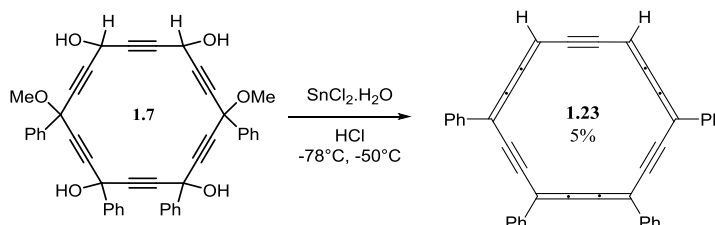


Рис.1.38. Остання стадія синтезу тетрафеніл-*карбо*-бензену **1.23**.

Тетрафеніл-анізил-піридиніл-*карбо*-бензен **1.24**, що містив в *пара* положеннях донорну та акцепторну групи, був першим прикладом *карбо*-бензів з трьома різними типами замісників в циклі [20,28]. Він був отриманий внаслідок обробки  $\text{SnCl}_2/\text{HCl}$  попередника **1.5** (Рис.1.39). Вихід сполуки **1.24** на стадії відновлення склав 16%, сполука представляла собою стійку тверду речовину фіолетово-чорного кольору.

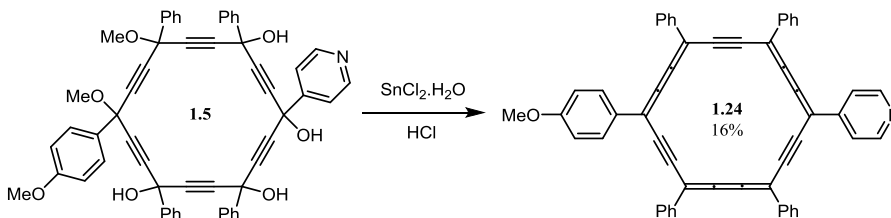


Рис 1.39. Остання стадія синтезу *карбо*-бензену **1.24**.

### 1.3.2. Властивості *карбо*-бензенів

Незважаючи на свою ненасичену структуру, відомі представники *карбо*-бензенів є стійкими сполуками. Всі вони були отримані в вигляді твердих речовин і мають високу температуру плавлення. Лише гексаалкініл-*карбо*-бензен **1.19** був отриманий у вигляді масла, що може бути пояснено наявністю шістьох триетилсилільних замісників.

Структура Кекуле *карбо*-бензену складається з бутатриєнових та ацетиленових фрагментів, що послідовно чергуються. В той час як ізольовані діалкінілбутатриєни надзвичайно чутливі, стабільність *карбо*-бензенів може

бути віднесена до їхнього ароматичного характеру. Ароматичність карбо-бензенів стала предметом численних теоретичних досліджень.

Згідно визначенню IUPAC, ароматичність можна охарактеризувати як: «поняття просторової та електронної структури циклічних молекулярних систем, що відображає ефекти циклічної делокалізації електронів, які забезпечують підвищену термодинамічну стабільність цих систем (в порівнянні з ациклічними структурними аналогами) та тенденцію до збереження структурного типу в ході хімічних перетворень...» [37,38]. Говорячи про стабілізацію циклічних структур порівняно з «ациклічними аналогами» ароматичність з'являється як енергетично-топологічне поняття, яке можна приблизно оцінити за фізико-хімічними спостереженнями. «Ациклічні аналоги» насправді можуть бути навіть неіснуючими хімічними сполуками, а «плодом уяви з топологічними межами» [39].

Критерії оцінки ароматичності можуть бути розділені на дві категорії залежно від контексту спостереження - статичні (ізольовані молекули) та динамічні (молекула піддається дії зовнішнього магнітного поля). Енергетичні критерії (ентальпія реакцій) та структурні (зміна довжин зв'язків) зумовлюють принципово різні магнітні критерії (ЯМР, зміни магнітної чутливості) (Таблиця 1.1.) [25].

Таблиця 1.1

Класифікація критеріїв ароматичності

Контекст	Статичні		Динамічні	
Критерії	Структурні	↔	Енергетичні	Магнітні
Спостереження	Геометрія		Ентальпія реакцій	ЯМР, магнітне сприйняття
Індекси	Симетрія, довжини зв'язків, ...		Правило Хюкеля, ASE, RE, ...	(дез)екранування ядер, NICS, ...

«Структурну» ароматичність можна оцінити за середніми довжинами зв'язків та відхиленнями від цього середнього значення.



«Енергетична» ароматичність може бути оцінена через ентальпії реакцій з розкриттям циклу. Резонансні енергії (RE), такі як резонансна енергія Бреслоу (BRE), розраховуються за методом Хюккеля, в той час як для розрахунку енергій ароматичної стабілізації (ASE) використовують неемпіричні методи (*ab initio*) [36].

«Магнітна» ароматичність, зазвичай визначається кількісно за допомогою ЯМР, дезекрануванням ядер та незалежного хімічного зсуву центру циклу (NICS: «Nucleus Independent Chemical Shift»), як було запропоновано Шлейером в 1996 р. [40].

### 1.3.2.1. Структурні та енергетичні критерії ароматичності

В 1998 році Уеда та співробітники показали площинність та рівномірність довжин зв'язків макроциклу в гексафеніл-карбо-бензені **1.14a**, структура якого була вивчена за допомогою РСА [19]. Згодом ці спостереження були підтверджені для інших структур карбо-бензенів [21,27,28]. В експериментальних структурах (Рис. 1.40), "сторони" С-С-С-С, складаються з центрального короткого  $C_{sp}-C_{sp}$  близького до 1.22 Å, та двох довших  $C_{sp}-C_{sp^2}$  зв'язків порядку 1.38 Å, які можуть розглядатися в якості зв'язку середнього між ацетиленовими та бутатриєновими складовими. Ці спостереження можуть бути порівняні з випадком бензену, в якому довжини

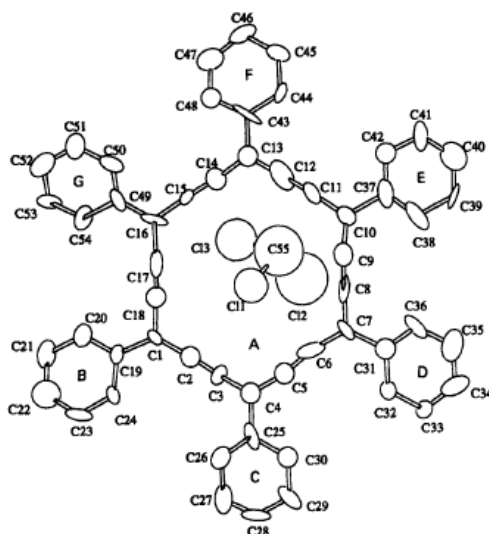


Рис. 1.40. Молекулярний вигляд карбо-бензену **1.14a** за даними РСА.[19]

C-C зв'язків мають проміжне значення між простими та подвійними зв'язками. Довжина «сторони» становить близько 3,98 Å, що майже втричі більше значення для бензену ( $3 \times 1.40 \approx 4.20$  Å). Кути при вершинах мають значення між  $116^\circ$  та  $121^\circ$ , спостерігається незначне відхилення 18 атомів вуглецю макроциклу від середньої площини циклу. Варто відзначити, що фенільні замісники знаходяться не в одній площині з макроциклом *карбо*-бензену. Це відхилення пов'язане з відштовхуванням Ван дер Ваальса між двома сусідніми *орто*-фенільними протонами.

Значна кількість теоретичних досліджень *карбо*-бензену була проведена К. Лепеті. Структура *карбо*-бензену  $C_{18}H_6$  була оптимізована в розрахунку DFT (B3PW91/6-31G\*\*) [41], і отримана  $D_{6h}$  геометрія підтверджує вирівнювання довжин зв'язків  $C_{sp}-C_{sp}$  (1.239 Å) і  $C_{sp}-C_{sp^2}$  (1.369 Å) (Рис. 1.41).

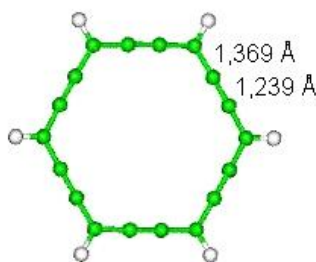


Рис. 1.41. Геометрія оптимізованого *карбо*-бензену  $C_{18}H_6$  (розрахунки B3PW91/6-31G\*\*).

Тобто, цикл *карбо*-бензену можна описати двома еквівалентними резонансними структурами Кекуле (Рис. 1.42).

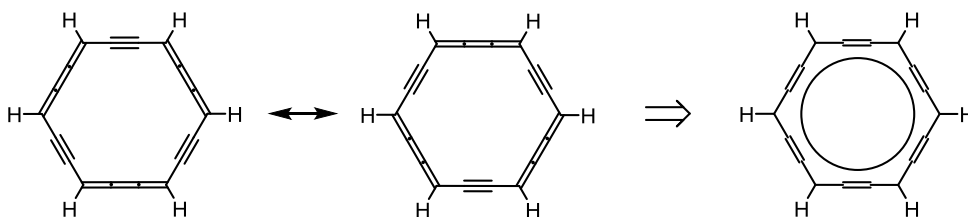


Рис. 1.42. Резонансні структури ядра *карбо*-бензену.

Енергії резонансу (RE) та ароматичної стабілізації (ASE) *карбо*-бензену були розраховані на рівні DFT і показали, що енергетично *карбо*-бензен втричі менш ароматичний, ніж бензен [39].

### 1.3.2.2. Магнітні критерії ароматичності

Експериментальні хімічні зсуви протонів макроциклу  $C_{18}$  або його замісників можуть слугувати для оцінки «магнітної» ароматичності карбо-бензену. Хімічні зсуви в  $^1H$  ЯМР представників карбо-бензенів наведені в Таблиці 1.2 [16,19-21].

Таблиця 1.2

Хімічні зсуви  $^1H$  ЯМР (в м.ч.) карбо-бензенів в розчині  $CDCl_3$ .

Сполука протон	1.14a	1.14b	1.14c	1.14d	1.16	1.21	1.22	1.23	1.24
H	-	-	-	9.87	-	-	9.90	9.70	-
<i>o</i> - $C_6H_5$	9.49	9.45; 9.38	9.52	9.50	9.58	9.44	9.58	9.55	9.23
<i>m</i> - $C_6H_5$	8.01	8.02; 8.00	7.94	8.00	8.02	7.91	8.01	8.05	-
<i>p</i> - $C_6H_5$	7.74	7.73	7.67	-	7.75	7.70	7.75	7.77	7.42

У всіх випадках, безпосереднього з'єднання протонів з макроциклом **1.14d**, **1.22**, **1.23** їхні сигнали сильно зміщені в слабке поле, до 9.9 м.ч., більш ніж на 4 м.ч. в порівнянні з хімічними зсувами цих протонів, що спостерігалися в попередниках - гексаокси[б]перициклінах. Сигнали орто-протонів арильних замісників мають хімічні зсуви 9.23 – 9.58 м.ч. або на 2 м.ч. більше, ніж у попередників [б]перициклінів.

Значення NICS (0), обчислені за допомогою B3LYP/6-31+G\*\* для карбо-бензенів **1.14a**, **1.23** та  $C_{18}H_6$  є негативними (відповідно, -13.5, -14.8 та -17,9 м.ч.) і значно нижчими, ніж розраховано для бензену (-8.0 м.ч.) [20]. Отже, магнітно, карбо-бензен є більш ароматичним, ніж бензен.

## 1.4. Висновки

Хімія карбо-бензенів, що починається з 1995 року, є досить новим, але надзвичайно цікавим напрямком досліджень в органічній хімії. Незважаючи на дослідження в цій області, кількість отриманих карбо-бензенів є недостатньою для узагальнення їхньої поведінки, впливу замісників на центральне ядро. Отже, синтез представників карбо-бензенів з різними

замісниками, викликає надзвичайний інтерес. Зокрема, дуже цікавими є квадрупольні *карбо*-бензени з хромофорними замісниками, якими можуть виступати гетероциклічні системи.

Одним з ключових напрямків дослідження *карбо*-бензенів є їх ароматичність. Для поглиблення розуміння цього феномену цікавим залишається порівняння властивостей представників цього класу сполук з подібними за структурою, але неароматичними сполуками.

Таким чином, аналіз літературних даних дав нам змогу визначити найбільш актуальні питання хімії *карбо*-бензенів.

## РОЗДІЛ 2. КАРБО-БЕНЗЕНИ З ФЛУОРЕНОВИМИ ЗАМІСНИКАМИ

### 2.1. Синтез тетрафеніл-тетраметокси[6]перциклін-1,10-діону - ключового попередника квадрупольних карбо-бензенів

Перед тим як обговорювати синтез квадрупольних карбо-бензенів (про які надалі і йтиме мова) варто сказати кілька слів відносно синтезу ключового попередника квадрупольних карбо-бензенів - тетрафеніл-тетраметокси[6]перциклін-1,10-діону **1.12**. Першим «загальним» попередником в синтезі сполуки **1.12** виступає триїн **1.9**. В ході даної роботи для отримання сполуки **1.9** було використано два підходи, що були розроблені раніше групою Шовена.

#### 2.1.1. Синтез 3,6-диметокси-3,6-дифенілокта-1,4,7-триїну

##### 2.1.1.1. Синтез триїну виходячи з біс-триметилсилілацетилену

Перший підхід представляє собою шестистадійний синтез виходячи з біс-триметилсилілацетилену і дає можливість отримати сполуку **1.9** з загальним виходом для шести стадій 58% [27,42]. Вихідною речовиною для даного синтезу виступає комерційно доступний біс-триметилсилілацетилен **2.1**. Даний шлях синтезу являє собою побудову «вуглецевого скелету» за допомогою послідовних додавань ацетиленових одиниць до  $\alpha$ -інону **2.2**, який отримується в одну стадію виходячи зі сполуки **2.1** (Рис. 2.1).

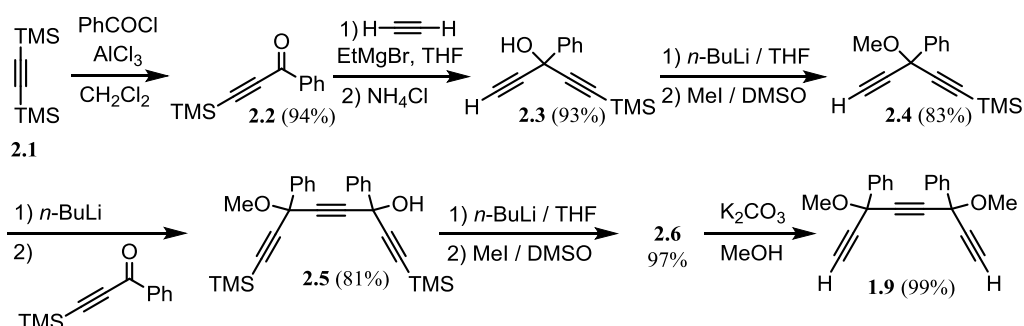


Рис. 2.1. Схема синтезу сполуки **1.9** виходячи з біс-триметилсилілацетилену.

##### 2.1.1.2. Синтез триїну через дибензоїлацетилен

Дана методика була розроблена Цзоу і представляє собою синтез через отримання дибензоїлацетилену **2.7** в якості попередника [26]. Ця стратегія є

більш простою, оскільки використання симетрії триїну **1.9** дозволяє одночасно приєднувати два ацетиленові фрагменти до дибензоїлацетилену **2.7**. Дибензоїлацетилен було отримано за методикою, що була описана Шустером в 1989 році [43] (Рис. 2.2).

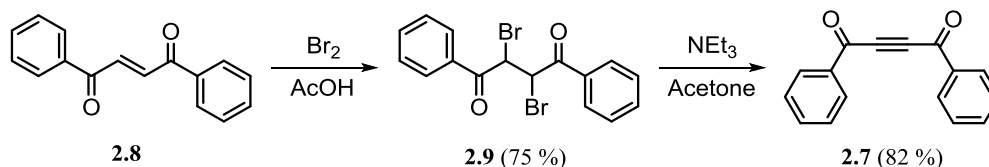


Рис. 2.2. Синтез дибензоїлацетилену **2.7**.

Подальша модифікація продукту **2.7** була проведена за описаною раніше методикою [26], яка включає стадію подвійного приєднання літієвої похідної триметилсилілацетилену до сполуки **2.7** з утворенням триїндіолу **2.10** з виходом 69%. Метилування двох гідроксигруп сполуки **2.10** та зняття TMS захисту в сполучі **2.6** дозволило отримати триїн **1.9** (Рис.2.3).

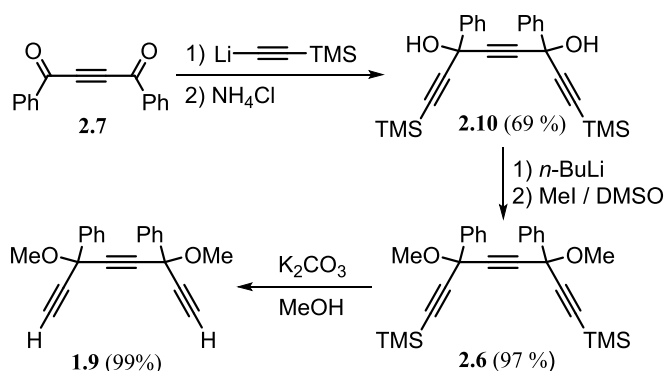


Рис. 2.3. Синтез окта-1,4,7-триїну **1.9** виходячи з дибензоїлацетилену.

Триїн **1.9** був отриманий в п'ять стадій з комерційно доступної сполуки **2.8** з загальним виходом 46%. Варто відзначити, що перший метод синтезу триїну **1.9** є більш прийнятним, незважаючи на одну додаткову стадію (шість замість п'яти), за рахунок вищих виходів та дешевших вихідних речовин.

### 2.1.2. Синтез 4,7-диметокси-4,7-дифенілдека-2,5,8-триїндіалу

Наступним ключовим попередником для отримання [6]періцикліндіону **1.12** є  $C_{10}$  діальдегід **1.10**, що був отриманий за описаними методиками [34] в дві стадії виходячи з  $C_8$  триїну **1.9**. Синтез полягає в подвійному

гідроксиметилюванні  $C_8$  триїну **1.9** параформальдегідом та подальшому окисненні отриманого діолу **2.11** за допомогою IBX. Обидві стадії даного перетворення проведено з високими виходами (Рис. 2.4).

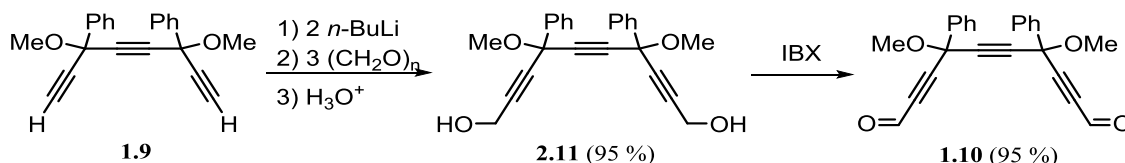


Рис. 2.4. Схема синтезу  $C_{10}$  діальдегіду **1.10** виходячи з  $C_8$  триїну **1.9**.

### 2.1.3. Стадія [8 + 10] макроциклізації

Однією з найважливіших стадій всього синтезу квадрупольних карбо-бензенів є стадія формування макроциклу  $C_{18}$ . Велика кількість науковців займалась вивченням перебігу даної циклізації: в 2002 році Соула проводив дану реакцію, використовуючи дилітієву похідну триїну **1.9**, що дозволило отримати [6]періцикліндіол **1.11** з виходом 12% [27], в 2006 Цзоу вдалося підвищити вихід цієї стадії до 26% внаслідок використання магнієвої похідної триїну [30], а в 2009 Лероєр зміг досягнути на цій стадії виходу в 31%, за рахунок одночасного додавання розчинів діальдегіду **1.10** та димагнієвої похідної триїну **1.9** в реактор, що містив чистий розчинник [34].

Нами було використано методику розроблену Лероєром. проте, її модифікація, а саме збільшення кількості EtMgBr до 2.1 моль на 1.0 моль триїну **1.9** дозволила нам отримати [6]періцикліндіол **1.11** з виходом 38% (Рис.2.5). Варто відзначити, що для успішного проведення даної реакції необхідно проводити її в дуже розведеному розчині – 1 л розчинника на 1 г вихідного триїну **1.9**.

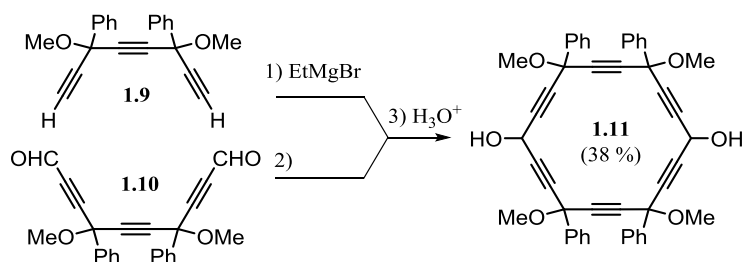


Рис.2.5. Схема синтезу діолу **1.11** внаслідок [8 + 10] макроциклізації.

### 2.1.4. Окиснення [6]периклїндіолу до [6]периклїндіону

Отриманий внаслідок [8 + 10] макроциклїзації [6]периклїндіол **1.11** внаслідок обробки  $MnO_2$  в розчині дихлорметану був легко окиснений до [6]периклїндіону **1.12** з виходом 91% [34] (Рис.2.6).

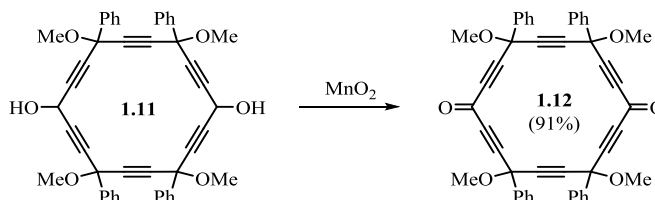


Рис.2.6. Схема окиснення діолу **1.11** до діону **1.12**.

## 2.2. Синтез карбо-бензенів, що заміщені фрагментами флуорену

Останнім часом похідні флуорену, як високоспряженого хромофору, застосовуються науковцями для отримання матеріалів, що мають широкий спектр використання, зокрема, в оптоелектроніці [44,45] та оптиці [46,47]. Нещодавно було повідомлено про ефективність 4,7-біс((9,9-диоктил-2-флуореніл)етиніл)-2,1,3-бензотіадіазолу **2.11** (Рис.2.7) у явищі поглинання двох фотонів (ПДФ) [48]. Авторами, також, було показано, що в залежності від з'єднання ядра флуорену з ядром бензотіадіазолу (прямого або через потрійний зв'язок) ефективність сполук в явищі ПДФ відрізняється [49]. Ми вирішили синтезувати флуоренові похідні карбо-бензену **2.12** та **2.13**, з метою дослідження ефективності ядра карбо-бензену в явищі ПДФ.

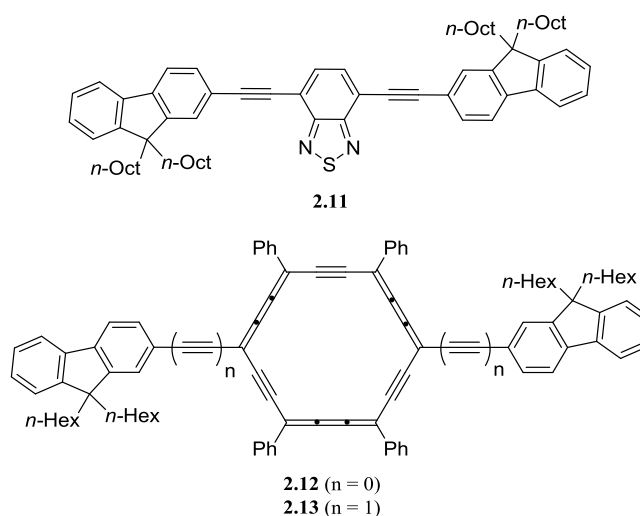


Рис.2.7. Сполуки для дослідження в явищі ПДФ.



### 2.2.1. Синтез *n*-біс(2-(9,9-дигексил-9*H*-флуорен-2-іл))-тетрафеніл-карбо-бензену

З метою отримання 2-[10-(9,9-дигексил-9*H*-флуорен-2-іл)-4,7,13,16-тетрафенілциклооктадека-1,2,3,7,8,9,13,14,15-нонаен-5,11,17-триїн-1-іл]-9,9-дигексил-9*H*-флуорену (*n*-біс(2-(9,9-дигексил-9*H*-флуорен-2-іл))-тетрафеніл-карбо-бензену) **2.12**, в одну стадію виходячи з комерційно доступного 2-бром-9*H*-флуорену **2.14**, нами було отримано 2-бromo-9,9-дигексил-9*H*-флуорен **2.15** з виходом 95% за описаною раніше методикою алкілування метиленої групи флуорену [45] (Рис.2.8).

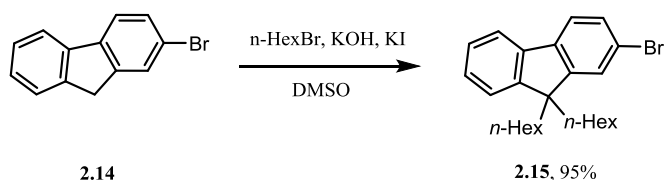


Рис.2.8. Схема синтезу сполуки **2.15**.

Наступною стадією синтезу стало введення [6]перцикліндіону **1.12** реакцію з літієвою похідною **2.15**, що була отримана внаслідок взаємодії сполуки **2.15** з *n*-бутиллітієм та використана *in situ* (Рис.2.9). Очікуваний [6]перцикліндіол **2.16** був виділений в вигляді суміші діастереомерів (Рис.2.10) з виходом 41%.

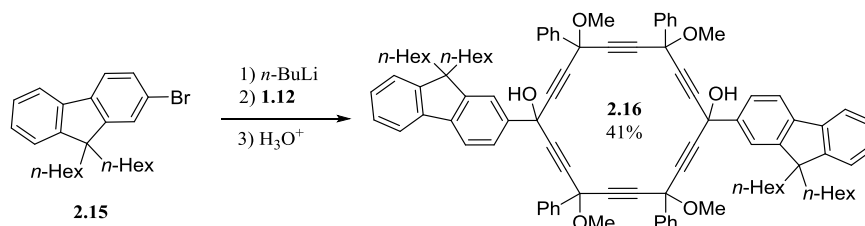


Рис.2.9. Схема синтезу [6]перцикліндіолу **2.16**.

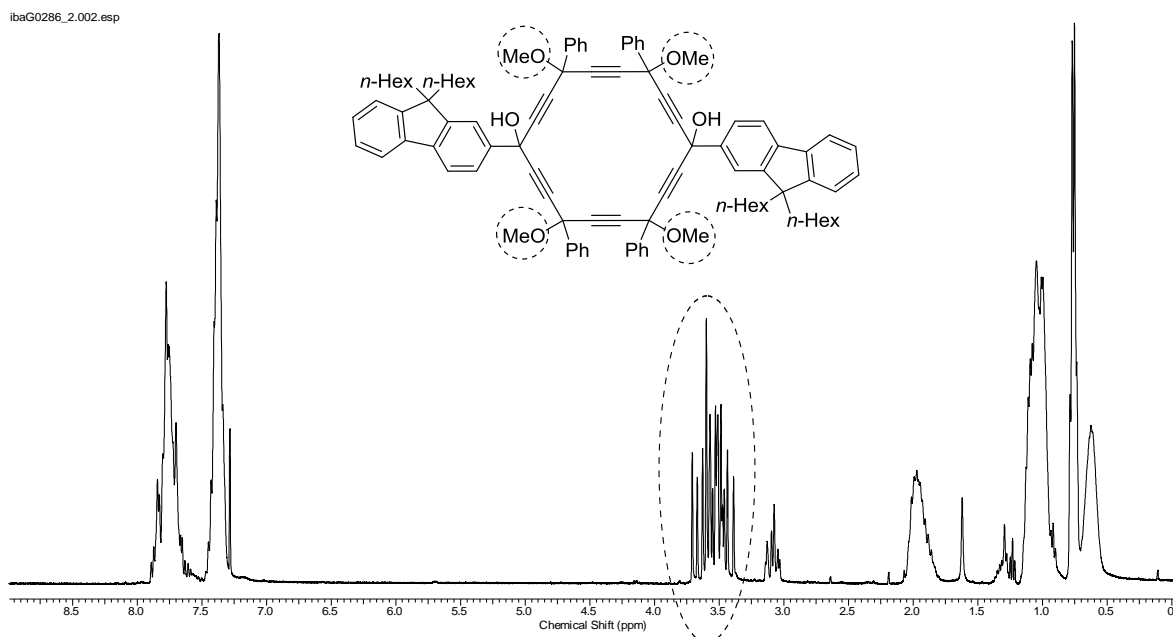


Рис.2.10. Спектр  $^1\text{H}$  ЯМР суміші діастереомерів діолу **2.16** в  $\text{CDCl}_3$ .

Подальша обробка **2.16** хлоридом олова в дихлорметані в присутності  $\text{HCl}$  привела до утворення *карбо*-бензену **2.12** виходом 59% (Рис.2.11).

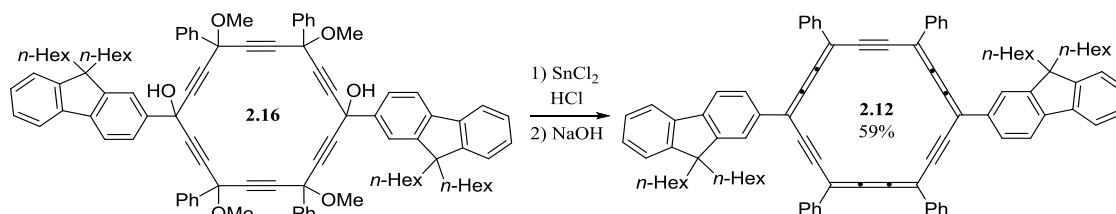


Рис.2.11. Схема синтезу *карбо*-бензену **2.12**.

Макроароматичність сполуки **2.12** була підтверджена зсувом сигналів *орто*- $^1\text{H}$  ядер арильних замісників до ядра *карбо*-бензену в діапазоні 9.51-9.58 м.ч. (Рис.2.12). В спектрі  $^{13}\text{C}$  ЯМР спостерігаються лише п'ять сигналів, що відповідають макроциклу – вузлові атоми карбону (з'єднанні з фенольними та флуореновими замісниками) резонують при 104.03 та 105.89 м.ч., в той час, як сигнали інших карбонів циклу ( $=\text{C}=\text{C}=\text{}$ ,  $-\text{C}\equiv\text{C}-$ ) спостерігаються при 117.88, 117.92 та 118.87 м.ч., що є ще одним свідченням на користь того, що дана структура є ароматичною.

ibaG0306\_2.002.esp

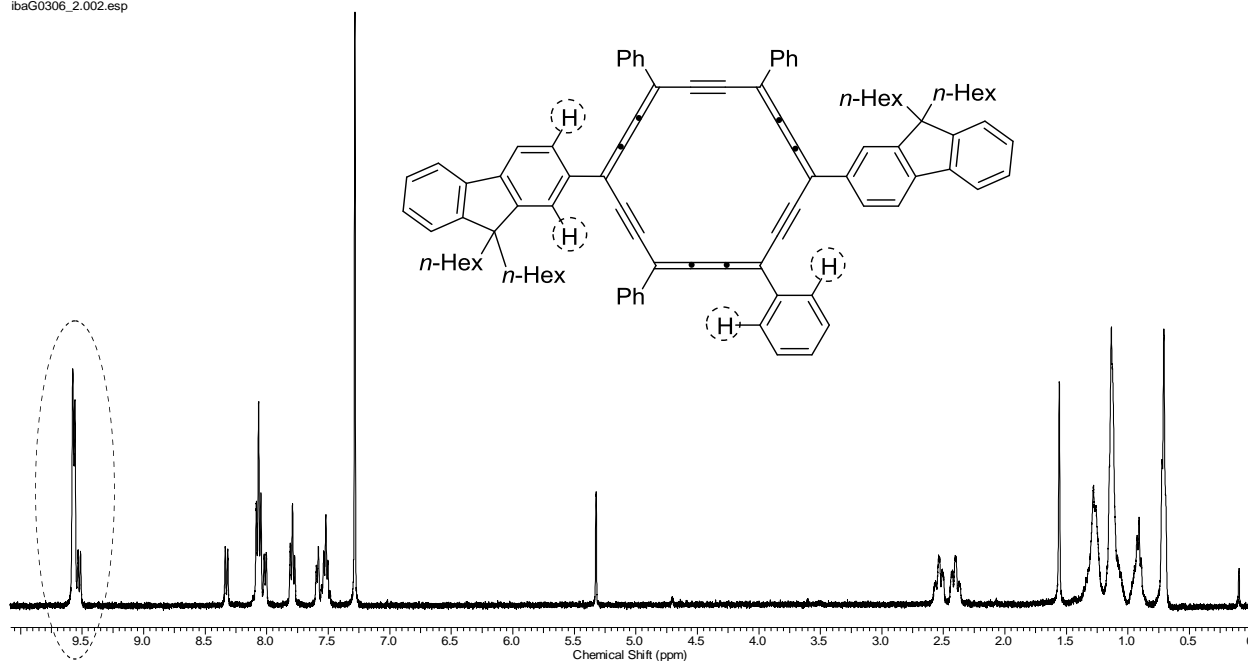


Рис.2.12. Спектр  $^1\text{H}$  ЯМР карбо-бензену **2.12** в  $\text{CDCl}_3$ .

Остаточно структура отриманої сполуки була підтверджена за допомогою РСА монокристалів, висаджених з розчину дихлорметану (Рис. 2.13).

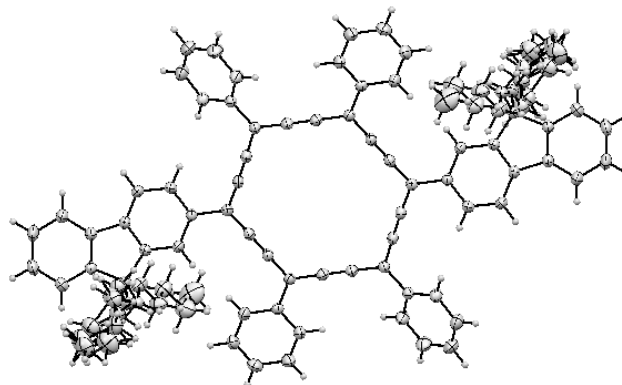


Рис.2.13. Молекулярна структура сполуки **2.12** за даними РСА.

### 2.2.2. Синтез *n*-біс(2-[2-(9,9-дигексил-9*H*-флуорен-2-іл)етиніл])-тетрафеніл-карбо-бензену

2-Етиніл-9,9-дигексил-9*H*-флуорен **2.17**, попередник для синтезу 2-(2-{10-[2-(9,9-дигексил-9*H*-флуорен-2-іл)етиніл]-4,7,13,16-тетрафенілциклооктадека-1,2,3,7,8,9,13,14,15-нонаен-5,11,17-триїн-1-іл}етиніл)-9,9-дигексил-9*H*-флуорену (*n*-біс(2-[2-(9,9-дигексил-9*H*-флуорен-

2-іл)етиніл])-тетрафеніл-карбо-бензену) **2.13**, був отриманий за відомими методиками [50] в дві стадії (реакція Соногашира та зняття триметилсилільного захисту) виходячи з отриманої сполуки **2.15** (Рис.2.14).

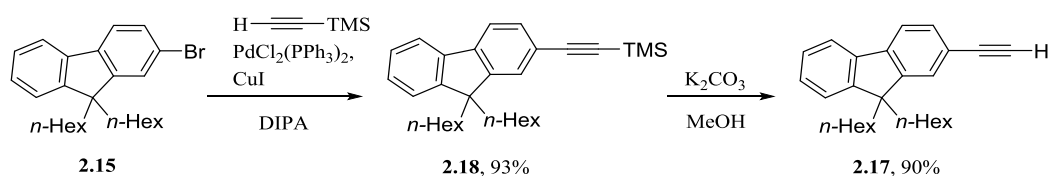


Рис.2.14. Схема синтезу 2-етиніл-9,9-дигексил-9H-флуорену **2.17**.

Взаємодія [6]периклїндіону **1.12** з магнієвою похідною **2.17**, що була отримана обробкою сполуки **2.17** розчином етилмагнійбромїду та використана *in situ* привела до утворення [6]периклїндіолу **2.19** (Рис.2.15), що був виділений у вигляді суміші діастереомерів з виходом 50% (Рис.2.16).

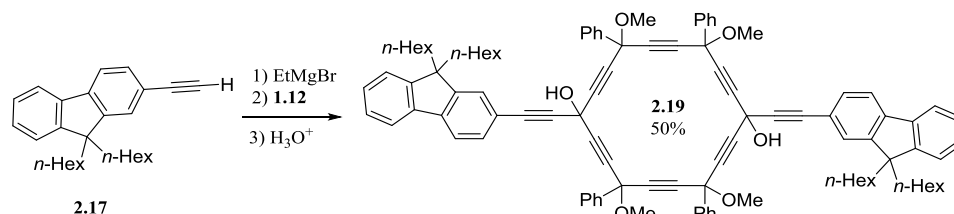


Рис.2.15. Схема синтезу [6]периклїндіолу **2.19**.

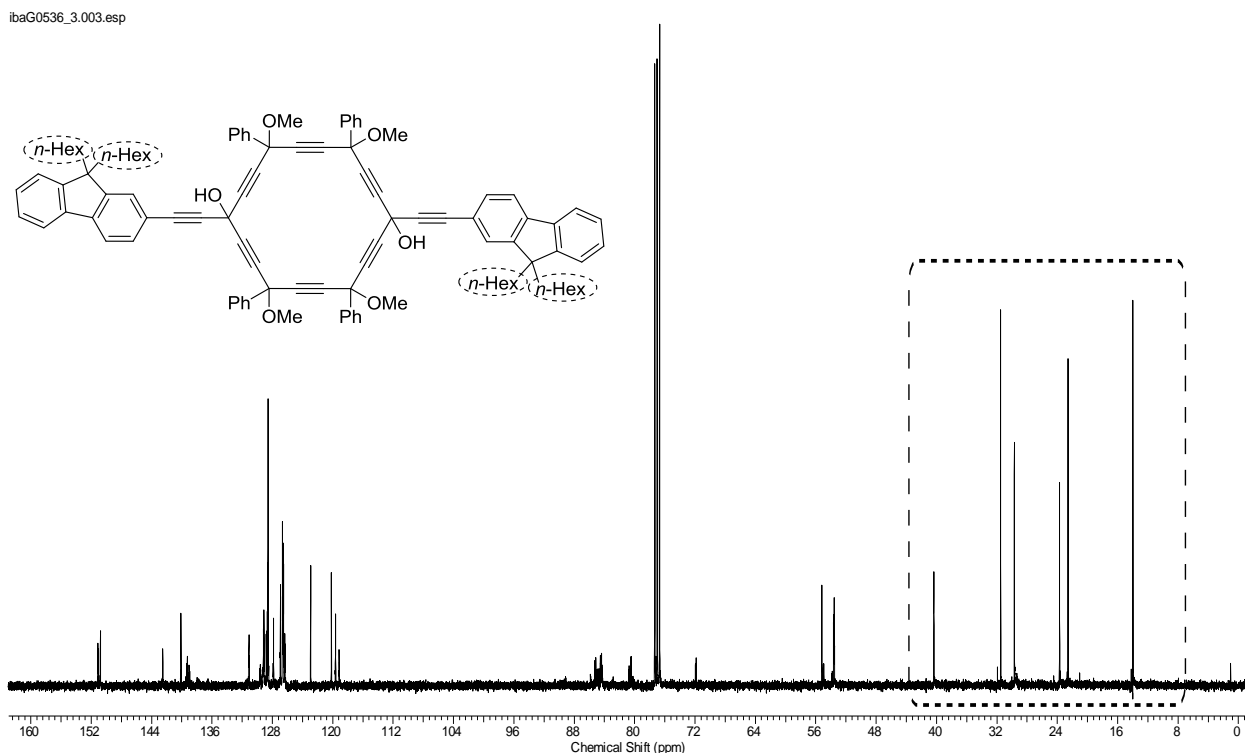


Рис.2.16. Спектр  $^{13}\text{C}$  ЯМР суміші діастереомерів діолу **2.19** в  $\text{CDCl}_3$ .

Діол **2.19** був успішно відновлений до *карбо*-бензену **2.13** з виходом 51%, внаслідок обробки стандартною системою ( $\text{SnCl}_2/\text{HCl}$ ) для стадії відновлювальної ароматизації до *карбо*-бензенів (Рис.2.17).

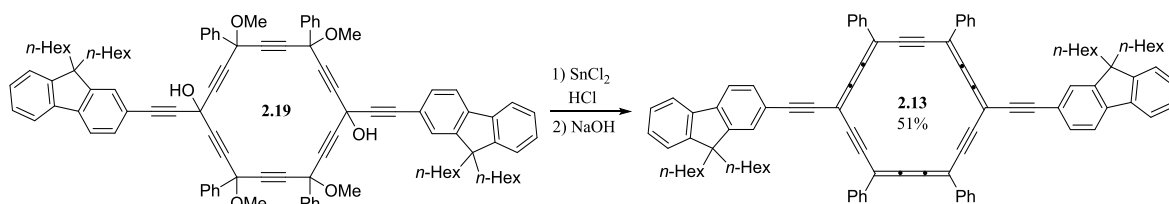


Рис.2.17. Схема синтезу *карбо*-бензену **2.13**.

У спектрі  $^1\text{H}$  ЯМР сполуки **2.13** при 9.53 м.ч. спостерігається характеристичний дублет інтенсивністю вісім протонів, що відповідає *орто*-протонам чотирьох фенільних замісників. Спектр  $^{13}\text{C}$  ЯМР має вигляд, характерний для похідних *карбо*-бензенів – карбони макроциклу резонують в діапазоні 100 – 120 м.ч., що відповідає хімічним зсувам карбонів ядра *карбо*-бензену (Рис.2.18).

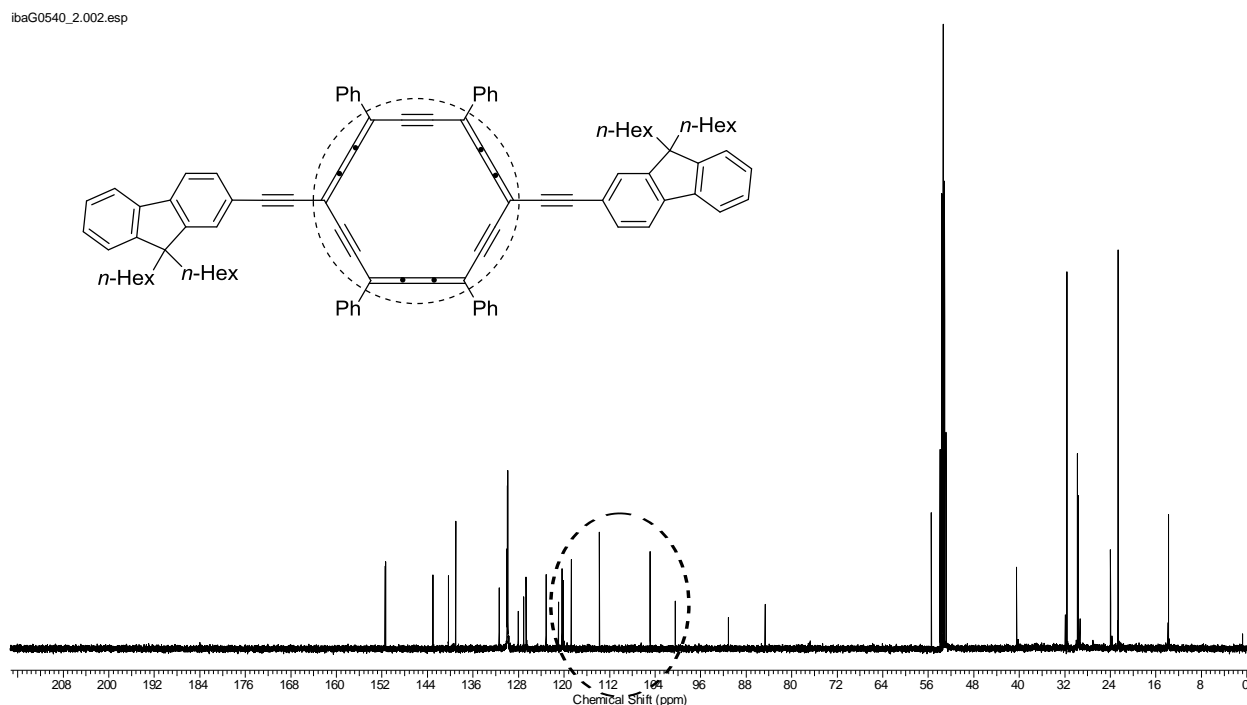


Рис.2.16. Спектр  $^{13}\text{C}$  ЯМР *карбо*-бензену **2.13** в  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ .

Також, структура **2.13** була підтверджена за допомогою РСА монокристалів, висаджених з розчину дихлорметану (Рис.2.17).

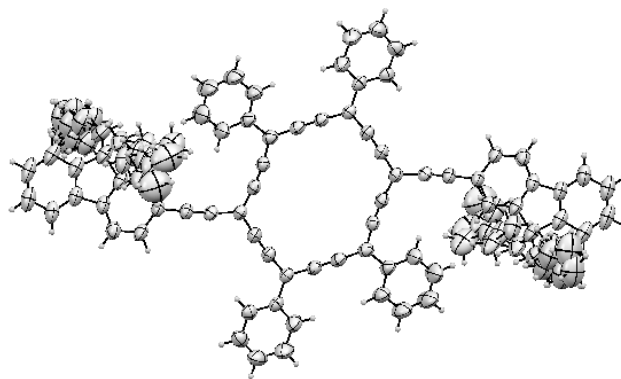


Рис.2.17. Молекулярна структура сполуки **2.13** за даними РСА.

### 2.2.3. Фізико-хімічних властивості карбо-бензенів

#### 2.2.3.1. Спектри поглинання карбо-бензенів

В УФ спектрах *карбо-бензенів* **2.12** та **2.13** спостерігаються сильні смуги поглинання при довжині хвилі 494 нм та 492 нм, відповідно (Рис. 2.18). Обидві сполуки мають високі коефіцієнти екстинції -  $\epsilon_{(2.12)} \approx 330\,000 \text{ л}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$  ( $\lambda = 494 \text{ нм}$ ) та  $\epsilon_{(2.13)} \approx 380\,000 \text{ л}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$  ( $\lambda = 492 \text{ нм}$ ).

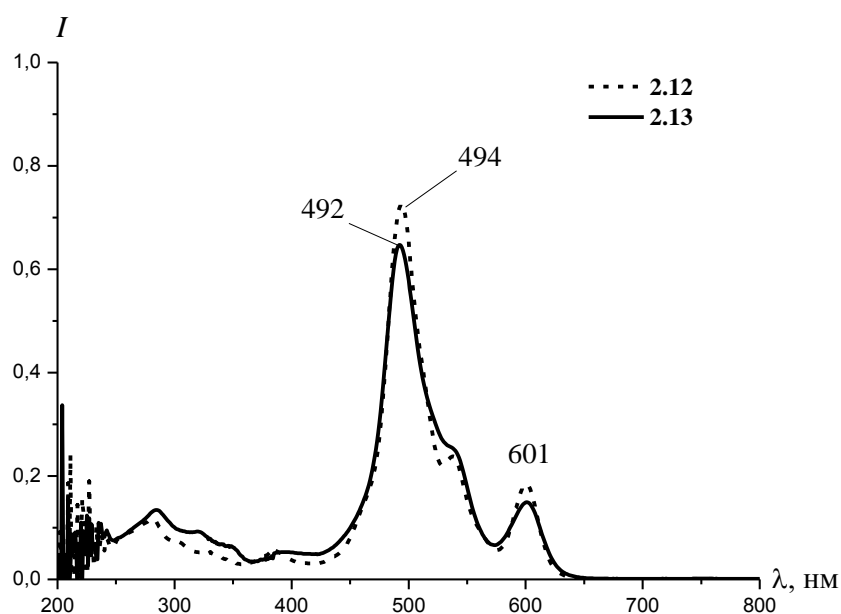


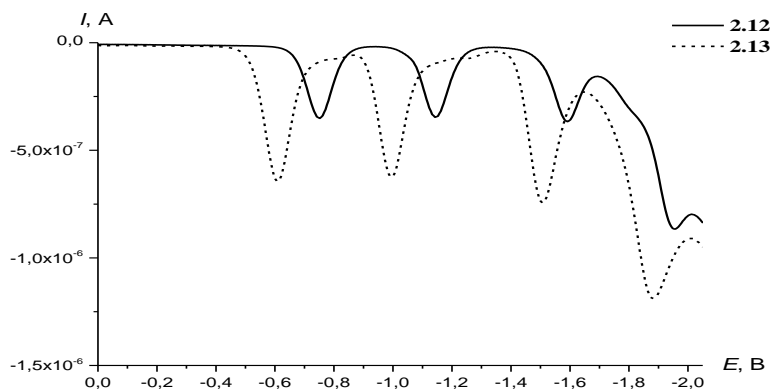
Рис.2.18. Спектри поглинання *карбо-бензенів* **2.12** та **2.13**. (Залежність нормалізованої інтенсивності поглинання від довжини хвилі (нм)).

Проаналізувавши спектри поглинання отриманих *карбо-бензенів*, можна зробити висновок, що розширення спряження (за рахунок вставки в молекулу

двох потрібних зв'язків), в випадку даних сполук, фактично, не впливає на значення  $\lambda_{\text{макс}}$ .

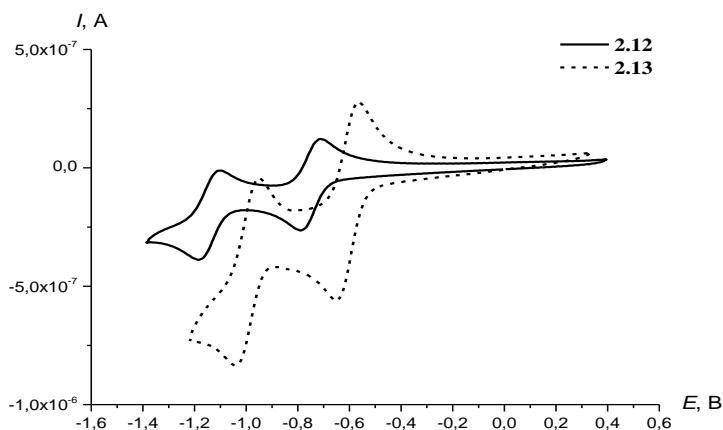
### 2.2.3.2. Електрохімічні властивості карбо-бензенів

Окисно-відновні властивості отриманих карбо-бензенів були вивчені в розчині дихлорметану в присутності  $n\text{-Bu}_4\text{NPF}_6$  (0,1M) як допоміжного електроліту з використанням платинового робочого електроду та насиченого каломельного в якості електроду порівняння (0,242 V по відношенню до стандартного водневого електроду). Властивості відновлення були вивчені «прямокутно-хвильовою» вольтамперометрією (SWV - «*Squarewave voltammetry*») (частота 20 Hz, амплітуда 20 mV, крок потенціалу 5 mV). Для обох сполук спостерігалось по чотири відновлення (Рис.2.19), які потім були досліджені циклічною вольтамперометрією (CV - «*cyclic voltammetry*») ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $n\text{-Bu}_4\text{NPF}_6$  (0,1 M), швидкість розгортки  $100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ ).



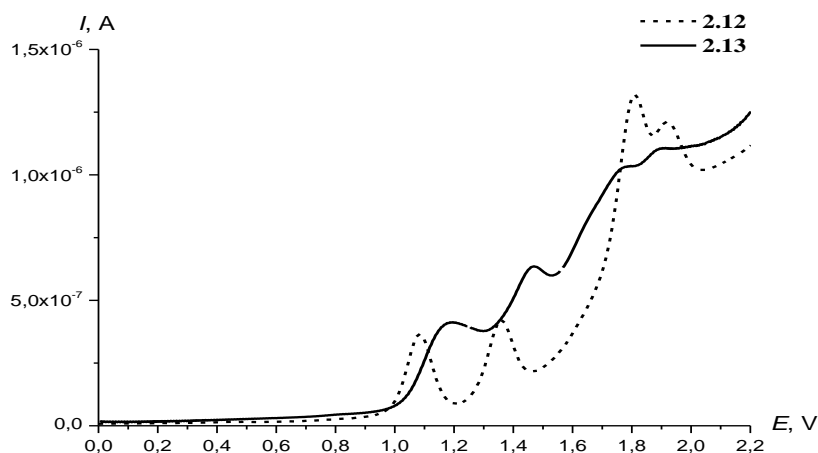
**Рис.2.19.** SWV відновлення карбо-бензенів **2.12** та **2.13**. ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $n\text{-Bu}_4\text{NPF}_6$  (0,1 M), частота 20 Гц, амплітуда 20 мВ, крок потенціалу 5 мВ).

Виявилось, що в кожному випадку, лише перші два відновлення, при потенціалах -0,747 В та -1,147 В для **2.12**; -0.605 В та -0.996 В для **2.13** є оборотними в той час як третє та четверте відновлення для обох сполук - необоротні (Рис.2.20). Кількість електронів для кожного з перших двох відновлень обох сполук становить один.



**Рис.2.20.** CV відновлення карбо-бензенів **2.12** та **2.13**.

Аналогічними методами була досліджена поведінка розчинів сполук при окисненні. SWV (частота 20 Гц, амплітуда 20 мВ, крок потенціалу 5 мВ) також показала по чотири окиснення для обох сполук (Рис. 2.21). Проте, дослідження за допомогою циклічної амперометрії показали, що вже перші окиснення для обох сполук є необоротними.



**Рис.2.21.** SWV окиснення карбо-бензенів **2.12** та **2.13**. ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $n\text{-Bu}_4\text{NPF}_6$  (0,1 M), частота 20 Гц, амплітуда 20 мВ, крок потенціалу 5 мВ).

Таким чином, незважаючи на електронозбагачений характер карбо-бензенів, вони можуть приймати два електрони без змін структури, в той час як відрив одного електрону викликає незворотні перетворення.



### 2.3. Висновки

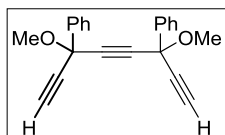
Розроблено та реалізовано синтез нових представників *карбо*-бензенів, що заміщені фрагментами флуорену. Показано, що розширення спряження (за рахунок вставки в молекулу потрійних зв'язків) між донорними кінцями та центральним ядром *карбо*-бензену не впливає на значення  $\lambda_{\text{макс}}$ , що свідчить про низьку чутливість ароматичного ядра *карбо*-бензену до впливу замісників.

### 2.4. Експериментальна частина

ТГФ та діетиловий етер були висушені та перегнані над натрієм/бензофеноном, пентан над  $P_2O_5$ . Розчини *n*-бутиллітію (2.5М в гексані), етилмагнійброміду (3М в діетиловому етері), етинілмагнійброміду (0.5М в ТГФ) та всі інші реагенти є комерційно доступними та були використані без змін. При необхідності, синтези були проведені в атмосфері аргону з використанням техніки колб/пробірок Шленка та вакуумно-аргонової лінії. Хроматографія проводилась з використанням силікагелю SDS (60А СС 70-200  $\mu\text{м}$ ). ТШХ здійснювалась на пластинах з алюмінієвою підкладкою (60F254, товщина шару силікагелю 0.25 мм). Спектри  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  та  $^{19}\text{F}$  ЯМР були записані на спектрометрах Bruker DPX 300, Avance 300, Avance 400 та Avance 500; хімічні зсуви в м.ч.; КССВ ( $J$ ) в Гц; внутрішній стандарт – тетраметилсилан. Мас-спектри одержані на приладі Quadrupolar Nermag R10-10H спектрометр. Спектри УФ були зняті в кварцевих кюветах товщиною 1 см на спектрометрі PerkinElmer UV-Vis Win-Lab Lambda 35. ІЧ-спектри сполук були записані на приладі PerkinElmer GX FTIR. Температури плавлення були виміряні на цифровому приладі Electrothermal IA 8103. Електрохімічні дослідження сполук були проведені на приладі Autolab PGSTAT100.

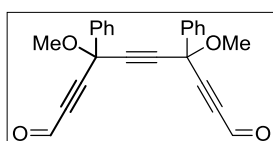
Сполуки **1.9**, **1.10**, **1.11**, **1.12**, **2.7**, **2.9**, **2.10**, **2.11** [34], **2.2**, **2.3**, **2.4**, **2.5**, **2.6** [42], **2.15**, **2.17**, **2.18** [45,50] були отримані за описаними методиками,

виходячи з комерційно доступних речовин, спектральні характеристики отриманих сполук відповідають літературним даним.



3,6-диметокси-3,6-дифенілокта-1,4,7-триїн (1.9)

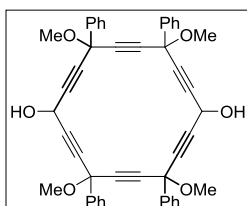
До розчину 3.3 г (7.2 ммоль) **2.6** в 100 мл MeOH додали 4.4 г (31.7 ммоль)  $K_2CO_3$  і перемішували реакційну суміш впродовж 3 годин за кімнатної температури, після чого до реакційної суміші додали дистильовану воду та випарили метанол. Продукт екстрагували з водної фази  $Et_2O$ , органічну фазу промили насиченим розчином NaCl та висушили над  $MgSO_4$ . Розчин випарили, продукт очистили хроматографією на силікагелі ( $C_5H_{12}$ /ацетон = 9/1) (2,23 г; вихід 99%).  $^1H$  ЯМР (400 МГц,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  = 7.79 (d,  $J$  = 7.5, 4 H,  $o$ - $C_6H_5$ ), 7.46 - 7.34 (m, 6 H,  $m$ -,  $p$ - $C_6H_5$ ), 3.57 (s, 6 H,  $OCH_3$ ), 2.80 (s, 2 H,  $\equiv C-H$ ).



4,7-диметокси-4,7-дифенілдека-2,5,8-триіндіаль (1.10)

До розчину 0.74 г (1.97 ммоль) **2.11** в 100мл 1,2-дихлороетану додали 4.43 г (15.8 ммоль) IBX та перемішували при кипінні впродовж 5 годин. Після охолодження реакційної суміші до кімнатної температури осад відфільтрували через Celite®, розчинник випарили при пониженому тиску. Отримали чистий продукт (0.69 г; вихід 95%).  $^1H$  ЯМР (400 МГц,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  = 9.35 (s, 2 H,  $-CHO$ ), 7.74 - 7.72 (m, 4 H,  $o$ - $C_6H_5$ ), 7.48 - 7.44 (m, 6 H,  $m$ -,  $p$ - $C_6H_5$ ), 3.60 (2 s, 6 H,  $OCH_3$ ).

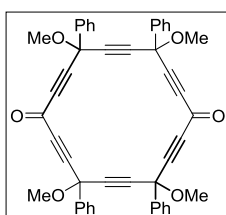
4,7,13,16-тетраметокси-4,7,13,16-тетрафенілциклооктадека-2,5,8,11,14,17-гексайн-1,10-діол (1.11)



До розчину 0.865 г (2.75 ммоль) **1.9** в 180 мл сухого ТГФ при  $0^\circ C$  повільно додали 1.93 мл (5.8 ммоль) 3М розчину етилмагнійброміду. Реакційну суміш перемішували 15 хв при  $0^\circ C$  та дві години за кімнатної температури. Паралельно приготували розчин 1.02 г (2.75 ммоль) **1.10** в 180 мл ТГФ. Обидва розчини охолодили до

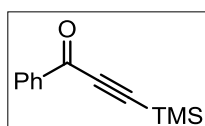
0°C та одночасно повільно, протягом двох годин, додали за допомогою канул однакового діаметру в тригорлий реактор з 600 мл ТГФ при 0°C. Реакцію залишили перемішуватись на 16 годин за кімнатної температури. Після цього, реакційну суміш гідролізували насиченим розчином NH<sub>4</sub>Cl. Водну фазу промили Et<sub>2</sub>O, органічні фази об'єднали, промили насиченим розчином NaCl та висушили над MgSO<sub>4</sub>. Розчин випарили, після хроматографії на силікагелі (C<sub>5</sub>H<sub>12</sub>/EtOAc = 7/3) отримали продукт циклізації (0.71 г; вихід 38%). <sup>1</sup>H ЯМР (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 7.78 - 7.70 (m, 8 H, *o*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 7.44 - 7.37 (m, 12 H, *m*-, *p*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 5.42 - 5.32 (m, 2 H, -CH-OH), 3.64 - 3.39 (m, 12 H, OCH<sub>3</sub>), 2.48 - 2.31 (m, 2 H, -OH).

4,7,13,16,-тетраметокси-4,7,13,16-тетрафенілциклооктадека-  
2,5,8,11,14,17-гексаїн-1,10-діон (1.12)



До розчину 0.7 г (1.02 ммоль) **1.11** в 150 мл дихлорометану, при 0°C додали 2.67 г (30.6 ммоль) MnO<sub>2</sub>. Після перемішування протягом години при 0°C та трьох годин за кімнатної температури, суміш відфільтрували через Celite®, розчин випарили. Після хроматографії на силікагелі (C<sub>5</sub>H<sub>12</sub>/EtOAc = 7/3) отримали продукт (0.63 г; вихід 91%). <sup>1</sup>H ЯМР (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 7.76 - 7.64 (m, 8 H, *o*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 7.48 - 7.32 (m, 12 H, *m*-, *p*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 3.70 - 3.45 (m, 12 H, OCH<sub>3</sub>).

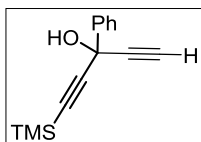
1-феніл-3-(триметилсиліл)-2-пропін-1-он (2.2)



В двогорлу круглодонну колбу об'ємом 250 мл помістили розчин *бис*-триметилсилілацетилену (15.5 г, 91.1 ммоль) та бензоїлхлориду (10.6 мл, 91.1 ммоль) в 130 мл дихлорометану та охолодили при магнітному перемішуванні до 0°C крижаною банею. Обережно додали 12.0 г (91.1 ммоль) хлориду алюмінію та продовжували перемішування ще впродовж 3-х годин за кімнатної температури. Після цього реакцію завершили додаванням 40 г льоду, відділили органічний шар, суміш

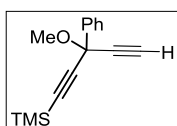
сконцентрували. Отриманий продукт розчинили в диетиловому етері та екстрагували 2 x 20 мл насиченого розчину хлориду амонію та 20 мл насиченого водного розчину хлориду натрію. Органічний шар відділили, висушили над  $MgSO_4$ , відфільтрували та сконцентрували за зниженого тиску. Отриману суміш очистили колонковою хроматографією ( $C_5H_{12}$ /ацетон = 95/5). Вихід 94% (17.3 г).  $^1H$  ЯМР (400 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  = 8.17 (d,  $J$  = 6.8, 2 H, *o*- $C_6H_5$ ), 7.64 (t,  $J$  = 7.3, 1 H, *p*- $C_6H_5$ ), 7.51 (t,  $J$  = 7.6, 2 H, *m*- $C_6H_5$ ), 0.35 (s, 9 H, TMS).

3-феніл-1-(триметилсиліл)пента-1,4-діїн-3-ол (2.3)



7.5 г (37 ммоль) **2.2** розчинили в 30 мл ТГФ та охолодили до  $4^\circ C$ . До розчину повільно додали 109 мл 0.5M розчину етинілмагній броміду (55.5 ммоль). Після чого реакційну суміш перемішували при кімнатній температурі протягом ночі. Реакційну суміш гідролізували насиченим розчином  $NH_4Cl$ . Водну фазу промили  $Et_2O$ , органічні фази об'єднали, промили насиченим розчином  $NaCl$  та висушили над  $MgSO_4$ . Розчин випарили, після очистки хроматографією на силікагелі отримали чистий продукт (8.3 г; вихід 93%).  $^1H$  ЯМР (400 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  = 7.80 - 7.78 (m, 2 H, *o*- $C_6H_5$ ), 7.41 - 7.33 (m, 3 H, *m, p*- $C_6H_5$ ), 2.95 (bs, 1 H, OH), 2.78 (s, 1 H,  $\equiv C-H$ ), 0.24 (s, 9 H, TMS).

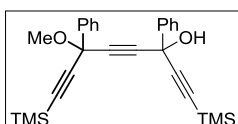
(3-метокси-3-фенілпента-1,4-діїн-1-іл)триметилсилан (2.4)



4.0 г (17.5 ммоль) **2.3** розчинили в 50 мл ТГФ та охолодили до  $-78^\circ C$ . До розчину прикапали 8.4 мл 2.5M розчину *n*-BuLi (21.05 ммоль). Після 10 хвилин перемішування при  $-78^\circ C$  до реакційної суміші додали 3.3 мл (47.1 ммоль) йодометану. Температурі реакційної суміші протягом двох годин дозволили підвищитись до  $-25^\circ C$  і додали 1.5 мл безводного ДМСО. Перемішували годину при  $-25^\circ C$  -  $-20^\circ C$  та протягом ночі за кімнатної температури. Після цього реакційну суміш гідролізували насиченим розчином  $NH_4Cl$ . Водну фазу промили  $Et_2O$ , органічні фази

об'єднали, промили насиченим розчином NaCl та висушили над MgSO<sub>4</sub>. Розчин випарили, отримали продукт (4.06 г; вихід 96%), що без попередньої очистки був використаний в наступній стадії. <sup>1</sup>H ЯМР (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 7.92 - 7.70 (m, 2 H, *o*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 7.46 - 7.32 (m, 3 H, *m, p*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 3.54 (s, 3 H, OCH<sub>3</sub>), 2.77 (s, 1 H, ≡C-H), 0.26 (s, 9 H, TMS).

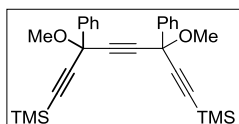
6-метокси-3,6-дифеніл-1,8-біс(триметилсиліл)окта-1,4,7-триїн-3-ол (2.5)



До розчину 3.9 г (16.1 ммоль) **2.4** в 100 мл ТГФ та при 0°С повільно додали 6.4 мл 3М розчину етилмагнійброміду (19.3 ммоль) та продовжили перемішування при 0°С впродовж години. Потім до реакційної суміші додали розчин 3,9 г **2.2** (19.3 ммоль) в 50 мл сухого ТГФ. Після двох годин за кімнатної температури реакційну суміш гідролізували насиченим водним розчином NH<sub>4</sub>Cl. Водну фазу промили Et<sub>2</sub>O, органічні фази об'єднали, промили насиченим розчином NaCl та висушили над MgSO<sub>4</sub>. Розчин випарили, після колонкової хроматографії (C<sub>5</sub>H<sub>12</sub>/ацетон = 95/5) отримали чистий продукт (5.8 г; вихід 81%). <sup>1</sup>H ЯМР (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 7.83 - 7.77 (m, 4 H, *o*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 7.42 - 7.38 (m, 6 H, *m, p*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 3.52 (m, 3 H, OCH<sub>3</sub>), 3.07 (s, 1 H, OH), 0.32 - 0.15 (m, 18 H, TMS).

3,6-диметокси-1,8-біс(триметилсиліл)-3,6-дифенілокта-1,4,7-триїн (2.6)

(виходячи з 2.5)

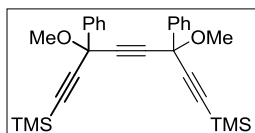


До розчину 3.3 г (7.4 ммоль) **2.5** в 70 мл ТГФ при -78°С повільно додали 3.6 мл 2.5М розчину *n*-BuLi (8.9 ммоль). Після 10 хвилин перемішування при -78°С до реакційної суміші додали 1.3 мл йодометану (22.3 ммоль). Температурі реакційної суміші протягом двох годин дозволили підвищитись до -25°С і додали 1.5 мл безводного ДМСО. Перемішували годину при -25°С - -20°С та протягом ночі за кімнатної температури. Після цього реакційну суміш гідролізували насиченим розчином NH<sub>4</sub>Cl. Водну фазу промили Et<sub>2</sub>O, органічні фази об'єднали, промили насиченим розчином NaCl та висушили над MgSO<sub>4</sub>. Розчин

випарили, отримали чистий продукт (3.3 г; вихід 97%).  $^1\text{H}$  ЯМР (400 МНz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 7.83 - 7.79$  (m, 4 H, *o*- $\text{C}_6\text{H}_5$ ),  $7.46 - 7.35$  (m, 6 H, *m*-, *p*- $\text{C}_6\text{H}_5$ ),  $3.56$ ;  $3.55$  (2 s, 6 H,  $\text{OCH}_3$ ),  $0.26$  (s, 18 H; TMS).

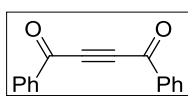
3,6-диметокси-1,8-біс(триметилсиліл)-3,6-дифенілокта-1,4,7-триїн (2.6)

(виходячи з **2.10**)



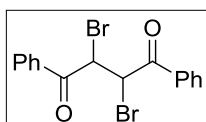
До розчину 4.23 г (9.9 ммоль) **2.10** в 72 мл ТГФ при  $-78^\circ\text{C}$  повільно додали 7.9 мл (19.8 ммоль) 2.5М розчину *n*-BuLi. Після 10 хвилин перемішування при  $-78^\circ\text{C}$  до реакційної суміші додали 9.8 мл (157 ммоль) йодометану. Температурі реакційної суміші протягом двох годин дозволили підвищитись до  $-25^\circ\text{C}$  і додали 1.43 мл безводного ДМСО. Суміш перемішували одну годину при  $-25^\circ\text{C}$  -  $-20^\circ\text{C}$  та протягом ночі за кімнатної температури. Після цього реакційну суміш гідролізували насиченим розчином  $\text{NH}_4\text{Cl}$ . Водну фазу промили  $\text{Et}_2\text{O}$ , органічні фази об'єднали, промили насиченим розчином  $\text{NaCl}$  та висушили над  $\text{MgSO}_4$ . Розчин випарили, отримали продукт (4.40 г; вихід 97%).  $^1\text{H}$  ЯМР (400 МНz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 7.83 - 7.79$  (m, 4 H, *o*- $\text{C}_6\text{H}_5$ ),  $7.46 - 7.35$  (m, 6 H, *m*-, *p*- $\text{C}_6\text{H}_5$ ),  $3.56$ ,  $3.55$  (2 s, 6 H;  $\text{OCH}_3$ ),  $0.26$  (s, 18 H; TMS).

1,4-дифенілбут-2-ін-1,4-діон (2.7)



8.7 мл (62.3 ммоль) триетиламіну додали до розчину **2.9** (11.75 г; 29.7 ммоль) в 120 мл ацетону при кімнатній температурі. Реакційну суміш кип'ятили протягом 1.5 години, потім ще 3 години перемішували за кімнатної температури. Утворений осад триетиламоній броміду відфільтрували, маточний розчин випарили. Після перекристалізації з етанолу отримали чистий продукт (5.72 г вихід 82%).  $^1\text{H}$  ЯМР (300 МНz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 8.21 - 8.18$  (m, 4 H, *o*- $\text{C}_6\text{H}_5$ ),  $7.72 - 7.66$  (m, 2 H, *p*- $\text{C}_6\text{H}_5$ ),  $7.57 - 7.52$  (m, 4 H, *m*- $\text{C}_6\text{H}_5$ ).

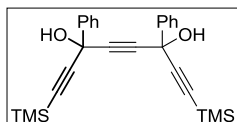
2,3-дибромо-1,4-дифеніл-бутан-1,4-діон (2.9)



10.0 г (42.3 ммоль) дибензоїлетилену **2.8** в розчинили 180 мл оцтової кислоти при нагріванні до кипіння протягом 5 хвилин.

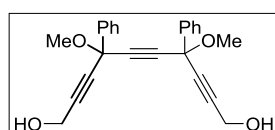
Після повернення розчину до кімнатної температури, до нього повільно додали 2.2 мл (42.3 ммоль) бромю. Після 2 годин перемішування за кімнатної температури, утворений осад відділили фільтрацією та тричі промили оцтовою кислотою, внаслідок чого отримали чистий продукт (12.56 г; вихід 75%).  $^1\text{H}$  ЯМР (300 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 8.17 - 8.13$  (m, 4 H, *o*- $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 7.74 - 7.68 (m, 2 H, *p*- $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 7.62 - 7.56 (m, 4 H, *m*- $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 5.99 (s, 2 H, C-H).

3,6-дифеніл-1,8-біс(триметилсіланіл)-окта-1,4,7-триїн-3,6-діол (2.10)



До розчину 3.92 мл (27.6 ммоль) триметилсілілацетилену в 32 мл ТГФ при  $-78^\circ\text{C}$  повільно додали 10.5 мл (26.3 ммоль) 2.5М розчину *n*-BuLi. Після 20 хвилин перемішування при низькій температурі та 20 хвилин при кімнатній реакційну суміш додали до попередньо охолодженого до  $-78^\circ\text{C}$  розчину 3.0 г (12.8 ммоль) **2.7** в 32 мл ТГФ за допомогою канули. Перемішування продовжили протягом ночі, даючи температурі реакційної суміші повільно підніматись. Після цього реакційну суміш гідролізували насиченим розчином  $\text{NH}_4\text{Cl}$ . Водну фазу промили  $\text{Et}_2\text{O}$ , органічні фази об'єднали, промили насиченим розчином NaCl та висушили над  $\text{MgSO}_4$ . Розчин випарили, після очистки хроматографією на силікагелі отримали продукт (3.8 г; вихід 69%).  $^1\text{H}$  ЯМР (300 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 7.80 - 7.77$  (m, 4 H, *o*- $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 7.39 - 7.37 (m, 6 H, *m*-, *p*- $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 2.91 (s, 2 H, OH), 0.22 (s, 18 H, TMS).

4,7-диметокси-4,7-дифенілдека-2,5,8-триїн-1,10-діол (2.11)

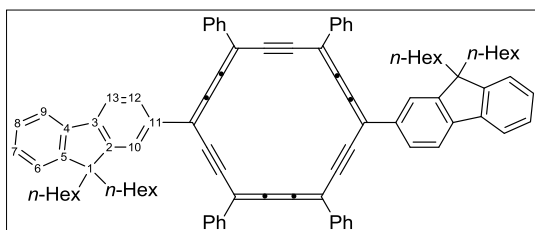


До розчину 0.7 г (2.2 ммоль) **1.9** в 10 мл ТГФ при  $-78^\circ\text{C}$  повільно додали 1.96 мл (4.84 ммоль) 2.5М розчину *n*-BuLi. Реакційну суміш перемішували 30 хвилин при  $-78^\circ\text{C}$  перед тим, як додати до неї суспензію 0.2 г (6.67 ммоль) параформальдегіду в 10 мл ТГФ.

Суміш перемішували годину при  $-78^{\circ}\text{C}$  та 2 години за кімнатної температури. Після цього реакційну суміш гідролізували насиченим розчином  $\text{NH}_4\text{Cl}$ . Водну фазу промили  $\text{Et}_2\text{O}$ , органічні фази об'єднали, промили насиченим розчином  $\text{NaCl}$  та висушили над  $\text{MgSO}_4$ . Розчин випарили, після хроматографії на силікагелі ( $\text{C}_5\text{H}_{12}/\text{ацетон} = 8/2$ ) отримали чистий продукт (0.78 г; вихід 95%).  $^1\text{H}$  ЯМР (400 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 7.77 - 7.75$  (m, 4 H, *o*- $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 7.42 - 7.35 (m, 6 H, *m*, *p*- $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 4.40 - 4.39 (m, 4 H,  $\text{CH}_2$ ), 3.53 (2 s, 6 H,  $\text{OCH}_3$ ), 1.98-1.93 (m, 2 H, OH).

2-[10-(9,9-дигексил-9H-флуорен-2-іл)-4,7,13,16-тетрафенілциклооктадека-1,2,3,7,8,9,13,14,15-нонаен-5,11,17-триїн-1-іл]-9,9-дигексил-9H-флуорен (2.12)

(*n*-біс(2-(9,9-дигексил-9H-флуорен-2-іл))-тетрафеніл-карбо-бензен)



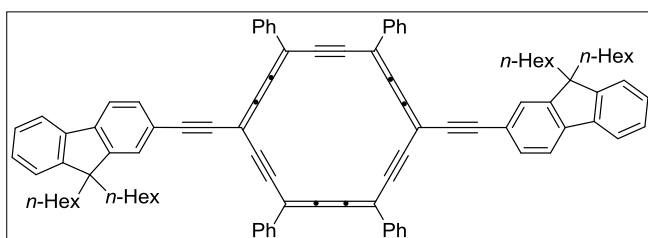
До розчину 53 мг (0.04 ммоль) **2.16** в 12 мл сухого  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  при  $-78^{\circ}\text{C}$  в тоці аргону додали 85 мг (0.4 ммоль)  $\text{SnCl}_2$  та 0.4 мл (0.8 ммоль) 2М розчину  $\text{HCl}$  в  $\text{Et}_2\text{O}$ .

Температурі реакційної суміші протягом трьох годин дозволили підвищитись до  $-20^{\circ}\text{C}$  і додали 0.9 мл (0.9 ммоль) 1М розчину  $\text{NaOH}$  в воді. Водну фазу промили  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , органічні фази об'єднали, промили насиченим розчином  $\text{NaCl}$  та висушили над  $\text{MgSO}_4$ . Розчин випарили, після хроматографії на силікагелі ( $\text{C}_5\text{H}_{12}/\text{EtOAc} = 95/5$ ) отримали чистий продукт (28 мг; вихід 59%).  $T_{\text{пл}} > 300^{\circ}\text{C}$ .  $^1\text{H}$  ЯМР (400 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 9.63 - 9.47$  (m, 12 H, *o*- $\text{C}_6\text{H}_5$ , H10-, H12-флуорен), 8.33 (d,  $J = 8.2$ , 2 H, H13-флуорен), 8.12 - 7.96 (m, 10 H, *m*- $\text{C}_6\text{H}_5$ , H9-флуорен), 7.79 (t,  $J = 6.8$ , 4 H, *p*- $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 7.62 - 7.45 (m, 6 H, H6-, H7-, H8-флуорен), 2.60 - 2.47 (m, 4 H,  $\text{CH}_2$ -флуорен), 2.47 - 2.34 (m, 4 H,  $\text{CH}_2$ -флуорен), 1.28 - 0.91 (m, 32 H,  $(\text{CH}_2)_4\text{-Me}$ ), 0.71 (m, 12 H,  $\text{CH}_3$ ).  $^{13}\text{C}$  ЯМР (101 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 152.6, 151.7$  ( $\text{C}_2$ -,  $\text{C}_5$ -флуорен), 143.0, 140.6, 140.5, 139.3 (*i*- $\text{C}_6\text{H}_5$ ,  $\text{C}_3$ -,  $\text{C}_4$ -,  $\text{C}_{11}$ -флуорен), 130.5 (*m*- $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 129.9 (*o*- $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 129.4 (*p*- $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 128.0, 127.2, 125.9, 124.5, 123.3, 121.1, 120.6 (всі C-H флуорен), 118.87, 117.92, 117.89 ( $\text{C}=\text{C}=\text{C}=\text{C}$ ,  $\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}$ ), 105.9 (C-флуорен), 104.0 (C-Ph), 55.7



(>C-Hex<sub>2</sub>), 41.0 (CH<sub>2</sub>-флуорен) 31.6, 29.9, 24.1, 22.6 ((CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>), 14.0 (CH<sub>3</sub>). УФ (CHCl<sub>3</sub>): λ<sub>max</sub> = 494 нм (ε = 332129 л·моль<sup>-1</sup>·см<sup>-1</sup>). MS (MALDI-TOF/DCTB): *m/z*: 1191.8 [MH]<sup>+</sup>. HRMS (MALDI-DCTB): *m/z* розраховано для C<sub>92</sub>H<sub>86</sub> [M]<sup>+</sup>: 1190.6730, знайдено: 1190.6730.

2-(2-[10-[2-(9,9-дигексил-9H-флуорен-2-іл)етиніл]-4,7,13,16-тетрафенілциклооктадека -1,2,3,7,8,9,13,14,15-нонаен-5,11,17-триін-1-іл]етиніл)-9,9-дигексил-9H-флуорену (2.13)  
(*n*-біс(2-[2-(9,9-дигексил-9H-флуорен-2-іл)етиніл])-тетрафеніл-карбо-бензен)

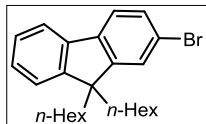


До розчину 50 мг (0.036 ммоль) **2.19** в 12 мл сухого CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> при -78°C в тоці аргону додали 70 мг (0.36 ммоль) SnCl<sub>2</sub> та 0.36 мл (0.72

ммоль) 2М розчину HCl в Et<sub>2</sub>O. Температурі реакційної суміші протягом трьох годин дозволили підвищитись до 0°C і додали 0.8 мл (0.8 ммоль) 1М розчину NaOH в воді. Водну фазу промили CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, органічні фази об'єднали, промили насиченим розчином NaCl та висушили над MgSO<sub>4</sub>. Розчин випарили, після хроматографії на силікагелі (C<sub>5</sub>H<sub>12</sub>/ CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> = 9/1) отримали чистий продукт (23 мг; вихід 51%). T<sub>пл</sub> > 300°C. <sup>1</sup>H ЯМР (400 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ = 9.53 (d, J = 7.3, 8 H, *o*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 8.17 (m, 4 H, H<sub>9</sub>-, H<sub>13</sub>-флуорен), 8.04 (m, 10 H, *m*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, флуорен), 7.95 - 7.91 (m, 2 H, флуорен), 7.80 (t, J = 7.3, 4 H, *p*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 7.58 - 7.44 (m, 6 H, флуорен), 2.38 - 2.15 (m, 8 H, 4\*CH<sub>2</sub>-флуорен), 1.28 - 0.75 (m, 44 H, 4\*(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>-CH<sub>3</sub>). <sup>13</sup>C ЯМР (101 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) δ = 151.4, 151.3 (C<sub>2</sub>-, C<sub>5</sub>-флуорен), 143.0, 140.3, 139.0 (C<sub>3</sub>-, C<sub>4</sub>-флуорен, *i*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 131.4, 130.1, 130.0, 129.9, 128.1, 127.1, 126.7 (C<sub>7</sub>-, C<sub>8</sub>-, C<sub>10</sub>-, C<sub>12</sub>-флуорен, *o*-, *m*-, *p*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 123.1, 121.0, 120.4, 120.1, 118.7, 113.8 (C<sub>6</sub>-, C<sub>9</sub>-, C<sub>11</sub>-, C<sub>13</sub>-флуорен, C=C=C=C, C-C≡C-C), 104.9 (C<sub>IV</sub>(Cb-Bz)-Ph), 100.5 (C<sub>IV</sub>(Cb-Bz)-C≡C-флуорен), 91.1, 84.7 (флуорен-C≡C-Cb-bz), 55.5 (>C-Hex<sub>2</sub>), 40.5, 31.6, 24.0, 22.6 (4\*(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>), 13.8 (CH<sub>3</sub>). УФ (CHCl<sub>3</sub>): λ<sub>max</sub> = 492 nm (ε = 381871 л·моль<sup>-1</sup>·см<sup>-1</sup>). MS: (MALDI-TOF/DCTB):

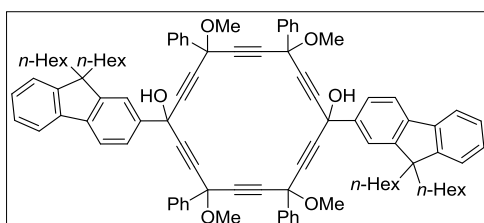
$m/z$ : 1238.7  $[M]^+$ . HRMS (MALDI-DCTB):  $m/z$  розраховано для  $C_{96}H_{86} [M]^+$ : 1238.6730, знайдено: 1238.6772.

2-бромо-9,9-дигексил-9H-флуорен (2.15)



До розчину 0.98 г (4.0 ммоль) **2.14** в 20 мл ДМСО при інтенсивному перемішуванні додали 0.066 г (0.4 ммоль) йодиду калію та 1.5 г (20 ммоль) дрібнодисперсного гідроксиду калію. Суміш охолодили крижаною банею до  $10^{\circ}C$  та повільно, протягом 40 хвилин додали 1.65 г (10 ммоль) 1-бром-*n*-гексану. Реакційну суміш перемішували за кімнатної температури протягом ночі, потім розбавили 200 мл води, екстрагували дихлорометаном, органічний шар промили насиченим водним розчином NaCl, висушили над  $MgSO_4$ , розчинник випарили, після хроматографії на силікагелі (елюент – пентан : ацетон = 97 : 3) отримали продукт (1.57 г; вихід 95%).  $^1H$  ЯМР (400 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  = 7.68–7.64 (m, 1H), 7.55–7.53 (m, 1H), 7.46–7.45 (m, 2H), 7.43–7.40 (m, 3H), 1.90–1.95 (m, 4H,  $>C(CH_2)_2$ ), 1.23 – 0.96 (m, 12H), 0.79 (t,  $J$  = 7.0, 6H,  $2*CH_3$ ), 0.69 – 0.52 (m, 4 H).

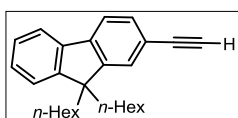
1,10-біс(9,9-дигексил-9H-флуорен-2-іл)-4,7,13,16-тетраметокси-4,7,13,16-тетрафенілоктадека-2,5,8,11,14,17-гексаїн-1,10-діол (2.16)



До розчину 116 мг (0.28 ммоль) **2.15** в 10 мл сухого ТГФ при температурі  $-78^{\circ}C$  повільно додали 0.096 мл (0.24 ммоль) 2.5М розчину *n*-BuLi. Суміш перемішували при  $-78^{\circ}C$  впродовж години перед тим, як до неї додали розчин 0.068 г (0.1 ммоль) **1.12** за допомогою канули. Впродовж трьох годин температурі реакційної суміші дозволили піднятися до  $0^{\circ}C$  і гідролізували насиченим розчином  $NH_4Cl$ . Водну фазу промили  $Et_2O$ , органічні фази об'єднали, промили насиченим розчином NaCl та висушили над  $MgSO_4$ . Розчин випарили, після хроматографії на силікагелі ( $C_5H_{12}/EtOAc$  = 6/4) отримали продукт у вигляді

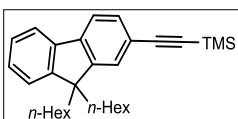
суміші діастереомерів (55 мг; вихід 41%).  $T_{\text{пл}} = 69^{\circ}\text{C}$ .  $^1\text{H}$  ЯМР (400 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 8.03 - 7.57$  (m, 16 H),  $7.53 - 7.29$  (m, 18 H),  $3.80 - 3.30$  (m, 12 H,  $-\text{OCH}_3$ ),  $3.30 - 3.00$  (m, 2 H,  $-\text{OH}$ ),  $1.96$  (m, 8 H,  $2^*\text{C} < (\text{CH}_2)_2$ ),  $1.11 - 0.52$  (m, 44 H,  $4^*(\text{CH}_2)_4\text{-CH}_3$ ).  $^{13}\text{C}$  ЯМР (101 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 151.3, 151.1, 142.0, 140.3, 139.7, 139.4, 129.1, 128.6, 127.5, 126.9, 126.5, 124.8, 123.0, 120.2, 120.0, 119.7, 87.1, 84.6, 82.8, 72.0, 65.5, 53.4, 40.3, 31.5, 29.7, 23.8, 22.6, 14.0$ . MS (MALDI-TOF/DCTB):  $m/z$ : 1371.7  $[\text{MNa}]^+$ . HRMS (MALDI-DCTB):  $m/z$  розраховано для  $\text{C}_{96}\text{H}_{100}\text{O}_6\text{Na}$   $[\text{MNa}]^+$ : 1371.7418, знайдено: 1371.7491.

2-етиніл-9,9-дигексил-9H-флуорен (2.17)



До розчину 500 мг (1.2 ммоль) **2.18** в суміші  $\text{Et}_2\text{O}/\text{MeOH}$  (10 мл/10 мл) додали 330 мг (2.4 ммоль)  $\text{K}_2\text{CO}_3$ . Отриману суміш перемішували за кімнатної температури впродовж 20 годин, потім додали 10 мл води та випарили метанол. Продукт екстрагували з водної фази  $\text{Et}_2\text{O}$ , органічну фазу промили насиченим розчином  $\text{NaCl}$  та висушили над  $\text{MgSO}_4$ . Після випаровування розчину отримали чистий продукт (380 мг; вихід 90%).  $^1\text{H}$  ЯМР (400 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 7.69 - 7.67$  (m, 2 H),  $7.48 - 7.47$  (m, 2 H),  $7.32 - 7.31$  (m, 3 H),  $3.13$  (s, 1 H),  $1.96 - 1.96$  (m, 4 H),  $1.12 - 1.02$  (m, 12 H),  $0.77 - 0.58$  (m, 10 H).

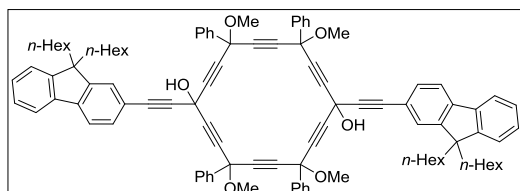
[2-(9,9-дигексил-9H-флуорен-2-іл)етиніл]триметилсилан (2.18)



$\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$  (26 мг, 0.04 ммоль),  $\text{CuI}$  (21 мг, 0.11 ммоль) та **2.15** (520 мг, 1.25 ммоль) помістили в колбу Шленка. До суміші додали діізопропіламін (7 мл), перемішували 5 хвилин і додали 0.37 мл (2.5 ммоль) триметилсилілацетилену. Реакційну суміш перемішували 2 години за кімнатної температури та 16 годин при  $75^{\circ}\text{C}$ . Потім охолодили до кімнатної температури і додали 20 мл  $\text{Et}_2\text{O}$ , профільтрували через Celite. Фільтрат промили 10% розчином  $\text{HCl}$ , водою, розчином  $\text{NaHCO}_3$ , посушили над  $\text{MgSO}_4$  та упарили на роторі. За допомогою хроматографії залишку на силікагелі (пентан) отримали чистий продукт (500 мг; вихід 93%).  $^1\text{H}$  ЯМР

(400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 7.67 - 7.59 (m, 2 H), 7.46 - 7.42 (m, 2 H), 7.32 - 7.26 (m, 3 H), 1.96 - 1.90 (m, 4 H), 1.33 - 1.02 (m, 12 H), 0.78 - 0.57 (m, 10 H), 0.27 (s, 9 H).

1,10-біс[2-(9,9-дигексил-9H-флуорен-2-іл)етиніл]-4,7,13,16-тетраметокси-4,7,13,16-тетрафенілциклооктадека-2,5,8,11,14,17-гексаін-1,10-діол (2.19)

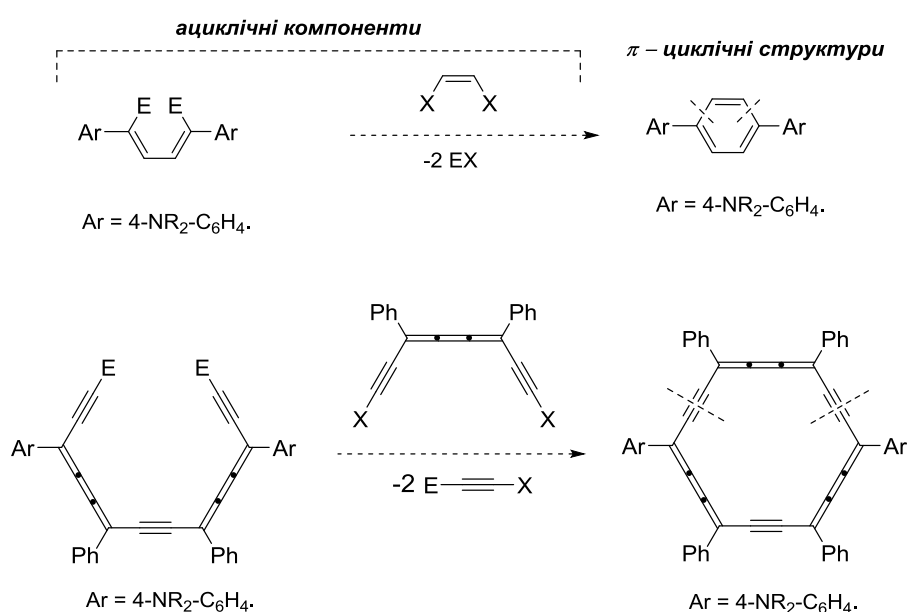


До розчину 120 мг (0.33 ммоль) **2.17** в 10 мл сухого ТГФ при 0°C повільно додали 0.102 мл (0.3 ммоль) 3М розчину EtMgBr.

Суміш перемішували при 0°C впродовж години перед тим, як до неї додали розчин 95 мг (0.14 ммоль) **1.12** в 3 мл ТГФ за допомогою канули. Реакційну суміш перемішували 16 годин за кімнатної температури і гідролізували насиченим розчином NH<sub>4</sub>Cl. Водну фазу промили Et<sub>2</sub>O, органічні фази об'єднали, промили насиченим розчином NaCl та висушили над MgSO<sub>4</sub>. Розчин випарили, після хроматографії на силікагелі (C<sub>5</sub>H<sub>12</sub>/EtOAc = 8/2) отримали продукт у вигляді суміші діастереомерів (98 мг; вихід 50%). T<sub>пл</sub> = 64°C. <sup>1</sup>H ЯМР (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 7.93 - 7.60 (m, 12 H), 7.58 - 7.31 (m, 22 H), 3.78 - 3.38 (m, 12 H, OCH<sub>3</sub>), 3.29 - 3.01 (m, 2 H, OH), 1.98 (m, 8 H, 2\*(C<(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>)), 1.13 - 0.58 (m, 44 H, 4\*(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>-CH<sub>3</sub>). <sup>13</sup>C ЯМР (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  = 151.1, 150.8 (C<sub>2</sub>-,C<sub>5</sub>-флуорен), 142.5, 140.1, 139.8, 139.3 (C<sub>3</sub>-,C<sub>4</sub>-, C<sub>11</sub>-флуорен, *i*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>) 131.1, 129.1, 128.6, 127.8, 126.9, 126.6, 126.5, (C<sub>7</sub>-,C<sub>8</sub>-,C<sub>10</sub>-,C<sub>12</sub>-флуорен, *o*-,*m*-,*p*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 122.9, 120.2, 119.6, 119.3 (C<sub>6</sub>-,C<sub>9</sub>-, C<sub>11</sub>-,C<sub>13</sub>-флуорен), 85.2, 85.1, 84.9, 84.5, 80.7, 80.6, 80.5 (-C≡C-), 71.8 (C-OMe), 55.2 (>C-(*n*-Hex)<sub>2</sub>), 54.9 (C-OH), 53.6 (OCH<sub>3</sub>), 40.4, 31.5, 29.7, 23.7, 22.6 (4\*(CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>), 14.0 (CH<sub>3</sub>). HRMS (MALDI-DCTB): *m/z* розраховано для C<sub>100</sub>H<sub>100</sub>O<sub>6</sub>Na [MNa]<sup>+</sup>: 1419.7418, знайдено: 1419.7356.

### РОЗДІЛ 3. КАРБО-БЕНЗЕНИ, КАРБО-ЦИКЛОГЕКСАДІЄНИ ТА КАРБО-БУТАДІЄНИ, ЩО МІСТЯТЬ ФРАГМЕНТИ ІНДОЛУ

Елементарні молекулярні одиниці для оптоелектроніки складаються з двох електроактивних кінців та містка між ними. 4,4'-Діаміно-*n*-терфеніл (ДАТФ) є корисним фрагментом для дизайну електролюмінісцентних пристроїв [51,52,53]. З фундаментальної точки зору,  $\pi$ -донорний характер двох атомів азоту робить його, і без того збагачений  $\pi$  електронами, терфенільний фрагмент « $\pi$ -фрустрованим» [54,55] (В бінарній топології, що базується на донорах (Д) та акцепторах (А), молекулярні структури типу Д-Д та А-А можуть бути розглянуті як « $\pi$ -фрустровані». Системи типу Д-Д-Д та А-А-А є більш « $\pi$ -фрустрованими», ніж системи типу Д-А-Д та А-Д-А), його основний стан стабілізується локальною ароматичністю незалежних фенільних кілець, в той час, як нижчі збуджені стани можуть набувати глобальної ароматичності в компланарній геометрії [56,57]. Викликана ароматичність може бути кількісно визначеною за допомогою енергії ароматичної стабілізації (ASE) між  $\pi$ -циклічними структурами та ациклічними компонентами [39,58] (Рис.3.1.).



**Рис. 3.1.** Схематичне порівняння  $\pi$ -циклічних структур карбо-бензенів та їхніх ациклічних компонентів за допомогою ASE.

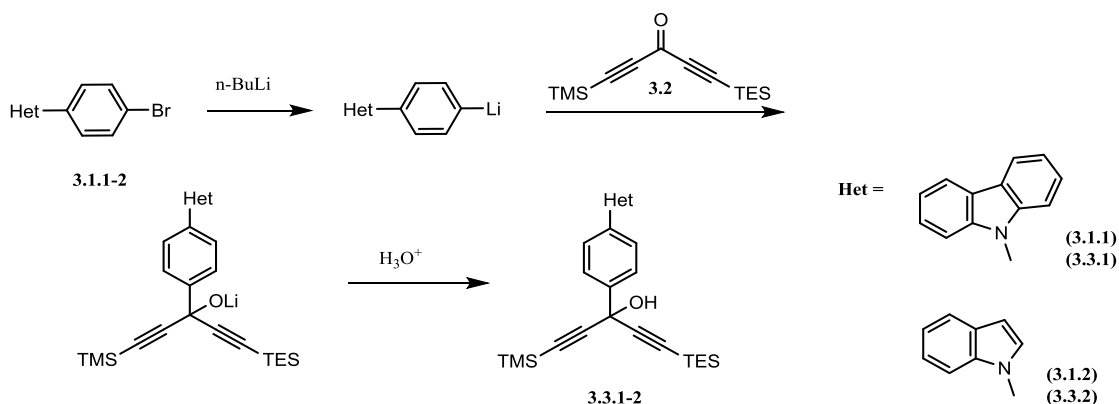
В більшості випадків ASE досліджується теоретично, шляхом порівняння фізико-хімічних властивостей  $\pi$ -циклічних структур та їхніх ациклічних компонентів [58]. Просте хімічне визначення відповідних ациклічних компонентів для ряду похідних квадрупольних бензенів базується на елімінуючому процесі ретро-Дільса-Альдера [4 + 2], внаслідок якого фрагмент  $C_4$  зберігає  $\pi$ -спряження між електро-активними кінцями. Отже, для ДАТФ ациклічними  $C_4$  компонентами виступають 1,4-діамінофеніл-1,3-бутадієни, що вже давно використовуються в якості корисних хромофорних одиниць [10,59]. Версія ДАТФ з розширеним центральним циклом є його *карбо*-мером циклу, тобто *біс*(*n*-амінофеніл)-*карбо*-бенzenом (*карбо*-ДАТФ). Хоча більшість відомих *карбо*-бензенів є арил-заміщеними, ароматичність циклу  $C_{18}$  давно розглядається як ключовий фактор стабілізації даних сполук [19]. Проте, нещодавно, було повідомлено, що  $\pi$ -ациклічні дибутатрисенілацетилени (ДБА), що є ациклічними компонентами *карбо*-бензенів, є досить стабільними сполуками [60], що дозволяє порівняти «макро-ароматичні» *карбо*-ДАТФ з їхніми ациклічними компонентами типу ДБА.

### **3.1. Розробка методу приєднання літієвих похідних 1-(4-бромофеніл)-1*H*-індолу та 9-(4-бромофеніл)-9*H*-карбазолу до ацетиленових кетонів**

В літературі описані приклади взаємодії ацетиленілкетонів з реактивами Гриньяра [18,34] та феніллітієм [61]. Проте, наші спроби отримати реактив Гриньяра на основі 9-(4-бромофеніл)-9*H*-карбазолу **3.1.1** не привели до успіху і тому нами був розроблений підхід до проведення такого типу реакцій, що базується на використанні літієвих похідних 9-(4-бромофеніл)-9*H*-карбазолу **3.1.1** та 1-(4-бромофеніл)-1*H*-індолу **3.1.2**.

Літієві похідні фенілкарбазолу та феніліндолу були отримані внаслідок взаємодії сполук **3.1.1** та **3.1.2**, відповідно, з 2.5М розчином *n*-бутиллітію в ТГФ в атмосфері аргону при  $-78^\circ\text{C}$  і використанні *in situ* для реакції із кетоном **3.2**. Подальший гідроліз реакційної суміші насиченим розчином хлориду

амонію при  $-10^{\circ}\text{C}$  привів до утворення 1-(триетилсиліл)-3-[4-(гетарил)феніл]-5-(триметилсиліл)пента-1,4-діїн-3-олів **3.3.1** та **3.3.2** з виходами 54 та 65%, відповідно (Рис.3.2).



**Рис.3.2.** Схема синтезу 1-(триетилсиліл)-3-[4-(гетарил)феніл]-5-(триметилсиліл)пента-1,4-діїн-3-олів **3.3.1-2**.

Будова синтезованих речовин була підтверджена за допомогою спектроскопії  $^1\text{H}$  та  $^{13}\text{C}$  ЯМР, мас-спектрометрії та ІЧ-спектроскопії. У спектрах ЯМР  $^1\text{H}$  сполук **3.3.1-2** при 7.98 – 8.08 м.ч. спостерігається дублет інтенсивністю 2 Н, який відповідає ароматичним *орто*-протонам до карбону С-ОН та синглет протона ОН-групи при 2.94 – 3.02 м.ч. Підтвердженням перебігу реакції також виступає відсутність у спектрах  $^{13}\text{C}$  ЯМР сполук **3.3.1-2** характерного сигналу карбону карбонільної групи вихідного кетону **3.2**, при 159.8 м.ч. і поява сигналу четвертинного атома карбону (С-ОН) при 65.2 - 65.3 м.ч., а також, відсутність в ІЧ-спектрах інтенсивної смуги поглинання карбонільної групи при  $1629\text{ cm}^{-1}$ .

### 3.2. Синтез *n*-біс(4-(карбазол-9-іл)феніл)тетрафеніл-карбо-бензену та *n*-біс(4-(індол-1-іл)феніл)тетрафеніл-карбо-бензену

Макроциклічні карбо-ДАТФ були отримані з [6]перицикліндіону **1.12**, який було введено в реакції з літієвою похідною сполуки **3.1.1** та магнієвою похідною сполуки **3.1.2**, що були отримані внаслідок взаємодії сполуки **3.1.1** з *n*-бутиллітієм та сполуки **3.1.2** з магнієвою стружкою і використані *in situ* (Рис.3.3). Внаслідок даної реакції [6]перицикліндіоли **3.4.1-2** були виділені у вигляді сумішей діастереомерів з виходами 63% та 66%, відповідно.

Подальша обробка продуктів **3.4.1-2** хлоридом олова в дихлорметані в присутності 2М розчину HCl в Et<sub>2</sub>O привела до формування очікуваних карбо-бензенів **3.5.1** та **3.5.2**, з виходами 69% та 71%, відповідно (Рис.3.3).

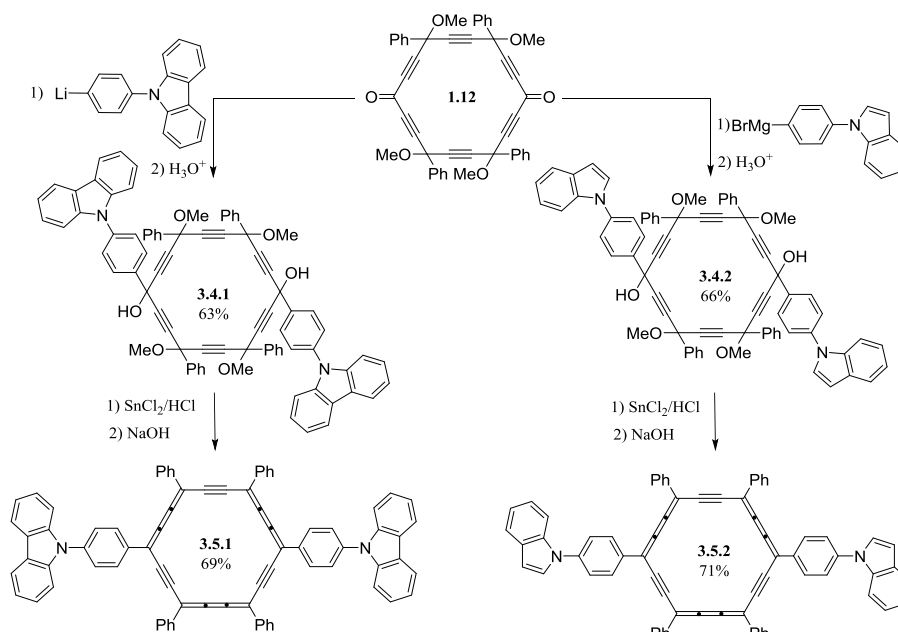


Рис.3.3. Схема синтезу карбо-бензенів **3.5.1-2**.

Обидва отримані карбо-бензени є дуже погано розчинними сполуками, так, отримати спектр <sup>13</sup>C ЯМР для похідної карбазолу **3.5.1** вдалося лише за допомогою твердофазної спектроскопії <sup>13</sup>C ЯМР. Незважаючи на те, що отримані карбо-бензени є висококристалічними сполуками, нам не вдалося отримати кристал для РСА жодної з них. В розчині, макро-ароматичність сполук **3.5.1-2** була підтверджена сигналами орто-<sup>1</sup>H ядер арильних замісників в діапазоні 9.45-9.85 м.ч. (Рис.3.4).

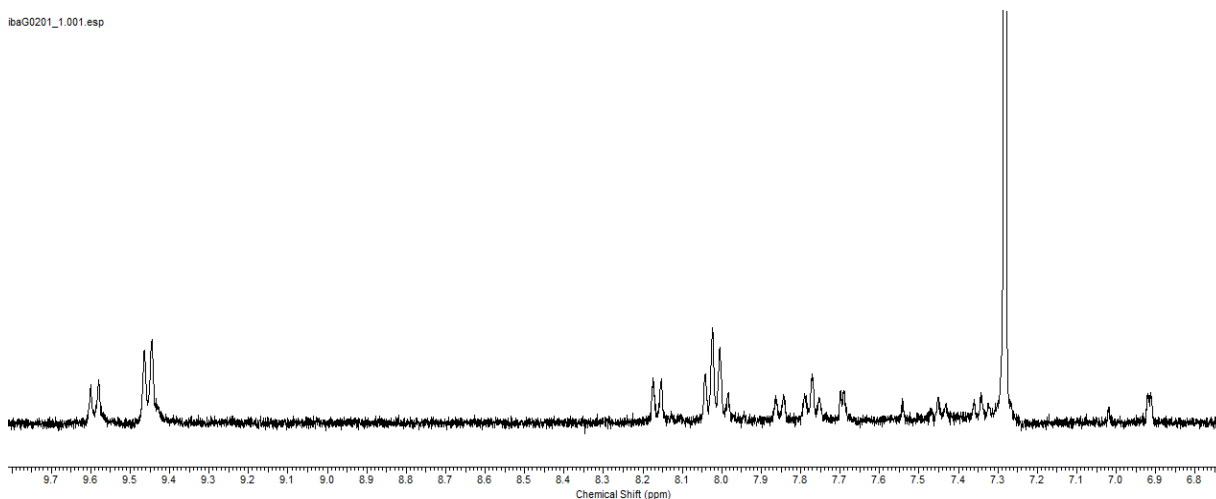


Рис.3.4. Спектр <sup>1</sup>H ЯМР карбо-бензену **3.5.2** в CDCl<sub>3</sub>.



### 3.3. Синтез ациклічних компонентів *n*-*bis*(4-(карбазол-9-іл)феніл)тетрафеніл-карбо-бензену та *n*-*bis*(4-(індол-1-іл)феніл)тетрафеніл-карбо-бензену

Ациклічні (ДБА) компоненти карбо-бензенів **3.5.1-2** були отримані виходячи з діальдегіду **1.10**. Взаємодія даного діальдегіду з літієвою похідною триізопропілсилілацетилену приводить до утворення пентаїндіолу **3.6** з виходом 82%. Наступне окиснення за допомогою  $MnO_2$  сполуки **3.6** приводить до утворення пентаїндіону **3.7** з кількісним виходом (Рис.3.5).

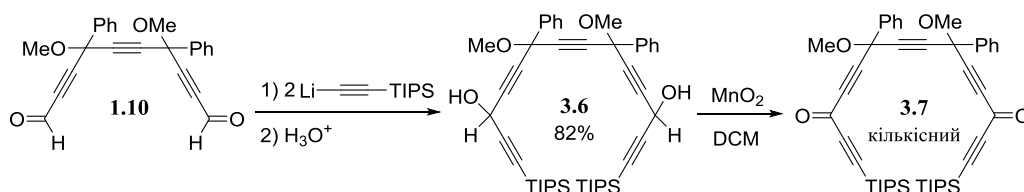


Рис.3.5. Схема синтезу пентаїндіону **3.7** виходячи з діальдегіду **1.10**.

Подальша взаємодія отриманого пентаїндіону **3.7** з літієвими похідними 9-(4-бромфеніл)-9*H*-карбазолу **3.1.1** та 1-(4-бромфеніл)-1*H*-індолу **3.1.2** приводить до утворення діолів **3.8.1-2**, які були використані для відновлення до ДБА **3.9.1-2**, внаслідок обробки хлоридом олова в присутності  $HCl$  (Рис.3.6). Відновлення похідної карбазолу **3.8.1** проходить більш ефективно в розчині диетилового етеру (вихід 52%), в той час, як відновлення похідної індолу було проведено за короткий проміжок часу при низькій температурі з виходом 74% в дихлорметані.

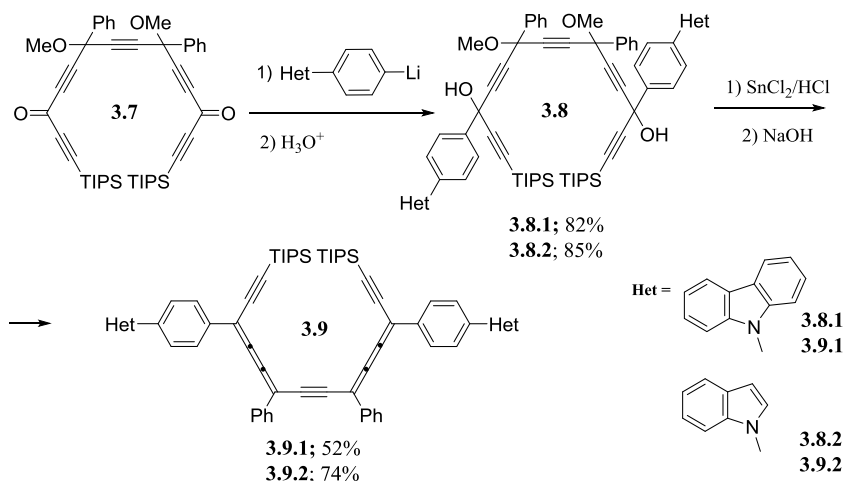


Рис.3.6. Схема синтезу ациклічних ДБА **3.9.1-2** виходячи з пентаїндікетону **3.7**.

### 3.4. Порівняння властивостей карбо-бензенів та їх ДБА компонентів

#### 3.4.1. Порівняння спектрів поглинання

Паралельно синтезу карбо-бензенів та їх ациклічних ДБА компонентів з фрагментами індолу та карбазолу в науковій групі були синтезовані аналогічні сполуки, що містять у своєму складі такі замісники, як анілін та диметиланілін [54] (Рис.3.7), що дозволило нам порівняти властивості чотирьох представників карбо-бензенів та чотирьох ациклічних ДБА з однаковими замісниками (Рис.3.8).

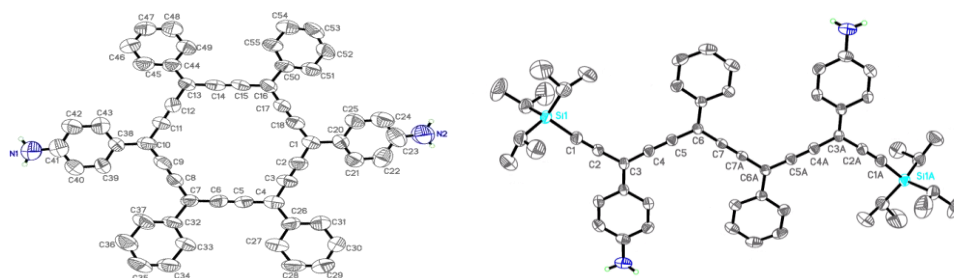


Рис.3.7. Молекулярні структури ДБА та карбо-бензену, що містять анілін за даними РСА.  
(карбо-бензен –ліворуч, ДБА – праворуч)

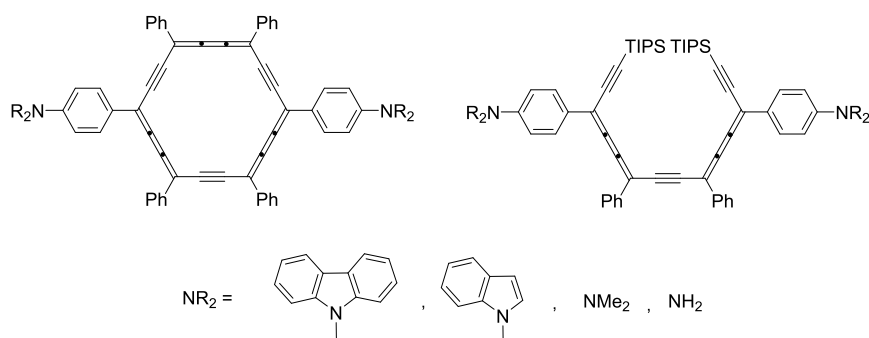
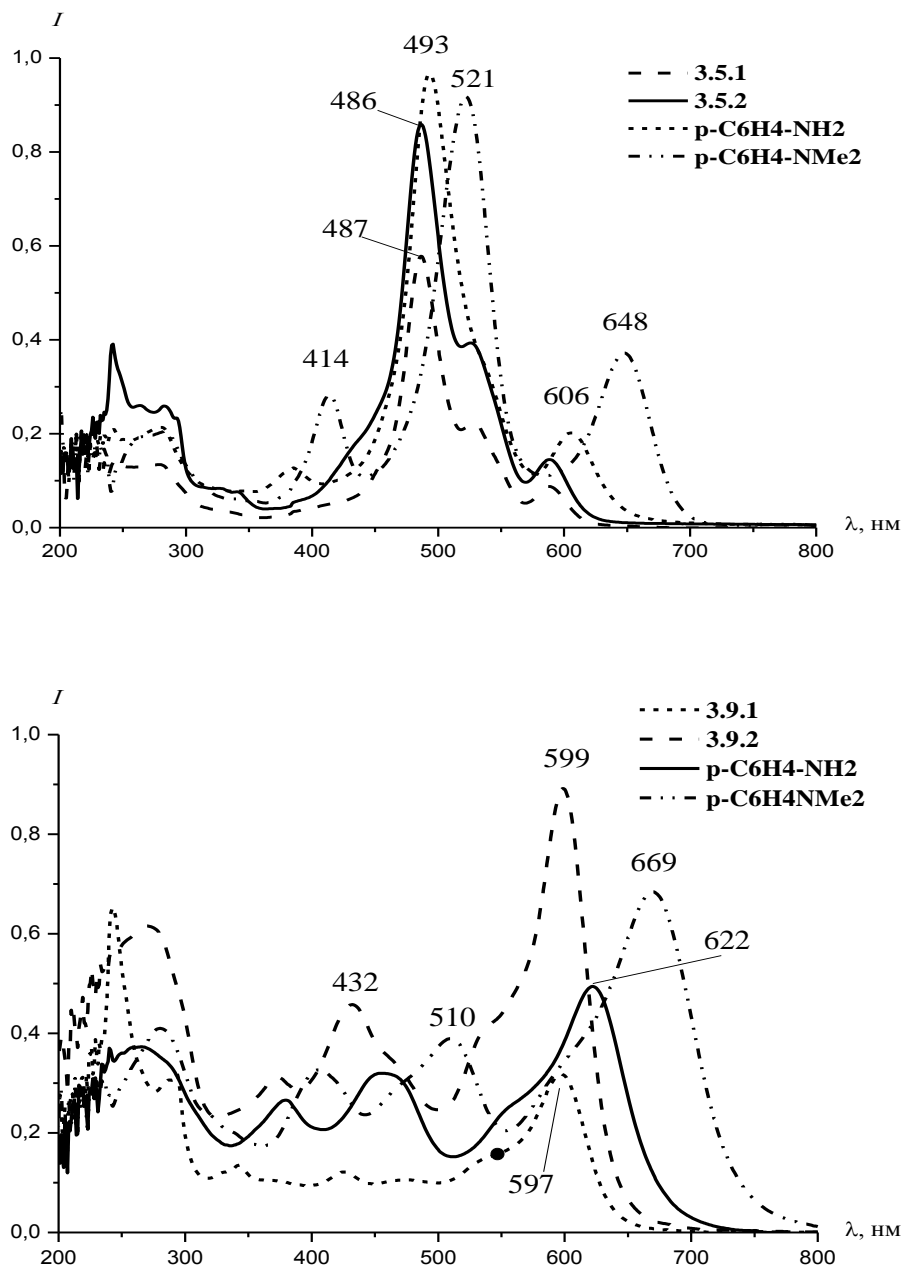


Рис.3.8. Структури карбо-бензенів та ДБА, властивості яких були порівняні (карбо-бензен – ліворуч, ДБА – праворуч)

Спектри поглинання чотирьох карбо-бензенів та чотирьох ДБА з однаковими замісниками наведено на Рис.3.9. Вплив амінофенільних замісників на значення  $\lambda_{\max}$  подібний в обох серіях, найвищий батохромний зсув спостерігається для похідних диметиланіліну. Внутрішня ароматичність похідних індолу робить їх вплив на центральне ядро менш відчутним даючи однакові для індолу та карбазолу найнижчі значення  $\lambda_{\max}$  ( $486,5 \pm 0,5$  та  $598 \pm 1$  нм) в кожній серії. Діапазон значень  $\lambda_{\max}$  вдвічі ширший в серії ДБА ( $\Delta \lambda_{\max}$  становить 72 нм), ніж в серії карбо-бензенів ( $\Delta \lambda_{\max}$  становить 35 нм). Ці

спостереження узгоджуються з ароматичним характером ядра *карбо*-бензену, яке й повинно бути більш «ізолюваним» до впливу замісників, ніж більш чутливі ациклічні ДБА компоненти.



**Рис.3.9.** Спектри поглинання в серії *карбо*-бензенів (вгорі) та ДБА (внизу). (Залежність інтенсивності поглинання від довжини хвилі (нм)).

### 3.4.2. Порівняння електрохімічних властивостей

Електрохімічні властивості синтезованих сполук були досліджені за допомогою прямокутної (SWV - «Squarewave voltammetry») та циклічної (CV

– «*cyclic voltammetry*») вольтамперометрії (Таблиця.3.1). В обох серіях спостерігається схожий процес відновлення з двома оборотними хвилями (за виключенням  $\text{NH}_2$ -похідної, і, можливо, похідної карбазолу – через низьку розчинність сполуки **3.5.1** оборотність не була встановлена). Перший потенціал відновлення для серії ДБА змінюється в ширшому діапазоні (від -0,75 В до -0,95 В), ніж у серії карбо-бензенів (від -0,71 В до -0,85 В), таким чином, підтверджуючи те, що ациклічне ядро ДБА є більш чутливим до ефектів замісників, ніж ядро карбо-бензену. Варто відмітити, що сполуки з «менш» донорними замісниками, а саме похідні індолу **3.5.1-2** та **3.9.1-2** відновлюються легше, ніж похідні з аміно- та диметиламіно- групами.

Таблиця 3.1.

CV та SWV дані для карбо-бензенів та ДБА <sup>a</sup> [54].

карбо-бензен				ДБА			
Замісник	$E_{1/2}$ (V)/ $\Delta E_p$ (mV)	$I_{\text{Pox}}/I_{\text{Pred}}$	$E_p$ (V)	Замісник	$E_{1/2}$ (V)/ $\Delta E_p$ (mV)	$I_{\text{Pox}}/I_{\text{Pred}}$	$E_p$ (V)
Відновлення							
індол	-0.71/63 -1.10/83	1.28 1.32	-1.57	індол	-0.75/58 -1.02/59	0.96 1.00	-
карбазол <sup>2</sup>	-	-	-0.75 -1.09	карбазол	-0.75/78 -1.01/73	0.96 1.00	-
$\text{NH}_2$ <sup>б</sup>	-0.81/68 -1.22/63	0.95 0.95	-1.70	$\text{NH}_2$	-0.92/73 -1.26/73	1.12 0.96	-1.53
$\text{NMe}_2$ <sup>б</sup>	-	-	-0.85 -1.38 <sup>в</sup>	$\text{NMe}_2$	-0.95/73 -1.25/64	1.06 0.78	-1.55
Окиснення							
індол	-	-	1.05 <sup>д</sup>	індол	-	-	1.04 <sup>д</sup>
карбазол <sup>2</sup>	-	-	1.42 <sup>д</sup>	карбазол	1.06/64	1.04	1.69
$\text{NH}_2$ <sup>б</sup>	-	-	0.58	$\text{NH}_2$	0.51/63	0.87	1.70
$\text{NMe}_2$ <sup>б</sup>	0.51/87	0.82	-	$\text{NMe}_2$	0.43/63	0.99	1.65

<sup>a</sup> За кімнатної температури в дихлорметані, 0.1 М [n-ВидN][PF<sub>6</sub>]; електроди: Pt (робочий), Каломельний електрод (порівняння); швидкість сканування: 0.2 В/с (якщо не відмічена інша). <sup>б</sup> 0.2 В/с. <sup>в</sup> Спостереження при 10 В/с. <sup>2</sup>Оборотність не встановлено через низьку розчинність сполуки. <sup>д</sup>Продукт розміщений на електроді.

В режимі окиснення менш « $\pi$ -фрустровані» [54,55], карбо-бензени з аміногрупою ( $E_p = 0.576$  В), **3.5.2** ( $E_p = 1.050$  В) та **3.5.1** ( $E_p = 1.416$  В) підтверджують «середній» донорний характер своїх замісників, в той час як

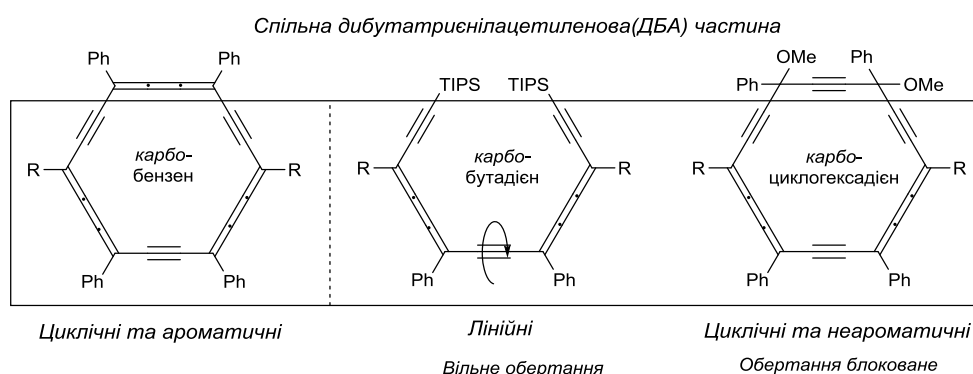
диметиламіно- похідна *карбо*-бензену є найбільш « $\pi$ -фрустрованою» сполукою в серії і підлягає окисненню вже при 0.512 В. Перші потенціали окиснення для похідних ДБА **3.9.1**, аміно- та диметиламіно- є оборотними та близькими до відповідних *карбо*-бензенів.

### 3.5. Синтез *карбо*-циклогексадієнів

Більшість робіт, присвячених хімії *карбо*-мерів, стосуються синтезу та дослідження *карбо*-циклів, а більш конкретно *карбо*-бензенів, через їхню ароматичну стабілізацію. Проте, перші приклади лінійних *карбо*-мерних молекул, так званих дибутатриєнілацетиленів (ДБА) **3.9** були отримані і виявилася досить стабільними, що дало можливість порівняти їх з *карбо*-бензенами. Експериментальні дослідження свідчать про те, що лінійний неароматичний скелет ДБА більш чутливий до ефектів замісників, ніж ароматичне ядро *карбо*-бензенів. Реакції за участю похідних бензолу та відповідних бутадієнів в значній мірі вивчені на теоретичному рівні, з метою кількісного визначення ASE [58]. Делокалізація електронів та ароматичність закритих  $\pi$ -спряжених систем розглядається через їх порівняння з аналогічно заміщеними лінійними полієнами або циклічними 1,3-циклогексадієнами [62]. Вплив замісників на похідні бензолу був предметом інтересу роботи Гаммета ще 1940 року [63]. Неароматичні  $\pi$ -спряжені системи також були розглянуті. Наприклад, нещодавно, Криговські повідомив про теоретичні дослідження з порівняння впливу замісників на 1,3-дизаміщені бензени та на відповідні циклогексадієни, які, як і очікувалось, показали, що циклогексадієни є більш чутливими до замісників, ніж відповідні похідні бензену [64]. Ці теоретичні результати знаходяться у відповідності з експериментальними даними, що описані в попередньому підрозділі даної роботи для *карбо*-мерів шляхом порівняння ароматичних *карбо*-бензенів з лінійно спряженими *карбо*-бутадієнами з однаковими замісниками.

Однак, *карбо*-циклогексадієни залишаються майже невідомими, оскільки немає селективного методу їх отримання. Єдиний приклад *карбо*-

циклогексадієнів **1.17** був отриманий в якості побічного продукту під час реакції ароматизації діанізил[б]періцикліндіолу **1.15** до відповідного парадіанізил-карбо-бензену **1.16** [21] (Рис.1.27). Досить цікавим є порівняння фізико-хімічних властивостей карбо-циклогексадієнів з карбо-бутадієнами (ДБА), оскільки вони мають у своїй структурі теж саме  $\pi$ -спряження ланцюга, але, в випадку карбо-циклогексадієнів, воно включене до макроциклу, тобто обертання навколо центрального потрійного зв'язку є блокованим, в той час, як лінійні ДБА мають можливість обертання навколо центрального потрійного зв'язку (Рис.3.10).

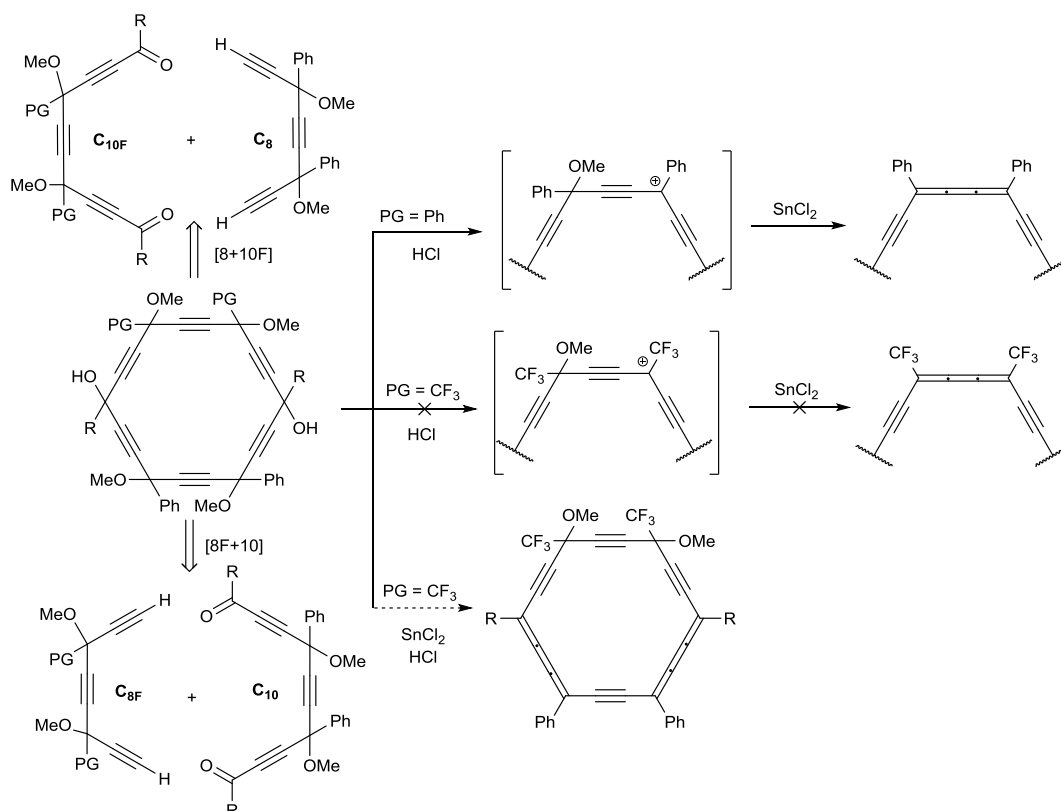


**Рис.3.10.** Спільна частина для різних типів сполук.

Синтез карбо-циклогексадієнів не може бути реалізований з використанням стратегії, внаслідок якої вдалось отримати першого представника цього класу сполук **1.17**, оскільки він був отриманий в якості побічного продукту. Виділення такого карбо-циклогексадієну під час проведення стадії ароматизації було абсолютно безпрецедентним явищем. Відновлення «класичною» системою  $\text{SnCl}_2/\text{HCl}$ , що використовуються для проведення реакції відновлювальної ароматизації, досить важко контролювати, що робить фактично неможливим цілеспрямоване виділення частково відновлених продуктів. Таким чином, процес селективного отримання карбо-циклогексадієнів вимагає збереження однієї діоксибутинової ланки в [б]періциклінах попередників, наприклад, шляхом дестабілізації проміжного карбеній-іону, що бере участь у стадії відновлювального елімінування, яке приводить до утворення бутатриєнового

фрагменту. Така дестабілізація може бути забезпечена шляхом заміни двох сусідніх фенільних замісників перицикліну на ретельно відібрані групи, які повинні запобігати утворенню одного з трьох бутатриєнових фрагментів *карбо*-бензену, приводячи до цільового *карбо*-циклогексадієну.

В нещодавніх дослідженнях, присвячених синтезу діалкінілбутатриєнів, було підтверджено, що якщо в похідних діоксибутинів присутні трифторметильні замісники, то обробка класичними відновлювальними системами не приводить до утворення бутатриєнів [35,60]. Отже, введення  $\text{CF}_3$  груп в дві суміжні вершини [6]перициклінів повинно блокувати відновлювальне елімінування однієї сторони макроциклу і цим самим приводити до селективного утворення *карбо*-циклогексадієнів (Рис.3.11). Було передбачено, що ці умови може задовольнити використання двох різних шляхів синтезу, що проходять через стадію [8 + 10] циклізації між  $\text{C}_8$  динуклеофілом та  $\text{C}_{10}$  діелектрофілом (Рис.3.11). Щоб розрізнити ці методи, попередники, що містять «захисні»  $\text{CF}_3$  групи (PG) позначено літерою F.



**Рис.3.11.** Візуалізація [8+10F] та [8F+10] стратегій синтезу *карбо*-циклогексадієнів.

### 3.5.1. Синтез карбо-циклогексадієнів через [8+10F] макроциклізацію

В ході даної роботи, першим випробуваним шляхом синтезу карбо-циклогексадієнів був шлях через [8+10F] макроциклізацію. Обидві стратегії синтезу вимагають використання триїну з двома CF<sub>3</sub> групами **3.10**, попередник якого **3.11** був описаний раніше [60] (Рис.3.12). Триїн **3.10** був отриманий в дві стадії зі сполуки **3.11**, перша з яких відповідає метилюванню двох гідроксильних груп шляхом обробки *n*-бутиллітієм та метилтрифлатом при низькій температурі, а друга десилілуванню отриманої сполуки **3.12**, шляхом обробки тетрабутиламоній фторидом (ТБАФ) в ТГФ (Рис.3.12). Триїн **3.10**, незважаючи на його нестабільність, був отриманий з загальним виходом двох стадій 67% у вигляді статистичної суміші діастереомерів, яка не підлягала подальшому розділенню і була використана в наступних стадіях синтезу. Формування двох діастереомерів може бути легко підтверджене, у випадку цієї серії сполук з двома CF<sub>3</sub> групами, наявністю двох синглетів в спектрах <sup>19</sup>F ЯМР. Наприклад, сигнали CF<sub>3</sub> груп триїну **3.10** спостерігаються при -79,52 та -79,53 м.ч. в CDCl<sub>3</sub>. Триїн **3.10** може бути безпосередньо використаний в якості C<sub>8</sub>F попередника для [8F + 10] циклізації, або в якості проміжного попередника в синтезі C<sub>10</sub>F для [8 + 10 F] стратегії.

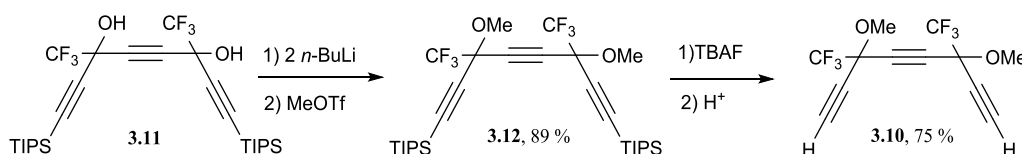
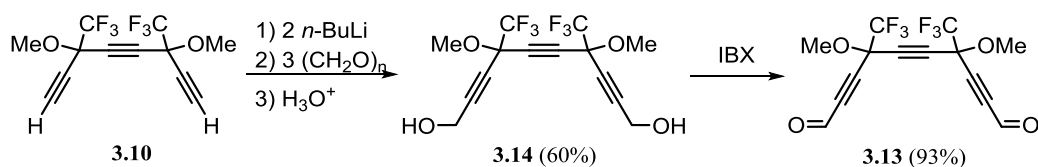


Рис.3.12. Схема синтезу триїну **3.10**.

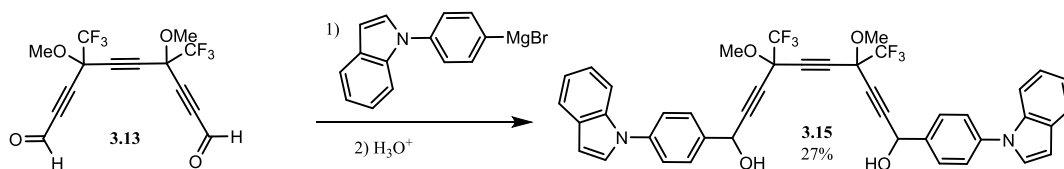
З метою отримання C<sub>10</sub>F попередників, триїн **3.10** в дві стадії було переведено в діальдегід **3.13**. Синтез полягає в подвійному гідроксиметилюванні C<sub>8</sub> триїну **3.10** параформальдегідом та подальшому окисненні отриманого діолу **3.14** за допомогою ІВХ. Стадія гідроксиметилювання приводить до формування діолу **3.14** з виходом 60%, який був окиснений до діальдегіду **3.13** з виходом 93% (Рис.3.13).





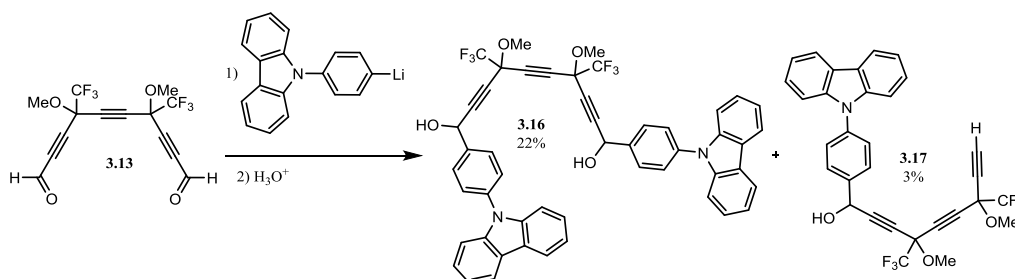
**Рис.3.13.** Схема синтезу діальдегіду **3.13** виходячи з триєну **3.10**.

C<sub>10</sub>F попередники, що містять у своєму складі фрагменти індолу та карбазолу були отримані внаслідок приєднання металоорганічних похідних **3.1.2** та **3.1.1**, відповідно. Для синтезу похідної індолу було використано додавання до діальдегіду реактиву Гриньяра, генерованого внаслідок взаємодії сполуки **3.1.2** з магнієвою стружкою. Очікуваний діол **3.15** був отриманий з виходом 27% (Рис.3.14).



**Рис.3.14.** Схема синтезу діолу **3.15**.

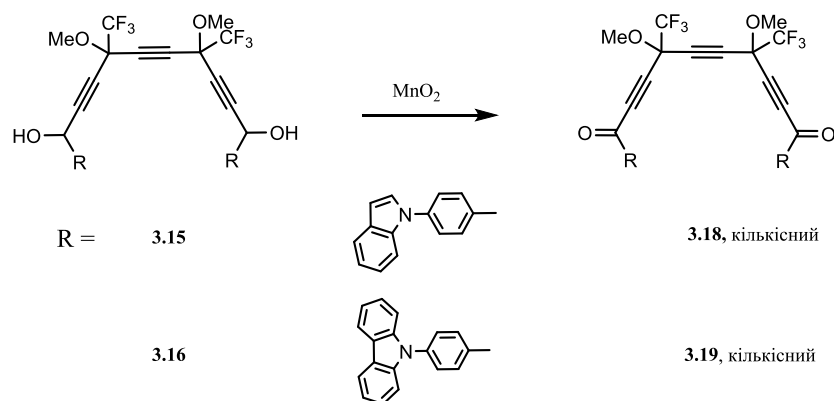
В випадку отримання похідної карбазолу було використано взаємодію сполуки **3.13** з літієвою похідною **3.1.1**. Окрім очікуваного діолу **3.16**, отриманого з виходом 22%, було також виділено спектральну кількість сполуки **3.17** (вихід 3%) в якості побічного продукту реакції (Рис.3.15). Варто відмітити, що у випадку синтезу сполуки **3.15**, де, використовувалась не літієва, а магнієва похідна **3.1**, подібні побічні продукти не були ідентифіковані.



**Рис.3.15.** Схема синтезу діолу **3.16**.

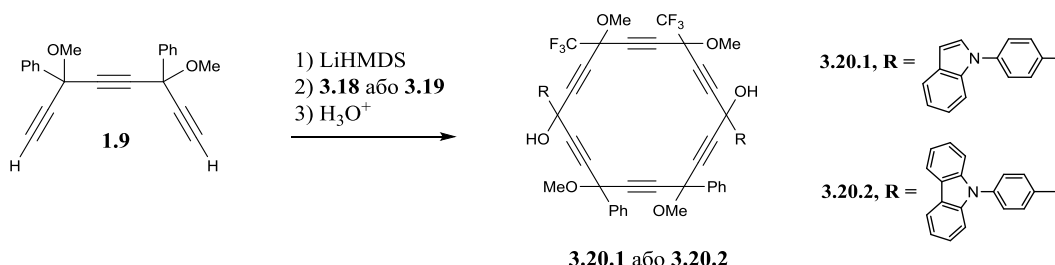
Наступною і завершальною стадією синтезу C<sub>10</sub>F попередників для циклізації було окиснення діолів **3.15** та **3.16** до відповідних дикетонів, яке

було проведено внаслідок обробки  $\text{MnO}_2$  і привело до утворення сполук **3.18** та **3.19** з кількісними виходами (Рис.3.16).



**Рис.3.16.** Схема синтезу дикетонів **3.18** та **3.19**.

Подальша [8+10F] макроциклізація сполук **3.18** та **3.19** з дилітієвою похідною  $\text{C}_8$  триїну **1.9**, що була отримана внаслідок обробки останнього  $\text{LiHMDS}$  привела до утворення складних сумішей продуктів, спектри ЯМР яких були неінформативними (Рис.3.17). Присутність молекулярних йонів очікуваних перицикліндіолів **3.20.1** та **3.20.2** вдалось ідентифікувати за допомогою HRMS, але самі суміші не підлягали розділенню, а спроби їх відновлення не привели до утворення бажаних *карбо*-циклогексадієнів.



**Рис.3.17.** Схема синтезу **3.20.1** та **3.20.2** за допомогою [8+10F] циклізації.

Через невдалу стадію [8+10F] циклізації та низькі виходи реакцій в ході отримання попередників, нами було вирішено провести синтез *карбо*-циклогексадієнів, використовуючи стратегію [8F+10] циклізації.

### 3.5.2. Синтез *карбо*-циклогексадієнів через [8F +10] макроциклізацію

Реалізація [8F+10] стратегії синтезу *карбо*-циклогексадієнів потребувала отримання  $\text{C}_{10}$  попередників, що містили фрагменти індолу та карбазолу.

Отримання даних попередників було проведено виходячи з діальдегіду **1.10**, внаслідок додавання до нього літієвих похідних ароматичних сполук та подальшого окиснення отриманих діолів (Рис.3.18). Використовуючи дану стратегію, було проведено синтез *карбо*-циклогексадієнів з фрагментами не лише індолу та карбазолу, але й флуорену. Синтез індол- та карбазол-заміщених похідних **3.21**, виявився досить складним і вимагав гідролізу реакційних сумішей при низьких температурах для уникнення побічних реакцій. Проте, отримані діоли **3.21.1** та **3.21.2** були майже кількісно окиснені до відповідних дикетонів **3.22.1** та **3.22.2** шляхом їх обробки  $MnO_2$  в дихлорометані (Рис.3.18).

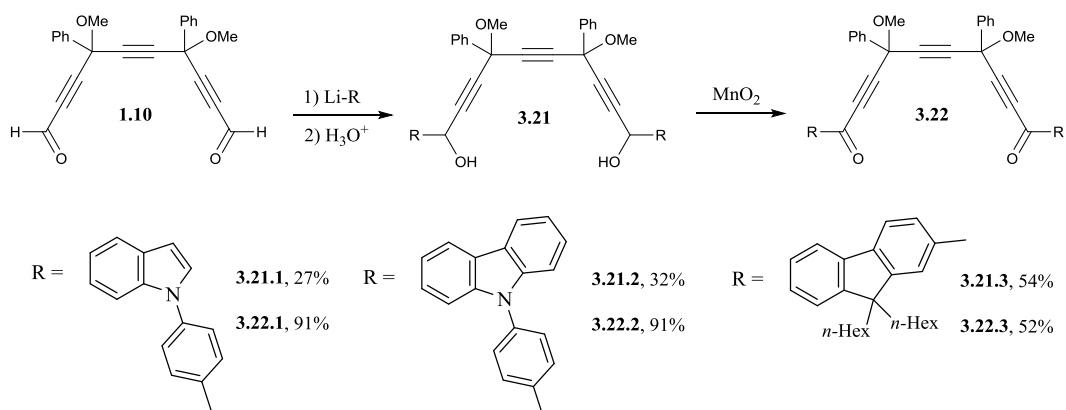


Рис.3.18. Схема синтезу дикетонів **3.22** через діоли **3.21**.

Всі три отримані  $C_{10}$  попередники **3.22** були введені в  $[8F+10]$  циклізацію з дилітієвою похідною триїну з двома  $CF_3$  групами, що була отримана внаслідок обробки сполуки **3.10**  $LiHMDS$  (Рис.3.19). Лише похідна індолу **3.20.1** була виділена в індивідуальному вигляді з виходом 38%, в той час як інші перцикліндіоли **3.20.2** та **3.20.3** були використані в стадії відновлення без попередньої очистки (Рис.3.19). Незважаючи на це, очікувані *карбо*-циклогексадієни були виділені з досить хорошими виходами для двох останніх стадій, в порівнянні з більшістю *карбо*-бензенів.

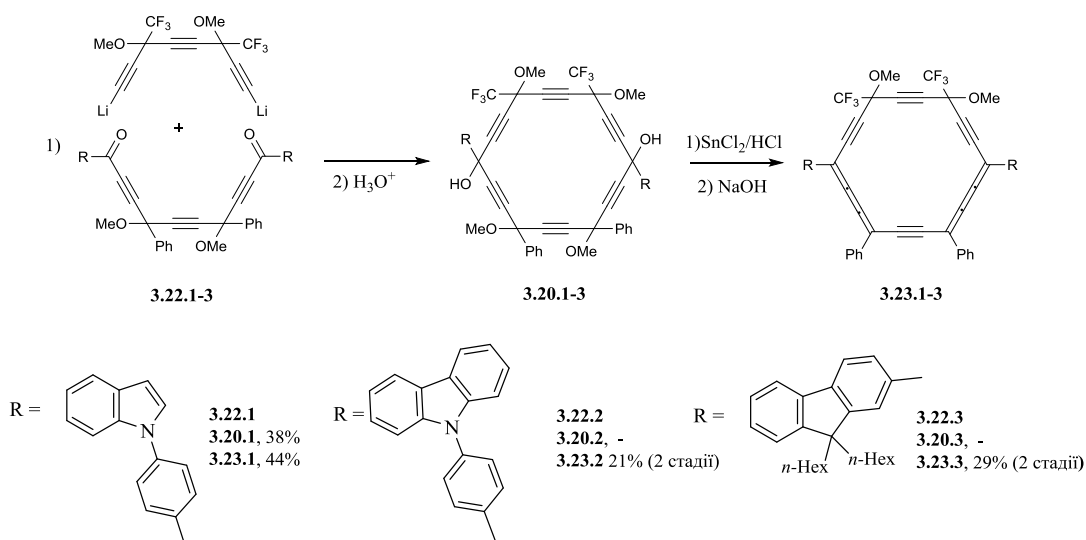


Рис.3.19. Схема синтезу карбо-циклогексадієнів **3.23.1-3** відповідно до [8F+10] стратегії.

Всі три карбо-циклогексадієни були отримані у вигляді сумішей їх стереомерів, про що свідчить наявність в спектрі  $^{19}\text{F}$  ЯМР (Рис.3.20) двох сигналів  $\text{CF}_3$  груп, що безпосередньо зв'язані з макроциклом, а в спектрі  $^1\text{H}$  ЯМР двох сигналів метоксигруп (Рис.3.21). Для всіх трьох сполук, за допомогою хроматографії на силікагелі, вдалось відокремити принаймні по одному діастереомеру в чистому вигляді (Рис.3.20-21). Тим не менш, ці спектри не можуть бути віднесені до одного чи іншого ізомеру.

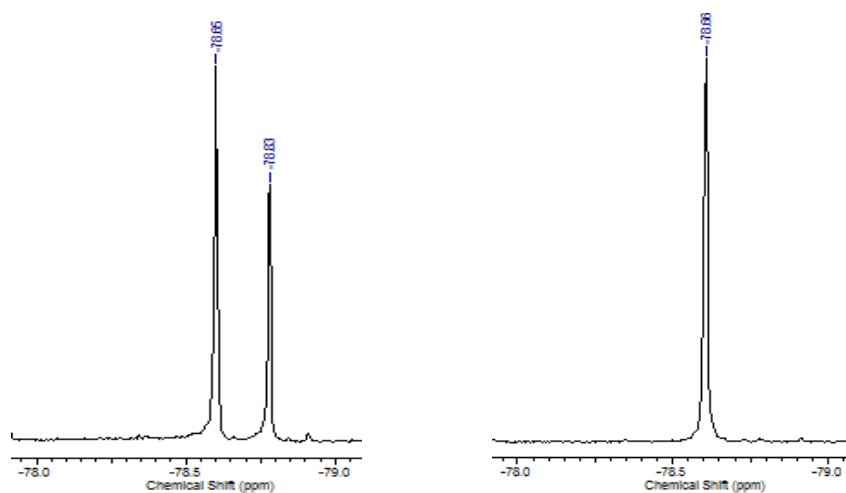
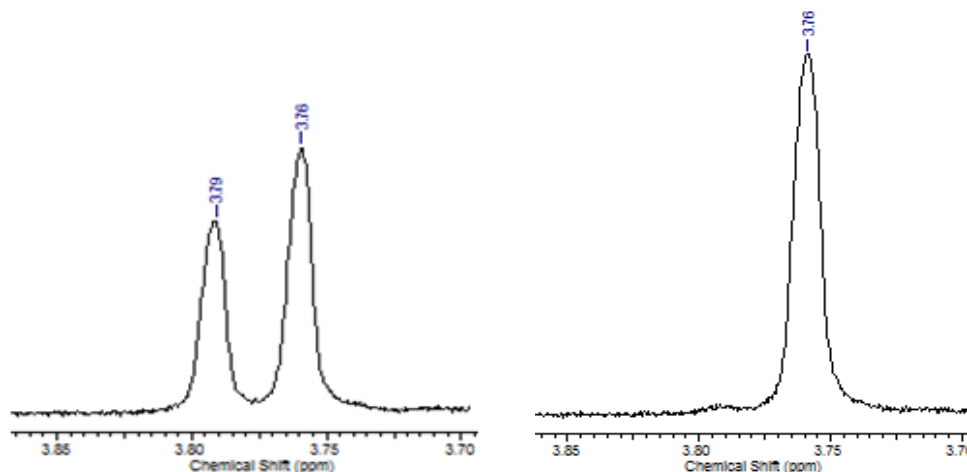


Рис.3.20. Сигнали  $\text{CF}_3$  груп (зліва – в суміші діастереомерів, справа – одного з діастереомерів в чистому вигляді) в спектрі  $^{19}\text{F}$  ЯМР сполуки **3.23.1**.

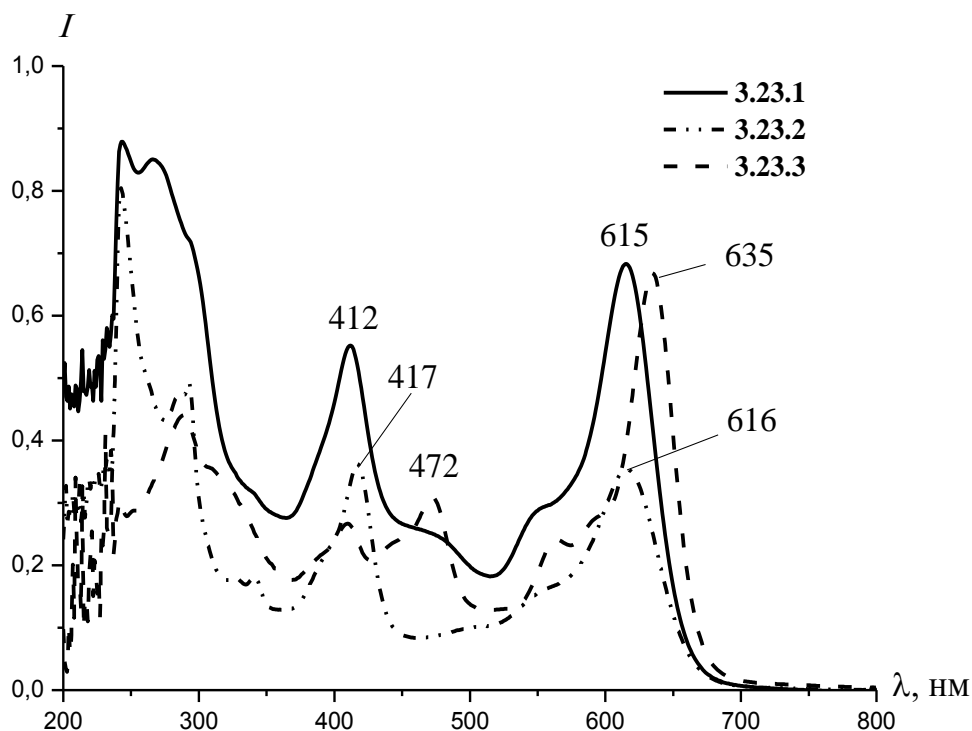


**Рис.3.21.** Сигнали  $\text{OCH}_3$  груп (зліва – в суміші діастереомерів, справа – одного з діастереомерів в чистому вигляді) в спектрі  $^1\text{H}$  ЯМР сполуки **3.23.1**.

### 3.6. Властивості карбо-циклогексадієнів

#### 3.6.1. Спектри поглинання карбо-циклогексадієнів

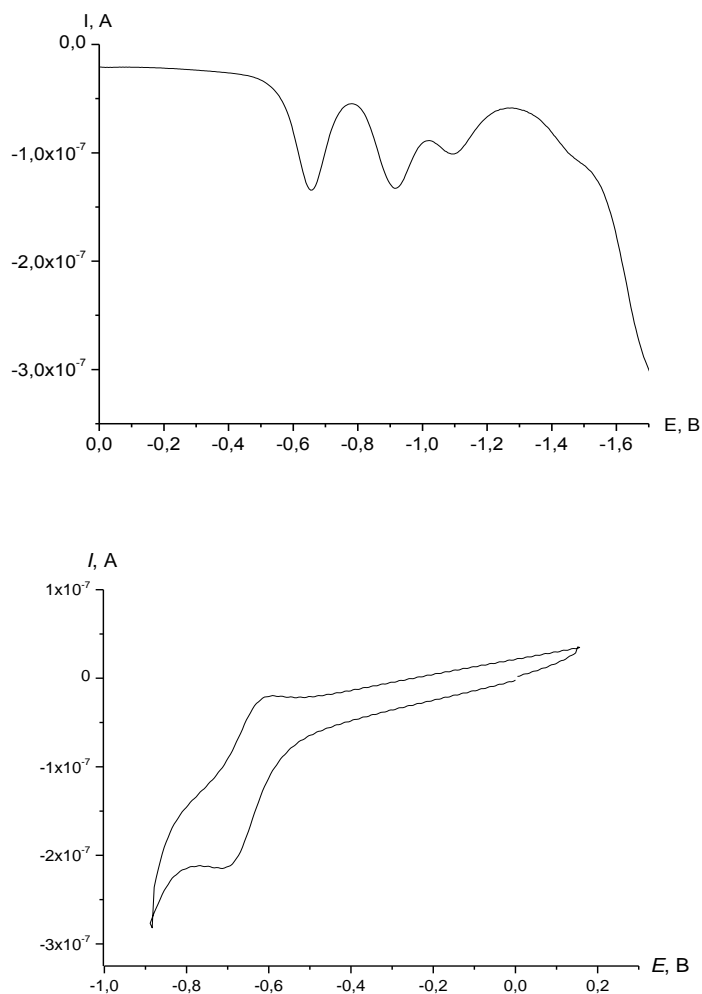
Всі отримані карбо-циклогексадієни є хромофорними сполуками, їх розчини в звичайних органічних розчинниках мають інтенсивне синьо-зелене забарвлення. Спектри поглинання отриманих високоспряжених карбо-циклогексадієнів були записані в розведених розчинах хлороформу і зображені на Рис.3.22. УФ-спектри всіх сполук мають подібний вигляд, демонструючи по три інтенсивні смуги поглинання, одна з яких спостерігається при більш низькій довжині хвилі і відповідає поглинанню фрагментів вихідних конденсованих сполук, а саме – фрагментів індолу, карбазолу та флуорену для сполук **3.23.1**, **3.23.2** та **3.23.3**, відповідно. Для діапазону довжин хвиль максимального поглинання залежно від замісників, було виявлено ту ж тенденцію, що спостерігалась для їх лінійних ДБА аналогів, з загальним незначним батохромним зсувом для серії циклічних продуктів.



**Рис.3.22.** Спектри поглинання в серії *карбо*-циклогексадієнів. (Залежність інтенсивності поглинання від довжини хвилі (нм)).

### 3.6.2. Електрохімічні властивості *карбо*-циклогексадієнів

Електрохімічні властивості синтезованих сполук були досліджені за допомогою прямокутної (SWV - «*Squarewave voltammetry*») та циклічної (CV – «*cyclic voltammetry*») вольтамперометрії. Майже однакова поведінка в процесі відновлення спостерігалась для всіх *карбо*-циклогексадієнів – вони демонстрували по три хвилі відновлення, перші з яких є оборотними в кожному випадку. Перші потенціали відновлення варіюються від -0,56 В для похідної карбазолу **3.23.2** до -0.65 В для похідної флуорену **3.23.3** (Рис.3.23). Перші потенціали відновлення *карбо*-циклогексадієнів, завжди дещо нижчі, ніж спостерігались для лінійних ДБА аналогів з тими ж замісниками. *Карбо*-циклогексадієни, окиснюються дещо важче, ніж їх ДБА аналоги (потенціали окиснення 1.04 В (**3.23.1**) – 1.14 В (**3.23.3**)).



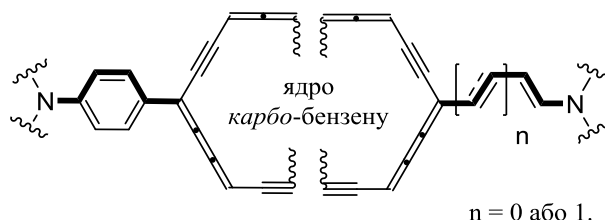
**Рис.3.23.** Прямокутно-хвильова (вгорі) та циклічна (внизу) вольтамперометрія відновлення карбо-циклогексадієну **3.23.3**.

(За кімнатної температури в дихлорметані, 0.1 М [n-Bu<sub>4</sub>N][PF<sub>6</sub>]; електроди: Pt (робочий), Каломельний електрод (порівняння); швидкість сканування: 0.2 В/с).

### 3.7. Синтез карбо-бензенів, що зв'язані з ядром індолу через ациклічний шлях спряження

Поняття « $\pi$ -фрустрації» в попередніх підрозділах даної роботи було розглянуто в контексті дослідження квадрупольних макро-ароматичних сполук на основі збагаченого  $\pi$ -електронами C<sub>18</sub> циклу карбо-бензену, спряженого з  $\pi$ -донорними замісниками через *para*-феніленову ланку. Стабільність таких сполук може бути віднесена не лише до ароматичної стабілізації ядра C<sub>18</sub>, але й до ослабленого впливу донорних замісників зв'язаних з макроциклом через ароматичні *para*-феніленові ланки (Рис.3.24, зліва). Було передбачено, що більш ефективний вплив донорних замісників

повинен бути реалізований у випадку коротшого (через три зв'язки,  $n = 0$ ), або аналогічного (через п'ять зв'язків,  $n = 1$ ) з'єднання через ациклічний шлях спряження (Рис.3.24, *справа*). Враховуючи гідролітичну чутливість ациклічних енамінів, було вирішено використовувати ендоециклічні енаміни, стабілізовані у формі індолу.



**Рис. 3.24.** Схема спряження аміногруп з ядром карбо-бензену через ароматичну пара-феніленову ланку (*зліва*) та через ациклічне з'єднання (*справа*).

### 3.7.1. Синтез карбо-бензенів, що безпосередньо зв'язані з ядром індолу

#### 3.7.1.1. Розробка методу приєднання літієвих похідних індолу до ацетиленових кетонів

В першу чергу нами було розглянуто випадок  $n = 0$ , де ядро індолу безпосередньо зв'язане з макроциклом. З метою отримання квадрупольних карбо-бензенів, що заміщені двома фрагментами індолу в *para*-положенні, нами було досліджено реакції літієвих похідних індолу з кетонами, зокрема, з ацетиленовими кетонами.

Перша спроба провести приєднання індолу до карбонільної групи була реалізована виходячи з 3-бром-5-етил-1,2-диметил-1*H*-індолу **3.24** та триметил[3-оксо-5-(триметилсиліл)пента-1,4-діїн-1-іл]силану **3.25**. Літієва похідна була отримана внаслідок обробки сполуки **3.24** при  $-78^{\circ}\text{C}$  2.5 М розчином *n*-бутиллітію в ТГФ і використана *in situ* для взаємодії з кетоном **3.25**. ЯМР аналіз утвореної суміші продуктів реакції був абсолютно неінформативним, проте, за допомогою хроматографії на силікагелі було виділено індивідуальну речовину, структура якої не відповідала структурі очікуваного спирту **3.26** (Рис.3.25).



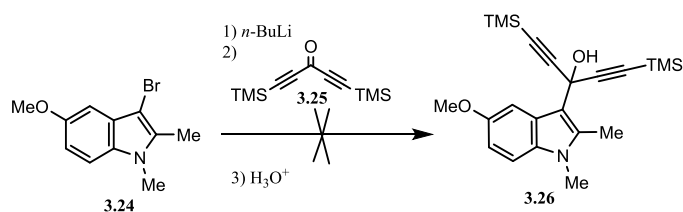


Рис.3.25. Схема спроби синтезу спирту **3.26**.

В спектрі  $^1\text{H}$  ЯМР виділеної речовини, окрім двох сигналів триметилсилільних груп, спостерігалось дублювання всіх сигналів протонів частини індолу, що свідчило про наявність в отриманій речовині двох нееквівалентних фрагментів індолу (Рис.3.26).

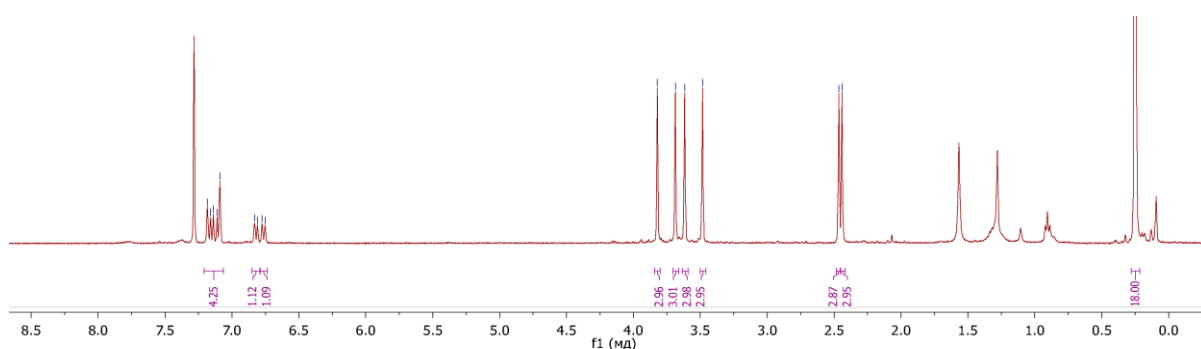


Рис.3.26. Спектр  $^1\text{H}$  ЯМР сполуки, отриманої в результаті спроби синтезу **3.26**.

Відповідно до літературних відомостей [65,66], речовиною, що могла б утворитись внаслідок подібного перетворення і задовольняти даним, отриманим за допомогою  $^1\text{H}$  ЯМР аналізу могла б бути сполука **3.27**. (за умови просторово блокованого обертання) (Рис.3.27).

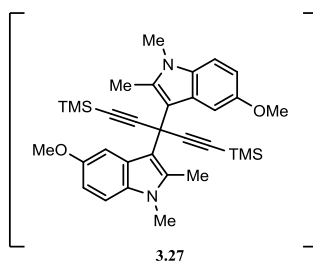


Рис.3.27. Можлива структура сполуки, отриманої в результаті спроби синтезу **3.26**.

Нами були проведені подальші дослідження взаємодії літієвої похідної сполуки **3.24** з кетонами. В той час як взаємодія літієвої похідної сполуки **3.24** з бензофеноном **3.28** приводить до утворення очікуваного спирту **3.29** з хорошим виходом (за даними  $^1\text{H}$  ЯМР отриманої реакційної суміші – близько

85-90%, після складної хроматографії на силікагелі – вихід чистого продукту склав 51%), реакція з кетонами, що містять один **2.2** або два **3.25** ацетиленові фрагменти, до утворення очікуваних спиртів не приводить. Єдиними продуктами, що були виділені внаслідок реакцій з ацетиленовими кетонами були представники аленів **3.30** та **3.31** (Рис.3.28).

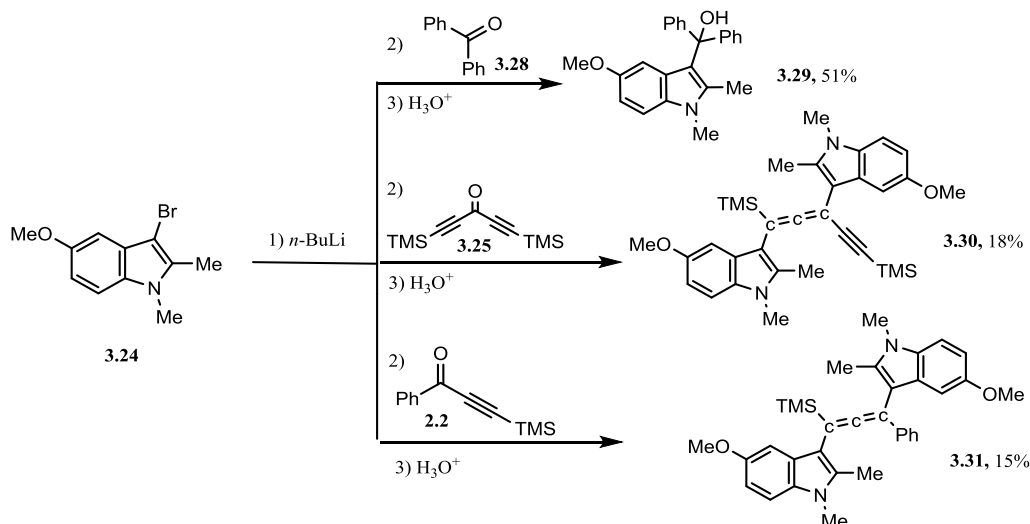


Рис.3.28. Взаємодія літєвої похідної **3.24** з кетонами.

Низькі виходи виділених продуктів (18% для **3.30** та 15% для **3.31**), незалежно від використання одного або двох еквівалентів літєвої похідної **3.24**, можуть бути віднесені до високої чутливості цих безпрецедентних сполук. В спектрах  $^1\text{H}$  та  $^{13}\text{C}$  ЯМР обох аленів спостерігаються набори сигналів двох нееквівалентних залишків індолу, а сигнали в спектрі  $^{13}\text{C}$  ЯМР при 209.9 та 216.7 м.ч., виступають доказами наявності аленових фрагментів в сполуках **3.31** та **3.30**, відповідно. Остаточного утворення аленів було підтверджено за допомогою РСА монокристалів сполуки **3.31**, що були висаджені з розчину  $\text{Et}_2\text{O}/\text{CH}_2\text{Cl}_2$  при температурі  $4\text{ }^\circ\text{C}$  (Рис.3.29).

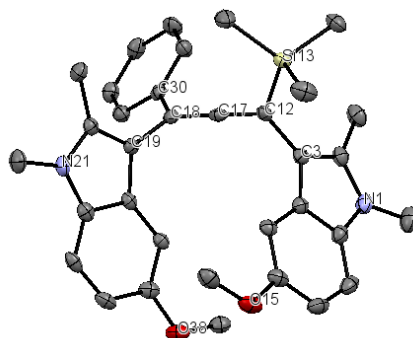


Рис.3.29. Молекулярна структура сполуки **3.31** за даними РСА.

Спираючись на попередньо описані процеси, можна запропонувати можливу схему перебігу реакції формування аленів (Рис.3.30). Індолілітій **3.32**, отриманий зі сполуки **3.24**, спочатку атакує карбонільну групу кетону, даючи інтермедіат **3.33**, який, відщеплюючи аніон  $\text{LiO}^-$  (подібний розрив зв'язку  $\text{C}-\text{OLi}$  раніше спостерігався в присутності  $\text{FeCl}_3$  [67]), перетворюється в катіон азафульвену **3.34**, як було показано раніше [68,69]. Потім другий еквівалент похідної **3.32** атакує спряжений еніновий фрагмент **3.34**, тим самим формуючи аленові фрагменти **3.30** та **3.31** [70,71].

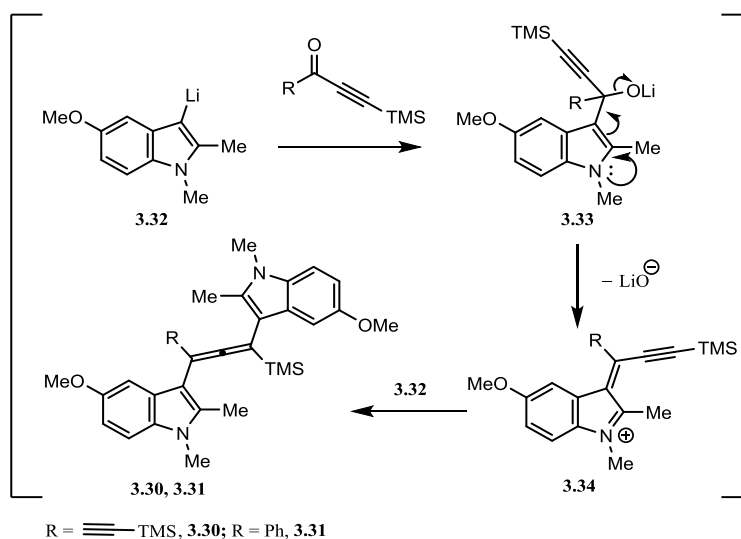
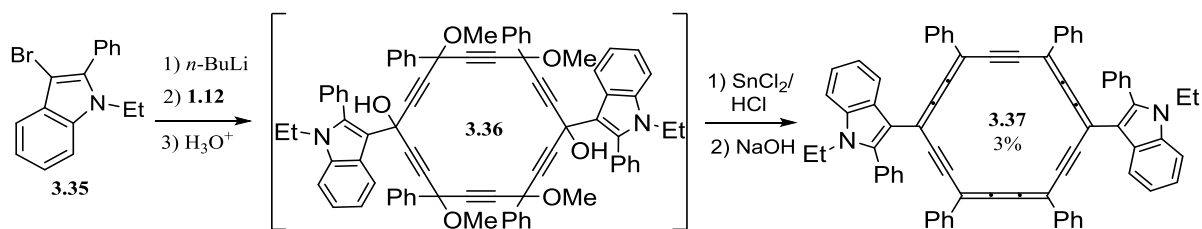


Рис.3.30. Запропонований механізм формування аленів **3.30** та **3.31**.

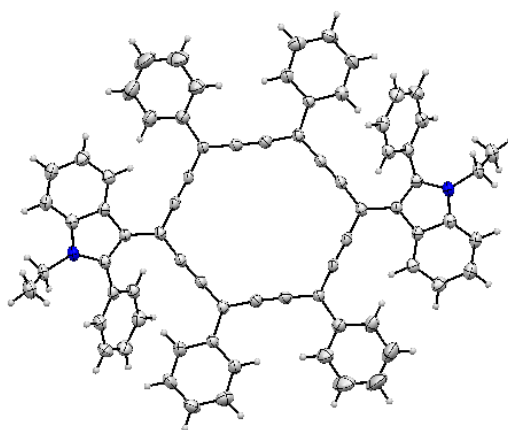
### 3.7.1.2. Синтез карбо-бензену

На основі досліджень взаємодії літєвих похідних індолу з ацетиленовими кетонами, для взаємодії з [6]періцикліндіоном було вирішено використовувати похідну індолу, що містить в другому положенні більш об'ємний замісник, ніж метил, а саме, феніл. Літєва похідна, отримана з 3-броміндолу **3.35**, синтезованого з комерційно доступного 1-етил-2-феніл-1*H*-індолу за описаними раніше методиками [72], була додана до [6]періцикліндіону **1.12**, що дозволило отримати нестійкий [6]періцикліндіол **3.36**, який був введений в реакцію відновлювальної ароматизації зі  $\text{SnCl}_2/\text{HCl}$  без попередньої очистки. Це все ж дозволило отримати очікуваний карбо-бензен **3.37** у вигляді зелено-золотистої твердої речовини з загальним виходом 3% для двох стадій (Рис.3.31).



**Рис.3.31.** Схема синтезу карбо-бензену **3.37**.

Низький вихід цього двостадійного синтезу (3%) можна віднести до нестабільності перицикліндіолу **3.36** та побічних реакцій в ході приєднання літієвих похідних індолу до ацетиленових кетонів (див. попередній підрозділ). Проте, карбо-бензен **3.37** виявився стабільною сполукою і був повністю охарактеризований, включаючи РСА монокристалів, що були висаджені з розчину дихлорометану (Рис.3.32).



**Рис.3.32.** Молекулярна структура карбо-бензену **3.37** за даними РСА.

### 3.7.2. Синтез карбо-бензенів, що зв'язані з ядром індолу через потрійний зв'язок

#### 3.7.2.1. Синтез 1-етил-3-етиніл-2-феніл-1H-індолу

Реалізація випадку  $n = 1$  (Рис.3.24 (справа)), в якому атоми нітрогену індолу спряжені з ядром карбо-бензену через п'ять зв'язків, була передбачена шляхом вставки потрійних зв'язків в зв'язок «карбо-бензен – індол» сполуки **3.37**. З цією метою нами було розроблено та проведено тристадійний синтез алкініліндолу **3.38**, виходячи з комерційно доступного 1-етил-2-феніл-1H-індолу **3.39** (Рис.3.33).

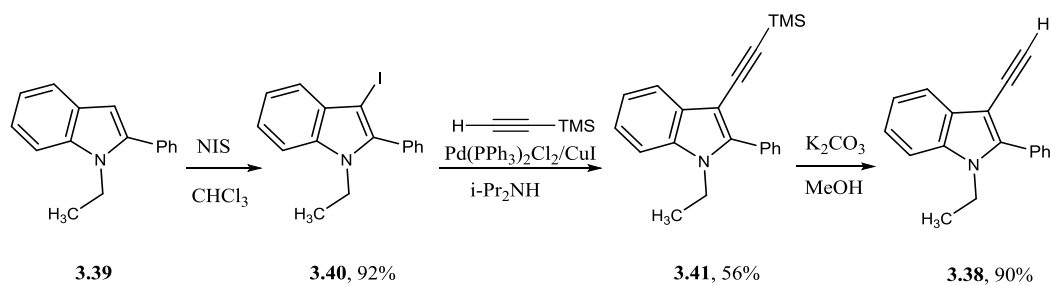


Рис.3.33. Схема тристадійного синтезу сполуки **3.38**.

Внаслідок адаптації відомих раніше методів введення бром у положення 3 індолу [72], нами було встановлено, що 1-етил-3-йод-2-феніл-1*H*-індол **3.40** може бути легко отриманим з виходом 92%, внаслідок обробки *N*-йодсукцинімідом сполуки **3.39** в хлороформі при 0°C. В літературі описано кілька методів проведення реакції Соногашира на похідних індолу [73,74]. Нам вдалось отримати бажаний 1-етил-2-феніл-3-[2-(триметилсиліл)етиніл]-1*H*-індол **3.41**, проводячи реакцію Соногашира за кімнатної температури з виходом 56%. Зняття триметилсилільного захисту зі сполуки **3.41**, внаслідок обробки поташем в метанолі, привело до утворення необхідного нам 1-етил-3-етиніл-2-феніл-1*H*-індолу **3.38** з виходом 90%. Невідомі раніше сполуки **3.38**, **3.40** та **3.41** були повністю охарактеризовані, включаючи РСА для **3.41** (Рис.3.34).

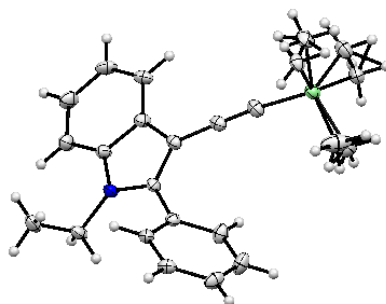


Рис.3.34. Молекулярна структура індолу **3.41** за даними РСА.

### 3.7.2.2. Синтез карбо-бензенів

Внаслідок реакції [6]перцикліндіону **1.12** з двома еквівалентами літієвої похідної сполуки **3.38** було отримано [6]перцикліндіол **3.42** з виходом 61% у вигляді суміші діастереомерів. Отриманий діол **3.42** був оброблений  $\text{SnCl}_2/\text{HCl}$ , з метою проведення стадії формування ядра карбо-

бензену. В той час, як ми очікували утворення лише одного *карбо*-бензену **3.43**, на ТШХ реакційної суміші спостерігалися три інтенсивно забарвлені плями аналогічної полярності. Основний продукт, що був виділений після хроматографії на силікагелі відповідав *карбо*-бензену **3.44**, що утворився в результаті селективного приєднання HCl до двох зовнішніх потрійних зв'язків. Отже,  $\pi$ -донорний характер індолільних замісників робить сусідні потрійні зв'язки дуже чутливими до кислого середовища, тим самим запобігаючи утворенню очікуваного *карбо*-бензену **3.43**. Нами було виявлено, що *карбо*-бензен **3.44**, взаємодіє зі слідами води на силікагелі, даючи два нових *карбо*-бензени **3.45** та **3.46**, в результаті гідролізу однієї або обох хлоралкенільних груп (Рис.3.35).

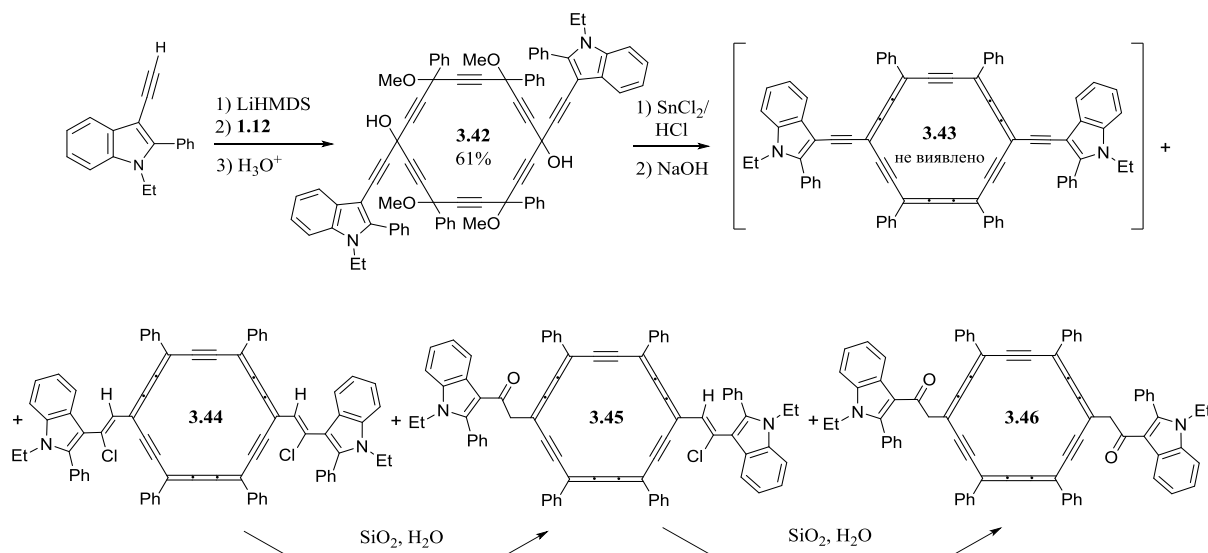


Рис.3.35. Схема синтезу *карбо*-бензенів **3.44** – **3.46**.

Така висока чутливість хлоралкенільних груп може бути знову віднесена до  $\pi$ -донорного характеру індолільних замісників. Наскільки нам відомо, процес подібного гідролізу зазвичай вимагає використання концентрованої сірчаної кислоти [75] або трифторацетату ртуті [76], також, існує приклад гідролізу хлоралкенільних груп в киплячому етанолі з використанням каталітичної кількості соляної кислоти [77]. Подібний гідроліз хлоралкенільних груп раніше не був описаний, як наслідок простої обробки силікагелем.

Карбо-бензени **3.44** - **3.46** були отримані з загальним виходом 7% і були повністю охарактеризовані за допомогою мас-спектрометрії та ЯМР. Структура карбо-бензену **3.44** була підтверджена за допомогою РСА монокристалів, що були висаджені з розчину дихлорометану (Рис.3.36).

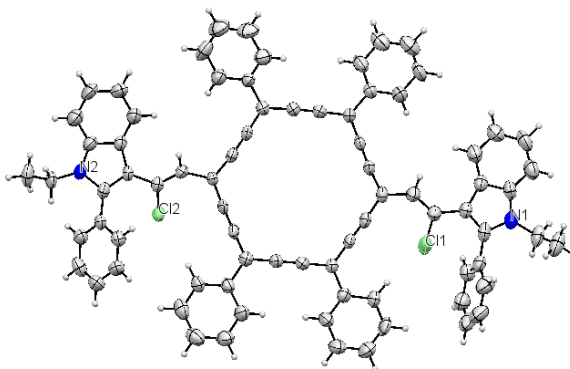


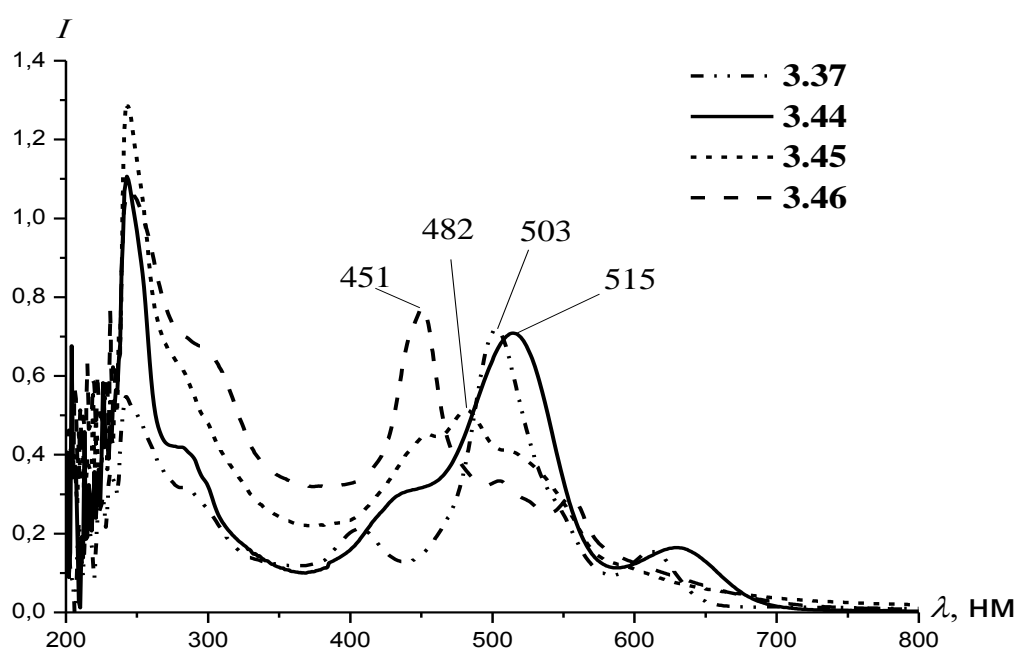
Рис.3.36. Молекулярна структура карбо-бензену **3.44** за даними РСА.

Структури сполук **3.44** - **3.46** було підтверджено за допомогою ЯМР дослідження (включаючи двомірні експерименти). В спектрі  $^1\text{H}$  ЯМР сигнали етиленових протонів спостерігаються при 8.39 та 8.48 м.ч. для сполук **3.44** та **3.45**, відповідно, і можуть бути віднесені до їх близькості до ароматичного  $\text{C}_{18}$  макроциклу. В експерименті ROESY спостерігаються просторові кореляції цих протонів з *орто*- $^1\text{H}$  ядрами сусідніх фенільних замісників, що резонують при 9.41 та 9.48 м.ч. в сполуках **3.44** та **3.45**, відповідно. Крім того, спостерігаються просторові кореляції  $\text{CH}_2(\text{CO})$  протонів сполук **3.45** та **3.46** при 5.44 та 5.56 м.ч. відповідно, з *орто*- $^1\text{H}$  протонами сусідніх фенільних замісників, що резонують при 9.32 та 9.38 м.ч. в сполуках **3.45** та **3.46**, відповідно. Незважаючи на втрату  $\pi$ -спряження та пов'язаної з ним « $\pi$ -фрустрації» між ядрами індолу та карбо-бензену в сполуці **3.46**, вона виявилась нестабільною. Це може бути пояснено збереженням  $\pi$ -спряження через енольну форму  $\text{CH}_2(\text{CO})$  групи.

### 3.7.2.3. Властивості отриманих карбо-бензенів

Спектри поглинання карбо-бензенів **3.37**, **3.44**, **3.45** та **3.46** були записані в розчині хлороформу (Рис.3.37). Як і очікувалося, карбо-бензен **3.44**, що має

найдовший шлях спряження, демонструє найвище значення  $\lambda_{\max}$  (515 нм) в серії. В випадку *карбо*-бензену **3.37**, в якому ядра індолу безпосередньо зв'язані з ароматичним макроциклом спостерігається очікуваний гіпсохромний зсув значення  $\lambda_{\max}$ , в порівнянні зі сполукою **3.44** (503 проти 515 нм). *Карбо*-бензени **3.45** та **3.46**, демонструють нижчі значення  $\lambda_{\max}$ . При чому, гіпсохромний зсув в 30 нм спостерігається, у випадку гідролізу як першої хлоралкенільної групи (для **3.45**  $\lambda_{\max}$ =482 нм) так і другої (для **3.45**  $\lambda_{\max}$ =451 нм).



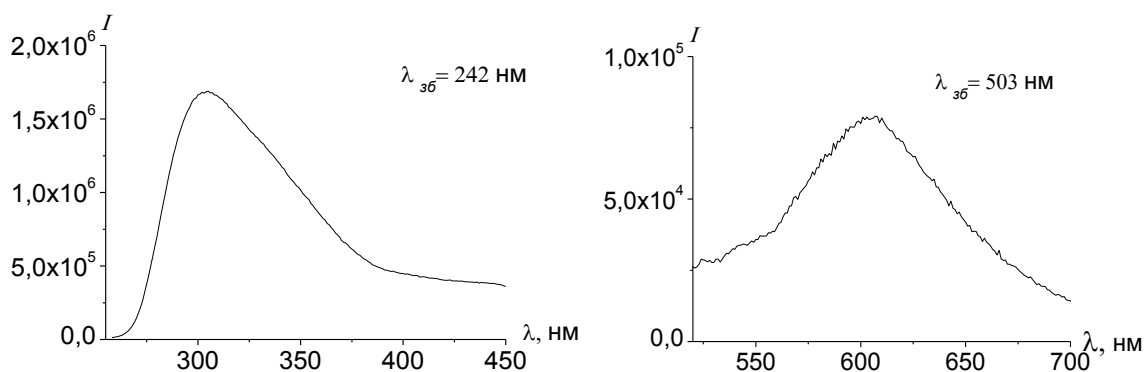
**Рис.3.37.** Спектри поглинання *карбо*-бензенів **3.37**, **3.44**, **3.45** та **3.46**. (Залежність інтенсивності поглинання від довжини хвилі (нм)).

Значення  $\lambda_{\max}$  *карбо*-бензену **9.44** може бути порівняне з тим самим для *карбо*-бензенів **3.5.1-2** (див. Рис.3.9) з двома *para*-феніл-N-індолільними замісниками. В цих молекулах,  $C_{18}$  макро-ароматичні ядра спряжені з атомами азоту фрагментів індолу через п'ять зв'язків через *para*-феніленову ланку (див. Рис.3.24(зліва)) або лінійне з'єднання (див. Рис.3.24(справа)). Як і очікувалось, ефект донорних замісників більш відчутний через ациклічне спряження (для **3.44**  $\lambda_{\max}$ =515 нм), ніж через ароматичну *para*-феніленову



ланку (для **3.5.1-2**  $\lambda_{\max}=486.5 \pm 0.5$  нм). Варто також відмітити, що незважаючи на коротше, але «неізолюване» спряження, сполука **3.37** має вище значення  $\lambda_{\max}$  (503 нм), ніж сполуки **3.5.1-2** ( $\lambda_{\max}=486.5 \pm 0.5$  нм).

Низька стабільність отриманих *карбо*-бензенів **3.44**, **3.45** та **3.46** не дозволила дослідити їхні флуоресцентні властивості. Проте, нами отримано спектри випромінювання стійкого *карбо*-бензену **3.37**. В той час як попередньо отримані представники *карбо*-бензенів [21,54], зокрема, **3.5.1-2**, проявляли дуже слабе випромінювання, сполука **3.37** має сильне випромінювання при 305 нм, за умови збудження при 242 нм, це випромінювання може бути віднесено до флуоресценції фрагментів індолу. Також було виявлено слабе випромінювання при 603 нм, за умови збудження при 503 нм, що може бути віднесене до флуоресценції ядра *карбо*-бензену (Рис.3.36).



**Рис. 3.36.** Спектри випромінювання **3.37** в  $\text{CHCl}_3$ : збудження при 242 нм /випромінювання при 305 нм (ліворуч) та збудження при 503 нм /випромінювання при 603 нм (праворуч).

Таким чином, випромінювання фрагментів індолу згасає в сполуках **3.5.1-2** (в той час як їхні попередники проявляють сильне випромінювання при 348 та 333 нм, для **3.4.1** та **3.4.2**, відповідно), але зберігається в сполуці **3.37**. Такі згасання флуоресценції також спостерігаються і для флуорензаміщених *карбо*-бензенів **2.12** та **2.13**, але, на сьогодні, це явище не може бути чітко пояснено. Одним із пояснень такого явища може бути «кольорове гасіння» (повторне поглинання випромінених фотонів сильно забарвленим середовищем), через дуже високі коефіцієнти екстинкції *карбо*-бензенів,

наприклад, для сполуки **3.5.2**  $\epsilon=350000$  л·моль<sup>-1</sup>·см<sup>-1</sup>, в той час як для **3.37** він є набагато нижчим ( $\epsilon=41000$  л·моль<sup>-1</sup>·см<sup>-1</sup>).

### 3.8. Висновки

Розроблено зручний метод синтезу 1-(триетилсиліл)-3-[4-(гетарил)феніл]-5-(триметилсиліл)пента-1,4-діїн-3-олів, що базується на взаємодії літієвих похідних 1-(4-бромфеніл)-1*H*-індолу та 9-(4-бромфеніл)-9*H*-карбазолу з 1-(триетилсиліл)-5-(триметилсиліл)пента-1,4-діїн-3-оном. Отримано нові серії індол-заміщених *карбо*-бензенів, *карбо*-бутадієнів та *карбо*-циклогексадієнів, де фрагменти індолу з'єднані з центральною частиною молекули через різні ланки. Властивості отриманих молекул були досліджені та порівняні. *Карбо*-бензен, що містить фрагменти індолу безпосередньо зв'язані з макро-ароматичним ядром C<sub>18</sub> є першим прикладом флуоресцентних *карбо*-бензенів. Введення CF<sub>3</sub> груп в дві сусідні вершини гексаокси[6]періциклінів дало можливість провести ефективний синтез *карбо*-циклогексадієнів. Тетраарил-заміщені *карбо*-циклогексадієни виявилися досить стабільними, як в розчині, так і в твердому стані. Виявлено безпрецедентне формування *біс*-індолілаленів в ході взаємодії похідних 3-літійіндолу з  $\alpha$ -інонами.

### 3.9. Експериментальна частина

ТГФ та діетиловий етер були висушені та перегнані над натрієм/бензофеноном, пентан над P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Розчини *n*-бутиллітію (2.5М в гексані), етилмагнійброміду (3М в діетиловому етері), етинілмагнійброміду (0.5М в ТГФ), тетрабутиламонійфторид (1М в ТГФ) та всі інші реагенти є комерційно доступними та були використані без змін. При необхідності, синтези були проведені в атмосфері аргону з використанням техніки колб/пробірок Шленка та вакуумно-аргонової лінії. Хроматографія проводилась з використанням силікагелю SDS (60А СС 70-200  $\mu$ м). ТШХ

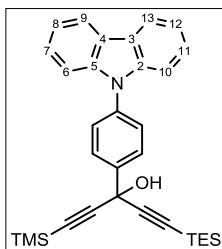
здійснювалась на пластинках з алюмінієвою підкладкою (60F254, товщина шару силікагелю 0.25 мм). Спектри  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  та  $^{19}\text{F}$  ЯМР були записані на спектрометрах Bruker DPX 300, Avance 300, Avance 400 та Avance 500; хімічні зсуви в м.ч.; КССВ ( $J$ ) в Гц; внутрішній стандарт – тетраметилсилан. Мас-спектри одержані на приладі Quadrupole Nermag R10-10H спектрометр. Спектри УФ були зняті в кварцевих кюветах товщиною 1 см на спектрометрі PerkinElmer UV-Vis Win-Lab Lambda 35. ІЧ-спектри сполук були записані на приладі PerkinElmer GX FTIR. Температури плавлення були виміряні на цифровому приладі Electrothermal IA 8103. Електрохімічні дослідження сполук були проведені на приладі Autolab PGSTAT100.

Сполуки **3.1.1** [78,79], **3.1.2** [74,80], **3.2** [16,81], **3.11** [60], **3.24** [82] та **3.25** [83] були отримані за описаними методиками, виходячи з комерційно доступних речовин, спектральні характеристики отриманих сполук відповідають літературним даним.

#### Загальна методика синтезу сполук 3.3.1-2:

До розчину **3.1.1** (71 мг, 0.22 ммоль) або **3.1.2** (60 мг, 0.22 ммоль) в 15 мл THF при температурі  $-78^\circ\text{C}$  та перемішуванні повільно додали 0.084 мл (0.21 ммоль) 2.5М розчину  $n\text{-BuLi}$ . Реакційну суміш перемішували одну годину при температурі  $-78^\circ\text{C}$ , і додали розчин **3.2** (53 мг, 0.2 ммоль) в 3 мл THF. Реакційну суміш перемішували 3 години в бані з ацетоном (температура протягом трьох годин повільно підвищувалась до  $-10^\circ\text{C}$ ) і додали 3 мл насиченого водного розчину  $\text{NH}_4\text{Cl}$ . Суміш екстрагували  $\text{Et}_2\text{O}$ , органічний шар промили насиченим водним розчином  $\text{NaCl}$ , водою, висушили над  $\text{MgSO}_4$ . Розчинник випарили при пониженому тиску, залишок очистили за допомогою колонкової хроматографії на силікагелі ( $\text{C}_5\text{H}_{12}/\text{EtOAc} = 9/1$ ).

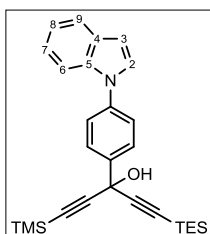
1-(Триетилсиліл)-3-[4-(9Н-карбазол-9-іл)феніл]-5-



(триметилсиліл)пента-1,4-дїїн-3-ол (3.3.1).

55 мг (54%). ІЧ (ATR):  $\nu_{\text{O-H}} = 3518 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu_{\text{C}\equiv\text{C}} = 2162 \text{ cm}^{-1}$ .  $^1\text{H}$  ЯМР (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 8.18$  (d,  $J = 7.9$ , 2 H, H9-, H13-карбазол), 8.08 (d,  $J = 8.4$ , 2 H, *m*-N-Ar), 7.63 (d,  $J = 8.4$ , 2 H, *o*-Ar-N), 7.52 - 7.41 (m, 4 H, H6-, H7-, H10-, H11-карбазол), 7.36 - 7.29 (t,  $J = 7.2$ , 2 H, H8-, H12-карбазол), 3.02 (s, 1 H, OH), 1.08 (t,  $J = 7.8$ , 9 H,  $\text{CH}_3(\text{TES})$ ), 0.72 (q,  $J = 7.8$ , 6 H,  $\text{CH}_2(\text{TES})$ ), 0.29 (s, 9 H, TMS).  $^{13}\text{C}$  ЯМР (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 140.8$  (C(Ar)-N), 140.4 (C(Ar)-C-OH), 138.1 (C2-, C5-карбазол), 127.8 (C(Ar)-*m*-N), 126.8 (C7-, C11-карбазол), 126.0 (C(Ar)-*o*-N), 123.5 (C3-, C4-карбазол), 120.3, 120.1 (C8-, C9-, C12-, C13-карбазол), 109.9 (C6-, C10-карбазол), 105.9, 104.5, ( $\text{C}\equiv\text{C-TMS}$ ,  $\text{C}\equiv\text{C-TES}$ ), 90.5, 88.6 (C-TMS, C-TES), 65.3 (C-OH), 7.5 ( $\text{CH}_3(\text{TES})$ ), 4.3 ( $\text{CH}_2(\text{TES})$ ), -0.3 ( $\text{CH}_3(\text{TMS})$ ). HRMS (DCI- $\text{CH}_4$ ):  $m/z$  розраховано для  $\text{C}_{32}\text{H}_{38}\text{NOSi}_2 [\text{MH}]^+$ : 508.2492, знайдено: 508.2494.

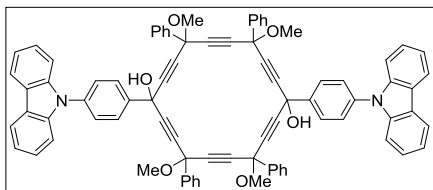
1-Триетилсиліл)-3-[4-(1Н-індол-1-іл)феніл]-5-(триметилсиліл)пента-1,4-дїїн-



3-ол (3.3.2).

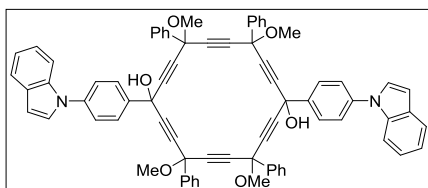
60 мг (65%). ІЧ (ATR):  $\nu_{\text{O-H}} = 3467 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu_{\text{C}\equiv\text{C}} = 2160 \text{ cm}^{-1}$ .  $^1\text{H}$  ЯМР (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 7.99$  (d,  $J = 8.4$ , 2 H, *m*-N-Ar), 7.72 (d,  $J = 8.4$ , 1 H, H9-індол), 7.63 (d,  $J = 8.4$ , 1 H, H6-індол), 7.56 (d,  $J = 8.4$ , 2 H, *o*-N-Ar), 7.38 (d,  $J = 3.25$ , 1 H, H2-індол), 7.28 - 7.17 (m, 2 H, H7-, H8-індол), 6.72 (d,  $J = 3.25$ , 1 H, H3-індол), 2.94 (s, 1 H, OH), 1.06 (t,  $J = 7.8$ , 9 H,  $\text{CH}_3(\text{TES})$ ), 0.7 (q,  $J = 7.8$ , 6 H,  $\text{CH}_2(\text{TES})$ ), 0.26 (s, 9 H, TMS).  $^{13}\text{C}$  ЯМР (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 140.1$  (C(Ar)-N), 139.5 (C(Ar)-C-OH), 135.8 (C5-індол), 129.4 (C4-індол), 127.8 (C2-індол), 127.5 (C(Ar)-*m*-N), 124.0 (C(Ar)-*o*-N), 122.5, 121.2, 120.5 (C7-, C8-, C9-індол), 110.6 (C6-індол), 105.9, 104.5 ( $\text{C}\equiv\text{C-TMS}$ ,  $\text{C}\equiv\text{C-TES}$ ), 103.9 (C3-індол), 90.4, 88.4 (C-TMS, C-TES), 65.2 (C-OH), 7.5 ( $\text{CH}_3(\text{TES})$ ), 4.3 ( $\text{CH}_2(\text{TES})$ ), -0.3 (TMS). HRMS (DCI- $\text{CH}_4$ ):  $m/z$  розраховано для  $\text{C}_{28}\text{H}_{36}\text{NOSi}_2 [\text{MH}]^+$ : 458.2335, знайдено: 458.2348.

1,10-біс[4-(9Н-карбазол-9-іл)феніл]-4,7,13,16-тетраметокси-4,7,13,16-тетрафенілциклооктадека-2,5,8,11,14,17-гексаїн-1,10-діол (3.4.1)



До розчину 90 мг (0.28 ммоль) **3.3.1** в 10 мл сухого ТГФ при температурі  $-78^{\circ}\text{C}$  повільно додали 0.096 мл (0.24 ммоль) 2.5М розчину *n*-BuLi. Суміш перемішували при  $-78^{\circ}\text{C}$  впродовж години перед тим, як до неї додали розчин 0.068 г (0.1 ммоль) **1.12** в 3 мл ТГФ за допомогою канули. Впродовж трьох годин температурі реакційної суміші дозволили піднятися до  $-10^{\circ}\text{C}$  і гідролізували насиченим розчином  $\text{NH}_4\text{Cl}$ . Водну фазу промили  $\text{Et}_2\text{O}$ , органічні фази об'єднали, промили насиченим розчином  $\text{NaCl}$  та висушили над  $\text{MgSO}_4$ . Розчин випарили, після хроматографії на силікагелі ( $\text{C}_5\text{H}_{12}/\text{EtOAc} = 7/3$ ) отримали продукт у вигляді суміші діастереомерів (73 мг; вихід 63%).  $T_{\text{пл}} = 136^{\circ}\text{C}$ .  $^1\text{H}$  ЯМР (100 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 8.21 - 7.36$  (m, 44 H, ароматичні), 3.71 - 3.26 (m, 14 H, OCH<sub>3</sub>, OH).  $^{13}\text{C}$  ЯМР (101 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 140.7, 139.4$  (*i*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, *i*-, *p*-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-N), 138.5 (C2-, C5-карбазол), 129.3 (*m*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 128.7 (*p*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 127.5 (*m*-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-N), 127.2 (C7-, C11-карбазол), 126.6 (*o*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 126.1 (C9-, C13-карбазол), 123.6 (C3-, C4-карбазол), 120.4 (C8-, C12-карбазол), 120.3 (*o*-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-N), 109.8 (C6-, C10-карбазол), 86.8, 84.7, 83.2 (C-C $\equiv$ C-C), 72.1 (C-OMe), 64.9 (C-OH), 53.6 (OCH<sub>3</sub>). УФ ( $\text{CHCl}_3$ ):  $\lambda_{\text{max}} = 243$  нм ( $\epsilon = 46585$  л·моль<sup>-1</sup>·см<sup>-1</sup>).  $\lambda_{\text{сирп}} = 348, 362$  нм. MS (MALDI-TOF/DCTB):  $m/z$ : 1166.5 [M]<sup>+</sup>. HRMS (MALDI/DCTB):  $m/z$  розраховано для C<sub>82</sub>H<sub>58</sub>N<sub>2</sub>O<sub>6</sub> [M]<sup>+</sup>: 1166.4295, знайдено: 1166.4225.

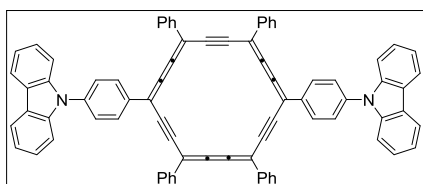
1,10-біс[4-(1Н-індол-1-іл)феніл]-4,7,13,16-тетраметокси-4,7,13,16-тетрафенілоктадека-2,5,8,11,14,17-гексаїн-1,10-діол (3.4.2)



14 мг (0.6 ммоль) магнієвої стружки активували обробкою ультразвуком (спочатку в сухому вигляді, потім під шаром сухого пентану). Після відбору пентану за допомогою канули, до магнію додали 0.2 мл сухого ТГФ та ще раз обробили УЗ. Потім до магнію в ТГФ при інтенсивному

перемішуванні додали розчин 163 мг (0.6 ммоль) в 0.5 мл ТГФ. Суміш залишили інтенсивно перемішуватись до повного розчинення магнію. Утворений розчин «магнійорганіки» додали до розчину 68 мг (0.1 ммоль) **1.12** в 5 мл ТГФ при 0°C. Реакційну суміш перемішували впродовж 2 годин при 0°C та 16 годин за кімнатної температури, а потім гідролізували насиченим розчином NH<sub>4</sub>Cl. Водну фазу промили Et<sub>2</sub>O, органічні фази об'єднали, промили насиченим розчином NaCl та висушили над MgSO<sub>4</sub>. Розчин випарили, після хроматографії на силікагелі (C<sub>5</sub>H<sub>12</sub>/EtOAc = 7/3) отримали продукт у вигляді суміші діастереомерів (70 мг; вихід 66%). T<sub>пл</sub> = 107°C. <sup>1</sup>H ЯМР (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 8.02 - 7.24 (m, 38 H, ароматичні), 6.76 - 6.69 (m, 2 H, H3-індол), 3.74 - 3.20 (m, 14 H, OCH<sub>3</sub>, OH). <sup>13</sup>C ЯМР (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 140.5, 139.3, 135.7 (*i*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, *i*-, *p*-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-N), 129.3 (C5-індол), 128.73 (*p*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 128.66 (*m*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 127.8 (C4-індол), 127.3 (*m*-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-N), 126.4 (*o*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 124.1 (C9-індол), 122.6 (C2-індол), 121.3 (C7-, C8-індол), 120.7 (*o*-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-N), 110.6 (C6-індол), 104.2 (C3-індол), 86.8, 84.7, 83.2 (C-C≡C-C), 72.1 (C-OMe), 64.8 (C-OH), 53.6 (OCH<sub>3</sub>). УФ (CHCl<sub>3</sub>): λ<sub>max</sub> = 268 нм (ε = 59609 л·моль<sup>-1</sup>·см<sup>-1</sup>). λ<sub>вирп</sub> = 333, 481 нм. MS: (MALDI-TOF/DCTB): *m/z*: 1066.5 [M]<sup>+</sup>. HRMS (MALDI-DCTB): *m/z* розраховано для C<sub>74</sub>H<sub>54</sub>N<sub>2</sub>O<sub>6</sub> [M]<sup>+</sup>: 1066.3982, знайдено: 1066.4069.

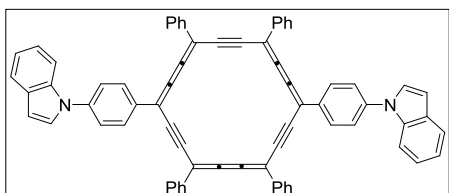
9-(4-{10-[4-(9H-карбазол-9-іл)феніл]-4,7,13,16-тетрафенілциклооктадека-1,2,3,7,8,9,13,14,15-нонаен-5,11,17-триїн-1-іл}феніл)-9H-карбазол (3.5.1)  
(*n*-біс(4-(карбазол-9-іл)феніл)-тетрафеніл-карбо-бензен)



До розчину 55 мг (0.05 ммоль) **3.4.1** в 15 мл сухого CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> при -78°C в тоці аргону додали 95 мг (0.5 ммоль) SnCl<sub>2</sub> та 0.5 мл (1.0 ммоль) 2M розчину HCl в Et<sub>2</sub>O. Температурі реакційної суміші протягом трьох годин дозволили підвищитись до -10°C і додали 1.1 мл (1.1 ммоль) 1M водного розчину NaOH. Водну фазу промили CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, органічні фази об'єднали, промили насиченим розчином NaCl, висушили над MgSO<sub>4</sub>, розчин випарили.

Після промивки залишку  $C_5H_{12}$  (3\*20 мл) та  $Et_2O$  (3\*10 мл) отримали чистий продукт (35 мг; вихід 69%).  $T_{пл} > 450^\circ C$ .  $^1H$  ЯМР (400 МГц, THF-D8):  $\delta = 9.85$  (d,  $J = 7.8$ , 4 H,  $m-C_6H_4-N$ ), 9.61 (d,  $J = 7.8$ , 8 H,  $o-C_6H_5$ ), 8.39 (d,  $J = 7.8$ , 4 H,  $o-C_6H_4-N$ ), 8.31 (d,  $J = 7.8$ , 4 H,  $H9-$ ,  $H13$ -карбазол), 8.07 (t,  $J = 7.8$ , 8 H,  $m-C_6H_5$ ), 7.92 - 7.76 (m, 8 H,  $p-C_6H_5$ ,  $H6-$ ,  $H10$ -карбазол), 7.58 (t,  $J = 7.8$ , 4 H,  $H7-$ ,  $H11$ -карбазол), 7.40 (t,  $J = 7.8$ , 4 H,  $H8-$ ,  $H12$ -карбазол).  $^{13}C$  твердофазний ЯМР:  $\delta = 138.7$  ( $i-C_6H_5$ ,  $i-C_6H_4-N$ ,  $p-C_6H_4-N$ ,  $C2-$ ,  $C5$ -карбазол), 134.8 - 124.5 ( $o-$ ,  $m-$ ,  $p-C_6H_5$ ,  $m-C_6H_4-N$ ,  $C3-$ ,  $C4-$ ,  $C7-$ ,  $C9-$ ,  $C11-$ ,  $C13$ -карбазол), 118.4 ( $o-C_6H_4-N$ ,  $C8-$ ,  $C12$ -карбазол), 111.0 - 102.4 ( $C-C_6H_4-N$ ,  $C-C_6H_5$ ,  $C-C\equiv C-C$ ,  $C=C=C=C$ ,  $C6-$ ,  $C10$ -карбазол). УФ ( $CHCl_3$ ):  $\lambda_{max} = 487$  нм ( $\epsilon = 288456$  л·моль $^{-1}$ ·см $^{-1}$ ).  $\lambda_{випр} = 597$  нм. MS (MALDI-TOF/DCTB):  $m/z$ : 1008.4  $[M]^+$ . HRMS (MALDI/DCTB):  $m/z$  розраховано для  $C_{78}H_{44}N_2$   $[M]^+$ : 1008.3556, знайдено: 1008.3504.

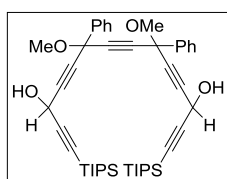
*1-(4-{10-[4-(1H-індол-1-іл)феніл]-4,7,13,16-тетрафенілциклооктадека-1,2,3,7,8,9,13,14,15-нонаен-5,11,17-триїн-1-іл}феніл)-1H-індол (3.5.2)*  
*(n-біс(4-(індол-1-іл)феніл)-тетрафеніл-карбо-бензен)*



До розчину 70 мг (0.07 ммоль) **3.4.2** в 15 мл сухого  $CH_2Cl_2$  при  $-78^\circ C$  в тоці аргону додали 125 мг (0.7 ммоль)  $SnCl_2$  та 0.7 мл (1.4 ммоль) 2M розчину  $HCl$  в  $Et_2O$ . Температурі реакційної суміші протягом трьох годин дозволили підвищитись до  $-10^\circ C$  і додали 1.6 мл (1.6 ммоль) 1M водного розчину  $NaOH$ . Водну фазу промили  $CH_2Cl_2$ , органічні фази об'єднали, промили насиченим розчином  $NaCl$ , висушили над  $MgSO_4$ , розчин випарили. Після промивки залишку  $C_5H_{12}$  (3\*20 мл) та  $Et_2O$  (3\*10 мл) отримали чистий продукт (45 мг; вихід 71%).  $T_{пл} > 450^\circ C$ .  $^1H$  ЯМР (400 МГц,  $CDCl_3$ ):  $\delta = 9.59$  (d,  $J = 8.5$ , 4 H,  $m-C_6H_4-N$ ), 9.45 (d,  $J = 8.0$ , 8 H,  $o-C_6H_5$ ), 8.16 (d,  $J = 8.5$ , 4 H,  $o-C_6H_4-N$ ), 8.04 - 7.98 (m, 10 H,  $m-C_6H_5$ ,  $H9$ -індол), 7.86 (d,  $J = 7.2$ , 2 H,  $H6$ -індол), 7.77 (t,  $J = 7.2$ , 4 H,  $p-C_6H_5$ ), 7.69 (d,  $J = 3.2$ , 2 H,  $H2$ -індол), 7.45 (t,  $J = 7.2$ , 2 H,  $H7$ -індол), 7.34 (t,  $J = 7.2$ , 2 H,  $H8$ -індол), 6.91 (d,  $J = 3.2$ , 2 H,  $H3$ -індол).  $^{13}C$  ЯМР (101 МГц, THF-D8):  $\delta = 141.2$ , 139.9, 137.6 ( $i-C_6H_5$ ,  $i-C_6H_4-N$ ,

*p*-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-N, C<sub>4</sub>-, C<sub>5</sub>-індол), 131.5 (*m*-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-N), 130.4 (*m*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 129.9 (*o*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 129.6 (*p*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 127.7 (*o*-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-N), 124.8 (C2-індол), 122.6, 121.1, 120.7 (C7-, C8-, C9-індол), 118.1, 117.6, 117.4, (C-C≡C-C, C=C=C=C), 104.6 (C-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 104.2 (C-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-N). УФ (CHCl<sub>3</sub>): λ<sub>max</sub> = 486 нм (ε = 350112 л·моль<sup>-1</sup>·см<sup>-1</sup>). λ<sub>випр</sub> = 595 нм. MS (MALDI-TOF/DCTB): *m/z*: 908.3 [M]<sup>+</sup>. HRMS (MALDI-DCTB): *m/z* розраховано для C<sub>70</sub>H<sub>40</sub>N<sub>2</sub> [M]<sup>+</sup>: 908.3191, знайдено: 908.3229.

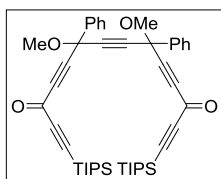
{3,12-дигідрокси-6,9-диметокси-6,9-дифеніл-14-[трис(пропан-2-іл)силіл]тетрадека-1,4,7,10,13-пентаїн-1-іл}трис(пропан-2-іл)силан (3.6)



До розчину 1.7 мл (7.58 ммоль) триізопропілацетилену в 50 мл сухого ТГФ при температурі -78°C повільно додали 2.9 мл (7.25 ммоль) 2.5М розчину *n*-BuLi. Суміш перемішували впродовж 20 хвилин при -78°C та 20 хвилин при кімнатній температурі. Після охолодження реакційної суміші до -78°C до неї додали розчин 1.13 г (3.05 ммоль) **1.10** в 20 мл ТГФ за допомогою канули. Перемішування продовжили протягом ночі, даючи температурі реакційної суміші повільно підніматись. Потім реакційну суміш гідролізували насиченим розчином NH<sub>4</sub>Cl. Водну фазу промили Et<sub>2</sub>O, органічні фази об'єднали, промили насиченим розчином NaCl та висушили над MgSO<sub>4</sub>. Розчин випарили, після хроматографії на силікагелі (C<sub>5</sub>H<sub>12</sub>/ацетон = 9/1) отримали продукт (1.84 г; вихід 82%). <sup>1</sup>H ЯМР (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 7.77 - 7.75 (m, 4 H, *o*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 7.48 - 7.36 (m, 6 H, *m*-, *p*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 5.25 - 5.21 (m, 2 H, CHOH), 3.56 - 3.54 (m, 6 H, OCH<sub>3</sub>), 2.83 (bs, 2 H, OH), 1.23 - 1.10 (m, 42 H, Si-CH-CH<sub>3</sub>). <sup>13</sup>C ЯМР (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 139.5 (*i*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 128.8 (*p*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 128.3, 126.4 (*o*-, *m*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 103.3 (C≡C-Si), 86.4, 86.4, 84.6, 84.2, 80.9 (C-C≡C-C, C-C≡C-Si), 71.7 (C-OCH<sub>3</sub>), 53.3 (O-CH<sub>3</sub>), 52.4 (CH-OH), 18.4 (Si-CH-CH<sub>3</sub>), 11.0 (Si-CH-CH<sub>3</sub>). MS (MALDI-TOF/DCTB): *m/z*: 757.4 [MNa]<sup>+</sup>. HRMS (MALDI/DCTB): *m/z* розраховано для C<sub>46</sub>H<sub>62</sub>O<sub>4</sub>NaSi<sub>2</sub> [M+Na]<sup>+</sup>: 757.4084, знайдено: 757.4080.

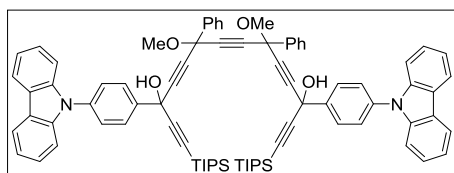


{6,9-диметокси-3,12-диоксо-6,9-дифеніл-14-[трис(пропан-2-іл)силіл]тетрадека-1,4,7,10,13-пентаїн-1-іл}трис(пропан-2-іл)силан (3.7)



До розчину 0.255 г (0.347 ммоль) **3.6** в 60 мл дихлорометану, при 0°C додали 0.278 г (3.2 ммоль) MnO<sub>2</sub>. Після перемішування протягом години при 0°C та трьох годин за кімнатної температури, суміш відфільтрували через Celite®, фільтрат випарили, отримавши чистий продукт (0.25 г; вихід кількісний). <sup>1</sup>H ЯМР (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 7.73 (bs, 4 H, *o*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 7.41 (bs, 6 H, *m*-, *p*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 3.61 (s, 6 H, OCH<sub>3</sub>), 1.23 - 1.12 (m, 42 H, Si-CH-CH<sub>3</sub>). <sup>13</sup>C ЯМР (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 159.2 (C=O), 138.1 (*i*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 129.4 (*p*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 128.7, 126.3 (*o*-, *m*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 104.6, 99.4, 87.1, 85.5, 84.0 (C-C≡C-C, C-C≡C-Si), 71.9 (C-OCH<sub>3</sub>), 53.8 (OCH<sub>3</sub>), 18.4 (Si-CH-CH<sub>3</sub>), 10.9 (Si-CH-CH<sub>3</sub>). MS (DCI/CH<sub>4</sub>): *m/z*: 731.4 [MH]<sup>+</sup>. HRMS (DCI/CH<sub>4</sub>): *m/z* розраховано для C<sub>46</sub>H<sub>59</sub>O<sub>4</sub>Si<sub>2</sub>: 731.3952, знайдено: 731.3965.

9-(4-{12-[4-(9H-карбазол-9-іл)феніл]-3,12-дигідрокси-6,9-диметокси-6,9-дифеніл-1,14-біс[трис(пропан-2-іл)силіл]тетрадека-1,4,7,10,13-пентаїн-3-

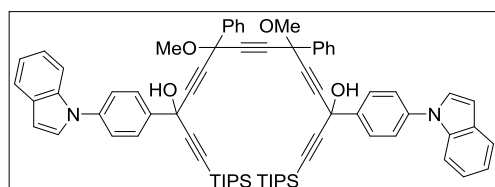


іл}феніл)-9H-карбазол (3.8.1)

До розчину 186 мг (0.5 ммоль) **3.1.1** в 15 мл сухого ТГФ при температурі -78°C повільно додали 0.2 мл (0.5 ммоль) 2.5М розчину *n*-BuLi. Суміш перемішували при -78°C впродовж години перед тим, як до неї додали розчин 151 мг (0.21 ммоль) **3.7** в 3 мл ТГФ за допомогою канули. Впродовж чотирьох годин температурі реакційної суміші дозволили піднятися до -10°C і гідролізували насиченим розчином NH<sub>4</sub>Cl. Водну фазу промили Et<sub>2</sub>O, органічні фази об'єднали, промили насиченим розчином NaCl, висушили над MgSO<sub>4</sub>, розчин випарили. Очистка залишку за допомогою хроматографії на силікагелі (C<sub>5</sub>H<sub>12</sub>/Et<sub>2</sub>O = 85/15) привела до отримання продукту (205 мг; вихід 82%). <sup>1</sup>H ЯМР (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 8.19 - 8.14 (m, 4 H, H8-, H12-карбазол), 8.05 - 8.03

(m, 4 H, *m*-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-N), 7.86 - 7.79 (m, 4 H, *o*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 7.59 - 7.57 (m, 4 H, *H7*-, *H11*-карбазол), 7.41 - 7.29 (m, 18 H, *m*-, *p*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, *o*-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-N, *H6*-, *H9*-, *H10*-, *H13*-карбазол), 3.65 - 3.57 (m, 6 H, OCH<sub>3</sub>), 3.15 (bs, 2 H, OH), 1.14 - 1.09 (m, 42 H, Si-CH-CH<sub>3</sub>). <sup>13</sup>C ЯМР (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 140.7, 140.1, 139.4 (*i*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, *i*-, *p*-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-N), 138.1 (*C2*-, *C5*-карбазол), 129.1 (*p*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 128.5 (*m*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 127.6 (*m*-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-N), 126.9 (*C7*-, *C11*-карбазол), 126.6 (*o*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 125.9 (*C9*-, *C13*-карбазол), 123.4 (*C3*-, *C4*-карбазол), 120.3 (*C8*-, *C12*-карбазол), 120.1 (*o*-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-N), 109.7 (*C6*-, *C10*-карбазол), 105.9, 105.8 (C≡C-Si), 88.3, 87.3, 87.2, 84.6, 84.5, 84.4, 82.3, 82.2 (C-C≡C-C, C≡C-Si), 72.0 (C-OMe), 65.0 (C-OH), 53.5 (OCH<sub>3</sub>), 18.6 (Si-CH-CH<sub>3</sub>), 11.1 (Si-CH-CH<sub>3</sub>). УФ (CHCl<sub>3</sub>): λ<sub>max</sub> = 242 нм (ε = 62445 л·моль<sup>-1</sup>·см<sup>-1</sup>), 294 (37519). λ<sub>гуп</sub> = 347, 362 нм. MS (MALDI-TOF/DCTB): *m/z*: 1216.6 [M]<sup>+</sup>. HRMS (MALDI/DCTB): *m/z* розраховано для C<sub>82</sub>H<sub>84</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>Si<sub>2</sub>: 1216.5970, знайдено: 1216.6039.

1-(4-{3,12-дигідрокси-12-[4-(1*H*-індол-1-іл)феніл]-6,9-диметокси-6,9-дифеніл-1,14-біс[трис(пропан-2-іл)силіл]тетрадека-1,4,7,10,13-пентаін-3-іл}феніл)-

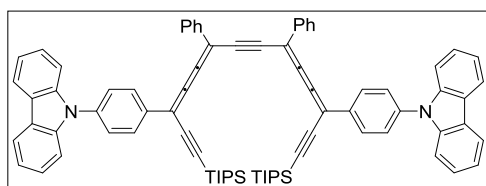


1*H*-індол (3.8.2)

До розчину 130 мг (0.41 ммоль) **3.1.2** в 10 мл сухого ТГФ при температурі -78°C повільно додали 0.168 мл (0.41 ммоль) 2.5М розчину *n*-BuLi. Суміш перемішували при -78°C впродовж години перед тим, як до неї додали розчин 125 мг (0.17 ммоль) **3.7** в 3 мл ТГФ за допомогою канули. Впродовж трьох годин температурі реакційної суміші дозволили піднятися до -10°C і гідролізували насиченим розчином NH<sub>4</sub>Cl. Водну фазу промили Et<sub>2</sub>O, органічні фази об'єднали, промили насиченим розчином NaCl, висушили над MgSO<sub>4</sub>, розчин випарили. Очистка залишку за допомогою хроматографії на силікагелі (C<sub>5</sub>H<sub>12</sub>/EtOAc = 9/1) привела до отримання чистого продукту (162 мг; вихід 85%). T<sub>пл</sub> = 56°C. <sup>1</sup>H ЯМР (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 8.01 (d, *J* = 7.6, 4 H, *o*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 7.91 - 7.81 (m, 4 H, *m*-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-N), 7.75 (d, *J* = 7.6, 2 H, *H9*-індол), 7.62 (m, 2 H, *H7*-індол), 7.54 (t, *J* = 7.6, 4 H, *m*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 7.45 - 7.36 (m, 8 H, *p*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, *o*-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-N,

*H2*- індол), 7.30 - 7.22 (m, 4 H, *H6*-, *H8*- індол), 6.74 (d,  $J = 3.2$ , 2 H, *H3*-індол), 3.65 (m, 6 H, OCH<sub>3</sub>), 3.16 (s, 2 H, OH), 1.23 - 1.12 (m, 42 H, Si-CH-CH<sub>3</sub>). <sup>13</sup>C ЯМР (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 140.2$  (*p*-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-N), 139.6 (*i*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 137.8 (*i*-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-N), 129.5, 129.1 (C4-, C5- індол), 128.6 (*m*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 127.8 (*m*-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-N), 127.5 (*p*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 126.7 (*o*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 124.0 (C7-, C8- індол), 122.6 (C9- індол), 121.3 (C2-індол), 120.6 (*o*-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-N), 110.6 (C6-індол), 106.0 (C≡C-Si), 104.0 (C3-індол), 88.1, 87.5, 84.6, 82.3 (C-C≡C-C, C≡C-Si), 72.1 (C-OCH<sub>3</sub>), 65.1 (C-OH), 53.6 (CH<sub>3</sub>O), 18.7 (Si-CHCH<sub>3</sub>), 11.23 (Si-CH-CH<sub>3</sub>). УФ (CHCl<sub>3</sub>):  $\lambda_{\max} = 267$  нм ( $\epsilon = 17860$  л·моль<sup>-1</sup>·см<sup>-1</sup>).  $\lambda_{\text{гуп}} = 330, 480$  нм. MS (MALDI-TOF/DCTB):  $m/z$ : 1116.6 [M]<sup>+</sup>. HRMS (MALDI-DCTB):  $m/z$  розраховано для C<sub>74</sub>H<sub>80</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>Si<sub>2</sub>: 1116.5657, знайдено: 1116.5739.

9-(4-{12-[4-(9H-карбазол-9-іл)феніл]-6,9-дифеніл-1,14-біс[трис(пропан-2-іл)силіл]тетрадека-3,4,5,9,10,11-гексаен-1,7,13-триін-3-іл}феніл)-9H-

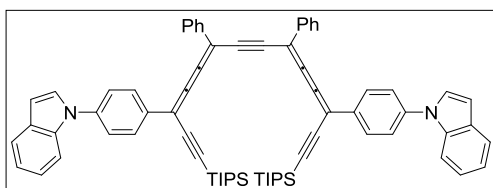


карбазол (3.9.1)

До розчину 72 мг (0.06 ммоль) **3.8.1** в 40 мл сухого Et<sub>2</sub>O при -78°C в тоці аргону додали 112 мг (0.6 ммоль) SnCl<sub>2</sub> та 0.6 мл (1.2 ммоль) 2М розчину HCl в Et<sub>2</sub>O. Температурі реакційної суміші протягом трьох годин дозволили підвищитись до -10°C і додали 1.4 мл (1.4 ммоль) 1М водного розчину NaOH. Водну фазу промили Et<sub>2</sub>O, органічні фази об'єднали, висушили над MgSO<sub>4</sub>, розчин випарили. Очистка залишку за допомогою хроматографії на силікагелі (C<sub>5</sub>H<sub>12</sub>/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> = 98/2) привела до отримання чистого продукту (35 мг; вихід 52%). T<sub>пл</sub> = 190°C. <sup>1</sup>H ЯМР (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 8.17 - 8.08$  (m, 8 H, *H8*-, *m*-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-N, *H12*-карбазол), 7.96 - 7.94 (m, 4 H, *o*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 7.67 - 7.29 (m, 22 H, *m*-, *p*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, *o*-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-N, *H6*-, *H7*-, *H9*-, *H10*-, *H11*-, *H13*- карбазол), 1.26 - 1.18 (m, 42 H, Si-CH-CH<sub>3</sub>). <sup>13</sup>C ЯМР (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 146.6, 146.4$  (C=C=C=C), 140.5, 138.3, 136.0, 135.3 (*i*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, *i*-, *p*-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-N, C2-C5-карбазол), 130.0, 129.7, 129.3, 129.2, 128.8, 128.7, 128.6, 127.5, 127.3, 127.2, 126.9, 126.7, 126.1, 126.0 (*o*-, *m*-, *p*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, *o*-, *m*-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-N, C7-, C9-, C11-, C13- карбазол), 123.4 (C3-, C4-

карбазол), 120.3 (C8-,C12-карбазол), 109.9 (C6-,C10-карбазол), 105.0, 104.9, 104.7 - 103.9(m) (C≡C-Si, C-C≡C-C), 18.8 (Si-CH-CH3), 11.4 (Si-CH-CH3). УФ (CHCl<sub>3</sub>): λ<sub>max</sub> = 597 нм (ε = 66562 л·моль<sup>-1</sup>·см<sup>-1</sup>), 243 нм. λ<sub>випр</sub> = 501 нм. MS (MALDI-TOF/DCTB): *m/z*: 1120.55 [M]<sup>+</sup>. HRMS (MALDI/DCTB): *m/z* розраховано для C<sub>80</sub>H<sub>76</sub>N<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>: 1120.5547, знайдено: 1120.5620.

1-(4-{12-[4-(1H-індол-1-іл)феніл]-6,9-дифеніл-1,14-біс[трис(пропан-2-іл)силіл]тетрадека-3,4,5,9,10,11-гексаен-1,7,13-триін-3-іл}феніл)-1H-індол

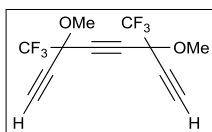


**(3.9.2)**

До розчину 32 мг (0.029 ммоль) **3.8.2** в 5 мл сухого CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> при -78°C в тоці аргону додали 55 мг (0.29 ммоль) SnCl<sub>2</sub> та 0.29 мл (0.59 ммоль) 2М розчину HCl в Et<sub>2</sub>O. Одразу після цього реактор був вилучений з бані з ацетоном, після 5 хвилин перемішування за кімнатної температури до реакційної додали 0.7 мл (0.7 ммоль) 1М водного розчину NaOH. Водну фазу промили CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, органічні фази об'єднали, висушили над MgSO<sub>4</sub>, розчин випарили. Очистка залишку за допомогою хроматографії на силікагелі (C<sub>5</sub>H<sub>12</sub>/EtOAc = 98/2) привела до отримання чистого продукту (22 мг; вихід 74%). T<sub>пл</sub> = 168°C. <sup>1</sup>H ЯМР (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 8.08 - 7.94 (m, 8 H, *m*-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-N, *o*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 7.76 - 7.38 (m, 16 H, *o*-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-N, *m*-, *p*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, H2-, H7-, H9-індол), 7.25 - 7.18 (m, 4 H, H6-, H8-індол), 6.79 - 6.64 (m, 2 H, H3-індол), 1.27 - 1.14 (m, 42 H, Si-CH-CH<sub>3</sub>). <sup>13</sup>C ЯМР (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 146.4, 146.2 (C=C=C=C), 140.2 (*p*-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-N), 137.0, 136.1, 135.6, 135.5, 134.6, 134.5 (*i*-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-N, *i*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 129.6, 129.2 (C4-, C5-індол), 128.8(9), 128.8(7), 128.8(1), 128.7(7), 128.7, 128.5 (*m*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, *o*-, *m*-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-N), 127.6, 127.5, 127.4, 127.3 (*o*-, *p*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 124.0, 123.8, 122.7, 121.3, 121.2, 120.8, 120.7 (*o*-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-N, C2-, C7-, C8-, C9-індол), 110.7 (C6-індол), 104.6, 104.5(0), 104.4(6), 104.3(3), 104.2(6), 104.2, 103.9, 99.9, 99.2 (-C≡C-, -C≡C-Si, C3-індол), 18.8 (Si-CH-CH<sub>3</sub>), 11.5 (Si-CH-CH<sub>3</sub>). УФ (CHCl<sub>3</sub>): λ<sub>max</sub> = 599 (ε = 182037 л·моль<sup>-1</sup>·см<sup>-1</sup>), 432, 268 нм. λ<sub>випр</sub> = 499 нм. MS (MALDI-TOF/DCTB):

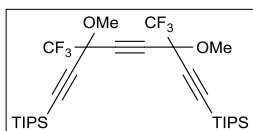
$m/z$ : 1020.5 [M]<sup>+</sup>. HRMS (MALDI/DCTB):  $m/z$  розраховано C<sub>72</sub>H<sub>72</sub>N<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>: 1020.5193, знайдено: 1020.5234.

3,6-диметокси-3,6-біс(трифторметил)окта-1,4,7-триїн (3.10)



До розчину 1.8 г (2.95 ммоль) **3.12** в 40 мл ТГФ при температурі -78°C повільно додали 7.38 мл (7.38 ммоль) 1М розчину тетрабутиламонійфториду в ТГФ. Суміш перемішували 1.5 години при -78°C, а потім додали воду (20мл). Водну фазу промили Et<sub>2</sub>O, органічні фази об'єднали, висушили над MgSO<sub>4</sub>, розчин випарили. Очистка залишку за допомогою хроматографії на силікагелі (C<sub>5</sub>H<sub>12</sub>/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> = 95/5) привела до отримання чистого продукту (0.66 г; вихід 75%) у вигляді жовтуватого масла. <sup>1</sup>H ЯМР (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 3.61 (s, 6 H, O-CH<sub>3</sub>), 2.78 (s, 2 H, ≡C-H). <sup>13</sup>C ЯМР (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 121.1 (q, J<sub>CF</sub> = 285, CF<sub>3</sub>), 77.2 (≡C-H), 78.4, 73.1 (C(CF<sub>3</sub>)-C≡), 70.5 (q, J<sub>CF</sub> = 36, C-CF<sub>3</sub>), 54.0 (O-CH<sub>3</sub>). <sup>19</sup>F ЯМР (376 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = -79.52, -79.53 (2s, CF<sub>3</sub>). MS (DCI/CH<sub>4</sub>):  $m/z$  299.0 [MH]<sup>+</sup>. HRMS (DCI/CH<sub>4</sub>):  $m/z$  розраховано для C<sub>12</sub>H<sub>9</sub>O<sub>2</sub>F<sub>6</sub>: 299.0507, знайдено: 299.0493.

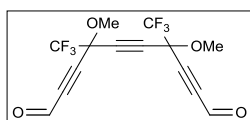
[3,6-диметокси-3,6-біс(трифторметил)-8-[трис(пропан-2-іл)силіл]окта-1,4,7-триїн-1-іл]трис(пропан-2-іл)силан (3.12)



До розчину 2.53 г (4.34 ммоль) **3.11** в 40 мл ТГФ при температурі -78°C повільно додали 3.82 мл (9.55 ммоль) 2.5М розчину *n*-BuLi. Суміш перемішували впродовж 15 хвилин при -78°C та 15 хвилин при кімнатній температурі. Після охолодження реакційної суміші до -78°C до неї додали 1.08 мл (9.55 ммоль) метилтрефлату. Перемішування продовжили протягом ночі, даючи температурі реакційної суміші повільно підніматись. Потім реакційну суміш гідролізували насиченим розчином NH<sub>4</sub>Cl. Водну фазу промили Et<sub>2</sub>O, органічні фази об'єднали, промили насиченим розчином NaCl, висушили над MgSO<sub>4</sub>, розчин випарили. Очистка залишку за допомогою хроматографії на силікагелі (C<sub>5</sub>H<sub>12</sub>/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> = 9/1) привела до отримання чистого продукту в вигляді масла жовтого кольору (2.35 г; вихід 89%). <sup>1</sup>H ЯМР (400 MHz, CD<sub>3</sub>-C(O)-CD<sub>3</sub>): δ = 3.64 (s, 6 H, O-

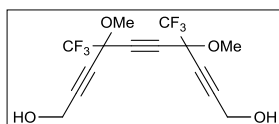
$CH_3$ ), 1.18 - 1.10 (m, 42 H, Si-CH- $CH_3$ ).  $^{13}C$  ЯМР (101 MHz,  $CD_3-C(O)-CD_3$ ):  $\delta$  = 121.5 (q,  $J_{CF}$  = 283,  $CF_3$ ), 95.4 ( $\equiv C-Si$ ), 92.7 ( $C\equiv C-Si$ ), 78.8 ( $C-C\equiv C-C$ ), 70.8 (q,  $J_{CF}$  = 35,  $C-CF_3$ ), 53.3 (O- $CH_3$ ), 17.9 (Si-CH- $CH_3$ ), 10.7 (Si-CH- $CH_3$ ).  $^{19}F$  ЯМР (376 MHz,  $CD_3-C(O)-CD_3$ ):  $\delta$  = - 80.24, - 80.27 (2 s,  $CF_3$ ). MS (DCI/ $NH_3$ ):  $m/z$  628.3 [ $MNH_4$ ] $^+$ . HRMS (DCI/ $CH_4$ ):  $m/z$  розраховано для  $C_{29}H_{45}OF_6Si_2$  [ $M - OMe$ ] $^+$ : 579.2913, знайдено: 579.2928.

4,7-диметокси-4,7-біс(трифторметил)дека-2,5,8-триіндіаль (3.13)



До розчину 0.3 г (0.84 ммоль) **3.14** в 25 мл 1,2-дихлороетану додали 1.17 г (4.2 ммоль) IBX та перемішували при кипінні впродовж 6 годин. Після охолодження реакційної суміші до кімнатної температури осад відфільтрували через Celite®, розчинник випарили при пониженому тиску. Отримали чистий продукт (0.275 г; вихід 93%) у вигляді масла коричневого кольору.  $^1H$  ЯМР (400 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  = 9.33 (s, 2 H,  $CHO$ ), 3.64 (s, 6 H, O- $CH_3$ ).  $^{13}C$  ЯМР (101 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  = 174.7 ( $CHO$ ), 120.7 (q,  $J_{CF}$  = 286,  $CF_3$ ), 84.4, 81.3, 78.3 ( $C\equiv C$ ), 70.9 (q,  $J_{CF}$  = 36,  $C-CF_3$ ), 54.7 ( $OCH_3$ ).  $^{19}F$  ЯМР (376 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  = -78.46 ( $CF_3$ ). MS (DCI/ $CH_4$ )  $m/z$  355.0 [ $MH$ ] $^+$ . HRMS (DCI/ $CH_4$ ):  $m/z$  розраховано для  $C_{14}H_9O_4F_6$  [ $MH$ ] $^+$ : 355.0405, знайдено: 355.0406.

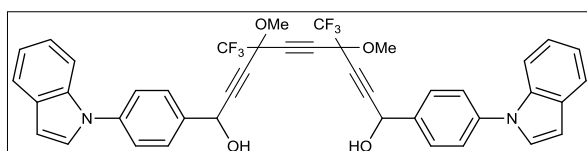
4,7-диметокси-4,7-біс(трифторметил)дека-2,5,8-триін-1,10-діол (3.14)



До розчину 0.72 г (2.41 ммоль) **3.10** в 20 мл ТГФ при  $-78^\circ C$  повільно додали 2.2 мл (5.5 ммоль) 2.5M розчину  $n-BuLi$ . Реакційну суміш перемішували 10 хвилин при  $-78^\circ C$  та годину за кімнатної температури. Потім, отриманий розчин додали до суспензії 0.22 г (7.3 ммоль) параформальдегіду в 5 мл ТГФ при  $-78^\circ C$ . Суміш перемішували годину при  $-78^\circ C$  та 2 години за кімнатної температури. Перемішування продовжили протягом ночі, даючи температурі реакційної суміші повільно підніматись. Потім реакційну суміш гідролізували насиченим розчином  $NH_4Cl$ . Водну фазу промили  $Et_2O$ , органічні фази об'єднали, промили насиченим розчином

NaCl, висушили над MgSO<sub>4</sub>, розчин випарили. Очистка залишку за допомогою хроматографії на силікагелі (C<sub>5</sub>H<sub>12</sub>/ацетон = 8/2) привела до отримання чистого продукту (0.52 г; вихід 60%) у вигляді масла коричневого кольору. <sup>1</sup>H ЯМР (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 4.40 (s, 4 H, CH<sub>2</sub>-OH), 3.58 (s, 6 H, O-CH<sub>3</sub>), 3.04 (bs, 2 H, OH). <sup>13</sup>C ЯМР (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 121.2 (q, J<sub>CF</sub> = 284, CF<sub>3</sub>), 87.2 (≡C-CH<sub>2</sub>OH), 78.5, 74.8 (C(CF<sub>3</sub>)-C≡), 70.7 (q, J<sub>CF</sub> 36, C-CF<sub>3</sub>), 53.9 (O-CH<sub>3</sub>), 50.4 (CH<sub>2</sub>-OH). <sup>19</sup>F ЯМР (376 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = -79.34 (CF<sub>3</sub>). MS (DCI/NH<sub>3</sub>) 376.0 [MNH<sub>4</sub>]<sup>+</sup>.

1,10-біс[4-(1H-індол-1-іл)феніл]-4,7-диметокси-4,7-біс(трифторметил)дека-  
-2,5,8-триін-1,10-діол (3.15)



50 мг (2.1 ммоль) магнієвої стружки активували обробкою ультразвуком (спочатку в сухому вигляді, потім під шаром сухого пентану).

Після відбору пентану за допомогою канули, до магнію додали 0.2 мл сухого ТГФ та ще раз обробили УЗ. Потім до магнію в ТГФ при інтенсивному перемішуванні додали розчин 571 мг (2.1 ммоль) **3.1.2** в 0.8 мл ТГФ. Суміш залишили інтенсивно перемішуватись до повного розчинення магнію. Утворений розчин «магнійорганіки» додали до розчину 250 мг (0.7 ммоль) **3.13** в 5 мл ТГФ при 0°C. Реакційну суміш перемішували впродовж 2 годин при 0°C та 16 годин за кімнатної температури, а потім гідролізували насиченим розчином NH<sub>4</sub>Cl. Водну фазу промили Et<sub>2</sub>O, органічні фази об'єднали, промили насиченим розчином NaCl, висушили над MgSO<sub>4</sub>, та випарили. Після очистки залишку за допомогою хроматографії на силікагелі (C<sub>5</sub>H<sub>12</sub>/EtOAc = 5/5) отримали чистий продукт (140 мг; вихід 27%). <sup>1</sup>H ЯМР (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 7.73 - 7.67 (m, 6 H, H<sub>9</sub>-індол, m-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-N), 7.61 - 7.53 (m, 6 H, H<sub>6</sub>-індол, o-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-N), 7.38 - 7.16 (m, 4 H, H<sub>7</sub>-, H<sub>8</sub>-індол), 6.72 (d, J = 2.6, 2 H, H<sub>3</sub>-індол), 5.65 (s, 2 H, CH-OH), 3.65 (s, 6 H, CH<sub>3</sub>), 2.40 (s, 2 H, OH). <sup>13</sup>C ЯМР (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 140.3 (i-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-N), 136.9 (p-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-N), 135.7 (C<sub>5</sub>-індол), 129.5 (C<sub>4</sub>-індол), 128.0 (m-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-N), 127.7, 124.4 (C<sub>7</sub>-, C<sub>8</sub>-індол),

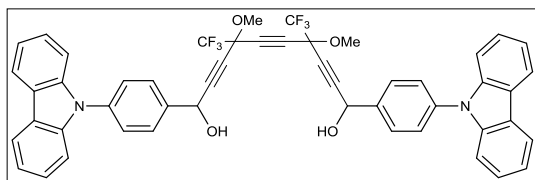
122.6 (C9-індол), 121.3 (q,  $J_{CF} = 286.4$ ,  $CF_3$ ), 121.3 (C2-індол), 120.6 (*o*-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-N), 110.4 (C6-індол), 104.1 (C3-індол), 88.5, 78.8, 76.4 (C-C≡C-C), 70.9 (q,  $J_{CF} = 36.4$ , C-CF<sub>3</sub>), 63.9 (C-OH), 54.2 (O-CH<sub>3</sub>). <sup>19</sup>F ЯМР (376 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta = -79.04$  (CF<sub>3</sub>). MS (MALDI-TOF/DCTB): *m/z*: 740.4 [M]<sup>+</sup>. HRMS (MALDI/DCTB): *m/z* розраховано для C<sub>42</sub>H<sub>30</sub>F<sub>6</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>: 740.2110, знайдено: 740.2142.

1,10-біс[4-(9H-карбазол-9-іл)феніл]-4,7-диметокси-  
4,7-біс(трифторметил)дека-2,5,8-триїн-1,10-діол (3.16)

та

1-[4-(9H-карбазол-9-іл)феніл]-4,7-диметокси-4,7-біс(трифторметил)нона-  
2,5,8-триїн-1-ол (3.17)

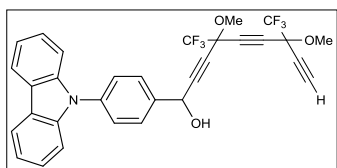
До розчину 450 мг (1.4 ммоль) **3.1.1** в 10 мл сухого ТГФ при температурі -78°C повільно додали 0.51 мл (1.27 ммоль) 2.5М розчину *n*-BuLi. Суміш перемішували при -78°C впродовж години перед тим, як до неї додали розчин 210 мг (0.59 ммоль) **3.13** в 3 мл ТГФ за допомогою канули. Впродовж трьох годин температурі реакційної суміші дозволили піднятися до 0°C і гідролізували насиченим розчином NH<sub>4</sub>Cl. Водну фазу промили Et<sub>2</sub>O, органічні фази об'єднали, промили насиченим розчином NaCl, висушили над MgSO<sub>4</sub>, розчин випарили. Внаслідок очистки залишку за допомогою хроматографії на силікагелі (C<sub>5</sub>H<sub>12</sub>/EtOAc = 7/3) було виділено дві фракції, що відповідали сполукам **3.16** та **3.17**.



**3.16.** Вихід: 110 мг, 22%. <sup>1</sup>H ЯМР (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 8.17$  (d,  $J = 7.5$ , 4 H, *H*<sub>9</sub>-, *H*<sub>13</sub>-карбазол), 7.78 (m, 4 H, *m*-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-N), 7.62 (t,  $J = 7.1$ , 4 H, *o*-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-N), 7.37 (m, 12 H, карбазол), 5.70 (s, 2 H, CH-OH), 3.69 (s, 6 H, CH<sub>3</sub>), 3.27 (bs, 2 H, OH). <sup>13</sup>C ЯМР (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 140.6$  (C2-, C5-карбазол), 138.2, 138.1 (*i*-, *p*-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-N), 128.2, 127.3 (*m*-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-N, C7-, C11-карбазол), 126.0 (C8-, C12-карбазол), 123.5 (C3-, C4-карбазол), 122.3 (q,  $J_{CF} = 286.4$ , CF<sub>3</sub>), 120.4, 120.2 (*o*-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-N, C8-, C12-карбазол), 109.7 (C6-, C10-карбазол), 88.7, 78.9, 76.2 (C-C≡C-C), 71.0 (q,  $J_{CF} = 36.4$ , C-CF<sub>3</sub>), 63.8 (C-OH),

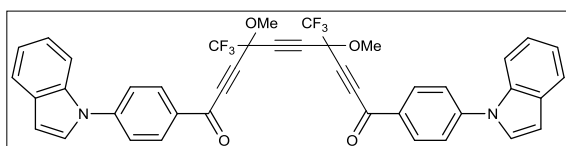


54.2 (O-CH<sub>3</sub>). <sup>19</sup>F ЯМР (376 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = -79.04 (CF<sub>3</sub>). MS (MALDI-TOF/DCTB): *m/z*: 840.3 [M]<sup>+</sup>. HRMS (MALDI/DCTB): *m/z* розраховано для C<sub>50</sub>H<sub>34</sub>F<sub>6</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>: 840.2423, знайдено: 840.2473.



**3.17.** Вихід: 15 мг, 3%. <sup>1</sup>H ЯМР (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 8.19 (d, *J* = 7.7, 2 H, *H*<sub>9</sub>-, *H*<sub>13</sub>-карбазол), 7.80 (d, *J* = 8.1, 2 H, *m*-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-N), 7.66 (d, *J* = 8.1, 2 H, *o*-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-N), 7.46–7.32 (m, 6 H, карбазол), 5.74 (s, 1 H, CH-OH), 3.67 (s, 3 H, OCH<sub>3</sub>), 3.64 (s, 3 H, OCH<sub>3</sub>), 2.79 (s, 1 H, ≡C-H), 2.55 (bs, 1 H, OH). <sup>13</sup>C ЯМР (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 140.7 (C2-,C5-карбазол), 138.3, 137.9 (*i*-, *p*-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-N), 128.3, 127.3 (*m*-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-N, C7-,C11-карбазол), 126.0 (C8-,C12-карбазол), 123.5 (C3-,C4-карбазол), 121.3 (q, *J*<sub>CF</sub> = 282.4, CF<sub>3</sub>), 121.1 (q, *J*<sub>CF</sub> = 286.2, CF<sub>3</sub>), 120.4, 120.2 (*o*-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-N, C8-,C12-карбазол), 109.7 (C6-,C10-карбазол), 88.3, 78.8, 78.5, 78.4, 76.6, 73.1 (C≡C-C), 71.0 - 70.0 (m, 2\*C-CF<sub>3</sub>), 64.0 (C-OH), 54.2, 54.0 (O-CH<sub>3</sub>). <sup>19</sup>F ЯМР (376 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = -79.12, -79.39 (CF<sub>3</sub>). HRMS (MALDI-DCTB): *m/z* розраховано для C<sub>31</sub>H<sub>22</sub>F<sub>6</sub>NO<sub>3</sub> [MH]<sup>+</sup>: 570.1504, знайдено: 570.1492.

1,10-біс[4-(1H-індол-1-іл)феніл]-4,7-диметокси-4,7-біс(трифторметил)дека-

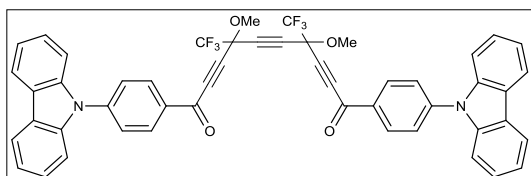


2,5,8-триін-1,10-діон (3.18)

До розчину 140 мг (0.19 ммоль) **3.15** в 40 мл дихлорометану, при 0°C додали 500 мг (5.7 ммоль) MnO<sub>2</sub>. Після перемішування протягом години при 0°C та трьох годин за кімнатної температури (контроль ТШХ), суміш відфільтрували через Celite®, фільтрат випарили, отримавши чистий продукт з кількісним виходом. <sup>1</sup>H ЯМР (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 8.26 (d, *J* = 8.3, 4 H, *m*-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-N), 7.84 - 7.57 (m, 8 H, *H*<sub>6</sub>-, *H*<sub>9</sub>-індол, *o*-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-N), 7.42 - 7.37 (m, 2 H, *H*<sub>2</sub>-індол), 7.32 - 7.24 (m, 4 H, *H*<sub>7</sub>-, *H*<sub>8</sub>-індол), 6.78 (d, *J* = 3.1, 2 H, *H*<sub>3</sub>-індол), 3.79 (s, 6 H, CH<sub>3</sub>). <sup>13</sup>C ЯМР (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 174.5 (C=O), 145.6 (*i*-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-N), 135.2 (C5-індол), 133.0 (*p*-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-N), 131.5 (*m*-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-N), 130.1 (C4-індол), 127.1, 123.3 (C2-,C9-індол), 123.1 (*o*-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-N), 121.6, 121.5 (C7-,C8-індол), 121.0 (q, *J*<sub>CF</sub> = 286.8, CF<sub>3</sub>), 110.7 (C6-індол), 106.0 (C3-індол), 84.0, 80.1, 78.8 (C-C≡C-

C), 71.2 (q,  $J_{CF} = 36.4$ , C-CF<sub>3</sub>), 54.9 (OCH<sub>3</sub>). <sup>19</sup>F ЯМР (376 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = -78.34$  (CF<sub>3</sub>). MS (MALDI-TOF/DCTB):  $m/z$ : 736.1 [M]<sup>+</sup>. HRMS (MALDI/DCTB):  $m/z$  розраховано для C<sub>42</sub>H<sub>26</sub>F<sub>6</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>: 736.1797, знайдено: 736.1794.

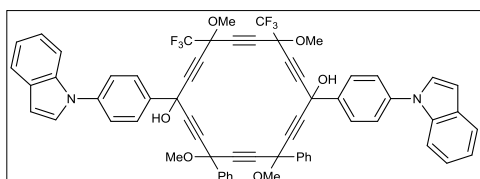
1,10-біс[4-(9H-карбазол-9-іл)феніл]-4,7-диметокси-4,7-біс(трифторметил)



дека-2,5,8-триїн-1,10-діон (3.19)

До розчину 110 мг (0.13 ммоль) **3.16** в 40 мл дихлорометану, при 0°C додали 350 мг (4.0 ммоль) MnO<sub>2</sub>. Після перемішування протягом години при 0°C та трьох годин за кімнатної температури (контроль ТШХ), суміш відфільтрували через Celite®, фільтрат випарили, отримавши чистий продукт з кількісним виходом. <sup>1</sup>H ЯМР (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 8.34$  (d,  $J = 8.0$ , 4 H, *m*-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-N), 8.16 (d,  $J = 7.6$ , 4 H, H<sub>9</sub>-, H<sub>13</sub>-карбазол), 7.80 (m, 4 H, *m*-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-N), 7.57 - 7.34 (m, 12 H, H<sub>6</sub>-, H<sub>7</sub>-, H<sub>8</sub>-, H<sub>10</sub>-, H<sub>11</sub>-, H<sub>12</sub>-карбазол), 3.80 (s, 6 H, CH<sub>3</sub>). <sup>13</sup>C ЯМР (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 174.6$  (C=O), 144.2 (*i*-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-N), 139.9 (C<sub>2</sub>-, C<sub>5</sub>-карбазол), 133.9 (*p*-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-N), 131.5 (*m*-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-N), 126.5, 126.4 (C<sub>7</sub>-, C<sub>9</sub>-, C<sub>11</sub>-, C<sub>13</sub>-карбазол), 124.1 (C<sub>3</sub>-, C<sub>4</sub>-карбазол), 121.0 (C<sub>8</sub>-, C<sub>12</sub>-карбазол), 121.0 (q,  $J_{CF} = 286.8$ , CF<sub>3</sub>), 120.5 (*o*-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-N), 109.8 (C<sub>6</sub>-, C<sub>10</sub>-карбазол), 84.0, 80.3, 78.7 (C-C≡C-C), 71.2 (q,  $J_{CF} = 36.4$ , C-CF<sub>3</sub>), 54.9 (OCH<sub>3</sub>). <sup>19</sup>F NMR (376 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = -78.32$  (CF<sub>3</sub>). MS (MALDI-TOF/DCTB):  $m/z$ : 836.4 [M]<sup>+</sup>. HRMS (MALDI/DCTB):  $m/z$  розраховано для C<sub>50</sub>H<sub>30</sub>F<sub>6</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>: 836.2110, знайдено: 836.2137.

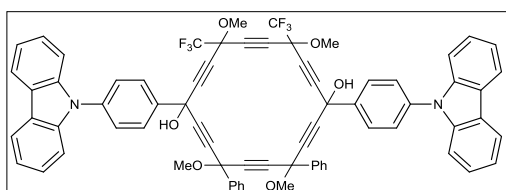
1,10-біс[4-(1H-індол-1-іл)феніл]-4,7,13,16-тетраметокси-4,7-дифеніл-13,16-біс(трифторметил)циклооктадека-2,5,8,11,14,17-гексаїн-1,10-діол (3.20.1)



До розчину 0.3 мл (1.4 ммоль) гексаметилдисилазану (HMDS) в 15 мл ТГФ при -78°C повільно додали 0.54 мл (1.35 ммоль) 2.5M розчину *n*-BuLi. Суміш перемішували при -78°C впродовж 30 хвилин перед тим, як до неї, при цій же температурі, додали розчин 67 мг

(0.226 ммоль) триїну **1.9** в 5 мл ТГФ і продовжили перемішування реакційної суміші ще 30 хвилин при  $-78^{\circ}\text{C}$ . Загальний об'єм реакційної суміші довели (за рахунок додавання ТГФ) до 50 мл і, одночасно з розчином 170 мг (0.226 ммоль) **3.22.1** в 50 мл ТГФ, повільно додали в колбу з 300 мл ТГФ при  $-78^{\circ}\text{C}$  за допомогою канул однакового діаметру. Перемішування реакційної суміші продовжили протягом 16 годин, дозволивши температурі повільно підніматись до кімнатної. Після цього реакційну суміш гідролізували насиченим розчином  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , водну фазу промили  $\text{Et}_2\text{O}$ , органічні фази об'єднали, промили насиченим розчином  $\text{NaCl}$ , висушили над  $\text{MgSO}_4$ , розчин випарили. Внаслідок очистки залишку за допомогою хроматографії на силікагелі ( $\text{C}_5\text{H}_{12}$ /ацетон = 8/2) було виділено продукт (90 мг; вихід 38%) у вигляді твердої речовини світло-жовтого кольору.  $T_{\text{пл}} = 84^{\circ}\text{C}$ .  $^1\text{H}$  ЯМР (400 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 7.97 - 7.24$  (m, 28 H, аром.), 6.72 (m, 2 H, *H3*-індол), 3.73 - 3.43 (m, 14 H, O- $\text{CH}_3$ , OH).  $^{13}\text{C}$  ЯМР (101 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 140.7$  (*p*- $\text{C}_6\text{H}_4$ -N), 139.1 (m, *i*- $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 137.8 (m, *i*- $\text{C}_6\text{H}_4$ -N), 135.7 (*C5*-індол), 129.5 (*C4*-індол), 130.6, 129.4, 128.7, 127.6, 127.2, 127.1 (m, *m*-, *p*- $\text{C}_6\text{H}_5$ , *m*- $\text{C}_6\text{H}_4$ -N), 126.5 - 126.4 (m, *o*- $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 124.2 - 124.1 (m, *C7*-, *C8*-індол), 122.7 (*C9*-індол), 121.3 (*C2*-індол), 121.1 (q,  $J = 282$ ,  $\text{CF}_3$ ), 120.7 (*o*- $\text{C}_6\text{H}_4$ -N), 110.4 (m, *C6*-індол), 104.4 (m, *C3*-індол), 88.4, 88.2, 85.8, 84.5, 83.7, 83.6, 78.9, 75.2 (m,  $-\text{C}\equiv\text{C}-$ ), 72.0 (*C*-OH), 70.7 (q,  $J = 36$ , *C*- $\text{CF}_3$ ), 64.6 - 64.5 (m, *C*- $\text{OCH}_3$ ), 54.3 - 53.3 (m, O- $\text{CH}_3$ ).  $^{19}\text{F}$  ЯМР (376 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = -79.37$ -(-78.86) (m,  $\text{CF}_3$ ). MS (MALDI-TOF/DCTB):  $m/z$  1050.3  $[\text{M}]^+$ . HRMS (MALDI/DCTB):  $m/z$  розраховано для  $\text{C}_{64}\text{H}_{44}\text{N}_2\text{O}_6\text{F}_6$ : 1050.3104, знайдено: 1050.3180.

1,10-біс[4-(9H-карбазол-9-іл)феніл]-4,7,13,16-тетраметокси-13,16-дифеніл-4,7-біс(трифторметил)циклооктадека-2,5,8,11,14,17-гексаїн-1,10-діол

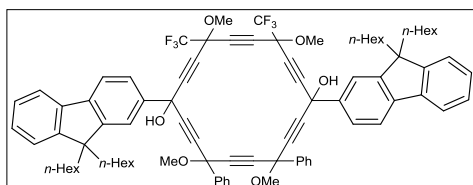


**(3.20.2)**

До розчину 0.21 мл (1.0 ммоль) HMDS в 10 мл ТГФ при  $-78^{\circ}\text{C}$  повільно додали 0.39 мл (0.97 ммоль) 2.5М розчину *n*-BuLi. Суміш перемішували при  $-78^{\circ}\text{C}$  впродовж

30 хвилин перед тим, як до неї, при цій же температурі, додали розчин 49 мг (0.16 ммоль) триїну **1.9** в 5 мл ТГФ і продовжили перемішування реакційної суміші ще 30 хвилин при  $-78^{\circ}\text{C}$ . Загальний об'єм реакційної суміші довели (за рахунок додавання ТГФ) до 50 мл і, одночасно з розчином 140 мг (0.16 ммоль) **3.22.2** в 50 мл ТГФ, повільно додали в колбу з 300 мл ТГФ при  $-78^{\circ}\text{C}$  за допомогою канул однакового діаметру. Перемішування реакційної суміші продовжили протягом 16 годин, дозволивши температурі повільно підніматись до кімнатної. Після цього реакційну суміш гідролізували насиченим розчином  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , водну фазу промили  $\text{Et}_2\text{O}$ , органічні фази об'єднали, промили насиченим розчином  $\text{NaCl}$ , висушили над  $\text{MgSO}_4$ , розчин випарили. Внаслідок цього отримали складну суміш, очищення якої було неможливим. Отриману суміш використали в наступній стадії. HRMS-контроль: HRMS (MALDI/DCTB):  $m/z$  розраховано для  $\text{C}_{72}\text{H}_{48}\text{N}_2\text{O}_6\text{F}_6$   $[\text{M}]^+$ : 1150.3417, знайдено: 1150.3440.

1,10-біс(9,9-дигексил-9H-флуорен-2-іл)-4,7,13,16-тетраметокси-13,16-  
дифеніл-4,7-біс(трифторметил)циклооктадека-2,5,8,11,14,17-гексаїн-1,10-

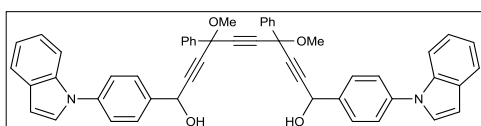


діол (3.20.3)

До розчину 0.12 мл (0.57 ммоль) HMDS в 7 мл ТГФ при  $-78^{\circ}\text{C}$  повільно додали 0.216 мл (0.54 ммоль) 2.5M розчину *n*-BuLi. Суміш перемішували при  $-78^{\circ}\text{C}$  впродовж 30 хвилин перед тим, як до неї, при цій же температурі, додали розчин 27 мг (0.09 ммоль) триїну **1.9** в 3 мл ТГФ і продовжили перемішування реакційної суміші ще 30 хвилин при  $-78^{\circ}\text{C}$ . Загальний об'єм реакційної суміші довели (за рахунок додавання ТГФ) до 30 мл і, одночасно з розчином 140 мг (0.16 ммоль) **3.22.2** в 30 мл ТГФ, повільно додали в колбу з 200 мл ТГФ при  $-78^{\circ}\text{C}$  за допомогою канул однакового діаметру. Перемішування реакційної суміші продовжили протягом 16 годин, дозволивши температурі повільно підніматись до кімнатної. Після цього реакційну суміш гідролізували насиченим розчином  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , водну фазу промили  $\text{Et}_2\text{O}$ , органічні фази

об'єднали, промили насиченим розчином NaCl, висушили над MgSO<sub>4</sub>, розчин випарили. Внаслідок цього отримали складну суміш, очищення якої було неможливим. Отриману суміш використали в наступній стадії. HRMS-контроль: HRMS (MALDI/DCTB):  $m/z$  розраховано для C<sub>86</sub>H<sub>90</sub>O<sub>6</sub>F<sub>6</sub> [M]<sup>+</sup>: 1332.6642, знайдено: 1332.6598.

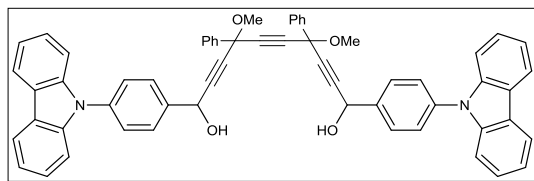
1,10-біс[4-(1H-індол-1-іл)феніл]-4,7-диметокси-4,7-дифенілдека-2,5,8-



триїн-1,10-діол (3.21.1)

До розчину 690 мг (2.53 ммоль) **3.1.2** в 15 мл сухого ТГФ при температурі -78°C повільно додали 0.92 мл (2.3 ммоль) 2.5М розчину *n*-BuLi. Суміш перемішували при -78°C впродовж години перед тим, як до неї додали розчин 380 мг (1.03 ммоль) **1.10** в 3 мл ТГФ за допомогою канули. Впродовж трьох годин температурі реакційної суміші дозволили піднятися до -10°C і гідролізували насиченим розчином NH<sub>4</sub>Cl. Водну фазу промили Et<sub>2</sub>O, органічні фази об'єднали, промили насиченим розчином NaCl, висушили над MgSO<sub>4</sub>, розчин випарили. Внаслідок очистки залишку за допомогою хроматографії на силікагелі (C<sub>5</sub>H<sub>12</sub>/EtOAc = 8/2) було виділено продукт (210 мг; вихід 27%) у вигляді твердої речовини жовтого кольору. T<sub>пл</sub> = 76°C. <sup>1</sup>H ЯМР (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 7.84 (d, 4 H, *J* = 7.3, *m*-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-N), 7.74 - 7.15 (m, 24 H, *H*<sub>2</sub>-, *H*<sub>5</sub>-, *H*<sub>6</sub>-, *H*<sub>7</sub>-, *H*<sub>8</sub>-індол, *o*-, *m*-, *p*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, *o*-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-N), 6.72 (m, 2 H, *H*<sub>3</sub>-індол), 5.65 (s, 2 H, CH-OH), 3.60 (s, 6 H, O-CH<sub>3</sub>), 2.70 (bs, 2 H, OH). <sup>13</sup>C ЯМР (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 140.0, 139.6 (*i*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, *p*-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-N), 137.7 (*i*-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-N), 135.7 (C5-індол), 129.2 (C4-індол), 128.6, 128.1, 127.8 (*m*-, *p*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, *m*-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-N), 126.6 (*o*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 124.3 (C7-, C8-індол), 122.6 (C9-індол), 121.3 (C2-індол), 120.6 (*o*-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-N), 110.5 (C6-індол), 104.0 (C3-індол), 86.7, 84.7, 84.3 (C≡C), 72.1 (C-OCH<sub>3</sub>), 64.1 (C-OH), 53.5 (O-CH<sub>3</sub>). MS (MALDI-TOF/DCTB)  $m/z$  756.3 [M]<sup>+</sup>. HRMS (MALDI/DCTB)  $m/z$  розраховано для C<sub>52</sub>H<sub>40</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>Na [M+Na]<sup>+</sup>: 779.2886, знайдено: 779.2939.

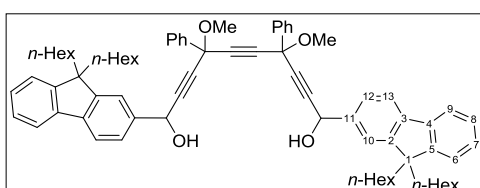
1,10-біс[4-(9H-карбазол-9-іл)феніл]-4,7-диметокси-4,7-дифенілдека-2,5,8-



триїн-1,10-діол (3.21.2)

До розчину 124 мг (0.39 ммоль) **3.1.1** в 15 мл сухого ТГФ при температурі  $-78^{\circ}\text{C}$  повільно додали 0.147 мл (0.37 ммоль) 2.5М розчину *n*-BuLi. Суміш перемішували при  $-78^{\circ}\text{C}$  впродовж години перед тим, як до неї додали розчин 65 мг (0.175 ммоль) **1.10** в 3 мл ТГФ за допомогою канули. Впродовж трьох годин температурі реакційної суміші дозволили піднятися до  $-10^{\circ}\text{C}$  і гідролізували насиченим розчином  $\text{NH}_4\text{Cl}$ . Водну фазу промили  $\text{Et}_2\text{O}$ , органічні фази об'єднали, промили насиченим розчином  $\text{NaCl}$ , висушили над  $\text{MgSO}_4$ , розчин випарили. Внаслідок очистки залишку за допомогою хроматографії на силікагелі ( $\text{C}_5\text{H}_{12}/\text{EtOAc} = 8/2$ ) було виділено продукт (48 мг; вихід 32%) у вигляді твердої речовини жовтого кольору.  $T_{\text{пл}} = 73^{\circ}\text{C}$ .  $^1\text{H}$  ЯМР (400 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 8.18$  (d, 4 H,  $J = 7.7$ , H9-, H13-карбазол), 7.87 (d, 4 H,  $J = 7.5$ , *o*- $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 7.78 (d, 4 H,  $J = 7.9$ , *m*- $\text{C}_6\text{H}_4\text{-N}$ ), 7.56 (d, 4 H,  $J = 7.9$ , *o*- $\text{C}_6\text{H}_4\text{-N}$ ), 7.47 - 7.29 (m, 18 H, *m*-, *p*- $\text{C}_6\text{H}_5$ , H6-, H10-, H7-, H11-, H8-, H12-карбазол), 5.72 (bs, 2 H, CH-OH), 3.63 (s, 6 H, O- $\text{CH}_3$ ), 2.69 (bs, 2 H, OH).  $^{13}\text{C}$  ЯМР (101 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 140.7$ , 139.6, 139.0 (*i*- $\text{C}_6\text{H}_5$ , *i*-, *p*- $\text{C}_6\text{H}_4\text{-N}$ ), 138.0 (C2-, C5-карбазол), 129.2 (*p*- $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 128.6 (*m*- $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 128.3 (*m*- $\text{C}_6\text{H}_4\text{-N}$ ), 127.2 (C7-, C11-карбазол), 126.6 (*o*- $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 126.0 (C9-, C13-карбазол), 123.5 (C3-, C4-карбазол), 120.4 (C8-, C12-карбазол), 120.1 (*o*- $\text{C}_6\text{H}_4\text{-N}$ ), 109.7 (C6-, C10-карбазол), 86.7, 84.7, 84.5 ( $\text{C}\equiv\text{C}$ ), 72.1 (C-O $\text{CH}_3$ ), 64.2 (C-OH), 53.50 (O- $\text{CH}_3$ ). MS (MALDI-TOF/DCTB)  $m/z$  856.3  $[\text{M}]^+$ . HRMS (MALDI/DCTB)  $m/z$  розраховано для  $\text{C}_{60}\text{H}_{44}\text{N}_2\text{O}_4$ : 856.3301, знайдено: 856.3372.

1,10-біс(9,9-дигексил-9H-флуорен-2-іл)-4,7-диметокси-4,7-дифенілдека-2,5,8-

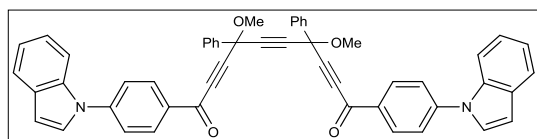


триїн-1,10-діол (3.21.3)

До розчину 340 мг (0.82 ммоль) **2.15** в 20 мл сухого ТГФ при температурі  $-78^{\circ}\text{C}$  повільно додали 0.308 мл (0.77 ммоль) 2.5М розчину *n*-BuLi. Суміш перемішували при

-78°C впродовж години перед тим, як до неї додали розчин 130 мг (0.35 ммоль) **1.10** в 5 мл ТГФ за допомогою канули. Впродовж трьох годин температурі реакційної суміші дозволили піднятися до -20°C і гідролізували насиченим розчином NH<sub>4</sub>Cl. Водну фазу промили Et<sub>2</sub>O, органічні фази об'єднали, промили насиченим розчином NaCl, висушили над MgSO<sub>4</sub>, розчин випарили. Внаслідок очистки залишку за допомогою хроматографії на силікагелі (C<sub>5</sub>H<sub>12</sub>/EtOAc = 8/2) було виділено продукт (195 мг; вихід 54%) у вигляді масла світло-жовтого кольору. <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 7.87 - 7.81 (m, 2 H), 7.75 - 7.65 (m, 4 H), 7.59 - 7.48 (m, 4 H), 7.46 - 7.30 (m, 14 H), 5.70 (s, 2 H, CH-OH), 3.60 (s, 6 H, OCH<sub>3</sub>), 2.48 (bs, 2 H, OH), 1.96 (m, 8 H, C<(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>), 1.19 - 0.62 (m, 44 H, 4\*(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>-CH<sub>3</sub>). <sup>13</sup>C NMR (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 151.3, 151.0 (C2-, C5-флуорен), 141.6, 140.5, 139.9, 138.9 (*i*- C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, *i*-, C3-, C4-флуорен), 128.9, 128.5, 127.3, 126.8, 126.5, (*o*-, *m*-, *p*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, C7-, C8-флуорен), 125.5, 122.9, 121.2, 119.9, 119.8 (C6-, C9-, C10-, C12-, C13-флуорен), 87.2, 84.6, 83.9 (-C≡C-), 72.0 (C-OMe), 65.0 (C-OH), 55.1 (>C-He<sub>x</sub>), 53.4 (OCH<sub>3</sub>), 40.3 (>C(флуорен)-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>), 31.5, 29.7, 23.7, 22.6 ((CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>), 14.0 (CH<sub>3</sub>). MS (MALDI-TOF/DCTB): *m/z*: 1061.6 [MNa]<sup>+</sup>. HRMS (MALDI/DCTB): *m/z* розраховано для C<sub>74</sub>H<sub>86</sub>O<sub>4</sub>Na [MNa]<sup>+</sup>: 1061.6424, знайдено: 1061.6449.

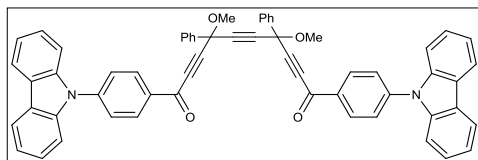
1,10-біс[4-(1H-індол-1-іл)феніл]-4,7-диметокси-4,7-дифенілдека-2,5,8-триін-1,10-діон (3.22.1)



До розчину 210 мг (0.28 ммоль) **3.21.1** в 50 мл дихлорометану, при 0°C додали 720 мг (8.3 ммоль) MnO<sub>2</sub>. Після перемішування протягом години при 0°C та трьох годин за кімнатної температури (контроль ТШХ), суміш відфільтрували через Celite®, фільтрат випарили, отримали чистий продукт (180 мг; вихід 91%) у вигляді твердої речовини жовтуватого кольору. T<sub>пл</sub> = 87°C. <sup>1</sup>H ЯМР (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 8.28 (d, 4 H, *J* = 8.2, *m*-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-N), 7.91 (d, 4 H, *J* = 6.5, *o*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 7.73 (d, 2 H, *J* = 7.5, *H*<sub>9</sub>-індол), 7.64 - 7.28 (m, 20 H, *H*<sub>2</sub>-, *H*<sub>5</sub>-, *H*<sub>6</sub>-, *H*<sub>7</sub>-, *H*<sub>8</sub>-індол, *m*-, *p*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>,

*o*-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-N), 6.72 (m, 2 H, H3-індол), 3.74 (s, 6 H, O-CH<sub>3</sub>). <sup>13</sup>C NMR (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 175.7 (C=O), 145.1 (*p*-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-N), 138.4 (*i*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 135.2 (C5-індол), 133.8 (*i*-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-N), 131.4 (*m*-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-N), 129.7 (C4-індол), 128.9 (*m*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 127.2 (*p*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 126.6 (*o*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 124.3, 123.2, 123.1, 121.6 (C2-, C7-, C8-, C9-індол), 121.4 (*o*-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-N), 110.7 (C6-індол), 105.7 (C3-індол), 89.6, 84.6, 83.7 (-C≡C-), 72.3 (C-OCH<sub>3</sub>), 54.1 (O-CH<sub>3</sub>). MS (MALDI-TOF/DCTB): *m/z* 752.2 [M]<sup>+</sup>. HRMS (MALDI/DCTB): *m/z* розраховано для C<sub>52</sub>H<sub>36</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>: 752.2675, знайдено: 752.2744.

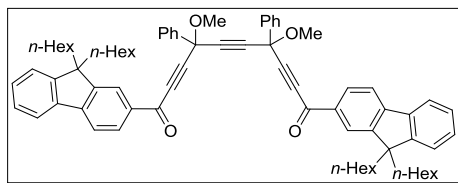
1,10-біс[4-(9H-карбазол-9-іл)феніл]-4,7-диметокси-4,7-дифенілдека-2,5,8-триїн-1,10-діон (3.22.2)



До розчину 150 мг (0.18 ммоль) **3.21.2** в 40 мл дихлорометану, при 0°C додали 450 мг (5.3 ммоль) MnO<sub>2</sub>. Після перемішування протягом години при 0°C та трьох годин за кімнатної температури (контроль ТШХ), суміш відфільтрували через Celite®, фільтрат випарили, отримали чистий продукт (140 мг; вихід 91%) у вигляді твердої речовини жовтуватого кольору. T<sub>пл</sub> = 84°C. <sup>1</sup>H ЯМР (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 8.33 (d, 4 H, J = 8.2, *m*-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-N), 8.15 (d, 4 H, J = 7.8, H9-, H13-карбазол), 7.89 (d, 4 H, J = 8.0, *o*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 7.70 (d, 4 H, J = 8.2, *o*-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-N), 7.53 - 7.39 (m, 14 H, *m*-, *p*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, H6-, H10-, H7-, H11-карбазол), 7.34 (d, 4 H, J = 7.8, H8-, H12-карбазол), 3.73 (s, 6 H, O-CH<sub>3</sub>). <sup>13</sup>C NMR (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 175.7 (C=O), 143.6, 139.9, 138.4 (C2-, C5-карбазол, *i*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, *i*-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-N), 134.6 (*p*-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-N), 131.4 (*m*-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-N), 129.7 (*p*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 128.9 (*m*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 126.5, 126.4, 126.3 (C9-, C13-, C7-, C11-карбазол, *o*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 124.1 (C3-, C4-карбазол), 120.9 (C8-, C12-карбазол), 120.5 (*o*-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-N), 109.8 (C6-, C10-карбазол), 89.7, 84.6, 83.6 (C-C≡C-C), 72.2 (C-OCH<sub>3</sub>), 54.1 (OCH<sub>3</sub>). MS (MALDI-TOF/DCTB): *m/z* 852.4 [M]<sup>+</sup>. HRMS (MALDI/DCTB): *m/z* розраховано для C<sub>60</sub>H<sub>40</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>: 852.2988, знайдено: 852.2997.

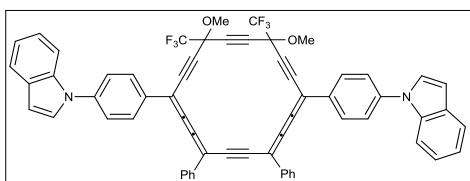


1,10-біс(9,9-дигексил-9H-флуорен-2-іл)-4,7-диметокси-4,7-дифенілдека-2,5,8-триїн-1,10-діон (3.22.3)



До розчину 195 мг (0.19 ммоль) **3.21.3** в 40 мл дихлорометану, при 0°C додали 550 мг (6.0 ммоль) MnO<sub>2</sub>. Після перемішування протягом години при 0°C та трьох годин за кімнатної температури (контроль ТШХ), суміш відфільтрували через Celite®, фільтрат випарили. Після хроматографічної очистки на силікагелі (C<sub>5</sub>H<sub>12</sub>/EtOAc = 9/1) виділили чистий продукт (100 мг; вихід 52%) у вигляді твердої речовини жовтуватого кольору. T<sub>пл</sub> = 53°C. <sup>1</sup>H ЯМР (400 МГц, CDCl<sub>3</sub>): δ = 8.20 (d, J = 9.2, 2 H, H13-флуорен), 8.12 (s, 2 H, H10-флуорен), 7.96 - 7.88 (m, 4 H, H9-, H12-флуорен), 7.78 (d, J = 7.7, 4 H, o-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 7.55 - 7.33 (m, 12 H, m-, p-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, H6-, H7-, H8-флуорен), 3.77 (s, 6 H, OCH<sub>3</sub>), 2.01 (m, 8 H, 2\*C(флуорен)<(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>), 1.07 - 0.59 (m, 44 H, 4\*(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>-CH<sub>3</sub>). <sup>13</sup>C ЯМР (101 МГц, CDCl<sub>3</sub>): δ = 176.9 (C=O), 152.3, 151.3 (C2-, C5-флуорен), 147.7 (C3-флуорен), 139.4, 138.8, 135.4 (i-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, i-, C4-флуорен), 130.5, 129.5, 128.9, 128.8, 127.2, 126.5 (o-, m-, p-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, C7-, C8-, C12-флуорен), 123.1, 123.0, 121.1, 119.7 (C6-, C9-, C10-, C13-флуорен), 88.8, 84.5, 84.1 (-C≡C-), 72.2 (C-OMe), 55.3 (>C-Hex<sub>2</sub>), 54.1 (OCH<sub>3</sub>), 40.2 (флуорен<(CH<sub>2</sub>)), 31.4, 29.6, 23.7, 22.5 ((CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>), 14.0 (CH<sub>3</sub>). HRMS (DCI/CH<sub>4</sub>): m/z розраховано для C<sub>74</sub>H<sub>82</sub>O<sub>4</sub>: 1034.6213, знайдено: 1034.6213.

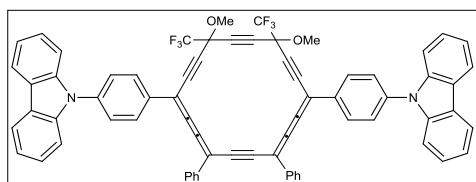
1-(4-{10-[4-(1H-індол-1-іл)феніл]-13,16-диметокси-4,7-дифеніл-13,16-біс(трифторметил)циклооктадека-1,2,3,7,8,9-гексаен-5,11,14,17-тетраїн-1-іл}феніл)-1H-індол (3.23.1)



До розчину 90 мг (0.085 ммоль) **3.20.1** в 20 мл сухого CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> при -78°C в тоці аргону додали 163 мг (0.85 ммоль) SnCl<sub>2</sub> та 0.85 мл (1.7 ммоль) 2М розчину HCl в Et<sub>2</sub>O. Температурі реакційної суміші протягом трьох годин дозволили підвищитись до -10°C і додали 2.0 мл (2.0 ммоль) 1М водного розчину NaOH. Водну фазу екстрагували CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, органічні фази об'єднали, висушили над MgSO<sub>4</sub>, розчин

випарили. Очистка залишку за допомогою хроматографії на силікагелі ( $C_5H_{12}/EtOAc = 95/5$ ) привела до отримання чистого продукту (36 мг; вихід 44%) у вигляді суміші ізомерів, один з яких був відділений в індивідуальному стані (12 мг). 1 ізомер:  $T_{пл} = 148^\circ C$ .  $^1H$  ЯМР (400 МГц,  $CDCl_3$ ):  $\delta = 8.02 - 7.87$  (m, 8 H, *o*- $C_6H_4-N$ , *o*- $C_6H_5$ ), 7.79 - 7.37 (14 H, *m*-, *p*- $C_6H_5$ , *m*- $C_6H_4-N$ , *H6*-, *H9*-індол), 7.41 (m, 2 H, *H2*-індол), 7.35 - 7.20 (m, 4 H, *H7*-, *H8*-індол), 6.77 (bs, 2 H, *H3*-індол), 3.76 (s, 6 H, O- $CH_3$ ).  $^{13}C$  ЯМР (101 МГц,  $CDCl_3$ ):  $\delta = 147.9, 147.1$  ( $=C=C=$ ), 140.7 (*p*- $C_6H_4-N$ ), 136.5 (*i*- $C_6H_5$ ), 135.5 (*C5*-індол), 134.3 (*i*- $C_6H_4-N$ ), 129.8 (*C4*-індол), 129.1, 128.6, 127.7, 127.4 (*o*-, *m*-, *p*- $C_6H_5$ , *m*- $C_6H_4-N$ ), 124.1 (*C7*-, *C8*-індол), 122.8 (*C9*-індол), 122.4 (q,  $J = 272$ ,  $CF_3$ ), 121.4 (*C2*-індол), 120.9 (*o*- $C_6H_4-N$ ), 110.7 (*C6*-індол), 104.8 (*C3*-індол), 107.5, 102.1, 100.9, 100.7, 87.6, 85.3 ( $C-C\equiv C-C$ ), 54.4 (O- $CH_3$ ), слабкий кватрет  $C-CF_3$  в спектрі не спостерігається.  $^{19}F$  ЯМР (376 МГц,  $CDCl_3$ ):  $\delta = -78.66$  ( $CF_3$ ). УФ ( $CHCl_3$ ):  $\lambda_{max} = 243$  нм ( $\epsilon = 9865$  л·моль $^{-1}$ ·см $^{-1}$ ), 412 (6202), 615 (7674).  $\lambda_{випр} = 326, 341, 485$  нм. MS (MALDI-TOF/DCTB):  $m/z$  954.2  $[M]^+$ . HRMS (MALDI/DCTB):  $m/z$  розраховано для  $C_{62}H_{36}N_2O_2F_6$ : 954.2681, знайдено: 954.2658.

9-(4-{10-[4-(9H-карбазол-9-іл)феніл]-13,16-диметокси-4,7-дифеніл-13,16-біс(трифторметил)циклооктадека-1,2,3,7,8,9-гексаен-5,11,14,17-тетраїн-1-

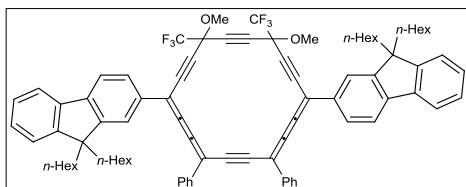


іл}феніл)-9H-карбазол (3.23.2)

До розчину (неочищеного) **3.20.2** в 20 мл сухого  $CH_2Cl_2$  при  $-78^\circ C$  в тоці аргону додали 125 мг (0.7 ммоль)  $SnCl_2$  та 0.7 мл (1.4 ммоль) 2М розчину  $HCl$  в  $Et_2O$ . Температурі реакційної суміші протягом трьох годин дозволили підвищитись до  $-10^\circ C$  і додали 1.6 мл (1.6 ммоль) 1М водного розчину  $NaOH$ . Водну фазу екстрагували  $CH_2Cl_2$ , органічні фази об'єднали, висушили над  $MgSO_4$ , розчин випарили. Очистка залишку за допомогою хроматографії на силікагелі ( $C_5H_{12}/EtOAc = 95/5$ ) привела до отримання чистого продукту (36 мг; вихід 21% (для двох стадій)) у вигляді суміші ізомерів, один з яких був відділений в

індивідуальному стані (10 мг). 1 ізомер:  $T_{пл} = 92^{\circ}\text{C}$ .  $^1\text{H}$  ЯМР (400 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 8.19$  (d, 4 H,  $J = 7.5$ , H9-, H13-карбазол), 8.07 - 7.96 (m, 8 H,  $o$ - $\text{C}_6\text{H}_5$ ,  $m$ - $\text{C}_6\text{H}_4$ -N), 7.73 (d, 4 H,  $J = 8.3$ ,  $o$ - $\text{C}_6\text{H}_4$ -N), 7.62 - 7.43 (m, 14 H,  $m$ -,  $p$ - $\text{C}_6\text{H}_5$ , H6-, H10-, H7-, H11-карбазол), 7.35 (m, 4 H, H8-, H12-карбазол), 3.78 (s, 6 H, O- $\text{CH}_3$ ).  $^{13}\text{C}$  ЯМР (101 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 147.6$ , 146.0 (=C=C=), 140.4, 138.9, 136.5, 135.2, ( $p$ - $\text{C}_6\text{H}_4$ -N, C2-, C5-карбазол,  $i$ - $\text{C}_6\text{H}_5$ ,  $i$ - $\text{C}_6\text{H}_4$ -N), 130.9, 129.2, 128.8, 127.7, 127.1, 126.4 (C9-, C13-, C8-, C12-, C7-, C11-карбазол,  $o$ -,  $m$ -,  $p$ - $\text{C}_6\text{H}_5$ ,  $m$ - $\text{C}_6\text{H}_4$ -N), 123.8 (C3-, C4-карбазол), 120.5, 120.4 ( $o$ - $\text{C}_6\text{H}_4$ -N, C8-, C12-карбазол), 109.9 (C6-, C10-карбазол), 104.6, 101.6, 100.7, 87.8, 85.9, 81.9 (C-C $\equiv$ C-C), 54.1 (O- $\text{CH}_3$ ), слабкі кватрети C- $\text{CF}_3$  в спектрі не спостерігаються.  $^{19}\text{F}$  ЯМР (376 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = -78.61$  ( $\text{CF}_3$ ). УФ ( $\text{CHCl}_3$ ):  $\lambda_{\text{max}} = 243$  нм ( $\epsilon = 21232$  л·моль $^{-1}$ ·см $^{-1}$ ), 417 (9548), 616 (9310).  $\lambda_{\text{випр}} = 427$  нм. MS (MALDI-TOF/DCTB):  $m/z$  1054.3  $[\text{M}]^+$ . HRMS (MALDI/DCTB):  $m/z$  розраховано для  $\text{C}_{70}\text{H}_{40}\text{N}_2\text{O}_4\text{F}_6$ : 1054.2994, знайдено: 1054.3030.

2-[10-(9,9-дигексил-9H-флуорен-2-іл)-13,16-диметокси-4,7-дифеніл-13,16-біс(трифторметил)циклооктадека-1,2,3,7,8,9-гексаен-5,11,14,17-тетраїн-1-іл]-9,9-дигексил-9H-флуорен (3.23.3)



До розчину (неочищеного) **3.20.2** в 30 мл сухого  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  при  $-78^{\circ}\text{C}$  в тоці аргону додали

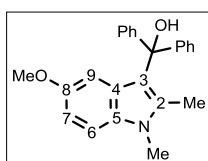
190 мг (1.0 ммоль)  $\text{SnCl}_2$  та 1.0 мл (2.0 ммоль) 2М розчину  $\text{HCl}$  в  $\text{Et}_2\text{O}$ . Температурі реакційної суміші протягом трьох годин дозволили підвищитись до  $0^{\circ}\text{C}$  і додали 2.1 мл (2.1 ммоль) 1М водного розчину  $\text{NaOH}$ . Водну фазу екстрагували  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , органічні фази об'єднали, висушили над  $\text{MgSO}_4$ , розчин випарили. Очистка залишку за допомогою хроматографії на силікагелі ( $\text{C}_5\text{H}_{12}/\text{EtOAc} = 95/5$ ) привела до отримання чистого продукту (36 мг; вихід 21% (для двох стадій)) у вигляді суміші ізомерів, один з яких був відділений в індивідуальному стані (8 мг) у вигляді твердої речовини темного кольору. 1 ізомер:  $T_{пл} = 113^{\circ}\text{C}$ .  $^1\text{H}$  ЯМР (400 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 8.02$  (d,  $J = 7.8$ , 4 H,  $o$ - $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 7.86 - 7.72 (m, 8 H, H9, H10, H12, H13-флуорен), 7.59 (t,  $J = 7.9$ , 4 H,  $m$ -

$C_6H_5$ ), 7.53 - 7.39 (m, 8 H, *p*- $C_6H_5$ , H6, H7, H8-флуорен), 3.76 (s, 6 H, OCH<sub>3</sub>), 2.10 - 1.95 (m, 8 H, C(флуорен)<(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>), 1.19 - 0.54 (m, 44 H, (CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>-CH<sub>3</sub>). <sup>13</sup>C ЯМР (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 151.6, 151.5 (C2-, C5-флуорен), 147.3, 146.0 (C=C=C=C), 143.0, 140.1, 136.7, 135.6 (*i*- $C_6H_5$ , *i*-, C3-, C4-флуорен), 129.5, 129.0, 128.0, 127.6, 127.1, 126.7 (*o*-, *m*-, *p*- $C_6H_5$ , C7-, C8-, C12-флуорен), 123.0, 121.7, 120.4, 120.2 (C6-, C9-, C10-, C13-флуорен), 106.4, 103.7, 100.7, 87.3, 85.7 (C-C $\equiv$ C-C), 55.1 (>C-Нex<sub>2</sub>), 54.4 (OCH<sub>3</sub>), 40.4 ((CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>-флуорен)), 31.4, 29.7, 23.7, 22.5 ((CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>), 13.9 (CH<sub>3</sub>), сигнали C-CF<sub>3</sub> та CF<sub>3</sub> в спектрі не спостерігаються. <sup>19</sup>F NMR (376 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = -78.73. УФ (CHCl<sub>3</sub>):  $\lambda_{max}$  = 635 нм ( $\epsilon$  = 84789 л·моль<sup>-1</sup>·см<sup>-1</sup>). MS (MALDI-TOF/DCTB): *m/z*: 1236.7 [M]<sup>+</sup>. HRMS (MALDI/DCTB): *m/z* розраховано C<sub>84</sub>H<sub>82</sub>O<sub>2</sub>F<sub>6</sub>: 1236.6219, знайдено: 1236.6313.

### Загальна методика синтезу сполук 3.29 - 3.31:

До розчину 200 мг (0.8 ммоль) 3-бром-5-метокси-1,2-диметил-1*H*-індолу **3.24** в 5 мл сухого ТГФ при температурі -78°C повільно додали 0.290 мл (0.73 ммоль) 2.5М розчину *n*-BuLi. Суміш перемішували при -78°C впродовж години перед тим, як до неї додали розчин (0.66 ммоль) кетону в 3 мл ТГФ за допомогою канули. Впродовж трьох годин температурі реакційної суміші дозволили піднятися до -10°C і гідролізували насиченим розчином NH<sub>4</sub>Cl. Водну фазу промили Et<sub>2</sub>O, органічні фази об'єднали, промили насиченим розчином NaCl, висушили над MgSO<sub>4</sub>, розчин випарили. Внаслідок очистки залишку за допомогою хроматографії на силікагелі (C<sub>5</sub>H<sub>12</sub>/EtOAc) було виділено продукт.

### 5-метокси-1,2-диметил-1*H*-індол-3-іл)дифенілметанол (3.29)



Отриманий виходячи з бензофенону **3.28** (120 мг, 0.66 ммоль).

Тверда речовина жовтого кольору (120 мг, 51%).  $T_{пл}$  = 104°C.

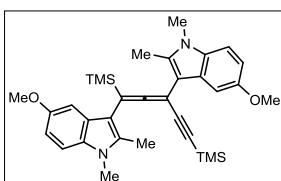
ІЧ (ATR):  $\nu_{O-H}$  = 3499 см<sup>-1</sup>. <sup>1</sup>H ЯМР (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 7.46

(d,  $J$  = 7.9, 4 H, *o*-  $C_6H_5$ ), 7.39 -7.29 (m, 6 H, *m*-, *p*-  $C_6H_5$ ), 7.14 (d,  $J$  = 8.8, 1 H,

*H6*-індол), 6.74 (d,  $J = 10.4$ , 1 H, *H7*-індол), 5.74 (s, 1H, *H9*-індол), 3.63 (s, 3H, O-CH<sub>3</sub>), 3.45 (s, 3H, N-CH<sub>3</sub>), 2.92 (s, 1H, OH), 2.03 (s, 3H, C-CH<sub>3</sub>). <sup>13</sup>C ЯМР (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 153.4$  (C8-індол), 147.5 (*i*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 136.4, 131.7, (C2-, C5-індол), 127.7 (C4-індол), 127.7, 128.0 (*o*-, *m*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 127.0 (*p*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 116.8 (C3-індол), 110.5 (C6-індол), 109.1 (C7-індол), 102.5 (C9-індол), 79.5 (C-OH), 55.4 (O-CH<sub>3</sub>), 29.5 (N-CH<sub>3</sub>), 12.2 (C-CH<sub>3</sub>). HRMS (DCI/CH<sub>4</sub>):  $m/z$  розраховано для C<sub>24</sub>H<sub>23</sub>NO<sub>2</sub> [M]<sup>+</sup>: 357.1729, знайдено: 357.1713.

5-метокси-3-[3-(5-метокси-1,2-диметил-1H-індол-3-іл)-1,5-

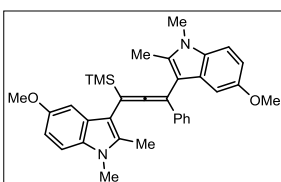
біс(триметилсиліл) пента-1,2-дієн-4-ін-1-іл]-1,2-диметил-1H-індол (3.30)



Отриманий виходячи з кетону **3.25** (147 мг, 0.66 ммоль). Масляниста речовина коричневого кольору (35 мг, 18%). ІЧ (ATR):  $\nu_{C=C=C} = 1901$  см<sup>-1</sup>,  $\nu_{C\equiv C} = 2141$  см<sup>-1</sup>. <sup>1</sup>H ЯМР (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 7.21 - 7.06$  (m, 4 H, *H6*-, *H9*-індол), 6.82 (d,  $J = 8.9$ , 1 H, *H7*-індол), 6.76 (d,  $J = 8.9$ , 1 H, *H7*-індол), 3.82 (s, 3 H, O-CH<sub>3</sub>), 3.69 (s, 3 H, O-CH<sub>3</sub>), 3.62 (s, 3 H, N-CH<sub>3</sub>), 3.48 (s, 3 H, N-CH<sub>3</sub>), 2.46 (s, 3 H, C-CH<sub>3</sub>), 2.44 (s, 3 H, C-CH<sub>3</sub>), 0.26 (s, 9 H, TMS), 0.25 (s, 9 H, TMS). <sup>13</sup>C ЯМР (101 MHz, Toluene-d<sub>8</sub>):  $\delta = 216.7$  (C=C=C), 154.5 (C8-індол), 133.6, 133.3, 132.3, 132.0, 127.1 (C2-,C4-,C5-індол), 111.2, 111.0, 109.1, 108.9, (C6-, C7-індол), 101.7, 101.6 (C9-індол), 107.0, 104.0, 102.9, 96.5, 94.9, 81.3 (-C≡C-, C=C=C, C3-індол), 28.3, 28.7 (N-CH<sub>3</sub>), 54.8, 55.0 (O-CH<sub>3</sub>), 10.9, 11.0 (C-CH<sub>3</sub>), -0.5, -0.1 (TMS). HRMS (DCI/CH<sub>4</sub>):  $m/z$  розраховано для C<sub>33</sub>H<sub>42</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>Si<sub>2</sub> [M]<sup>+</sup>: 554.2785, знайдено: 554.2803.

5-метокси-3-[1-(5-метокси-1,2-диметил-1H-індол-3-іл)-1-феніл-3-

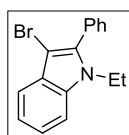
(триметилсиліл)проп-2-ін-1-іл]-1,2-диметил-1H-індол (3.31)



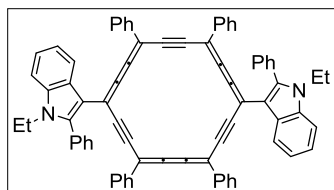
Отриманий виходячи з кетону **3.25** (133 мг, 0.66 ммоль). Тверда речовина світло-коричневого кольору (30 мг, 15%).  $T_{пл} = 149^\circ\text{C}$ . ІЧ (ATR):  $\nu_{C=C=C} = 1910$  см<sup>-1</sup>. <sup>1</sup>H ЯМР (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 7.46$  (d,  $J = 7.8$ , 2 H, *o*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 7.31 (t,  $J = 7.5$ , 2 H, *m*-

$C_6H_5$ ), 7.22 - 7.16 (m, 2 H, *H6*-індол, *p*- $C_6H_5$ ), 7.13 (d,  $J = 8.7$ , 1 H, *H7*-індол), 6.88 (s, 1 H, *H9*-індол), 6.80 (d,  $J = 10.4$ , 2 H, *H7*-індол), 6.64 (s, 1 H, *H9*-індол), 3.70 (s, 3 H, O- $CH_3$ ), 3.66 (s, 3 H, O- $CH_3$ ), 3.58 (s, 3 H, N- $CH_3$ ), 3.38 (s, 3 H, N- $CH_3$ ), 2.32 (s, 3 H, C- $CH_3$ ), 2.18 (s, 3 H, C- $CH_3$ ), 0.27 (s, 9 H, TMS).  $^{13}C$  ЯМР (101 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta = 209.9$  (C=C=C), 153.7, 153.6 (C8-індол), 137.9 (*i*- $C_6H_5$ ), 135.3, 133.0, 132.0, 128.1 (C2-, C4-, C5-індол), 128.2, 126.6, (*m*-,*o*- $C_6H_5$ ), 125.8 (*p*- $C_6H_5$ ), 110.7, 110.6, 109.0, 108.9 (C6-, C7-індол), 108.0, 107.0, 94.6, 94.0 (C=C=C, C3-індол), 101.5 (2C, C9-індол), 55.5, 55.3 (O- $CH_3$ ), 29.8 (2C, N- $CH_3$ ), 11.8, 11.3 (C- $CH_3$ ), -0.2 (TMS). HRMS (DCI/ $CH_4$ ):  $m/z$  розраховано для  $C_{34}H_{38}N_2O_2Si$  [M] $^+$ : 534.2703, знайдено: 534.2722.

### 3-бром-1-етил-2-феніл-1*H*-індол (3.35)



До розчину 1.0 г (4.52 ммоль) 1-етил-2-феніл-1*H*-індолу в 50 мл хлороформу при 0°C додали 0.845 г (4.75 ммоль) *N*-бромсукциніміду. Суміш перемішували при 0°C впродовж трьох годин до завершення реакції (контроль ТШХ) і додали 30 мл води. Водну фазу промили  $CHCl_3$ , органічні фази об'єднали, висушили над  $MgSO_4$ , розчин випарили. Внаслідок очистки залишку за допомогою хроматографії на силікагелі ( $C_5H_{12}$ /ацетон = 95/5) було виділено продукт (1.26 г; 93%) у вигляді твердої речовини білого кольору.  $T_{пл} = 56^\circ C$ .  $^1H$  ЯМР (400 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta = 7.65$  (d,  $J = 7.8$ , 1 H, *H9*-індол), 7.53 (m, 5 H, *o*-,*m*-,*p*- $C_6H_5$ ), 7.42 (d,  $J = 8.1$ , 1 H, *H6*-індол), 7.33 (t,  $J = 7.5$ , 1 H), 7.27 (t,  $J = 7.2$ , 1 H) (*H7*, *H8*-індол), 4.16 (q,  $J = 7.1$ , 2 H,  $CH_2$ ), 1.27 (t,  $J = 7.1$ , 3 H,  $CH_3$ ).  $^{13}C$  NMR (101 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta = 137.6$ , 135.6 (C2-, C5-індол), 130.8 (*i*- $C_6H_5$ ), 130.6, 128.5 (*m*-,*o*- $C_6H_5$ ), 128.8 (*p*- $C_6H_5$ ), 127.4 (C4-індол), 122.7, 120.5, 119.5 (C7-, C8-, C9-індол), 109.9 (C6-індол), 90.5 (C3-індол), 39.5 ( $CH_2$ ), 15.35 ( $CH_3$ ). HRMS (DCI/ $CH_4$ ):  $m/z$  розраховано для  $C_{16}H_{14}NBr$  [M] $^+$ : 299.0310, знайдено: 299.0320.

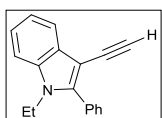


1-метил-3-[10-(1-метил-2-феніл-1H-індолі-3-іл)-  
4,7,13,16-тетрафенілциклооктадека -  
1,2,3,7,8,9,13,14,15-нонаен-5,11,17-триін-1-іл]-2-феніл-  
1H-індол (3.37)

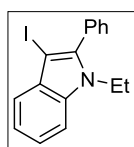
До розчину 168 мг (0.56 ммоль) **3.35** в 15 мл ТГФ при  $-78^{\circ}\text{C}$  повільно додали 0.192 мл (0.48 ммоль) 2.5М розчину *n*-BuLi. Суміш перемішували при  $-78^{\circ}\text{C}$  впродовж години перед тим, як до неї, при цій же температурі, додали розчин 136 мг (0.2 ммоль) дикетону **1.12** в 3 мл ТГФ. Впродовж трьох годин температурі реакційної суміші дозволили піднятися до  $-20^{\circ}\text{C}$  і гідролізували насиченим розчином  $\text{NH}_4\text{Cl}$ . Водну фазу промили  $\text{Et}_2\text{O}$ , органічні фази об'єднали, промили насиченим розчином  $\text{NaCl}$ , висушили над  $\text{MgSO}_4$ , розчин випарили. Внаслідок цього отримали складну суміш, що не підлягала подальшій очистці і була використана в наступній стадії: до розчину отриманого залишку в 30 мл сухого  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  при  $-78^{\circ}\text{C}$  в тоці аргону додали 400 мг (2.1 ммоль)  $\text{SnCl}_2$  та 2.1 мл (4.2 ммоль) 2М розчину  $\text{HCl}$  в  $\text{Et}_2\text{O}$ . Температурі реакційної суміші протягом трьох годин дозволили підвищитися до кімнатної, перемішування при кімнатній температурі продовжили впродовж години і додали 4.4 мл (4.4 ммоль) 1М водного розчину  $\text{NaOH}$ . Водну фазу екстрагували  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , органічні фази об'єднали, висушили над  $\text{MgSO}_4$ , розчин випарили. Очистка залишку за допомогою хроматографії на силікагелі ( $\text{C}_5\text{H}_{12}/\text{EtOAc} = 95/5$ ) привела до отримання чистого продукту (6 мг; вихід 3% (загальний для двох стадій)).  $T_{\text{пл}} = 264^{\circ}\text{C}$ .  $^1\text{H}$  ЯМР (500 МГц,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 9.44$  (d,  $J = 7.7$ , 2 H, *H9*-індол), 9.16 (d,  $J = 7.7$ , 8 H, *o*- $\text{C}_6\text{H}_5$  (C18)), 7.85 (m, 2 H, *H6*-індол), 7.83 (t,  $J=7.7$ , 8 H, *m*- $\text{C}_6\text{H}_5$  (C18)), 7.73 (d,  $J = 7.0$ , 2 H, *o*- $\text{C}_6\text{H}_5$  (індол)), 7.65 (m, 6 H, *p*- $\text{C}_6\text{H}_5$  (C18), *H7*-індол), 7.56 (t,  $J = 7.4$ , 2 H, *H8*-індол), 7.16 (m, 2 H, *p*- $\text{C}_6\text{H}_5$  (індол)), 7.10 (m, 4 H, *m*- $\text{C}_6\text{H}_5$  (індол)), 4.58 (q,  $J = 6.8$ , 4 H,  $\text{CH}_2$ ), 1.63 (t,  $J = 6.8$ , 6 H,  $\text{CH}_3$ ).  $^{13}\text{C}$  ЯМР (126 МГц,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 142.0$  (C2-індол), 140.1 (*i*- $\text{C}_6\text{H}_5$  (C18)), 139.8 (C4-індол), 137.5 (C5-індол), 131.9 (*o*- $\text{C}_6\text{H}_5$  (індол)), 130.7 (*i*- $\text{C}_6\text{H}_5$  (індол)), 130.0 (*o*- $\text{C}_6\text{H}_5$  (C18)), 129.4 (*m*- $\text{C}_6\text{H}_5$  (C18)), 129.1 (*p*- $\text{C}_6\text{H}_5$  (C18)), 128.9 (*m*- $\text{C}_6\text{H}_5$  (індол)), 128.5 (*p*- $\text{C}_6\text{H}_5$  (індол)),

123.7 (C7-індол), 121.9 (C8-індол), 120.2 (C9-індол), 116.0 (C3-індол), 120.2, 117.26, 115.7, (C-C≡C-C, C=C=C=C), 110.6 (C6-індол), 102.5(C(C18)-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 99.0 (C(C18)-індол), 39.6 (CH<sub>2</sub>), 15.3 (CH<sub>3</sub>). УФ (CHCl<sub>3</sub>): λ<sub>max</sub> = 503 нм (ε = 40778 л·моль<sup>-1</sup>·см<sup>-1</sup>) [λ<sub>випр</sub> = 603], 242 нм [λ<sub>випр</sub> = 305]. MS (MALDI-TOF/DCTB): *m/z* = 964.3 [M]<sup>+</sup>. HRMS (MALDI/DCTB): *m/z* розраховано для C<sub>74</sub>H<sub>48</sub>N<sub>2</sub>: 964.3817, знайдено: 964.3875.

*1-етил-3-етиніл-2-феніл-1H-індол (3.38)*



До розчину 230 мг (0.72 ммоль) **3.41** в суміші Et<sub>2</sub>O/MeOH (10 мл/10 мл) додали 300 мг (2.16 ммоль) K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. Отриману суміш перемішували за кімнатної температури впродовж 20 годин, потім додали 10 мл води та випарили метанол. Продукт екстрагували з водної фази Et<sub>2</sub>O, органічну фазу промили насиченим розчином NaCl та висушили над MgSO<sub>4</sub>. Після випаровування розчину отримали чистий продукт (160 мг; вихід 90%). T<sub>пл</sub> = 79°C. <sup>1</sup>H ЯМР (400 МГц, CDCl<sub>3</sub>): δ = 7.88 (d, *J* = 7.7, 1 H, H9-індол), 7.66 (d, *J* = 8.0, 2 H, *o*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 7.61-7.46 (m, 4 H, *m*-, *p*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, H6-індол), 7.35 (dt, *J* = 20.3, 7.2, 2 H, H7-, H8-індол), 4.22 (q, *J* = 7.1 Hz, 2 H, CH<sub>2</sub>), 3.20 (s, 1 H, C≡C-H), 1.36 (t, *J* = 7.2, 3 H, CH<sub>3</sub>). <sup>13</sup>C ЯМР (101 МГц, CDCl<sub>3</sub>): δ = 144.4 (C2-індол), 135.7 (C5-індол), 131.0 (*i*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 130.1 (*m*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 129.5 (C4-індол), 128.8 (*p*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 128.6 (*o*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 122.9, 120.9, 120.1, (C7-, C8-, C9-індол), 110.2 (C6-індол), 96.6 (C3-індол), 79.3 (≡C-H), 78.3 (≡C-індол), 39.2 (CH<sub>2</sub>), 15.3 (CH<sub>3</sub>). HRMS (DCI/CH<sub>4</sub>): *m/z* розраховано для C<sub>18</sub>H<sub>15</sub>N [M]<sup>+</sup>: 245.1204, знайдено: 245.1210.



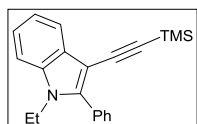
*1-етил-3-йод-2-феніл-1H-індол (3.40)*

До розчину 0.5 г (2.26 ммоль) 1-етил-2-феніл-1H-індолу в 30 мл хлороформу при 0°C додали 0.535 г (2.37 ммоль) N-йодсукциніміду. Суміш перемішували при 0°C впродовж трьох годин до завершення реакції (контроль ТШХ) і додали 30 мл води. Водну екстрагували CHCl<sub>3</sub>, органічні фази об'єднали, висушили над MgSO<sub>4</sub>, розчин випарили.



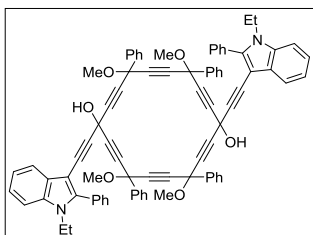
Внаслідок очистки залишку за допомогою хроматографії на силікагелі ( $C_5H_{12}/EtOAc = 98/2$ ) було виділено продукт (0.72 г; 92%) у вигляді твердої речовини білого кольору.  $T_{пл} = 93^\circ C$ .  $^1H$  ЯМР (400 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta = 7.59 - 7.44$  (m, 6 H,  $H9$ -індол,  $o$ -,  $m$ -,  $p$ - $C_6H_5$ ), 7.39 - 7.22 (m, 3 H,  $H6$ -,  $H7$ -,  $H8$ -індол), 4.16 (q,  $J = 7.1$ , 2 H,  $CH_2$ ), 1.26 (t,  $J = 7.2$ , 3 H,  $CH_3$ ).  $^{13}C$  ЯМР (101 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta = 141.4$  ( $C2$ -індол), 136.5 ( $C5$ -індол), 132.0 ( $i$ - $C_6H_5$ ), 130.8 ( $m$ - $C_6H_5$ ), 130.6 ( $C4$ -індол), 128.9 ( $p$ - $C_6H_5$ ), 128.5 ( $o$ - $C_6H_5$ ), 122.8, 121.6, 120.6, ( $C7$ -,  $C8$ -,  $C9$ -індол), 110.0 ( $C6$ -індол), 59.5 ( $C3$ -індол), 39.9 ( $CH_2$ ), 15.5 ( $CH_3$ ). HRMS (DCI/ $CH_4$ ):  $m/z$  розраховано для  $C_{16}H_{14}NI$   $[M]^+$ : 347.0171, знайдено: 347.0165.

1-етил-3-[2-(триметилсиліл)етиніл]-2-феніл-1H-індол (3.41)



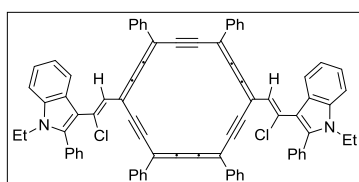
$Pd(PPh_3)_2Cl_2$  (60 мг, 0.09 ммоль),  $CuI$  (42 мг, 0.21 ммоль) та **3.40** (1.04 г, 3.0 ммоль) помістили в колбу Шленка під аргоном. До суміші додали диізопропіламін (7 мл), перемішували 5 хвилин і додали 0.89 мл (6.0 ммоль) триметилсилілацетилену. Реакційну суміш перемішували 60 годин за кімнатної температури до завершення реакції (контроль ТШХ). Потім додали 20 мл  $Et_2O$  та профільтрували через Celite. Фільтрат промили 10% розчином  $HCl$ , водою, розчином  $NaHCO_3$ , посушили над  $MgSO_4$  та упарили на роторі. За допомогою хроматографії залишку на силікагелі ( $C_5H_{12}/Et_2O = 99/1$ ) отримали чистий продукт (530 мг; вихід 56%) у вигляді твердої речовини світло-жовтого кольору.  $T_{пл} = 86^\circ C$ .  $^1H$  ЯМР (400 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta = 7.92$  (d,  $J = 7.4$  Hz, 1 H,  $H9$ -індол), 7.72 (d,  $J = 7.9$ , 2 H,  $o$ - $C_6H_5$ ), 7.61- 7.33 (m, 6 H,  $H6$ -,  $H7$ -,  $H8$ -індол,  $m$ -,  $p$ - $C_6H_5$ ), 4.26 (q,  $J = 7.1$ , 2 H,  $CH_2$ ), 1.38 (t,  $J = 7.1$ , 3 H,  $CH_3$ ), 0.34 (s, 9 H, TMS).  $^{13}C$  ЯМР (101 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta = 144.3$  ( $C2$ -індол), 135.9 ( $C5$ -індол), 131.1 ( $i$ - $C_6H_5$ ), 130.2 ( $m$ - $C_6H_5$ ), 129.4 ( $C4$ -індол), 128.6 ( $p$ - $C_6H_5$ ), 128.4 ( $o$ - $C_6H_5$ ), 122.9, 120.9, 120.3 ( $C7$ -,  $C8$ -,  $C9$ -індол), 110.2 ( $C6$ -індол), 100.0, 97.4, 96.4 ( $C3$ -індол,  $-C\equiv C-$ ), 39.3 ( $CH_2$ ), 15.3 ( $CH_3$ ), 0.43 (TMS). HRMS (DCI/ $CH_4$ ):  $m/z$  розраховано для  $C_{21}H_{23}NSi$   $[M]^+$ : 317.1600, знайдено: 317.1614.

1,10-біс[2-(1-етил-2-феніл-1H-індол-3-іл)етиніл]-4,7,13,16-тетраметокси-4,7,13,16-тетрафенілциклооктадека-2,5,8,11,14,17-гексаїн-1,10-діол (3.42)



До розчину 0.38 мл (1.8 ммоль) HMDS в 20 мл ТГФ при  $-78^{\circ}\text{C}$  повільно додали 0.68 мл (1.7 ммоль) 2.5М розчину *n*-BuLi. Суміш перемішували при  $-78^{\circ}\text{C}$  впродовж 30 хвилин перед тим, як до неї, при цій же температурі, додали розчин 210 мг (0.86 ммоль) **3.38** в 3 мл ТГФ. Реакційну суміш перемішували ще 30 хвилин при  $-78^{\circ}\text{C}$ , а потім за допомогою канули, додали розчин 194 мг (0.29 ммоль) дикетону **1.12** в 5 мл ТГФ. Впродовж години температурі реакційної суміші дозволили піднятися до  $-45^{\circ}\text{C}$  і гідролізували насиченим розчином  $\text{NH}_4\text{Cl}$ . Водну фазу промили  $\text{Et}_2\text{O}$ , органічні фази об'єднали, промили насиченим розчином  $\text{NaCl}$ , висушили над  $\text{MgSO}_4$ , розчин випарили. Внаслідок очистки залишку за допомогою хроматографії на силікагелі ( $\text{C}_5\text{H}_{12}/\text{EtOAc} = 6/4$ ) було отримано продукт (210 мг; вихід 61%) у вигляді твердої речовини світло-жовтого кольору.  $T_{\text{пл}} = 123^{\circ}\text{C}$ .  $^1\text{H}$  ЯМР (400 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 7.83 - 7.20$  (m, 38 H, *Наром.*), 4.26- 4.18 (m, 4 H,  $\text{CH}_2$ ), 3.73-3.28, (m, 14 H, O- $\text{CH}_3$ , OH), 1.41-1.28 (m, 6 H,  $\text{CH}_3$ ).  $^{13}\text{C}$  ЯМР (101 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 145.0$  (C2-індол), 139.6 (*i*- $\text{C}_6\text{H}_5$ -C18), 135.9 (C5-індол), 130.4 (*i*- $\text{C}_6\text{H}_5$ -індол), 129.7, 129.2, 129.0, 128.8 (*o*-,*m*-,*p*- $\text{C}_6\text{H}_5$  (індол)), 128.5 (*m*-,*p*- $\text{C}_6\text{H}_5$  (C18)), 126.6 (*o*- $\text{C}_6\text{H}_5$  (C18)), 123.0, 121.1, 120.0 (C7-, C8-, C9-індол), 110.3 (C6-індол), 95.0 (C3-індол), 88.0, 85.2, 85.0, 84.4, 79.5 ( $-\text{C}\equiv\text{C}-$ ), 71.9 (C-OMe), 55.0 (C-OH), 53.5 (O- $\text{CH}_3$ ), 39.3 ( $\text{CH}_2\text{Me}$ ), 15.3 ( $\text{CH}_3$ ). HRMS (MALDI/DCTB): *m/z* розраховано для  $\text{C}_{82}\text{H}_{62}\text{N}_2\text{O}_6\text{Na}$   $[\text{MNa}]^+$ : 1193.4506, знайдено: 1193.4419.

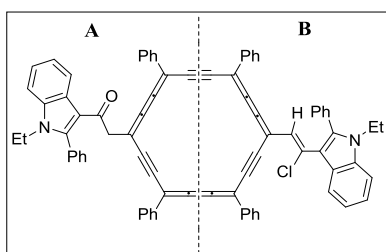
3-(1-хлор-2-{10-[2-хлор-2-(1-етил-2-феніл-1H-індол-3-іл)етеніл]-4,7,13,16-тетрафенілциклооктадека-1,2,3,7,8,9,13,14,15-нонаен-5,11,17-триїн-1-іл}етеніл)-1-етил-2-феніл-1H-індол (3.44)



До розчину 110 мг (0.1 ммоль) **3.42** в 30 мл сухого  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  при  $-78^{\circ}\text{C}$  в тоці аргону додали 190 мг (1.0 ммоль)  $\text{SnCl}_2$  та 1.0 мл (2.0 ммоль) 2М розчину  $\text{HCl}$  в  $\text{Et}_2\text{O}$ . Температурі

реакційної суміші протягом трьох годин дозволили підвищитись до  $-10^{\circ}\text{C}$  і додали 2.2 мл (2.2 ммоль) 1М водного розчину NaOH. Водну фазу екстрагували  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , органічні фази об'єднали, висушили над  $\text{MgSO}_4$ , розчин випарили. Очистка залишку за допомогою хроматографії на силікагелі ( $\text{C}_5\text{H}_{12}/\text{EtOAc} = 95/5$ ) привела до отримання трьох карбо-бензенів **3.44**, **3.45** та **3.46** (сумарний вихід трьох продуктів 7%).  $^1\text{H}$  ЯМР (500 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 9.41$  (d,  $J = 7.2$ , 8 H,  $o\text{-C}_6\text{H}_5$  (C18)), 8.47 (d,  $J = 6.9$ , 2 H, H9-індол), 8.39 (s, 2 H, (HC=C-Cl), 7.97 - 7.92 (m, 8 H,  $m\text{-C}_6\text{H}_5$  (C18)), 7.89 (d,  $J = 7.0$ , 4 H,  $o\text{-C}_6\text{H}_5$  (індол)), 7.75 - 7.70 (m, 4 H,  $p\text{-C}_6\text{H}_5$  (C18)), 7.68 (d,  $J = 7.4$ , 2 H, H6-індол), 7.64 - 7.59 (m, 4 H,  $m\text{-C}_6\text{H}_5$  (індол)), 7.52 - 7.48 (m, 6 H, H7-, H8-індол,  $p\text{-C}_6\text{H}_5$  (індол)), 4.36 (q,  $J = 7.0$ , 4 H,  $\text{CH}_2$ ), 1.49 (t,  $J = 7.2$ , 6 H,  $\text{CH}_3$ ).  $^{13}\text{C}$  ЯМР (126 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 141.2$  (C2-індол), 140.2 ( $i\text{-C}_6\text{H}_5$  (C18)), 136.4 (C4-індол), 136.2 (C5-індол), 131.8 (HC=C-Cl) 131.6 ( $i\text{-C}_6\text{H}_5$  (індол)), 130.9 ( $o\text{-C}_6\text{H}_5$  (індол)), 130.6 ( $p\text{-C}_6\text{H}_5$  (індол)), 130.0 ( $o\text{-C}_6\text{H}_5$  (C18)), 129.8 ( $m\text{-C}_6\text{H}_5$  (C18)), 129.6 ( $p\text{-C}_6\text{H}_5$  (C18)), 129.1 ( $m\text{-C}_6\text{H}_5$  (індол)), 128.1 (HC=C-Cl), 122.9 (C7-індол), 121.3 (C8-індол), 120.6 (C9-індол), 120.0, 119.5, 118.7 (C-C $\equiv$ C-C, C=C=C=C), 114.5 (C3-індол), 110.6 (C6-індол), 104.0 (C(C18)- $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 100.05 (C(C18)-CH=), 39.2 ( $\text{CH}_2$ ), 15.2 ( $\text{CH}_3$ ). УФ ( $\text{CHCl}_3$ ):  $\lambda_{\text{max}} = 243, 515$  нм. MS (MALDI-TOF/DCTB):  $m/z$  1084.4  $[\text{M}]^+$ .

2-{10-[2-хлор-2-(1-етил-2-феніл-1H-індол-3-іл)етеніл]-4,7,13,16-тетрафенілциклооктадека-1,2,3,7,8,9,13,14,15-нонаен-5,11,17-триїн-1-іл}-1-

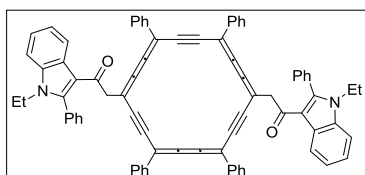


(1-етил-2-феніл-1H-індол-3-іл)етан-1-он (3.45)

Виділений після хроматографії **3.44** на силікагелі.  $^1\text{H}$  ЯМР (500 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 9.48$  (d,  $J = 7.8$  Hz, 4 H,  $o\text{-C}_6\text{H}_5\text{-C18B}$ ), 9.32 (d,  $J = 7.8$  Hz, 4 H,  $o\text{-C}_6\text{H}_5$  (C18A)), 9.15 (m, 1 H, H9-індолA), 8.48 (m, 2 H, H9-індолB, HC=C-Cl), 7.97 (m, 4 H,  $m\text{-C}_6\text{H}_5$  (C18B)), 7.96 (m, 2 H,  $p\text{-C}_6\text{H}_5$  (C18A)), 7.90 (m, 4 H,  $m\text{-C}_6\text{H}_5$  (C18A)), 7.89 (m, 2 H,  $o\text{-C}_6\text{H}_5$  (індолB)), 7.73 (m, 2 H,  $p\text{-C}_6\text{H}_5$  (C18B)), 7.68 (m, 1 H, H6-індолB), 7.63 (m, 2 H,  $m\text{-C}_6\text{H}_5$  (індолB)), 7.58 (m, 1 H, H6-індолA),

7.57 (m, 1 H, *H8*-індолА), 7.52 (m, 2 H, *H7*-індолА, *H7*-індолВ), 7.50 (m, 1 H, *p*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> (індолВ)), 7.49 (m, 1 H, *H8*-індолВ), 7.32 (m, 2 H, *o*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> (індолА)), 7.22 (m, 1 H, *p*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> (індолА)), 7.13 (m, 2 H, *m*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> (індолА)), 5.44 (s, 2 H, CH<sub>2</sub>-C=O), 4.36 (q, *J* = 6.8, 2 H, CH<sub>2</sub>-NB), 3.93 (q, *J* = 7.2, 2 H, CH<sub>2</sub>-NA), 1.50 (t, *J* = 7.1, 3 H, CH<sub>3</sub>В), 1.13 (t, *J* = 7.3, 3 H, CH<sub>3</sub>А). <sup>13</sup>С ЯМР (126 МНз, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ = 191.6 (C=O), 147.3 (C2-індолА), 141.2 (C2-індолВ), 140.5 (*i*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> (C18В)), 140.2 (*i*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> (C18А)), 136.3 (C5-індолВ), 136.2 (C4-індолА), 135.9 (C5-індолА), 135.0 (C4-індолВ), 131.6 (*i*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> (індолА), *i*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> (індолВ)), 130.8 (*o*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> (індолВ)), 130.5 (*p*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> (індолВ)), 130.4 (*p*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> (індолА)), 130.2 (*o*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> (індолА)), 130.1 (=C-Cl), 130.0 (*o*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> (C18А)), 129.9 (*o*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> (C18В)), 129.7 (*m*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> (C18В)), 129.6 (*m*-, *p*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> (C18А)), 129.4 (*p*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> (C18В)), 129.1 (*m*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> (індолВ)), 129.0 (C=C-Cl), 128.8 (*m*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> (індолА)), 123.6 (C7-індолА), 123.5 (C9-індолА), 123.2 (C8-індолА), 123.0 (C7-індолВ), 122.1 (C3-індолА), 121.3 (C8-індолВ), 120.6 (C9-індолВ), 120.2, 119.0, 118.9, 117.6, 117.3, 117.0 (C-C≡C-C, C=C=C=C), 114.5 (C3-індолВ), 110.5 (C6-індолВ), 110.3 (C6-індолА), 104.0 (C(C18А)-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, C(C18В)-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 100.7 (C(C18)-CH<sub>2</sub>), 100.0 (C(C18)-CH=), 51.2 (CH<sub>2</sub>-CO), 39.3 (CH<sub>2</sub>-NB), 39.1 (CH<sub>2</sub>-NA), 15.2 (CH<sub>3</sub>В), 15.0 (CH<sub>3</sub>А). УФ (CHCl<sub>3</sub>): λ<sub>max</sub> = 242, 482 нм. MS (MALDI-TOF/DCTB): *m/z*: 1066.3 [M]<sup>+</sup>. HRMS (MALDI/DCTB): *m/z* розраховано для C<sub>78</sub>H<sub>51</sub>N<sub>2</sub>OCl: 1066.3690, знайдено: 1066.3801.

1-(1-етил-2-феніл-1H-індол-3-іл)-2-{10-[2-(1-етил-2-феніл-1H-індол-3-іл)-2-оксоетил]-4,7,13,16-тетрафенілциклооктадека-1,2,3,7,8,9,13,14,15-нонаен-



5,11,17-триін-1-іл}етан-1-он (3.46)

Виділений після хроматографії **3.44** на силікагелі. <sup>1</sup>Н ЯМР (500 МНз, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ = 9.38 (d, *J* = 7.2, 8 H, *o*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> (C18)), 9.15 (d, *J* = 6.9, 2 H, *H9*-індол), 7.91 (m, 8 H, *m*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> (C18)), 7.71 (m, 4 H, *p*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> (C18)), 7.58 (m, 2 H, *H8*-індол), 7.54 (m, 2 H, *H6*-індол), 7.52 (m, 2 H, *H7*-індол), 7.32 (m, 4 H, *o*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> (індол)), 7.21 (m, 2 H, *p*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> (індол)), 7.10 (m, 4 H, *m*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> (індол)), 5.56 (s, 4H, CH<sub>2</sub>-CO), 3.93 (m, 4 H, CH<sub>2</sub>-N), 1.19

(t,  $J = 7.2$ , 6 H,  $CH_3$ ).  $^{13}C$  ЯМР (126 MHz,  $CD_2Cl_2$ ):  $\delta = 191.6$  (C=O), 147.2 (C2-індол), 139.5 (*i*- $C_6H_5$  (C18)), 136.1 (C4-індол), 136.0 (C5-індол), 130.3 (*i*- $C_6H_5$  (індол)), 130.2 (*o*- $C_6H_5$  (індол)), 130.1 (*p*- $C_6H_5$  (індол)), 130.0 (*o*- $C_6H_5$  (C18)), 129.7 (*m*- $C_6H_5$  (C18)), 129.5 (*p*- $C_6H_5$  (C18)), 128.8 (*m*- $C_6H_5$  (індол)), 123.7 (C7-індол), 123.3 (C8-індол), 123.2 (C9-індол), 122.0 (C3-індол), 119.2, 118.4, 115.8 (C-C $\equiv$ C-C, C=C=C=C), 110.2 (C6-індол), 103.7 (C(C18)- $C_6H_5$ ), 100.5 (C(C18)- $CH_2$ ), 51.3 ( $CH_2$ -CO), 39.1 ( $CH_2$ -N), 14.9 ( $CH_3$ ). УФ ( $CHCl_3$ ):  $\lambda_{max} = 241, 451$  нм. MS (MALDI-TOF/DCTB):  $m/z$  1048.3  $[M]^+$ . HRMS (MALDI/DCTB):  $m/z$  розраховано для  $C_{78}H_{52}N_2O_2$ : 1048.4029, знайдено: 1048.4092.

## РОЗДІЛ 4. СИНТЕЗ ТА ДОСЛІДЖЕННЯ ВЛАСТИВОСТЕЙ ПОХІДНИХ ІЗОІНДОЛУ З МЕТОЮ ВВЕДЕННЯ В ЯДРО *КАРБО-* *БЕНЗЕНУ*

### 4.1. Синтез та властивості 3-хлоро-2-фенілізоіндол-1-карбальдегіду

Велика кількість представників ізоіндолів синтезована починаючи з їхньої появи на хімічній арені в 1951 році [84]. Багато хіноїдних форм ізоіндольного ядра знайдено в сполуках природного походження та описано їхню біологічну активність, що й спонукає науковців на пошуки підходящих шляхів синтезу похідних ізоіндолів [85,86]. Незважаючи на їх відносну нестабільність (зокрема, для представників *2H* – ізоіндолів, в рівновазі з їхніми ізоіндоленіновими таутомерами) [87], реакційна здатність ізоіндолів була широко представлена, особливо в реакціях циклоприєднання Дільса-Альдера та процесах електрофільного заміщення [88,89]. Проте, було описано лише кілька прикладів нуклеофільного заміщення в похідних ізоіндолів. Про заміщення хлору в 1,1,3-трихлоро-1*H*-ізоіндолі на карбогідразида було повідомлено в 2009 році [90], а нещодавно, була описана реакційна здатність 3-гало-2*H*-ізоіндолів та 3-гало-2-метилізоіндолів в реакціях з різними нуклеофілами [91]. Похідні ізоіндолу проявляють сильну флуоресценцію [92], отже, введення їх фрагментів в ядро *карбо-*бензену повинно полегшити дослідження його оптичних властивостей (ПДФ). Незважаючи на незначну кількість інформації щодо нуклеофільного заміщення в похідних ізоіндолу, ми вирішили синтезувати 3-хлоро-2-фенілізоіндол-1-карбальдегід **4.1** (Рис.4.1) з метою подальшого отримання з нього металоорганічної похідної та введення в ядро *карбо-*бензену.

Сполука **4.1** була отримана з відомого 1-фенілізоіндолінону **4.2** внаслідок дії на нього реактиву Вільмайєра-Хаака, даючи проміжний інтермедіат **4.3**, який був остаточно переведений в сполуку **4.1** з виходом 69% після двох стадій, враховуючи лужний гідроліз розчином КОН в метанолі [93,94] (Рис.4.1).

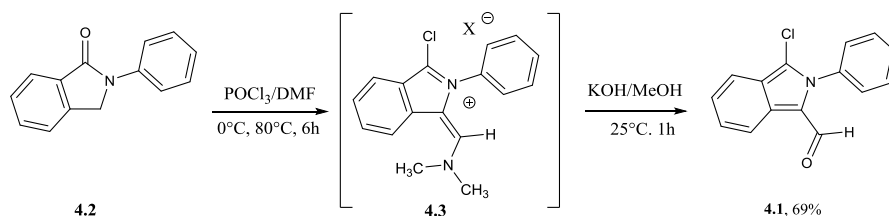


Рис.4.1. Схема синтезу 3-хлоро-2-фенілізоіндол-1-карбальдегіду **4.1**.

Оскільки нам не вдалось отримати монокристал сполуки **4.1** для РСА, ми отримали «непряму» інформацію щодо структури карбальдегіду не через його аполярну форму **A**, а через ароматично-стабілізовану форму **B** (Рис.4.2), що була попередньо отримана з відповідної основи Шиффа. Взаємодія альдегіду **4.1** з *n*-толуїламіном в метанолі приводила до утворення гідрохлориду **4.4**, як результату конденсації карбальдегіду та нуклеофільного заміщення атома хлору в сполучі **4.1** (Рис.4.2). Незважаючи на кількість *n*-толуїламіну, що використовувалась в реакції (1 або 2 еквіваленти), сполука **4.4** була отримана з виходом 51%. Інші продукти реакції не підлягали ідентифікації.

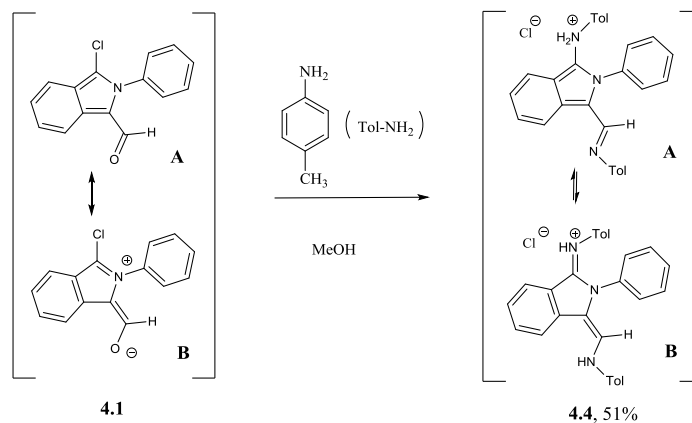


Рис.4.2. Схема синтезу гідрохлориду **4.4**.

В розчині, за допомогою <sup>1</sup>H ЯМР, були зафіксовані обидві таутомерні форми **4.4A** та **4.4B**. Монокристал був отриманий повільним випаровуванням метанолу з розчину суміші таутомерів. РСА підтвердив запропоновану структуру виключно для таутомерної форми **4.4B** в кристалічному стані (Рис.4.3).

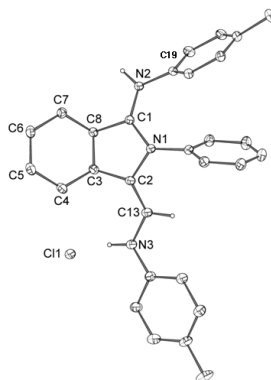


Рис.4.3. Молекулярна структура гідрохлориду **4.4В** за даними РСА.

Перед спробою замінити атом хлору на метал в сполуці **4.1**, нами було розглянуто варіант захисту карбальдегіду за допомогою кислотнокаталізованого формування ацеталю - продукту взаємодії сполуки **4.1** з 2,2-диметилпропан-1,3-діолом в толуені за кімнатної температури. Використання даних умов дійсно приводить до захисту альдегідної групи, але провокує ще й паралельний гідроліз зв'язку С-Сl, даючи ізоіндолінон **4.5** з виходом 65% (Рис.4.4). На утворення аміду чітко вказує поява інтенсивної смуги валентних коливань зв'язку С=О при  $1687\text{ см}^{-1}$  в ІЧ спектрі сполуки **4.5**. Дані мас-спектрометрії (MS) свідчать, що ізотопний склад відповідає продукту, що не містить атома хлору. Спроби кислотного гідролізу продукту **4.5** (незалежно PTSA або HCl) не привели до утворення альдегіду **4.6**, даючи, в якості залишку сполуку **4.5**, що не вступала в реакцію з кислотою (Рис.4.4).

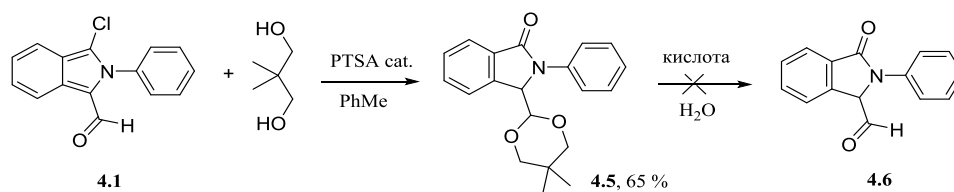
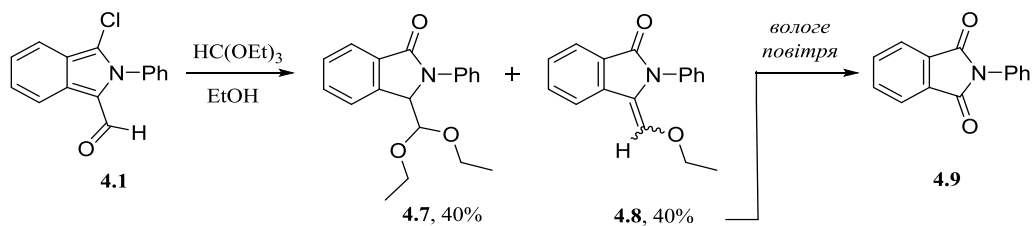


Рис.4.4. Схема синтезу продукту **4.5** та спроба зняття захисту з альдегідної групи.

Після невдалих спроб захисту альдегідної групи в кислому середовищі, ми спробували провести захист в «нейтральних» умовах – взаємодією **4.1** з триетилортоформіатом в етанолі. Проте, в результаті даної реакції, майже в еквімолярному співвідношенні утворювались два продукти, які після хроматографічного розділення, були співвіднесені до **4.7** та **4.8** (Рис.4.5).





**Рис.4.5.** Схема взаємодії сполуки **4.1** з триетилортоформіатом в «нейтральному» середовищі.

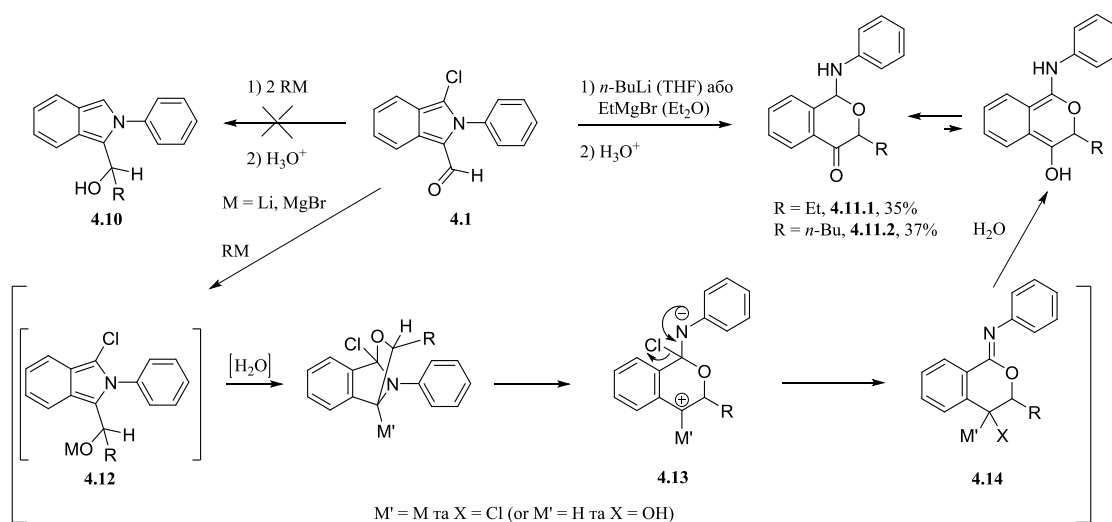
Наявність амідної групи в обох продуктах була підтверджена за допомогою ІЧ - спектроскопії (інтенсивні смуги поглинання при  $1697\text{ см}^{-1}$  обох сполуках). Результат даної реакції є підтвердженням високої чутливості зв'язку C-Cl навіть в «нейтральному» середовищі. Етер **4.8** був отриманий у вигляді суміші *цис/транс*-ізомерів у співвідношенні 3/1 (без співвіднесення) і показав чутливість до окиснення та/або гідролізу, що привело до утворення *N*-фенілфталіміду **4.9** після зберігання протягом кількох днів на повітрі за кімнатної температури.

Спроби відновлення альдегідної групи сполуки **4.1** різними методами (NaBH<sub>4</sub>/MeOH, LiAlH<sub>4</sub>/THF, реакція Каніццаро з параформальдегідом) призводили до утворення сумішей, що не підлягали розділенню, а спроби часткового аналізу не дали достатньої інформації. Було, також, проведено спроби переведення альдегідної групи сполуки **4.1** в відповідний алкен за допомогою реакції Віттіга з менилентрифенілфосфораном, але очікуваний алкен не вдалося ізолювати з реакційної суміші. Спектр <sup>1</sup>H ЯМР суміші вказував на наявність C=CH<sub>2</sub> протонів, але MS аналіз ідентифікував, що атом хлору в молекулі відсутній.

Внаслідок високої чутливості зв'язку C-Cl сполуки **4.1** в кислому та «нейтральному» протонному середовищі (реакція утворення ацеталей не могла бути проведеною в основному середовищі), нами було вирішено провести спробу заміщення атома хлору металом без попереднього захисту альдегідної групи. Після аналізу нещодавньої публікації, присвяченої реакційній здатності бензоконденсованих BODIPY, що містили атом хлору в еквівалентному третьому положенні ядра ізоіндолу [95], було зроблено

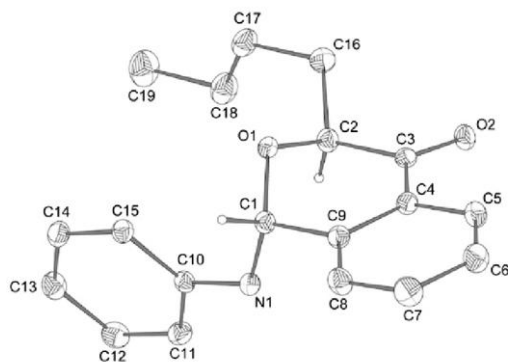
кілька спроб провести Pd(II)/Cu(I) – каталізовану реакцію Соногашира між сполукою **4.1** та триізопропілсилілацетиленом в присутності основи (триетиламіну або карбонату калію) в розчинах ТГФ та толуену, але бажаний продукт не був навіть ідентифікованим - вихідна сполука **4.1** була виділена назад в обох випадках. Більш сміливі спроби проведення прямої взаємодії сполуки **4.1** з магнієвою стружкою в ТГФ, також виявились непродуктивними, навіть у випадку активації магнію кристалічним йодом, і в результаті давали вихідну речовину, що не вступала в реакцію.

Два еквіваленти етилмагнійброміду або *n*-бутиллітію були додані до розчину сполуки **4.1** при - 78°C, з метою приєднання до альдегідної групи та заміни атома хлору на метал в одну стадію. Після гідролізу реакційних сумішей очікувані С-3 незаміщені продукти **4.10** не були ідентифіковані. Основними продуктами відповідно до спектрів <sup>1</sup>H ЯМР реакційної суміші були 4-ізохроманони **4.11.1** та **4.11.2** (вихід за <sup>1</sup>H ЯМР у сумішах становив 75-80%). Їх очищення виявилось дуже проблематичним, але сполуки **4.11.1** та **4.11.2** все таки були ізольовані в вигляді сумішей діастереомерів з виходами 35% та 37%, відповідно (Рис.4.6). Для утворення сполук **4.11** необхідно використання одного еквіваленту етилмагнійброміду або *n*-бутиллітію, можлива схема перебігу даного процесу запропонована на Рис.4.6. Спершу відбувається приєднання алкілметалу до альдегідної групи з утворенням алкоксиду **4.12**, який за відсутності молекул води, може атакувати хлорований С-3 атом. В результаті конденсований цикл піролідину буде розкритий внаслідок розриву з'язку С-N з супутнім утворенням бензильного металкарбенієвого центру та стабілізації негативного заряду на атомі азоту в **4.13**. Елімінування-приєднання хлорид-йону приведе до утворення **4.14** (M' = M, X = Cl), що при гідролізі дасть 1-аміно-4-ізохроманони **4.11.1** та **4.11.2**. Альтернативно, якщо припустити, що адукт **4.12** буде стабільним в розчині до гідролізу, то перегрупування буде включати молекулу води і проходити через проміжну сполуку **4.13** (M' = H) та бензиловий спирт **4.14** (M' = H, X = OH) (Рис.4.6).



**Рис.4.6.** Можлива схема перебігу реакції утворення сполук **4.11.1** та **4.11.2**.

Структура сполуки **4.11.2** була підтверджена за допомогою РСА монокристалів, що були отримані повільного випаровування розчину  $\text{Et}_2\text{O}/\text{CH}_2\text{Cl}_2 = 1/1$  при кімнатній температурі. В той час, як в розчині сполуки **4.11.2** були присутні два ізомери (наявність в спектрі  $^1\text{H}$  ЯМР двох мультиплетів для  $\text{CH}(\text{C}=\text{O})$  сигналів при 4.32 та 4.43 м.ч.), в кристалах було зафіксовано лише ізомер, в якому бутил та анілін знаходяться в *транс*-положенні (Рис.4.7).



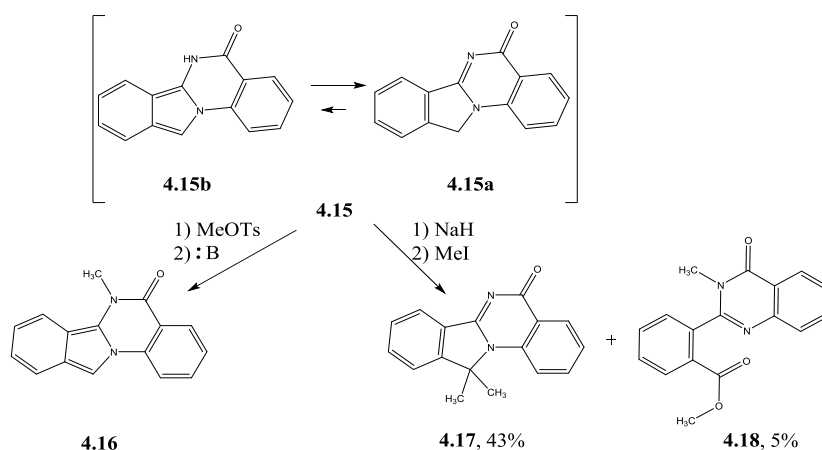
**Рис.4.7.** Молекулярна структура сполуки **4.11.2** за даними РСА.

## 4.2. Реакційна здатність *C*, *N*-анельованого ядра ізоіндолу

В літературі описано багато прикладів хімічної модифікації 11*H*-ізоіндола[2,1-*a*]хіназолін-5-ону **4.15** шляхом його обробки жорстким електрофілом, що приводить до утворення четвертинних солей амонію, подальша обробка яких основами, приводить до блокування ізоіндольної форми *N*-метильованих продуктів **4.16** [87,96]. В ході встановлення

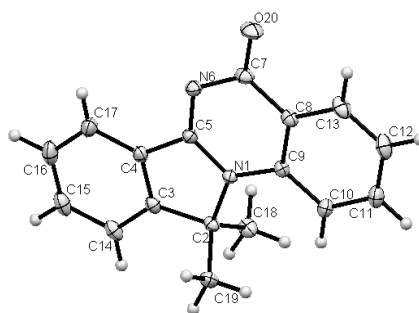
можливості введення конденсованої форми ізоіндолу в ядро карбо-бензену, нами було вирішено дослідити можливість «прямого» переведення сполуки **4.15** в форму ізоіндолу.

Обробка сполуки **4.15** гідридом натрію, а потім метилйодидом привела до утворення 11,11-диметил-11*H*-ізоіндол[2,1-а]хіназолін-5-ону **4.17** в якості основного продукту з виходом 43% (Рис.4.8).



**Рис.4.8.** Схема метилування **4.15** в «жорстких» (ліворуч) та «м'яких» (праворуч) умовах.

Структуру **4.17** було встановлено шляхом ЯМР- та ІЧ-спектроскопічного аналізу та мас-спектрометрії та підтверджено за допомогою РСА монокристалу, отриманого з розчину Et<sub>2</sub>O (Рис.4.9).



**Рис.4.9.** Молекулярна структура сполуки **4.17** за даними РСА.

Отже, в той час як метилювання різних похідних **4.15** в «жорстких» умовах [97] (метилтозилат, 125-130°C, а вже потім обробка основою) приводить до отримання N-метилованих похідних ізоіндолів, використання «м'яких» умов (присутність основи, MeI, кімнатна температура), приводить до формування С-диметильованої похідної **4.17** в якості основного продукту реакції.

Крім сполуки **4.17** з реакційної суміші була виділена незначна кількість (5%-й вихід) іншого продукту, що відповідав метиловому естеру 2-(3-метил-4-оксо-3,4-дигідрокіназолін-2-іл)бензойної кислоти **4.18** (Рис.4.8). В ІЧ спектрі **4.18** спостерігаються інтенсивні смуги валентних коливань нееквівалентних карбонільних груп естеру та аміду при 1722 та 1667  $\text{cm}^{-1}$ , відповідно. Наявність двох різних метильних груп була підтверджена за допомогою  $^1\text{H}$  ( $\delta_{\text{NCH}_3} = 3.33$  м.ч.;  $\delta_{\text{OCH}_3} = 3.78$  м.ч.) та  $^{13}\text{C}$  ( $\delta_{\text{NCH}_3} = 32.8$  м.ч.;  $\delta_{\text{OCH}_3} = 52.6$  м.ч.) ЯМР. Структура **4.18** підтверджена за допомогою РСА монокрystalу, висадженого з розчину метанолу (Рис.4.10).

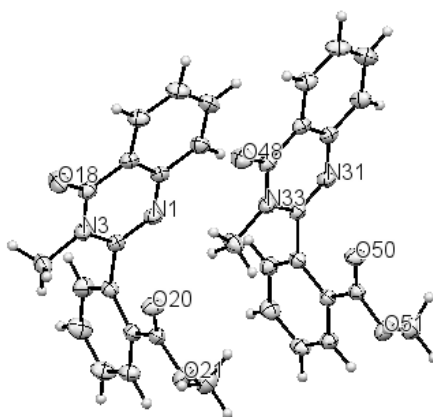


Рис.4.10. Молекулярна структура сполуки **4.18** за даними РСА.

Утворення естеру **4.18**, фактично, є результатом послідовних окисного розкриття циклу піролу та N-,O- диметилування сполуки **4.15**. В роботі, присвяченій утворенню таких естерів, автори запропонували можливу схему перебігу реакції, що базувалась на окисненні сполуки **4.15** дією  $\text{SOCl}_2$ , утворенням аміно-гемі-орто-естерів внаслідок взаємодії з аліфатичними спиртами та подальшим розкриттям циклу з утворенням естерів типу **4.18** [98]. Проте, в нашому випадку до реакційної суміші не додавався жоден окисник, крім кисню повітря. Нами запропонований можлива схема перебігу реакції, що базується на попередніх повідомленнях стосовно окисного розкриття циклу піролу [99,100] в тому числі і в випадках анельованих ядер ізоіндолу [101] (Рис.4.11).

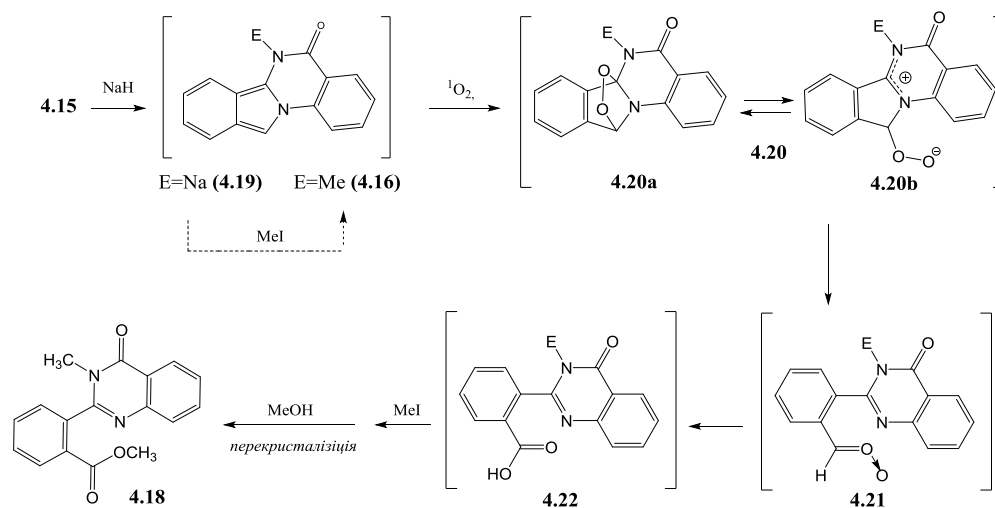


Рис.4.11. Можлива схема перебігу реакції утворення сполуки **4.18**.

Після депротонування сполуки **4.15** за допомогою гідриду натрію, з утвореним аніоном натрієвої солі **4.19** може проходити або N-метилування до продукту **4.16** або окиснення в атмосфері повітря. Таким чином, похідна **4.16** або **4.19**, буде реагувати з синглетним киснем, який міг би бути утвореним *in situ* за допомогою певних фотосенсибілізаторів, наприклад, таких як сполука **4.15** або його гетероароматичних похідних [102]. Таким чином, процес полягає в [4 + 2] циклоприєднанні, що приводить до утворення структури типу **4.20a** [99,100], що переходить в перокси цвіттер-йони типу **4.20b** (можливо, навіть безпосередньо, без формування цикло-адуктів типу **4.20a**). Останній буде спонтанно переходити в карбонову кислоту типу **4.22** через оксид **4.21** (та/або ізомер діоксирану) [103]. Далі, утворена кислота буде взаємодіяти з  $\text{MeI}$  та  $\text{MeOH}$  (під час перекристалізації), даючи продукт **4.18**.

### 4.3. Висновки

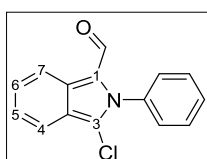
В ході дослідження хімічних властивостей раніше невідомого 3-хлор-2-фенілізоіндол-1-карабальдегіду було встановлено, що зв'язок C-Cl проявляє надзвичайно високу чутливість до дії нуклеofilів, завдячуючи якій було відкрито перегрупування ізоіндольного ядра в ізохроманони та синтезовано перших представників 1-аміно-4-ізохроманонів. Показано, що в той час як метилування різних похідних 11*H*-ізоіндола[2,1-*a*]хіназолін-5-ону в

«жорстких» умовах приводить до формування *N*-метильованих похідних ізоіндолів, використання «м'яких» умов приводить до утворення *S*-диметильованої похідної.

#### 4.4. Експериментальна частина

ТГФ та діетиловий етер були висушені та перегнані над натрієм/бензофеноном, пентан над  $P_2O_5$ . Розчини *n*-бутиллітію (2.5М в гексані), етилмагнійброміду (3М в діетиловому етері), етинілмагнійброміду (0.5М в ТГФ), тетрабутиламонійфторид (1М в ТГФ) та всі інші реагенти є комерційно доступними та були використані без змін. При необхідності, синтези були проведені в атмосфері аргону з використанням техніки колб/пробірок Шленка та вакуумно-аргонової лінії. Хроматографія проводилась з використанням силікагелю SDS (60А СС 70-200  $\mu$ м). ТШХ здійснювалась на пластинах з алюмінієвою підкладкою (60F254, товщина шару силікагелю 0.25 мм). Спектри  $^1H$ ,  $^{13}C$  та  $^{19}F$  ЯМР були записані на спектрометрах Bruker DPX 300, Avance 300, Avance 400 та Avance 500; хімічні зсуви в м.ч.; КССВ (*J*) в Гц; внутрішній стандарт – тетраметилсилан. Мас-спектри одержані на приладі Quadrupolar Nermag R10-10Н спектрометр. Спектри УФ були зняті в кварцевих кюветах товщиною 1 см на спектрометрі PerkinElmer UV-Vis Win-Lab Lambda 35. ІЧ-спектри сполук були записані на приладі PerkinElmer GX FTIR. Температури плавлення були виміряні на цифровому приладі Electrothermal IA 8103.

**4.2** [104] та **4.15** [101,105] були отримані за описаними методиками, виходячи з комерційно доступних речовин, спектральні характеристики отриманих сполук відповідають літературним даним.

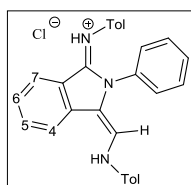


#### 3-хлор-2-феніл-2H-ізоіндол-1-карбальдегід (4.1)

До 0.73 г (10.0 ммоль) ДМФА при інтенсивному перемішуванні повільно додали 1.53 г (10.0 ммоль)  $POCl_3$  при  $0^\circ C$ . Реакційноу суміш перемішували 30 хвилин при  $0^\circ C$  та 30 хвилин за

кімнатної температури. Після охолодження суміші до 0°C до неї додали суспензію 0.7 г (3.3 ммоль) **4.2** в 2 мл ДМФА. Реакційну суміш перемішували впродовж 6 годин при 80°C. Після охолодження суміші до кімнатної температури до неї додали 20 г льоду та екстрагували хлороформом. Органічний шар випарили, до залишку додали 5 мл 4М водного розчину КОН та 5 мл MeOH. Після перемішування реакційної суміші впродовж години за кімнатної температури, утворений осад був відфільтрований та перекристалізований з *i*-PrOH. Продукт був отриманий у вигляді твердої речовини слабо жовтого кольору (0.58 г, 69%).  $T_{\text{пл}} = 98-99^{\circ}\text{C}$ . ІЧ (ATR):  $\nu_{\text{C=O}} = 1614 \text{ см}^{-1}$ .  $^1\text{H}$  ЯМР (300 МГц,  $(\text{CD}_3)_2\text{C=O}$ ):  $\delta = 9.46$  (s, 1 H, CHO), 8.33 (d,  $J = 7.8$ , 1 H, H7), 7.72 (m, 6 H, H4, *p*-, *m*-, *o*- $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 7.49 (t,  $J = 7.8$ , 1 H, H6), 7.36 (t,  $J = 7.8$ , 1 H, H5).  $^{13}\text{C}$  ЯМР (76 МГц,  $(\text{CD}_3)_2\text{C=O}$ ):  $\delta = 176.1$ , 135.3, 130.2, 129.4, 128.4, 128.2, 124.4, 122.2, 120.5, 118.6. УФ ( $\text{CHCl}_3$ ):  $\lambda_{\text{max}} = 379 \text{ нм}$  ( $\epsilon = 22060 \text{ л}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$ ) [ $\lambda_{\text{вирп}} = 409$ ]. MS (DCI/ $\text{NH}_3$ ):  $m/z$  256.0 [ $\text{MH}$ ] $^+$ . HRMS (DCI/ $\text{CH}_4$ ):  $m/z$  розраховано для  $\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{NOCl}$ : 256.0529; знайдено: 256.0529.

*N*-(4-метилфеніл)-3-[[*(*4-метилфеніл)аміно]метиліден]-2-феніл-2,3-дигідро-1*H*-ізоіндол-1-імін гідрохлорид (**4.4В**)

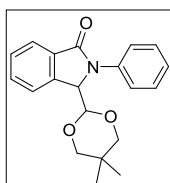


Розчин 255 мг (1.0 ммоль) **4.1** та 107 мг (1.0 ммоль) 4-метиланіліну в 5 мл MeOH перемішували 24 години за кімнатної температури. Утворений осад відфільтрували, отримали продукт у вигляді твердої речовини жовтого кольору (115 мг, 51%).  $^1\text{H}$  ЯМР (400 МГц,  $\text{CD}_3\text{OD}$ ):  $\delta = 8.42$  (d,  $J = 8.0$ , 1 H, H7), 7.88 - 7.66 (m, 6 H, *o*-, *m*-Ph, H4, H6), 7.35 - 7.29 (m, 6 H,  $\text{C=N-}o\text{-Ar}$ ,  $\text{N}^+\text{-}m\text{-Ar}$ , H5), 7.13 (m, 3 H,  $\text{C=N-}m\text{-Ar}$ , *p*-Ph), 6.95 (d,  $J = 8.0$ , 2 H,  $\text{N}^+\text{-}o\text{-Ar}$ ), 6.86 (s, 1 H, C=CH), 2.44 (s, 3 H,  $\text{CH}_3$ ), 2.28 (s, 3 H,  $\text{CH}_3$ ).  $^{13}\text{C}$  ЯМР (101 МГц,  $\text{CD}_3\text{OD}$ ):  $\delta = 151.8$ , 139.0, 138.6, 133.8, 133.3, 133.1, 132.8, 132.5, 131.4, 130.9, 130.5(2c), 130.0(2c), 129.8(2c), 128.8(2c), 126.8(2c), 126.6(2c), 126.1, 124.4, 121.3, 121.2, 116.3, 19.7, 19.3. УФ ( $\text{CHCl}_3$ ):  $\lambda_{\text{max}} = 432 \text{ нм}$  ( $\epsilon = 38904 \text{ л}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$ ) [ $\lambda_{\text{вирп}} = 497$ ]. MS



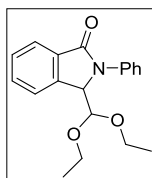
(ESI>0):  $m/z$  416.21  $[M]^+$ . HRMS (ESI>0):  $m/z$  срозраховано для  $C_{29}H_{26}ClN_3$ : 416.2127; знайдено: 416.2119.

3-(5,5-диметил-1,3-діоксан-2-іл)-2-феніл-2,3-дигідро-1H-ізоіндол-1-он (4.5)



Суміш 255 мг (1.0 ммоль) **4.1**, 105 мг (1.0 ммоль) 2,2-диметилпропан-1,3-діолу та 40 мг (0.2 ммоль) PTSA в 5 мл толуену премішували впродовж 16 годин за кімнатної температури. Після випарювання розчинника залишок очистили хроматографічно на силікагелі ( $C_5H_{12}/EtOAc = 6/4$ ), отримавши продукт у вигляді білої твердої речовини (210 мг, 65%).  $T_{пл} = 168^\circ C$ . ІЧ (ATR):  $\nu_{C=O} = 1687\text{ см}^{-1}$ .  $^1H$  ЯМР (300 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta = 7.92$  (d,  $J = 7.6$ , 1 H,  $H7$ ), 7.83 (d,  $J = 7.6$ , 1 H,  $H4$ ), 7.52 (m, 6 H,  $m$ -,  $o$ - $C_6H_5$ ,  $H5$ ,  $H6$ ), 7.24 (t,  $J = 7.6$ , 1 H,  $p$ - $C_6H_5$ ), 5.27 (d,  $J = 2.1$ , 1 H,  $CH-N$ ), 4.74 (d,  $J = 2.1$ , 1 H,  $CH(O)_2$ ), 3.68 (d,  $J = 11.2$ , 1 H,  $CH_2$ ), 3.39 (d,  $J = 11.2$ , 2 H,  $CH_2$ ), 3.17 (d,  $J = 11.2$ , 1 H,  $CH_2$ ), 0.97 (s, 3 H,  $CH_3$ ), 0.63 (s, 3 H,  $CH_3$ ).  $^{13}C$  ЯМР (76 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta = 167.8$ , 141.1, 137.5, 132.9, 131.6, 129.1, 128.6, 125.8, 124.6, 124.1, 123.7, 98.6, 77.6, 76.5, 63.2, 30.3, 22.9, 21.5. MS (DCI/ $NH_3$ ):  $m/z$  324.1  $[MH]^+$ , 341.1  $[M+NH_4]^+$ . Елементний аналіз: розраховано для  $C_{20}H_{21}NO_3$ : C, 74.28; H, 6.55; N, 4.33; знайдено: C, 74.38; H, 6.52; N, 4.32.

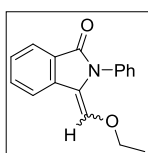
3-(діетоксиметил)-2-феніл-2,3-дигідро-1H-ізоіндол-1-он (4.7)



Розчин 255 мг (1.0 ммоль) **4.1** та 225 мг (1.5 ммоль) триетилортоформіату в 5 мл етанолу кип'ятили впродовж 4 годин. Після охолодження суміші та випарювання розчинника залишок очистили хроматографічно на силікагелі ( $C_5H_{12}/EtOAc = 6/4$ ), отримавши дві фракції, що відповідали **4.7** та **4.8**. **4.7** -тверда речовина жовтого кольору (125 мг, 40%).  $T_{пл} = 70-71^\circ C$ . ІЧ (ATR):  $\nu_{C=O} = 1697\text{ см}^{-1}$ .  $^1H$  ЯМР (300 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta = 7.92$  (d,  $J = 7.5$ , 1 H,  $H7$ ), 7.79 (d,  $J = 7.5$  Hz, 1 H,  $H4$ ), 7.57 (m, 6 H,  $o$ -,  $m$ - $C_6H_5$ ,  $H5$ ,  $H6$ ), 7.26 (t,  $J = 7.5$ , 1 H,  $p$ - $C_6H_5$ ), 5.32 (d,  $J = 4.0$ , 1 H,  $CH-N$ ), 4.58 (d,  $J = 4.0$ , 1 H,  $CH(O)_2$ ), 3.69 (dq,  $J = 7.0$ ,  $J = 2.0$ , 1 H,  $CH_2$ ), 3.56 (dq,  $J =$

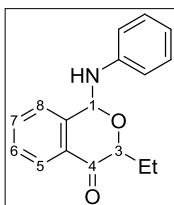
7.0, 2.0, 1 H,  $CH_2$ ), 3.43 (dq,  $J = 7.0, 2.0, 1$  H,  $CH_2$ ), 3.30 (dq,  $J = 7.0, 2.0, 1$  H,  $CH_2$ ), 1.22 (t,  $J = 6.9, 3$  H,  $CH_3$ ), 1.03 (t,  $J = 6.9, 3$  H,  $CH_3$ ).  $^{13}C$  ЯМР (76 МГц,  $CDCl_3$ ):  $\delta = 168.0, 137.9, 132.8, 131.8, 129.0, 128.6, 125.4, 124.8, 123.7, 123.5, 102.7, 65.6, 64.6, 63.4, 15.3, 15.0$ . MS (DCI/ $NH_3$ ):  $m/z$  312.1  $[MH]^+$ , 329.1  $[M+NH_4]^+$ . Елементний аналіз: розраховано для  $C_{19}H_{21}NO_3$ : С, 73.29; Н, 6.80; N, 4.50; знайдено: С, 73.15; Н, 6.57; N, 4.57.

3-(етоксиметиліден)-2-феніл-2,3-дигідро-1H-ізоіндол-1-он (4.8)



Продукт виділений під час хроматографії після синтезу **4.7**.  $T_{пл} = 136 - 140^\circ C$ . ІЧ (ATR):  $\nu_{C=O} = 1697$   $cm^{-1}$ .  $^1H$  ЯМР (300 МГц,  $CDCl_3$ ):  $\delta = 8.09 - 7.45$  (m, 9 H, *o*-, *m*-, *p*- $C_6H_5$ ,  $H_4$ ,  $H_5$ ,  $H_6$ ,  $H_7$ ), 6.63, 6.37 (2s, 1 H,  $CH$ ), 4.00, 3.85 (2q,  $J = 6.9, 2$  H,  $CH_2$ ), 1.14, 1.07 (2t,  $J = 6.9, 3$  H,  $CH_3$ ).  $^{13}C$  ЯМР (76 МГц,  $CDCl_3$ ):  $\delta = 167.3, 137.7, 136.1, 134.4, 132.7, 131.7, 129.3, 129.1, 128.1, 126.6, 124.7, 123.7, 123.3, 59.2, 14.7$ . MS (DCI/ $NH_3$ ):  $m/z$  266.1  $[MH]^+$ .

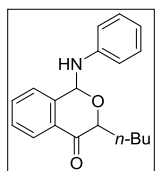
3-етил-1-(феніламіно)-3,4-дигідро-1H-2-бензопіран-4-он (4.11.1)



До розчину 255 мг (1.0 ммоль) **4.1** в 10 мл сухого  $Et_2O$  при температурі  $-78^\circ C$  повільно додали 0.33 мл (1.0 ммоль) 3M розчину  $EtMgBr$ . Суміш перемішували впродовж години при  $-78^\circ C$  та 16 годин за кімнатної температури, а потім гідролізували насиченим розчином  $NH_4Cl$ . Водну фазу промили  $Et_2O$ , органічні фази об'єднали, промили насиченим розчином  $NaCl$  та висушили над  $MgSO_4$ . Розчин випарили, після хроматографії на силікагелі ( $C_5H_{12}/EtOAc = 6/4$ ) отримали продукт у вигляді твердої речовини коричневого кольору (94 мг; вихід 35%).  $T_{пл} = 92 - 93^\circ C$ . ІЧ (ATR):  $\nu_{N-H} = 3372$   $cm^{-1}$ ,  $\nu_{C=O} = 1697$   $cm^{-1}$ .  $^1H$  ЯМР (400 МГц,  $CDCl_3$ ):  $\delta = 8.07$  (m, 1 H,  $H_5$ ), 7.65 - 7.26 (m, 5 H, *m*- $C_6H_5$ ,  $H_6$ ,  $H_7$ ,  $H_8$ ), 6.98 - 6.88 (m, 3 H, *o*-, *p*- $C_6H_5$ ), 6.22 (m, 1 H,  $CH-N$ ), 4.62, 4.59 (2m, 1 H,  $NH$ ), 4.45, 4.25 (2m, 1 H,  $CH(C=O)$ ), 2.22 - 1.86 (m, 2 H,  $CH_2$ ), 1.09, 1.00 (2t,  $J = 7.5, 3$  H,  $CH_3$ ).  $^{13}C$  ЯМР (101 МГц,  $CDCl_3$ ):  $\delta = 196.7, 145.6, 141.2, 134.1,$

131.0, 129.3, 124.6, 123.6, 119.6, 114.9, 114.1, 80.4, 74.5, 23.4, 9.7. MS (DCI/NH<sub>3</sub>):  $m/z$  268.1 [MH]<sup>+</sup>. HRMS (DCI/CH<sub>4</sub>):  $m/z$  розраховано для C<sub>17</sub>H<sub>18</sub>NO<sub>2</sub>: 268.1338; знайдено: 268.1340.

3-бутил-1-(феніламіно)-3,4-дигідро-1H-2-бензопиран-4-он (4.11.2)



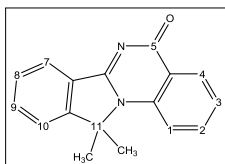
До розчину 255 мг (1.0 ммоль) **4.1** в 15 мл сухого ТГФ при температурі -78°C повільно додали 0.4 мл (1.0 ммоль) 2.5M розчину n-BuLi. Суміш перемішували впродовж двох годин при -78°C, а потім гідролізували насиченим розчином NH<sub>4</sub>Cl при низькій температурі. Водну фазу промили Et<sub>2</sub>O, органічні фази об'єднали, промили насиченим розчином NaCl та висушили над MgSO<sub>4</sub>. Розчин випарили, після хроматографії на силікагелі (C<sub>5</sub>H<sub>12</sub>/EtOAc = 6/4) отримали продукт у вигляді твердої речовини коричневого кольору (109 мг; вихід 37%). T<sub>пл</sub> = 88 - 89°C. ІЧ (ATR):  $\nu_{N-H} = 3374 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu_{C=O} = 1682 \text{ cm}^{-1}$ . <sup>1</sup>H ЯМР (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 8.06$  (m, 1 H, H5), 7.77 - 7.25 (m, 5 H, m-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, H6, H7, H8), 6.97 - 6.90 (m, 3 H, o-,p-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 6.21 (m, 1 H, CH-N), 4.65 (m, 1H, NH), 4.43, 4.32 (2m, 1 H, CH(C=O)), 2.07 - 1.29 (m, 6 H, 3\*CH<sub>2</sub>), 0.90 (m, 3 H, CH<sub>3</sub>). <sup>13</sup>C ЯМР (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 196.8, 145.6, 144.9, 141.2, 134.2, 129.3, 127.0, 126.5, 119.6, 114.9, 114.1, 81.6, 73.3, 29.7, 27.4, 22.4, 13.9$ . MS (DCI/NH<sub>3</sub>):  $m/z$  296.1 [MH]<sup>+</sup>. HRMS (DCI/CH<sub>4</sub>):  $m/z$  розраховано для C<sub>19</sub>H<sub>22</sub>NO<sub>2</sub>: 296.1651; знайдено: 296.1656.

Загальна методика синтезу 4.16 та 4.17:

До суспензії 100 мг (2.5 ммоль) NaN в 5 мл ДМФА при 0°C повільно додали суспензію 500 мг (2.1 ммоль) **4.15** в 3 мл ДМФА. Реакційну суміш перемішували впродовж 30 хвилин при 0°C перед тим як додати до неї 0.15 мл (2.35 ммоль) метилйодиду. Суміші перемішували впродовж 16 годин за кімнатної температури і додали 20 мл води та 10 мл хлороформу. Водну фазу промили CHCl<sub>3</sub>, органічні фази об'єднали, промили насиченим розчином NaCl та висушили над MgSO<sub>4</sub>, розчинник випарили. Внаслідок перекристалізації з Et<sub>2</sub>O виділили сполуку **4.16** (240 мг, 43%) у вигляді

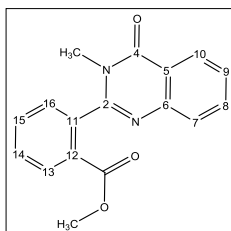
твердої речовини світло-жовтого кольору. Фільтрат випарили, залишок перемішували в воді за кімнатної температури впродовж 16 годин. Воду декантували, перекристалізація залишку з MeOH дозволила виділити **4.17** (35 мг, 5%) у вигляді твердої речовини білого кольору.

**11,11-диметил-11H-ізоіндоло[2,1-a]хіназолін-5-он (4.16)**



$T_{пл} = 219 - 220^{\circ}C$ . ІЧ (ATR):  $\nu_{C=O} = 1649 \text{ cm}^{-1}$ .  $^1H$  ЯМР (300 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta = 8.54$  (d,  $J = 8.0$ , 1 H, H4), 8.27 (d,  $J = 7.6$ , 1 H, H7), 7.84 - 7.45 (m, 6 H, CH ар.), 1.99 (s, 6 H,  $2 \cdot CH_3$ ).  $^{13}C$  ЯМР (101 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta = 170.5$ , 159.7, 151.6, 138.1, 133.4, 133.3, 130.2, 130.1, 129.3, 125.4, 124.7, 120.6, 120.2, 115.0, 69.6, 26.2. MS (DCI/ $NH_3$ ):  $m/z$  263.1  $[MH]^+$ , 280.1  $[MNH_4]^+$ . HRMS (DCI/ $CH_4$ ):  $m/z$  розраховано для  $C_{17}H_{15}N_2O$ : 263.1184; знайдено: 263.1190.

**Метил 2-(3-метил-4-оксо-3,4-дигідрохіназолін-2-іл)бензоат (4.17)**



$T_{пл} = 162 - 163^{\circ}C$ . ІЧ (ATR):  $\nu_{C=O(OMe)} = 1722 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu_{C=O(NMe)} = 1667 \text{ cm}^{-1}$ .  $^1H$  ЯМР (300 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta = 8.39$  (d,  $J = 7.1$ , 1 H, H13), 8.20 (d,  $J = 7.7$ , 1 H, H10), 7.78 - 7.43 (m, 6 H, CH ар.), 3.78 (s, 3 H,  $OCH_3$ ), 3.33 (s, 3 H,  $NCH_3$ ).  $^{13}C$  ЯМР (101 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta = 165.8$ , 162.2, 156.2, 147.5, 136.7, 128.4, 120.8, 134.1, 133.3, 131.0, 129.9, 129.0, 127.3, 126.9(2), 52.6, 32.8. MS (DCI/ $NH_3$ ):  $m/z$  295.1  $[MH]^+$ . HRMS (DCI/ $CH_4$ ):  $m/z$  розраховано для  $C_{17}H_{15}N_2O_3$ : 295.1083; знайдено: 295.1072.

## ВИСНОВКИ

1. Проведено синтез нових представників квадрупольних *карбо*-бензенів, що заміщені фрагментами флуорену. Показано, що, в випадку даних сполук, розширення спряження (за рахунок введення в молекулу потрійних зв'язків) між донорними кінцями та центральним ядром *карбо*-бензену не впливає на значення  $\lambda_{\text{макс}}$ , що свідчить про низьку чутливість ароматичного ядра *карбо*-бензену до впливу замісників.

2. Отримано нові серії індол-заміщених *карбо*-бензенів, *карбо*-бутадієнів та *карбо*-циклогексадієнів, де фрагменти індолу з'єднані з центральною частиною молекули через різні ланки. Досліджено та порівняно властивості синтезованих сполук. Отримані результати узгоджуються з ароматичним характером ядра *карбо*-бензену.

3. Введення трифторметильних груп в дві сусідні вершини вихідних гексаокси[6]перциклінів дало можливість провести ефективний синтез *карбо*-циклогексадієнів. Тетраарил-заміщені *карбо*-циклогексадієни виявилися досить стабільними, як в розчині, так і в твердому стані.

4. Синтезовано *карбо*-бензен, в якому фрагменти індолу безпосередньо зв'язані з макро-ароматичним ядром  $C_{18}$ , що, фактично, є першим прикладом флуоресцентних *карбо*-бензенів.

5. Розроблено зручний метод синтезу 1-(триетилсиліл)-3-[4-(гетарил)феніл]-5-(триметилсиліл)пента-1,4-діїн-3-олів, що базується на взаємодії літієвих похідних 1-(4-бромфеніл)-1*H*-індолу та 9-(4-бромфеніл)-9*H*-карбазолу з 1-(триетилсиліл)-5-(триметилсиліл)пента-1,4-діїн-3-оном.

6. В ході взаємодії похідних 3-літійіндолу з  $\alpha$ -інонами виявлено безпрецедентне формування *bis*-індолілаленів, будова яких була остаточно підтверджена за допомогою рентгеноструктурного аналізу.

7. Зв'язок C-Cl раніше невідомого 3-хлор-2-фенілізоіндол-1-карабальдегіду проявляє високу чутливість до дії нуклеофілів, через що фрагменти ізоіндолу не були введені в ядро *карбо*-бензену. Проте,

завдячуючи такій високій чутливості зв'язку С-С1 було відкрито перегрупування ізоіндольного ядра в ізохроманони та синтезовано перші представники 1-аміно-4-ізохроманонів.

8. Показано, що в той час, як метилювання різних похідних 11*H*-ізоіндоло[2,1-а]хіназолін-5-ону в «жорстких» умовах приводить до формування *N*-метилованих похідних ізоіндолів, використання «м'яких» умов приводить до утворення *C*-диметильованої похідної.

**СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ**

1. Tobe Y. A. New Entry into Cyclo[n]carbons: [2 + 2] Cycloreversion of Propellane-Annulated Dehydroannulenes / [Y. Tobe, T. Fujii, H. Matsumoto et al.]. // *J. Am. Chem. Soc.* – 1996. – Vol. 118, № 11. – P. 2758-2759.
2. Adamson G. A. Towards the total synthesis of cyclo[n]carbons and the generation of cyclo[6]carbon / G. A. Adamson, C. W. Rees // *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1.* – 1996. – Vol. 2. – P. 1535–1543.
3. Heimann R. B. Carbon allotropes: a suggested classification scheme based on valence orbital hybridization / R. B. Heimann, S. E. Evsvukov, Y. Koga // *Carbon.* – 1997. – Vol. 35, № 10-11. – P. 1654-1658.
4. Osuka A. Expanded porphyrins and aromaticity / A. Osuka, S. Saito // *Chem. Commun.* – 2011. – Vol. 47. – P. 4330-4339.
5. Maraval V. From macrocyclic oligo-acetylenes to aromatic ring carbo-mers / V. Maraval, R. Chauvin // *Chem. Rev.* – 2006. – Vol. 106, № 12. – P. 5317-5343.
6. Pawlicki M. Two-photon absorption and the design of two-photon dyes / M. Pawlicki, H. A. Collins, R. G. Denning, H. L. Anderson // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2009. – Vol. 48. – P. 3244-3266.
7. Kawata S. Three-Dimensional Optical Data Storage Using Photochromic Materials / S. Kawata, Y. Kawata // *Chem. Rev.* – 2000. – Vol. 100, № 5. – P. 1777-1788.
8. Kim M. H. Two-photon materials with large two-photon cross sections. Structure-property relationship / M. H. Kim, R. B. Cho // *Chem. Commun.* – 2009. – P. 153-164.
9. Mongin O. Synthesis, fluorescence, and two-photon absorption of a series of elongated rodlike and banana-shaped quadrupolar fluorophores: a comprehensive study of structure-property relationships / [O. Mongin, L. Porrès, M. Charlot et al.]. // *Chem. Eur. J.* – 2007. – Vol. 13. – P. 1481-1498.
10. Rumi M. Structure-Property Relationships for Two-Photon Absorbing Chromophores: Bis-Donor Diphenylpolyene and Bis ( styryl ) benzene Derivatives,” [M. Rumi, J. E. Ehrlich, A. A. Heikal et al.] // *J. Am. Chem. Soc.* – 2000. – Vol. 122. – P. 9500-9510.

11. Lincke K. Acetylenic Tetrathiafulvalene Scaffolds - Intramolecular Charge-Transfer Molecules / K. Lincke, M. A. Christensen, F. Diederich, M. B. Nielsen // *Helvetica Chimica Acta.* – 2011. – Vol. 94. – P. 1743-1753.
12. Mitzel F. Donor-Substituted Perethynylated Dehydroannulenes and Radiaannulenes: Acetylenic Carbon Sheets Featuring Intense Intramolecular Charge Transfer // [F. Mitzel, C. Boudon, J.-P. Gisselbrecht et al.]. // *Helvetica Chimica Acta.* – 2004. – Vol. 87. – P. 1130-1157.
13. Chauvin R. "Carbomers". I. A general concept of expanded molecules / R. Chauvin // *Tetrahedron Lett.* – 1995. – Vol. 36. – P. 397-400.
14. Diercks R. Hexaethynylbenzene / R. Diercks, J. C. Armstrong, R. Boese, P. C. Vollhardt // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 1986. – Vol. 25. – P. 268-269.
15. Scott L. T. Decamethyl[5]pericyclyne. A Novel Homoconjugated Cyclic Polyacetylene / L. T. Scott, J. L. DeCicco, J. L. Hyun, G. Reinhardt // *J. Am. Chem. Soc.* – 1983. – Vol. 105. – P. 7760-7761.
16. Zou C. Hexasilylated total carbomer of benzene / C. Zou, C. Duhayon, V. Maraval, R. Chauvin // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2007. – Vol. 46. – P. 4337-4341.
17. Chauvin R. "Carbomers". II. En route to [C,C]6carbo-benzene / R. Chauvin // *Tetrahedron Lett.* – 1995. – Vol. 36. – P. 401-404.
18. Kuwatani Y. Synthesis of the First 3,6,9,12,15,18-Hexa-substituted-1,2,4,5,7,8,10,11,13,14,16,17-Dodecadehydro[18]annulenes with D<sub>6h</sub>-Symmetry / Y. Kuwatani, N. Watanabe, I. Ueda // *Tetrahedron Lett.* – 1995. – Vol. 36. – P. 119-122.
19. Suzuki R. Synthesis, Structure and Properties of 3,9,15-Tri- and 3,6,9,12,15,18-Hexasubstituted Dodecadehydro[18]annulenes (C<sub>18</sub>H<sub>3</sub>R<sub>3</sub> and C<sub>18</sub>R<sub>6</sub>) with D<sub>6h</sub>-Symmetry / [R. Suzuki, H. Tsukuda, N. Watanabe et al.]. // *Tetrahedron.* – 1998. – Vol. 54. – P. 2477-2496.
20. Saccavini C. Functional [6]pericyclynes: aromatization to substituted carbo-benzenes / [C. Saccavini, C. Sui-Seng, L. Maurette et al.]. // *Chem. Eur. J.* – Vol. 13. – P. 4914-4931.
21. Leroyer L. From hexaoxy-[6]pericyclynes to carbo-cyclohexadienes, carbo-benzenes, and dihydro-carbo-benzenes: synthesis, structure, and chromophoric and redox properties / [L. Leroyer, C. Lepetit, A. Rives et al.]. // *Chem. Eur. J.* – 2012. – Vol. 18. P. 3226-3240.



22. Houk K. N. Pericyclics: "Exploded Cycloalkanes" with Unusual Orbital Interactions and Conformational Properties. MM2 and STO-3G Calculations, X-ray Crystal Structures, Photoelectron Spectra, and Electron Transmission Spectra / [K. N. Houk, L. T. Scott, N. G. Rondan et al.]. // *J. Am. Chem. Soc.* – 1985. – Vol. 107. – P. 6556-6562.
23. Scott L. T. Pericyclics of Order [5], [6], [7], and [8]. Simple Convergent Syntheses and Chemical Reactions of the First Homoconjugated Cyclic Polyacetylenes // L. T. Scott, G. J. Decicco, J. L. Hyun, G. Reinhardt // *J. Am. Chem. Soc.* – 1985. – Vol. 107. – P. 6546-6555.
24. Utimoto K. Cyclization of  $\omega$ -trimethylsilylethynylalkanoyl chlorides. Application of the preparation of large ring ynones and dl- and (R)-muscone / K. Utimoto, M. Tanaka, M. Kitai, H. Nozaki // *Tetrahedron Lett.* – 1978. – Vol. 19. – P. 2301-2304.
25. Zou C. Ring carbo-mers: From questionable homoaromaticity to bench aromaticity / C. Zou, C. Lepetit, Y. Coppel, R. Chauvin // *Pure Appl. Chem.* – 2006. – Vol. 78, № 4. – P. 791-811.
26. Saccavini C. Functional [6]pericyclics: synthesis through [14+4] and [8+10] cyclization strategies / [C. Saccavini, C. Tedeschi, L. Maurette et al.]. // *Chem. Eur. J.* – 2007. – Vol. 13. – P. 4895-4913.
27. Maurette L. Synthèse de carbocycles à cinq et six chaînons: Manuscrit de thèse, Université Paul Sabatier / Maurette Luc. – Toulouse, 2002. – 167 p.
28. Saccavini C. Carbo-chromophores hétéro-substitués et nouveaux carbo-hétérocycles : Manuscrit de thèse, Université Paul Sabatier / Saccavini Catherine. – Toulouse, 2004. – 190 p.
29. Sui-Seng C. Regio- and Stereoselective Double Addition of Anionic C-Nucleophiles to Cobalt-Stabilized Acetylenedicarbonyl aldehyde / [C. Sui-Seng, M. Soleilhavoup, L. Maurette et al.]. // *Eur. J. Org. Chem.* – 2003. – P. 1641-1651.
30. Zou C. Carbo-benzènes et carbo-benzènes expansés : Manuscrit de thèse, Université Paul Sabatier / Zou ChunHai. – Toulouse, 2006. – 161 p.
31. Winstein S. Nonclassical ions and homoaromaticity / S. Winstein // *Rev. Chem. Soc.* – 1969. – Vol. 23. – P. 141-176.
32. Jiao H. [5]Pericyclics Are Not Homoaromatic / H. Jiao, N. J. R. van E. Hommes, P. V. R. Schleyer, A. de Meijere // *J. Org. Chem.* – 1996. – Vol. 61. – P. 2826-2828.

33. Lepetit C. ELF Analysis of Out-of-Plane Aromaticity and In-Plane Homoaromaticity in Carbo[N]annulenes and [N]Pericyclynes / C. Lepetit, B. Silvi, R. Chauvin // *J. Phys. Chem. A.* – 2003. – Vol. 107. – P. 464-473.
34. Leroyer L. Synthesis and stereochemical resolution of a [6]pericyclinedione: Versatile access to pericyclinediol precursors of carbo-benzenes // L. Leroyer, C. Zou, V. Maraval, R. Chauvin // *C. R. Chimie.* – 2009. – Vol. 12. – P. 412-429.
35. Leroyer L. Synthesis of the butatriene C4 function: methodology and applications / L. Leroyer, V. Maraval, R. Chauvin // *Chem. Rev.* – 2012. – Vol. 112. – P. 1310-1343.
36. Leroyer L. Chromophores carbo-benzéniques quadripolaires: cibles, synthèses, et propriétés : Manuscrit de thèse, Université Paul Sabatier / Leroyer Leo. – Toulouse, 2010. – 314 p.
37. Golden Book. International Union of Pure and Applied Chemistry Compendium of Chemical Terminology. – 2012. – 1622 p.
38. Minkin V. I. Glossary of terms used in theoretical organic chemistry (IUPAC Recommendations 1999) / V. I. Minkin // *Pure Appl. Chem.* – 1999. – Vol. 71, № 10. – P. 1919-1981.
39. Chauvin R. Variation of aromaticity by twisting or expanding the ring content / R. Chauvin, C. Lepetit, V. Maraval, L. Leroyer // *Pure Appl. Chem.* – 2010. – Vol. 82, № 4. – P. 769-800.
40. Schleyer P. von R. Nucleus-Independent Chemical Shifts: A Simple and Efficient Aromaticity Probe / [P. von R. Schleyer, C. Maerker, A. Dransfeld et al.]. // *J. Am. Chem. Soc.* – 1996. – Vol. 118. – P. 6317-6318.
41. Godard C. DFT exploration of structural and magnetic properties of [n]annulene ring carbomers / C. Godard, C. Lepetit, R. Chauvin // *Chem. Commun.* – 2000. – P. 1833-1834.
42. Maurette L., Synthesis and stereochemical resolution of functional [5]pericyclynes / [L. Maurette, C. Tedeschi, E. Sermot et al.]. // *Tetrahedron.* – 2004. – Vol. 60. – P. 10077-10098.
43. Schuster G. B. Ylidions: A New Reactive Intermediate Prepared by Photosensitized One-Electron Oxidation of Phenacyl Sulfonium Ylides / G. B. Schuster, J.-J. Zhang // *J. Am. Chem. Soc.* – 1989. – Vol. 111. – P. 7149-7155.

44. Thomas K. R. J. Self-Assembly Molecular Architectures Incorporating Fluorene- and Carbazole-Based Bichromic Oligopyridines. Novel Photoactive Materials / [K. R. J. Thomas, J. T. Lin, Y.-Y. Lin et al.]. // *Organometallics*. – 2001. – Vol. 20, № 11. – P. 2262-2269.
45. Chandrasekharam M. A molecularly engineered fluorene-substituted Ru-complex for efficient mesoscopic dye-sensitized solar cells / [M. Chandrasekharam, G. Rajkumar, C. Srinivasa Rao et al.]. // *Adv. Nat. Sci.: Nanosci. Nanotechnol.* – 2001. – Vol. 2. – P. 035016 (15pp).
46. Rodriguez J. G. Synthesis of conjugated 2,7-bis(trimethylsilylethynyl)-(phenylethynyl)fluorene-9-one and 9-(p-methoxyphenyl)-9-methyl derivatives: optical properties / J. G. Rodriguez, J. L. Tejedor, T. La Parra, C. Diaz // *Tetrahedron*. – 2006. – Vol. 62. – P. 3355-3361.
47. Haley J. E. Photophysical properties of a series of electron-donating and -withdrawing platinum acetylide two-photon chromophores / [J. E. Haley, D. M. Krein, J. L. Monahan et al.]. // *J. Phys. Chem. A*. – Vol. 115. – P. 265-273.
48. Rodríguez-Romero J. Synthesis, chemical–optical characterization and solvent interaction effect of novel fluorene-chromophores with D–A–D structure / [J. Rodríguez-Romero, L. Aparicio-Ixta, M. Rodríguez et al.]. // *Dyes Pigments*. – 2013. – Vol. 98. – P. 31-41.
49. Aparicio-Ixta L. Two-photon excited fluorescence of silica nanoparticles loaded with a fluorene-based monomer and its cross-conjugated polymer: their application to cell imaging / [L. Aparicio-Ixta, G. Ramos-Ortiz, J. L. Pichardo-Molina et al.]. // *Nanoscale*. – 2012. – Vol. 4. – P. 7751-7759.
50. Liu L. Exploring a series of monoethynylfluorenes as alkynylating reagents for mercuric ion: Synthesis, spectroscopy, photophysics and potential use in mercury speciation / L. Liu, W.-Y. Wong, Y.-W. Lam, W.-Y. Tam // *Inorg. Chim. Acta*. – 2007. – Vol. 360. – P. 109-121.
51. Spiliopoulos I. K. Synthesis of Soluble, Blue-Light-Emitting Rigid-Rod Polyamides and Polyimides Prepared from 2',6',3''',5'''-Tetraphenyl- or Tetra(4-Biphenyl)-4, 4''''-diamino-p-quinquephenyl / I. K. Spiliopoulos, J. A. Mikroyannidis // *Macromolecules*. – Vol. 31. – P. 515-521.
52. Aonuma M. Material design of hole transport materials capable of thick-film formation in organic light emitting diodes / [M. Aonuma, T. Oyamada, H. Sasabe et al.]. // *Appl. Phys. Lett.* – 2007. – Vol. 90. – P. 183503.

53. Treier M. Molecular imaging of polyimide formation / [M. Treier, R. Fasel, N. R. Champness et al.]. // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2009. – Vol. 11. – P. 1209-1214.
54. Rives A. Highly  $\pi$  electron-rich macro-aromatics: bis(p-aminophenyl)-carbo-benzenes and their DBA acyclic references / [A. Rives, I. Baglai, V. Malyskyi et al.]. // *Chem. Commun.* – 2012. – Vol. 48. – P. 8763-8765.
55. Ducere J.-M. Quadratic Hyperpolarizability of Carbomeric Structures / [J.-M. Ducere, C. Lepetit, P. G. Lacroix et al.]. // *Chem. Mater.* – 2002. – Vol. 14, № 8. – P. 3332-3338.
56. Shinohara H. Singlet energy transfer in p-terphenyl crystal doped with tetracene / H. Shinohara, M. Kotani // *Bull. Chem. Soc. Jpn.* – 1980. – Vol. 53. – P. 3171-3175.
57. Katoh R. Fluorescence Quantum Yield of Aromatic Hydrocarbon Crystals / [R. Katoh, K. Suzuki, A. Furube et al.]. // *J. Phys. Chem. C.* – 2009. – Vol. 113, № 7. P. 2961-2965.
58. Cyrański M. K. Energetic aspects of cyclic pi-electron delocalization: evaluation of the methods of estimating aromatic stabilization energies / M. K. Cyrański // *Chem. Rev.* – 2005. – Vol. 105, № 10. – P. 3773-3811.
59. Beaumont E. Synchronous photoinitiation of endothelial NO synthase activity by a nanotrigger targeted at its NADPH site / [E. Beaumont, J.-C. Lambry, C. Gautier et al.]. // *J. Am. Chem. Soc.* - 2007. – Vol. 129. – P. 2178-2186.
60. Maraval V. 1,4-Dialkynylbutatrienes: synthesis, stability, and perspectives in the chemistry of carbo-benzenes / [V. Maraval, L. Leroyer, A. Harano et al.]. // *Chem. Eur. J.* – 2011. – Vol. 17. – P. 5086-5100.
61. Petit M. Diastereoselective approach to 11-aryl steroid skeletons through a cobalt(I)-mediated [2+2+2] cyclization of allenediynes / M. Petit, C. Aubert, M. Malacria // *Tetrahedron.* – 2006. – Vol. 62. – P. 10582-10593.
62. Schleyer P. V. R. Special issue on 'Aromaticity / P. V. R. Schleyer (Guest Editor) // *Chem. Rev.* – 2001. – Vol. 101, № 5. – P. 1115-1566.
63. Krygowski T. M. Sigma- and pi-electron delocalization: focus on substituent effects / T. M. Krygowski, B. T. Stepień // *Chem. Rev.* – 2005. – Vol. 105, № 10. – P. 3482-3512.
64. Krygowski T. M. Substituent effects in 1,4-disubstituted benzene and cyclohexadiene: Olefinic vs aromatic electron shift pathway of the

- substituent effect / [T. M. Krygowski, M. A. Dobrowolski, M. K. Cyrański et al.]. // *Computational and Theoretical Chemistry*. – 2012. – Vol. 984. – P. 36-42.
65. Baum C. Lithium-silylindolide als Precursor für 1,2-, 1,3-Bis(silyl)indole und Bis(indol-1,3-yl)silane / C. Baum, R. Herbst-Irmer, U. Klingebiel, T. Pape // *Anorg. Allg. Chem.* – 1999. – Vol. 625. – P. 1969-1978.
66. Rani V. J. PEG-SO<sub>3</sub>H as a Catalyst for the Preparation of Bis-Indolyl and Tris-Indolyl Methanes in Aqueous Media / V. J. Rani, K. V. Vani, C. V. Rao // *Synthetic Commun.* – 2012. – Vol. 42, № 14. – P. 2048-2057.
67. Kabalka G. W. Iron Trichloride Mediated Allylation of Lithium Alkoxides through an Unusual Carbon - Oxygen Bond Cleavage / G. W. Kabalka, M. Yao, S. Borella, L. K. Goins // *Organometallics*. - 2007. - Vol. 26. - P. 4112–4114.
68. Shiri M. Bis- and trisindolylmethanes (BIMs and TIMs) / M. Shiri, M. A. Zolfigol, H. G. Kruger, Z. Tanbakouchian // *Chem. Rev.* – 2010. – Vol. 110, № 4. – P. 2250-2293.
69. Shiri M. Indoles in multicomponent processes (MCPs) / M. Shiri // *Chem. Rev.* – 2012. – Vol. 112. – P. 3508-3549.
70. Gore J. New synthesis of vinylallenes / J. Gore, J. P. Dulcere // *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* – 1972. – Vol. 1. – P. 866-867.
71. Krause N. Synthesis of allenes with organometallic reagents / N. Krause, A. Hoffmann-Röder // *Tetrahedron*. – 2004. – Vol. 60. – P. 11671-11694.
72. Kim D. Molecular engineering of organic sensitizers containing indole moiety for dye-sensitized solar cells / [D. Kim, M.-S. Kang, K. Song et al.]. // *Tetrahedron*. – 2008. – Vol. 64. – P. 10417-10424.
73. Hussain M. Synthesis of carbazoles and 1,2-dihydrocarbazoles by domino 'twofold Heck/6 $\pi$ -electrocyclization' reactions of di-, tri- and tetrabromoindoles / [M. Hussain, S.-M. Tengho Toguem, R. Ahmad et al.]. // *Tetrahedron*. – 2011. – Vol. 67. – P. 5304-5318.
74. Prateptongkum S. Efficient synthesis of biologically interesting 3,4-diaryl-substituted succinimides and maleimides: application of iron-catalyzed carbonylations / [S. Prateptongkum, K. M. Driller, R. Jackstell et al.]. // *Chem. Eur. J.* – 2010. – Vol. 16. – P. 9606-9615.

75. Bhattacharya A. Pseudoenzymatic catalyst–substrate interactions in ion-pair mediated chiral phase transfer catalysis / [A. Bhattacharya, T. Vasques, T. Ramirez et al.]. // *Tetrahedron Lett.* – 2006. – Vol. 47. – P. 5581-5583.
76. Nemoto H. A novel strategy for the stereoselective total synthesis of C-17 spiro steroids. Total synthesis of 19-norcanrenone - a formal total synthesis of 19-norspironolactone / [H. Nemoto, S. Fujita, M. Nagai et al.]. // *J. Am. Chem. Soc.* – 1988. – Vol. 110. – P. 2931-2938.
77. Clough S. Reactions of (Z)-3-aryl-3-chloropropenals with nucleophiles: stereoselective formation of (E)-vinylogous esters, (E)-vinylogous amides, and vinamidinium salts / [S. Clough, J. Gupton, A. Ligali et al.]. // *Tetrahedron.* – 2005. – Vol. 61. – P. 7554-7561.
78. Guo X. An Inexpensive and Efficient Copper Catalyst for N-Arylation of Amines, Amides and Nitrogen-Containing Heterocycles / [X. Guo, H. Rao, H. Fu et al.]. // *Adv. Synth. Catal.* – 2006. – Vol. 348. – P. 2197-2202.
79. Rao, H. A versatile and efficient ligand for copper-catalyzed formation of C-N, C-O, and P-C bonds: pyrrolidine-2-phosphonic acid phenyl monoester [H. Rao, Y. Jin, H. Fu et al.]. // *Chem. Eur. J.* – 2006. – Vol. 12. – P. 3636–3646.
80. Zhao Z. Synthesis and characterization of deep blue emitters from starburst carbazole/fluorene compounds / [Z. Zhao, X. Xu, X. Chen et al.]. // *Tetrahedron.* – 2008. – Vol. 64. – P. 2658-2668.
81. Anthony J. Fully Cross-Conjugated  $\pi$ -Electron Chromophores and Molecular Scaffolds for All-Carbon Networks and Carbon-Rich Nanomaterials / [Anthony, A. M. Boldi, Y. Rubin et al.]. // *Helvetica Chimica Acta.* – 1995. – Vol. 78. – P. 13-45.
82. Pathak R. A concise synthesis of novel naphtho[a]carbazoles and benzo[c]carbazoles / [R. Pathak, J. M. Nhlapo, S. Govender et al.]. // *Tetrahedron.* – 2006. – Vol. 62. – P. 2820-2830.
83. An Y. Synthesis and Characterization of Diethynylmethanobuckminsterfullerene, a Building Block for Macrocyclic and Polymeric Carbon Allotropes / Y. An, Y. Rubin, C. Schaller, S. W. Mcelvany // *J. Org. Chem.* – 1994. – Vol. 59. – P. 2927-2929.
84. Wittig G. Einige Synthesen uber Ylide / G. Wittig, H. Tenhaeff, W. Schoch, G. Koenig // *Liebigs Ann. Chem.* – 1950. – Vol. 572. – P. 1-22.
85. Claessens S. Synthesis of benzo[f]isoindole-4,9-diones / [S. Claessens, J. Jacobs, S. Van Aeken et al.]. // *J. Org. Chem.* – 2008. – Vol. 73. – P. 7555-7559.

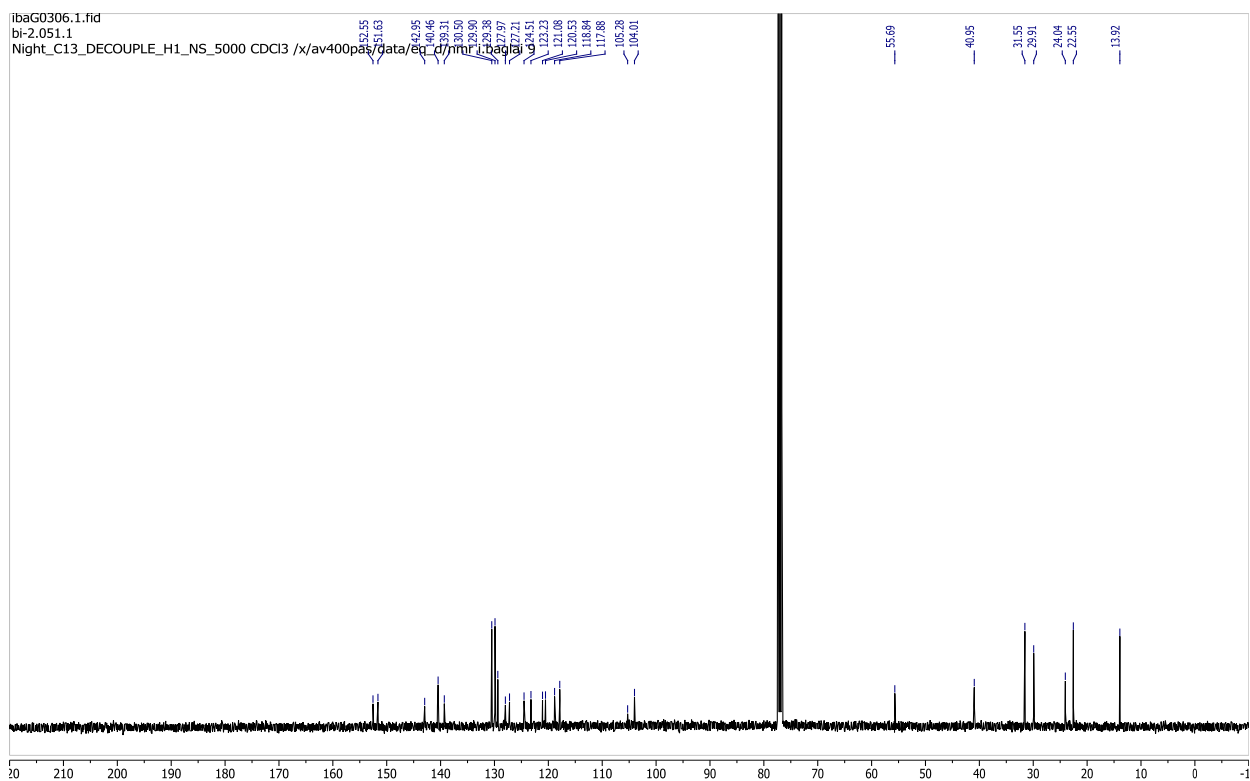
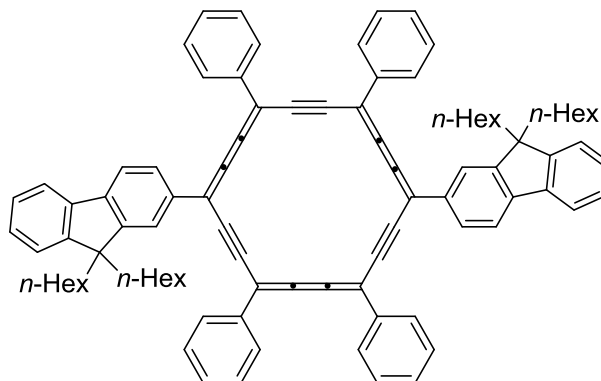
86. Deblander J. A New Synthesis of Benzo[f]isoindole-4,9-diones by Radical Alkylation and Bromomethylation of 1,4-Naphthoquinones / [J. Deblander, S. Van Aeken, J. Jacobs et al.]. // *Eur. J. Org. Chem.* – 2009. – P. 4882-4892.
87. Voitenko Z. V. On the reactivity of isoindolo[2,1-a]quinazoline-5-ones / [Z. V. Voitenko, O. I. Halaev, V. P. Samoilenko et al.]. // *Tetrahedron.* – Vol. 66. – P. 8214-8222.
88. Voitenko Z. V. Cycloaddition in Condensed Isoindoles. Part 3\*. Synthesis of Novel Tricyclic Derivatives of the 7-Azabenzonorbornene System / Z. V. Voitenko, V. P. Samoilenko // *Chem. Heterocyc. Compd.* – 2002. – Vol. 38, № 2. – P. 197-204.
89. Voitenko Z. Novel rearrangement in the reaction of 5-methyl-5H-iso-indolo [ 2 , 1-a ] benzimidazole with maleimide derivatives . Stereochemical and X-ray structural study / Z. Voitenko, V. Lyaskovskyy, G. Wolf, J. Jaud // *ARKIVOC.* – 2007. – № XV. – P. 90-100.
90. Hordiyenko O. V. Efficient preparation of N',N''-1H-isoindole-1,3-diylienedicarbohydrazides via 1,1,3-trichloro-1H-isoindole, and their characterization / [O. V. Hordiyenko, I. V. Rudenko, A. V. Biitseva et al.]. // *Tetrahedron.* – 2009. – Vol. 65. – P. 6218-6225.
91. Diana P. Nucleophilic substitutions in the isoindole series as a valuable tool to synthesize derivatives with antitumor activity / [P. Diana, A. Martorana, P. Barraja et al.]. // *Tetrahedron.* – 2011. – Vol. 67. – P. 2072-2080.
92. Levkov I. V. Synthesis and fluorescence properties of 4-aminobenzo[f]isoindole derivatives / [I. V. Levkov, Z. V. Voitenko, O. A. Zaporozhets et al.]. // *J. Chem. Res.* – 2011. – Vol. 35, № 4. – P. 209-213.
93. Reinhard H. Isoindole, I / H. Reinhard, H. Deuhel, D. Wolkenstein // *Chem. Ber.* – 1969. – Vol. 102. – P. 1357-1362.
94. Messerschmitt V. T. Uber Halogenpyrrole / V. T. Messerschmitt and U. Von Specht // *Liebigs Ann. Chem.* – 1971. – Vol. 751. – P. 50-59.
95. Jiao L. Synthesis and functionalization of asymmetrical benzo-fused BODIPY dyes / [L. Jiao, C. Yu, M. Liu et al.]. // *J. Org. Chem.* – 2010. – Vol. 75. – P. 6035-6038.
96. Войтенко З. В. Встановлення положення алкілування в 11H-ізоіндоло[2,1-а]хіназолін-5-оні / З. В. Войтенко, В. П. Самойленко, А. К. Тилтін, О. В. Туров // *Укр. Хим. Журн.* – 2001. – Т. 67, № 10. – С. 111-114.

97. Pearson R. G. Hard and Soft Acids and Bases / R. G. Pearson // *J. Am. Chem. Soc.* – 1963. – Vol. 85. – P. 3533-3539.
98. Войтенко З. В. Эстери о-(4-оксо-3,4-дигідро-2-хіназолініл)бензойної кислоти та похідні and 5,11-дигідроізоіндоло[2,1-а]хіназолінону-5 як модифікатори β-циклодекстринів / [З. В. Войтенко, С. О. Рудюк, В. П. Самойленко, С. В. Рябов та ін.]. // *Доповіді національної академії наук України.* – № 8. – С. 132-138.
99. Lightner D. A. The Dye-Sensitized Photooxygenation of N-Phenylpyrrole / D. A. Lightner, D. I. Kirk, R. D. Norris // *J. Heterocyclic Chem.* – 1974. – Vol. 11. – P. 1097-1098.
100. Theilacker W. Uber Isoindole III. 1.2.3-triphenyl-isoindol und sein peroxyd / W. Theilacker, W. Schmidt // *Liebigs Ann. Chem.* – 1957. – Vol. 605. – P. 43-49.
101. Lyaskovskyy V. V. 11H-Isoindolo[2,1-a]benzimidazoles (review) / V. V. Lyaskovskyy, Z. V. Voitenko, V. A. Kovtunencko // *Chem. Heterocyc. Compd.* – 2007. – Vol. 43, № 3. – P. 253-276.
102. Wilkinson F. Quantum Yields for the Photosensitized Formation of the Lowest Electronically Excited Singlet State of Molecular Oxygen in Solution / F. Wilkinson, W. P. Helman, A. B. Ross // *J. Phys. Chem. Ref. Data.* – 1993. – Vol. 22, № 1. – P. 113-262.
103. Bunnelle W. H. Preparation, Properties, and Reactions of Carbonyl Oxides / W. H. Bunnelle // *Chem. Rev.* – 1991. – Vol. 91, № 3. – P. 335-362.
104. Ковтуненко В. А. Конденсация о-бромметилбензойной кислоты с аминами / В. А. Ковтуненко, А. К. Тылтин, Т. Т. Добренко, Ф. С. Бабичев // *Укр. Хим. Журн.* – 1983. – Т. 49, № 10. – С. 1099-1103.
105. Бабичев Ф. С. Реакции о-хлорбензонитрила с аминами. 2. Конденсация о-хлорметилбензонитрила с эфирами антраниловой кислоты / Ф. С. Бабичев, А. К. Тылтин // *Укр. Хим. Журн.* – 1970. – Т. 36, № 2. – С. 175-178.

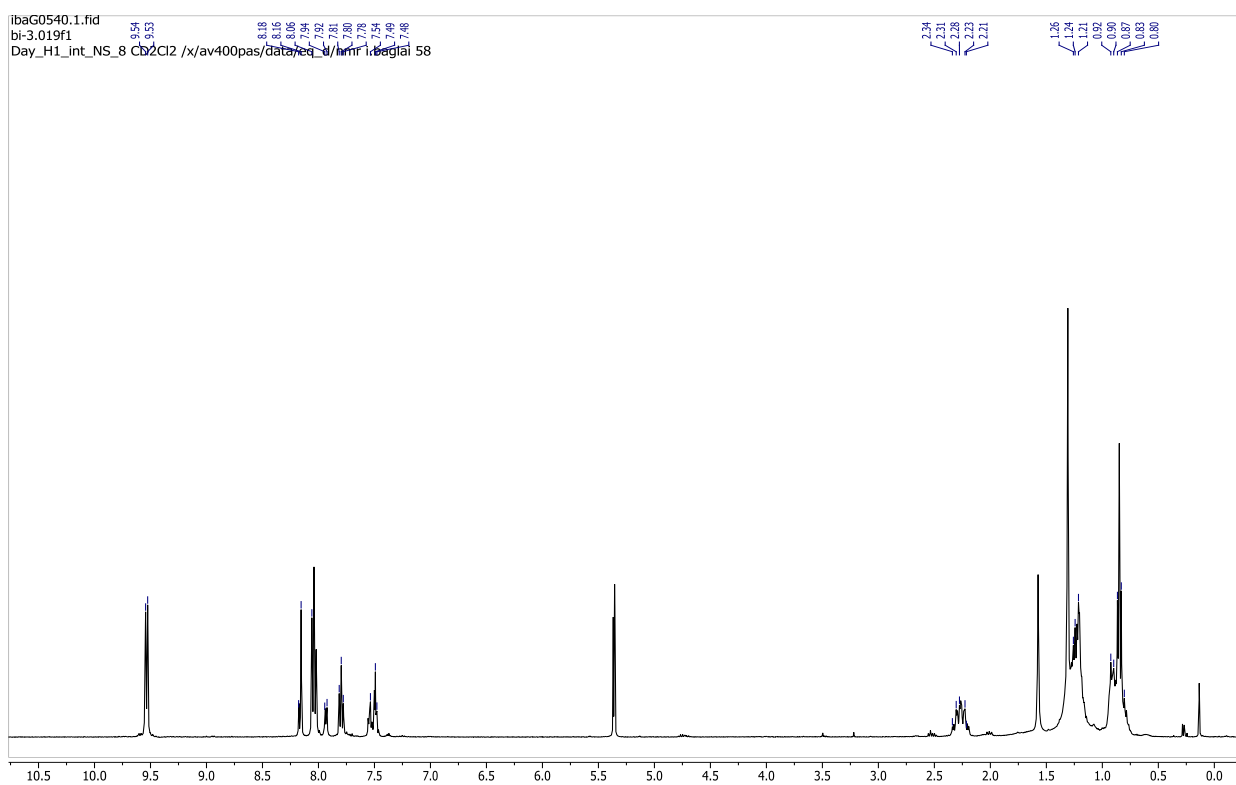
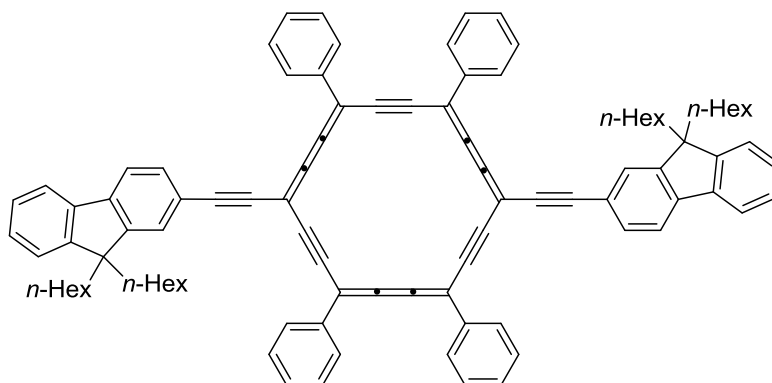


## ДОДАТКИ

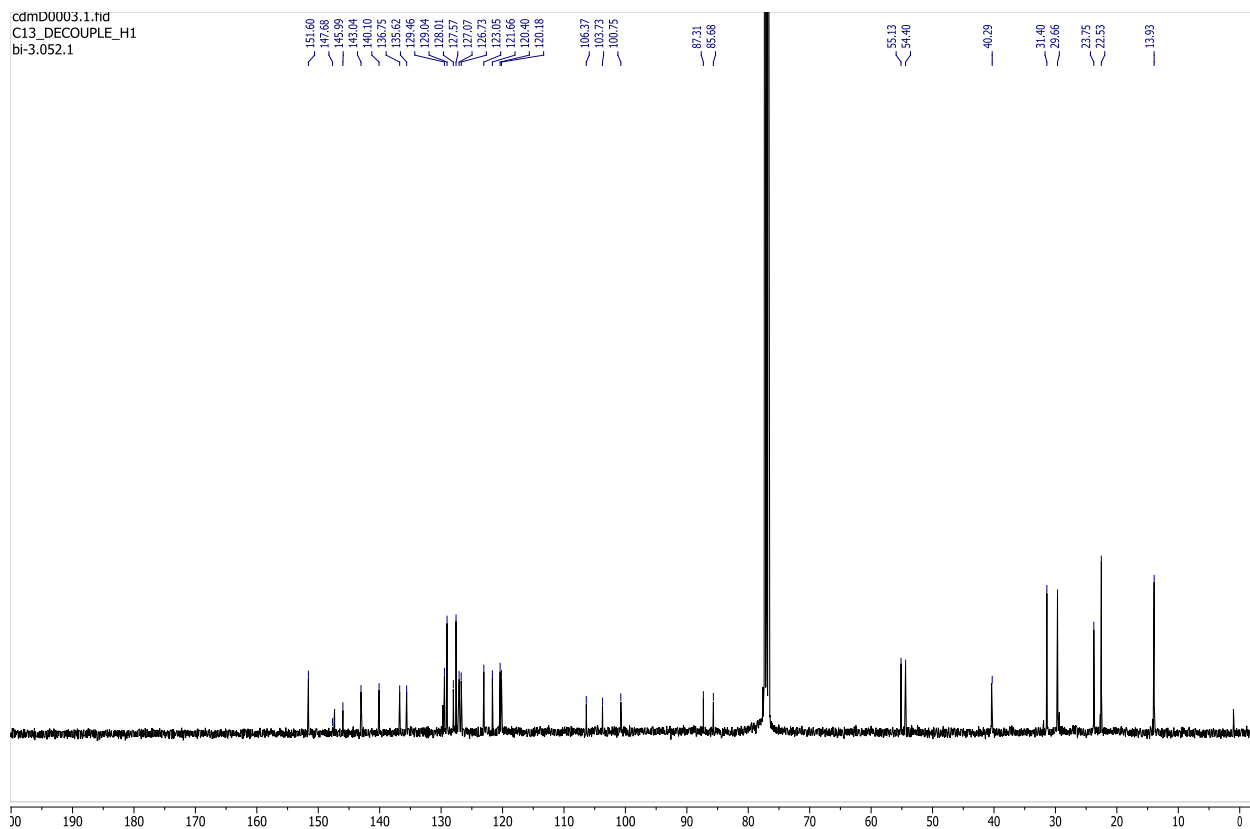
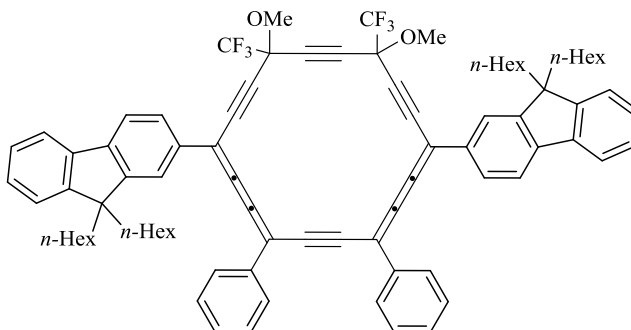
## Додаток А

Спектр  $^{13}\text{C}$  ЯМР сполуки **2.12** в  $\text{CDCl}_3$ 

## Додаток Б

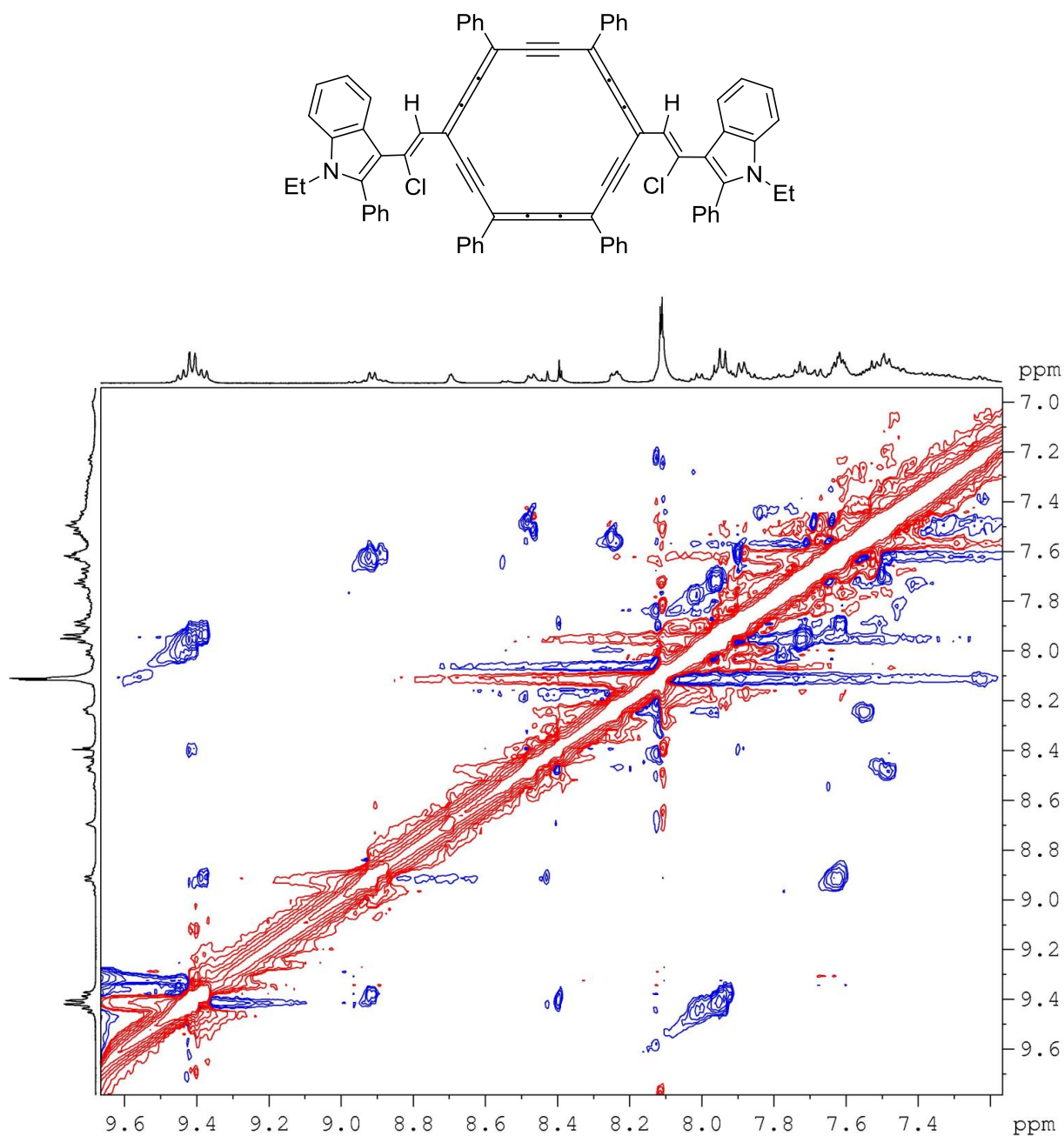
Спектр  $^1\text{H}$  ЯМР сполуки **2.13** в  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ 

## Додаток В

Спектр  $^1\text{H}$  ЯМР сполуки **3.23.3** в  $\text{CDCl}_3$ 

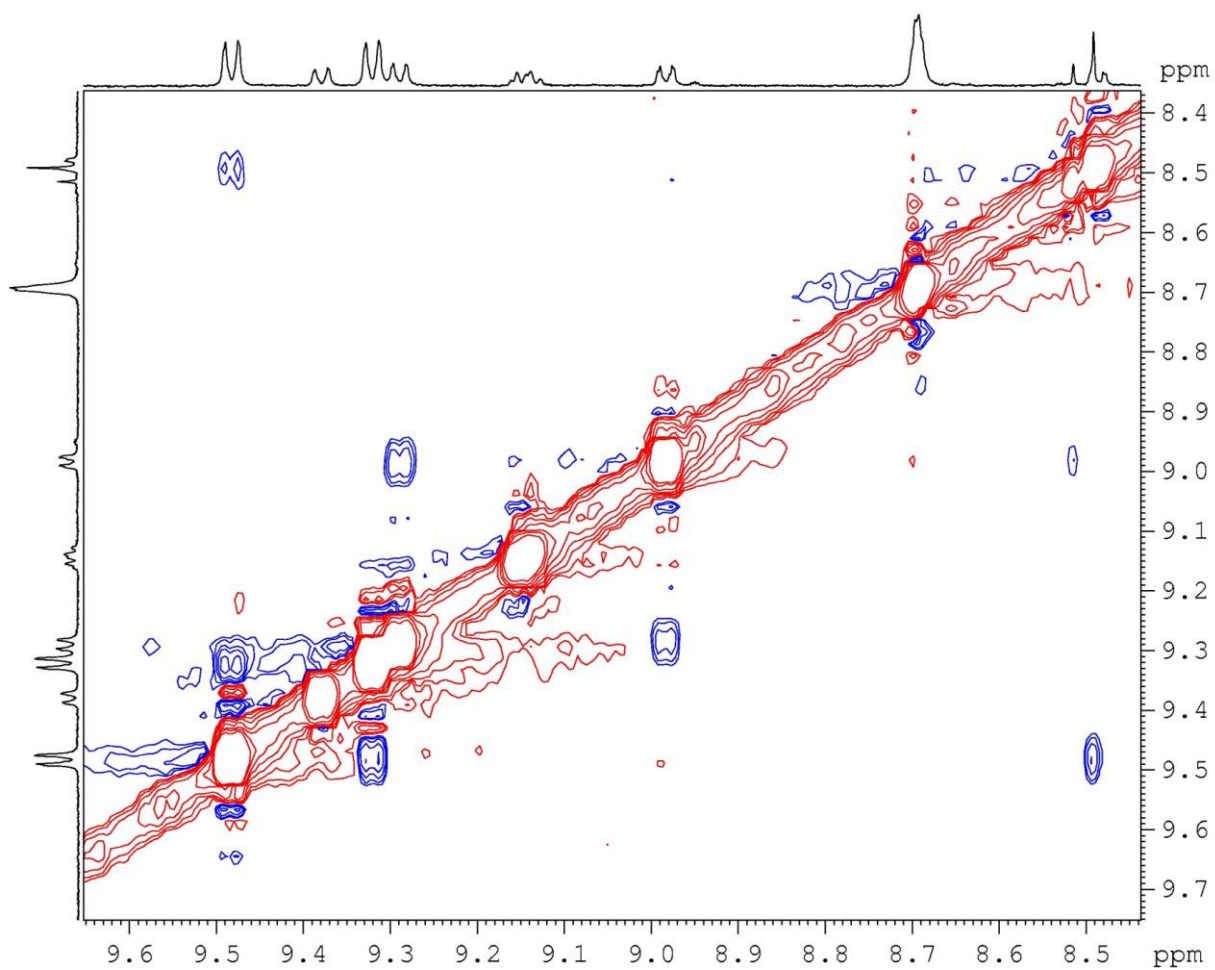
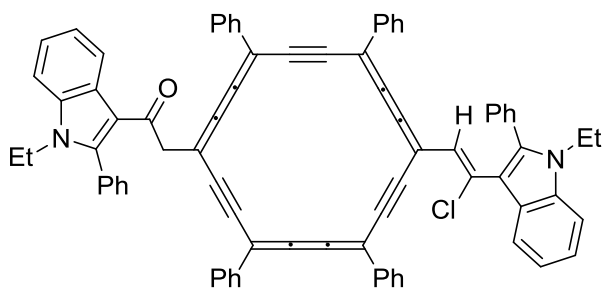
## Додаток Д

Загальний вигляд області ароматики сполуки **3.44** в спектрі  $^1\text{H}$  ЯМР в  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$   
(експеримент 2D-ROESY)



## Додаток Е

Загальний вигляд області ароматики сполуки **3.45** в спектрі  $^1\text{H}$  ЯМР в  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ .  
(експеримент 2D-ROESY)



## Додаток Ж

Кристалосграфічні дані сполук, які були дослідженні за допомогою РСА.

спол.	a, Å	b, Å	c, Å	$\alpha$ , °	$\beta$ , °	$\gamma$ , °	V, Å <sup>3</sup>	сингон	пр. гр.	Z	$\rho$ , мм <sup>-3</sup>	R	wR	S
<b>2.12</b>	8.6508 (3)	23.1726 (7)	17.3511 (6)	90	92.018 (2)	90	3476.1 (2)	монокл.	$P2_1/n$	2	0.064	0.0534	0.1502	1.021
<b>2.13</b>	26.535 (2)	26.535 (2)	11.1134 (9)	90	90	90	7824.72 (10)	тетраг.	$P4_2/n$	4	0.077	0.0745	0.2597	0.977
<b>3.31</b>	11.7650 (4)	12.2770 (4)	13.2538 (7)	84.895 (3)	71.579 (4)	80.329 (3)	1789.15 (14)	трикл.	$P\bar{1}$	2	3.594	0.0452	0.0581	1.092
<b>3.37</b>	9.095 (2)	26.610 (7)	11.307 (3)	90	110.389 (14)	90	2565.3 (12)	монокл.	$P2_1/c$	2	0.072	0.0596	0.1572	1.005
<b>3.41</b>	12.6271 (6)	9.3928 (5)	16.6616 (8)	90	111.954 (2)	90	1832.83 (16)	монокл.	$P2_1/n$	4	0.128	0.0379	0.0388	1.116
<b>3.44</b>	12.939 (6)	15.040 (7)	18.094 (8)	80.329 (19)	78.847 (18)	74.329 (18)	3301 (3)	трикл.	$P\bar{1}$	2	0.327	0.0884	0.2965	0.989
<b>4.4В</b>	10.4531 (5)	10.6908 (5)	11.1744 (5)	96.211 (2)	103.656 (2)	97.933 (2)	1188.92 (10)	трикл.	$P\bar{1}$	2	0.183	0.0549	0.0565	1.047
<b>4.11.2</b>	8.8753 (4)	10.0547 (4)	10.6142 (4)	64.768 (3)	67.583 (4)	79.728 (3)	791.94 (6)	трикл.	$P\bar{1}$	2	0.632	0.0454	0.0305	0.985
<b>4.17</b>	14.2706 (7)	12.7347 (6)	14.7793 (7)	90	90	90	2685.9 (2)	ромб.	$Pbca$	8	0.082	0.0435	0.0484	1.072
<b>4.18</b>	10.4664 (3)	11.1901 (3)	12.5314 (4)	83.001 (2)	75.099 (3)	88.381 (2)	1407.75 (8)	трикл.	$P\bar{1}$	4	0.794	0.0349	0.0472	1.013