

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ АВТОНОМНОЕ  
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ  
ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ  
«ЮЖНЫЙ ФЕДЕРАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»

*На правах рукописи*



**Цыбулин Семен Валерьевич**

**Олиго(арилен-этинилены) и 1,4-диарил-1,3-бутадиины  
на основе «протонной губки»: синтез и свойства**

Специальность: 1.4.3. Органическая химия

Диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук

Научный руководитель:  
Заслуженный деятель науки РФ  
доктор химических наук, профессор  
Пожарский А. Ф.

Ростов-на-Дону – 2022

*Автор выражает глубокую признательность Филатовой Екатерине Александровне за передачу знаний и навыков и открытие двери в науку, Пожарскому Александру Федоровичу за возможность работать и обучаться под руководством человека большого опыта и глубокого ума, Гулевской Анне Васильевне за трудолюбие и профессионализм, огромную помощь, поддержку и участие на всех этапах работы, Озерянскому Валерию Анатольевичу за отзывчивость и всестороннее содействие, а также всему коллективу кафедры органической химии химического факультета ЮФУ; Анне Владимировне Ткачук и Олегу Николаевичу Бурову за съемку ЯМР-спектров, Кириллу Юрьевичу Супоницкому (ИНЭОС РАН, г. Москва), Хорошиловой Олесе Валерьевне и Спиридоновой Дарье Валерьевне (СПбГУ, г. Санкт-Петербург), Демидову Олегу Петровичу (СКФУ, г. Ставрополь) за проведение рентгеноструктурных исследований, Чернышеву Анатолию Викторовичу за съемку спектров флуоресценции, Князеву Павлу Анатольевичу за проведение ЦВА измерений, Российскому фонду фундаментальных исследований за финансовую поддержку (гранты 19-03-00083 и 20-33-90017); а также любимой маме, родным, близким, друзьям, всем и всему, благодаря которым мы те, кто мы есть.*

## Оглавление

Введение.....	5
Глава 1 Синтез и свойства олиго(арилден-этиниленов) на основе нафталина.....	11
1.1 Методы синтеза и свойства динафтилацетиленов.....	11
1.1.1 Подходы классической органической химии.....	11
1.1.2 Реакция Соногаширы и родственные превращения.....	13
1.1.2.1 Методы с применением ацетилена или карбида кальция.....	15
1.1.2.2 Методы с применением триалкилсилилацетиленов.....	17
1.1.2.3 Методы с применением непредельных спиртов или кислот.....	23
1.1.2.4 Методы с применением ацетиленидов металлов.....	27
1.1.3 Прочие методы.....	29
1.1.4 Физико-химические свойства динафтилацетиленов.....	34
1.2 Методы синтеза и свойства олиго(нафтилен-этиниленов).....	42
1.2.1 Олигомеры с тремя нафталиновыми фрагментами.....	42
1.2.2 Высокомолекулярные олиго(нафтилен-этинилены).....	50
1.3 Методы синтеза и свойства динафтилбутадиенов.....	54
1.3.1 Реакция Глазера-Эглинтон-Хэя.....	55
1.3.1.1 Методы с применением терминальных алкинов.....	56
1.3.1.2 Методы с применением прочих субстратов.....	59
1.3.2 Другие реакции гомогенного катализа.....	61
1.3.3 Физико-химические свойства динафтилбутадиенов.....	65
Глава 2 Синтез и свойства олиго(арилден-этиниленов) на основе «протонной губки».....	72
2.1 Синтез димеров, тримеров и тетрамера 2–8.....	72
2.2 Протонирование-депротонирование.....	76
2.3 Рентгеноструктурные исследования.....	84
2.3.1 Молекулярная структура димера 2 и соли $2 \cdot 2\text{HBF}_4$ .....	84
2.3.2 Плоскостные и межплоскостные искажения тримера 8 и его солей.....	85
2.3.3 Кристаллическая структура соли $8 \cdot 3\text{HBF}_4$ .....	89
2.3.4 Кристаллическая структура соли $8 \cdot \text{HBF}_4$ .....	93
2.4 Электронные спектры поглощения и окислительно-восстановительные свойства....	94
2.4.1 Электронные спектры поглощения и окислительно-восстановительные свойства оснований.....	95
2.4.2 Электронные спектры поглощения солей.....	98

Глава 3 Синтез и свойства 1,4-диарил-1,3-бутадинов на основе «протонной губки».....	101
3.1 1,4-Диарил-1,3-бутадины, содержащие два и четыре фрагмента ДМАН.....	101
3.1.1 Синтез.....	101
3.1.2 Протонирование.....	107
3.1.3 Оптические и окислительно-восстановительные свойства.....	108
3.2 1,4-Диарил-1,3-бутадины на основе «протонной губки» с арилэтинильными заместителями в положениях 7 и 7'.....	110
3.2.1 Синтез.....	111
3.2.2 Рентгеноструктурные исследования.....	114
3.2.3 Оптические и окислительно-восстановительные свойства.....	118
Глава 4 Экспериментальная часть.....	124
4.1 Физико-химические измерения и общие указания.....	124
4.2 Получение ОАЭ на основе ДМАН.....	125
4.3 Получение олигомеров на основе ДМАН бутадинового и индольного типа.....	132
4.4 Получение олигомеров на основе ДМАН бутадинового типа с арилэтинильными фрагментами.....	138
Заключение.....	150
Список сокращений и условных обозначений.....	152
Список литературы.....	155

## Введение

**Актуальность и степень разработанности темы исследования.** Создание электронных и оптоэлектронных устройств, в которых активным элементом служат  $\pi$ -сопряженные органические материалы – одно из магистральных направлений современной науки, лежащих на стыке химии, физики и науки о материалах [1,2]. В сравнении с кремнием и германием сопряженные органические молекулы более технологичны в производстве, их ассортимент намного разнообразнее и, что особенно важно, они имеют высокие коэффициенты светопоглощения и, следовательно, лучшие перспективы использования в качестве хромофоров в оптоэлектронных устройствах.

С момента открытия электрической проводимости у допированного полиацетилена [3], удостоенного в 2000 году Нобелевской премии по химии, в этой области был достигнут значительный прогресс. Так, одним из перспективных классов органических молекул с расширенной сопряженной  $\pi$ -системой стали олиго(арилен-этинилены) (далее ОАЭ) – молекулы, состоящие из чередующихся ароматических ядер и тройных углерод–углеродных связей. На их основе созданы материалы для светодиодов и транзисторов [4–6], солнечных батарей [7,8], жидкокристаллических дисплеев [9,10], хемосенсоров [11] на катионы металлов [12,13], анионы [14,15], электронодефицитные ароматические соединения [16,17] и некоторые биомолекулы [18,19], фотосенсибилизаторы для фотодинамической терапии [20] и т. д. ОАЭ имеют существенные преимущества перед более высокомолекулярными (полимерными) системами этого типа, т. к. они монодисперсны и легче поддаются очистке. Наряду с этим ОАЭ имеют жесткую стержнеобразную структуру, способствующую более эффективному переносу заряда по сравнению с другими органическими полупроводниками [4]. Фотофизические свойства ОАЭ можно существенно изменять, варьируя концевые заместители и длину олигомера.

Общим методом синтеза ОАЭ является Pd/Cu-катализируемое сочетание по реакции Соногаширы. Метод позволяет варьировать длину олигомера, вводить разнообразные концевые заместители и сенсорные группы и, таким образом, изменять оптические и электронные характеристики материала. Поли- и олиго(арилен-этиниленам) посвящено немало публикаций и обзоров (см. главу 1 диссертации). Их анализ позволяет выделить следующие тенденции развития в данной области:

- 1) в большинстве случаев исследовались ОАЭ, содержащие *пара*-фениленовые фрагменты [10,13,17–19]. Заместителями чаще всего служили алкокси- и сложнэфирные группы,

позволяющие варьировать длину алкильной цепочки и, как следствие, гидрофобность и растворимость олигомера [13,15,20];

- 2) наиболее изучены олигомеры с тремя ароматическими фрагментами (коротко тримеры). Синтетические более труднодоступные тетра-, пентамеры и более протяженные олигомеры изучены меньше [7,10,13,20];
- 3) одна из заметных тенденций последнего времени – синтез ОАЭ с гетероциклическими или карбоциклическими фрагментами, отличными от фениленового [7,9,10,14];
- 4) повышенное внимание уделяется пуш-пульным хромофорам на основе ОАЭ, содержащим донорный и акцепторный заместители на противоположных концах сопряженной цепи. В подобной структуре имеет место внутримолекулярный перенос заряда, приводящий к эффективной поляризации вдоль  $\pi$ -сопряженной цепи. Поэтому соединения этого типа часто называют «молекулярными проводами» [18,21,22];
- 5) интерес исследователей вызывают и ОАЭ с более сложной нелинейной архитектурой, например, дендримерного типа [23].

В этой связи *целью настоящей диссертационной работы* явился синтез и исследование оптических и электронных характеристик ОАЭ, состоящих из чередующихся тройных углерод–углеродных связей и фрагментов 1,8-бис(диметиламино)нафталина **1** («протонной губки») (схема 1). Предполагалось, что высокая основность 1,8-бис(диметиламино)нафталина (далее ДМАН) ( $pK_a = 12.1$ ,  $H_2O$  [24]) и уникальные свойства хелатированного катиона ДМАН- $H^+$  **1·H<sup>+</sup>** [24,25] значительно расширят возможности для настройки электронных и фотофизических свойств олиго(арилена-этиниленов) на основе «протонной губки», в частности, за счет изменения степени протонирования, селективного протонирования-депротонирования определенного фрагмента ДМАН, а также эффекта возможного наложения электронной и протонной проводимости.

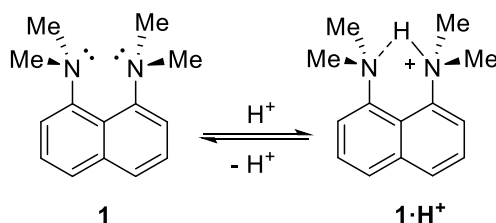
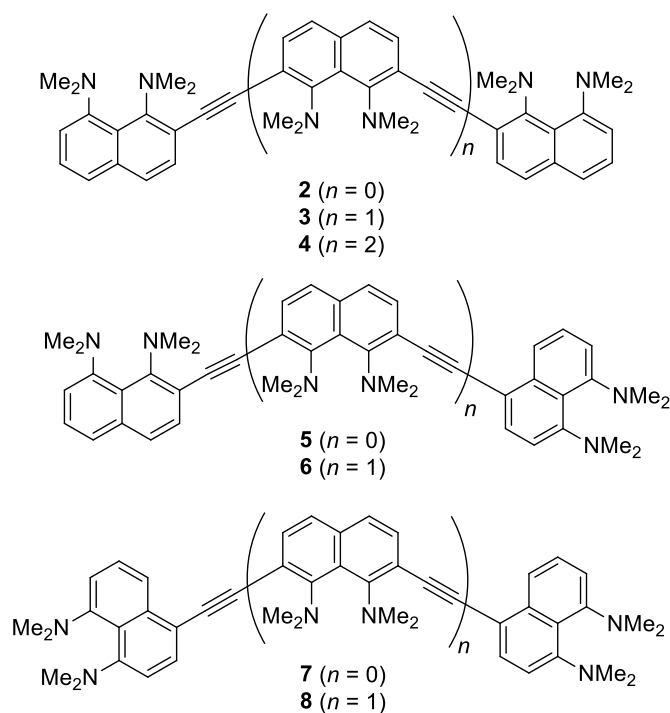


Схема 1

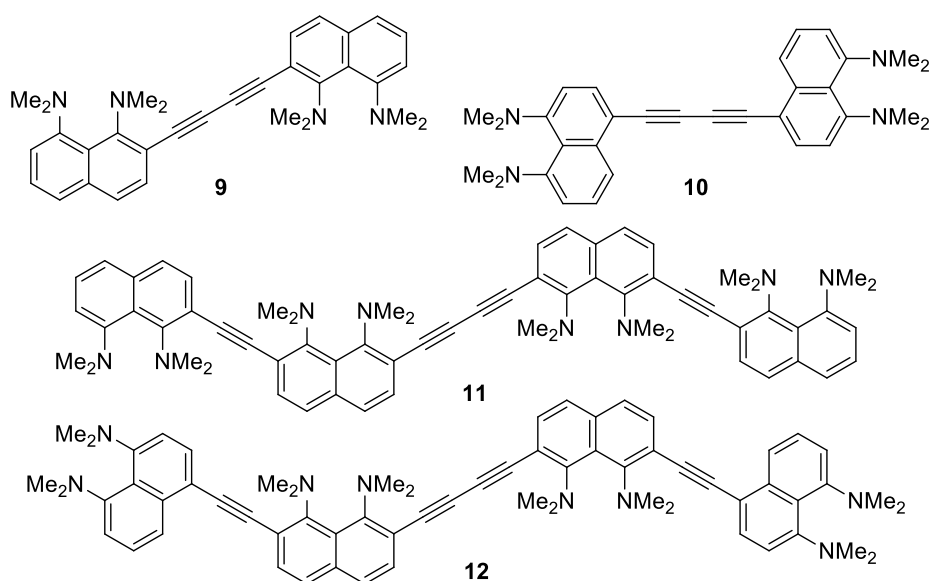
Для достижения указанной цели были сформулированы следующие *задачи исследования*:

- 1) осуществить синтез димеров **2**, **5**, **8**, тримеров **3**, **6**, **9** и тетрамера **4** с различными типами связывания фрагментов ДМАН (через положения 2 или 4) (Рисунок 1);



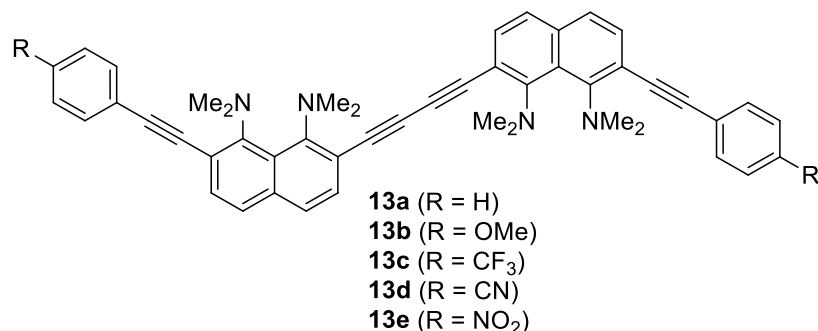
**Рисунок 1** – Целевые ОАЭ на основе ДМАН

- 2) осуществить синтез олигомеров на основе ДМАН с бутадиновым линкером – димеров **9**, **10** и тетрамеров **11**, **12** с различными типами связывания фрагментов ДМАН (через положения 2 или 4) (Рисунок 2);



**Рисунок 2** – Целевые ОАЭ на основе ДМАН с бутадиновым линкером

- 3) осуществить синтез олигомеров ДМАН пуш-пульного типа **13a–e** с бутадииновым линкером, несущих на концах цепи фенилэтинильные фрагменты с различными заместителями (Рисунок 3);



**Рисунок 3** – Целевые ОАЭ на основе ДМАН пуш-пульного типа с бутадииновым линкером и арилэтинильными заместителями

- 4) исследовать оптические свойства и другие физико-химические характеристики указанных олигомеров;
- 5) изучить процессы протонирования-депротонирования полученных олигомеров;
- 6) выполнить рентгеноструктурный анализ олигомеров на основе «протонной губки»;
- 7) выявить закономерности влияния структурной специфики олигомера (длины, типа связывания фрагментов ДМАН, природы линкера, наличия и природы концевых заместителей в терминальных ароматических фрагментах) на его свойства.

***Научная новизна, теоретическая и практическая значимость.***

С помощью каталитических реакций Соногаширы и Глазера-Хея осуществлен синтез серии ранее неизвестных олиго(арилэтиниленов) и 1,4-диарил-1,3-бутадиенов, содержащих два, три или четыре фрагмента «протонной губки», связанных через положения 2,2'; 2,4'; 4,4'; 2,2',7',4'' и 4,2',7',4''. Исходными веществами служили доступные галоген- и этинилпроизводные «протонной губки». Олиго(нафтилен-этинилены), в которых внутренние нафталиновые ядра связаны ацетиленовыми или бутадиеновыми мостиками через положения 2 и 7, к началу наших исследований известны не были.

Показано, что введение диметиламиногрупп в *peri*-положения нафталиновых колец приводит к существенному сдвигу максимумов поглощения в красную область и снижению потенциалов окисления по сравнению с таковыми для известных олигомеров на основе нафталина. Олигомеры, в которых фрагменты ДМАН связаны ацетиленовыми группами через положения 2 и 7, имеют более длинноволновые максимумы поглощения по сравнению с изомерами с другими типами связывания. Увеличение длины олигомера приводит к



уменьшению оптической ширины запрещенной зоны. Установлены эффекты насыщения удлинения цепи  $\pi$ -сопряжения олигомеров.

Несмотря на длительную историю химии «протонных губок», молекулы, содержащие в своем составе несколько суперосновных центров, практически не известны. В рамках диссертационной работы исследованы процессы протонирования-депротонирования полученных олигомеров на основе «протонной губки».

Продемонстрирована возможность настройки свойств олигомеров за счет протонирования фрагментов ДМАН. Рентгеноструктурные, спектральные, кислотно-основные и окислительно-восстановительные исследования в сочетании с квантово-химическими расчетами выявили большие различия между солями и основаниями синтезированных олигомеров. В частности, полностью протонированные олигомеры, в отличие от оснований, имеют жесткую стержнеобразную структуру и проявляют флуоресцентную активность.

С помощью  $^1\text{H}$  ЯМР спектроскопии установлен порядок протонирования-депротонирования полученных олигомеров. Показана возможность селективного монопротонирования 4,2',7',4''-тримера ОАЭ типа по центральному фрагменту ДМАН и выделения (в виде тетрафторбората) первого стабильного олигомерного монокатиона, что создает предпосылки проявления этим соединением уникальных электропроводящих свойств. Выявлены некоторые аномалии формирования кристаллической решетки полностью протонированного  $\text{HBF}_4$  4,2',7',4''-тримера ОАЭ типа.

Найдена существенная разница в реакционной способности изомерных 1,4-диарил-1,3-бутадиinov на основе ДМАН. Показано, что нагревание 4,4'-(буга-1,3-диин-1,4-диил)бис( $\text{N}^1, \text{N}^1, \text{N}^8, \text{N}^8$ -тетраметилнафталин-1,8-диамина) с анилином в присутствии  $\text{CuCl}$  приводит к гетероциклизации в N-фенилпиррол, замещенный по положениям 2 и 5 остатками ДМАН. В тех же условиях 2,2'-изомер трансформируется в производное 2,2'-дibenzo[g]индола через нуклеофильную атаку  $\text{NMe}_2$  группы на активированную металлокатализатором *орто*- $\text{C}\equiv\text{C}$  связь с последующим элиминированием N-метильной группы. По данным рентгеноструктурного анализа, полученное производное 2,2'-дibenzo[g]индола существует в кристаллах в необычной для биариллов цисоидной конформации.

**Методология и методы исследования.** В ходе выполнения диссертационной работы использовались современные экспериментальные методы синтетической органической химии, в частности, палладий-катализируемые реакции кросс-сочетания и металлоорганический синтез. Структура и физико-химические свойства полученных соединений исследовались с помощью рентгеноструктурного анализа (РСА), спектроскопии ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ , УФ, масс-спектрометрии высокого разрешения (HRMS), а также циклической вольтамперометрии (ЦВА). Кроме того, для оценки энергии протонированных форм проводились квантово-химические расчеты.

***Положения, выносимые на защиту.***

1. Синтез серии ранее неизвестных олигомеров на основе «протонной губки» двух типов: олиго(арилен-этиниленов), в которых два, три или четыре фрагмента 1,8-бис(диметиламино)нафталина связаны ацетиленовыми мостиками через положения 2, 4 и 7, и 1,4-диарил-1,3-бутадиенов, содержащих два и четыре фрагмента «протонной губки».

2. Рентгеноструктурные и спектральные исследования полученных олигомеров и анализ закономерностей изменения физико-химических свойств в данных рядах.

3. Изучение методом  $^1\text{H}$  ЯМР спектроскопии процессов протонирования-депротонирования полученных олигомеров.

4. Исследование реакционной способности 1,4-диарил-1,3-бутадиенов на основе протонной губки».

***Степень достоверности результатов.*** Представленные результаты работы подтверждены современными методами исследования и экспериментальными данными с хорошей сходимостью. Структуры полученных новых химических веществ охарактеризованы физико-химическими методами анализа на сертифицированном оборудовании.

***Апробация результатов диссертации.*** Результаты работы были представлены на V Всероссийской с международным участием конференции по химии гетероциклов «Новые направления в химии гетероциклических соединений» (Владикавказ, 2018 г.); на Всероссийской конференции «Взаимосвязь ионных и ковалентных взаимодействий в дизайне молекулярных и наноразмерных химических систем Chemsci-2019» (Москва, 2019 г.); на XII Международной конференции по химии для молодых ученых «Mendeleev-2021» (Санкт-Петербург, 2021 г.).

***Публикации.*** Основное содержание диссертационной работы отражено в 3 научных статьях и 3 тезисах докладов на конференциях.

***Объем и структура диссертации.*** Диссертация состоит из четырех глав. Первая представляет собой литературный обзор методов получения и свойств олиго(арилен-этиниленов) на основе нафталина. Вторая глава посвящена синтезу и свойствам нового типа ОАЭ, в котором фрагменты ДМАН соединены ацетиленовыми мостиками. В третьей главе описываются олигомеры ДМАН, содержащие бутадиеновый линкер. Четвертая глава – экспериментальная часть. В конце диссертации приведены выводы и список цитированной литературы. Работа изложена на 170 страницах, иллюстрирована 52 рисунками, 14 таблицами. Список литературы включает 197 наименований.

## Глава 1. Синтез и свойства олиго(арилен-этиниленов) на основе нафталина (литературный обзор)

Олиго(нафтилен-этинилены) – олигомеры, построенные из чередующихся фрагментов нафталина и тройных углерод–углеродных связей. В отличие от олиго(фенилен-этиниленов), соединения этого класса менее изучены. Однако в литературе имеется достаточно примеров их синтеза и исследования свойств. В настоящем литературном обзоре рассматриваются способы получения олиго(нафтилен-этиниленов) и их производных, в том числе имеющих в составе бутадиинный фрагмент, а также их физико-химические свойства.

### 1.1 Методы синтеза и свойства динафтилацетиленов

Существует два типа симметричных динафтилацетиленов, в которых два нафталиновых остатка соединены этинильным мостиком через положения  $\alpha$  или  $\beta$ , а также несимметричный изомер с  $\alpha$ - и  $\beta$ -нафтильными фрагментами. В данном разделе обсуждаются описанные в литературе методы их получения, механизмы, достоинства и недостатки. Методы сгруппированы по трем подразделам: классические подходы органической химии, реакция Соногаширы и прочие методы. Также рассматриваются спектральные характеристики и некоторые другие физико-химические свойства динафтилацетиленов.

#### 1.1.1 Подходы классической органической химии

Впервые о получении  $\beta$ -динафтилацетилена **16** заявил немецкий химик Грабовски в статье 1878 года [26]. Для его получения нафталин нагревали в дымящей серной кислоте с хлоралем, что приводило к образованию смеси  $\alpha$ - и  $\beta$ -динафтилтрихлорэтана, которые разделялись при перекристаллизации (Схема 2), однако  $\alpha$ -изомер выделить в чистом виде не удавалось. Последующая обработка хлорпроизводного **15** цинковым порошком приводила к дегидрогалогенированию и формированию ацетиленового производного нафталина **16**, имеющего  $T_{пл}$  225 °С.

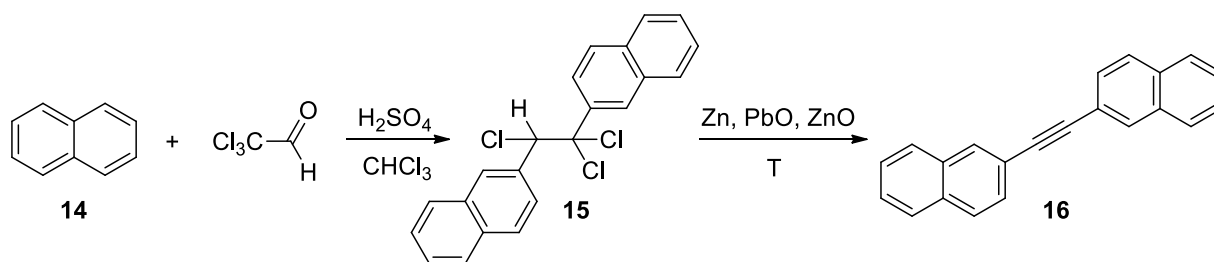


Схема 2

Одна из первых обширных работ по получению и изучению динафтилацетиленов была опубликована в 1970 году [27]. Первой стадией синтеза  $\alpha$ - и  $\beta$ -динафтилацетиленов было получение дикетонов **19** и **20** из соответствующих карбоновых кислот **17** и **18** (Схема 3). Затем кипячением с гидразингидратом в пропанолу синтезировали дигидразоны **21** и **22**, которые далее окисляли оксидом ртути(II), получая 1,1'-динафтилацетилен **23** и 2,2'-динафтилацетилен **16** с выходами 79 и 77 %, соответственно. В качестве окислителя использовался и  $\text{Ag}_2\text{O}$ , выходы этинильных продуктов при этом увеличивались до 95 % [28]. Для обоих продуктов уточнили точки плавления: 129 °С для соединения **23** и 228–229 °С для  $\beta$ -изомера **16**. На основании этого авторы статьи указали, что раннее сообщение о синтезе  $\alpha$ -динафтилацетилена [29] неверно, поскольку приведенная в нем точка плавления соответствует  $\beta$ -производному. Таким образом, это первая статья, в которой описано получение  $\alpha$ -динафтилацетилена **23**, в то время как его  $\beta$ -изомер **16** был получен за век до этого.

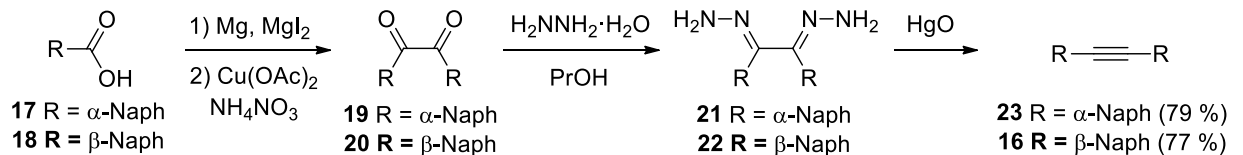


Схема 3

Другой синтетический подход к изомерным динафтилацетиленам основан на внутримолекулярной реакции Виттига [30]. Необходимые реактивы Виттига – илиды **32** и **33** – получали из бромпроизводных **28** и **29** и трифенилфосфина (Схема 4). Дальнейшее взаимодействие с хлорангидридами соответствующих нафталинкарбоновых кислот приводило к динафтилацетиленам **23** и **16**, однако выходы продуктов не указаны.

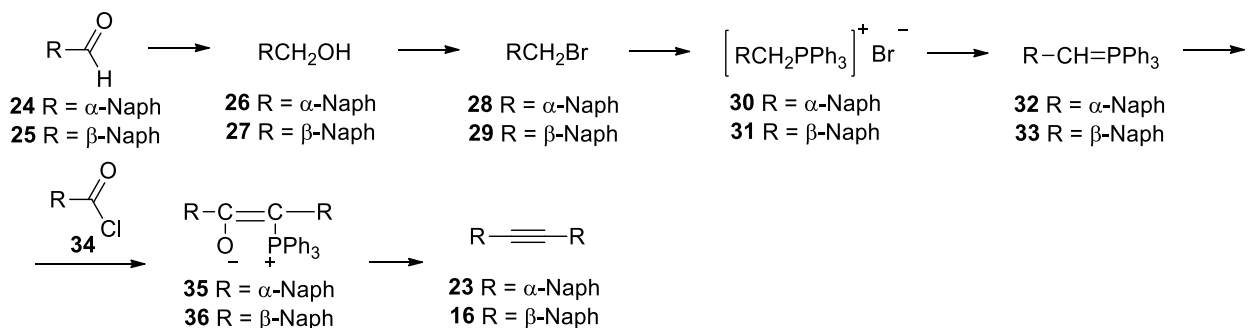


Схема 4

Также в качестве одного из эффективных методов получения динафтилацетилена **23** была предложена перегруппировка дихлорсульфида **39** в присутствии трифенилфосфина и

трет-бутилата калия (Схема 5) [31]. Авторы статьи не обсудили механизм данного превращения.

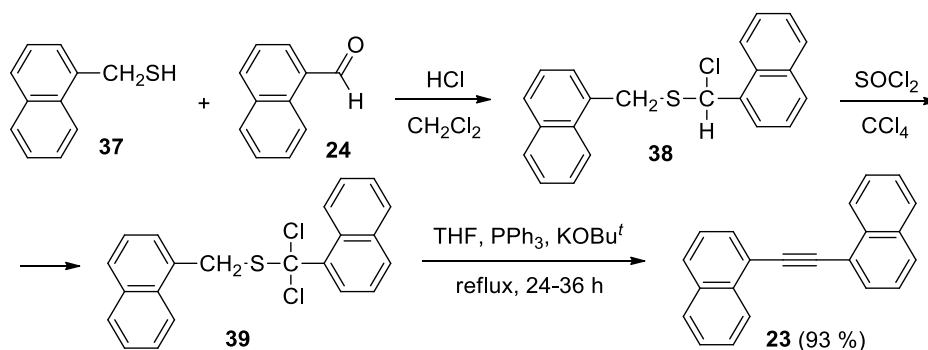


Схема 5

Еще одним ранним методом получения диарилацетиленов стал способ, включающий катализируемое NiCl<sub>2</sub> или CoCl<sub>2</sub> взаимодействие реактивов Гриньяра с три- или тетрахлорэтиленом [32]. На схеме 6 в качестве примера приведена реакция (2-метилнафталин-1-ил)магнийбромида **40** и трихлорэтилена. При этом наряду с динафтаилацетиленом **41** из реакционной смеси выделяли также бинафтил **42** и в значительном количестве продукт гидролиза реактива Гриньяра **43**. Методика имела и другие недостатки. В частности, использование в этой реакции незамещенного по положению 2 (нафталин-1-ил)магнийбромида приводило к преимущественному образованию бинафтильного производного, в то время как динафтаилацетилен выделяли в следовых количествах. Данный метод со всеми побочными продуктами и плохой воспроизводимостью, тем не менее, был важной вехой в истории развития металлорганического синтеза и металлокатализа.

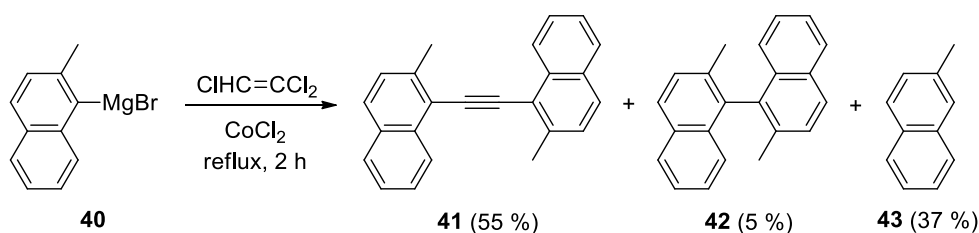


Схема 6

### 1.1.2 Реакция Соногаширы и родственные превращения

В связи с бурным развитием каталитических реакций и металлорганического синтеза в середине–конце прошлого века, одними из важнейших инструментов в органической химии стали реакции гомогенного катализа, позволившие получать различные труднодоступные

соединения с высокими выходами и за меньшее количество стадий. В химии ацетиленов таким инструментом и по сей день является реакция Соногаширы.

Реакция Соногаширы в классическом исполнении представляет собой катализируемую палладием реакцию кросс-сочетания между терминальными алкинами и галогенидами или трифлатами с добавлением в качестве сокатализатора солей меди, лигандов и основания в инертной атмосфере [33]. В роли палладиевых катализаторов чаще всего используют  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ ,  $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$  или  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ , медных – галогениды меди(I), лигандов – трифенилфосфин, а основания – алкиламины или поташ. Инертная атмосфера достигается пропусканием азота, углекислого газа или аргона через реакционную колбу. Механизм реакции (Схема 7) включает насыщение палладия фосфиновыми лигандами и переход в Pd(0) (если использовались комплексы Pd(II)). Затем следует стадия окислительного присоединения – внедрение палладия в связь C–X. В ходе последующего трансметаллирования пересекаются каталитический цикл палладия с «медным» циклом. Последняя стадия – восстановительное элиминирование с регенерацией катализатора и выделением продукта сочетания **46**. Сокаталитический цикл меди состоит из взаимодействия  $\text{CuX}$  с ацетиленовым субстратом **45** с последовательным образованием  $\pi$ -комплекса **49** и ацетиленида меди **50**, при этом отрыву терминального ацетиленового протона способствует основание.

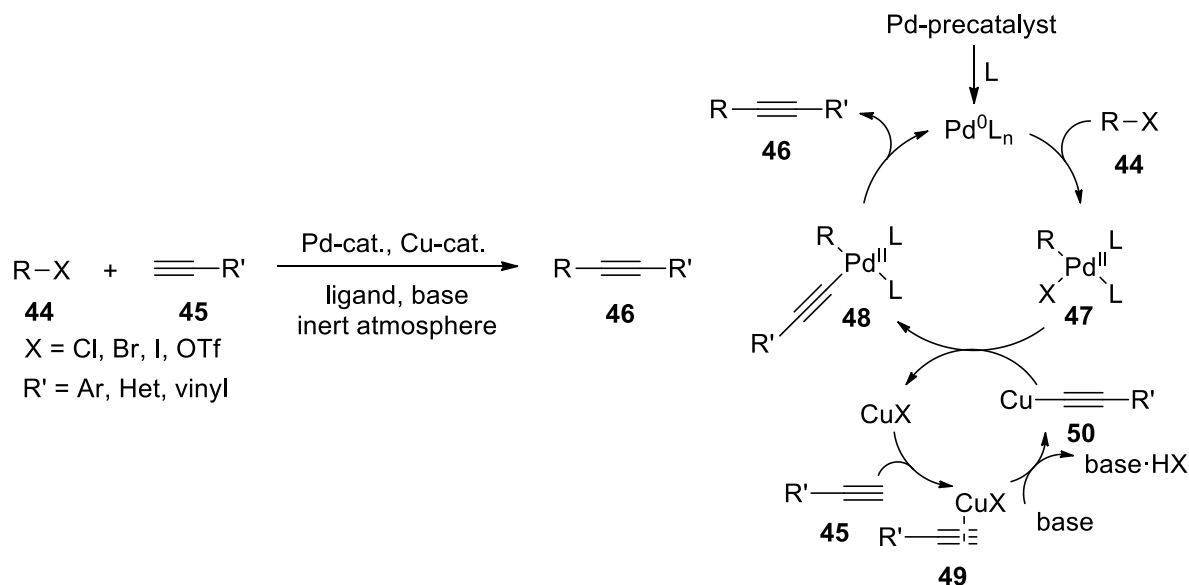


Схема 7

Данный синтетический подход по праву считается одним из наиболее эффективных в получении различных ацетиленовых производных, а также в построении новых углерод–углеродных связей в принципе [34,35]. За практически полувековой период существования реакция обзавелась самыми разнообразными вариациями и модификациями [36].

Некоторые из этих модификаций, осуществленные в синтезе динафтилацетиленов, будут рассмотрены в данном разделе. В подавляющем большинстве методик в качестве субстратов применяют нафтилгалогениды, и в зависимости от реагента, используемого в качестве источника ацетиленовой связи, отличаются условия процессов и их механизмы. В связи с этим методы разделены по принципу применяемого в них ацетиленового синтона.

### 1.1.2.1 Методы с применением ацетилена или карбида кальция

Самый очевидный источник тройной углерод–углеродной связи для реакции Соногаширы – это сам газообразный ацетилен. Так, 1,1'-динафтилацетилен **23** можно синтезировать в классических условиях реакции Соногаширы, пропуская газообразный ацетилен через реакционную колбу и проводя процесс при комнатной температуре, в результате чего продукт образуется с высоким выходом 92 % (Схема 8) [37]. Его 2,2'-диметилпроизводное **41** также можно получить пропусканием газообразного ацетилена через раствор пиперидина, но при нагревании [38]. Таким же образом было получено и другое *орто*-производное **60**, содержащее бутинилокси-группы.

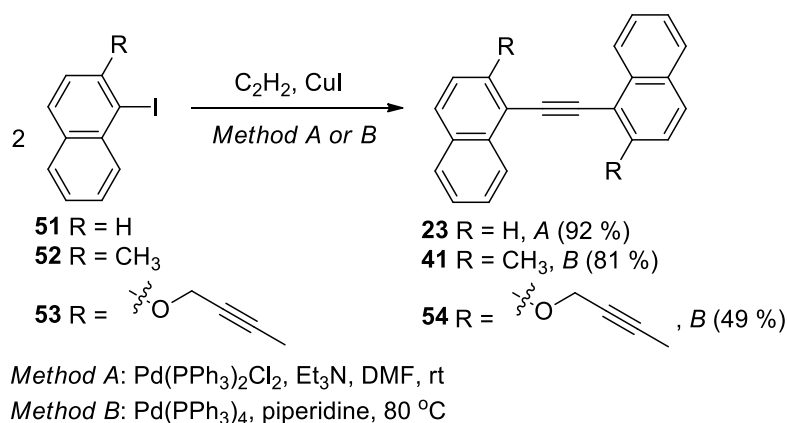


Схема 8

Работа с газообразным ацетиленом в качестве реагента имеет свои ограничения в практическом использовании (непрерывное пропускание газа через раствор, воспламеняемость, необходимость проведения реакций в малополярных абсолютных растворителях), но преодолеть этот недостаток можно, применяя карбид кальция. Методики на его основе предполагают выделение газообразного ацетилена *in situ* [39]. Так α-динафтилацетилен **23** можно получить из 1-йоднафталина **51** с применением избытка карбида кальция с практически количественным выходом при комнатной температуре (Схема 9) [40].

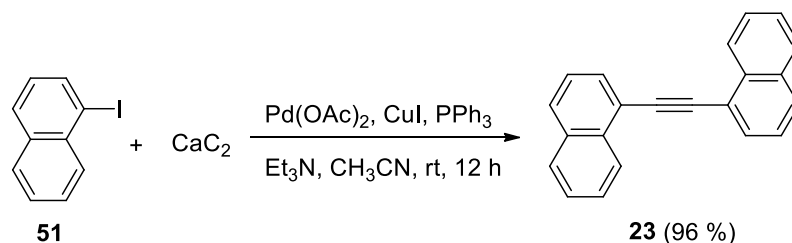
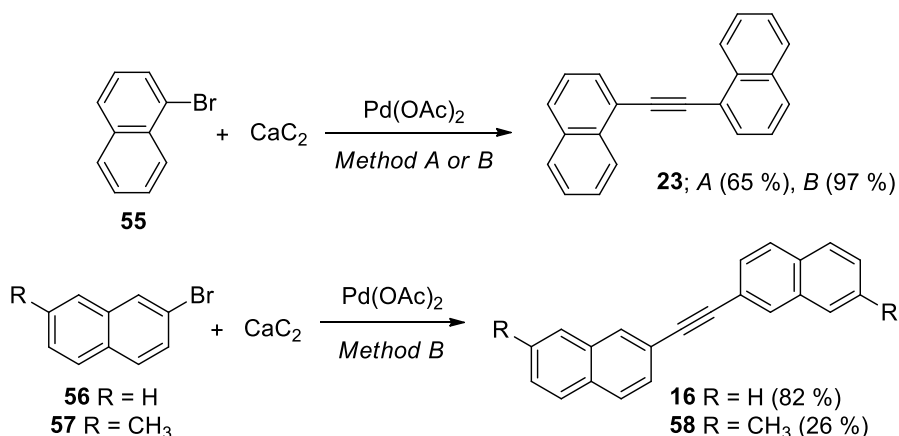


Схема 9

1-Бромнафталин также способен вступать в реакцию Соногаширы с карбидом кальция. Но в этом случае при использовании стандартного трифенилфосфина в качестве лиганда, соли меди(II) и тетрабутиламмонийфторида в роли основания процесс протекает лишь при повышенной температуре с выходом 65 % (Схема 10) [41]. Однако, применяя специфический аминокосфиновый лиганд (*N,N*-диизопропил-1,1-дифенилфосфинамин) в присутствии  $\text{K}_2\text{CO}_3$  в ТГФ, можно получить  $\alpha$ -динафтилацетилен **23** при более низкой температуре с количественным выходом и, что важно, без добавления медного сокатализатора [42]. В этих же условиях  $\beta$ -изомер **16** образуется с выходом 82 %, а его 7,7'-диметилпроизводное **58** – с выходом 26 % [43].



*Method A:*  $\text{PPh}_3$ ,  $\text{Cu}(\text{acac})_2$ ,  $\text{TBAF} \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{DMSO}$ ,  $90^\circ\text{C}$ , 24 h

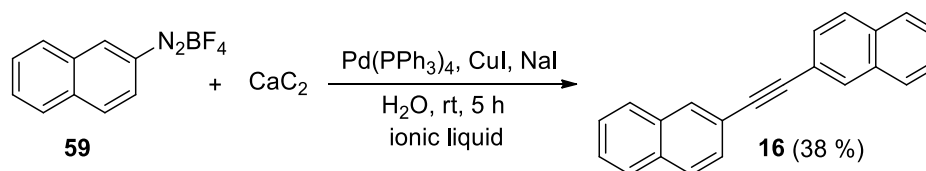
*Method B:*  $i\text{Pr}_2\text{N-PPH}_2$ ,  $\text{K}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{THF}$ ,  $65^\circ\text{C}$ , 12 h

Схема 10

Хотя галогениды и являются наиболее часто применяемыми субстратами в реакции Соногаширы, круг подходящих реагентов ими не ограничивается. Так  $\beta$ -динафтилацетилен **16** можно получить из соли нафтилдiazония **59** и  $\text{CaC}_2$  в ионной жидкости, состоящей из холин хлорида и мочевины 1:2 (Схема 11) [44]. Выход продукта в данном случае оказывается невелик (вероятно, по стерическим причинам), однако это одно из немногих сообщений, в которых в качестве электрофильной компоненты в реакциях кросс-сочетания изучаются соли арилдiazония. К достоинствам данного метода можно отнести возможность проведения



реакции в аэробных условиях, при комнатной температуре и с использованием нетоксичного растворителя, который можно многократно использовать, что соответствует принципам зеленой химии [45]. В данном случае механизм реакции не отличается от процессов с участием галогенидов и трифлатов: Pd(0) также внедряется в связь C–N, а затем происходит отщепление молекулярного азота.



**Схема 11**

### 1.1.2.2 Методы с применением триалкилсилилацетиленов

Одним из самых распространенных ацетиленовых синтонов в реакциях кросс-сочетания является триметилсилилацетилен, поскольку он, являясь жидким реагентом, удобнее в работе, чем газообразный ацетилен, а силильная защитная группа легко снимается в присутствии сильных кислородсодержащих оснований, фторид-анионов, карбонатов щелочных металлов [46,47]. Другие кремниевые производные ацетилена, например, бис(триметилсилил)ацетилен или другие триалкилсилилацетилены – менее популярные исходные вещества [48]. Наличие защитных групп в ацетиленовом синтоне означает, что проведению реакции Соногаширы будет предшествовать отщепление силильной группы *in situ*. Существуют и примеры направленной активации связи C–Si, но в этом случае круг субстратов ограничен, выходы продуктов меньше, а также требуется добавка солей меди в большом количестве – минимум 0.5 мол.% [49]. Поэтому для получения симметричных диарилацетиленов чаще применяют постадийный или одnoreакторный каскадный подходы.

В постадийном подходе после проведения реакции Соногаширы с использованием триалкилсилилацетилена из продукта удаляют защитную силильную группу, выделяя этинилпроизводное, которое затем вводят во вторую реакцию Соногаширы. Поскольку снятия защитных групп *in situ* в процессе реакции не производится, как правило, условия таких процессов мягче и не требуют специальных добавок или сильного нагревания. Так, предварительно полученные снятием силильной или другой защиты этинилпроизводные нафталина можно вводить в реакцию Соногаширы с йоднафталинами, получая продукты с высокими выходами при комнатной температуре: α-динафтилацетилен **23** и β-изомер **16** [50], 4,4'-дизамещенные α-динафтилацетилена **65** [50] и **66** [51], несимметричные 5,5'-дизамещенные с диметиламино- и нитрогруппами **71–73** [52,53], а также 2,7,2',7'-тетразамещенные **77** и **78** [54]

(Схема 12). Стоит отметить, что при сочетании ацетилена **62** с дигалогенидом **64** проведение реакции при комнатной температуре способствует хемоселективности процесса: замещение брома в ароматических соединениях происходит при более высоких температурах в сравнении с йодпроизводными. Более низкий выход динитропроизводного **72** в ряду 5,5'-дизамещенных  $\alpha$ -динафтилацетиленов связан с низкой растворимостью продукта.

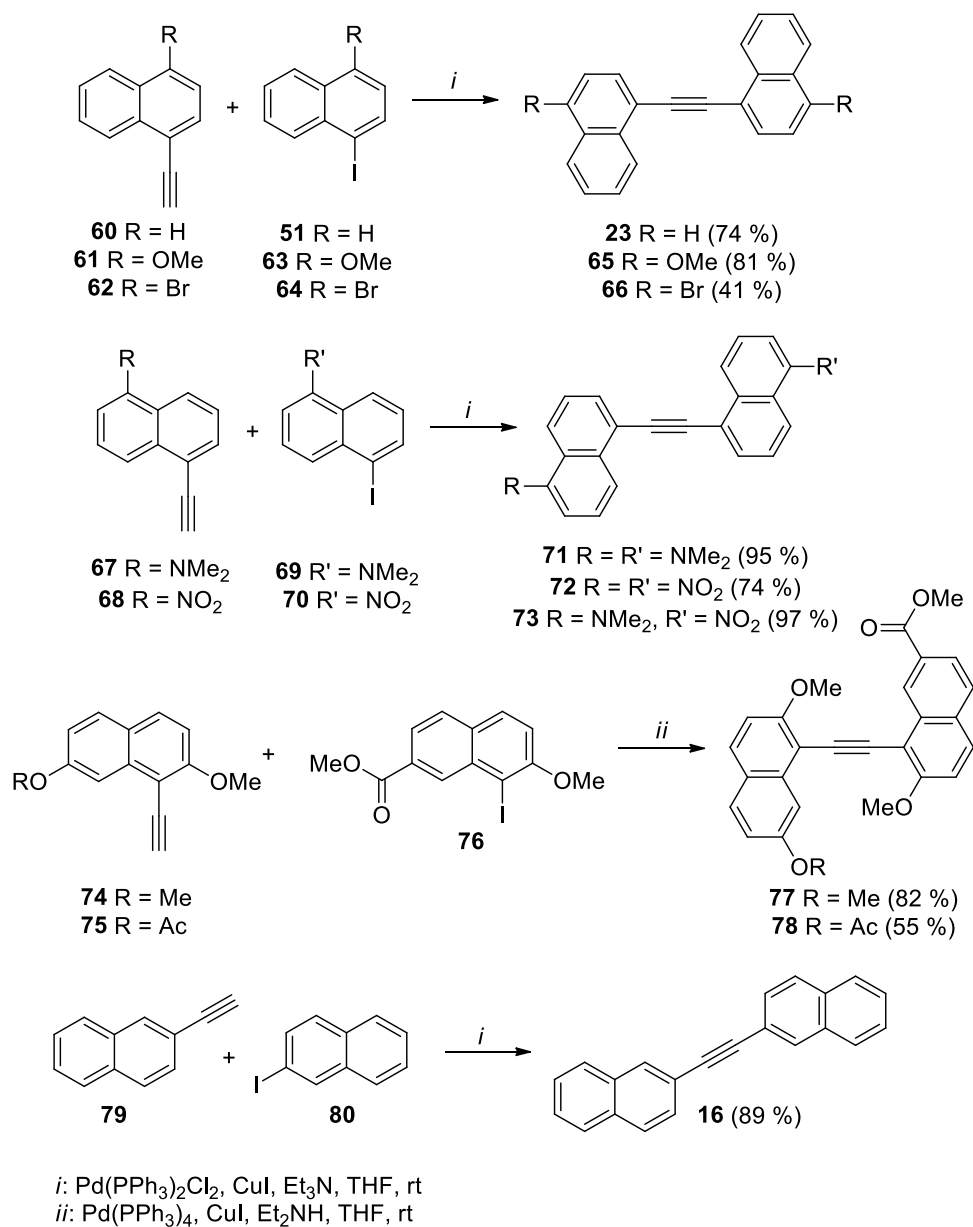


Схема 12

В синтезе *орто*-гидроксиметильного производного  $\alpha$ -динафтилацетилена **84** (Схема 13) также применялся постадийный подход: сочетание йодида **81** с триизопропилсилилацетиленом, десилилирование продукта **82** тетрабутиламмонийфторидом и взаимодействие полученного таким образом терминального алкина **83** с йоднафталином **81** [38].

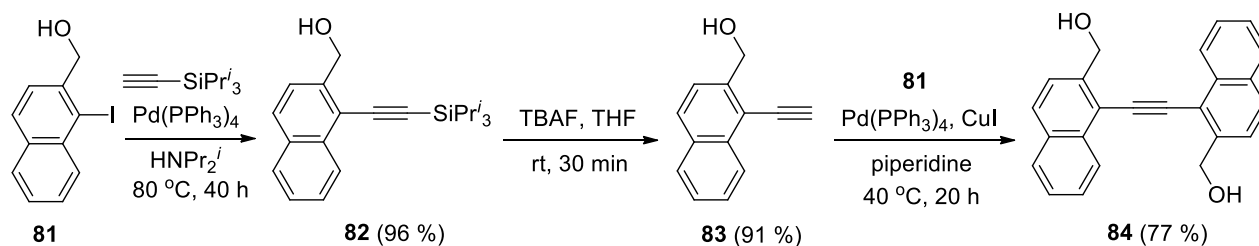


Схема 13

При использовании в качестве субстратов нафтилбромидов динафтилацетилены, как правило, образуются с меньшими выходами, чем в синтезах с участием нафтильодидов. Так, выход 6,6'-диалкоксизамещенных  $\beta$ -динафтилацетилена **91–93**, полученных в соответствии со схемой 14, в отдельных случаях не превышал 23 % [55–57].

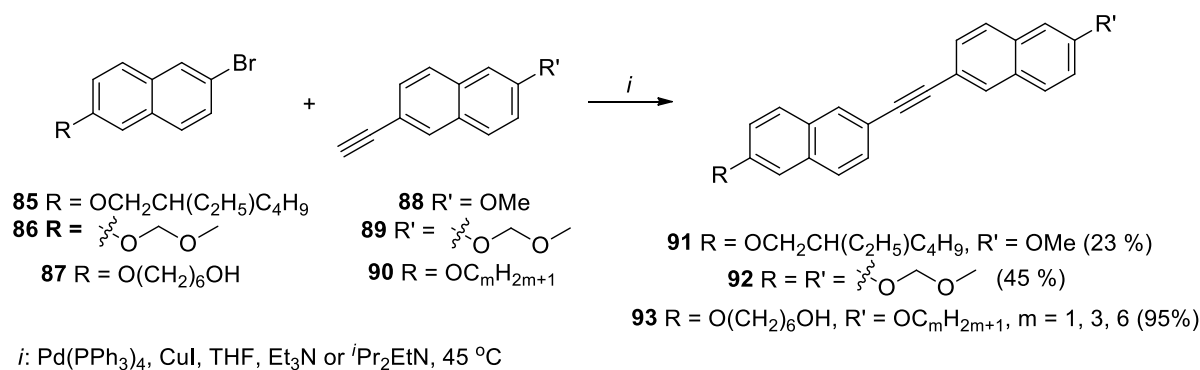
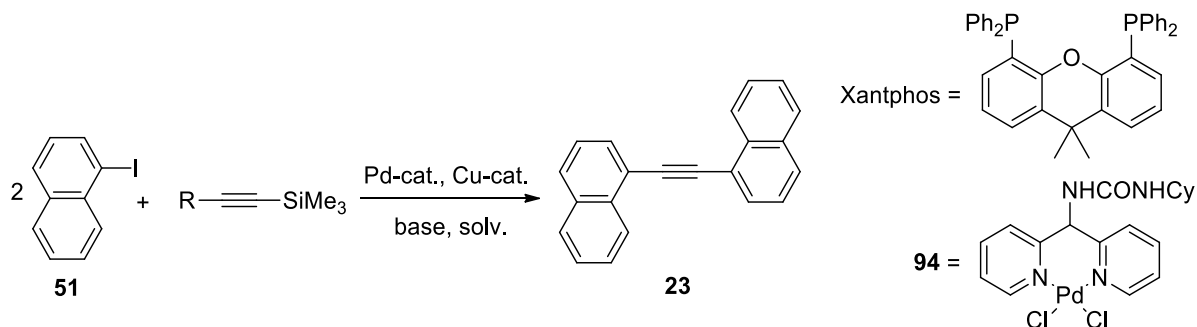


Схема 14

В одnoreакторных методах получения динафтилацетиленов с применением триалкилсилильных производных ацетилена, как правило, в качестве субстрата используют йоднафталин. Процесс включает сочетание указанных компонентов по Соногашире, за которым следует *in situ* снятие триметилсилильной защиты, после чего протекает вторая реакции Соногаширы. Для успешного осуществления синтеза в реакционную смесь необходимо добавлять основания или реагенты, способствующие снятию защитной группы. Так, при получении в стандартных условиях реакции Соногаширы (Таблица 1, метод 1) динафтилацетилены образуются с невысокими выходами: 40 % для  $\alpha$ -динафтилацетилена **23** и 32 % для его  $\beta$ -изомера **16** [58]. При использовании каталитической системы Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/CuI/DBU в бензоле с добавлением воды (метод 2) процесс протекал без нагревания с выходом 69 % [59]. Реакции в присутствии TBAF – эффективного агента десилилирования – позволяет получить продукт **23** с выходом 83 % также при комнатной температуре (метод 3) [60]. Использование дорогостоящих специфических каталитических систем (методы 4, 5), хотя

и позволяет проводить реакцию в «безмедных» условиях (метод 5), но не ведет к заметному увеличению выхода продукта [61,62].

**Таблица 1** – Условия проведения реакции Соногаширы между 1-йоднафталином и триметилсилил- или бис(триметилсилил)ацетиленом



Метод	R	Катализатор	Сокатализатор	Осн-е	Растворитель	T, °C	Выход, %
1	H	Pd(PPh <sub>3</sub> ) <sub>4</sub>	CuI	Et <sub>3</sub> N	ДМФА	55	40
2	H	Pd(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	CuI	DBU	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> , H <sub>2</sub> O	rt	69
3	SiMe <sub>3</sub>	Pd(PPh <sub>3</sub> ) <sub>4</sub>	CuI	ТВАФ	ТГФ	rt	83
4	H	Pd(OAc) <sub>2</sub>	Cu(Xantphos)I	Cs <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	ДМФА	60	82
5	H или SiMe <sub>3</sub>	<b>94</b>	–	ТВАА	NMP	110	79
6	H	PdNPS	–	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub> OH, CH <sub>3</sub> CN	40	86

Один из современных трендов каталитической химии – реакции с участием наночастиц переходных металлов [63]. Так, система, включающая в себя наночастицы палладия, позволяет синтезировать  $\alpha$ -динафтилацетилен **23** с выходом 86 % (Таблица 1, метод 6) [64]. Преимуществом данной методики является возможность повторного использования системы практически без потери каталитической активности, которая, тем не менее, происходит вследствие постепенной агломерации наночастиц. Кроме того, реакция протекает без добавления солей меди, при отсутствии лигандов и практически без нагревания. Механизм процесса неизвестен, но очевидно, реакция протекает на поверхности наночастиц.

Следуя методу 2 (Таблица 1), сочетанием двукратного избытка 1,8-дийоднафталина **95** с триметилсилилацетиленом удалось получить также 8,8'-дийодпроизводное  $\alpha$ -динафтилацетилена **96** с невысоким выходом 22 % (Схема 15). Очевидно, низкий выход продукта связан с возможностью дальнейшего протекания процессов кросс-сочетания **96**, а также побочным протеканием окислительной димеризации промежуточно образующихся этинильных производных, и, как следствие, полимеризацией/осмолением реакционной массы

[65]. При взаимодействии диiodида **95** с 1,8-бис(триметилсилилэтинил)производным **97** с невысоким выходом образуется циклический продукт **98** (Схема 15) [66].

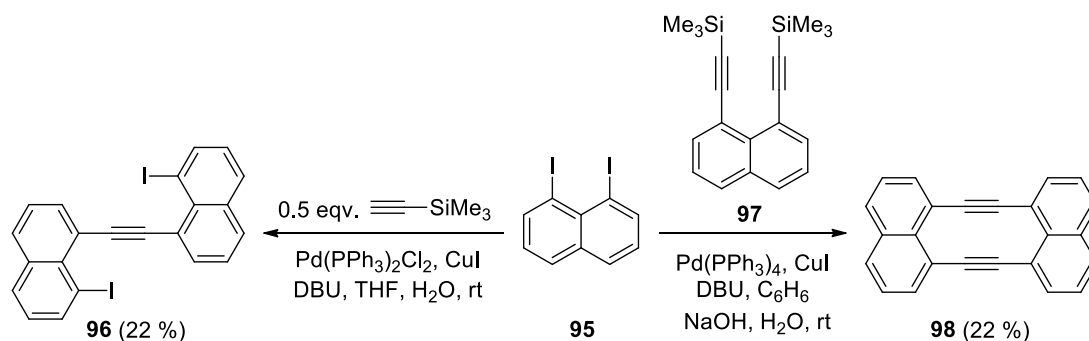
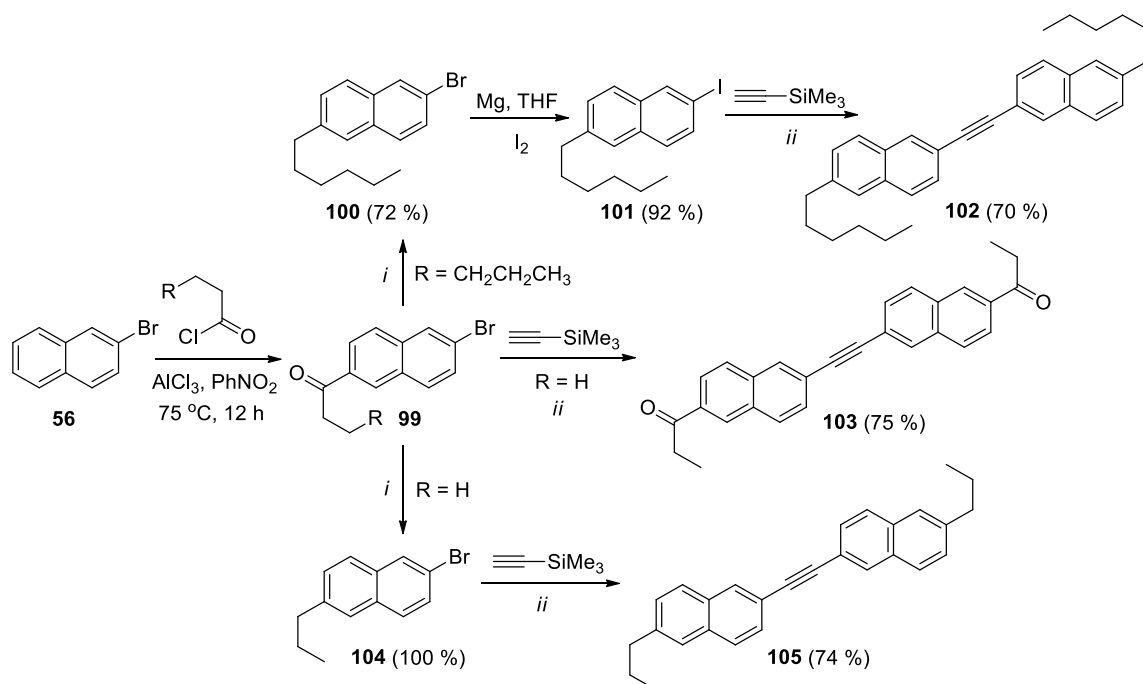


Схема 15

Бромнафталины также способны выступать в качестве субстратов в одnoreакторных превращениях с участием триалкилсилилацетиленов. Так,  $\beta$ -динафтилацетилен **16** с выходом 86 % можно получить по методу 2 (Таблица 1), но при 48-часовом нагревании при 60 °С [67]. В тех же условиях дипропионил- и дипропилпроизводные  $\beta$ -динафтилацетилена **103** и **105** были синтезированы из соответствующих бромидов **99** и **104** с выходом 75 и 74 %, соответственно (Схема 16). Однако для эффективного синтеза гексилпроизводного **102** 2-бром-6-гексилнафталин **100** сначала переводили в йодид **101**, который затем вводили в сочетание с триметилсилилацетиленом [68].



i:  $\text{Et}_3\text{SiH}$ ,  $\text{CF}_3\text{COOH}$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $2\text{ h}$

ii:  $\text{Pd(PPh}_3)_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{CuI}$ ,  $\text{DBU}$ ,  $\text{H}_2\text{O}/\text{toluene}$ ,  $60\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $48\text{ h}$

Схема 16

В последние годы внимание химиков-синтетиков привлекают ацилфториды, поскольку оказалось, что они способны вступать в различные реакции кросс-сочетания [69]. Так, взаимодействие 1-нафтоилфторида **106** с бис(триметилсилил)ацетиленом дает 1,1'-динафтилацетилен **23** с выходом 52 % (Схема 17) [70]. И хотя данный подход демонстрирует не очень высокие выходы и требует значительного нагревания, тем не менее, расширяет наши представления о каталитических реакциях кросс-сочетания.

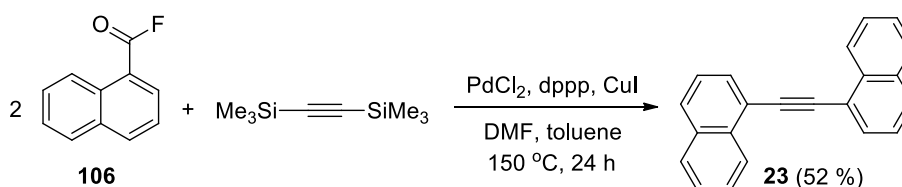


Схема 17

Предполагаемый механизм превращения представлен на схеме 18, его отличие от классического каталитического цикла реакции Соногаширы в следующем. Процесс начинается с внедрения Pd(0) в связь C–F, после чего происходит лигандный обмен фтора на этинильный лиганд с формированием комплекса **108**. Затем, не отщепляя ацильный лиганд, палладий внедряется в связь C(O)–Ar (реакция, обратная внедрению ненасыщенного лиганда CO в связь C–Pd), давая комплекс **109**. Отщепление CO и восстановительное элиминирование Pd(0) дают конечный продукт. Примечательно, что метод не требует основания, как в классическом варианте Pd-катализируемых реакций. Причина направленной активации связи C–Si в силилацетилене либо медью(I), либо, как показал контрольный опыт без добавки CuI, самим палладиевым комплексом **107**, в склонности кремния к формированию термодинамически стабильной связи Si–F.

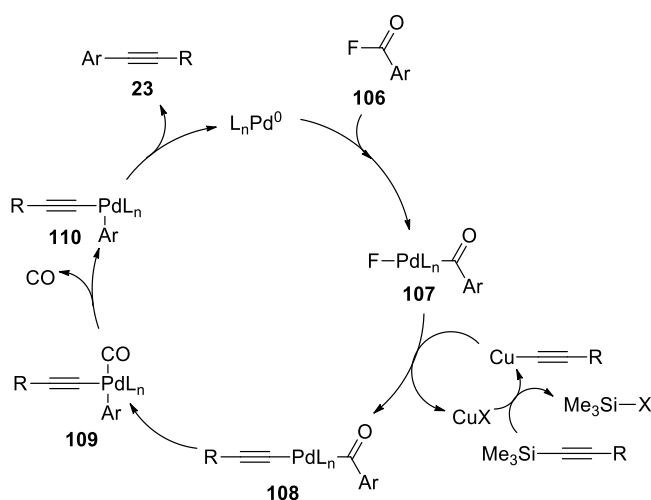


Схема 18

### 1.1.2.3 Методы с применением непредельных спиртов или кислот

Непредельные спирты Фаворского также применяют в органическом синтезе в качестве ацетиленового синтона с защитной группой [71]. Их использование в реакциях кросс-сочетания основано на обратимости реакции Фаворского, при которой защитная группа отщепляется в виде кетона (ретро-реакция Фаворского) под действием сильных оснований (как правило, KOH) и нагревания (Схема 19). Генерируемый таким образом ацетиленид-анион **113** далее участвует в каталитическом цикле реакции Соногаширы.

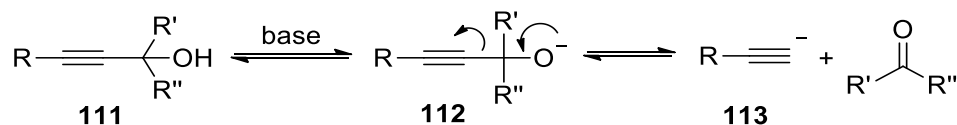


Схема 19

Синтезы динафтацетиленов с использованием спиртов Фаворского проводили в две стадии с выделением продуктов на каждой из них. Схема 20 иллюстрирует синтез  $\beta$ -динафтацетилена **16** из 2-бромнафталина **56** и 1-этинил-циклогексанола [72]. Образующийся в классических условиях реакции Соногаширы интернальный алкин **114** был введен во взаимодействие с бромидом **56** в той же каталитической системе, но с добавлением KOH в качестве основания. В ходе этого превращения, очевидно, вначале протекала ретро-реакция Фаворского с отщеплением циклогексанона и образованием 2-этинилнафталина. Последний вступал в реакцию сочетания по Соногашире с 2-бромнафталином, образуя **16**.

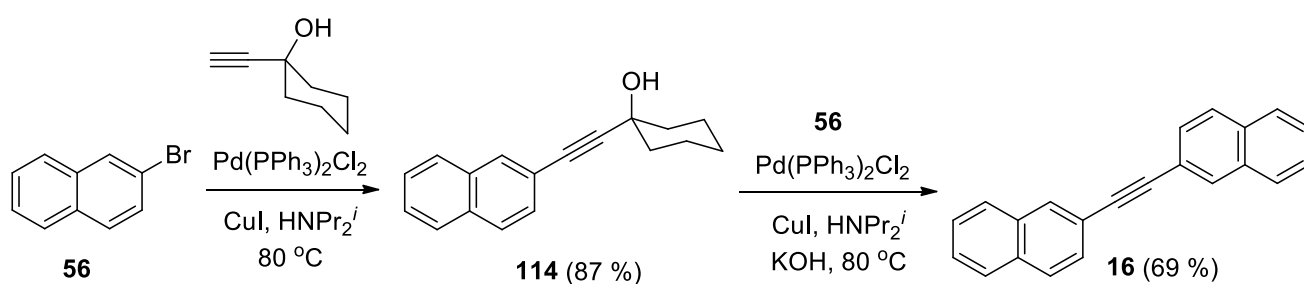


Схема 20

Описан и однореакторный процесс с участием этинилциклогексанона, протекающий при большем нагревании и использовании KOH в качестве основания (Схема 21) [73].

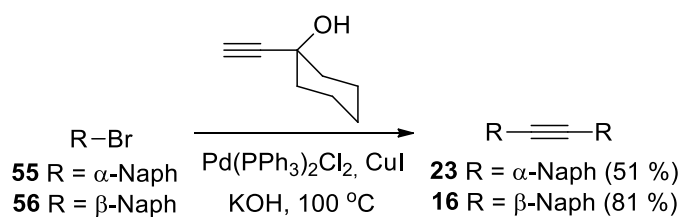


Схема 21

Среди непредельных спиртов в реакциях Соногаширы чаще других используется 2-метил-3-бутин-2-ол [74]. Например, он служил синтетическим эквивалентом ацетилена в однореакторном синтезе диметоксипроизводного  $\beta$ -динафтилацетилена **116** из 2-йод-6-метоксинафталина **115** (Схема 22) [75].

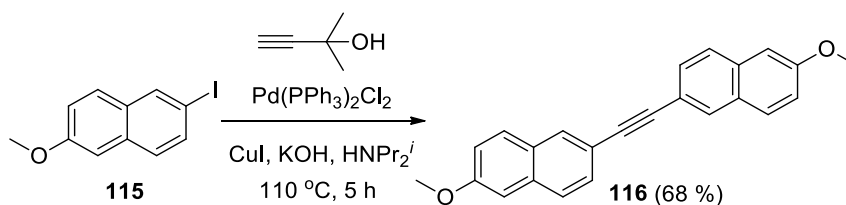


Схема 22

При проведении реакции Соногаширы со спиртами Фаворского, как и в случае с триалкилсилилацетиленами, используются различные лигандные системы. Так, использование циклогексилфосфинового комплекса палладия позволяет осуществить сочетание 2-метил-3-бутин-2-ола даже с 1-хлорнафталином **117** [76], хотя, как известно, неактивированные органохлориды менее активны в каталитических реакциях кросс-сочетания, чем йодиды и бромиды (Схема 23) [77]. Реакция протекает с очень высоким выходом динафтилацетилена **23**. Ее очевидным преимуществом является бóльшая синтетическая доступность хлорнафталина по сравнению с йод- и бромнафталинами, а также тот факт, что она не требует соли меди в качестве сокатализатора. Недостатками можно считать использование палладиевого комплекса со специфическим лигандом, чувствительным к влаге и воздуху, весьма высокую температуру синтеза и практически стехиометрические добавки карбоната цезия.

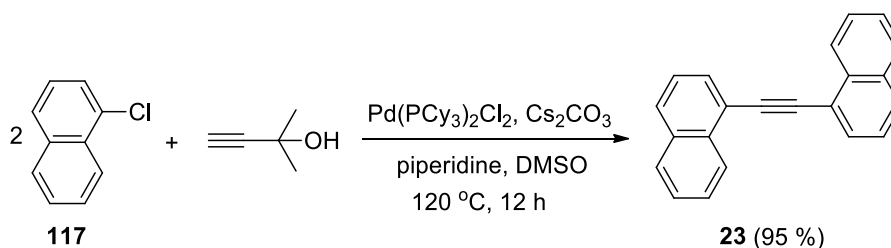


Схема 23



Сравнительно недавно в реакциях кросс-сочетания стали использовать непредельные и ароматические кислоты благодаря их способности к декарбоксилированию в условиях палладиевого катализа [78]. В качестве источника ацетиленовой связи в одnoreакторных каскадных модификациях реакции Соногаширы применяют пропаргиловую и ацетилендикарбоновую кислоты, которые, соответственно, претерпевают одну и две стадии декарбоксилирования.

Согласно квантово-химическим расчетам, механизм декарбоксилирования диссоциативный (Схема 24). Исходный палладиевый комплекс претерпевает лигандный обмен с формированием комплекса **120**, в котором Pd координирует карбоксильный кислород и тройную углерод–углеродную связь. В итоге C–C связь между *sp*-гибридным и карбонильным углеродами ослабевает и разрывается, высвобождая молекулу CO<sub>2</sub>, а образующийся ацетиленидный комплекс палладия **123** участвует далее в каталитическом цикле реакции Соногаширы [79]. Важно отметить, что, поскольку в ходе такого процесса образуется ацетиленид палладия, это избавляет от необходимости добавления медного сокатализатора, целью которого в классическом механизме реакции Соногаширы и является активация терминального алкина и последующее трансметаллирование. Механизм также справедлив для  $\alpha,\beta$ -ненасыщенных и ароматических кислот, в то время как энергетический барьер декарбоксилирования насыщенных кислот слишком велик. Для ацетиленкарбоновых кислот соответствующий энергетический барьер ниже, чем для ароматических, и эти данные хорошо коррелируют с СН-кислотностью.

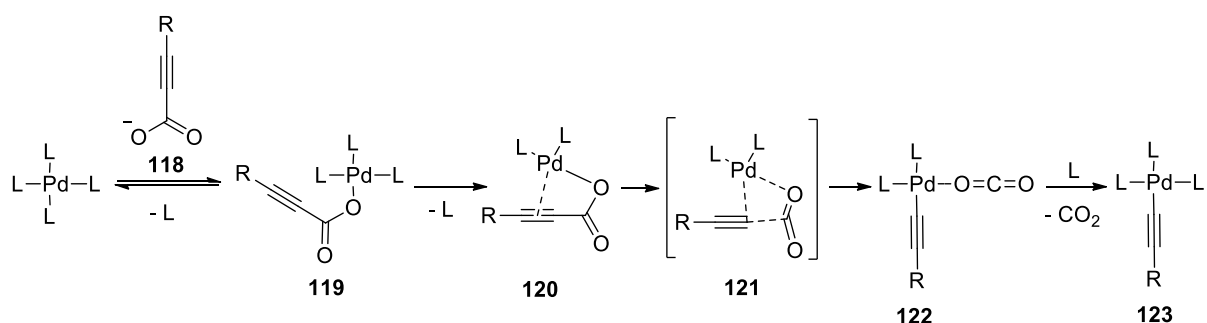


Схема 24

Следующие примеры иллюстрируют вышеописанный подход. Взаимодействие  $\alpha$ -бромнафталина **55** с пропиоловой кислотой при небольшом нагревании в водной среде в присутствии палладиевого катализатора и DBU в зависимости от используемого лиганда дает  $\alpha$ -динафтацетилен **23** с выходом от 46 % до 52 % (Схема 25) [80]. Для лучшей растворимости реагентов в водной среде применялись добавки ПАВ, например, октадецилтриметиламмоний хлорид. Также важно отметить, что процесс протекал в аэробных условиях.

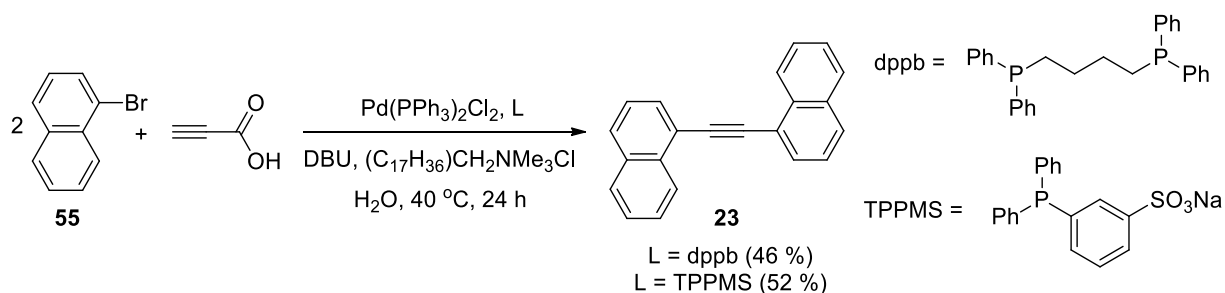


Схема 25

Увеличение температуры реакции до 80–110 °С и использование ДМСО в качестве растворителя приводит к увеличению выхода продукта **23** до 74–81 % [81], а  $\beta$ -изомер **16** образуется с количественным выходом (Схема 26) [82].

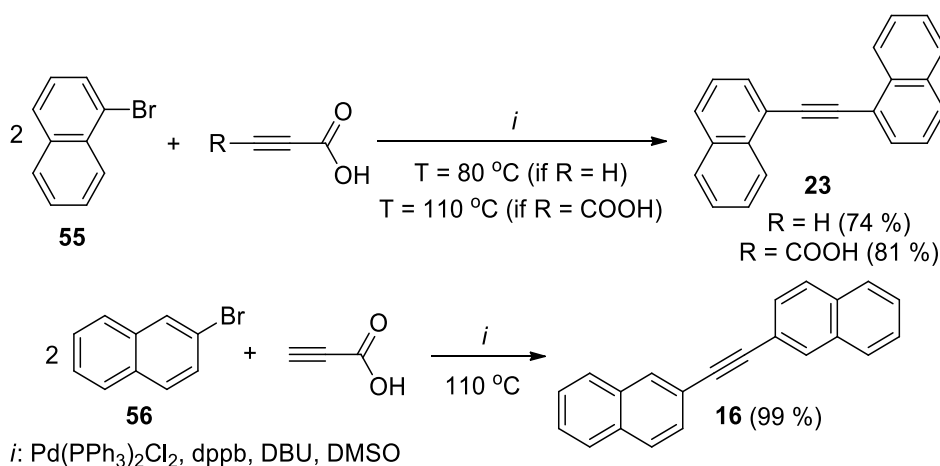


Схема 26

Применение лиганда Xphos в аналогичных условиях делает эффективным и взаимодействие пропаргиловой кислоты с 1-хлорнафталином **117**. В этом случае продукт **23** образуется с выходом 81 % (Схема 27) [83]. При замене Xphos другими лигандами хлорнафталин **117** подвергается превращению в следовых количествах, как и при замене PdCl<sub>2</sub> на другие соединения палладия.

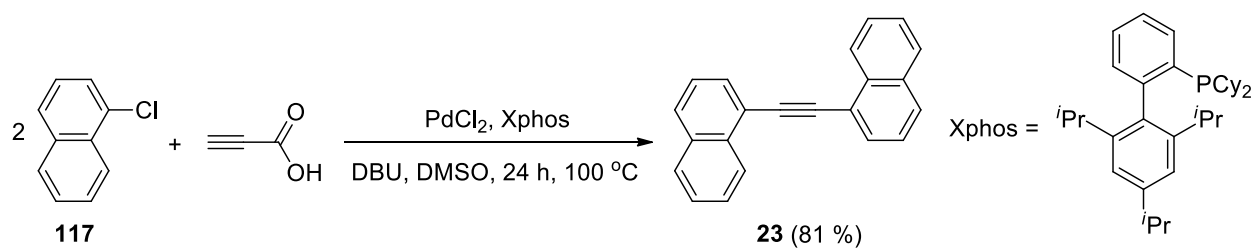


Схема 27

### 1.1.2.4 Методы с применением ацетиленидов металлов

Хорошо известно, что соли меди являются катализаторами реакции окислительного гомосочетания 1-алкинов по Глазеру. Этот процесс в большей или меньшей степени сопровождается сочетанием по Соногашире [33–36], а порой и превалирует [84]. Таким образом, разработка «безмедных» процедур сочетания Соногаширы – одна из актуальных задач.

Большинство из таких «безмедных» подходов основано на использовании избытка вторичных аминов (например, пиперидин, диизопропиламин) [39], применении специфических лигандных систем [42,43,62,76] или проведении процессов с активацией тройной связи в результате декарбоксилирования этинилкарбоновых кислот [80–83]. Еще одним подходом, позволяющим проводить реакции без медного сокатализатора, является активация алкина другими металлами.

Так, в синтезе замещенного β-динафтилацетилена **126** была использована модифицированная реакция Соногаширы, включающая стадию получения ацетиленида лития и его переметаллирование в цинкорганическое соединение, которое далее и участвовало в сочетании с трифлатом **124** (Схема 28) [85]. При этом требовалось практически стехиометрическое количество хлорида цинка.

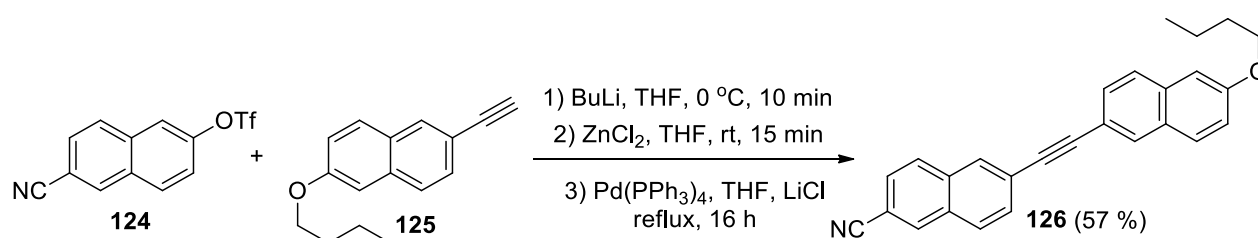


Схема 28

Однореакторным превращением 1-бромнафталина **55** с готовым ацетиленидом лития в присутствии ацетата палладия, лиганда Xantphos и основания K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> α-динафтилацетилен **23** был получен с выходом 83 % (Схема 29) [86]. Механизм схож с классической реакцией Соногаширы, за тем исключением, что в стадию трансметаллирования вступает ацетиленид лития, а не меди. Кроме того, ацетиленид лития не имеет своего каталитического цикла и не регенерируется в процессе реакции, поэтому используется в избытке, в количестве двух мольных эквивалентов.

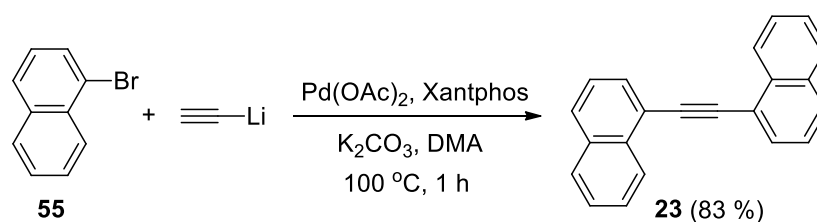


Схема 29

Литийорганический реагент может быть генерирован *in situ* подобно ацетиленидам меди в классическом варианте реакции Соногаширы. Например, применение двух мольных эквивалентов бис(триметилсилил)амида лития (LiHMDS) в качестве основания в синтезе диарилацетиленов позволяет проводить реакцию с высоким выходом продукта сочетания даже со фторидами в качестве субстратов [87], несмотря на высокую прочность связи C–F и трудность окислительного присоединения переходных металлов по этой связи [88]. Схема 30 иллюстрирует данный подход на примере синтеза несимметричного динафтилацетилена **128**. В последние годы подобная прямая активация связи C–F в реакциях металлокатализа вызывает большой интерес химического сообщества [89].

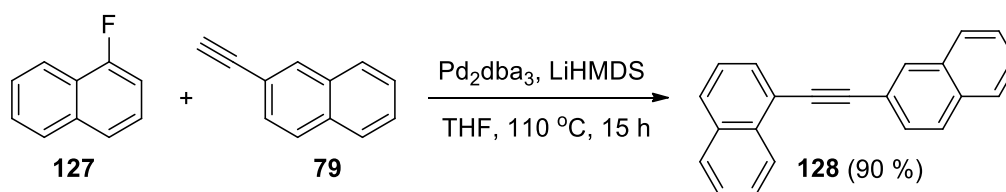


Схема 30

Высокий выход в данном случае достигается исключительно при использовании LiHMDS, вероятно, выполняющего роль и лиганда, и основания. При этом другие основания (в том числе амиды натрия и калия) оказались неэффективны. Согласно предполагаемому механизму процесса (Схема 31), амид лития депротонирует терминальный ацетилен на этапе формирования  $\pi$ -комплекса палладия **130**. Протеканию реакции также способствует образование прочной связи Li–F.

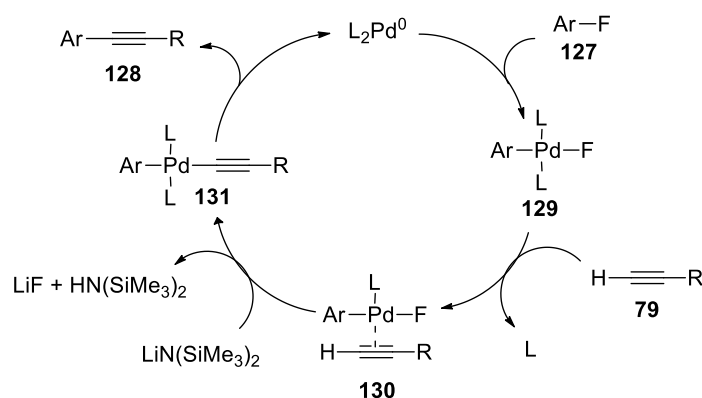


Схема 31

### 1.1.3 Прочие методы

В синтезе динафтилацетиленов применялись и другие реакции сочетания, основанные на каталитической активности переходных металлов.

К примерам палладий-катализируемых процессов можно отнести реакцию Стилле, представляющую взаимодействие арил-, алкенил- и алкинилстаннанов с арил- и алкенилгалогенидами [90], а также реакцию Сузуки-Мияура, состоящую в кросс-сочетании винил- и арилгалогенидов с винил- и арилбороновыми кислотами [91]. Механизмы данных реакций сочетания (Схема 32) подобны сочетанию Соногаширы за тем исключением, что в стадии трансметаллирования участвует не генерируемый *in situ* ацетиленид меди, а элементарноорганические производные олова или бора **132**, вводимые во взаимодействие в качестве одного из реагентов.

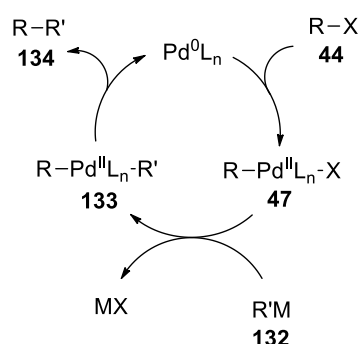


Схема 32

Применительно к синтезу арилацетиленов, при проведении обозначенных реакций кросс-сочетания необходимо подобрать подходящий реагент, способный выступать источником тройной углерод-углеродной связи. Так, при одnoreакторном получении динафтилацетиленов **16** и **23** из бромнафталинов по реакции Стилле в качестве ацетиленового синтона применяется бис(три-*n*-бутилстаннил)ацетилен (Схема 33) [92].

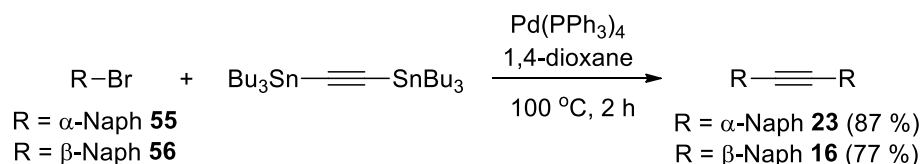


Схема 33

Для синтеза данного производного олова был предложен простой и недорогой способ получения из трихлорэтилена обработкой *n*-бутиллитием и последующим переметаллированием с три-*n*-бутилстаннил хлоридом (Схема 34) [92].

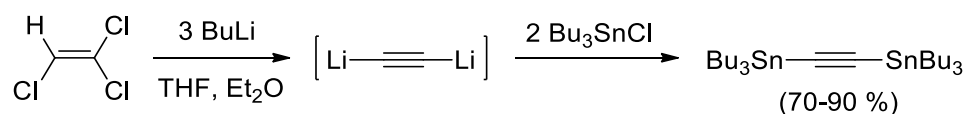


Схема 34

Аналогичным образом, генерируя дилигийацетилен из трихлорэтилена и прибавляя к нему 2-изопропокси-4,4,5,5-тетрамethyl-1,3,2-диоксаборолан при  $-78\text{ }^\circ\text{C}$ , можно получить бороновый эфир B2C2, используемый в качестве ацетиленового синтона в реакции Сузуки-Мияура (Схема 35) [93].

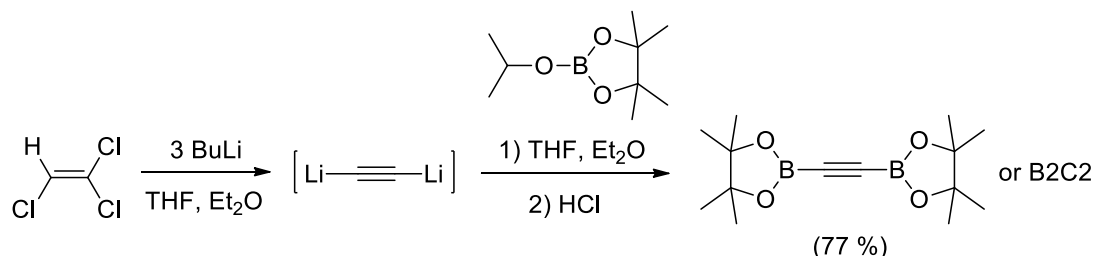


Схема 35

При проведении одnoreакторного сочетания при  $200\text{ }^\circ\text{C}$  в течение 5 минут между B2C2 и бромнафталином **55**  $\alpha$ -динафтилацетилен **23** образуется с выходом 57 % (Схема 36) [94].

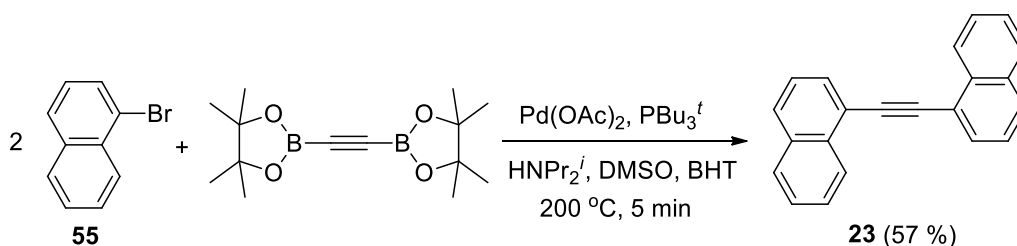


Схема 36

$\alpha$ -Динафтилацетилен **23** был также получен с выходом 28 % при взаимодействии  $\alpha$ -нафтилбороновой кислоты **135** с карбидом кальция (Схема 37) [95]. Реакция протекала только в присутствии 1.5 мольных эквивалентов нитрата серебра. Функцией последнего было окисление Pd(0) до Pd(II), который далее и участвовал в превращении. Смесь воды и ДМСО использовалась в качестве растворителя ввиду необходимости хорошей растворимости карбида кальция.

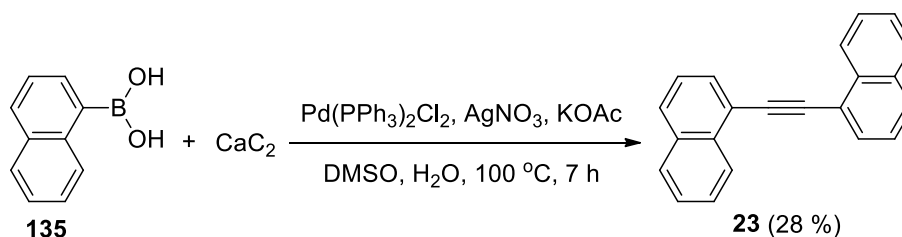


Схема 37

Еще одной эффективной каталитической реакцией в синтезе алкинов является реакция метатезиса [96], представляющая из себя обмен алкилидиновых фрагментов между парой нетерминальных ацетиленовых производных в присутствии координационных соединений карбинового типа молибдена или вольфрама **136** [97]. Согласно предполагаемому механизму, карбины Mo или W вызывают последовательные реакции [2+2]-циклоприсоединения и ретро-[2+2]-циклоприсоединения, приводящие к смеси интернальных алкинов (Схема 38).

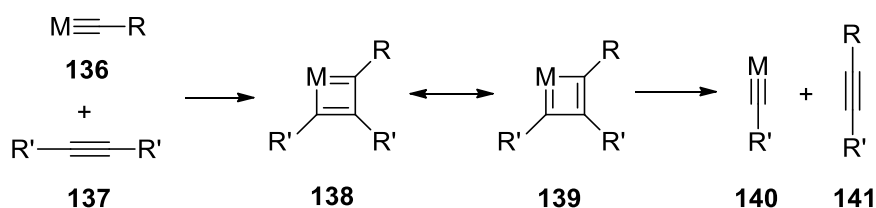


Схема 38

Процесс синтеза симметричных диарилацетиленов посредством реакции метатезиса включает в себя реакцию Соногаширы между арилбромидом **55** и пропином на первом этапе для получения несимметричного интернального алкина **142**, который далее вводится в реакцию метатезиса (Схема 39) [98]. В качестве каталитической системы в данном случае применяется так называемая «система Мортро», представляющая из себя смесь Mo(CO)<sub>6</sub> и 4-хлорфенола, которая, предположительно, генерирует активные карбиновые частицы *in situ*.

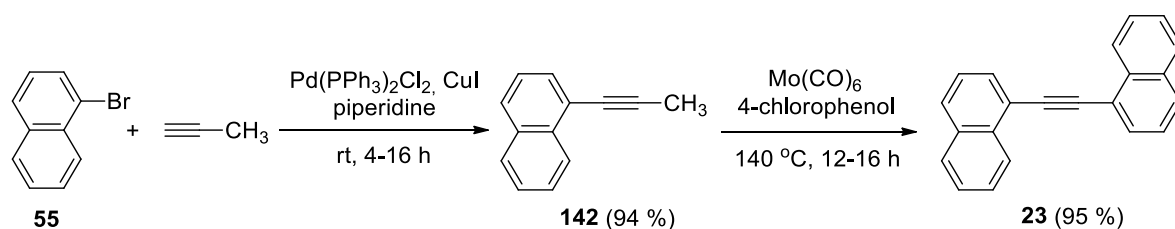


Схема 39

Помимо вышеописанных реакций гомогенного катализа, определенно являющихся основным методом получения динафтилацетиленов, имеется и несколько специфических методов их синтеза.

Химия циклопропенонов насчитывает более чем полувековую историю, множество сфер применения, а также реакций, среди которых одними из важнейших считаются реакции с раскрытием цикла и образованием ацетиленовой связи под действием облучения, нагревания или в присутствии катализаторов [99]. Так, при кипячении динафтилзамещенного циклопентанона **143** в *орто*-дихлорбензоле в присутствии оксида алюминия динафтилацетилен **144** образуется с выходом 87 % в результате ретро-[2+1]-циклоприсоединения (Схема 40) [100].

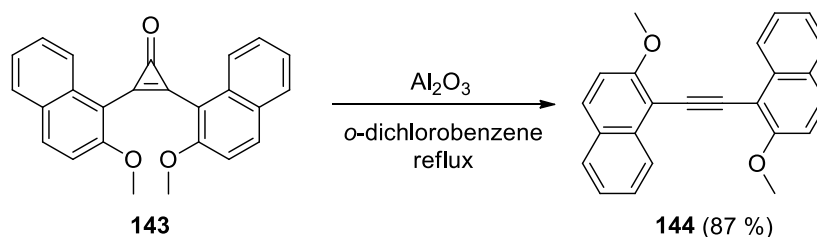


Схема 40

При фотохимическом декарбонилировании динафтилциклопропенона **146** алкин **23** образуется с количественным выходом. Замещенные циклопропеноны синтезируют алкилированием нафталина по Фриделю-Крафтсу трихлорциклопропенильным катионом с последующим гидролизом [101]. На основе изучения реакционной способности циклопропенона при флеш-фотолизе с помощью фемтосекундной спектроскопии и квантово-химических расчетов был предположен механизм отщепления CO, представленный на схеме 41. По-видимому, элиминирование происходит через промежуточное образование структуры **147**↔**148**, из соответствующей *транс*-формы. Энергия разрыва первой C–C связи трехчленного цикла равна около 32 ккал/моль, в то время как для разрыва второй связи барьер очень низок (2–12 ккал/моль), что делает карбен/цвиттер-ион **147**↔**148** очень реакционноспособным и короткоживущим [102].



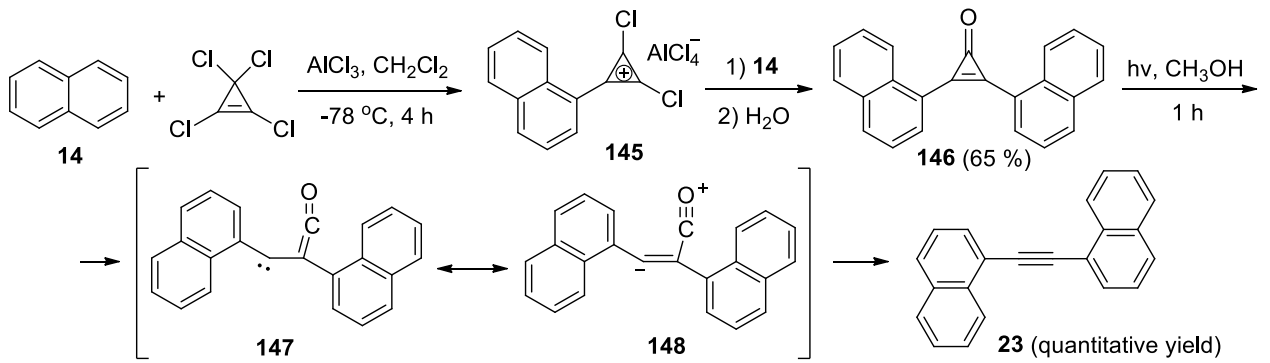


Схема 41

Соли лантаноидов часто используются в органическом синтезе, поскольку они обладают весьма низким окислительно-восстановительным потенциалом перехода  $M^{3+}/M^{2+}$  [103]. Среди лантаноидов хорошо зарекомендовали себя Sm, Nd, Tm, Dy, Gd, Yb. Однако применение их в нулевой степени окисления более редки ввиду меньшей реакционной способности, гетерогенности процесса и необходимости добавления различных активаторов. Вместе с тем системы с нульвалентными лантаноидами более дешевы, удобны в применении и нетоксичны.

В частности, описан способ получения диарилацетиленов из хлорангидридов соответствующих карбоновых кислот с применением порошка диспрозия (Схема 42) [104]. При этом Dy добавляется в эквивалентных количествах и не требует каких-либо активаторов, RedOx-потенциал перехода  $Dy^{3+}/Dy$  равен -2.35 эВ. Процесс начинается с переноса электрона от диспрозия на хлорангидрид **34** с отрывом хлорид-аниона и образованием 1-нафтоильного радикала **149**, после чего радикалы димеризуются. Полученный дикетон **19** далее подвергается двуэлектронному восстановлению, после чего промежуточный (Z)-ендиолат **152** отщепляет кислород в виде оксида диспрозия, давая целевой диарилацетилен **23**. Предположительно, не очень высокий выход в случае нафтильного производного связан со стерическими причинами.

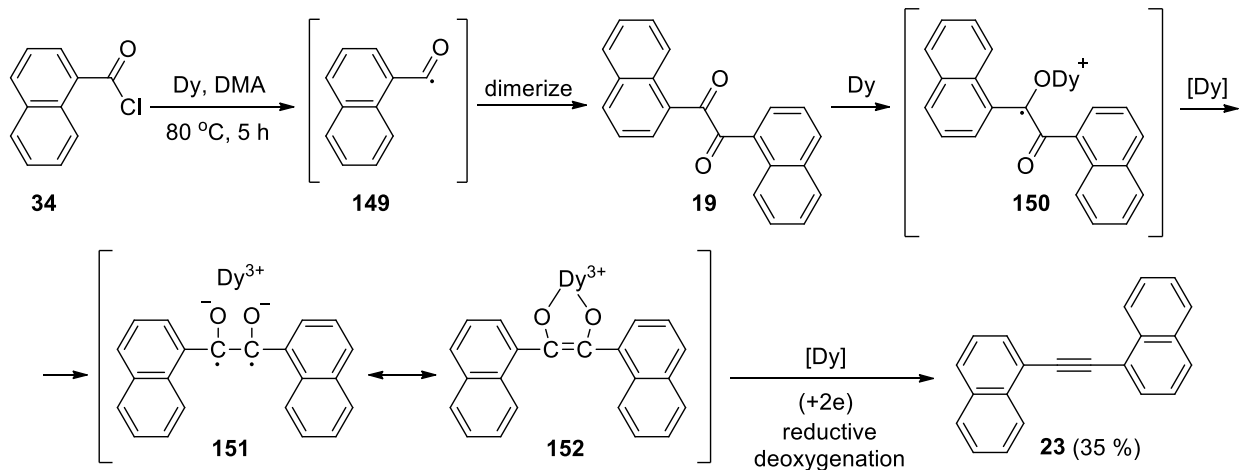


Схема 42

### 1.1.4 Физико-химические свойства динафтилацетиленов

Незамещенные динафтилацетилены представляют собой бесцветные иглы. Спектры поглощения в УФ области  $\alpha$ - и  $\beta$ -динафтилацетиленов, снятые в ТГФ, демонстрируют колебательную структуру с максимумами, представленными в таблице 2 [27,37,58,92]. Общий вид спектров и максимумы светопоглощения в зависимости от растворителя практически не изменяются, температурная зависимость во всех случаях слабо выражена.

**Таблица 2** – Максимумы абсорбции и эмиссии и квантовые выходы динафтилацетиленов

Соединение	$\lambda_{\max}^{\text{abs}}$ , нм (lg $\epsilon$ )	$\lambda_{\max}^{\text{em}}$ , нм	$\Phi$
$\alpha$ -Динафтилацетилен <b>23</b>	235.5, 273.5, 284.5, 322 пл, 336, 342, 359 (4.36) (ТГФ) 337, 359 (толуол) 334.6, 340.6, 356.6 (EtOH)	368, 387 (толуол)	0.745 (CH <sub>3</sub> CN) 0.841 (2-метилТГФ) 0.836 (MCH) 0.928 (H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> )
$\beta$ -Динафтилацетилен <b>16</b>	257, 267, 317, 336, 358 пл (3.89) (ТГФ) 317, 338 (толуол)	350, 368 (толуол)	0.109 (CH <sub>3</sub> CN) 0.119 (2-метилТГФ) 0.110 (MCH) 0.846 (H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> )

Спектры обоих изомеров состоят из двух групп полос поглощения: коротковолновых и длинноволновых. Длинноволновая полоса поглощения относится к взаимодействию ацетиленового хромофора с  $^1L_a$  полосой нафталинового ядра. Направление поляризации полосы  $^1L_a$  параллельно короткой оси нафталинового остова, поэтому  $\alpha$ -динафтилацетилен **23** имеет несколько большее значение и интенсивность длинноволнового максимума поглощения, поскольку расширение  $\pi$ -системы и сопряжение происходит вдоль данного направления. Коротковолновая полоса обоих соединений относится к полосе  $^1B_b$  нафталина. Направление поляризации полосы  $^1B_b$  параллельно длинной оси нафталинового ядра. Исходя из этого, введение ацетиленовой цепи в положение 2, расширяющее сопряжение  $\pi$ -системы вдоль этого направления, должно оказывать более заметное влияние, чем в положение 1. И действительно, в  $\beta$ -динафтилацетилене по сравнению с  $\alpha$ -изомером наблюдается батохромный сдвиг коротковолновых полос поглощения [27].

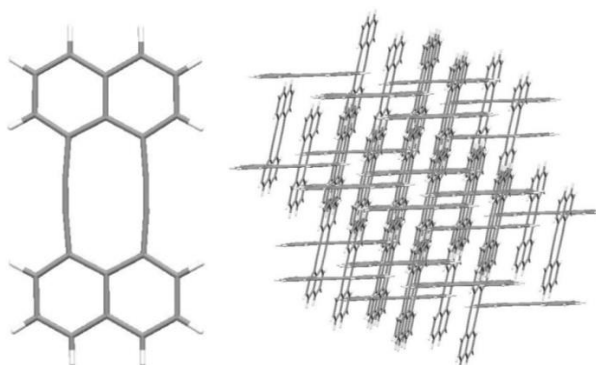
Спектры флуоресценции узкие и содержат четкие вибронные полосы. Кроме того, спектры характеризуются существенной асимметрией между поглощением и флуоресценцией. В обоих изомерах зависимость флуоресценции от растворителя незначительная. Спектры флуоресценции, измеренные при температуре жидкого азота, имеют бóльшую интенсивность и

более богатую колебательную структуру, чем спектры, зарегистрированные при комнатной температуре, а также демонстрируют очень малый стоксов сдвиг [58].

$\alpha$ -Нафтильное производное **23** имеет гораздо более высокий квантовый выход флуоресценции  $\Phi$ , чем  $\beta$ -нафтильное **16** (примерно на порядок в органических растворителях). Это, по-видимому, связано с большей вовлеченностью тройной связи в сопряжение с ароматической системой для 2-нафтила [58,92].

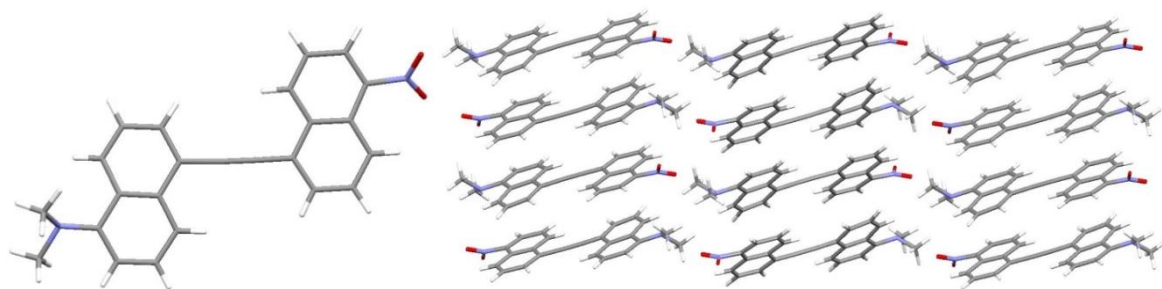
При введении функциональных групп в динафтилацетилены длиноволновой максимум светопоглощения испытывает батохромное смещение независимо от природы заместителя. Так, абсорбционный максимум 5,5'-бис(диметиламино)-1,1'-динафтилацетилена **77** составляет 363 нм, для жёлтого 5,5'-динитропроизводного **72** – 371 нм, а в случае красно-оранжевого 5-диметиламино-5'-нитро-1,1'-динафтилацетилена **73** слабоинтенсивный ( $\epsilon = 3985$ ) максимум при 425 нм указывает на образование комплекса с переносом заряда (при концентрации раствора  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$   $1 \times 10^{-3}$  М), при этом ближайший максимум с высокой интенсивностью имеет значение 371 нм. Эмиссионный максимум для **77** находится при 504 нм, а для **73** – при 517 нм, демонстрируя таким образом аномально большие стоксовы сдвиги [53]. В связи с большим количеством электронодонорных групп наибольшее значение длинноволнового максимума светопоглощения (405 нм) имеет 2,7,2',7'-тетразамещенное **77** [54].

Среди ряда ацетиленовых соединений, содержащих два нафталиновых остатка, максимальным значением абсорбционного максимума (416 нм) обладает циклический продукт **98**, при этом не имея в составе каких-либо заместителей. Диацетилен **98** также демонстрирует сильную люминесценцию с максимумом 422 нм и квантовым выходом 0.91. Такое малое значение стоксова сдвига является следствием жесткой циклической структуры. Рентгеноструктурный анализ (РСА) выявил альтернацию связей в [10]-аннуленовом каркасе; слегка искажены тройные связи,  $\pi$ -система плоская. В кристаллической упаковке  $\pi$ - $\pi$ -стэкинг двух нафталиновых звеньев приводят к образованию димеров, которые контактируют с двумя соседними димерными звеньями за счет  $\pi$ -стэкинга и  $\text{C}\equiv\text{N}$ - $\pi$ -взаимодействий (Рисунок 4) [66].



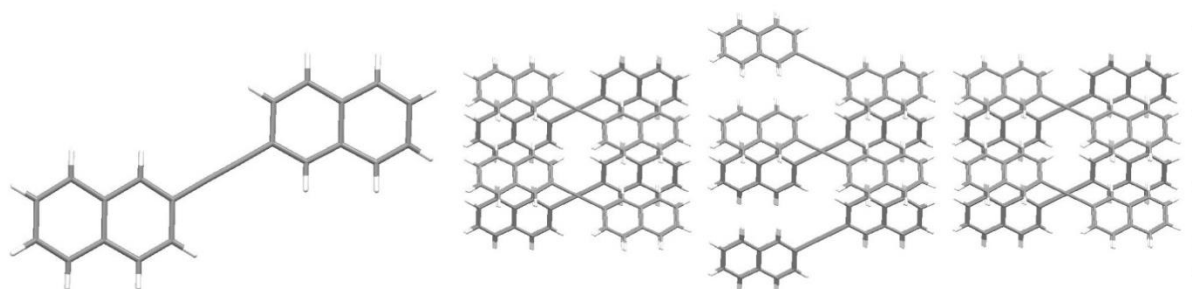
**Рисунок 4** – Молекулярная структура и кристаллическая упаковка соединения **98**

Рентгеноструктурный анализ 5-диметиламино-5'-нитро-1,1'-динафтилацетилена **73** показал, что практически плоские и параллельные друг другу нафталиновые ядра находятся в *транс*-расположении относительно оси ацетиленовой связи (Рисунок 5). Кратчайшее расстояние между двумя молекулами в кристалле – 3.43 Å, что также указывает на сближение донорной и акцепторной частей в двух отдельных молекулах и формирование комплекса с переносом заряда (КПЗ) [53].



**Рисунок 5** – Молекулярная структура и кристаллическая упаковка соединения **73**

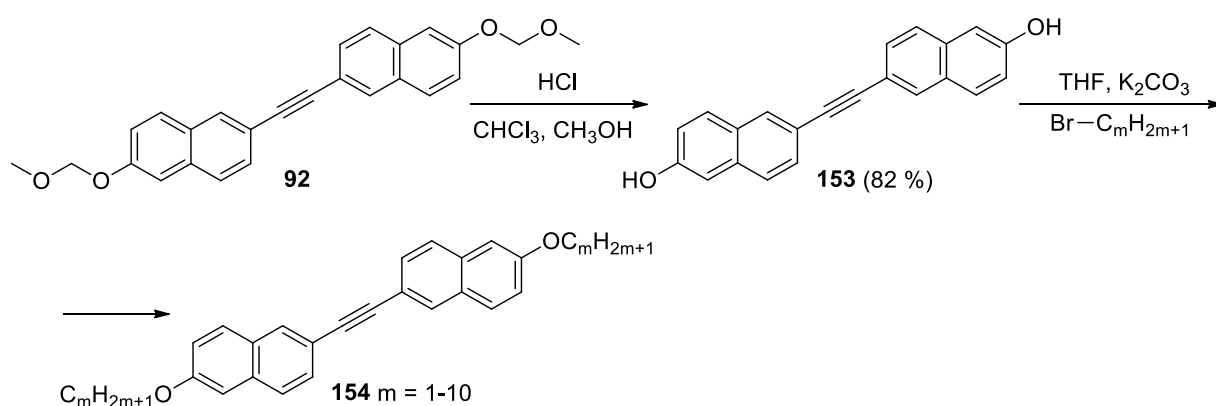
Рентгеноструктурное исследование монокристалла β-динафтилацетилена **16** выявило, что нафталиновые ядра расположены антипараллельно относительно оси ацетиленовой связи, причем их плоскости практически параллельны друг другу. В кристалле две соседние молекулы динафтилацетилена организуются крест-накрест (Рисунок 6) [28]. Хотя РС-исследований α-динафтилацетилена **23** не проводилось, квантово-механические расчеты показали, что его молекулы также принимают *транс*-конформацию и в основном, и в возбужденном состоянии, тогда как *цис*-конформер неплоский (торсионный угол между кольцами около 27 градусов) и менее стабилен примерно на 0.5 кДж/моль [58].



**Рисунок 6** – Молекулярная структура и кристаллическая упаковка соединения **16**

Производные динафтилацетиленов **154** (Схема 43), содержащие алкоксильные заместители, энантиотропно образуют нематическую фазу в широком интервале температур, причем чем длиннее алкоксильная цепь, тем при более низких температурах соединение

существует в жидкокристаллическом (ЖК) виде [55]. Так, для  $m = 1$  интервал температур нематического состояния: 203.2–278.2 °С, а для  $m = 10$ : 134.8–165.5 °С. Максимумы поглощения таких алкоксипроизводных лежат в районе ~385 нм независимо от длины алкильного фрагмента. Также данные соединения в жидкокристаллическом виде демонстрируют высокие значения двулучепреломления, которые уменьшаются с увеличением длины алкильной цепи, при этом максимальное значение равное 0.5 было получено при 550 нм для  $m = 2$  (при 192 °С). Этот результат показывает потенциал данных соединений в качестве ЖК-материалов с высоким двойным лучепреломлением – важной характеристикой оптоэлектроники.



**Схема 43**

Для термотропных ЖК предпочтительна возможность их применения при комнатной температуре. В попытке снижения температурного интервала ЖК-состояния были получены сложноэфирные производные  $\beta$ -динафтилацетилена **155** и полимеры на их основе **156** (Схема 44) [57]. И мономерные, и полимерные образцы продемонстрировали энантиотропные переходы в ЖК-состояние, причем температурный интервал нематической мезофазы оказался шире, чем в случае алкоксипроизводных **154**. Максимальный интервал нематического состояния среди мономеров **155** оказался при  $m = 3$ : от 102.0 до 183.2 °С, а для полимеров **156** при  $m = 1$ : от 67.4 до 251.4 °С. Еще одной интересной особенностью полимера **156** с  $m = 1$  оказалось то, что ниже 67.4 °С он не кристаллизовался, а формировал высоко ориентированное стеклообразное состояние с очень низкой энтальпией перехода в нематическое состояние. Отличием полимера с  $m = 6$  являлось то, что он формировал как смектическую (140.0–178.1 °С), так и нематическую (178.1–231.2 °С) фазы. При сравнении мономеров **155** и полимеров **156** бóльшими значениями двулучепреломления обладали последние; также для полимера **156** с  $m = 1$  удалось получить высокое значение двулучепреломления при комнатной температуре – 0.36 при 550 нм.

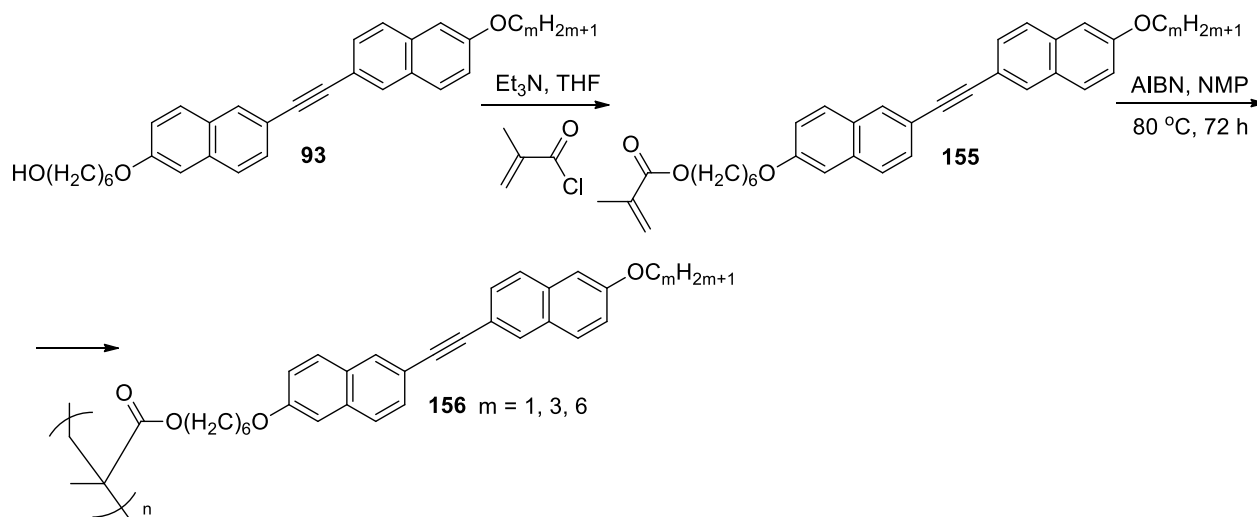


Схема 44

Известно, что 2,2'-дизамещенные биарилы обладают аксиальной хиральностью, в том числе *орто*-замещенные бинафтилы. Примером такой структуры на основе динафтилацетилена может служить соединение **158**, полученное из бис(трибутилстаннил)ацетилена и йодида **157** реакцией Стилле [105], либо сочетанием **157** с газообразным ацетиленом по Соногашире (Схема 45) [106]. Подобные вещества могут выступать в качестве флуоресцентных сенсоров для хирального распознавания оптически активных аминов, что важно при изучении природных объектов, а также служить хиральными лигандами [107].

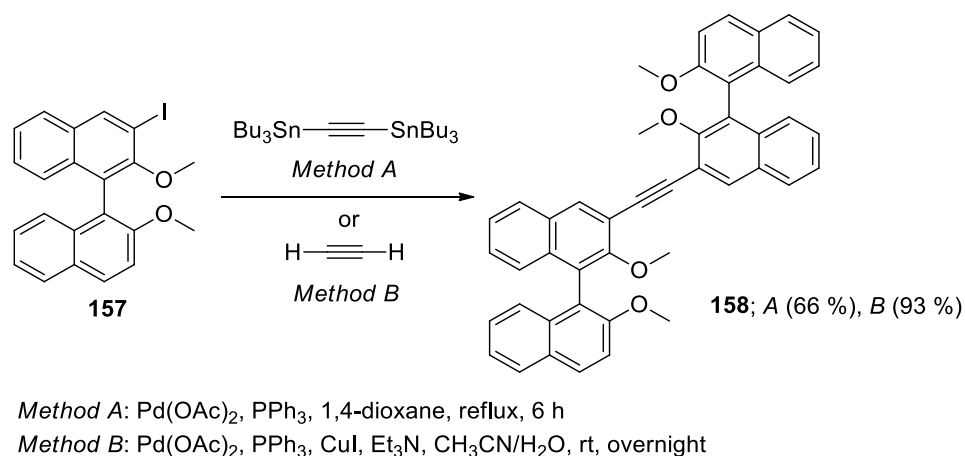


Схема 45

Аналогичным образом реакцией Стилле был получен также полимер **160** (Схема 46). Максимум поглощения для димера **158** равен 345 нм, а для полимера **160** – 350 нм, то есть батохромный сдвиг оказался незначительным при значительном увеличении молекулярной массы. Этот факт был также подтвержден циклической вольтамперометрией (ЦВА): оказалось, потенциалы восстановления в бинафтолах на основе β-динафтилацетилена практически не

зависели от длины олигомера по причине незначительного сопряжения между динафтилацетиленовыми единицами. Димер **158** продемонстрировал сигнал необратимого восстановления при  $E_{1/2} = -0.98$  В, а полимер **160** –  $-0.94$  В. Данные явления объясняются тем, что за длинноволновые абсорбционные полосы отвечает фрагмент динафтилацетилена, а из-за присутствия бинафтильных фрагментов полимер принимает скрученную спиралевидную конформацию, в которой динафтилэтинильные фрагменты изолированы друг от друга и почти не сопряжены. Полимерная цепь имеет жесткую структуру, поэтому вращение вокруг С–С связи во фрагменте бинафтола крайне затруднено. Поскольку эмиссионные свойства полимера **160** практически не зависели от температуры и растворителя, он продемонстрировал люминесцентные характеристики веществ со скрученным внутримолекулярным переносом заряда (ТІСТ), которые применяются в качестве светоизлучающих материалов, адаптируемых к температуре окружающей среды и широкому спектру растворителей [108].

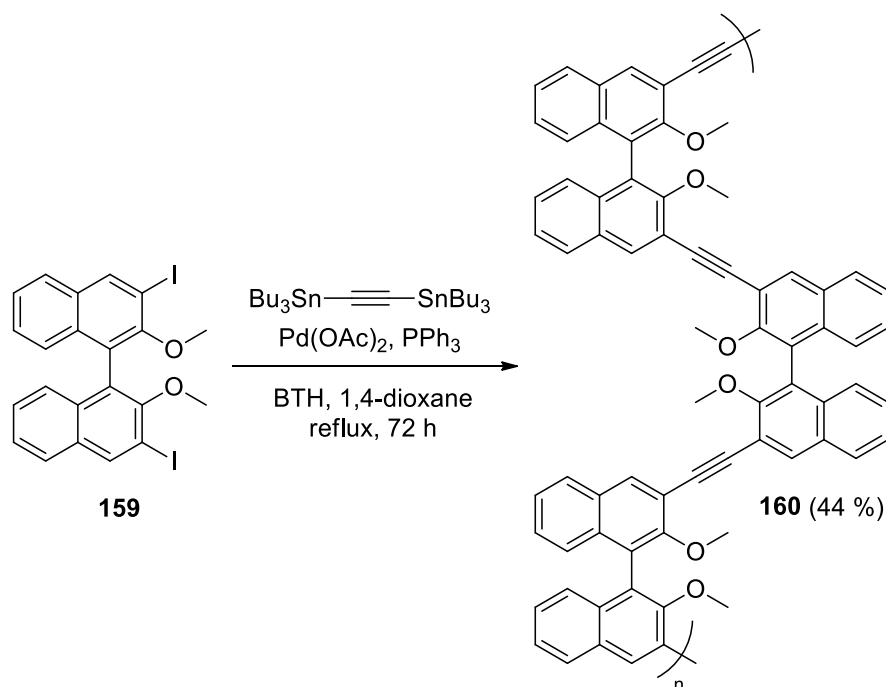


Схема 46

Аксиально хиральные биарилы на основе динафтилацетилена могут содержать и другие арильные заместители помимо нафталина. Например, осуществлен асимметрический синтез изохинолилпроизводных динафтилацетиленов **163–165** с высоким выходом и энантиоселективностью исходя из соединения **161** (Схема 47) [109].

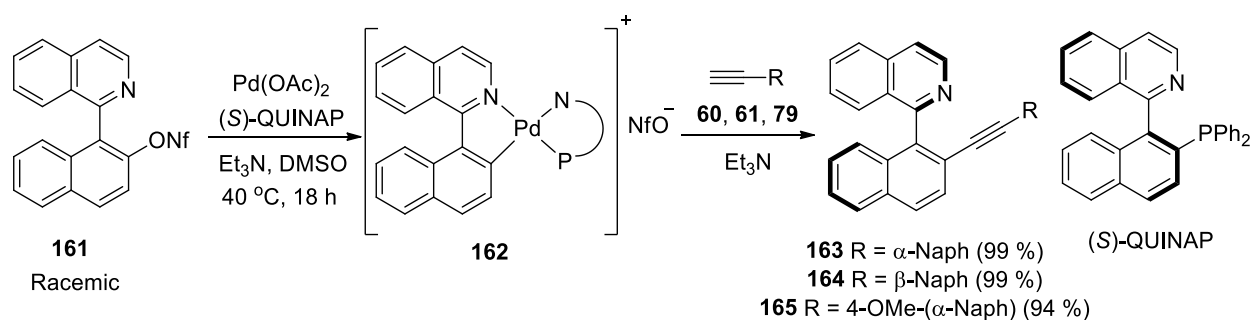


Схема 47

На основе динафтилацетиленов часто получают производные пуш-пульного типа. Примером такой системы могут служить молекулы с  $\pi$ -донорным алкоксинафталиновым и  $\pi$ -акцепторным имидным фрагментами **168**, **169**, **171** и **172** (Схема 48) [110]. Строительные блоки для сочетания донорной и акцепторной части по реакции Соногаширы получали предварительно по многостадийной схеме.

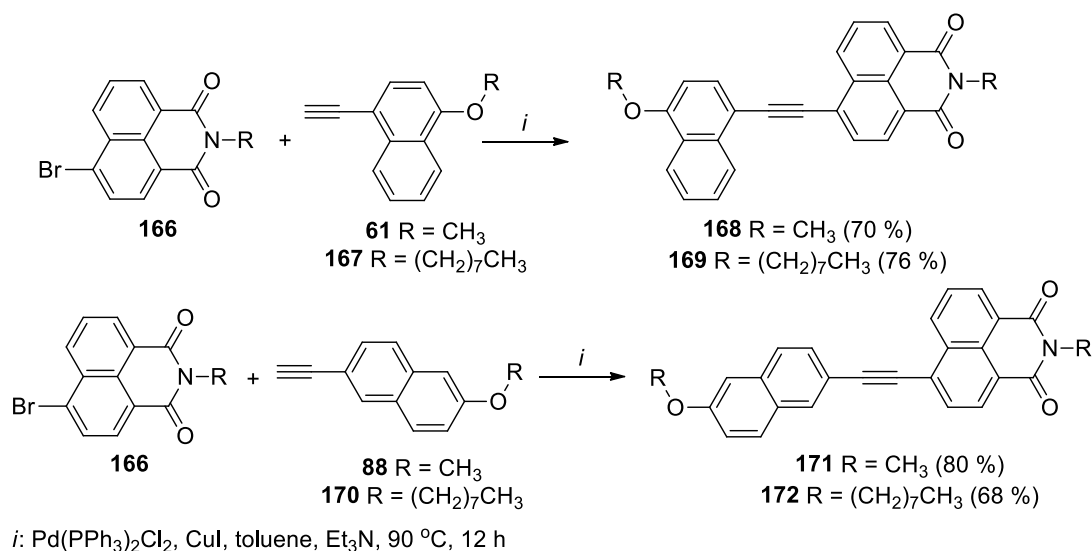
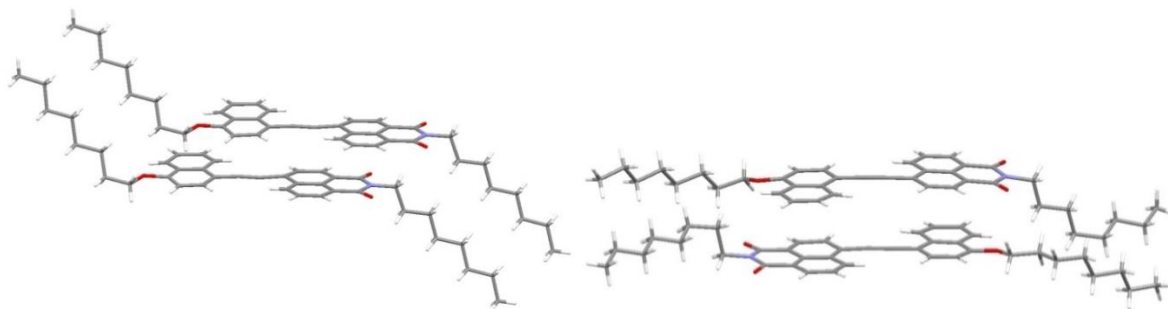


Схема 48

Размышления о кристаллической структуре представленных молекул в соответствии с общехимическими представлениями могут натолкнуть на мысль об упорядоченной форме кристаллов и взаимодействии донорных (D) и акцепторных (A) фрагментов между собой. Однако оказалось, что данные D–A-системы могут проявлять твердотельный полиморфизм как функцию времени в процессе кристаллизации: расположение D–A «голова к хвосту» в результате быстрого испарения (1 день) достигалось у всех четырех образцов **168**, **169**, **171** и **172**. Относительно медленное испарение (10–20 дней) приводит к геометрии A–A «хвост к хвосту», но только для образцов **169** и **171** (Рисунок 7). Кристаллы с ориентацией «голова к



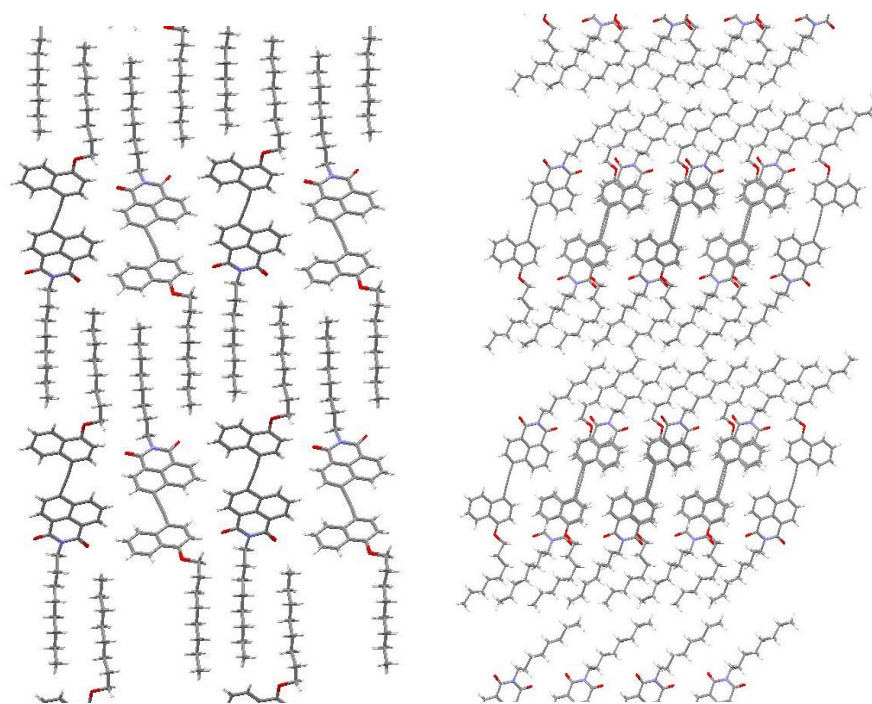
хвосту» обладали желто-зеленой окраской и зеленой люминесценцией, в то время как соединения с ориентацией «хвост к хвосту» **171** были жёлто-оранжевыми с оранжевой люминесценцией, а оранжевые кристаллы **169** типа «хвост к хвосту» давали красную люминесценцию.



**Рисунок 7** – Ориентация «голова к хвосту» (слева) и «голова к голове» (справа) в **169**

Пуш-пульный димер **169** обладал заметной сольватохромией, демонстрируя флуоресценцию от синей в гексане (444 нм) до желто-оранжевой в ацетоне (579 нм). Вместе с этим его оранжевые кристаллы «хвост к хвосту» проявляли термохромные свойства: при нагревании до 110 °С в течение 30 секунд происходило изменение цвета на желтый без перехода в расплав, обратного перехода желтого в оранжевый при охлаждении не наблюдалось. При перетирании кристаллов в ступке происходил аналогичный переход из оранжевого в желтый полиморф, что указывает также на механохромные свойства. Обратный переход происходил при обработке желтых кристаллов парами дихлорметана (но не, например, гексана или метанола), что демонстрирует парохромные свойства. Было замечено, что полиморфные переходы начинались на краю кристалла или в местах трещин/дефектов [111].

На примере **169** было показано, что оба полиморфа упаковываются схожим образом со смещенным стекингом, при этом алкильные цепи из соседних слоев переплетаются друг с другом, образуя плотно упакованную структуру. В результате в кристалле как бы чередуются ароматические и алифатические слои (Рисунок 8). Алифатические фрагменты в желтых полиморфах менее упорядочены, при этом ароматические части приобретают более благоприятное расположение для стекинга. В оранжевом кристалле напротив, на фоне ослабевающего стекинга, алифатические цепочки создают более плотную упаковку со множественными ван-дер-ваальсовыми взаимодействиями. Моделирование показало, что по геометрическим причинам молекулы не могут стабилизировать сразу обе части упаковки – ароматическую и алифатическую. По-видимому, разные цвета полиморфов связаны с различным смещением молекул друг относительно друга, что влечет за собой различное перекрывание их молекулярных орбиталей [112].



**Рисунок 8** – Кристаллическая упаковка полиморфов **169** «голова к голове» (слева) и «голова к хвосту» (справа)

Предположительно, полиморфный переход начинается с локального плавления алифатического слоя, который становится менее упорядоченным. Эта гибкость делает возможным поступательное и/или вращательное движение, не нарушая общую морфологию кристалла (которая, по-видимому, все еще удерживается вместе ароматическими фрагментами) [112].

## 1.2 Методы синтеза и свойства олиго(нафтилен-этиниленов)

Методы получения динафтилацетиленов, рассмотренные в предыдущем разделе, пригодны и для синтеза олиго(арилена-этиниленов) с большим числом нафталиновых ядер, вплоть до полимеров. Синтез и физико-химические свойства всех имеющихся примеров таковых структур, содержащих нафталиновые ядра, разделенные этинильными мостиками, будут рассмотрены в данном разделе.

### 1.2.1 Олигомеры с тремя нафталиновыми фрагментами

Сообщения о синтезе олиго(арилена-этиниленов), содержащих три нафталиновых фрагмента, встречаются реже, чем в случае динафтилацетиленов и их производных. Бóльшее число нафталиновых ядер предполагает бóльшее число возможных вариантов их сочетания, включая структуры циклического строения. Рассмотрение синтеза и свойств подобных

«тримерных» молекул построено в соответствии с типом замещения в них нафталиновых фрагментов.

Наиболее часто встречающимся типом связывания нафталиновых ядер в олигомерах является связывание через положения 1 и 4. В таком случае достигается сквозное сопряжение по всей длине олигомерной цепи, от первого нафталинового звена до третьего. Например, осуществлен синтез тримера **176** взаимодействием нафтилацетиленда лития **174** и 2,3-дибром-1,4-нафтохинона **173** (Схема 49). На первом этапе реакции происходила нуклеофильная атака ацетиленда **174** на карбонильный атом углерода и последующий гидролиз с образованием диола **175**, который затем восстанавливали хлоридом олова(II), получая ароматический олигомерный продукт **176**. Дибромид **176** использовали далее в синтезе 2,3-ди(фенилэтинил)- и 2,3-дифенилзамещенных олигомеров **177** и **178**. Ди(фенилэтинил)производное **177** продемонстрировало несколько большее значение абсорбционных и эмиссионных максимумов ( $\lambda_{\max}^{\text{abs}} = 428$  нм,  $\lambda_{\max}^{\text{em}} = 442$  нм), а также квантового выхода по сравнению с дифенильным производным **178** ( $\lambda_{\max}^{\text{abs}} = 413$  нм,  $\lambda_{\max}^{\text{em}} = 422$  нм), что связано с участием фенилэтинильных заместителей в  $\pi$ -сопряжении [113].

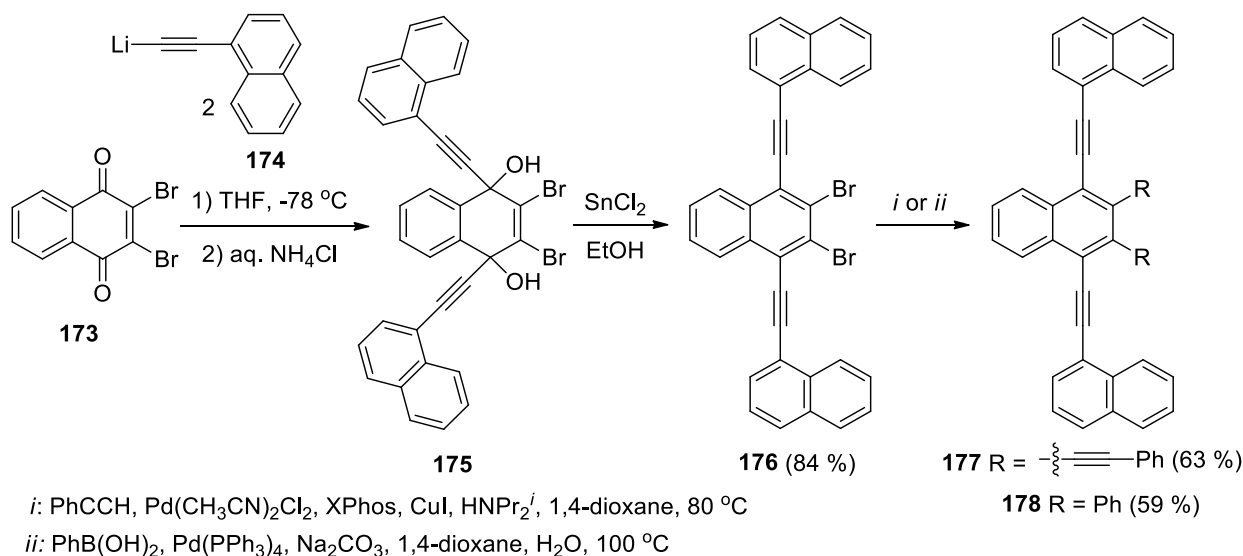


Схема 49

Чаще всего синтез тримеров, как и в случае динафтилацетиленов, включает в себя последовательность из реакций Соногаширы и снятия защитных групп. Таким способом были получены тримеры **185** и **186**, несущие карбоксильную или сложноэфирную группу на одном конце олигомерной цепи и арильную или алкильную – на другом (Схема 50) [114].

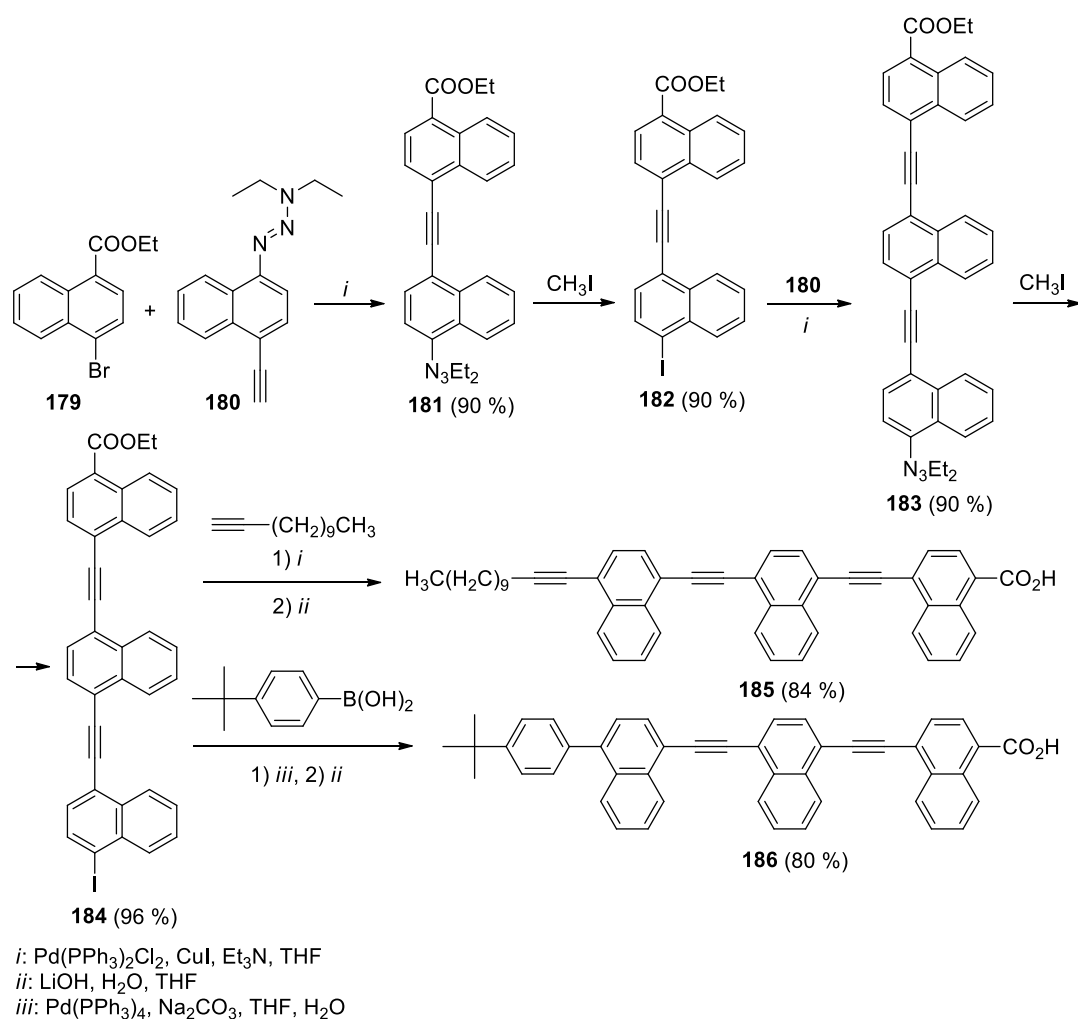


Схема 50

Данные соединения являлись модельными для изучения поверхностных конформационных эффектов. Поскольку в арилен-этиниленовом остове возможно вращение вокруг одинарных связей, молекула, состоящая из нескольких нафталиновых звеньев, связанных через *para*-положения, может принимать несколько поверхностных конформаций в зависимости от поворота каждого нафталинового ядра относительно остова. Подобная особенность является аналогом двоичного кода, используемого в информационных технологиях. Таким образом, нафталиновые ядра соединений **185** и **186** представляют три «бита», а общее число дискретных конформационных состояний составляет 8. Способность переключать конформацию/хиральность путем конформационных изменений должна позволять молекулам приспосабливаться к хиральности окружающей матрицы и тем самым создавать гомохиральные поверхностные домены. Тогда применив условно двоичную систему для взаимного расположения нафталиновых фрагментов относительно тройной связи, правостороннее расположение можно обозначить цифрой 1, а левостороннее – 0 (Схема 51).

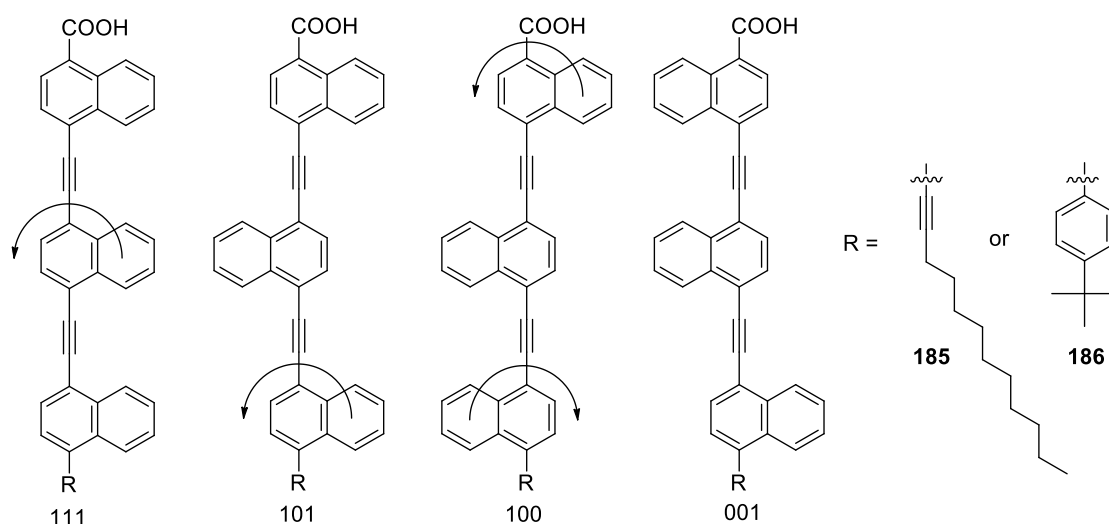


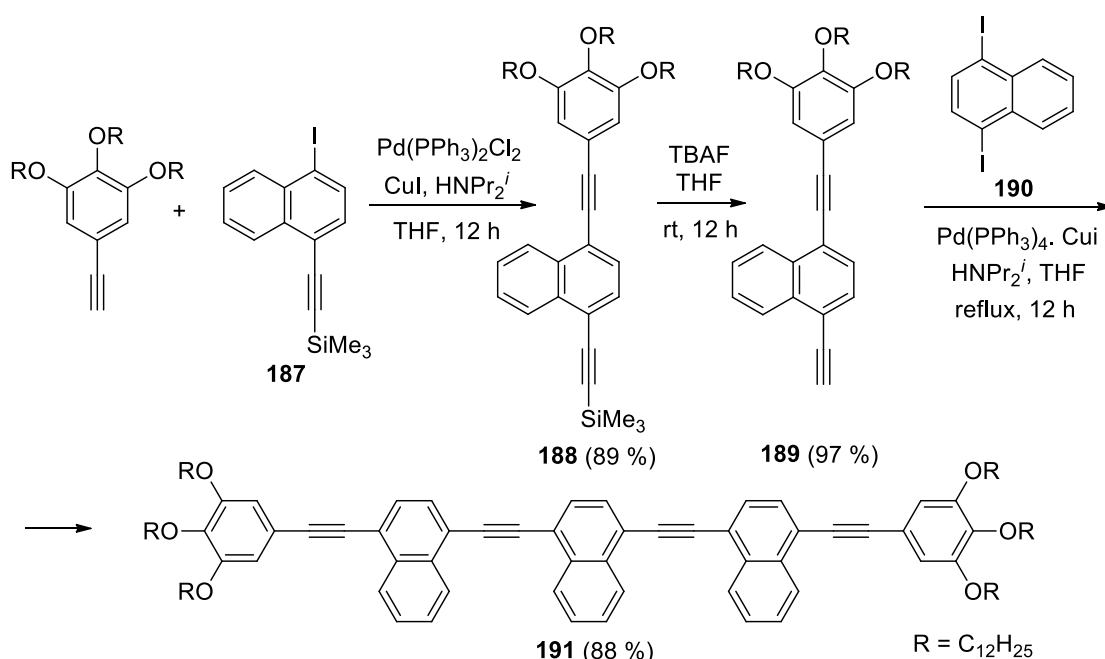
Схема 51

Функциональные группы в олигомерах **185** и **186** были выбраны таким образом, чтобы карбонильная группа обеспечивала линейную упаковку благодаря водородным связям, а *трет*-бутилфенильная и додецильная – для сильного ван-дер-ваальсового взаимодействия. Такая плотная линейная упаковка облегчает передачу информации от одной молекулы к другой посредством межмолекулярных взаимодействий. При термическом осаждении тримера **186** на подложку Au(III) изображения поверхности, полученные сканирующей туннельной микроскопией, дают понять, что структуры предпочитают ориентацию «голова к голове», а также формируются взаимно сосуществующие структуры двух типов. Во-первых, преобладающие при низкотемпературном осаждении ламели с конформацией 111 (59 %) и 101 (31 %), а также зеркальная ситуация (000 и 010). Образованию ламелярной структуры способствует  $\pi$ - $\pi$ -взаимодействие между практически копланарными фенильными ядрами *трет*-бутилфенильных групп. Во-вторых, при осаждении при комнатной температуре преобладает расположение по типу кирпичной стены с конформациями 110 и 100 (или наоборот, 001 и 011) с приблизительным соотношением 70:30, соответственно. Структуру кирпичной стены стабилизирует и взаимодействие *трет*-бутилфенильных групп, и водородные связи между карбоксильными группами. При осаждении **186** на поверхность Cu(III) взаимодействие молекула–подложка более сильное, что обездвиживает молекулу и препятствует ее плоскостной супрамолекулярной организации. Поэтому в данных условиях молекулы тримера **186** беспорядочно организуются по поверхности, демонстрируя все восемь возможных конформационных состояний с некоторым преобладанием 101/010 [115].

Для тримера **185**, содержащего додецильную цепь появляется дополнительная возможность варьирования конформационного состояния за счет поворота додецильной цепи относительно главной молекулярной оси, таким образом, число возможных конформаций

увеличивается до 16. Соединение **185** при осаждении на Au(III) формирует ламели с преобладающим расположением 111 и в два раза менее вероятным расположением 101 и 001 (а также их зеркальные варианты), причем додецильная цепь линейна и принимает преимущественно *анти*-расположение относительно соседнего нафталинового ядра. Структура ламелей состоит из молекул, расположенных параллельными рядами, в которых их додецильные цепи переплетаются за счет множественных ван-дер-ваальсовых взаимодействий на одном конце, а карбоксильные группы на другом конце взаимодействуют друг с другом посредством водородных связей. Наряду с ламелями, на подложке присутствуют и разупорядоченные области [116].

Описаны олиго(арилен-этинилены), в которых помимо нафталиновых присутствуют другие ароматические ядра. Такие олигомеры **191** с концевыми арилэтинильными заместителями были получены в соответствии с многостадийной схемой, включающей чередующиеся реакции Соногаширы и снятия защитных групп (Схема 52). Длинноволновая полоса поглощения в УФ-спектре соединения **191** широкая, а полоса флуоресценции интенсивная и относительно узкая, без очевидных признаков зеркальной симметрии, квантовый выход флуоресценции равен 0.526 [117].



Структуры со связыванием нафталиновых ядер через положения 1 и 5 получают аналогично – последовательностью из стадий кросс-сочетания и снятия защитных групп (Схема 53). Интересно, что при наличии в положениях 5 терминальных нафталиновых ядер

заместителей R и R', максимумы поглощения олигомеров практически не изменяются: динитропроизводное **196** (373 нм), бис(диметиламино)производное **195** (373 нм), R = NO<sub>2</sub>, R' = NMe<sub>2</sub> **197** (372 нм) [53,118]. Это может свидетельствовать о том, что эти заместители не участвуют в сопряжении, а в случае соединения **197** донорная и акцепторная части молекулы не образуют пуш-пульную систему. Однако в УФ спектре оранжевого 5-диметиламино-5'-нитропроизводного **197** зафиксирована слабоинтенсивная полоса поглощения при 419 нм, которая, по-видимому, отвечает образованию КПЗ. Эта полоса исчезает при концентрациях ниже  $0.7 \times 10^{-3}$  М. Олигомеры **195** и **197** демонстрируют огромные стоксовы сдвиги, с максимумами эмиссии, соответственно, при 525 и 519 нм.

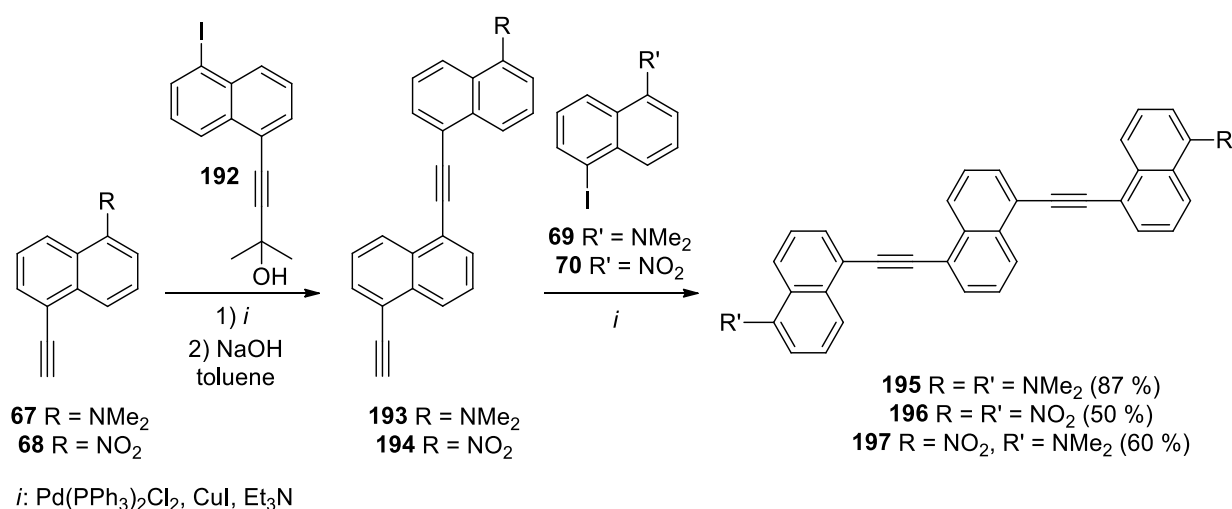


Схема 53

Сочетание по Соногашире 2-бромнафталинов **56** и **200** с 2,6-диэтинилнафталином **199** приводит к образованию тримеров со связыванием нафталиновых ядер через положения 2 и 6: соединения **201** (выход 20 %) и его фторированного аналога **202** (51 %), соответственно (Схема 54) [119]. Фторированный олигомер **202** при нанесении на подложку в виде пленки продемонстрировал поведение n-канальных полевых транзисторов, в то время как олигомер **201** действует как p-канальный, при этом обладая на 0.55–0.60 эВ меньшими значениями ВЗМО и НСМО, соответственно. Подобные свойства важны при создании органических светоизлучательных диодов и полевых транзисторов. РС-исследования плёнок на основе **201** и **202** обнаружили высокую степень упорядоченности молекул за счет π-π-стэкинга, что благоприятно для переноса заряда вдоль плоскости [120].

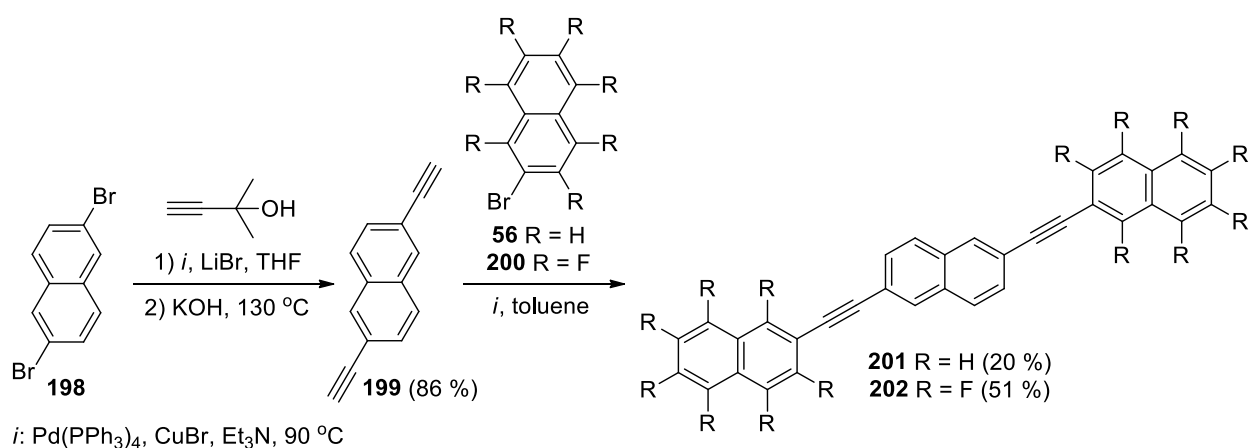


Схема 54

Имеется мало примеров олигомеров со смешанным типом связывания нафталиновых ядер. В частности, серия замещенных тримеров **205** и **206** получена из дитрифлатов **203** и нафтилацетиленов **204** в соответствии со схемой 55 [121]. Конфигурация 1,2',7',1''-связанных олигомеров благоприятна для синтеза карбогелиценовых структур.

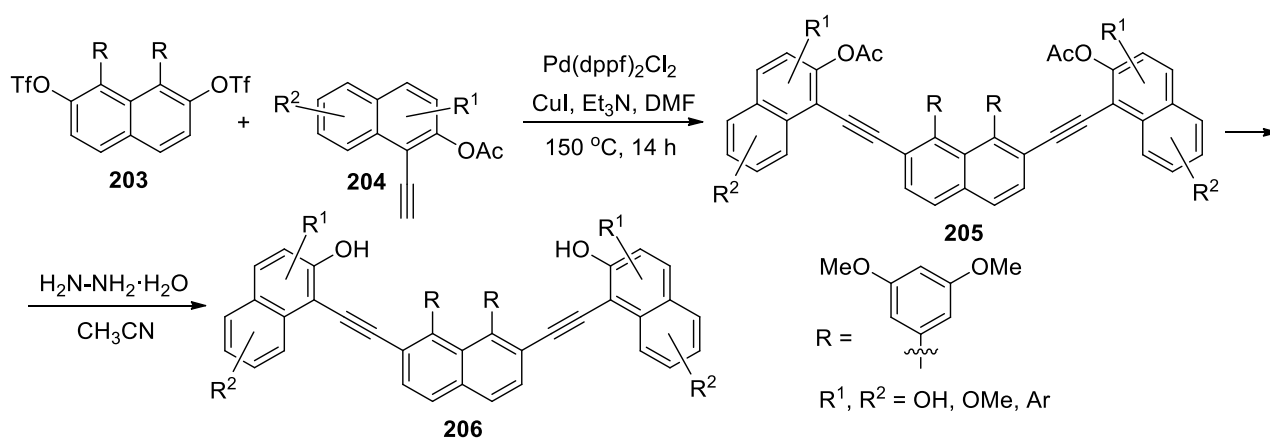


Схема 55

Еще одним примером тримеров со смешанным типом связывания нафталиновых ядер является олигомер **207**, полученный в качестве побочного продукта (Рисунок 9). Две метоксинафтильные группы образуют двугранные углы 73.8° и 73.6° с мостиковой нафтильной группой, поскольку плоскостное расположение исключено по стерическим причинам. Двугранный угол между двумя метоксинафтильными группами составляет 1.4°, а среднее расстояние между ними составляет 3.461 Å, что указывает на π-π-взаимодействия между ароматическими кольцами [122].



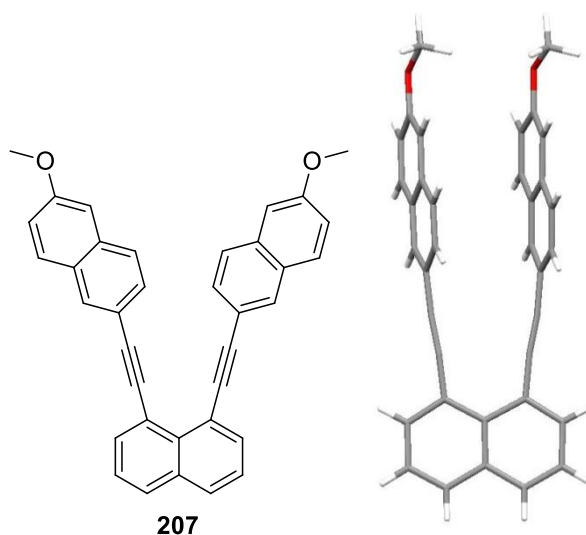


Рисунок 9 – Молекулярная структура соединения **207**

Впервые циклический олигомер на основе нафталина **211** был получен с низким выходом в условиях реакции Стефенса-Кастро из 1-этинил-7-йоднафталина **209** (Схема 56) [123]. Химический сдвиг внутренних протонов, как показал ЯМР-спектр в  $\text{AsCl}_3$ , находится в слабом поле и равен 8.49 м.д., в то время как внешние протоны проявляются мультиплетом 7.45–8.15 м.д. Эти данные в совокупности с теоретическими расчетами влияния  $\pi$ -электронных систем указывают на то, что внутренние протоны испытывают дезэкранирующий эффект тройных  $\text{C}\equiv\text{C}$  связей и нафталиновых ядер при отсутствии кольцевого тока [124]. Максимум поглощения данной структуры **211** выражен плечом при 396 нм.

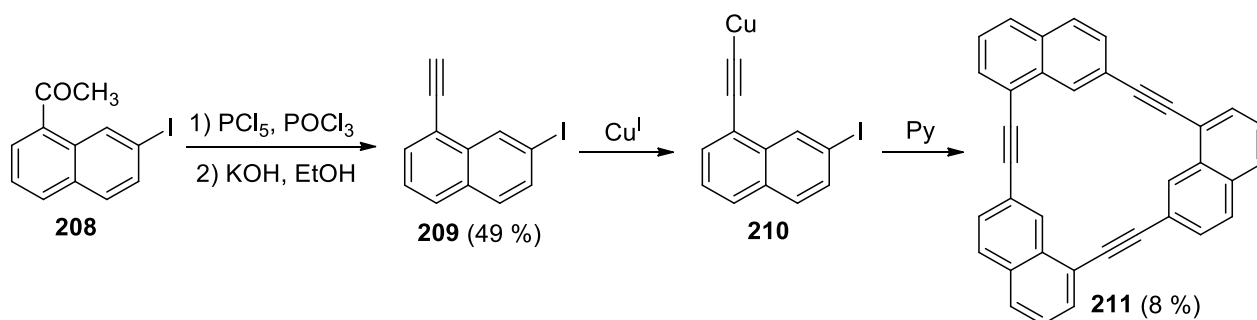


Схема 56

Циклический нафталиновый олигомер **214**, связанный через положения 2 и 3, можно получить по Соногашире из 2,3-дибромнафталина **212** и 2-метилбут-3-ин-2-ола с *in situ* снятием защитной группы с выходом 25 % (Схема 57). РСА соединения **214** выявил значительную альтернатию связей, что указывает на отсутствие кольцевого тока в аннуленовой цепи [125].

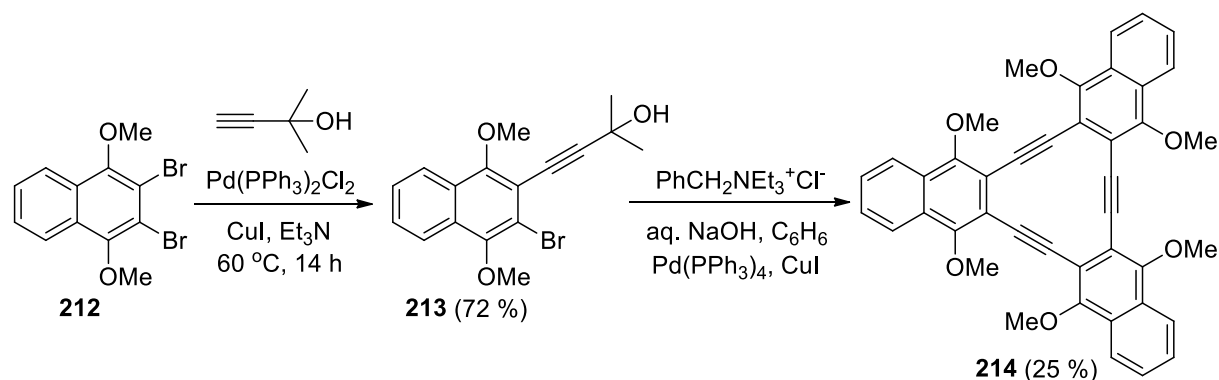


Схема 57

Последовательное использование реакций кросс-сочетания и окислительной димеризации позволяет построить цикл **218**, включающий и этинильные, и бутадииновые мостики (Схема 58). Исходный ациклический тример **217** получали по реакции Соногаширы сочетанием диацетилена **215** и трифлата **216**, а циклизация олигомера **217** была выполнена в условиях реакции Эглинтонна [126].

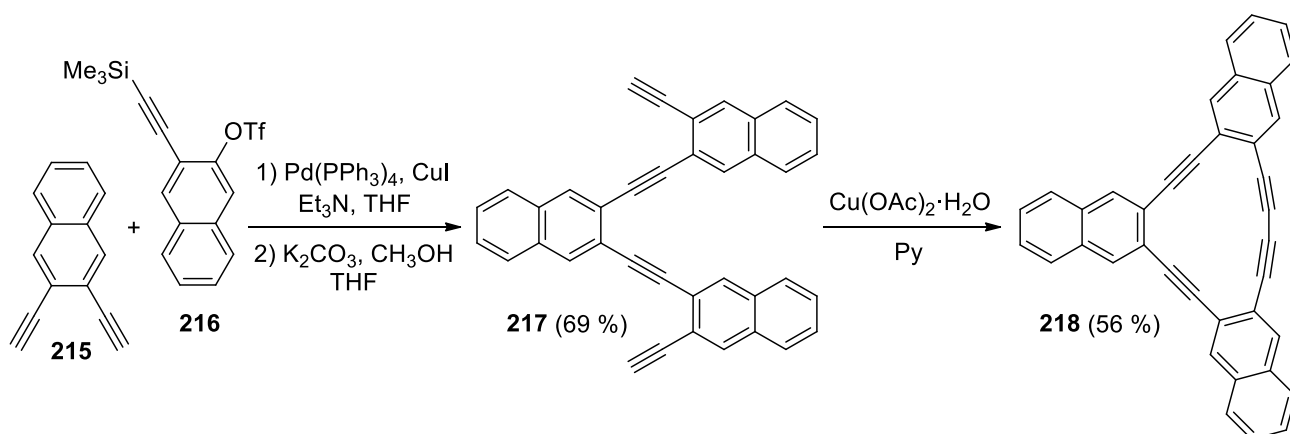


Схема 58

### 1.2.2 Высокомолекулярные олиго(нафтилен-этинилены)

Примеры олиго(арилен-этиниленов) на основе нафталина, содержащих более трех связанных нафталиновых ядер, еще более редки. Как и в случае с тримерами, наиболее распространенными являются олигомеры с соединением нафталиновых колец через положения 1 и 4, при котором происходит сквозное сопряжение по всей длине цепи. В связи с этим, такие нафталиновые ОАЭ получают в качестве молекулярных проводов, несущих заместители на противоположных концах молекулы.

В частности, осуществлен синтез олигомеров с концевыми металлокомплексными заместителями **221** [51] и с трис(алкокси)фенильными заместителями **R 222** [117]. Обе

структуры получены из дийодзамещенного  $\alpha$ -динафтилацетилена **219** (Схема 59). Процесс переноса заряда металл – лиганд (MLCT) в **221** представлен характеристичными максимумами: абсорбции при 501 нм и эмиссии при 715 нм. Температурозависимые люминесцентные исследования позволяют предположить, что нафталиновые ядра могут играть активную роль в переносе энергии. В целом, введение ароматического ядра в сопряженную цепь полииновых металлокомплексов увеличивает энергию люминесценции, но не в случае нафталина, что может быть полезным в длинноволновых эмиттерах. Для олигомера **222**, как и в случае **191**, нарушена зеркальная симметрия между широкой полосой поглощения и узкой – эмиссии, а квантовый выход флуоресценции меньше, чем у **191**, и равен 0.437.

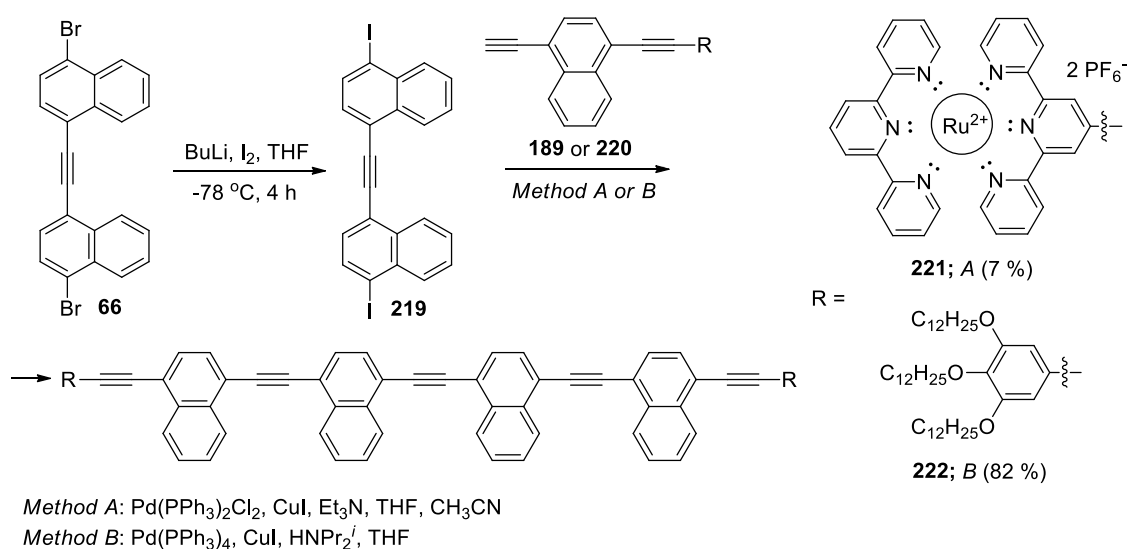


Схема 59

Пентамеры **224** и **225**, в котором нафталиновые ядра связаны через положения 1 и 4, получены в соответствии со схемой 60 [114].

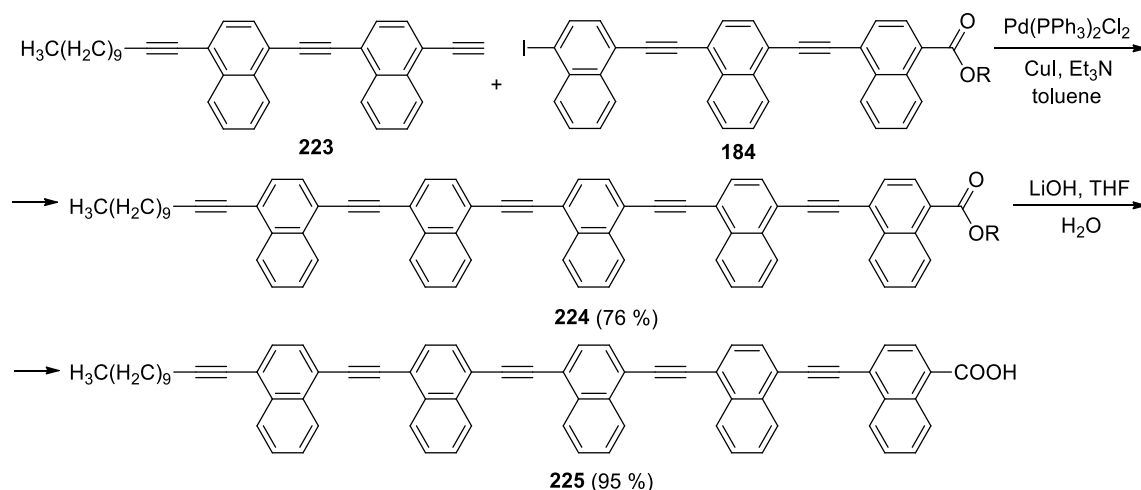


Схема 60

Применяя в реакции Соногаширы такой строительный блок как 4,4'-дидод-1,1'-динафталиацетилен **219**, можно получить даже гексамер **227** (Схема 61). При схожем спектральном профиле квантовый выход флуоресценции олигомера **227** уменьшается по сравнению с родственными тримером **191** и тетрамером **222** и равен 0.318. При этом смещение полосы поглощения в красную область свидетельствует об увеличении сопряжения в системе и, следовательно, уменьшении энергетического зазора между ВЗМО и НСМО [117].

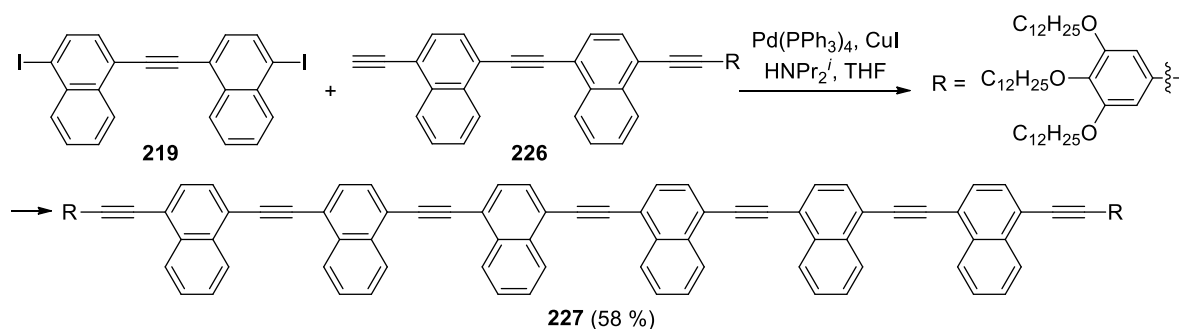


Схема 61

Описано получение сополимеров **229** сочетанием дибутилдиэтинилсилана и 1,4-дибромнафталина **228** (Схема 62) [127]. В зависимости от количества добавленной в реакцию смесь воды образовывались полимеры различного состава, причем наиболее регулярные получались без добавления воды.

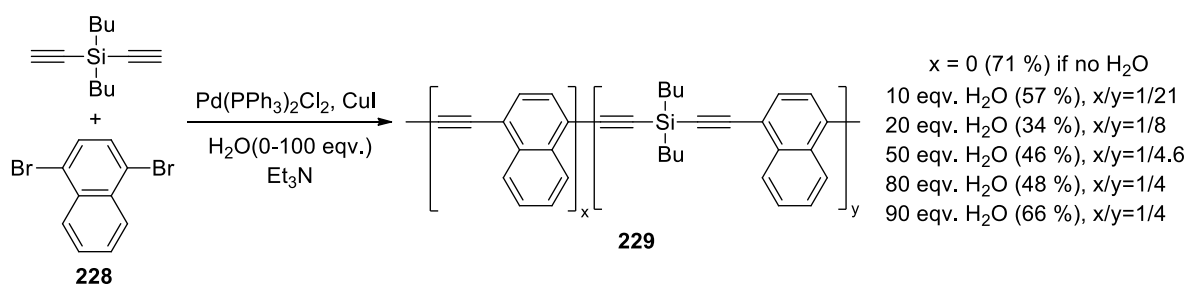


Схема 62

Тетрамеры **233** и **234**, в которых нафталиновые кольца связаны с ацетиленовыми мостиками через положения 1 и 5, получены в соответствии со схемой 63 [53,118]. Заместители в этом случае не сопряжены друг с другом, что подтверждают значения  $\lambda_{\max}^{\text{abs}}$  для бис(диметиламино)- **233** и диметиламино-нитро- **234** производных: 375 и 373 нм, соответственно. Невысокий выход тетрамера **234** связан с низкой растворимостью исходного вещества **232**. Примечательно, что в сравнении с родственными димером **73** и тримером **197**, тетрамер **234**, несущий диметиламино- и нитрогруппы на противоположных концах цепи,

демонстрирует наибольшее значение эмиссионного максимума (543 нм). Аналогично и для бис(диметиламино)производного **233**, для которого  $\lambda_{\max}^{\text{em}} = 527$  нм.

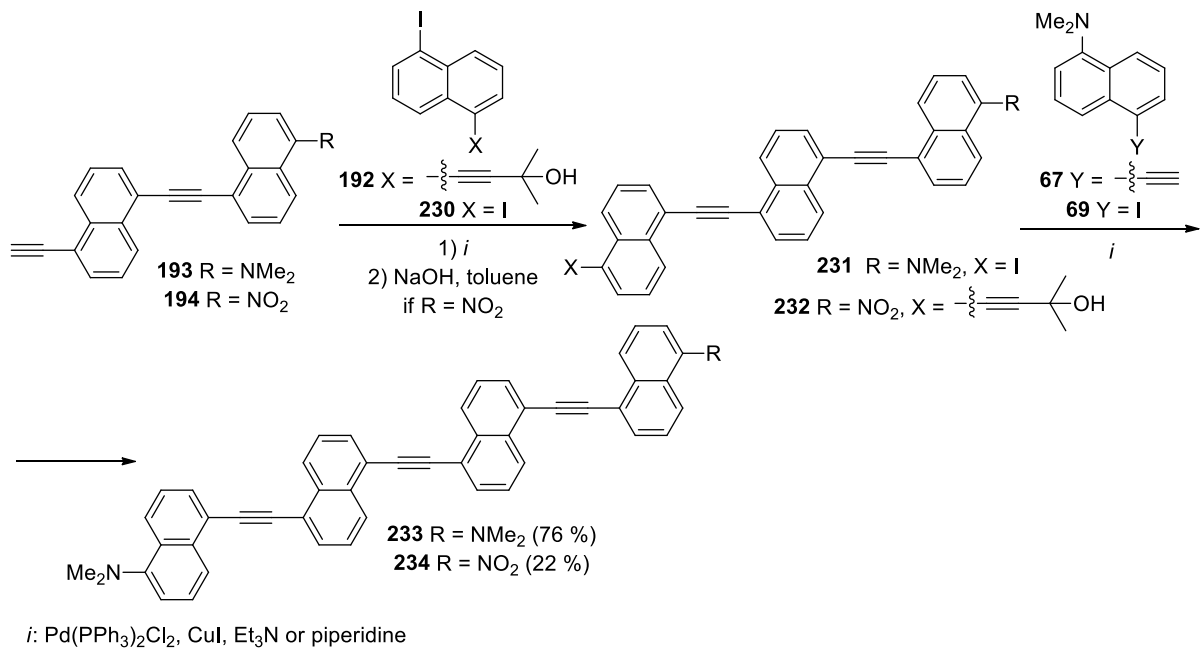


Схема 63

Существует также ряд примеров ОАЭ на основе нафталина, содержащих более трех нафталиновых ядер, однако, не связанных напрямую друг с другом. Например, нафтилен-этиниленовые цепи могут быть разделены фениленовым спейсером (Схема 64) [118]. Максимум светопоглощения при переходе от олигомера **235** ( $n = 1$ ) к **236** ( $n = 2$ ) практически не изменяется и составляет 375 и 371 нм, соответственно.

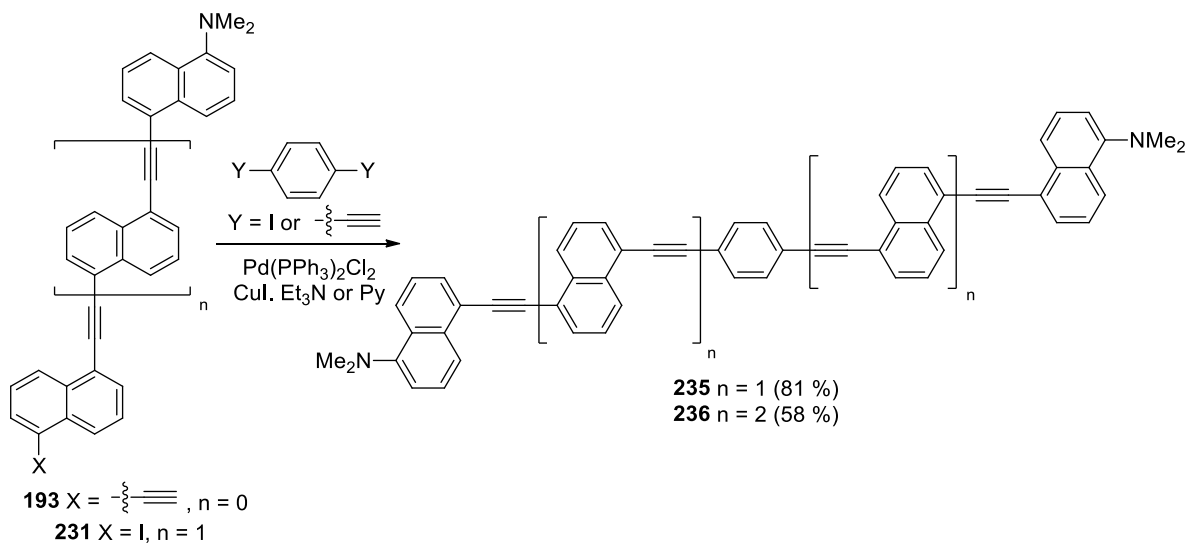


Схема 64

*m*-Фениленовый спейсер позволяет образовывать дендримеры. Применение 1,3,5-триодбензола и диметиламинозамещенных нафтилацетиленов **67**, **193** и **237** в качестве сочетающихся партнеров позволило синтезировать дендримерные структуры **238–240** с максимумами поглощения 356, 364 и 370 нм, соответственно (Схема 65) [128].

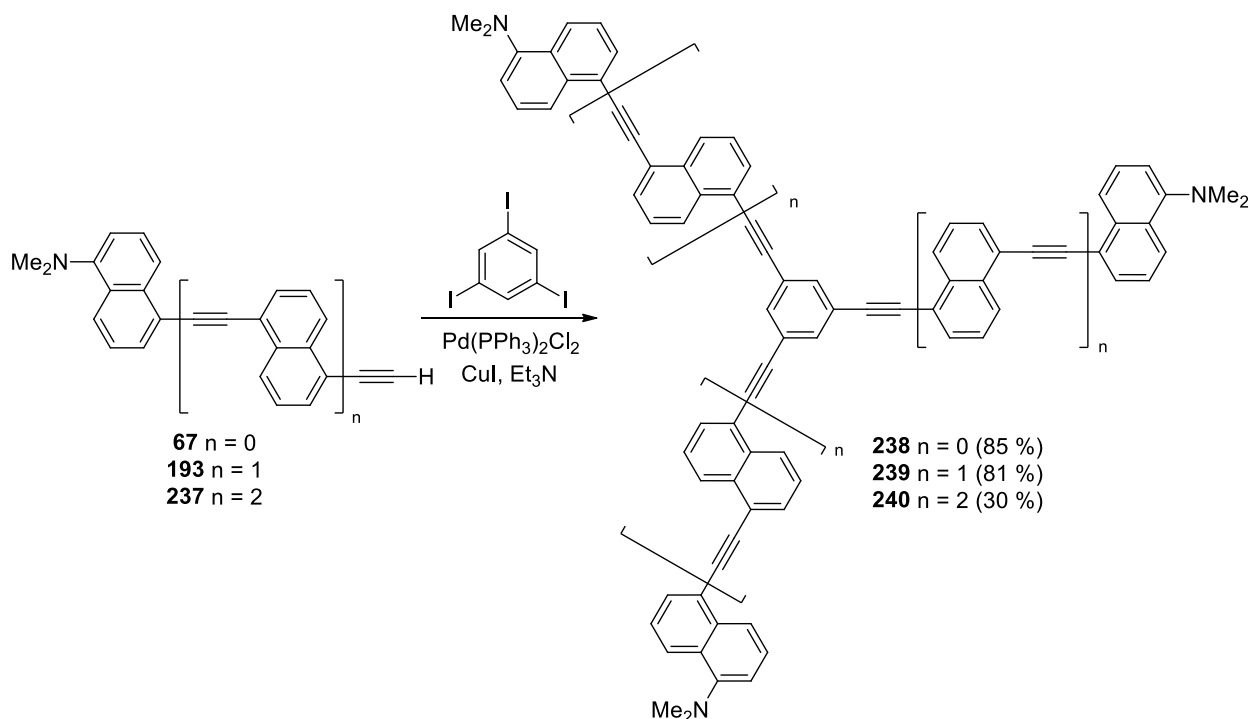


Схема 65

### 1.3 Методы синтеза и свойства динафтилбутадиенов

1,4-Динафтил-1,3-бутадиены – органические молекулы, в которых два  $\alpha$ - или  $\beta$ -нафтильных остатка разделены бутадиеновым мостиком. По сравнению с рассмотренными выше динафтилацетиленами,  $\pi$ -система динафтилбутадиенов длиннее на одну тройную углерод–углеродную связь, что может сильно сказываться на свойствах молекулы. В данном разделе рассматриваются методы синтеза 1,4-динафтил-1,3-бутадиенов и их производных, в том числе содержащих большее количество нафталиновых ядер, а также их физико-химические свойства.

Первое сообщение о синтезе 1,4-динафтил-1,3-бутадиенов **245** и **246** появилось в 1970 году [27]. Взаимодействие нафталальдегидов **24** и **25** с реактивом Гриньяра на основе ацетилена после гидролиза приводило к образованию соответствующих диолов **241** и **242**, которые далее кипятили с тионилхлоридом (Схема 66). Обработка полученных дихлоридов **243** и **244** амидом натрия в жидком аммиаке позволила получить  $\alpha$ - и  $\beta$ -динафтилбутадиены **245** и **246** с выходами 31 и 33 %, соответственно.

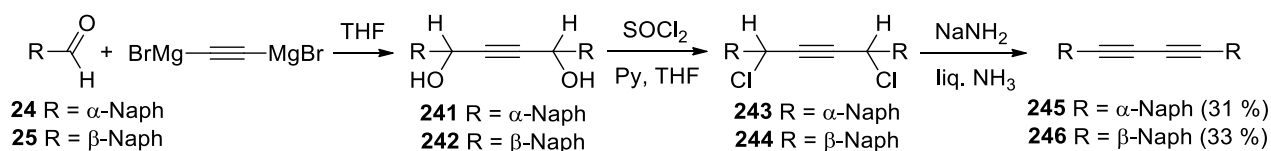


Схема 66

В настоящее время диарилбутадиины получают, применяя реакции гомогенного катализа, основной из которых является реакция Глазера и ее различные модификации.

### 1.3.1 Реакция Глазера-Эглинтон-Хэя

Классическая реакция Глазера представляет собой гомосочетание терминальных алкинов **247** в присутствии солей одновалентной меди (как правило галогенидов) в спиртовом растворе в присутствии основания (чаще всего раствора аммиака или аминов) на воздухе (Схема 67) [129]. На первом этапе терминальные алкины образуют ацетилениды меди(I), которые выпадают в осадок, а затем под действием кислорода воздуха происходит их окисление, в результате чего формируется новая С–С связь между *sp*-гибридными атомами углерода и регенерируется катализатор. Наиболее известными и эффективными модификациями реакции Глазера являются реакция Эглинтон, при которой терминальные алкины реагируют со стехиометрическим количеством соли меди(II) в пиридине в анаэробных условиях [130], а также реакция Хэя, в ходе которой терминальные алкины подвергаются гомосочетанию в присутствии соли меди(I) и координирующих лигандных добавок (например, TMEDA) в атмосфере кислорода [131]. Поэтому процесс окислительной димеризации терминальных алкинов в присутствии солей меди часто называют обобщенно реакцией Глазера-Эглинтон-Хэя.

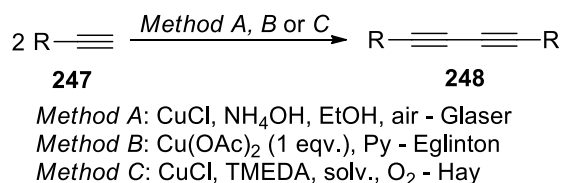


Схема 67

Существует несколько точек зрения на механизм этого превращения. Первые представления о механизме подразумевали гомолитический разрыв связи С–Cu(II), в результате которого появляются этильные радикалы, подвергающиеся димеризации. Причем если в методике Эглинтон применялась сразу соль двухвалентной меди, то в способах Глазера и Хэя ионы меди(II) образуются при окислении Cu(I) кислородом, а при проведении процесса в инертной атмосфере в качестве окислителя выступает сама двухвалентная медь, либо

специально добавленный реагент (например,  $K_3[Fe(CN)_6]$  или  $I_2$ ). На основании более поздних данных о порядке реакции, энергиях активации и соотношении продуктов сочетания при смешении двух терминальных алкинов был предложен альтернативный механизм (Схема 68), предполагающий формирование димерных ацетиленидных комплексов **250** с участием  $Cu(II)$ , быстрое разрушение которых приводит к образованию бутадиеновых производных. И хотя вопрос об установлении точного механизма по-прежнему открыт, предположение о протекании процесса через промежуточное образование димерных комплексов **250** кажется наиболее достоверным [132].

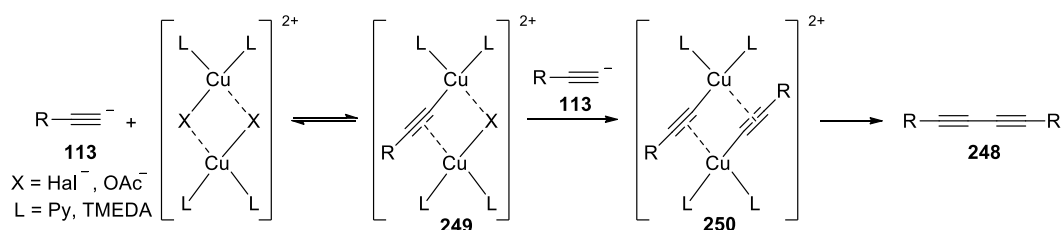


Схема 68

Поскольку реакция Глазера-Эглинтон-Хэя предусматривает большое разнообразие условий проведения процесса, методы получения динафтилбутадиенов сгруппированы в зависимости от применяемых субстратов. В качестве катализатора могут выступать соли меди(II) и (I) в атмосфере кислорода, а также при участии соокислителей.

### 1.3.1.1 Методы с применением терминальных алкинов

Как уже сказано ранее, реакция окислительной димеризации с двухкратным избытком соли двухвалентной меди не требует атмосферы кислорода. Применение данных условий позволило получить серию алкоксизамещенных  $\beta$ -динафтилбутадиена **251** в инертной атмосфере с выходами от 55 до 87 % (Схема 69) [133].

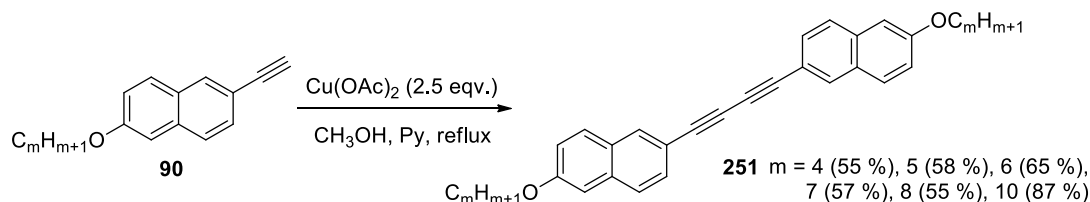
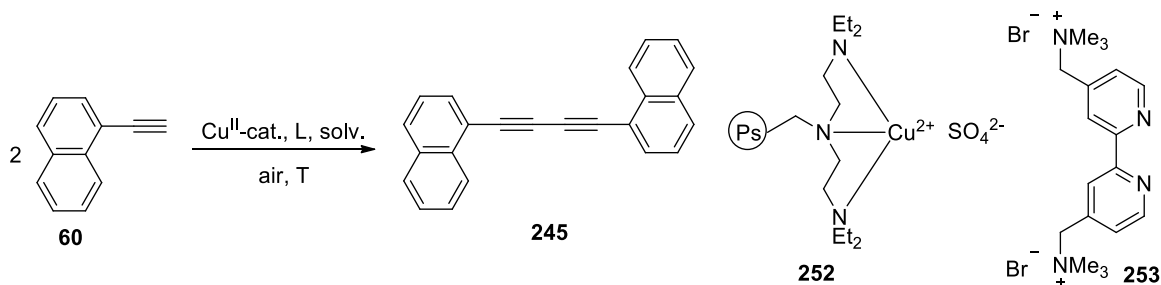


Схема 69

Проведение процесса на воздухе позволяет ограничиться каталитическими количествами  $Cu(II)$ . При этом можно варьировать тип аминных лигандов, соли меди(II), системы растворителей и добавки (Таблица 3).



Таблица 3 – Условия проведения окислительной димеризации 1-нафтилацетилена



Метод	Cu <sup>II</sup> -cat.	Лиганд	Растворитель	Добавка	T, °C	Выход, %
1	CuCl <sub>2</sub>	DBU	ТГФ	–	rt	84
2	<b>252</b>	TEDETA	толуол, пиперидин	–	60	98
3	CuCl <sub>2</sub>	Et <sub>3</sub> N	–	–	60	88
4	CuSO <sub>4</sub> ·5H <sub>2</sub> O	<b>253</b>	H <sub>2</sub> O	КОАс, I <sub>2</sub>	120	74
5	Cu(acac) <sub>2</sub>	–	ДМФА	Fe(acac) <sub>3</sub>	50	90

Например, помимо TMEDA в качестве лигандной добавки можно применять DBU, который объединяет в себе функции основания и лиганда, и позволяет получить  $\alpha$ -динафтилбутадиин **245** с высоким выходом при комнатной температуре (Таблица 3, метод 1) [134].

В качестве катализатора свою эффективность продемонстрировал комплекс соли двухвалентной меди на подложке из полистирола **252**, применение которого позволило получить  $\alpha$ -динафтилбутадиин **245** с количественным выходом при небольшом нагревании (метод 2) [135]. Каталитический комплекс синтезировали обработкой коммерчески доступного хлорметилированного полистирола тетраэтилдиэтилентриамином (TEDETA) и его последующим комплексообразованием с CuSO<sub>4</sub>. Катализатор **252** после проведения реакции легко отделяется фильтрацией и пригоден для повторного использования до 9 раз без потери каталитической активности.

Окислительная димеризация может протекать и вовсе без растворителя, с каталитической добавкой триэтиламина (3 мол.%) в качестве основания и лиганда (метод 3) [136]. После проведения реакции в данных условиях CuCl<sub>2</sub> можно отфильтровать и использовать повторно (на 5 использований потеря каталитической активности всего 15 %).

Реакцию Глазера-Эглинтон-Хэя проводят также и в водной среде, что соответствует целям зеленой химии. Кроме того, такие каталитические системы можно использовать повторно после выделения продукта фильтрованием или экстракцией. Важное условие успешного протекания окислительной димеризации – растворимый в воде органический лиганд, в данном случае катионный, на основе 2,2'-бипиридина **253** (метод 4). В реакционную

массу также добавляется 25 мол.% йода в качестве соокислителя и ацетат калия как основание [137].

Помимо йода, в качестве соокислительных добавок можно применять и другие реагенты, например,  $\text{FeCl}_3$  [138]. На основании этого разработаны методики окислительной димеризации алкинов в атмосфере воздуха при совместном катализе  $\text{Cu}$  и  $\text{Fe(III)}$ . Если соли меди(II) достаточно в количествах 0.1 мол.% (метод 5) [139], то  $\text{Cu(I)}$  требуется в количестве 5 мол.% (Схема 70) [140]. В данной системе  $\text{Fe(III)}$  выступает окислителем, генерируя  $\text{Cu(II)}$ , в свою очередь восстанавливаясь до  $\text{Fe(II)}$ . Переход  $\text{Fe(II)}\text{--Fe(III)}$  осуществляется под действием кислорода воздуха.

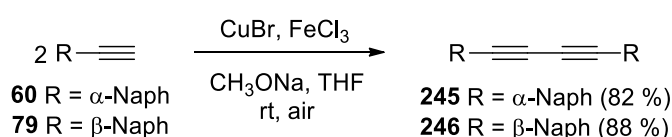


Схема 70

В реакциях с применением солей  $\text{Cu(I)}$  кроме того, что они протекают в атмосфере воздуха или  $\text{O}_2$ , как правило, используют лигандные добавки (TMEDA) или проводят процесс в растворителе, способном координировать ионы меди (например, пиридин) (Схема 71) [52,53,118,141,142].

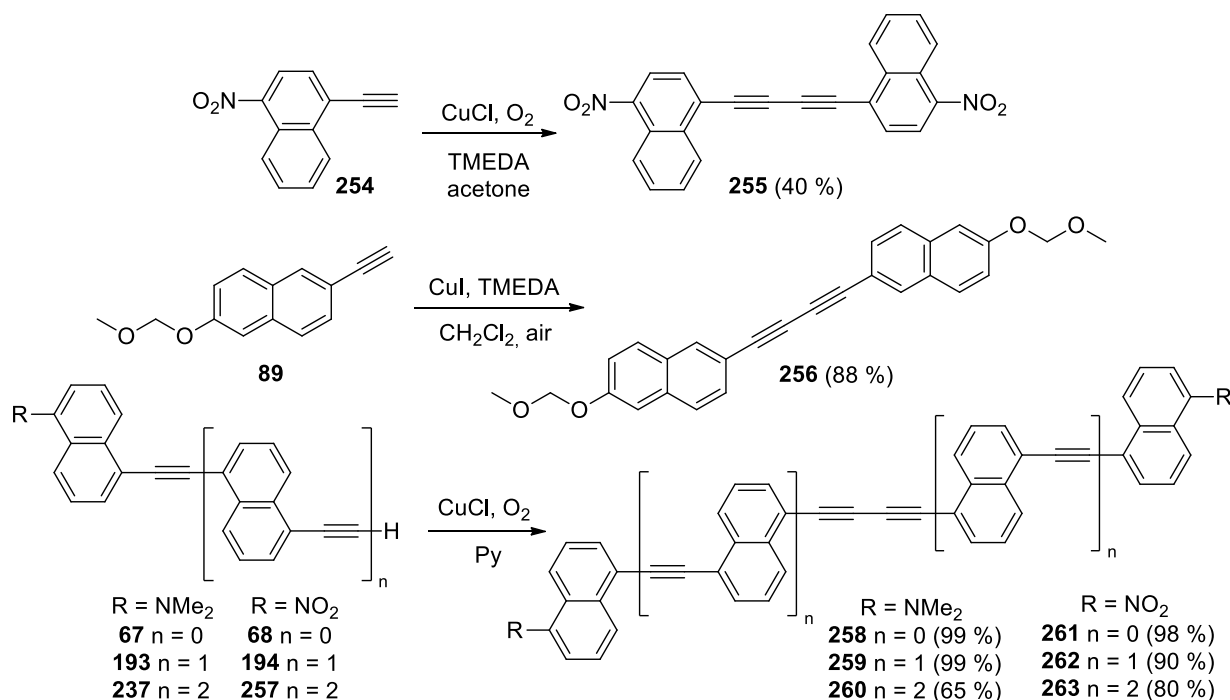


Схема 71

Система Cu(I)/O<sub>2</sub> работает и в водной среде и использовалась для проведения тандемных процессов десилилирования и окислительной димеризации [143]. Последовательное протекание этих двух реакций достигается благодаря поли(этиленгликоль)фенантролиновому лиганду, который окружает ионы меди, создавая каталитически активные мицеллы (Схема 72). Образовавшаяся каталитическая система может быть использована повторно около 5 раз практически без потери каталитической активности.

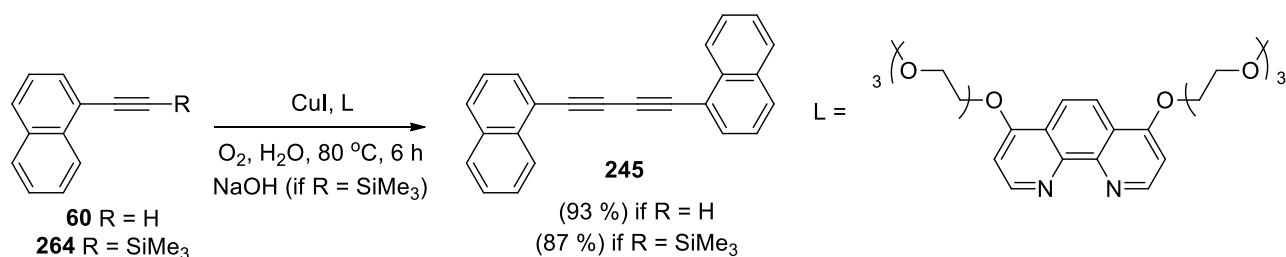


Схема 72

Описан одnoreакторный процесс получения динафтилбутадиенов исходя из йоднафталина **51** и триметилсилацетилена (Схема 73) [144], в ходе которого реализуется последовательность: сочетание по Соногашире – снятие триметилсилильной группы фторид-анионом – окислительная димеризация.

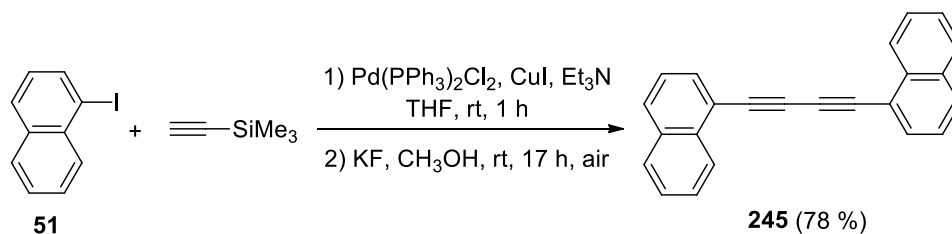
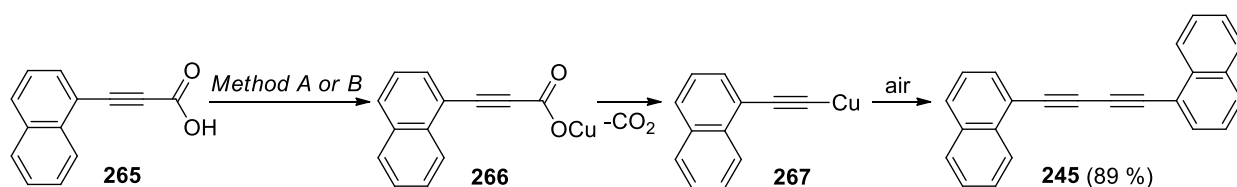


Схема 73

### 1.3.1.2 Методы с применением прочих субстратов

Данная группа методов основана на применении в качестве субстратов не алкинов как в реакции Глазера-Эглинтон-Хэя, а таких соединений, которые в ходе процесса претерпевают превращения с образованием ацетиленидов меди, участвующих далее в окислительной димеризации.

В качестве таких субстратов могут выступать  $\alpha,\beta$ -непредельные кислоты **265**, которые легко декарбоксилируются в присутствии переходных металлов, в данном случае CuI. Процесс можно проводить в ДМСО с добавлением йода [145], а также в водно-органической среде H<sub>2</sub>O/ДМФА при участии 1,10-фенантролина в роли лиганда (Схема 74) [146].

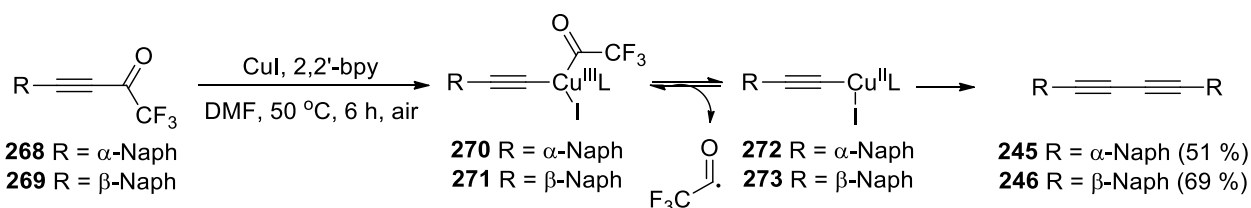


Method A: CuI, I<sub>2</sub>, K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, DMSO, 50 °C, air

Method B: CuI, K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, 1,10-phenanthroline, H<sub>2</sub>O, DMF, 100 °C, air

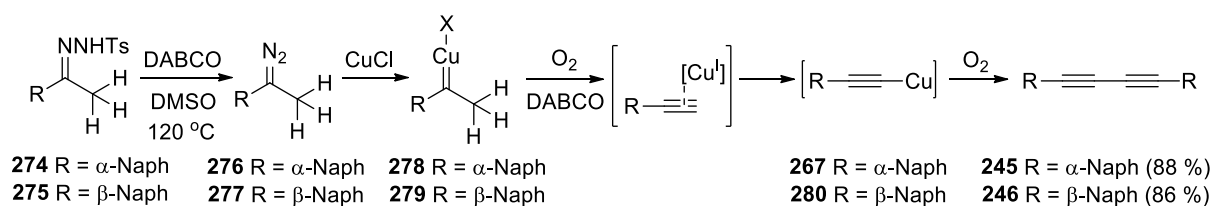
### Схема 74

Предшественниками терминальных нафтилацетиленов могут служить алкинил(трифторметил)кетоны **268**, **269**. В этом случае процесс начинается с внедрения одновалентной меди в связь C(sp)–C(sp<sup>2</sup>) с последующим отщеплением трифторацетильного лиганда и образованием ацетиленидов меди **272**, **273** (Схема 75) [147]. Определяющее значение в данной методике играет 2,2'-бипиридин в качестве лиганда и проведение процесса в аэробных условиях.



### Схема 75

Еще одним типом субстратов, которые используются при получении 1,4-диарил-1,3-бутадинов через промежуточное образование ацетиленидов меди, являются N-тозилгидразоны **274** и **275**, в свою очередь легко образующиеся из соответствующих кетонов. Согласно предполагаемому механизму (Схема 76), в атмосфере кислорода в присутствии DABCO происходит детозилирование, а затем отщепление молекулы азота с образованием карбенового комплекса меди **278** и **279**. Последующее окисление приводит к формированию ацетиленовой связи и, далее, ацетилениды меди **267** и **280**, который подвергается окислительной димеризации, давая целевые диеновые продукты **245** и **246**. DABCO в данном случае выполняет роль основания и лиганда [148].



### Схема 76

### 1.3.2 Другие реакции гомогенного катализа

Хотя в подавляющем большинстве случаев в синтезе симметричных 1,4-диарил-1,3-бутадиinov применяется реакция Глазера-Эглинтон-Хэя, существуют и другие процессы с участием переходных металлов, позволяющие получать подобные соединения.

Так, каталитической активностью в реакциях окислительной димеризации помимо меди при определенных условиях обладают такие переходные металлы, как, например, золото [149], никель [150], а также серебро. При использовании  $\text{AgNO}_3$  в атмосфере воздуха в присутствии основания динафтилбутадиин **245** образуется с выходом 67 % (Схема 77) [151].

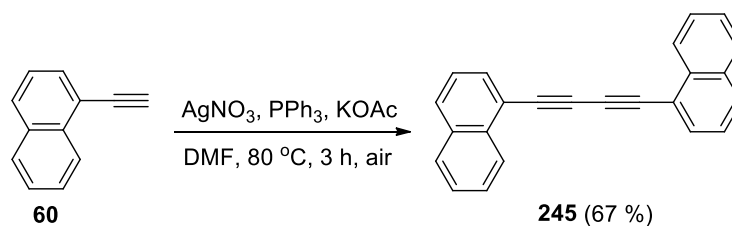


Схема 77

Процесс начинается с образования ацетиленида серебра **281**, после чего связь  $\text{C}-\text{Ag}$  гомолитически разрывается, формируя этинильные радикалы **282**, которые далее претерпевают рекомбинацию (Схема 78). Радикальный механизм подтвержден использованием радикальных ловушек.

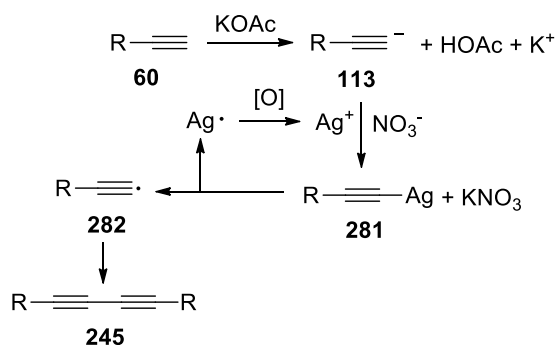


Схема 78

Следующая группа методов основана на каталитической активности палладия по отношению к алкинильным производным **60**, **281** и **284**, которые образуются *in situ* из различных субстратов. Механизмы их взаимодействия с палладием практически аналогичны, но имеют специфику: в случае бромалкина **284** происходит внедрение палладия в связь  $\text{C}-\text{Br}$ , ацетиленид серебра **281** подвергается переметаллированию, а терминальный алкин **60** под

действием основания образует ацетиленид-ион, входящий затем в координационную сферу палладия (Схема 79).

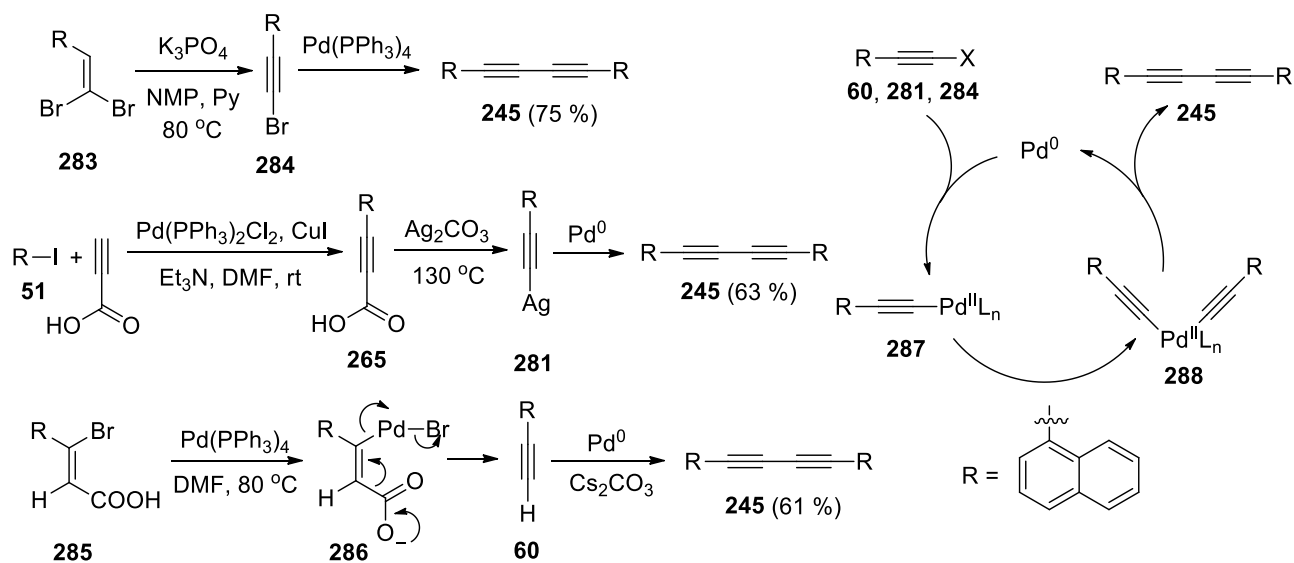


Схема 79

Необходимые для вышеописанных синтезов алкинилпроизводные **60**, **281** и **284** получают следующим образом. 1,1-Дибромалкен **283** подвергают двойному дегидробромированию под действием основания ( $K_3PO_4$ ), получая бромалкин **284**, который затем под действием палладия претерпевает гомосочетание [152]. При использовании йоднафталина **51** в качестве исходного вещества в одnoreакторном подходе на первом этапе осуществляют реакцию Соногаширы с пропиоловой кислотой, затем под действием  $Ag_2CO_3$  проводят *in situ* декарбосилирование, и затем Pd-катализируемую димеризацию [153]. В синтезе алкинов **60** в качестве исходных веществ используются  $\beta$ -бромвинилкарбоновые кислоты **285**. В ходе этого превращения происходит внедрение палладия в связь C–Br, последующее отщепление бромид-аниона и декарбосилирование. Образовавшийся *in situ* терминальный алкин **60** под действием основания и Pd претерпевает гомосочетание [154].

В органическом синтезе часто применяют реакции, катализируемые комплексами родия. Примером такого процесса является получение 1,4-диарил-1,3-бутадиина **245** декарбосилированием диинона **289** через активацию C–C связи родиевым катализом (Схема 80). Диинон **289** получали из дибромалкена **283** обработкой LDA и последующим окислением  $MnO_2$  [155].

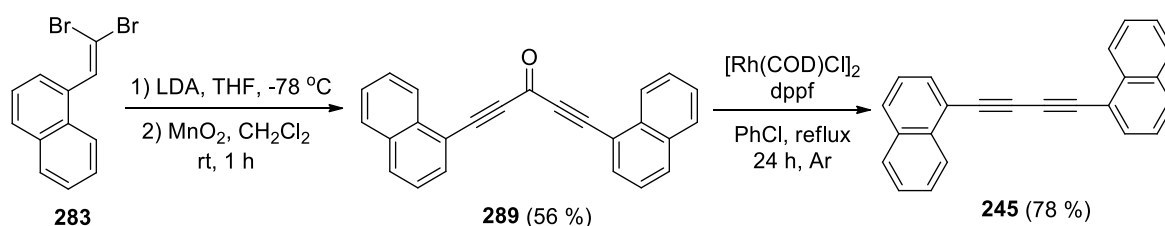


Схема 80

Предполагаемый механизм превращения динона **289** включает координацию рутением тройных углерод–углеродных связей и формирование ацетиленового  $\pi$ -комплекса **290** (Схема 81). Внедрение рутения в C(sp)–C(O) связь ведет к образованию ацетиленида **291** и, далее, диацетиленида **292**. Последующее восстановительное элиминирование дает бутадиин **245**.

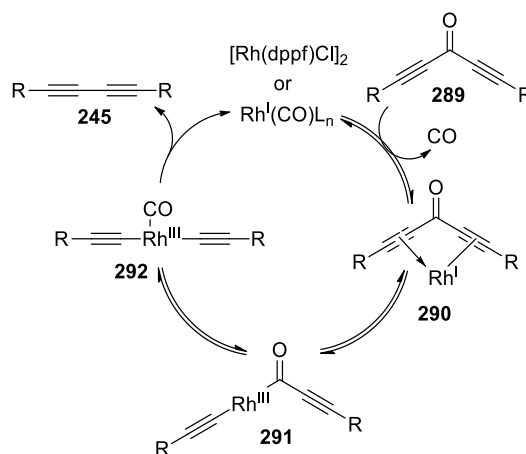


Схема 81

Особый интерес привлекают реакции сочетания без участия переходных металлов (так называемые «transition-metal-free»), поскольку реагенты на основе переходных металлов часто дороги, токсичны, чувствительны к кислороду, влаге и свету [156]. Такой вариант формирования новых углерод–углеродных связей используют в синтезе различных диарильных и алкинильных производных. Применяя указанный подход, можно получить 1,4-динафтил-1,3-бутадиин **245** из нафтилацетилена **60** или 1,1-дибromo-2-нафтилэтилена **283** (Схема 82) [157]. Обе реакции протекают по радикальному механизму.

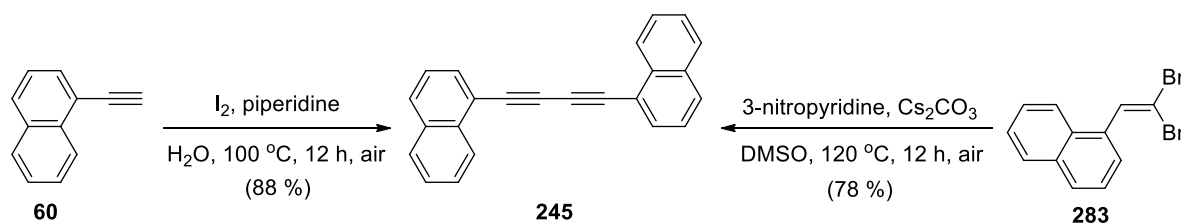


Схема 82

Первый способ представляет собой окислительную димеризацию этинилпроизводного **60** в присутствии йода и пиперидина (Схема 83). Процесс начинается с образования *in situ* йодпиперидиниевой соли, которая выступает в качестве йодирующего агента, давая 1-йодалкин **293**. Далее йодсодержащий интермедиат способен взаимодействовать как с исходным алкином **60**, так и со второй молекулой йодалкина **293**, в результате чего образуется два этинильных радикала **282**. Их рекомбинация приводит к бутадиinovому продукту **245**.

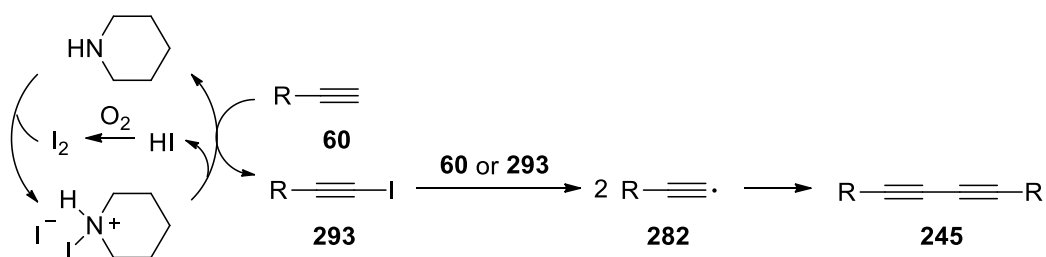


Схема 83

Второй подход позволяет получить 1,4-дианафтил-1,3-бутадиин **245** из  $\alpha$ -(2,2-дибромовинил)нафталина **283**. Сперва под действием основания происходит дегидрогалогенирование субстрата с образованием бромацетилена **284** (Схема 84). При его взаимодействии с высвобожденным HBr в небольших количествах также образуется терминальный ацетилен **60**. Таким образом, существует две возможности для формирования ацетиленового радикала: либо при взаимодействии двух молекул бромацетилена **284**, либо из терминального ацетилена **60** под действием 3-нитропиридин-N-оксида, к появлению которого может приводить *in situ* образующийся в аэробных условиях  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Так или иначе, на последней стадии ацетиленовые радикалы **282** претерпевают димеризацию с образованием бутадиина **245**.

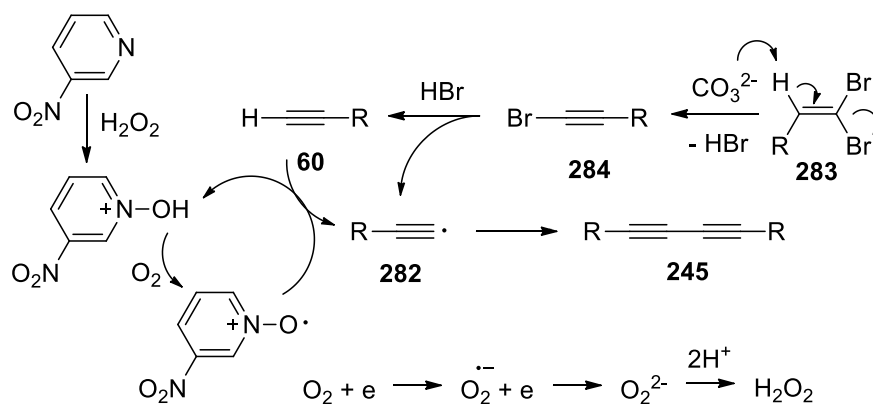


Схема 84



### 1.3.3 Физико-химические свойства динафтилбутадинов

1,1'-Динафтилбутадиин **245** представляет собой бледно-желтое кристаллическое вещество с  $T_{пл}$  175–177 °С, а 2,2'-динафтилбутадиин **246** – бесцветные листовидные кристаллы с  $T_{пл}$  202–203 °С. УФ спектры  $\alpha$ - **245** и  $\beta$ -динафтилбутадинов **246**, снятые в ТГФ, также как и в случае с динафтилацетиленами, показывают две группы сигналов – коротковолновые с колебательной структурой и длинноволновые – с максимумами, представленными в таблице 4 [27,58], а также слабую зависимость от растворителя и температуры.

При сравнении  $\alpha$ -изомеров динафтилацетилена **23** и динафтилбутадиина **245** становится очевидным, что при введении второй ацетиленовой связи общий вид спектра **245** в 2-метилтетрагидрофуране сильно меняется, что указывает на большее участие тройных углерод–углеродных связей в сопряжении; при этом общие виды спектров  $\beta$ -изомеров схожи [58]. Максимумы светопоглощения и их интенсивность для динафтилбутадинов оказываются несколько выше, чем у соответствующих динафтилацетиленов, а разность абсорбционных максимумов между  $\alpha$ - и  $\beta$ -изомерами уменьшается с увеличением числа мостиковых *sp*-гибридных атомов углерода.

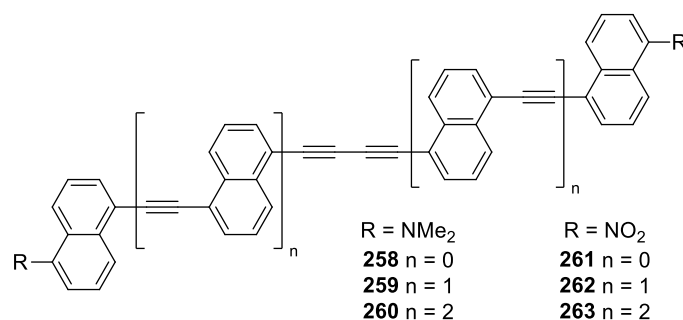
Аналогично динафтилацетиленам, спектры флуоресценции динафтилбутадинов узкие с четкими полосами, асимметричны относительно спектров поглощения и смещены примерно на 10 нм в красную область относительно динафтилацетиленов. Спектры флуоресценции при 77 К также более интенсивны, чем при комнатной температуре, и демонстрируют малый Stokes сдвиг.

Квантовый выход флуоресценции динафтилбутадинов гораздо ниже, чем у соответствующих динафтилацетиленов, а при сравнении значений для  $\alpha$ - и  $\beta$ -изомера более высоким квантовым выходом обладает  $\alpha$ -изомер. Согласно квантово-химическим расчетам, энергетический барьер вращения в возбужденном состоянии для бутадиновых производных примерно на 10 кДж/моль ниже, чем для ацетиленовых, с чем и связан их более низкий квантовый выход.

**Таблица 4** – Максимумы абсорбции и эмиссии и квантовые выходы динафтилбутадинов

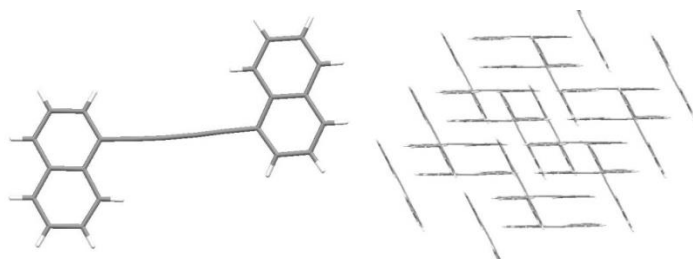
Соединение	$\lambda_{max}^{abs}$ , нм (lg $\epsilon$ )	$\lambda_{max}^{em}$ , нм	$\Phi$
$\alpha$ -Динафтилбутадиин <b>245</b>	234, 326 пл, 333, 348, 375 (4.54) (ТГФ)	376 (2-метилТГФ)	0.083 (CH <sub>3</sub> CN) 0.165 (2-метилТГФ) 0.160 (МСН)
$\beta$ -Динафтилбутадиин <b>246</b>	236, 248, 257, 294.5, 312, 333, 357 (4.66) (ТГФ)	359 (2-метилТГФ)	0.004 (CH <sub>3</sub> CN) 0.006 (2-метилТГФ) 0.010 (МСН)

Сравнение длинноволновых максимумов светопоглощения  $\alpha$ -динафтилбутадиина **245** с таковыми для 4,4'-динитро- **255** (390 нм,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) и 5,5'-динитропроизводным **261** (379 нм,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) показывает, что введение заместителя в положении 4 нафталинового ядра приводит к большему батохромному сдвигу, чем при введении аналогичного заместителя в положение 5 [53,141]. На примере серии бутадиinov **258–263** (Рисунок 10) показано, что расширение  $\pi$ -системы ведет не к батохромному, а гипсохромному смещению: в ряду нитропроизводных **261** (379 нм), **262** (373 нм), **263** (362 нм), в ряду диметиламинозамещенных **258** (378 нм), **259** (377 нм), **260** (366 нм) [53,118]. Следовательно, олигомерная цепь не является полностью сопряженной. Аналогично, значения эмиссионных максимумов в ряду бис(диметиламино)производных **258**, **259** и **260** практически не изменяется – 526, 533 и 526 нм, соответственно. Бутадииновые диметиламинопроизводные также демонстрируют высокие значения стоксова сдвига.

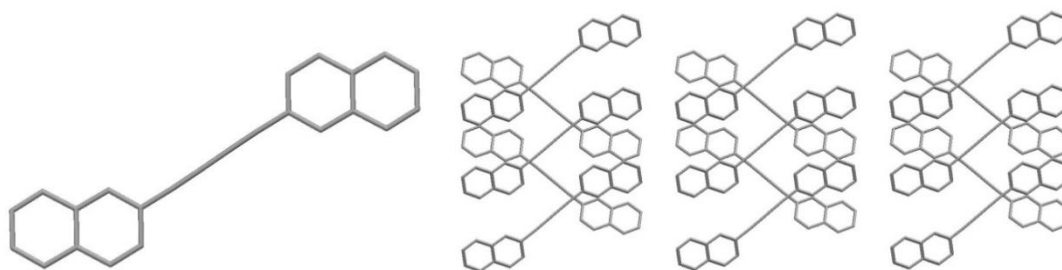


**Рисунок 10** – 1,5-дизамещенные бутадиины на основе нафталина

РСА кристалла  $\alpha$ -динафтилбутадиина **245** показал, что нафталиновые ядра предпочитают *анти*-ориентацию относительно бутадиеновой оси, а также являются практически планарными (двугранный угол  $3.25^\circ$ ) (Рисунок 11) [118]. В случае  $\beta$ -динафтилбутадиина **246** оба кольца практически копланарны с *анти*-расположением относительно центра симметрии; молекулы упаковываются схожим образом с  $\beta$ -динафтилацетиленом – крест-накрест (Рисунок 12) [158]. В то же время структура 6,6'-дибутоксипроизводного  $\beta$ -динафтилацетилена **251** практически не отличается от незамещенного, однако алкокси-заместители несколько нарушают слоистую структуру [133].



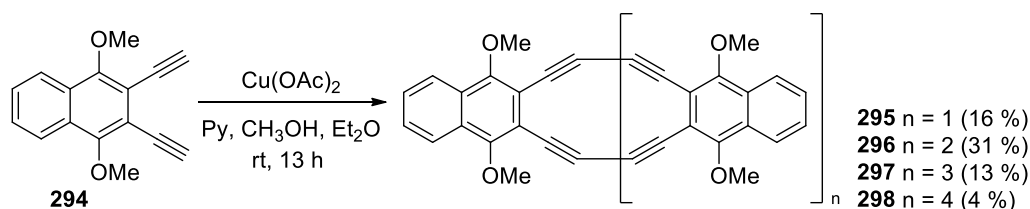
**Рисунок 11** – Молекулярная структура и кристаллическая упаковка соединения **245**



**Рисунок 12** – Молекулярная структура и кристаллическая упаковка соединения **246**

Диалкоксипроизводные  $\beta$ -динафтилбутадиина **251** способны существовать в ЖК-состоянии. Производные с  $m = 4$ –8 энантиотропно формируют нематическую фазу в широком интервале температур, и чем длиннее алкильная цепь, тем при меньших температурах обнаруживалось ЖК-состояние. Так, олигомер с  $m = 4$  образовывал нематическую фазу в интервале 153–264 °С, а при  $m = 8$  – при 140–211 °С. Олигомер с  $m = 10$  оказался способен к формированию и смектической (129–164 °С), и нематической (164–194 °С) фаз [133].

Помимо влияния на электронные свойства молекулы, более длинный и гибкий бутадиновый мостик делает возможным получение различных соединения циклического типа. Реакция Эглинтонна позволяет синтезировать из 2,3-диэтинилнафталина **294** циклические производные **295–298**, содержащие от двух до пяти нафталиновых ядер, разделенных бутадиновым мостиком (Схема 85). РСА тримера **296** показал, что структура полностью планарна, в то время как тетра- **297** и пентамеры **298**, согласно квантово-химическим расчетам, сильно изогнуты. В соответствии с этим, длинноволновые максимумы светопоглощения для планарных димера **295** (342 нм) и тримера **296** (347 нм) смещены в красную область на 55–72 нм в сравнении с тетрамером **297** (287 нм) и пентамером **298** (282 нм). Однако в ЯМР  $^1\text{H}$  спектрах **295–298** сигналы протонов нафталинового ядра и метоксигрупп имели почти одинаковые значения химических сдвигов независимо от планарной или изогнутой конформации, что свидетельствует о слабом влиянии кольцевого тока [125].



**Схема 85**

В синтезе молекулярных пропеллеров на основе динафтилбутадиinov формировали циклы, выступавшие в роли фрагментов-лопастей (Схема 86) [159]. Для синтеза таких структур проводили сочетание по реакции Соногаширы между гексазамещенными бензола и

этинилпроизводными нафталина, после чего десилилированный продукт вводили в окислительную димеризацию с образованием нестабильных при комнатной температуре бледно-желтой **302** и оранжевой **306** структур.

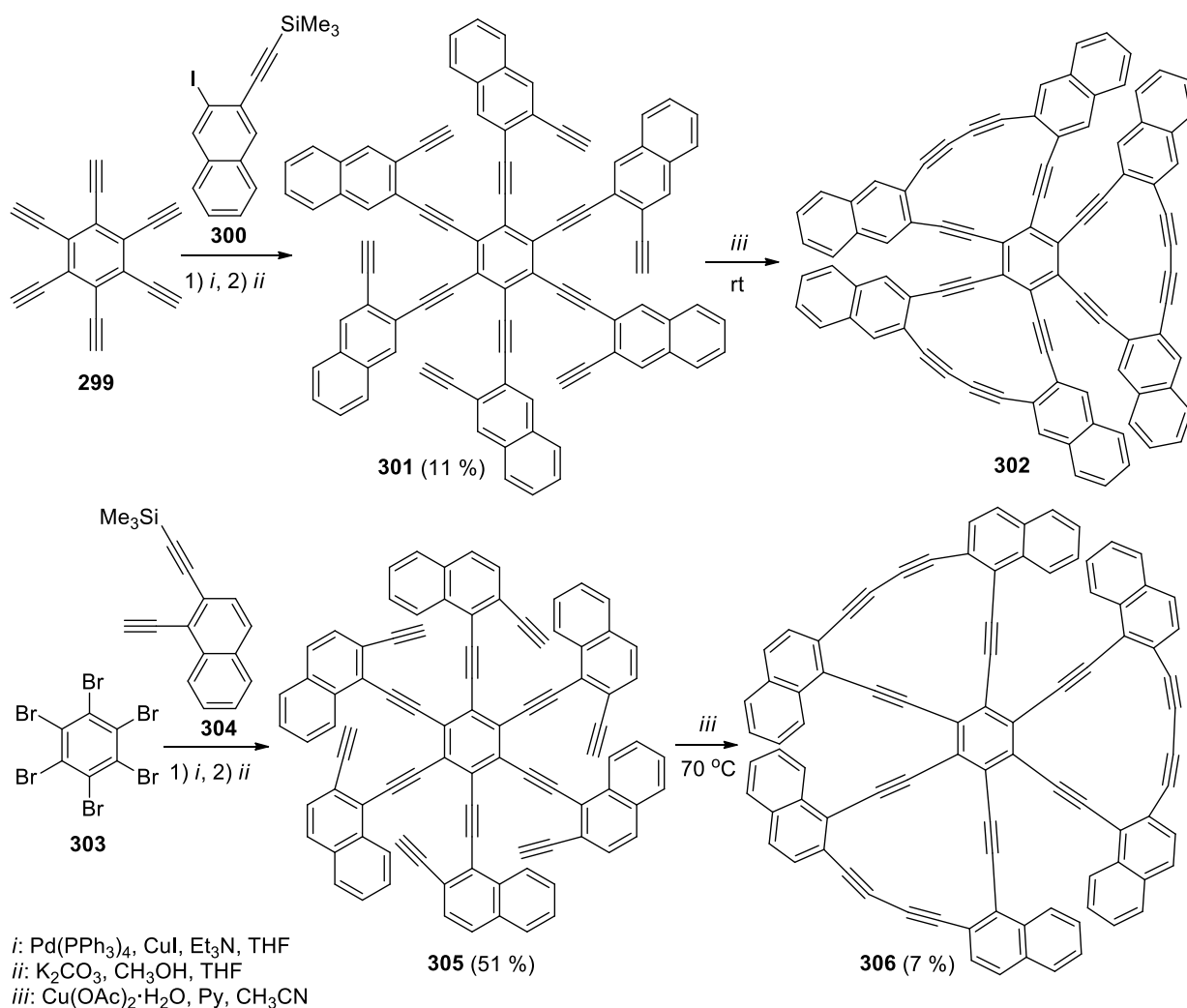


Схема 86

Рентгеноструктурное исследование монокристалла **306** выявило, что молекула принимает конформацию с симметрией  $C_2$ . Вместе с тем, альтернация связей в центральном бензольном кольце была незначительной (Рисунок 13). Таким образом, структура не подчиняется эмпирическому правилу Паскаля для перекрывающихся структур типа трифенилена и декациклена, согласно которому при малом нарушении ароматичности центрального бензольного кольца молекула принимает конформацию с симметрией  $D_3$ . Интересной особенностью кристаллической структуры **306** является еще и то, что одна из динафтилбутадииновых лопастей принимает практически плоскую структуру, в то время как две другие сильно искажены, с двугранными углами между нафталиновыми кольцами  $39.8^\circ$ .

Также стоит отметить, что между нафталиновыми ядрами из двух соседних лопастей происходит  $\pi$ -стэкинг с кратчайшим C–C расстоянием 3.185 Å, что и стабилизирует форму  $C_2$ .

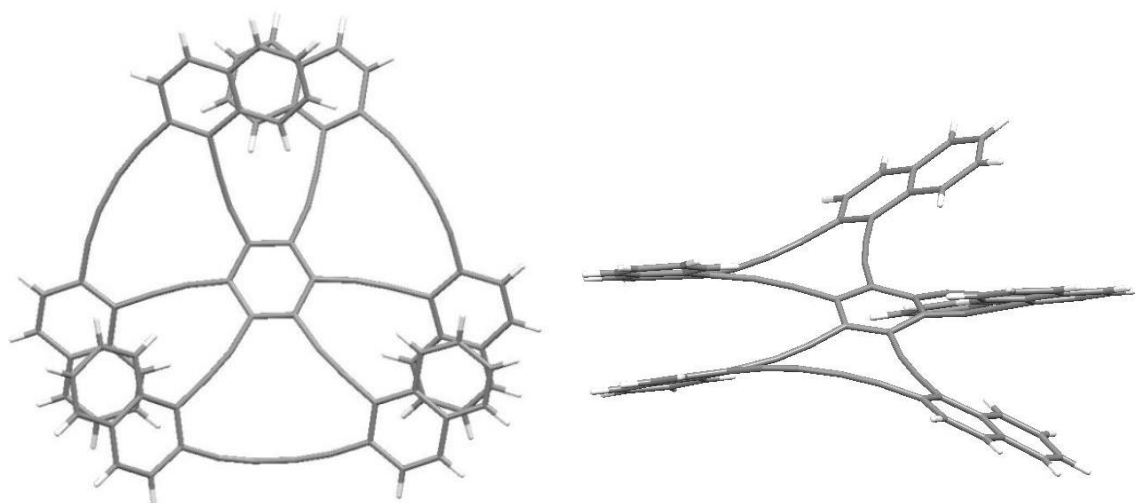


Рисунок 13 –  $C_2$  Симметрия **306** и искажение бутадиновых лопастей

На основе динафтилбутадиinov была получена трижды скрученная система Мёбиуса **309** (Схема 87). Синтез удалось осуществить благодаря затрудненному вращению нафталиновых ядер в аксиально хиральных бинафтильных исходных реагентах. Формирование цикла включало в себя стадии реакции Ходкевича-Кадю между соединениями **307** и **308**, затем снятие защитных групп и реакция Эглинтонна с образованием циклического олигомера **309** и небольших количеств линейного полимера. В результате реакции было выделено два энантиомера **309**: (*R,R,R*)- и (*S,S,S*)-изомеры, обладающие симметрией  $D_3$ . РСА рацемического кристалла подтвердил мёбиусовскую топологию молекулы (Рисунок 14) [160]. Такие хиральные структуры Мёбиуса обладают высоким потенциалом в молекулярной электронике.

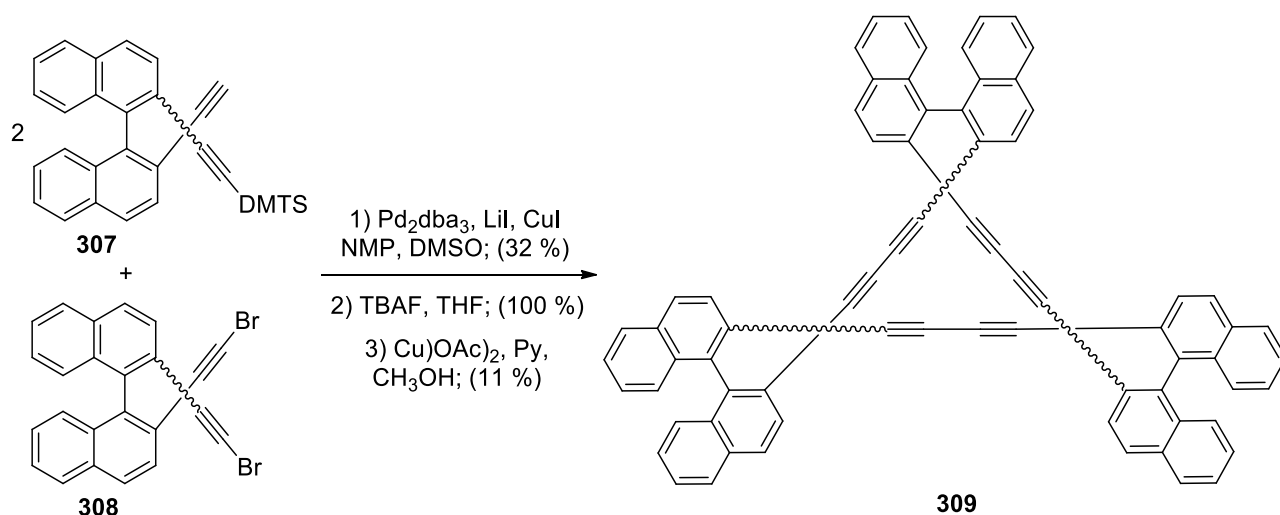
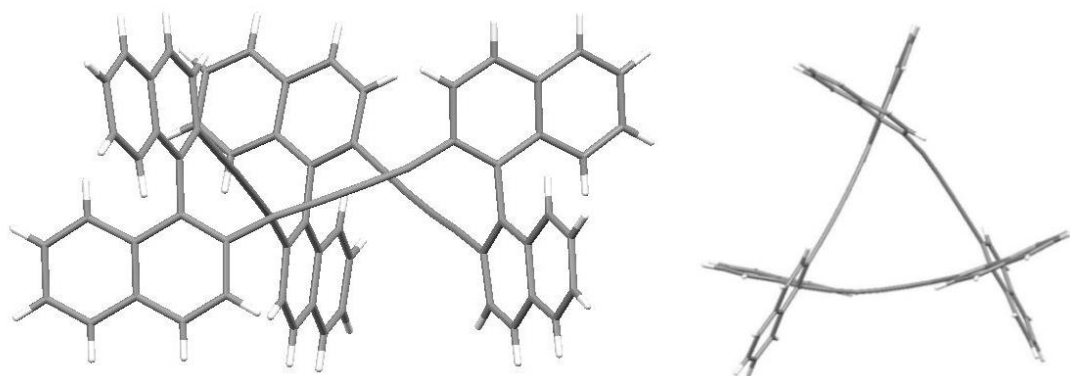
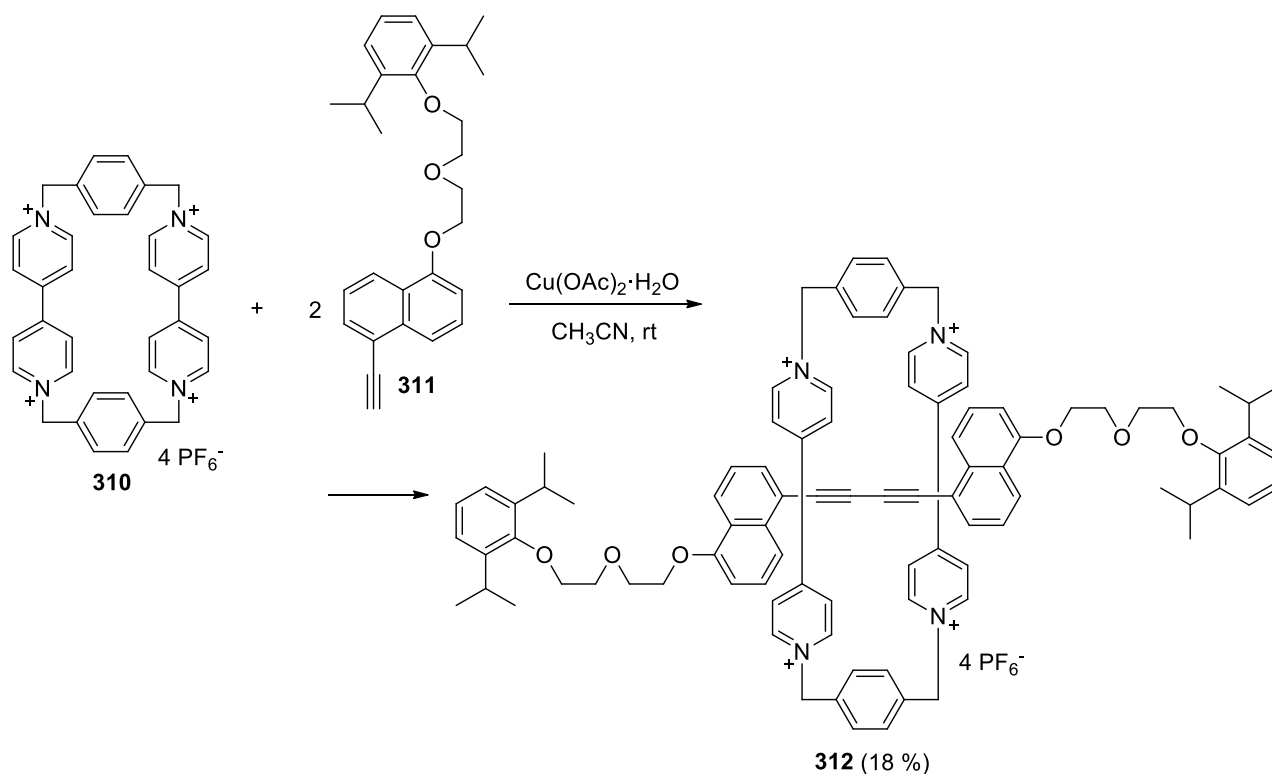


Схема 87



**Рисунок 14** – Молекулярная структура соединения **309**

Был описан синтез функционально жесткого [2]ротаксана, состоящего из  $\alpha$ -динафтилбутадиина с электронодонорными группами, окруженного электронодефицитным тетракаationным циклобис(паракват-*para*-фениленом) (Схема 88). Синтез проводили в условиях реакции Эглинтон, причем около 60 % продукта представляло собой бутадиин без циклофана, а ротаксана **312** образовалось только 18 % [161]. Отсутствие ковалентных связей между компонентами механически связанных молекул делает этот класс структур потенциально применимым в качестве молекулярных челноков и переключаемых компонентов в молекулярных устройствах.



**Схема 88**

С помощью динамической спектроскопии ЯМР  $^1\text{H}$  был рассчитан барьер для движения циклофана вдоль жесткого бутадиинового спейсера, равный 9.6 ккал/моль. В твердом состоянии молекулы этого донорно-акцепторного [2]ротаксана выстраиваются в параллельные стопки, принимая не центросимметричную конформацию – циклофан располагается около одной из нафталиновых «станций».

\*\*\*

Таким образом, из приведенных литературных данных видно, что известно большое количество эффективных методов синтеза олиго(нафтилен-этиниленов), некоторые из них могли бы иметь и промышленное применение. Представители этого класса соединений проявляют интересные и полезные физико-химические свойства с прикладным потенциалом. Однако существует крайне мало примеров получения полифункциональных олиго(нафтилен-этиниленов), особенно с возможностью «переключения» свойств при внешнем воздействии. С этой точки зрения олигомеры на основе «протонной губки» представляют интерес как соединения, свойства которых можно регулировать путем изменения кислотности. С другой стороны, несмотря на длительную историю химии «протонных губок», практически не известны молекулы, содержащие в своем составе несколько суперосновных центров. Кислотно-основные равновесия в таких системах еще не были изучены. Исходя из вышеперечисленного, представляло интерес получить олиго(нафтилен-этинилены), построенные из фрагментов «протонной губки», разделенных ацетиленовым или бутадииновым спейсерами, и исследовать их физико-химические свойства.

## Глава 2. Синтез и свойства олиго(арилен-этиниленов) на основе «протонной губки»

Эта глава посвящена получению олигомерных соединений, в которых фрагменты ДМАН связаны через *орто*- и *пара*-положения ацетиленовыми спейсерами (Рисунок 1), а также изучению их рентгеноструктурных особенностей, оптических и окислительно-восстановительных свойств, специфики протонирования-депротонирования.

### 2.1 Синтез димеров, тримеров и тетрамера 2–8

Изомерные димеры на основе «протонной губки» **2**, **5** и **7** синтезировали с выходами 75, 50 и 43 %, соответственно, в условиях реакции Соногаширы ( $\text{Pd}_2\text{dba}_3/\text{PPh}_3/\text{CuI}/\text{K}_2\text{CO}_3/\text{DMF}$ ). В каждом случае проводили сочетание следующих пар производных «протонной губки»: 2-йод-**314** [162] и 2-этинил-ДМАН **313** [163], 4-йод-**315** [164] и 2-этинил-ДМАН **313** (или 2-йод-**314** и 4-этинил-ДМАН **316** [163]), 4-йод-**315** и 4-этинил-ДМАН **316** (Схема 89). Структуры димеров **2**, **5** и **7** были подтверждены спектральными и масс-спектрометрическими данными.

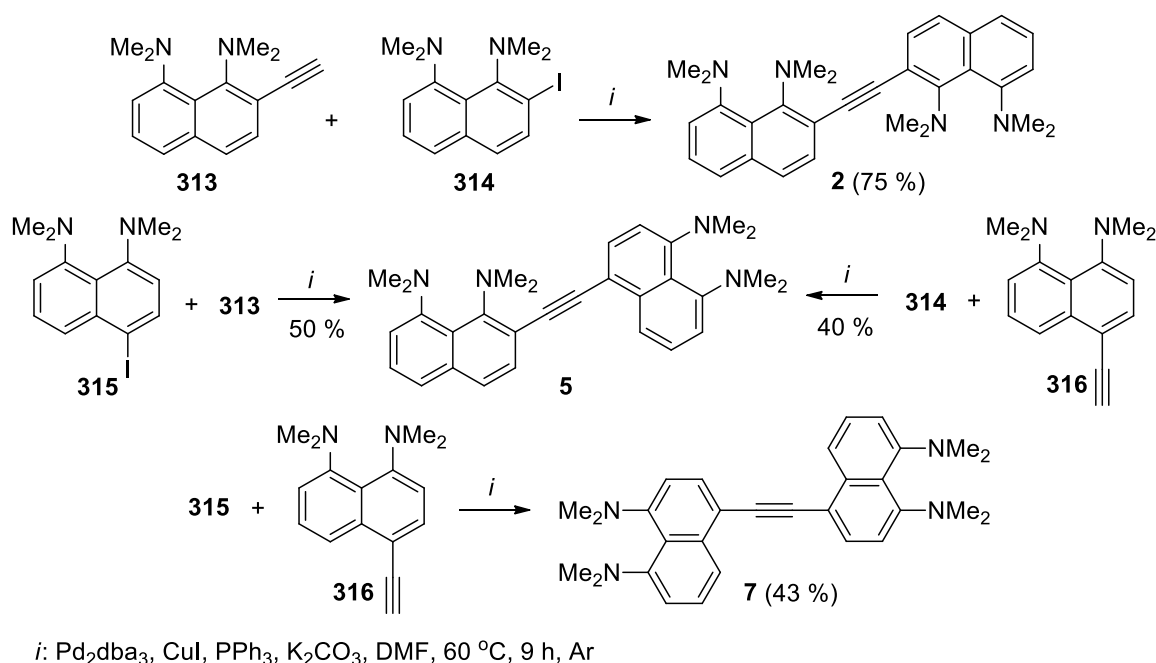


Схема 89

Тример **3** был получен из 2,7-дийод-ДМАН **317** [162] и алкина **313** (2.2 экв.) в той же каталитической системе (*Метод А*), но при более высокой температуре в течение 17 ч. После 2-часового перемешивания реакционной смеси начинал формироваться желто-оранжевый осадок, из которого по завершении реакции и хроматографии выделяли два продукта: целевой тример **3** (30 %) и 2-йодпроизводное димера **2** – соединение **318** (15 %) (Схема 90). Оба соединения



представляли собой желтые мелкокристаллические вещества с металлическим блеском. В дальнейшем удалось оптимизировать синтез тримера **3** и увеличить его выход до 50 % заменой системы  $K_2CO_3$ /ДМФА на  $Et_3N$ /ДМСО (*Метод Б*), при этом выход йодида **318** оставался прежним (15 %). Реакция могла быть направлена в сторону преимущественного образования йодида **318** изменением соотношения исходных веществ **313** и **317** (1:2.5 экв.). В этих условиях йодид **318** был получен с выходом 75 % и использован в дальнейших превращениях.

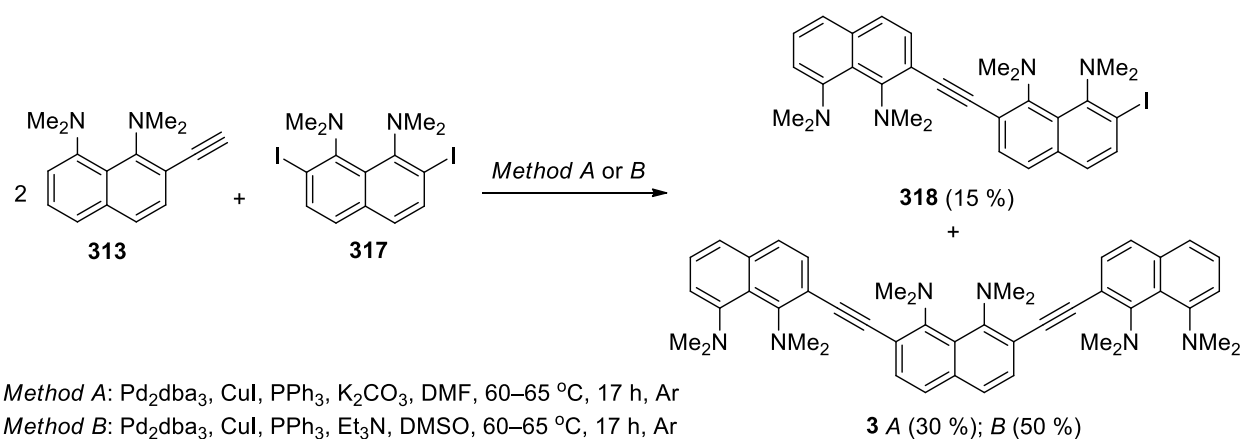


Схема 90

При попытке синтеза несимметричного тримера **6** сочетанием йодида **318** и 4-этинил-ДМАН **316**, наблюдалось образование целевого продукта **6** наряду с N-деметилированным димером **319** (Схема 91).

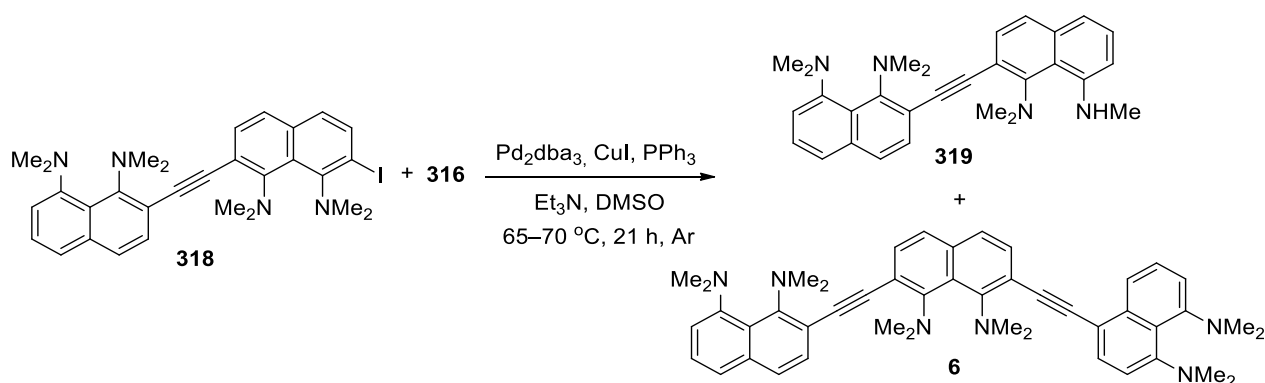


Схема 91

Оказалось, что соотношение этих двух продуктов сильно зависит от количества реагентов **318** и **316**, а также порядка их введения в реакционную смесь. При использовании малых количеств исходных соединений (0.1 ммоль **318** и 0.12 ммоль **316**) и одновременном добавлении в реакционную смесь обоих реагентов и других компонентов каталитической системы целевой тример **6** был основным продуктом (40–46 %). При увеличении загрузки в 2–5

раз, соединение **6** образовывалось в следовых количествах, а выход **319** достигал 42–48 %. При проведении реакции с малой загрузкой **318** (0.1 ммоль) и порционным добавлением раствора **316** (0.12 ммоль) в триэтилаmine (каждые 15–20 мин в течение 2–3 часов) выход тримера **6** увеличивался до 58–61 %, а соединение **319** было выделено в следовых количествах.

Вероятно, что это явление связано с меньшей СН-кислотностью алкина **316** из-за более сильного сопряжения его этинильной группы с *para*-диметиламиногруппой по сравнению с 2-этинильным изомером **313**. В результате образование промежуточного ацетиленида меди из алкина **316** может быть затруднено, что замедляет процесс сочетания.

Известны два основных механизма монодеметилирования «протонных губок» [24]: нуклеофильный и окислительный. Первый реализуется в протонированных ДМАН под действием противоионов в роли мягких нуклеофилов, таких как  $\text{SCN}^-$  [165] или йодид-анион [166] (предположительно  $\text{S}_{\text{N}}2$ -процесс). Второй механизм реализуется при обработке ДМАН различными окислителями, например  $\text{MnO}_2$  [167] или  $\text{HNO}_3$  [168], и включает образование иминиевой соли из соответствующего катион-радикала с последующим гидролитическим разрывом связи  $\text{CH}_2=\text{N}$ . По-видимому, в случае соединения **318** N-деметилирование протекает по другому пути, показанному на схеме 92. Реакция начинается с окислительного присоединения с образованием комплекса  $\text{Ar-Pd-I}$  **A**. Его геометрия позволяет палладию координировать атом(ы) водорода соседней N-метильной группы (промежуточная структура **B**). Эта координация активирует связь C–H в N– $\text{CH}_3$  и запускает гидридный перенос, что приводит к иминиевым структурам **C** и **D** и, в конечном итоге, к соединению **319** [169]. Превращение комплекса **B** в иминиевое соединение **C** представляет собой еще одно проявление *tert*-амино-эффекта, очень распространенного в ряду «протонных губок» [170].

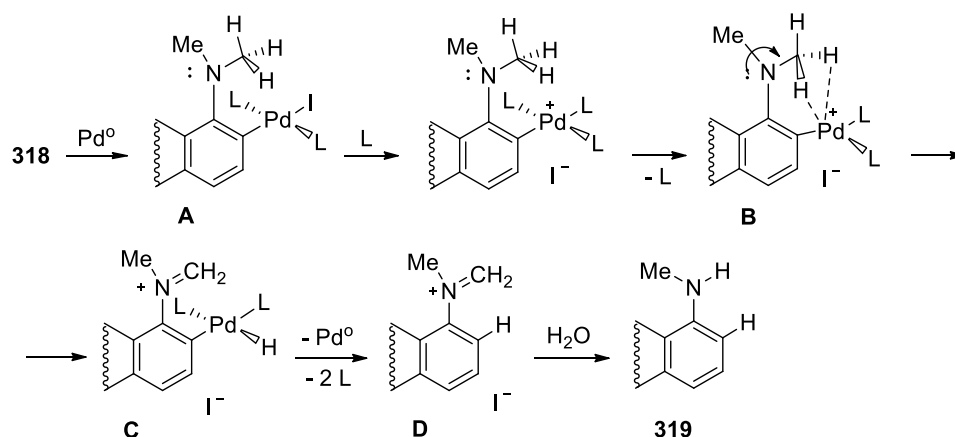


Схема 92

На схеме 93 показан более эффективный метод синтеза тримера **6** из йодида **318**. Трехстадийная синтетическая последовательность включает сочетание йодида **318** с

триметилсилилацетиленом в каталитической системе  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2/\text{CuI}/\text{Et}_3\text{N}/\text{DMCO}$ , десилилирование продукта **320** действием поташа в метаноле и, наконец, взаимодействие образовавшегося алкина **321** с 4-йод-ДМАН **315**. По сравнению с предыдущим методом (Схема 91) выделение и очистка продуктов на всех этапах происходит значительно легче.

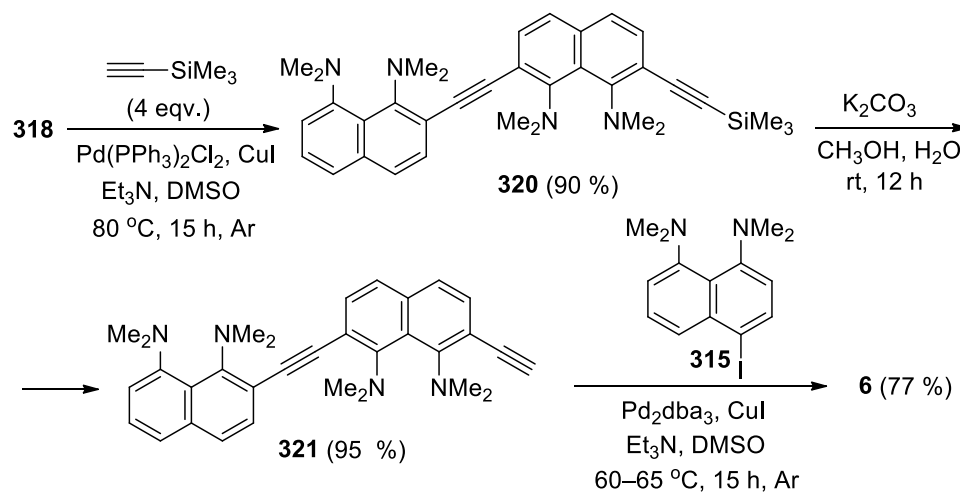


Схема 93

Для получения симметричного тримера **8** со связыванием нафталиновых колец через положения 4,2',7',4'', в реакцию Соногаширы вводили 4-этинил-ДМАН **316** (2.2 экв.) и 2,7-дийод-ДМАН **317** (Схема 94). Соединение **8** было выделено из реакционной смеси в виде желтого мелкокристаллического вещества с выходом 48 %.

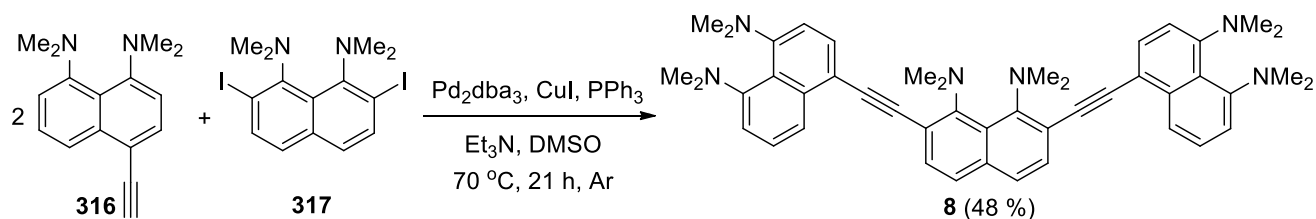


Схема 94

Тетрамер **4** был получен с выходом 44 % сочетанием эквимольных количеств йодида **318** и алкина **321** в оптимизированных условиях реакции Соногаширы (Схема 95). Жёлто-оранжевый кристаллический продукт имел низкую растворимость и хроматографическую подвижность.

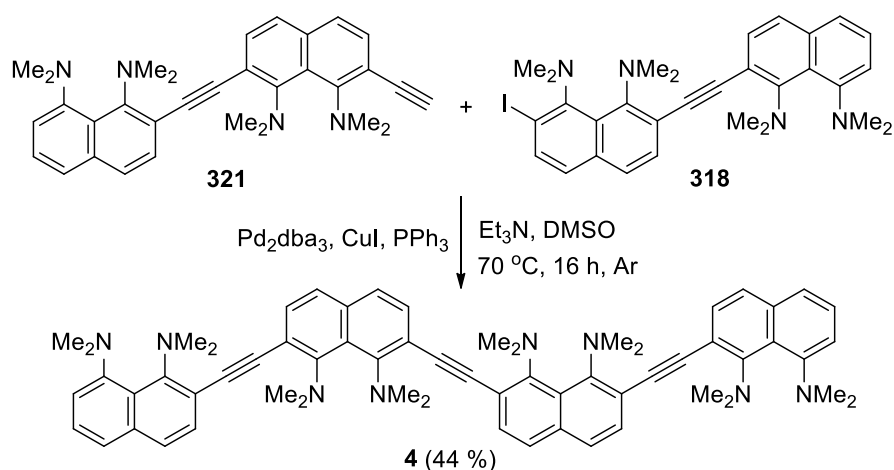


Схема 95

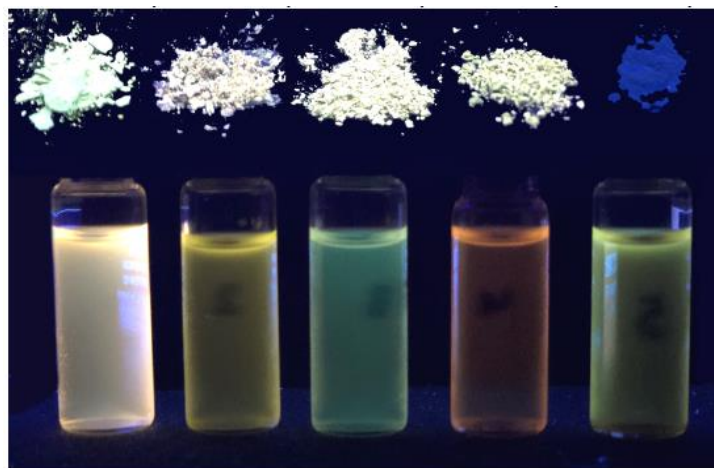
Следует подчеркнуть, что олиго(арилен-этинилены) на основе нафталина, в которых нафталиновые фрагменты связаны с ацетиленовыми группами через положения 2 и 7, к моменту наших исследований были неизвестны. Таким образом, были синтезированы первые примеры таких олигомеров.

## 2.2 Протонирование-депротонирование

С точки зрения практических целей, связанных с электронной проводимостью и фотофизическими свойствами полидентатных олигомеров ДМАН, большой интерес представляет возможность их частичного протонирования. О трудности такой задачи свидетельствует следующий факт. В настоящее время известно около двух десятков «протонных губок», содержащих два остатка ДМАН [171–173]. До сих пор из-за близости двух констант ионизации и высокой кинетической устойчивости протонированных *перу*-NMe<sub>2</sub>-групп не удавалось получить и изучить их монопротонированные соли. Даже при добавлении недостаточного количества кислоты такие опыты неизменно приводили к выделению только смесей двойных солей, двойных оснований и монопротонированных солей.

Для полученного ряда ОАЭ с высокоосновными фрагментами ДМАН было принципиально важно исследовать процессы их протонирования-депротонирования. В качестве объектов исследования были выбраны димер **2** и тример **3**. Основными трудностями при этом были низкая растворимость олигомерных соединений в диполярных апротонных растворителях и участие в равновесии нескольких протонированных форм. Оказалось, что, как и в случае других «двойных» «протонных губок», даже простейший олигомер **2** не подвергается селективному монопротонированию. Например, при обработке соединения **2** в растворе ацетонитрила одним эквивалентом кислоты (использовались сильные кислоты с малонуклеофильными анионами, такие как HClO<sub>4</sub> или HBF<sub>4</sub>) осаждалась только двойная соль,

т.е.  $2 \cdot 2\text{HBF}_4$ , в то время как в маточном растворе оставалась равновесная смесь монопротонированной формы и непротонированного исходного вещества. Поэтому было удобнее проводить опыты по депротонированию с солями  $2 \cdot 2\text{NH}$  и  $3 \cdot 3\text{NH}$ , которые были получены при обработке соответствующих оснований двумя или тремя эквивалентами кислоты, соответственно, в смеси  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{EtOAc}$ . В отличие от желтых нелюминесцирующих оснований **2** и **3**, их полностью протонированные соли представляют собой мелкие кристаллы цвета слоновой кости, которые уже в твердом состоянии проявляют умеренную или слабую флуоресценцию (эти и другие примеры приведены на рисунке 15).

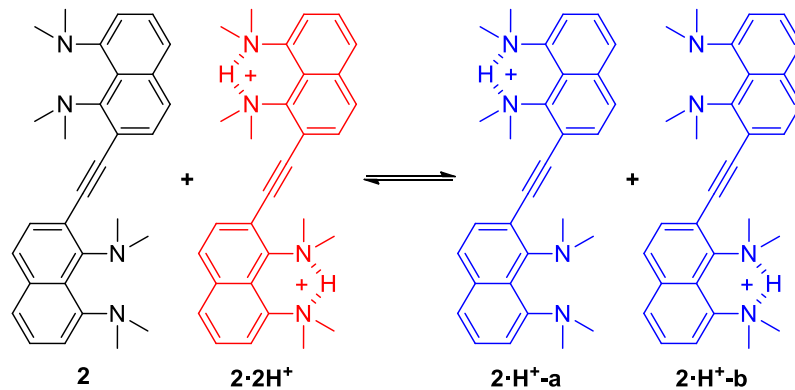


**Рисунок 15** – Флуоресценция полностью протонированных ОАЭ на основе ДМАН в растворе  $\text{CH}_3\text{CN}$  и в твердом виде при облучении УФ светом 365 нм (слева-направо:  $2 \cdot 2\text{HBF}_4$ ,  $3 \cdot 3\text{HBF}_4$ ,  $6 \cdot 3\text{HBF}_4$ ,  $8 \cdot 3\text{HBF}_4$ ,  $4 \cdot 4\text{HBF}_4$ )

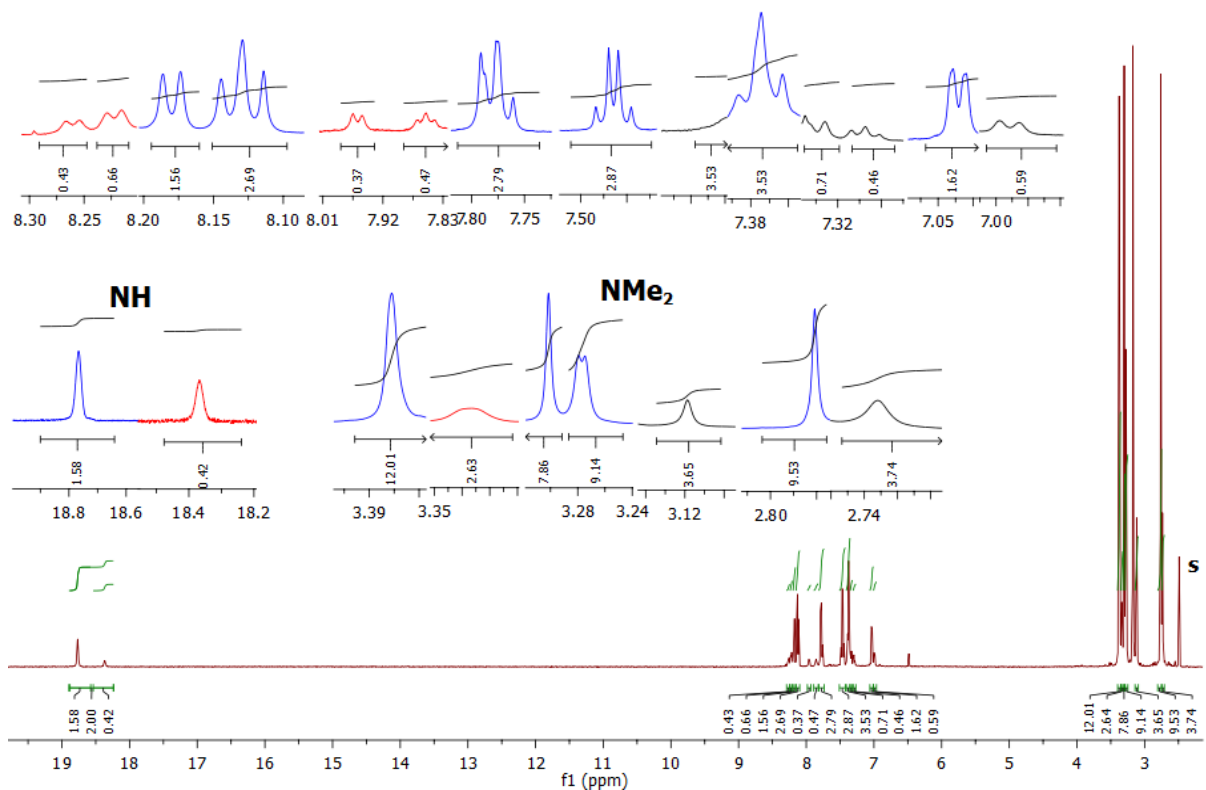
В спектре ЯМР  $^1\text{H}$  соли  $2 \cdot 2\text{HBF}_4$  в  $\text{DMCO-d}_6$  NH-протоны дают уширенный двухпротонный пик при  $\delta = 18.35$  м.д., характерный для катионов ДМАН с хелатными внутримолекулярными водородными связями (ВВС). Судя по константам спин-спинового взаимодействия  $^3J_{\text{NH},\text{NMe}}$  (3.79 Гц для  $\delta = 3.34$  м.д. внешних диметиламиногрупп и 1.24 Гц для  $\delta = 3.37$  м.д. внутренних) оба кислых протона в основном расположены на концевых диметиламиногруппах. Примечательно, что внутренние диметиламиногруппы, несущие меньший положительный заряд, проявляются в более слабом поле, по-видимому, из-за дезэкранирующего эффекта соседней тройной углерод–углеродной связи [164]. Используя эксперименты по конкурентному протонному обмену между  $2 \cdot 2\text{HBF}_4$  и ДМАН в качестве эталонного соединения с известной основностью, были определены первая ( $\text{p}K_a^1 = 7.3$ ) и вторая ( $\text{p}K_a^2 = 8.3$ ) константы кислотной ионизации дикатиона  $2 \cdot 2\text{H}^+$  в  $\text{DMCO-d}_6$ . Эти измерения показали, что основность соединения **2** на 0.8 единиц  $\text{p}K_a$  выше, чем у ДМАН ( $\text{p}K_a = 7.5$ ,  $\text{DMCO}$ ), тогда как основность монокатиона  $2 \cdot \text{H}^+$  на 0.2 единицы  $\text{p}K_a$  меньше. Тем не менее,

разница между обеими константами ионизации недостаточно велика, чтобы частицы  $2 \cdot H^+$  могли существовать в растворе в виде кинетически независимых катионных форм.

Действительно, при смешении эквимольных количеств димера **2** с дикатионом  $2 \cdot 2HBF_4$  устанавливается равновесие между всеми четырьмя формами (Рисунок 16), две из которых неразличимы (монопротонированные катионы  $2 \cdot H^+$ -а и  $2 \cdot H^+$ -b). Это приводит к преобладающему содержанию  $2 \cdot H^+$  в смеси состава **2** :  $2 \cdot H^+$  :  $2 \cdot 2H^+$ , равному 10:80:10 (по данным ЯМР, Рисунок 17).



**Рисунок 16** – Непротонированная и протонированные формы димера **2**



**Рисунок 17** – ЯМР  $^1H$  спектр смеси 1:1 соединений **2** и  $2 \cdot 2HBF_4$  (600 МГц,  $DMCO-d_6$ , 25 °С)

Тройная соль  $3 \cdot 3HClO_4$  была получена в виде тугоплавкого желтоватого порошка с выходом 91 % при действии ~3 экв. 60 %  $HClO_4$  на раствор **3** в этилацетате; при использовании

одного или двух молярных эквивалентов кислоты образуется статистическая смесь всех протонированных форм. Трикатион  $3 \cdot 3\text{H}^+$  состоит из двух типов протонированных остатков ДМАН: центрального, условно обозначенного **B**, и двух боковых **A** и **A'**, формально эквивалентных (Рисунок 18). Их легко отличить, так как NH-протон фрагмента **B** обычно дает сигнал  $\delta$  около 20 м.д., а протон фрагментов **A/A'** сигнализирует в диапазоне 18–19 м.д. [24,163].

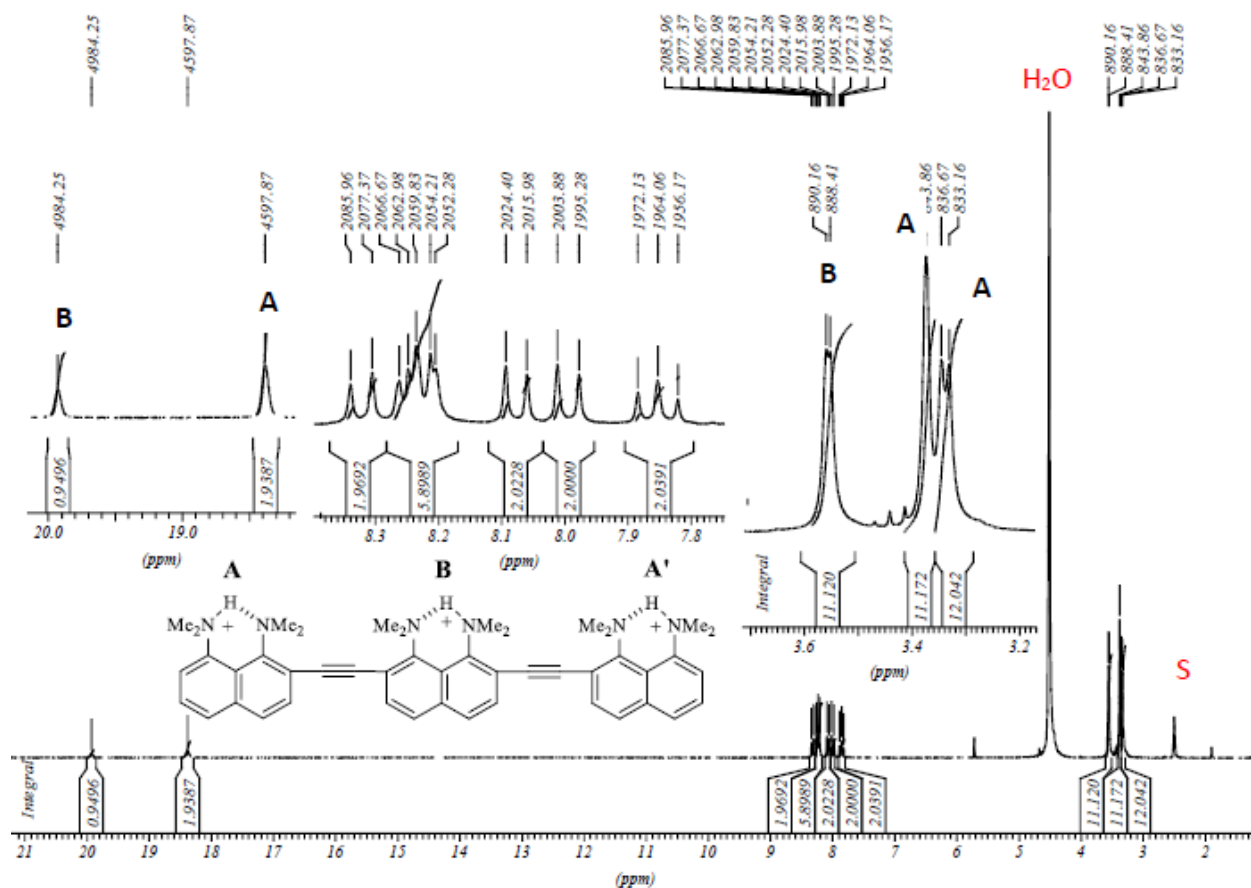


Рисунок 18 – ЯМР  $^1\text{H}$  спектр соли  $3 \cdot 3\text{HClO}_4$  (250 МГц,  $\text{DMSO-d}_6$ )

Как видно из спектра, представленного на рисунке 18, хелатная внутримолекулярная водородная связь во фрагменте **B** трикатиона  $3 \cdot 3\text{H}^+$  симметрична во временной шкале ЯМР, и две диметиламиногруппы проявляются в виде одного сигнала при  $\delta = 3.55$  м.д., расщепляясь в дублет с  $^3J_{\text{NH,NMe}} = 1.8$  Гц [ $\delta_{\text{NH}} = 19.94$  м.д.]. ВВС концевых фрагментов **A** и **A'**, напротив, резко асимметричны из-за поляризующего влияния фрагмента **B**. Об этом свидетельствует магнитная неэквивалентность их внутренних и внешних NMe<sub>2</sub>-групп, которые проявляются в виде дублетов с неодинаковыми  $^3J_{\text{NH,NMe}}$  константами 3.38 и 3.34 м.д., соответственно. Другими словами, как и в дикатионе  $2 \cdot 2\text{H}^+$ , NH-протоны в концевых фрагментах **A** и **A'**  $3 \cdot 3\text{H}^+$  преимущественно (~70 %) локализованы на наиболее удаленных от фрагмента **B** диметиламиногруппах (Схема 96).

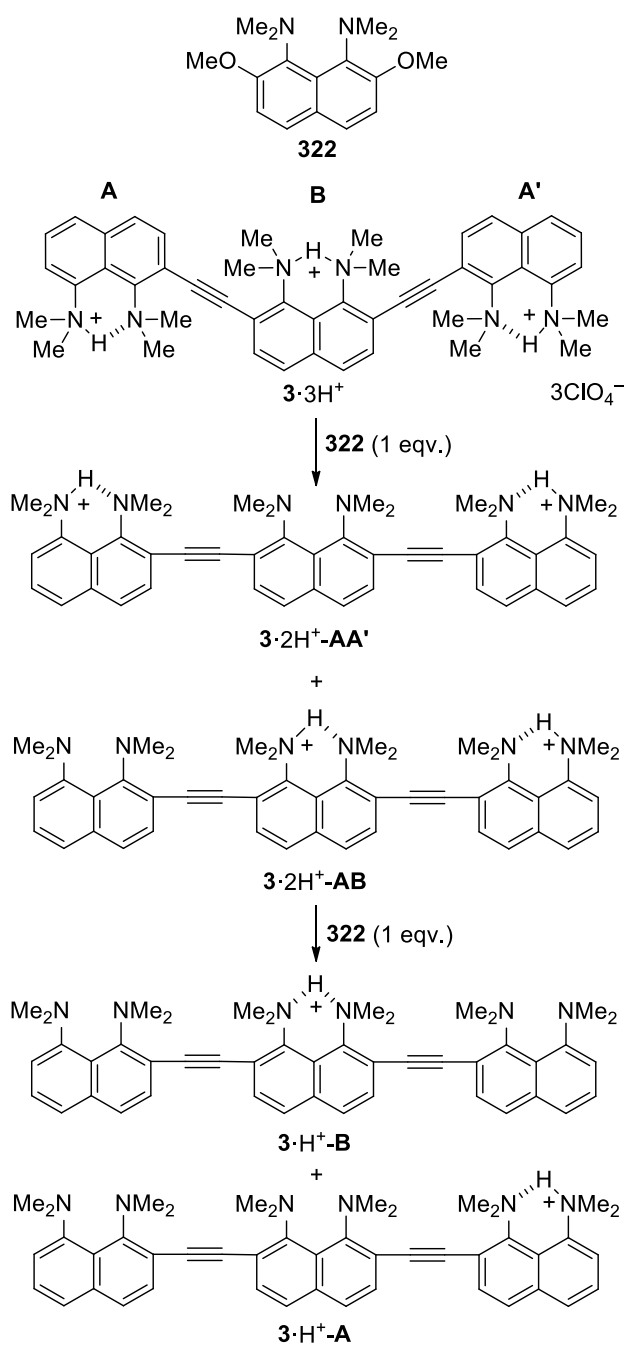


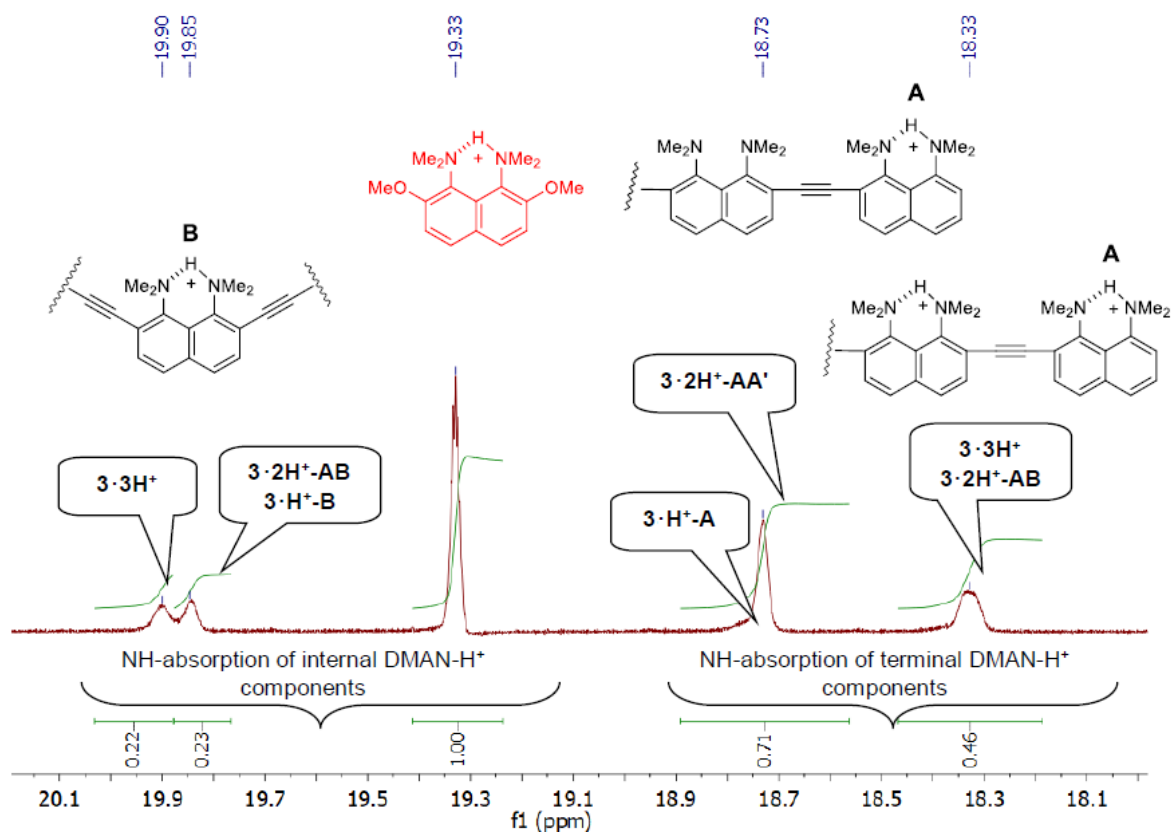
Схема 96

Одним из основных в исследовании был вопрос о последовательности протонирования-депротонирования тримера **3**. Ранее было показано, что производные 2,7-диалкинил-ДМАН на 0.3–0.4  $pK_a$  более основны, чем исходный ДМАН, тогда как их 2-алкинильные аналоги почти не отличаются от ДМАН по основности [163]. В то время как такая тенденция является нормальной для производных ДМАН с электронодонорными *орто*-заместителями [174,175], она выглядит довольно неожиданной для соответствующих ацетиленов из-за электроноакцепторной природы этинильной группы. Эту аномалию можно объяснить с точки зрения так называемого «эффекта поддержки» *орто*-этинильных групп. Предполагается, что



благодаря цилиндрической симметрии  $\pi$ -электронного облака тройных связей они могут оказывать ощутимое давление на соседние  $\text{NMe}_2$ -группы, дестабилизируя основание и облегчая протонирование. Принимая во внимание это обстоятельство, можно было ожидать, что депротонирование трикатиона  $\mathbf{3} \cdot 3\text{H}^+$  будет начинаться с концевых фрагментов **A** по сценарию  $\mathbf{A} \rightarrow \mathbf{A}' \rightarrow \mathbf{B}$ . Однако эксперимент неожиданно показал, что на практике преобладает последовательность  $\mathbf{B} \rightarrow \mathbf{A} \rightarrow \mathbf{A}'$  (Схема 96).

Эксперимент представлял собой пошаговое депротонирование трикатиона  $\mathbf{3} \cdot 3\text{H}^+$  методом ЯМР-мониторинга с использованием в качестве удобного супероснования соединения **322**, на 4 порядка более основного, чем ДМАН [174]. Это обеспечило полное удаление одного протона при добавлении каждого эквивалента **322** (Схема 96). К счастью, сигнал NH-протона в симметричном катионе  $\mathbf{322} \cdot \text{H}^+$  ( $\delta = 19.4$  м.д.) [175] не накладывается ни на один из NH-сигналов в протонированных формах **3**. Типичный вид области слабого поля ЯМР спектра эквимольярной смеси соединений  $\mathbf{3} \cdot 3\text{HClO}_4$  и **322** показан на рисунке 19.



**Рисунок 19** – Фрагмент ЯМР  $^1\text{H}$  спектра области NH-протонов эквимольярной смеси  $\mathbf{3} \cdot 3\text{HClO}_4$  и **322**, показывающий отнесение сигналов протонированным фрагментам (600 МГц, ДМСО- $d_6$ , 30 °С). Химические структуры см. на схеме 96

Анализ этого спектра позволяет сделать следующие выводы. При добавлении к соли  $\mathbf{3} \cdot 3\text{HClO}_4$  одного эквивалента **322** образуется смесь двух дикатионов ( $\mathbf{3} \cdot 2\text{H}^+ \text{-AA}'$  и  $\mathbf{3} \cdot 2\text{H}^+ \text{-AB}$ ) и

двух монокатионов ( $3 \cdot \text{H}^+\text{-A}$  и  $3 \cdot \text{H}^+\text{-B}$ ) на фоне некоторого количества исходного трикатиона  $3 \cdot 3\text{H}^+$ . За вычетом очевидных сигналов  $3 \cdot 3\text{H}^+$ , NH-протоны дикатиона  $3 \cdot 2\text{H}^+\text{-AB}$  дают один пик при 18.35 м.д. (концевой фрагмент ДМАН) и другой при 19.9 м.д. (центральный остаток ДМАН), а двухпротонный сигнал при 18.75 м.д. в основном принадлежит  $3 \cdot 2\text{H}^+\text{-AA}'$ ; отнесение последнего сделано на основании того, что пик в этой области отсутствует у дикатиона  $2 \cdot 2\text{H}^+$  и трикатиона  $3 \cdot 3\text{H}^+$ . Следует отметить, что возможность наблюдения каждого из сигналов NH-протонов у всех катионных частиц отражает природу «протонной губки», благодаря которой обмен NH-протонами между ними во временной шкале ЯМР сильно замедляется, препятствуя их слиянию. Реально наблюдаемая достаточно сложная картина является следствием того, что два NH-протона, оставшиеся после монодепротонирования  $3 \cdot 3\text{H}^+$ , распределены по трем остаткам ДМАН с сопоставимой основностью. По интегральным интенсивностям каждого типа NH-протона возможно оценить процентное содержание катионов  $3 \cdot 3\text{H}^+$ ,  $3 \cdot 2\text{H}^+\text{-AA}'$ ,  $3 \cdot 2\text{H}^+\text{-AB}$ ,  $3 \cdot \text{H}^+\text{-A}$  и  $3 \cdot \text{H}^+\text{-B}$ , равное 27, 43, 3, 1 и 26 %, соответственно. Как видно, в равновесной смеси моно- и дикатионов, включая исходный трикатион  $3 \cdot 3\text{H}^+$ , доминирует дикатион  $3 \cdot 2\text{H}^+\text{-AA}'$  и, таким образом, центральный фрагмент трикатиона  $3 \cdot 3\text{H}^+$  преимущественно депротонирован (Схема 96). Очевидно, это связано с естественной электростатической тенденцией двух оставшихся протонов располагаться в наиболее удаленных частях тримерной молекулы.

Последующее депротонирование с помощью еще одного эквивалента основания **322** показывает, что в равновесии остаются только три частицы  $3 \cdot 2\text{H}^+\text{-AA}'$ ,  $3 \cdot \text{H}^+\text{-B}$  и тример **3** в соотношении 29:42:29; формы  $3 \cdot 3\text{H}^+$ ,  $3 \cdot 2\text{H}^+\text{-AB}$  и  $3 \cdot \text{H}^+\text{-A}$  прибором не зафиксированы. Следовательно, в ситуации, когда один протон распределен по трем остаткам «протонной губки», преобладающей монопротонированной формой тримера **3** является  $3 \cdot \text{H}^+\text{-B}$  за счет уже упомянутого выше эффекта поддержки.

Следует отметить, что получить по отдельности протонные комплексы, содержащие только монокатион  $3 \cdot \text{H}^+\text{-B}$  или дикатион  $3 \cdot 2\text{H}^+\text{-AA}'$ , а также монопротонированную форму димера  $2 \cdot \text{H}^+$ , невозможно, так как в растворе постепенно образуются смеси, содержащие компоненты во всех степенях протонирования. Действительно, проведенные квантово-химические расчеты показали, что энергетические различия между дикатионами  $3 \cdot 2\text{H}^+\text{-AA}'$  и  $3 \cdot 2\text{H}^+\text{-AB}$  (включая их таутомерные формы с учетом локализации NH-протонов в межзотном пространстве) лежат в пределах 8.81 ккал/моль (газовая фаза) с преобладанием формы  $3 \cdot 2\text{H}^+\text{-AA}'$ , но сильно уменьшаются в растворе (1.52 и 1.48 ккал/моль в  $\text{CH}_3\text{CN}$  и ДМСО, соответственно).

В отличие от рассмотренной выше ситуации с тримером **3**, его изомер **8** с двумя *пара*-замещенными концевыми остатками ДМАН, из-за гораздо большей разницы в основности

между относительно слабой внешней и сильноосновной внутренней частями молекулы ( $\Delta pK_a$  1.4–1.9 логарифмических единиц) [163], демонстрирует селективность протонирования-депротонирования. Например, после отрыва двух протонов основанием **322** трикатион  $8 \cdot 3H^+$  превращается в симметричный монокатион  $8 \cdot H^+$  как единственную фиксируемую молекулу с протонированным центральным звеном ДМАН [ $\delta_{NH} = 19.95$  м.д. в ДМСО- $d_6$ ] (Схема 97, Рисунок 20).

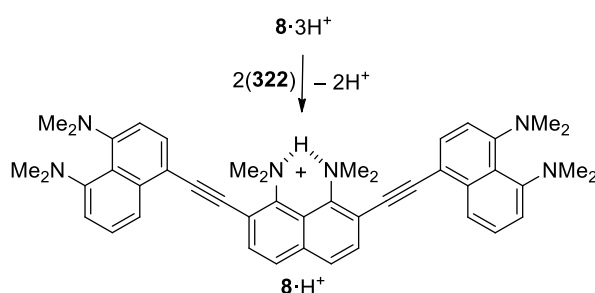
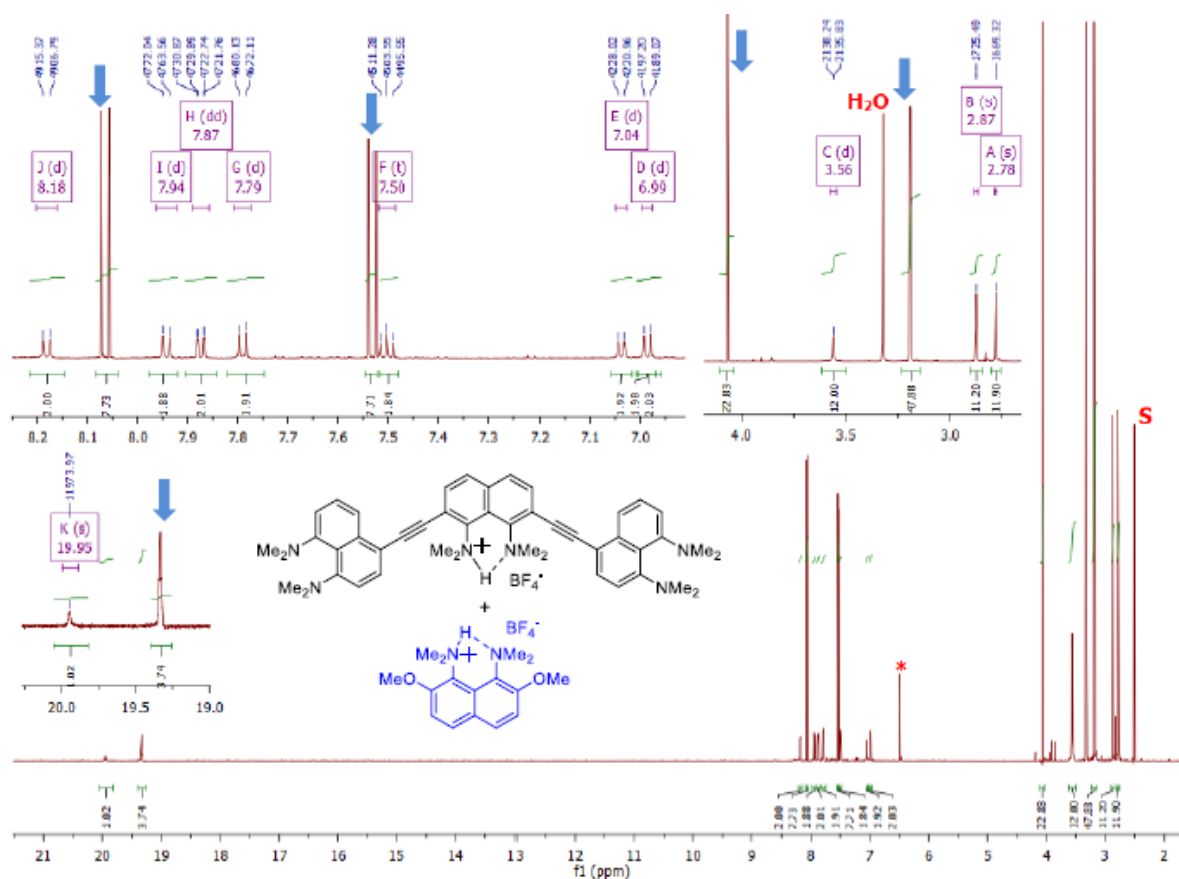


Схема 97

Рисунок 20 – ЯМР  $^1H$  спектр смеси  $8 \cdot 3HBF_4$  и **322** (600 МГц, ДМСО- $d_6$ )

Используя конкурентный ЯМР-мониторинг [162], удалось измерить основность центрального ядра в основании **8** ( $8 \rightleftharpoons 8 \cdot H^+$ ). В растворе ДМСО- $d_6$  при 70 °С найденное значение  $pK_a = 8.2$ , что на 0.7 порядка выше, чем у ДМАН. Провести измерения при комнатной температуре не удалось, так как в этих условиях депротонированное основание **8** выпадает в

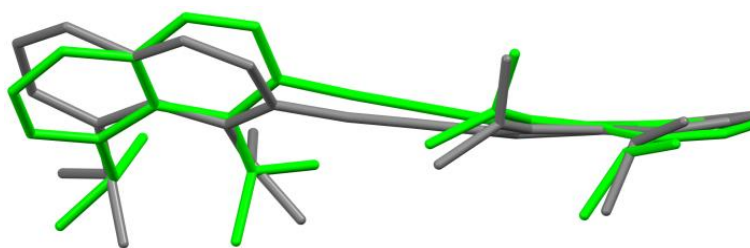
осадок из раствора. Однако, учитывая, что основность соединений при нагревании уменьшается, в действительности разница между значениями  $pK_a$  тримера **8** и ДМАН должна быть еще большей.

Тримерное основание **8** было первым в ряду полидентатных «протонных губок», для которых удалось селективно монопротонировать его центральное ядро одним эквивалентом тетрафторборной кислоты, получив соль  $\mathbf{8} \cdot \text{HBF}_4$  в индивидуальном состоянии. Причина его устойчивости кроется в проявлении «эффекта поддержки» [162]. Дополнительным стимулом для перехода в протонированную форму в случае **8** может быть электронодонорный эффект четырех  $\text{NMe}_2$ -групп в *para*-положениях боковых ядер нафталина.

## 2.3 Рентгеноструктурные исследования

### 2.3.1 Молекулярная структура димера **2** и соли $2 \cdot 2\text{HBF}_4$

Для соединения **2** был проведен РСА, который выявил высокую структурную нежесткость ОАЭ на основе ДМАН (Рисунок 21). Другой структурной особенностью является относительно небольшой угол поворота ( $\varphi = 41\text{--}46^\circ$ ) между средними плоскостями нафталина. Это означает, что в соответствии с хорошо известным соотношением  $M = M_o \cos^2 \varphi$  [176], сопряжение ( $M$ ) между двумя ароматическими системами в 2,2'-димере **2** и, возможно, в 2,4'-**5** и 4,4'-**7** димерах все еще весьма значительно, составляя до 57 % от идеально плоской модели ( $M_o$ ). Неудивительно, что кристаллы соединений **2**, **5**, **7** от темно-желтого до желто-оранжевого обладают металлическим блеском, характерным для высокопроводящих  $\pi$ -электронных систем.

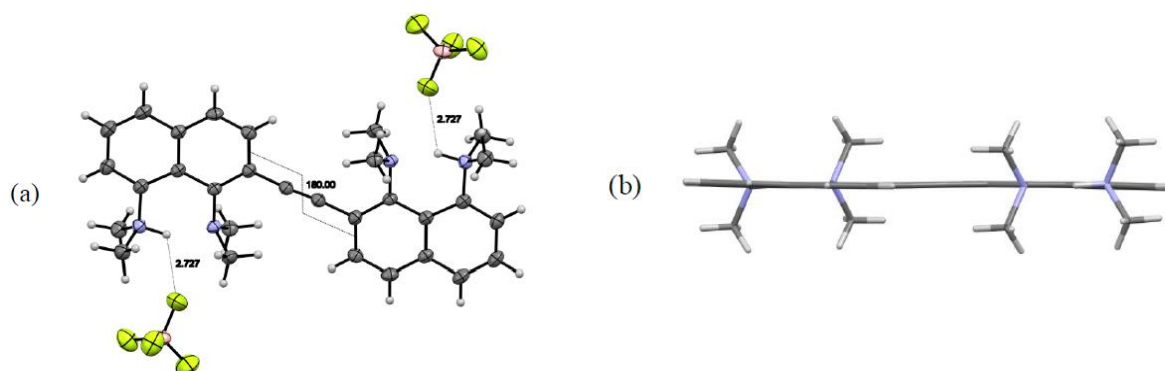


**Рисунок 21** – Молекулярная структура соединения **2** по данным РСА, показывающая наложение друг на друга молекул, полученных из ацетонитрила (серый) и ацетона (зеленый) (120 К, атомы водорода для ясности опущены). Стоит отметить, что хотя правые части двух структур димера практически совпадают, вращение фрагмента ДМАН является основной причиной различия в левых частях, вызывая изменения межплоскостного угла между нафталиновыми системами\*

Мы столкнулись с некоторыми трудностями при выращивании кристаллов солей для рентгеноструктурного анализа из-за их порошкообразной природы. Однако для

\* РСА выполнен Супоницким К. Ю. (ИНЭОС РАН, г. Москва). Структура **2** депонирована в Кэمبرиджском центре кристаллографических данных под номерами CCDC 1944192 (ацетонитрил), CCDC 1944190 (ацетон).

бис(тетрафторбората)  $2 \cdot 2\text{HBF}_4$  с использованием ацетонитрила в качестве растворителя удалось получить образец, пригодный для дифракционных измерений. Как и ожидалось, два кислотных протона в соли  $2 \cdot 2\text{HBF}_4$  расположены ближе к внешним диметиламиногруппам, чтобы минимизировать электростатическое отталкивание двух положительных зарядов (Рисунок 22, а). Дикатион идеально плоский, с почти линейной связью  $\text{C}(2)\text{--C}\equiv\text{C}\text{--C}(2')$  и двумя парами *перидиметиламиногрупп*, расположенных в *транс*-положении относительно ацетиленовой связи (Рисунок 22, б). Таким образом, протонирование не только выключает электронодонорные аминогруппы из сопряжения, но и придает  $\pi$ -системе жесткость и плоскую форму. Параметры каждой из двух асимметричных внутримолекулярных водородных связей следующие:  $\text{N--H}$  1.00 Å,  $\text{H}\cdots\text{N}$  1.65 Å,  $\text{N}\cdots\text{N}$  2.572 Å,  $\angle\text{NHN}$  151°. В целом эти значения типичны для асимметричных катионов ДМАН. В то же время обращает на себя внимание то, что расстояние  $\text{NH}\cdots\text{F}$  в соли  $2 \cdot 2\text{HBF}_4$  между  $\text{NH}$ -протоном и анионом заметно короче (2.73 Å), чем в тетрафторборате [177] и даже во фториде [178] «протонной губки» (2.91 и 2.76 Å, соответственно). Такое рекордно близкое расстояние между  $\text{NH}$ -протоном и противоионом в  $2 \cdot 2\text{HBF}_4$  нельзя объяснить каким-либо существенным различием параметров межзотного пространства в трех указанных солях. Предположительно, это явление обусловлено главным образом наличием в дикатионе двух положительных зарядов, усиливающих электростатическое притяжение анионов  $\text{BF}_4^-$ , хотя может иметь место и эффект упаковки.



**Рисунок 22** – Молекулярная структура соли  $2 \cdot 2\text{HBF}_4$  по данным РСА: (а) общий вид, демонстрирующий наиболее короткие контакты анион– $\text{NH}$ -протон (100 К,  $P = 50\%$ ); (б) вид вдоль плоскости нафталинового ядра, анионы  $\text{BF}_4^-$  опущены\*

### 2.3.2 Плоскостные и межплоскостные искажения тримера **8** и его солей

Возможно, наиболее значительным достижением этой части работы стало успешное выращивание кристаллов основания **8** и его моно- $\mathbf{8} \cdot \text{HBF}_4$  и трипротонированных солей  $\mathbf{8} \cdot 3\text{HBF}_4$

\* РСА выполнен Хорошиловой О. В. (СПбГУ, г. Санкт-Петербург). Структура  $2 \cdot 2\text{HBF}_4$  депонирована в Кэмбриджском центре кристаллографических данных под номером CCDC 1944191.

(Рисунок 23), пригодных для рентгеноструктурных исследований. Соль  $\mathbf{8} \cdot \text{HBF}_4$  была получена с количественным выходом добавлением 40 %-ного водного раствора  $\text{HBF}_4$  (1 экв.) к раствору тримера  $\mathbf{8}$  (1 экв.) в смеси ацетонитрил – дихлорметан (1:1, v/v).

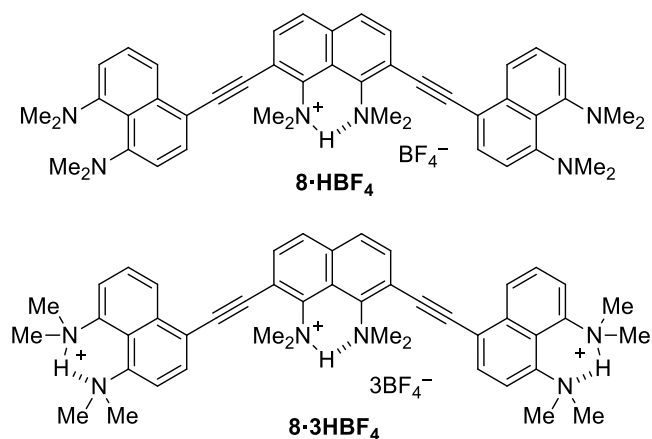


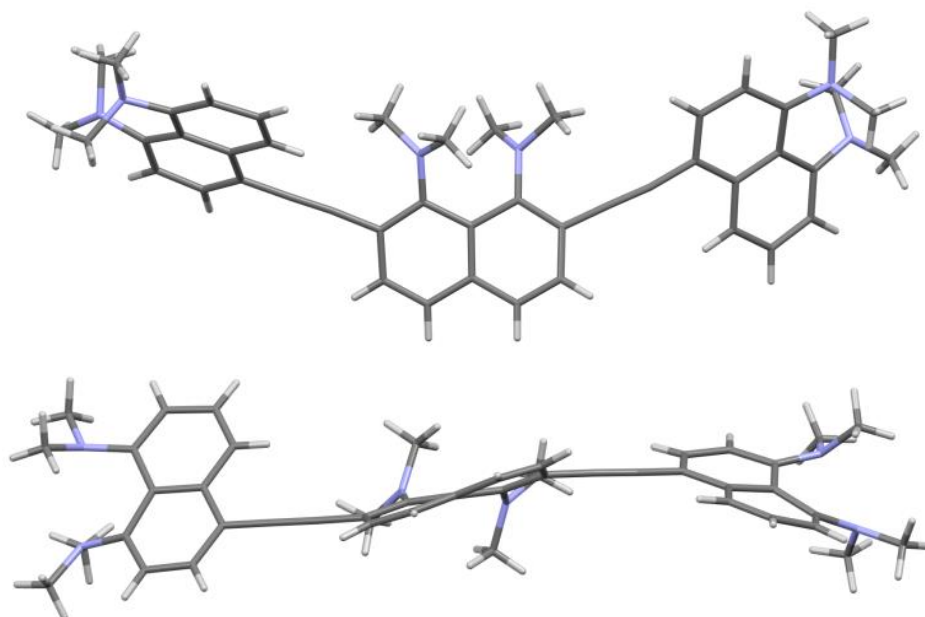
Рисунок 23 – Структуры солей  $\mathbf{8} \cdot \text{HBF}_4$  и  $\mathbf{8} \cdot 3\text{HBF}_4$

Соль  $\mathbf{8} \cdot \text{HBF}_4$  продемонстрировала хорошую растворимость в обычных органических растворителях или их смесях, как полярных, так и неполярных, поэтому соответствующие кристаллы (прозрачные красновато-оранжевые призмы) в итоге были выращены из смеси ацетонитрил/дихлорметан/толуол, 1:1:1. Желтые кристаллы  $\mathbf{8}$  были выращены из  $\text{CHCl}_3$ , тогда как кристаллы  $\mathbf{8} \cdot 3\text{HBF}_4$  (желтоватые призмы) были выращены из ДМФА путем очень медленного испарения при комнатной температуре. Это дало сольват с одной молекулой ДМФА состава  $\mathbf{8} \cdot 3\text{HBF}_4 \cdot \text{DMFA}$ , содержащий всего 10 молекул и 12 зарядов на каждую элементарную ячейку. Молекулярные структуры тримера и обеих его солей, а также его основные геометрические параметры показаны на рисунках 24–27. Для сравнения на рисунке 28 приведена аналогичная информация для соли «протонной губки»  $\mathbf{1} \cdot \text{HBF}_4$  [177,179].

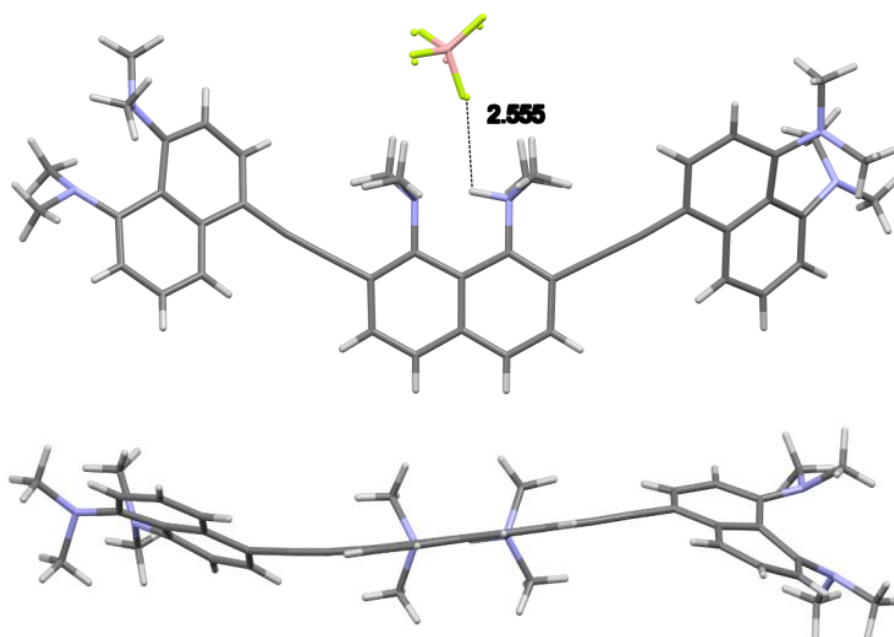
С точки зрения оптоэлектронных свойств олигомеров, центральным является вопрос о  $\pi$ -электронном сопряжении между звеньями ДМАН в тримере  $\mathbf{8}$  и его солях. В рамках метода РСА об этом можно судить по двум признакам: степени планарности системы в целом и конформации  $\text{NMe}_2$ -групп. Полезную информацию в этом отношении, очевидно, можно было бы получить также из данных УФ-спектроскопии.

Как видно из рисунка 24, несмотря на формальную молекулярную симметрию, основание  $\mathbf{8}$ , как и димер  $\mathbf{2}$  (Рисунок 21), принимает в кристаллах крайне асимметричную форму. В первую очередь это вызвано поворотом звеньев ДМАН друг относительно друга вокруг связей  $\text{C}(sp^2)\text{--C}(sp)$  [180]. Примечательно, что углы поворота  $\varphi_{\text{A/B}}$  ( $57.3^\circ$ ) и  $\varphi_{\text{C/B}}$  ( $35.4^\circ$ ) (Рисунок 27) в этом случае сильно различаются. Дополнительная деформация молекулы  $\mathbf{8}$

возникает в результате заметного изгиба ацетиленовых мостиков с *анти*-ориентацией концевых звеньев ДМАН.

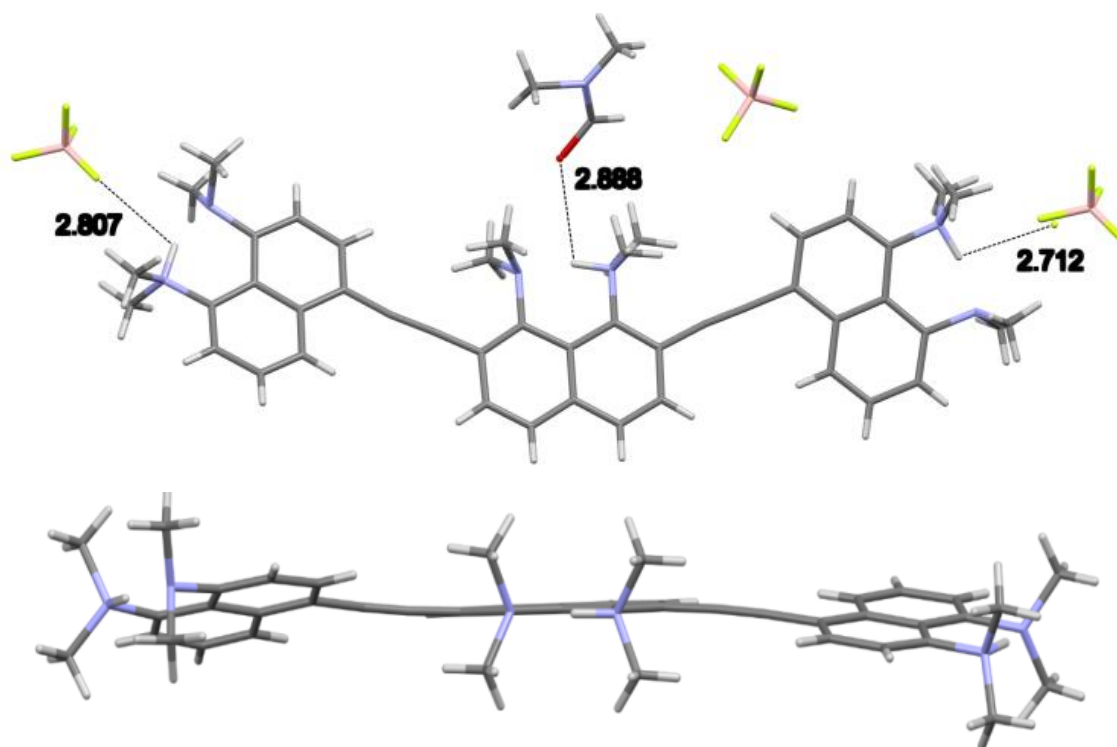


**Рисунок 24** – Молекулярная структура основания **8** по данным РСА: вид сбоку и вдоль плоскости центрального нафталинового ядра\*



**Рисунок 25** – Молекулярная структура **8**·HBF<sub>4</sub> по данным РСА: вид сбоку, показывающий короткий контакт аниона и NH-протона, Å (анион разупорядочен в двух положениях с заселенностью 0.75:0.25), и вдоль плоскости центрального ядра, демонстрирующий планаризацию центрального фрагмента монокатиона, анион BF<sub>4</sub><sup>-</sup> опущен\*

\* РСА выполнен Спиридоновой Д. В. (СПбГУ, г. Санкт-Петербург). Структуры **8** и **8**·HBF<sub>4</sub> депонированы в Кэмбриджском центре кристаллографических данных под номерами CCDC 2111335, CCDC 2111336.

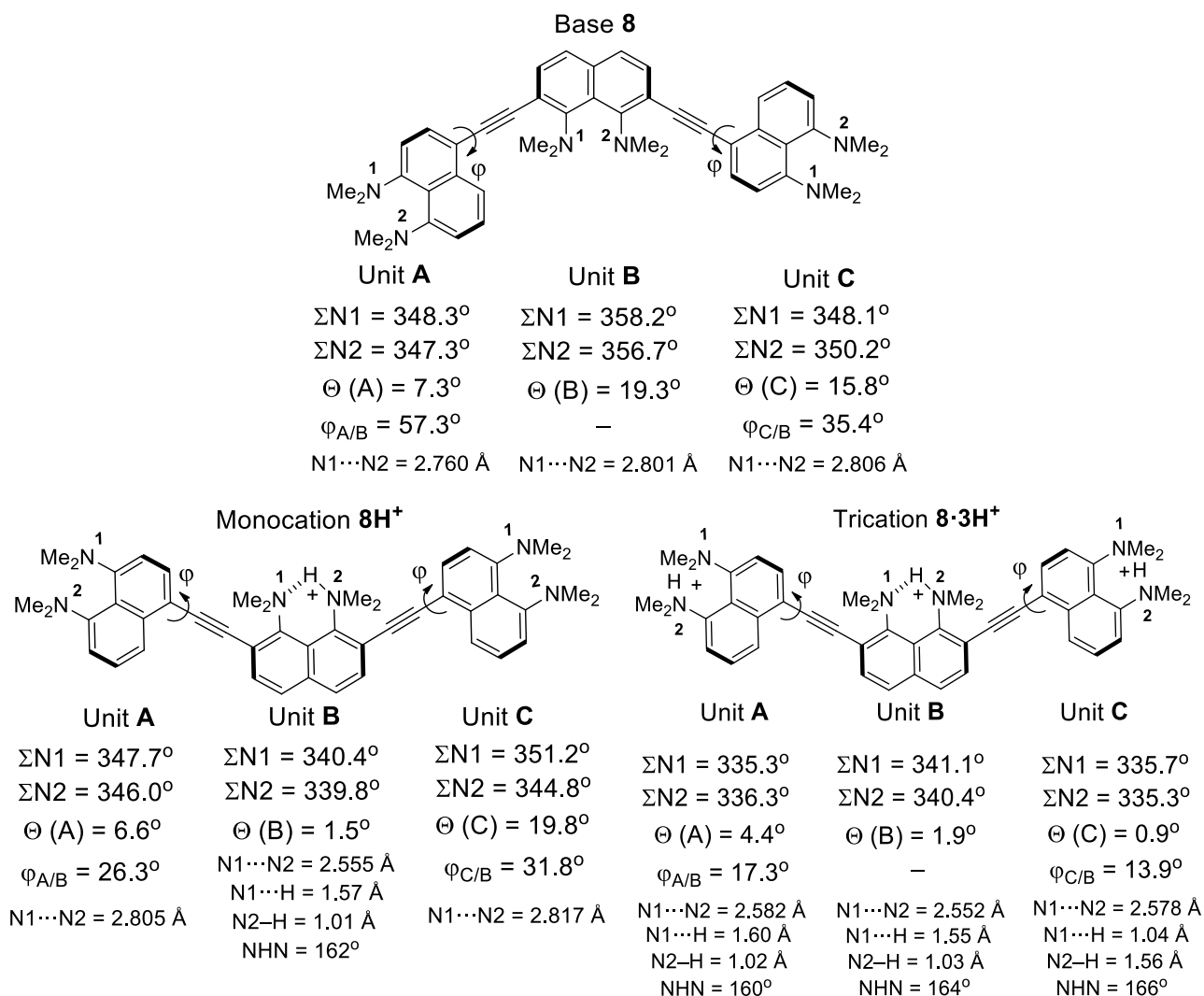


**Рисунок 26** – Молекулярная структура тройной соли  $\mathbf{8} \cdot 3\text{HBF}_4$  по данным РСА: вид сбоку, показывающий выбранные короткие контакты  $\text{BF}_4^- \cdots \text{H-N}$  и  $\text{Me}_2\text{N-CH=O} \cdots \text{H-N}$ , Å, и вдоль плоскости центрального ядра, демонстрирующий уплощение трикатиона, анионы  $\text{BF}_4^-$  опущены\*

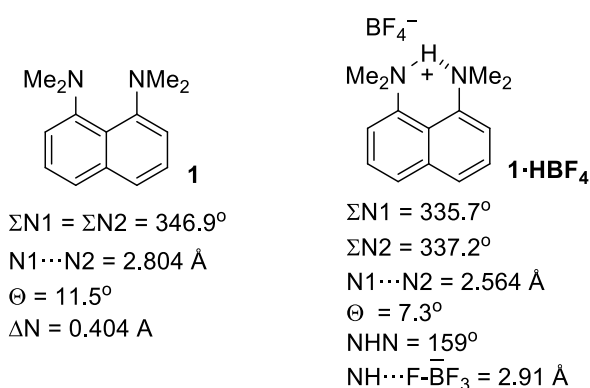
При переходе от основания  $\mathbf{8}$  к монокатиону  $\mathbf{8} \cdot \text{H}^+$  и особенно к трикатиону  $\mathbf{8} \cdot 3\text{H}^+$  звенья ДМАН становятся более планарными, как и вся молекула в целом (Рисунки 25 и 26). Так, если сумма ( $\varphi_{\text{A/B}} + \varphi_{\text{C/B}}$ ) в  $\mathbf{8}$  равна  $92.7^\circ$ , то в солях  $\mathbf{8} \cdot \text{HBF}_4$  и  $\mathbf{8} \cdot 3\text{HBF}_4$  она снижается до  $58.1$  и  $31.2^\circ$ , соответственно (Рисунок 27). Очевидно, причина этого кроется в образовании стабильных хелатных водородных связей в катионах ДМАН [181,182], которые уменьшают стерическое и электростатическое отталкивание диметиламиногрупп и значительно снижают твистинг нафталинового ядра (двугранный угол  $\text{C}2\text{-C}3/\text{C}6\text{-C}7$  обозначен символом  $\Theta$ , эти связи выделены жирными линиями на рисунке 27). Как видно, наибольшие значения  $\Theta$  (до  $19.8^\circ$ ) демонстрируют непротонированные фрагменты ДМАН, тогда как для протонированных частиц он, как правило, близок к  $0^\circ$  (см. также Рисунок 22). Несомненно, благодаря этому структура тройной соли становится более плоской и компактной. Дополнительная причина уплощения (поли)катионов, например,  $\mathbf{8} \cdot 3\text{HBF}_4$  и  $\mathbf{2} \cdot 2\text{HBF}_4$ , может скрываться за взаимодействием хелатированных протонов с противоионами  $\text{BF}_4^-$ . Лучше всего об этом свидетельствуют особенности кристаллической решетки  $\mathbf{8} \cdot 3\text{HBF}_4$ .

\* РСА выполнен Спиридоновой Д. В. (СПбГУ, г. Санкт-Петербург). Структура  $\mathbf{8} \cdot 3\text{HBF}_4$  депонирована в Кэмбриджском центре кристаллографических данных под номером CCDC 2111337.





**Рисунок 27** – Некоторые PC параметры тримера **8** в различных степенях протонирования

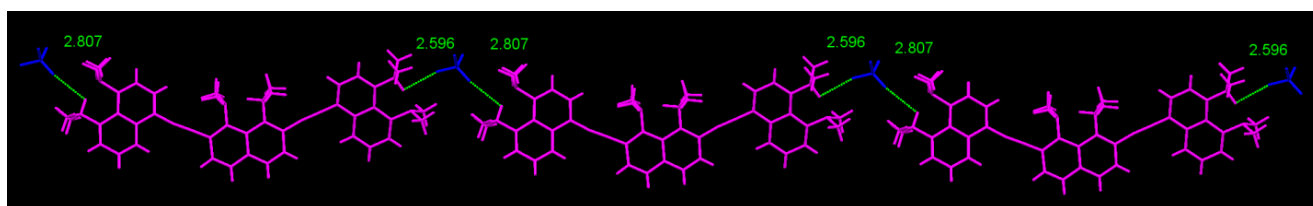


**Рисунок 28** – Некоторые PC параметры молекулы ДМАН **1** и ее тетрафторборатной соли **1·HBF<sub>4</sub>** (коды в Кэмбриджской базе DMANAP01 и JIRCAO) [177,179]

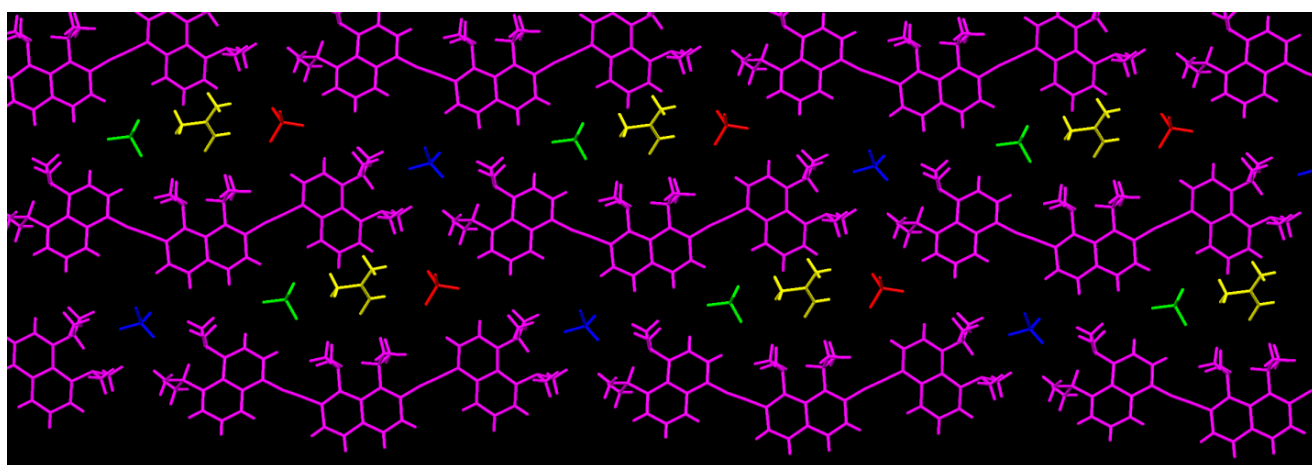
### 2.3.3 Кристаллическая структура соли **8·3HBF<sub>4</sub>**

В кристаллической решетке **8·3HBF<sub>4</sub>** можно выделить три типа симметрично независимых анионов  $\overline{BF}_4^-$ . Для удобства они выделены синим, зеленым и красным цветом

(Рисунок 30). «Синие» анионы, обладающие бидентатными свойствами, связывают трикатионы водородными связями типа  $\text{BF}_3\text{-F}^-\cdots^+\text{HNMe}_2$  с участием терминальных звеньев ДМАН. Это приводит к образованию протяженных молекулярных цепочек (Рисунок 29). Из-за частичной разупорядоченности «синих» анионов  $\text{BF}_4^-$  длины геминальных ВС в цепочках несколько различаются и составляют 2.71/2.75 и 2.60/2.81 Å при заселенностях этих уровней 0.68 и 0.32, соответственно. Большой вклад первого уровня указывает на тенденцию цепочек к симметризации. Однако полной симметризации не происходит из-за некоторой асимметрии  $\text{NHN}$  водородных связей в боковых ядрах ДМАН А и С (Рисунок 27).



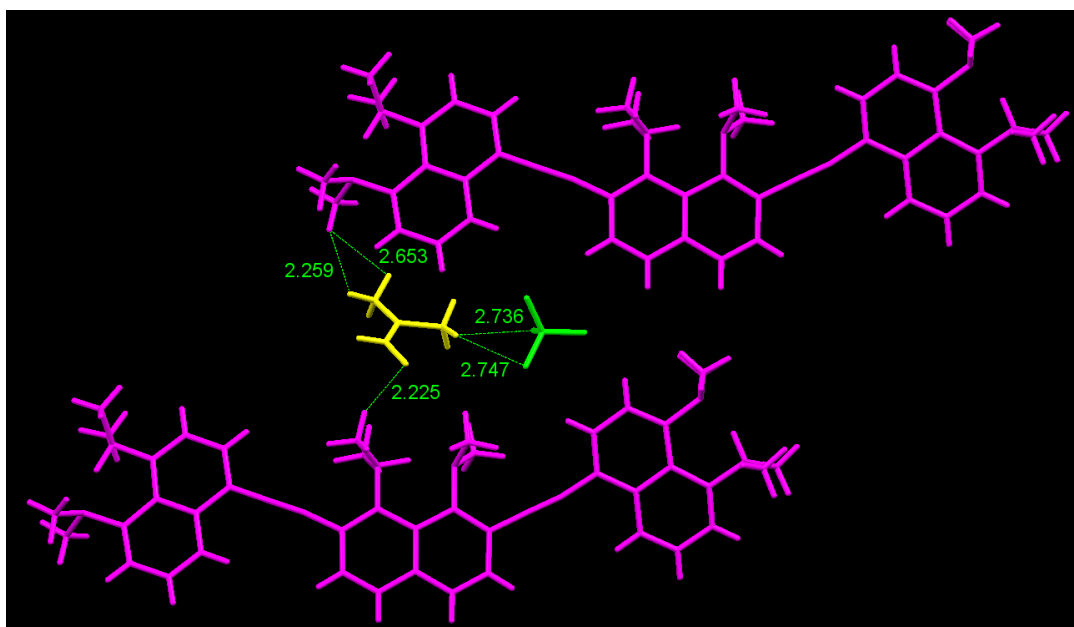
**Рисунок 29** – Формирование цепи молекул за счет связывания концевых звеньев ДМАН- $\text{H}^+$  в соли  $8 \cdot 3\text{HBF}_4$  через «синие» анионы  $\text{BF}_4^-$  по условной координате  $x$  (короткие контакты даны для менее заселенного уровня)



**Рисунок 30** – Общий вид 2D слоя из цепочек молекул с участием ДМФА и других частиц, входящих в структуру  $8 \cdot 3\text{HBF}_4 \cdot \text{ДМФА}$  (окрашены по эквивалентности симметрии; в условных координатах  $xу$ )

Схема связывания параллельных цепей  $8 \cdot 3\text{HBF}_4$  в молекулярную сеть выглядит достаточно сложной и специфической. Основную роль в этом процессе, по-видимому, играют не столько различные анионы  $\text{BF}_4^-$ , сколько диметилформамид, использовавшийся в качестве растворителя для выращивания кристаллов. Как видно из рисунков 26, 30 и 31,  $\text{NH}$ -протоны в центральных звеньях В ДМАН- $\text{H}^+$  образуют водородную связь с нейтральными молекулами

ДМФА (выделены желтым цветом). ДМФА образует два типа ВС с остатками **B** каждой цепи, а именно,  $N-H^+ \cdots O=CHNMe_2$  (Рисунок 26) и  $NCH_2-H \cdots O=CHNMe_2$  (Рисунок 31) с длиной 2.89 и 2.23 Å, соответственно. В обоих случаях акцептором протона является карбонильный кислород ДМФА [183].



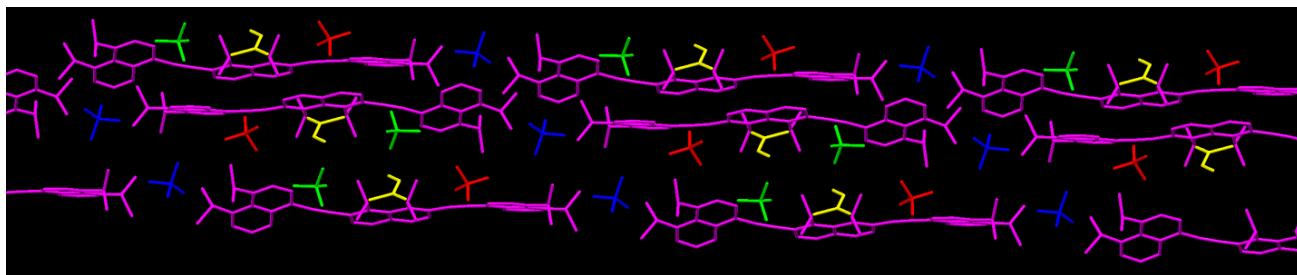
**Рисунок 31** – Фрагмент кристаллической решетки, иллюстрирующий связывание цепей через молекулу ДМФА при формировании 2D-слоев из молекул  $8 \cdot 3HBF_4 \cdot DMFA$  с наиболее короткими контактами ДМФА  $\cdots H$ , Å (показан также ближайший к ДМФА «зеленый» анион  $BF_4^-$ )

Интересно, что каждая молекула ДМФА соединяет соседние нити через ядра **B** и **A** (**C**); т. е. каждая следующая цепь смещается относительно предыдущей на фрагмент ДМАН– $C \equiv C$ – (Рисунок 30). Важно также, что средние плоскости молекул ДМФА и связанных с ними ядер нафталина **B** образуют угол  $50^\circ$  друг с другом. Эта ориентация, часто встречающаяся в белках при взаимодействии остатков ароматических аминокислот с карбоксамидными, амидиновыми или гуанидиновыми группами, обычно интерпретируется как результат стэкинга их  $\pi$ -систем [184,185].

В случае тройной соли  $8 \cdot 3HBF_4$  ядро **A**(**C**) участвует в  $\pi$ -стэкинге с молекулой ДМФА, и это, по-видимому, является преобладающим механизмом образования молекулярных слоев из цепочек трикатионов. Разумеется,  $\pi$ -стэкингу должно способствовать и некоторое вращение ядер **A** и **C**, что, как видно из рисунка 27, действительно происходит ( $\varphi_{A/B} = 17^\circ$ ,  $\varphi_{B/C} = 14^\circ$ ). Это означает, что молекулярные 2D-листы этой соли несколько гофрированы. Рисунок 30 дает основания полагать, что образование слоев также происходит за счет электростатических сил,

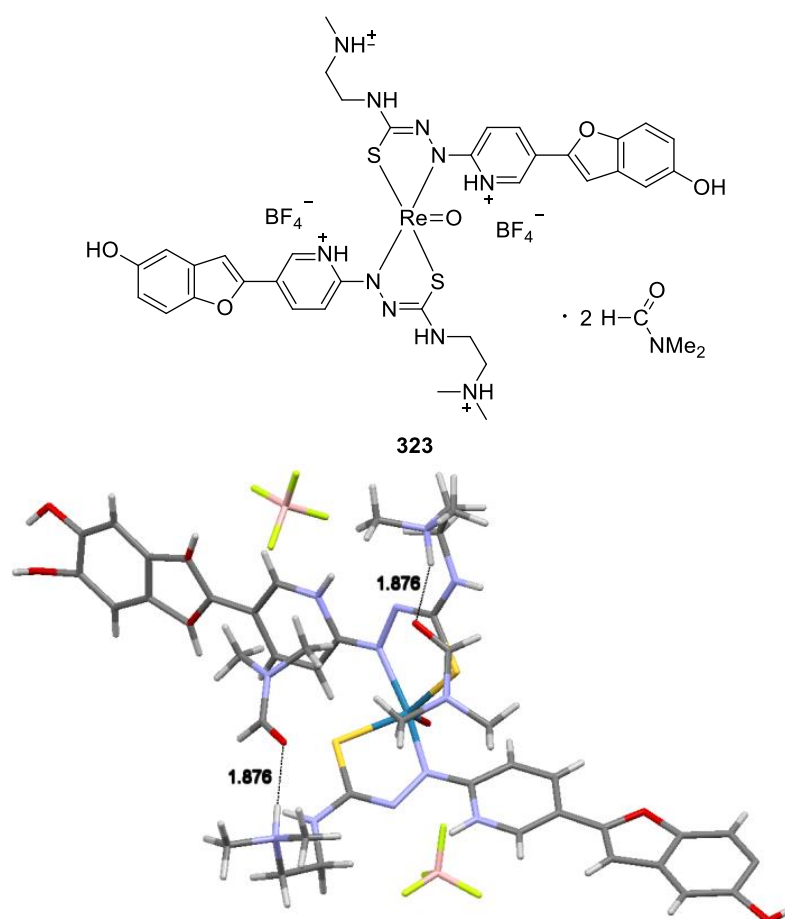
действующих между катионами и всеми тремя типами анионов  $\text{BF}_4^-$ ; однако очень трудно оценить вклад каждого из этих взаимодействий.

Что касается формирования кристаллической решетки, т. е. связывания слоев, то этот процесс, по-видимому, контролируется исключительно «зелеными» и «красными» анионами  $\text{BF}_4^-$ . Они занимают пространство между слоями, соединяя их посредством чисто электростатических взаимодействий с катионными центрами (Рисунок 32). При этом «зеленые» анионы располагаются несколько ближе к молекулам ДМФА, образуя с ними умеренные контакты  $\text{CH}\cdots\text{F}$  (Рисунок 31). Последние, по-видимому, несколько ограничивают подвижность молекул ДМФА, тем самым укрепляя кристаллическую решетку. Также следует отметить, что при упаковке слоев по оси  $z$  средние плоскости центральных звеньев ДМАН в соседних цепочках параллельны друг другу. Это приводит к антипараллельной ориентации молекул ДМФА в соседних слоях (Рисунок 32).



**Рисунок 32** – Расположение слоев в кристаллической решетке  $8 \cdot 3\text{HBF}_4 \cdot \text{DMFA}$  вдоль условной оси  $z$  с антипараллельной ориентацией звеньев ДМАН и молекул ДМФА

Вернемся снова к конкуренции  $\text{DMFA}/\text{BF}_4^-$  в центральном ядре соли  $8 \cdot 3\text{HBF}_4$ . У этого явления есть несколько примечательных аспектов. Во-первых, несмотря на заметную полярность ДМФА, обусловленную амидным резонансом, его дипольный момент ( $\mu = 3.9 \text{ D}$ ) [186] все же кажется недостаточно высоким, чтобы конкурировать за протон с анионом  $\text{BF}_4^-$ . Действительно, в Кэмбриджской базе рентгеноструктурных данных есть только один, не совсем аналогичный пример такого распознавания в заряженном молекулярном комплексе [187] (Рисунок 33). Что же касается самих солей ДМАН, то известна только одна структура, когда  $\text{NH}$ -протон в его катионе образует с  $\text{C}=\text{O}$  группой ацетона достаточно длинную водородную связь [188]. Но в последнем случае объемный анион  $\text{Ph}_4\text{B}^-$  не может приблизиться к  $\text{NH}$ -протону на достаточно близкое расстояние.



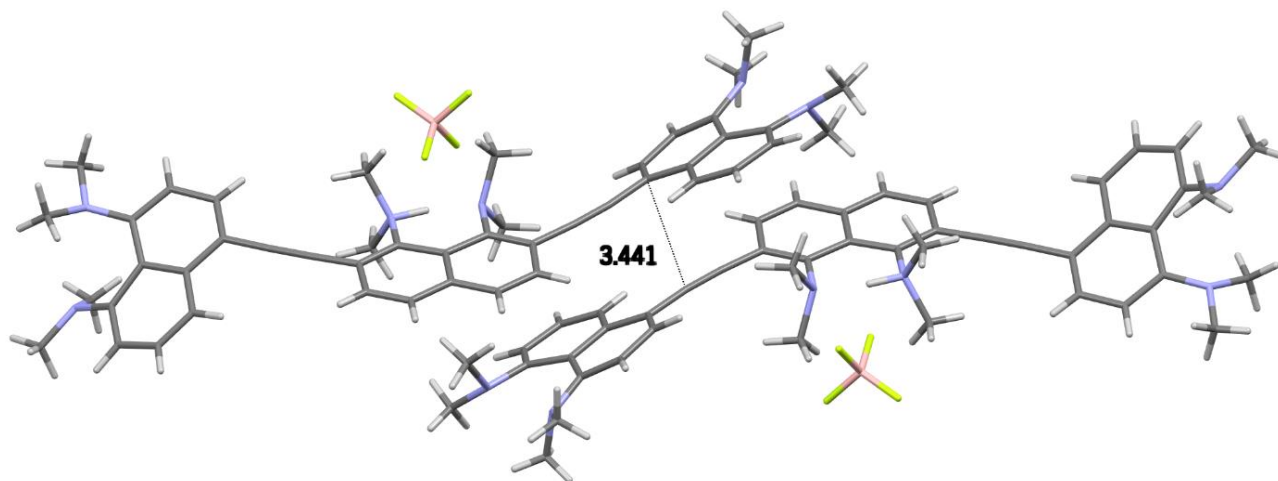
**Рисунок 33** – Молекулярная структура молекулы **323** (код в Кэмбриджской базе LOWLUN) [187]

Другой примечательный момент, касающийся трикатиона  $\mathbf{8} \cdot 3\text{H}^+$ , состоит в том, что его можно рассматривать как модель тридентатного рецептора, способного избирательно распознавать такие разные нуклеофильные частицы, как анионы и полярные нейтральные молекулы ( $\text{BF}_4^-$  и ДМФА в нашем случае). Это проявляется в том, что в некоторых случаях более высокая нуклеофильность аниона по сравнению с нейтральной молекулой может отойти на второй план, выдвинув на первый фактор более слабых, но множественных невалентных взаимодействий, реализуемых в кристалле.

### 2.3.4 Кристаллическая структура соли $\mathbf{8} \cdot \text{HBF}_4$

В элементарной ячейке кристаллов соли  $\mathbf{8} \cdot \text{HBF}_4$  присутствует две монокатионные частицы  $\mathbf{8} \cdot \text{H}^+$  и два аниона  $\text{BF}_4^-$ . Более простая и centrosymmetricная структура этой соли обеспечивает гораздо более тесное взаимодействие аниона с NH-протоном. Действительно, ближайший контакт анион–NH-протон (2.56 Å, Рисунок 25) заметно короче, чем любой из показанных на рисунке 26 для трикатиона  $\mathbf{8} \cdot 3\text{H}^+$ . С другой стороны, катион  $\mathbf{8} \cdot \text{H}^+$ , содержащий нейтральный и положительно заряженный фрагменты ДМАН, упаковывается в кристаллы в полном соответствии со своей полярной структурой (из-за наличия индуцированных диполей и

электростатического притяжения между заряженной и нейтральной субъединицами): молекулы связаны через центр инверсии в тесные пары, так что концевая  $\pi$ -донорная часть одной молекулы находится вблизи центральной акцепторной части соседней молекулы (до 3.44 Å между ацетиленовыми связями, Рисунок 34).



**Рисунок 34** – Фрагмент кристаллической структуры соли  $\mathbf{8} \cdot \text{HBF}_4$ , показывающий электростатическое притяжение между заряженными субъединицами ДМАН- $\text{H}^+$  (акцептор) и нейтральными субъединицами ДМАН (донор)

Интересно, что если во всех трех системах ( $\mathbf{8} \rightarrow \mathbf{8} \cdot \text{HBF}_4 \rightarrow \mathbf{8} \cdot 3\text{HBF}_4$ ) проследить расстояние между атомами азота концевых ДМАН, то окажется, что в донорно-акцепторном монокационе  $\mathbf{8} \cdot \text{H}^+$  оно на 1 Å более короткое (18.734 Å), чем  $\mathbf{8}$  (19.845 Å) и  $\mathbf{8} \cdot 3\text{HBF}_4$  (19.716 Å). По-видимому, это «сдавливание» является результатом эффективного сопряжения концевых донорных остатков ДМАН с центральным акцепторным фрагментом в соли  $\mathbf{8} \cdot \text{H}^+$  (возможно, наряду с кулоновским эффектом). В целом, трикацион  $\mathbf{8} \cdot 3\text{H}^+$  в кристалле является наиболее протяженным по суммарной длине (более 2.4 нм), что вполне логично, поскольку здесь действует кулоновское отталкивание между тремя положительными зарядами.

## 2.4 Электронные спектры поглощения и окислительно-восстановительные свойства

Следует отметить, что сам нафталин имеет длинноволновую полосу умеренной интенсивности при 290 нм, которая характеризует  $\pi \rightarrow \pi^*$  электронный переход [189]. В случае ДМАН она смещается к 340 нм и становится заметно более интенсивной [24]. Природа этой полосы, как полагают, связана с  $n \rightarrow \pi^*$  переходом электрона с  $n$ -орбитали азота на  $\pi$ -НСМО ароматического ядра. При соединении двух остатков нафталина ацетиленовой связью через

положения 1,1' и 2,2' длинноволновая полоса поглощения смещается в область 358–359 нм [27]. Очевидно, что электронный переход в этом случае охватывает всю  $\pi$ -систему.

#### 2.4.1 Электронные спектры поглощения и окислительно-восстановительные свойства оснований

Логично ожидать, что в случае олигомеров на основе ДМАН оба эффекта (вызванные сопряжением диметиламиногрупп и расширением  $\pi$ -системы) приведут к батохромному сдвигу порядка 120–130 нм относительно нафталина. Такой сдвиг должен соответствовать желтому или оранжево-желтому цвету полученных олигомеров. Как видно из таблицы 5, это предположение подтверждается с поправкой на то, что 2,2'-связывание нафталиновых ядер в соединении **2** ( $\lambda_{\max}^{\text{abs}}$  417 нм) несколько эффективнее, чем в его 4,4'-изомере **7** ( $\lambda_{\max}^{\text{abs}}$  405 нм). Димер **5** с типом связывания 2,4' ( $\lambda_{\max}^{\text{abs}}$  409 нм) занимает промежуточное положение.

С другой стороны, в  $\alpha$ -динафтилацетилене **23** в сравнении с  $\beta$ -изомером **16** сопряжение более эффективно ( $\lambda_{\max}^{\text{abs}}$  = 359 и 358 нм, соответственно), что характерно для более электронодонорной 1-нафтильной группы. На этом фоне следует обратить внимание на менее глубокую окраску желтых 2,4'-димера **5** ( $\lambda_{\max}^{\text{abs}}$  = 409 нм) и 4,2',7',4''-тримера **8** ( $\lambda_{\max}^{\text{abs}}$  = 401 нм) по сравнению с их изомерами, например ярко-желтым 2,2'-димером **2** ( $\lambda_{\max}^{\text{abs}}$  = 417 нм) и 2,2',7',2''-тримером **3** ( $\lambda_{\max}^{\text{abs}}$  = 424 нм). Вероятно, это связано с различиями в копланарности ядер нафталина. К сожалению, вырастить кристаллы оснований **3** и **5** для получения соответствующей рентгеноструктурной информации не удалось.

Как уже упоминалось в главе 1 (раздел 1.1.4), спектры бесцветных динафтилацетиленов состоят из двух групп полос поглощения – коротковолновых ( ${}^1B_f$ ) и длинноволновых ( ${}^1L_a$ ) [27]. Спектры 2,2'-димеров ДМАН **2**, **318**, **319** и **321** также состоят из коротковолновой и длинноволновой полос поглощения. 2,4'- Димер **5** и 4,4'-изомер **7**, напротив, демонстрируют только длинноволновые полосы поглощения. Аналогичная тенденция наблюдалась в случае тримеров **3**, **6**, **8** и тетрамера **4**. Димер **2** и тример **3**, в которых нафталиновые ядра связаны с ацетиленовыми фрагментами через положения 2 и 7, имеют более высокие максимумы поглощения по сравнению с изомерами **5**, **7**, **6** и **8** с типами сочетания 2,4', 4,4', 2,2',7',4'' и 4,2',7',4'', соответственно. Поглощение 2,2',7',2''-тримера **3** ( $\lambda_{\max}^{\text{abs}}$  424 нм) смещено батохромно по сравнению с поглощением 2,2'-димера **2** ( $\lambda_{\max}^{\text{abs}}$  417 нм). В паре 2,2',7',4''-тримера **6** и 2-4' димера **5** наблюдается такая же тенденция. Этот факт согласуется с бóльшим  $\pi$ -сопряжением при увеличении арилен-этиниленовой цепи. Удивительно, но при переходе от 2,2',7',2''-тримера **3** ( $\lambda_{\max}^{\text{abs}}$  424 нм) к 2,2',7',2'',7'',2'''-тетрамеру **4** ( $\lambda_{\max}^{\text{abs}}$  428 нм) батохромный эффект ослабевает. Более того, 4,2',7',4''-тример **8** демонстрирует гипсохромный сдвиг на 8 нм по сравнению с 2,4'-димером **5**.

**Таблица 5** – Данные спектров поглощения и циклической вольтамперометрии синтезированных олигомеров

В-во	Тип связывания	Коротковолновые полосы поглощения		Длинноволновые полосы поглощения		$\lambda_{\text{onset}}$ [нм]	$E_g^{\text{opt}}$ [эВ] <sup>[b]</sup>	$E_{1/2}^{\text{ox}}$ [В] <sup>[c]</sup>	$E_{1/2}^{\text{red}}$ [В] <sup>[c]</sup>
		$\lambda_{\text{max}}^{\text{abs}}$ [нм] <sup>[a]</sup>	$\epsilon$ [М <sup>-1</sup> см <sup>-1</sup> ]	$\lambda_{\text{max}}^{\text{abs}}$ [нм] <sup>[a]</sup>	$\epsilon$ [М <sup>-1</sup> см <sup>-1</sup> ]				
Димеры									
<b>2</b>	2,2'	275	52442	364	20504	477	2.60	-0.10	-1.50
		298	52907	417	20853				
<b>5</b>	2,4'	–	–	366	21250	474	2.62	-0.11	-1.34
				409	21250				
<b>7</b>	4,4'	–	–	367 пл	20105	472	2.63	-0.12	-1.18
				405	28697				
<b>318</b>	2,2' (7-I)	285	55670	350 пл	19020	475	2.61	-0.01	-1.48
		301	55361	412	18660				
<b>319</b>	2,2' (8-NHMe)	281	41229	344 пл	14632	482	2.57	-0.11	-1.55
		303	41269	425	16976				
<b>321</b>	2,2' (7-C≡CH)	288	50960	412	18022	477	2.60	-0.07	-1.50
		306	53672						
Тримеры									
<b>3</b>	2,2',7',2''	291 пл	57507	424	33740	507	2.45	-0.18	-1.52
		310	66260						
<b>6</b>	2,2',7',4''	302	54491	370 пл	36988	500	2.48	-0.11	-1.46
		307 пл	53500	413	41083				
<b>8</b>	4,2',7',4''	283 пл	34519	375 пл	32495	493	2.51	-0.13	-1.38
				401	36358				
Тетрамер									
<b>4</b>	2,2',7',2'',7'',2'''	316	77285	428	40994	530	2.34	–	–

<sup>[a]</sup> Максимумы поглощения, измеренные в растворе CHCl<sub>3</sub> ( $c = 10^{-5}$  М). <sup>[b]</sup> Оптическая ширина запрещенной зоны, рассчитанная на основании остаточного светопоглощения:  $E_g^{\text{opt}} = 1240/\lambda_{\text{onset}}$ . <sup>[c]</sup> Данные ЦВА (отн. Fc<sup>+</sup>/Fc) для первых потенциалов окисления и восстановления.

Интенсивность как коротковолновой, так и длинноволновой полос поглощения сильно возрастает с увеличением длины олигомерной  $\pi$ -системы. Как и ожидалось, интенсивность длинноволновой полосы 4,4'-димера **7** выше, чем у 2,2'-димера **2**. Такая же закономерность наблюдается и в ряду тримеров.



Значительный батохромный сдвиг длинноволновой полосы поглощения монодеметирированного димера **319** ( $\lambda_{\max}^{\text{abs}}$  425 нм) отражает известную тенденцию для *peri*-дизамещенных нафталинов, согласно которой за счет стерических эффектов и образования ВВС NНMe-группа значительно уплощена и, таким образом, более эффективно сопряжена с нафталиновой  $\pi$ -системой, чем группа NMe<sub>2</sub>.

Все синтезированные олигомеры, в отличие от их полностью протонированных производных (см. Рисунок 15), не проявляют заметной флуоресценции в растворе (были опробованы хлороформ или ацетонитрил). Значения оптической ширины запрещенной зоны ( $E_g^{\text{opt}}$ ), оцененные по точке остаточного поглощения ( $\lambda_{\text{onset}}$ ), находятся в пределах от 2.34 эВ (для тетрамера **4**) до 2.63 эВ (для димера **7**). Таким образом, увеличение длины олигомера приводит к уменьшению оптической ширины запрещенной зоны.

Окислительно-восстановительные свойства олигомеров оценивали методом циклической вольтамперометрии\* (ЦВА) в растворе дихлорметана, содержащем 0.1 М *n*-Bu<sub>4</sub>NPF<sub>6</sub>, с Ag/AgNO<sub>3</sub> электродом сравнения в стандартной трехэлектродной электрохимической ячейке (Таблица 5). Все олигомеры продемонстрировали необратимые волны окисления (в большинстве случаев перекрывающиеся) с небольшим изменением потенциалов, вызванным изомерией. Увеличение  $\pi$ -системы олигомера приводит к уменьшению первого потенциала окисления, особенно для пары 2,2'-димер **2** и 2,2',7',2''-тример **3**. Катодные измерения олигомеров показали волны необратимого или квазиобратимого восстановления с  $E_{1/2}^{\text{red}}$  (1) в диапазоне от -1.18 (для димера **7**) до -1.55 эВ (для димера **319**).

#### 2.4.2 Электронные спектры поглощения солей

На рисунке 35 и в таблице 6 представлены спектры поглощения и флуоресценции солей олигомеров в разбавленном растворе ацетонитрила<sup>†</sup>. Их светопоглощение имеет определенную специфику. При полном протонировании 2,2'- **2** и 2,4'- **5** димеров длинноволновая полоса поглощения смещается в синюю область на 67 и 48 нм, соответственно, тогда как гипсохромный сдвиг 2,2',7',2''- **3** и особенно 4,2',7',4''- **8** тримеров заметно меньше (43 и 21 нм, соответственно). В результате длинноволновые полосы их трикатионов частично перекрываются с видимой областью, что придает кристаллам бледно-желтую окраску.

\* Все ЦВА измерения в данной работе проведены Князевым П. А. (НИИ ФОХ ЮФУ, г. Ростов-на-Дону).

<sup>†</sup> Съемка спектров флуоресценции в данной работе проведена Чернышевым А. В. (НИИ ФОХ ЮФУ, г. Ростов-на-Дону).

Таблица 6 – Данные абсорбции и флуоресценции для солей олигомеров

Соль	Тип связывания	$\lambda_{\max}^{\text{abs}}$ [нм]	$\epsilon$ [M <sup>-1</sup> cm <sup>-1</sup> ]	$\lambda_{\max}^{\text{em}}$ [нм]	Стоксов сдвиг [нм]	$E_g^{\text{opt}}$ [эВ] <sup>[a]</sup>
2·2HBF <sub>4</sub>	2,2'	328	28636	578	228	2.91
		350	27500			
5·2HBF <sub>4</sub>	2,4'	342	22683	572	211	2.97
		361	21036			
7·2HBF <sub>4</sub>	4,4'	351	25091	560	192	3.00
		368	22545			
3·3HBF <sub>4</sub>	2,2',7',2''	331	59364	554	203	2.83
		351	53427			
		381 ПЛ	11025			
6·3HBF <sub>4</sub>	2,2',7',4''	336	49800	595	248	2.94
		347	51154			
		380 ПЛ	12692			
8·3HBF <sub>4</sub>	4,2',7',4''	344	53043	600	241	2.94
		359 ПЛ	46087			
		380 ПЛ	16956			
4·4HBF <sub>4</sub>	2,2',7',2'',7'',2'''	336	61804	573	224	2.88
		349	62686			
		381 ПЛ	17015			

<sup>[a]</sup> Оптическая ширина запрещенной зоны, рассчитанная на основании остаточного светопоглощения:  $E_g^{\text{opt}} = 1240/\lambda_{\text{onset}}$

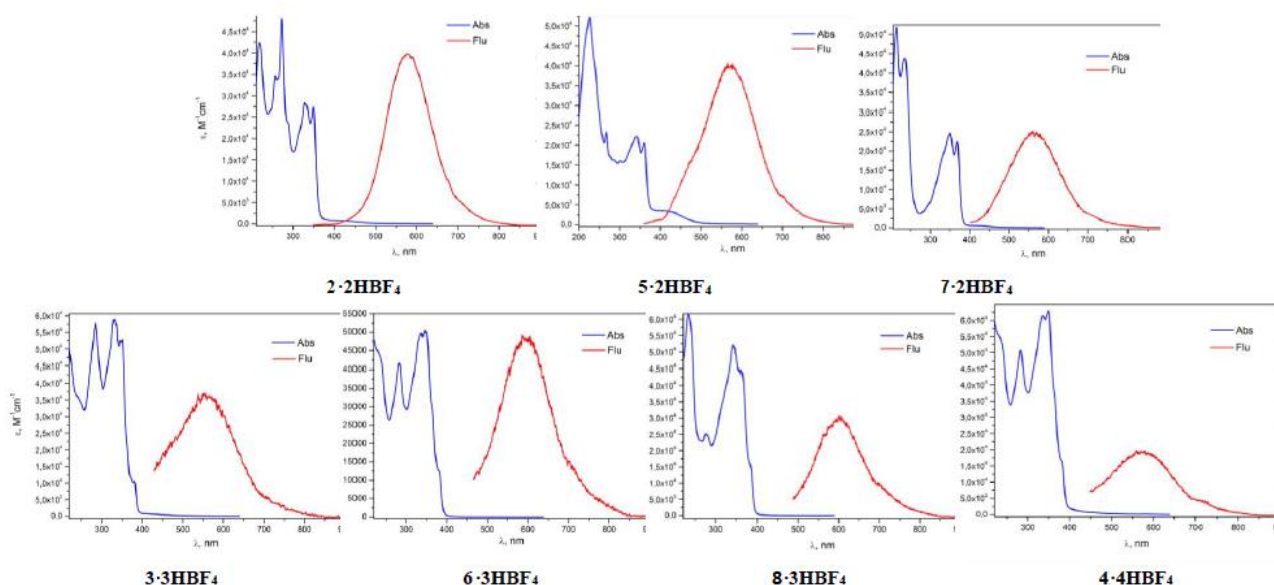


Рисунок 35 – Спектры абсорбции (синий) и флуоресценции (красный) для солей олигомеров ДМАН (CH<sub>3</sub>CN)

Все соли поглощают свет с длиной волны от 200 до 400 нм и излучают в видимом диапазоне 400–800 нм. Значения оптической ширины запрещенной зоны ( $E_g^{\text{opt}}$ ) находятся в пределах от 2.83 эВ (для тетрамерной соли  $4 \cdot 4\text{HBF}_4$ ) до 3.00 эВ (для димерной соли  $7 \cdot 2\text{HBF}_4$ ), что на 0.3–0.5 эВ больше, чем у соответствующих нейтральных олигомеров. Все соли демонстрируют широкие полосы флуоресценции и аномально большие стоксовы сдвиги (192–248 нм), обусловленные повышенной колебательной релаксацией. Следует заметить, что довольно большие стоксовы сдвиги (141–152 нм) наблюдались ранее для ОАЭ на основе нафталина с единственной диметиламиногруппой в концевых нафталиновых звеньях [118] и катионе самой «протонной губки» (194 нм) [190].

В катионе ДМАН- $\text{H}^+$  неподеленные электронные пары  $\text{NMe}_2$ -групп не участвуют в сопряжении с нафталиновым кольцом, в результате УФ-спектр становится очень близким к спектру нафталина ( $\lambda_{\text{max}}^{\text{abs}} = 288$  нм,  $\lg \epsilon = 3.95$ ) [25,189]. Аналогичная картина наблюдается и в спектрах олигомеров ДМАН, но здесь она осложняется такими факторами, как нарушение планарности нафталиновых субъединиц. Рассмотрим сначала пару 2,2'-димер ДМАН **2** и его дикатион  $2 \cdot 2\text{H}^+$ . В то время как длинноволновая полоса поглощения в УФ-спектре **2** из-за расширения  $\pi$ -системы смещается в видимую область ( $\lambda_{\text{max}}^{\text{abs}} = 417$  нм), что приводит к желтому цвету основания, в двойной соли  $2 \cdot 2\text{HBF}_4$  эта полоса испытывает гипсохромный сдвиг ( $\lambda_{\text{max}}^{\text{abs}} = 350$  нм), что приводит к обесцвечиванию. Примечательно, что в спектре  $2 \cdot 2\text{HBF}_4$ , как и в спектре  $\beta$ -динафтилацетилена **16** ( $\lambda_{\text{max}}^{\text{abs}} = 358$  нм), длинноволновая полоса смещена в красную область на 65–75 нм по сравнению с нафталином, что указывает на заметное сопряжение ядер нафталина в обоих соединениях через ацетиленовый мостик. В спектре 4,4'-димера **7** максимум светопоглощения близок к таковому для  $\alpha$ -динафтилацетилена **23** ( $\lambda_{\text{max}}^{\text{abs}} = 359$  нм).

Примечательным свойством соли  $8 \cdot \text{HBF}_4$  является ее красно-оранжевый цвет ( $\lambda_{\text{max}}^{\text{abs}} = 454$  нм,  $\lg \epsilon = 3.95$ , Таблица 7). В настоящее время это наиболее окрашенное производное ДМАН, не имеющее электроноакцепторных заместителей, сопряженных с *peri*- $\text{NMe}_2$ -группами. Поскольку положения 2 и 7 в нафталиновом кольце не сопряжены друг с другом, вовлечение всех трех ядер нафталина в сопряженную систему в соли  $8 \cdot \text{HBF}_4$  формально невозможно. Следовательно, причиной красного цвета этой соли может быть кросс-сопряжение с участием двух пар донор–акцептор, где незаряженные ядра ДМАН выступают в качестве донорного компонента, а протонированное центральное ядро ДМАН- $\text{H}^+$  – в качестве акцепторного.

Таблица 7 – Параметры спектров поглощения основания **8** и его солей

Соединение (тип связывания)	Растворитель	$\lambda_{\max}^{\text{abs}}$ , нм (lg $\epsilon$ )
<b>8</b>	CHCl <sub>3</sub>	283 пл (4.54), 375 пл (4.51), 401 (4.56)
<b>8</b> ·HBF <sub>4</sub>	CHCl <sub>3</sub>	284 пл (4.65), 371 (4.43), 454 (4.56)
<b>8</b> ·HBF <sub>4</sub>	CH <sub>3</sub> CN	277 пл (4.89), 346 пл (4.54), 362 (4.58), 441 (4.65)
<b>8</b> ·3HBF <sub>4</sub>	CH <sub>3</sub> CN	344 (4.72), 359 пл (4.66), 380 пл (4.23)

Хотя известно, что многие цветные пуш-пульные системы типа D–A–D (или их «обратные» аналоги A–D–A) обладают многообещающими фотогальваническими свойствами [191,192], ни одной из них нельзя управлять с помощью протонирования. В этом плане тример **8** выглядит достаточно многообещающим.

Суммируя структурные, спектральные и окислительно-восстановительные свойства синтезированных соединений, можно предположить, что дальнейшее изучение электропроводящих свойств их катионов или частично допированных оснований выглядит весьма перспективным.

### Глава 3. Синтез и свойства 1,4-диарил-1,3-бутадиенов на основе «протонной губки»

В этой главе описано получение олигомеров на основе ДМАН, содержащих в своем составе 1,3-бутадиеновые спейсеры (см. Рисунки 2 и 3), проанализированы их физико-химические свойства и выполнено сравнение с ацетиленовыми олигомерами, описанными в главе 2.

#### 3.1 1,4-Диарил-1,3-бутадиены, содержащие два и четыре фрагмента ДМАН

Объектами этой части исследования были симметричные олигомеры **9–12**, состоящие из двух фрагментов ДМАН, связанных бутадиеновым линкером через *орто*- или *пара*- положения (Рисунок 36).

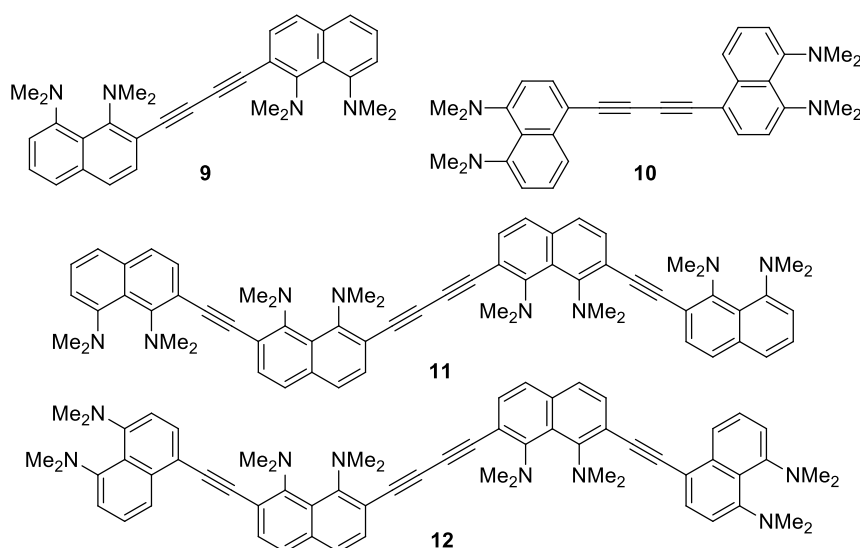


Рисунок 36 – Целевые 1,4-диарил-1,3-бутадиены ДМАН

##### 3.1.1 Синтез

Целевые 1,4-диарил-1,3-бутадиены **9–12** теоретически могут быть получены путем окислительной димеризации. Необходимые для осуществления этой реакции мономеры представлены на рисунке 37.

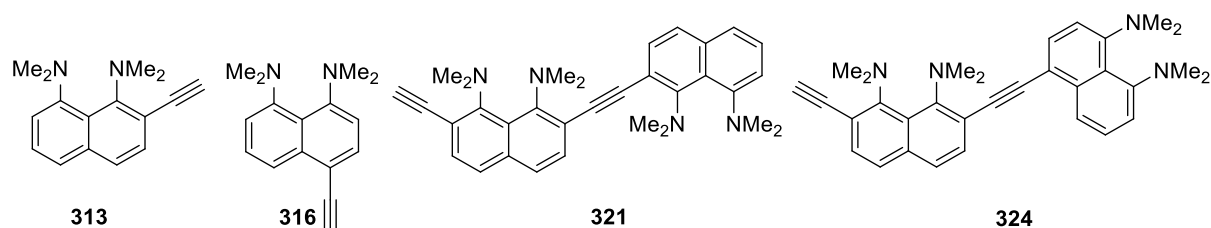


Рисунок 37 – Необходимые мономеры для получения бутадиенов ДМАН

2- и 4-Этинилпроизводные **313** и **316** были получены по известной методике [163]. Синтез мономера **321** был описан в разделе 2.1. Мономер **324** теоретически можно было синтезировать путем двух последовательных реакций сочетания 2,7-дийод-1,8-бис(диметиламино)нафталина **317** с соответствующими алкинами. Мы обнаружили, что взаимодействие йодида **317** (2.3 экв.) с 4-этинил-1,8-бис(диметиламино)нафталином **316** (1 экв.) в каталитической системе Pd<sub>2</sub>dba<sub>3</sub>/CuI/PPh<sub>3</sub>/Et<sub>3</sub>N/толуол (*Метод А*) приводит к образованию двух продуктов: желаемого моноидида **325** (32 %) и 1,3-бутадиина **10** (46 %) (Схема 98). Очевидно, что последний является результатом окислительной димеризации исходного соединения **316**. Его преобладание в реакционной смеси, по-видимому, является следствием π-избыточной природы обоих партнеров сочетания, что затрудняет реакцию Соногаширы и облегчает окислительную димеризацию по Глазеру. Мы нашли аналогию в литературе. В частности, сообщалось, что взаимодействие 5-этинил-1-(диметиламино)-нафталина с 5-йод-1-(диметиламино)-нафталином в присутствии Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/CuI/Et<sub>3</sub>N дает продукт окислительной димеризации исходного алкина практически с количественным выходом [52]. Для предотвращения димеризации по Глазеру взаимодействие дийодида **317** и 1-алкина **316** проводили в отсутствие медного катализатора. Использование каталитической системы Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>/пиперидин при 55–60 °С (*Метод В*) приводило к образованию йодида **325** с выходом 64 %.

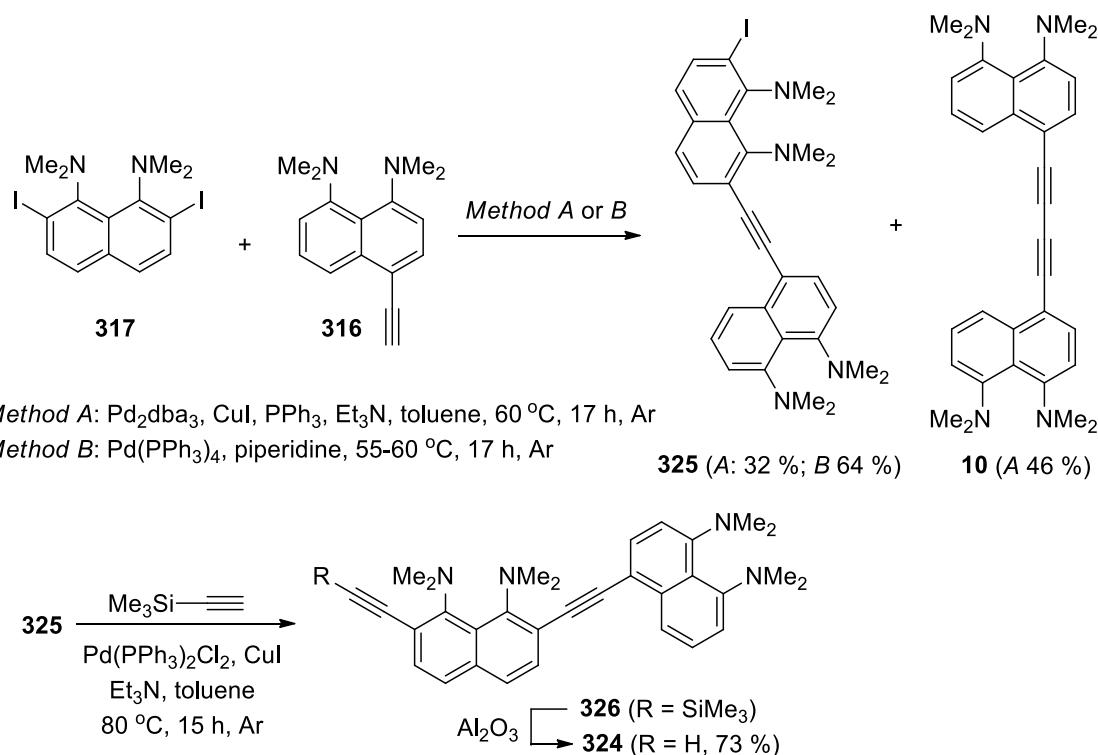
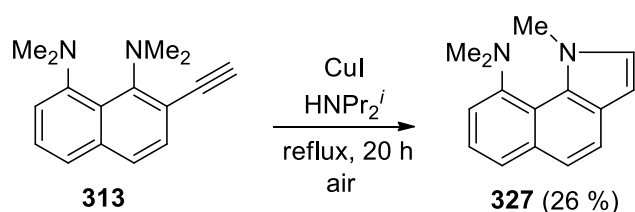


Схема 98

Дальнейшее сочетание соединения **325** с триметилсилацетиленом с использованием каталитической системы Pd<sub>2</sub>dba<sub>3</sub>/CuI/PPh<sub>3</sub>/Et<sub>3</sub>N/толуол позволило получить несимметричное 2,7-диалкинильное производное «протонной губки» **326**, которое легко десилилировалось уже в процессе хроматографирования на оксиде алюминия с образованием целевого мономера **324** с выходом 73 % (Схема 98).

Затем мы попытались ввести 2-этинил-1,8-бис(диметиламино)нафталин **313** в гомосочетание по Глазеру. К сожалению, кипячение соединения **313** в диизопропилаmine в присутствии CuI приводило к осмолению реакционной смеси. Единственным выделенным продуктом был бензо[*g*]индол **327** (Схема 99).

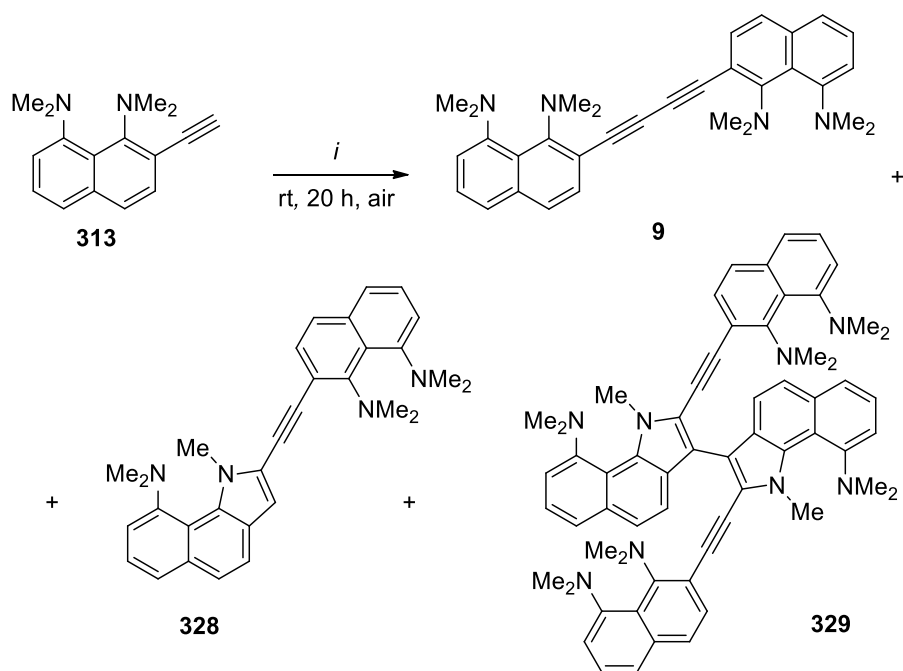


**Схема 99**

Такое же взаимодействие при комнатной температуре привело к образованию целевого диина **9** (38 %) наряду с бензо[*g*]индолом **328** (Таблица 8, опыт 1). Использование TMEDA в качестве добавки (модификация Хэя) дало исключительно диин **9** с выходом 70 % (Таблица 8, опыт 2). Интересно, что добавление йода в качестве окислителя в реакционную смесь приводило к преимущественному образованию соединения **328** (64 %), тогда как продукт окислительной димеризации **9** был выделен только с выходом 2 % (Таблица 8, опыт 3). Реакция в каталитической системе CuI/PdCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>/HNPr<sub>2</sub><sup>i</sup>/I<sub>2</sub> дает соединение **328** (43 %) наряду с его димером **329** (22 %) (Таблица 8, опыт 4). Бутадиин **9** в данном случае не был выделен.

Затем мы обнаружили, что в оптимизированных для 2-этинил-1,8-бис(диметиламино)нафталина **313** условиях окислительная димеризация 1-алкинов **316**, **321** и **324** протекает достаточно селективно с образованием целевых диinov **10**, **11** и **12** с выходами от хороших до умеренных (Схема 100).

Таблица 8 – Окислительная димеризация 2-этинил-ДМАН 313 по Глазеру-Хью



Опыт	<i>i</i>	Выход, %		
		9	328	329
1	CuI, HNPr <sub>2</sub> <sup><i>i</i></sup>	38	17	–
2	CuI, HNPr <sub>2</sub> <sup><i>i</i></sup> , TMEDA	70	–	–
3	CuI, HNPr <sub>2</sub> <sup><i>i</i></sup> , TMEDA, I <sub>2</sub>	2	64	–
4	CuI, PdCl <sub>2</sub> (PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> , HNPr <sub>2</sub> <sup><i>i</i></sup> , I <sub>2</sub>	–	43	22

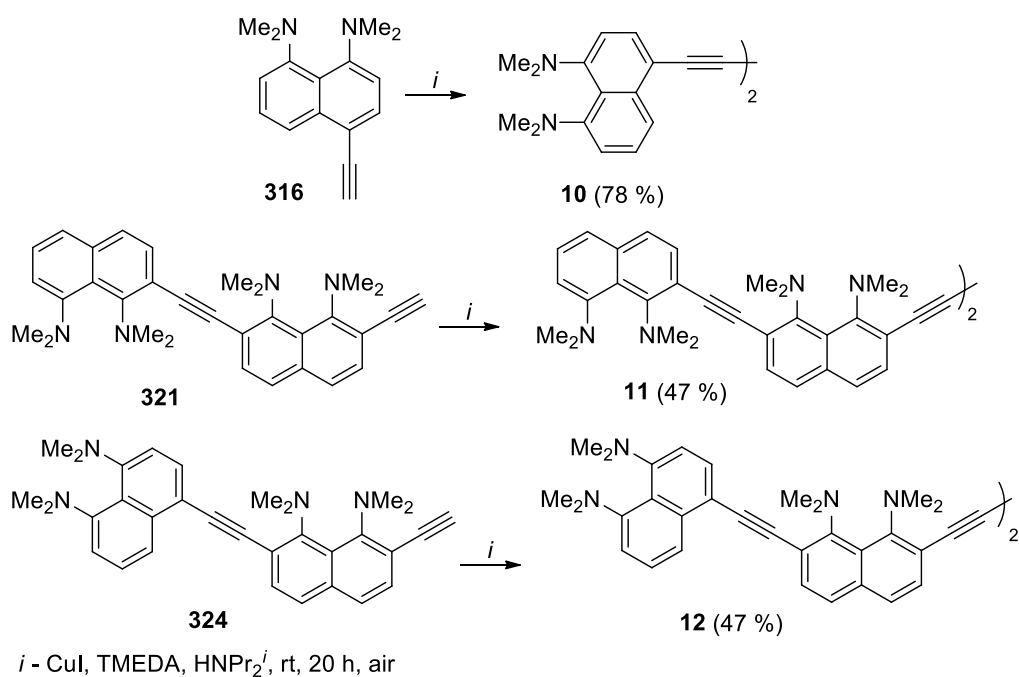


Схема 100



Относительно образования соединений **328** и **329** ранее сообщалось о ярко выраженной склонности *орто*-алкинильных производных «протонной губки» к гетероциклизации в бензо[*g*]индолы [193]. Присутствие окислителя (кислорода воздуха/йода) в указанных выше реакционных смесях приводит к окислению  $\text{Cu}^+$  до  $\text{Cu}^{2+}$ . Последний координирует тройную связь и инициирует гетероциклизацию **330–331**, как показано на схеме 101. Йодид-ионы способствуют N-деметилированию интермедиата **331** и образованию соединения **328**. Этот механизм согласуется с наблюдаемым в эксперименте увеличением выхода бензо[*g*]индола **328** при добавлении йода в реакционную смесь.

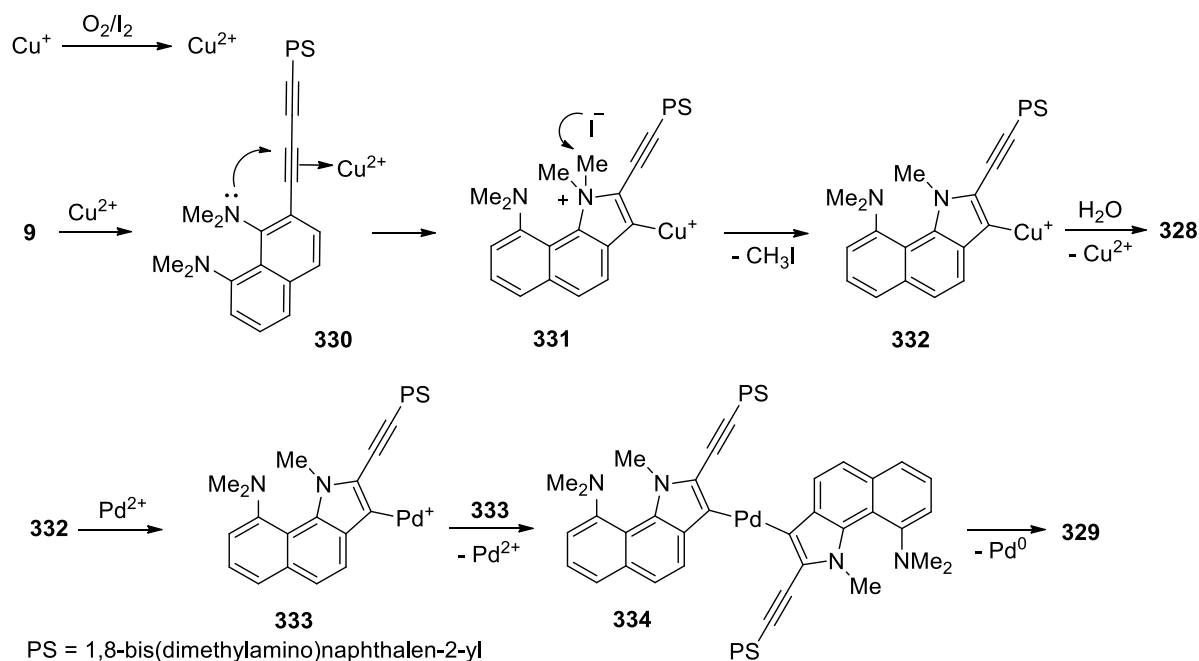


Схема 101

Что касается синтеза ди(бензо[*g*]индола) **329**, можно предположить, что в присутствии катализатора  $\text{Pd}^{\text{II}}$  интермедиат **332** может претерпевать трансметаллирование с образованием комплекса **333**. Трансметаллирование между двумя  $\text{Pd}^+$ –Ar частицами **333** и последующее восстановительное элиминирование  $\text{Pd}^0$  из комплекса Ar–Pd–Ar **334** приводит к образованию соединения **329**.

Мы также проверили, возможна ли двойная циклизация бензо[*g*]индола с участием обеих тройных связей соединения **9**. Длительное кипячение диина **9** с 1.5 экв.  $\text{CuI}$  в диизопропилаmine привело к преимущественному образованию бензо[*g*]индола **328** (22 %) со следами ди(бензо[*g*]индола) **335**. Однако замена диизопропиламина на анилин позволила увеличить температуру реакции и получить желаемый продукт двойной гетероциклизации **335** с выходом 57 % (Схема 102). В тех же условиях диин **10** подвергался гетероциклизации в пиррол **336**, замещенный в положениях 2 и 5 остатками ДМАН. Это различие в реакционной способности

изомерных диinov лишний раз демонстрирует склонность *орто*-алкинильных производных «протонной губки» к замыканию пиррольного кольца с последующим N-деметилированием. При нагревании с каталитическими количествами CuI и Pd<sub>2</sub>dba<sub>3</sub> диин **9** давал диалкинильное производное ди(бензо[*g*]индола) **329** (выход 51 %) наряду с бензо[*g*]индолом **328** (6 %).

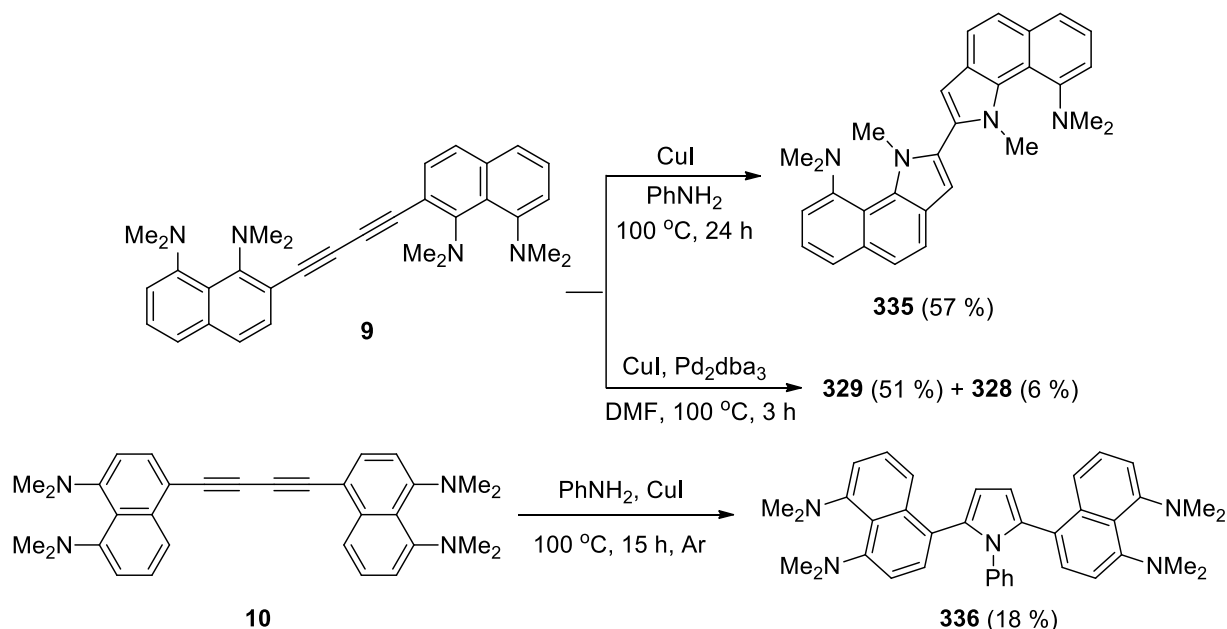


Схема 102

Нам удалось вырастить кристаллы соединения **335**, пригодные для рентгеноструктурных исследований. Вопреки ожиданиям оказалось, что пиррольные кольца в нем расположены в большей степени в *цис*-конформации (Рисунок 38), чем в *транс*-конформации, изображенной на схеме 102. Об этом свидетельствует угол между плоскостями пиррольных колец, равный 31.61°. Стабилизация этой формы, на наш взгляд, может быть обусловлена СН– $\pi$ -взаимодействиями между атомами водорода N-метильных групп одного пиррольного фрагмента с  $\pi$ -системой другого пиррольного кольца. Об этом свидетельствуют короткие контакты C–H $\cdots$ N и C–H $\cdots$ C <sub>$\alpha$</sub>  (2.69 и 2.62 Å, соответственно), практически равные сумме ван-дер-ваальсовых радиусов атомов. Достаточно малые расстояния от групп N–CH<sub>3</sub> до центроида пиррольного кольца (3.19 Å), а также заметную пирамидализацию пиррольного азота (сумма углов C–N–C равна  $\sim$ 352°) можно также рассматривать как признаки СН– $\pi$ -взаимодействий. Кстати, все без исключения N-алкилированные 2,2'-дииндолы в Кембриджской базе данных структур существуют в *транс*-геометрии или, по крайней мере, с перпендикулярным расположением гетероароматических систем. В частности, угол между пиррольными кольцами 1,1'-диметил-1*H*,1'*H*-2,2'-дииндола составляет 53.8° [194]. Таким образом, эта молекула ближе к *транс*-конфигурации и демонстрирует совершенную планарность пиррольных атомов азота.

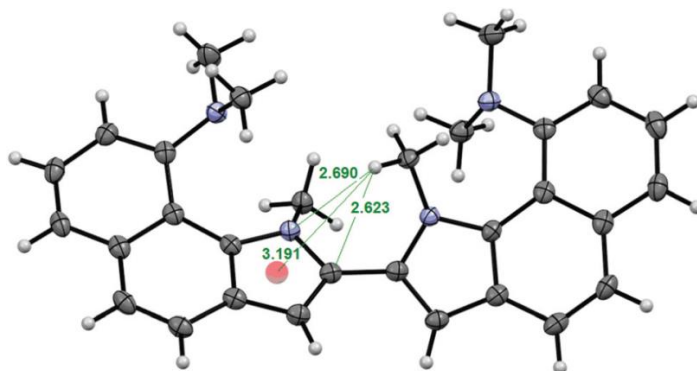


Рисунок 38 – Молекулярная структура соединения **335** по данным РСА (100 К)\*

### 3.1.2 Протонирование

Протонирование – простой способ изменить структуру и электронные свойства органических молекул, подобных «протонной губке» (искаженное основание/плоский катион, донорное основание/акцепторный катион) [195]. Учитывая наличие фрагментов «протонной губки» в синтезированном семействе бутадиinov и продуктов их превращений, представлялось интересным изучить возможность их полного и селективного протонирования.

Мы обнаружили, что тетрамер **11** подвергается исчерпывающему протонированию с образованием стабильной соли  $\mathbf{11} \cdot 4\text{HBF}_4$ . Очевидно, в этой молекуле присутствует два типа катионных фрагментов ДМАН- $\text{H}^+$ : внешние (дающие двухпротонный сигнал  $\delta_{\text{NH}}$  при 18.8 м.д.) и внутренние (19.9 м.д.). В то же время селективное протонирование соединений с несколькими идентичными или близкими остатками ДМАН часто оказывается невозможным из-за появления равновесной смеси, обусловленной переносом протона между всеми возможными катионными формами. С другой стороны, протонирование несимметричных производных, например, гибрида бензо[*g*]индол-ДМАН **328**, может помочь выявить природу взаимодействия нафталинового и бензо[*g*]индольного ядер через тройную связь в соли  $\mathbf{328} \cdot \text{HBF}_4$  (Рисунок 39). Все спектральные данные указывают на отчетливый перенос заряда с индольного на протонированный фрагмент ДМАН. Действительно, в спектре ЯМР  $^1\text{H}$   $\mathbf{328} \cdot \text{HBF}_4$  ( $\text{CD}_3\text{CN}$ ) два дублета протонированных диметиламиногрупп располагаются в более широком спектральном диапазоне (3.24–3.52 м.д.), чем, например, в соли  $\mathbf{11} \cdot 4\text{HBF}_4$  (3.26–3.45 м.д. для концевой фрагмента ДМАН- $\text{H}^+$ ), что отражает более сильное поляризующее действие электронодонорного бензо[*g*]индольного фрагмента из положения 2. При переходе от золотистого основания **328** ( $\lambda_{\text{max}}$  415 нм) к желто-оранжевой соли  $\mathbf{328} \cdot \text{HBF}_4$  ( $\lambda_{\text{max}}$  437 нм) длинноволновая полоса поглощения в УФ-спектре претерпевает умеренный батохромный сдвиг. Таким образом, катион соли  $\mathbf{328} \cdot \text{HBF}_4$  можно рассматривать как пуш-пульную систему.

\* РСА выполнен Спиридоновой Д. В (СПбГУ, г. Санкт-Петербург). Структура **335** депонирована в Кэмбриджском центре кристаллографических данных под номером CCDC 2118209.

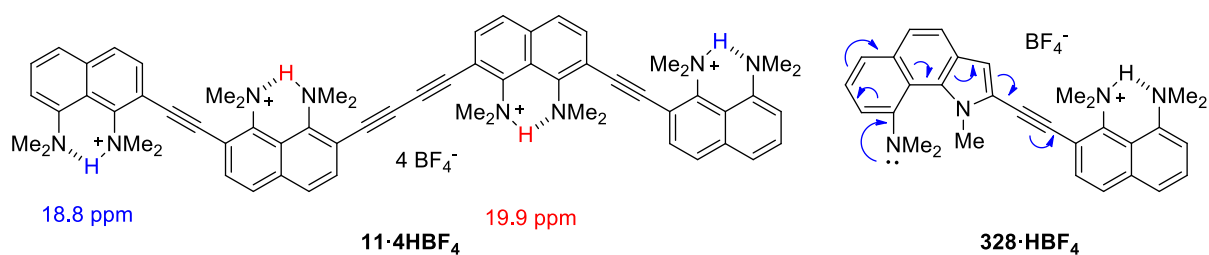


Рисунок 39 – Тетрафторборатные соли олигомера **11** и соединения **328**

### 3.1.3 Оптические и окислительно-восстановительные свойства

Синтезированные диины представляют собой соединения от желтого до желто-оранжевого цвета с  $\lambda_{\max}^{\text{abs}}$  в диапазоне 406–437 нм (Таблица 9).

Таблица 9 – Данные УФ спектроскопии и циклической вольтамперометрии некоторых известных и синтезированных диinov

Структура	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	$\lambda_{\max}^{\text{abs}}$ [нм] <sup>[a]</sup>	$\epsilon$ (lg $\epsilon$ )	P-ль	$\lambda_{\text{onset}}$ [нм]	$E_g^{\text{opt}}$ [эВ] <sup>[b]</sup>	$E_{1/2}^{\text{ox}}$ [В] <sup>[c]</sup>	$E_{1/2}^{\text{red}}$ [В] <sup>[c]</sup>	
	<b>245</b>	H	H	375	(4.54)	ТГФ				
	<b>258</b>	H	NMe <sub>2</sub>	378	17700 (4.25)	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>				
	<b>10</b>	NMe <sub>2</sub>	NMe <sub>2</sub>	419	32763 (4.51)	CHCl <sub>3</sub>	474	2.62	-0.04	-1.41
	<b>259</b>	H		377	55300 (4.74)	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>				
	<b>246</b>	H	H	357	(4.66)	ТГФ				
	<b>9</b>	NMe <sub>2</sub>	NMe <sub>2</sub>	429	21281 (4.33)	CHCl <sub>3</sub>	480	2.58	-0.05	-1.54
	<b>11</b>	R =		437	50381 (4.70)	CHCl <sub>3</sub>	482	2.57	-0.07	-1.35
	<b>12</b>	R =		406	65919 (4.82)	CHCl <sub>3</sub>	484	2.56		

<sup>[a]</sup> Абсорбционные максимумы измеряли в растворе CHCl<sub>3</sub> ( $c = 10^{-5}$  М). <sup>[b]</sup> Значение оптической ширины запрещенной зоны оценивали на основании остаточного поглощения:  $E_g^{\text{opt}} = 1240/\lambda_{\text{onset}}$ . <sup>[c]</sup> Данные ЦВА (отн. Fc<sup>+</sup>/Fc) для первых потенциалов окисления и восстановления.

Как уже упоминалось в обзоре литературы (см. раздел 1.3.3), в УФ спектре 1,4-ди(нафтил-1)-1,3-бутадиина **245** длинноволновая полоса поглощения располагается при 375 нм (ТГФ,  $\lg \varepsilon = 4.54$ ) [27]. Изомерный 1,4-ди(нафтил-2)-1,3-бутадиин демонстрирует менее интенсивный максимум при 357 нм (ТГФ,  $\lg \varepsilon = 3.89$ ) [27]. Логично было бы ожидать, что введение в эти молекулы NMe<sub>2</sub>-групп и расширение  $\pi$ -системы приведет к красному смещению. Однако, как видно из таблицы 9, максимум поглощения 5,5'-бис(диметиламино)производного 1,4-ди(нафтил-1)-1,3-бутадиина **258** [118] мало отличается от такого для **245**. Сопряжение через положения 1 и 5 нафталинового кольца, по-видимому, невыгодно. Удлинение цепи  $\pi$ -сопряжения через эти положения не приводит к заметному изменению максимума поглощения (см. соединение **259**). Напротив, олиго(арилен-этинилены), в которых нафталиновые звенья связаны через положения 1 и 4, обнаруживают ярко выраженную зависимость  $\lambda_{\max}^{\text{abs}}$  от длины цепи сопряжения [114].

В спектре диина **10** наблюдается красное смещение на 130 нм относительно нафталина. Для изомерного диина **9** батохромный сдвиг достигает 140 нм, что на 20 нм выше ожидаемого. Следует также отметить, что 2,2'-связанный диин **9** демонстрировал более длинноволновое, но менее интенсивное поглощение ( $\lambda_{\max}^{\text{abs}} = 429$  нм,  $\varepsilon = 21\,281$ ) по сравнению с его 4,4'-изомером **10** ( $\lambda_{\max}^{\text{abs}} = 419$  нм,  $\varepsilon = 32\,763$ ). Таким образом, в отличие от самого нафталина введение бутадиновой цепи в положение 2 «протонной губки» оказывало более выраженный оптический эффект, чем такое же введение в положение 4. По-видимому, в диине **9** в силу стерических причин в сопряжении может участвовать только диметиламиногруппа, удаленная от тройной связи, что приводит к удлинению цепи сопряжения. Напротив, в случае изомера **10** реализуется сопряжение, показанное на рисунке 40.

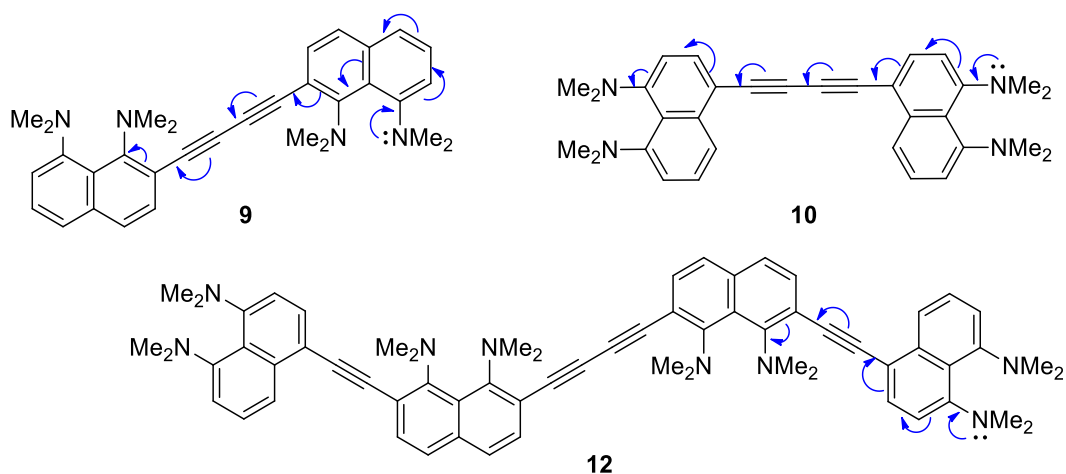


Рисунок 40 – Схемы сопряжения в синтезированных диинах

Дальнейшее увеличение длины  $\pi$ -системы за счет введения арилэтинильных заместителей в свободные *орто*-положения диина **9** привело к труднообъяснимому результату. Когда такими заместителями служили остатки 2-этинил-1,8-бис(диметиламино)нафталина (диин **11**), максимум поглощения смещался в красную зону, достигая 437 нм, и это было максимальное значение в ряду. Очевидно, что этот небольшой сдвиг (8 нм) указывает на насыщение эффекта удлинения  $\pi$ -сопряжения. Напротив, введение (4,5-бис(диметиламино)нафталин-1-ил)этинильных заместителей (диин **12**) приводило к гипсохромному сдвигу максимума поглощения на 17 нм. Вероятно, в этом случае основной перенос электронной плотности происходит между концевым и центральным фрагментами 1,8-бис(диметиламино)нафталина, как показано на рисунке 40. Молярные коэффициенты абсорбционных максимумов для **11** и **12** были в 2–3 раза больше, чем у **9**. Установлено также, что диарилбутадины на основе ДМАН **9** и **10** имеют на 12–14 нм бóльшие значения  $\lambda_{\max}^{\text{abs}}$  по сравнению с соответствующими диарилацетиленами **2** и **7**.

Все синтезированные диины не проявляют заметной флуоресценции в растворе (хлороформ и ацетонитрил). Величины оптической запрещенной зоны ( $E_g^{\text{opt}}$ ), оцененные по остаточному светопоглощению, находятся в пределах от 2.56–2.57 эВ (для **11** и **12**) до 2.60–2.62 эВ (для **9** и **10**). Таким образом, увеличение длины олигомера приводит к небольшому уменьшению оптической ширины запрещенной зоны.

Окислительно-восстановительные свойства синтезированных диinov оценивали методом циклической вольтамперометрии (ЦВА) в растворе дихлорметана, содержащем 0.1 М *n*-Bu<sub>4</sub>NPF<sub>6</sub> в сравнении с Ag/AgNO<sub>3</sub>, в стандартной трехэлектродной электрохимической ячейке (Таблица 9). Диины **9** и **10** демонстрировали необратимые волны окисления и восстановления с небольшим изменением потенциалов, вызванным изомерией. Диин **11** показал необратимую волну окисления с  $E_{1/2}^{\text{ox}}$  0.07 В, и выраженных пиков восстановления при этом не наблюдалось.

### 3.2 1,4-Диарил-1,3-бутадины на основе «протонной губки» с арилэтинильными заместителями в положениях 7 и 7'

Следующей целью диссертационной работы явилось получение симметричных 1,4-диарил-1,3-бутадинов **13a–e**, в которых бутадииновый мостик связывает два фрагмента 1,8-бис(диметиламино)нафталина, несущих арилэтинильные заместители в положениях 7 и 7' (Рисунок 41). Олигомеры **13c–e** с акцепторными заместителями R в бензольном кольце должны представлять собой пуш-пульные системы. Олигомер **13b** с донорным заместителем R в бензольном кольце можно превратить в пуш-пульную систему путем протонирования фрагментов ДМАН.

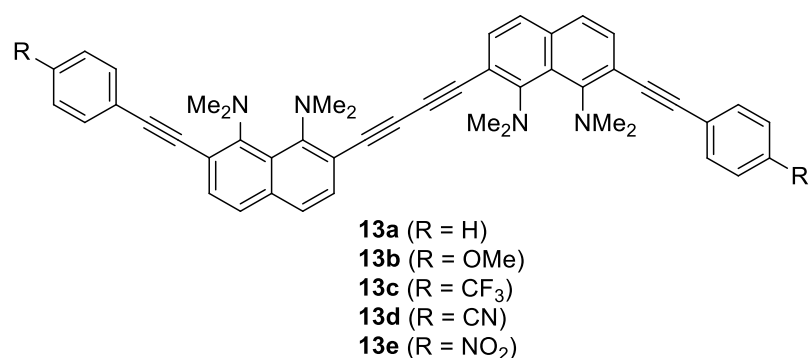


Рисунок 41 – Целевые арилэтиновые бутадиины ДМАН

### 3.2.1 Синтез

Необходимые в синтезе бутадиенов **13** мономеры **338** могут быть получены в две стадии из 2,7-дидодпроизводного «протонной губки» **317** в соответствии со схемой 103.

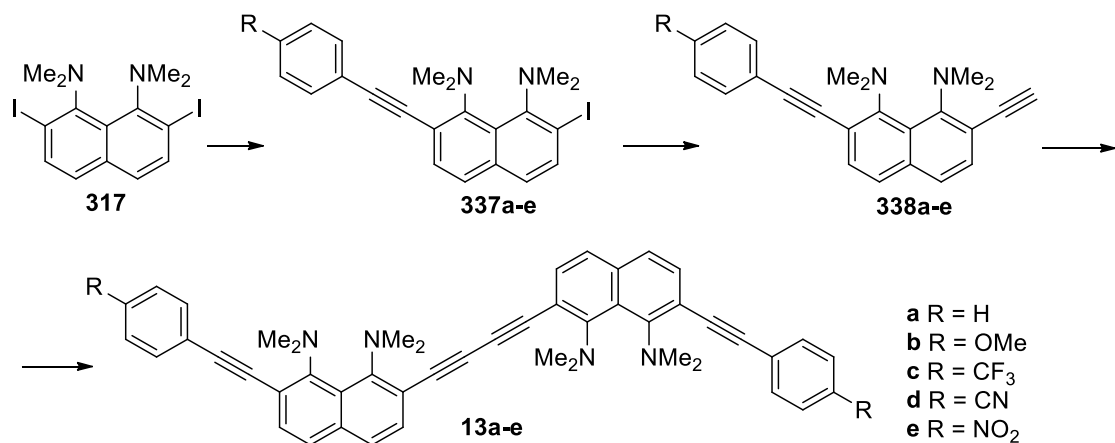


Схема 103

Первая стадия этого синтеза может быть выполнена как взаимодействие дийодида **317** с арилацетиленами меди **340** по Стефенсу-Кастро (*Метод А*) или как сочетание дийодида **317** с арилацетиленами **339** в стандартных условиях реакции Соногаширы (*Метод Б*) (Таблица 10). Мы исследовали оба подхода. Арилацетилениды меди получали в соответствии со схемой 104 с количественными выходами [196].

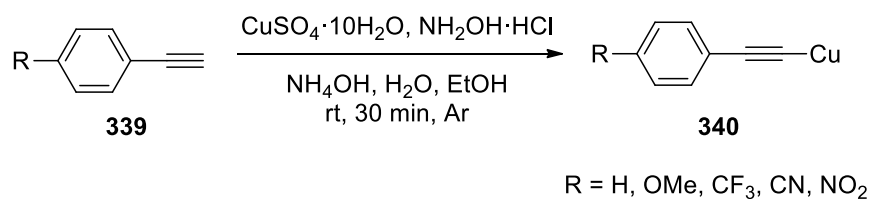
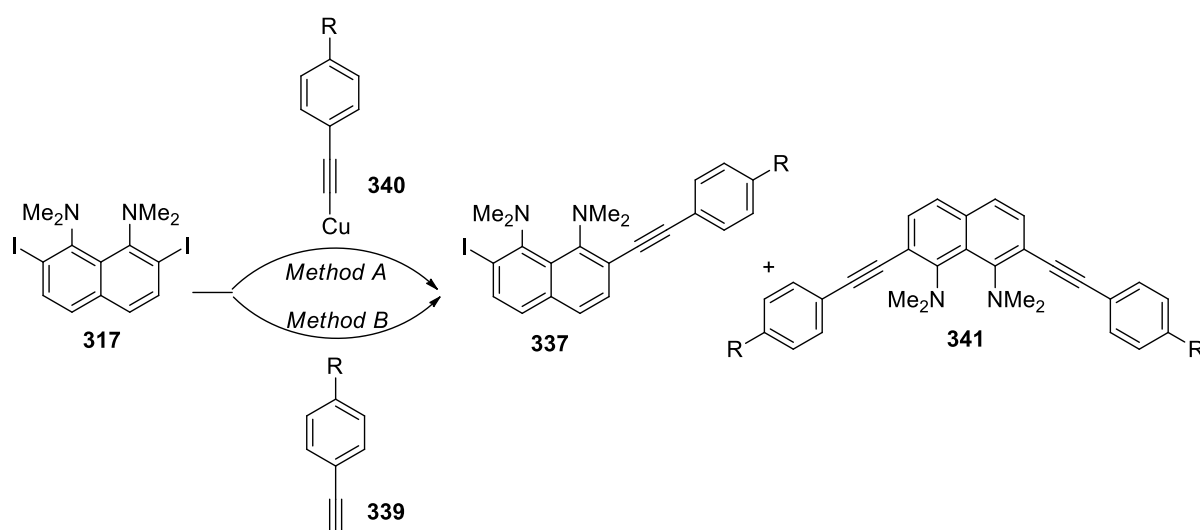


Схема 104

В таблице 10 приведены сравнительные результаты опытов. Как видно, в обоих превращениях наряду с целевыми йодидами **337**, несмотря на избыток ацетилена/ацетиленида, образовывались продукты двойного замещения **341**. В целом, выходы продуктов **337**, полученных сочетанием по Соногашире, оказались выше, чем в реакции Стефенса-Кастро. Однако, даже с учетом более низких выходов, отсутствие необходимости использования дорогостоящих палладиевых катализаторов делает реакцию Стефенса-Кастро вполне конкурентоспособной альтернативой получения йодидов **337**.

**Таблица 10** – Результаты синтеза йодидов **337** в условиях реакций Соногаширы и Стефенса-Кастро



*Method A:* Py, 80 °C, 20 h, Ar

*Method B:* Pd<sub>2</sub>dba<sub>3</sub>, CuI, PPh<sub>3</sub>, Et<sub>3</sub>N, DMSO, 60 °C, 15 h, Ar

R		Выход, %			
		Реакция Стефенса-Кастро (Метод А)		Реакция Соногаширы (Метод Б)	
		<b>337</b>	<b>341</b>	<b>337</b>	<b>341</b>
H	<b>a</b>	52	18	62	30
OMe	<b>b</b>	41	2	51	21
CF <sub>3</sub>	<b>c</b>	45	11	53	22
CN	<b>d</b>	24	9	49	26
NO <sub>2</sub>	<b>e</b>	30	5	42	10

Далее йодиды **337** вводили в реакцию сочетания с триметилсилилацетиленом по Соногашире (Схема 105). Для ее осуществления использовались каталитические системы двух типов: 1) Pd<sub>2</sub>dba<sub>3</sub>, PPh<sub>3</sub>, CuI, Et<sub>3</sub>N, ДМСО, аргон, 60 °C, 20 ч (*Метод А*); 2) Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, CuI, Et<sub>3</sub>N, ДМСО, аргон, 70–80 °C, 20 ч (*Метод Б*). Обе каталитические системы



продемонстрировали свою эффективность, но *Метод Б* в большинстве случаев являлся предпочтительным благодаря более простому разделению реакционной смеси и очистке продуктов. При проведении колоночной хроматографии на  $\text{Al}_2\text{O}_3$  триметилсилилпроизводных **342** наблюдалось десилилирование с образованием целевых мономеров **338**, что избавляло от необходимости снятия триметилсилильной защиты (Схема 105). Для выделения и описания триметилсилилпроизводных **342**, реакционную массу по окончании реакции упаривали, растворяли в гексане и отфильтровывали, после чего фильтрат упаривали, а остаток перекристаллизовывали без дальнейшей хроматографической очистки.

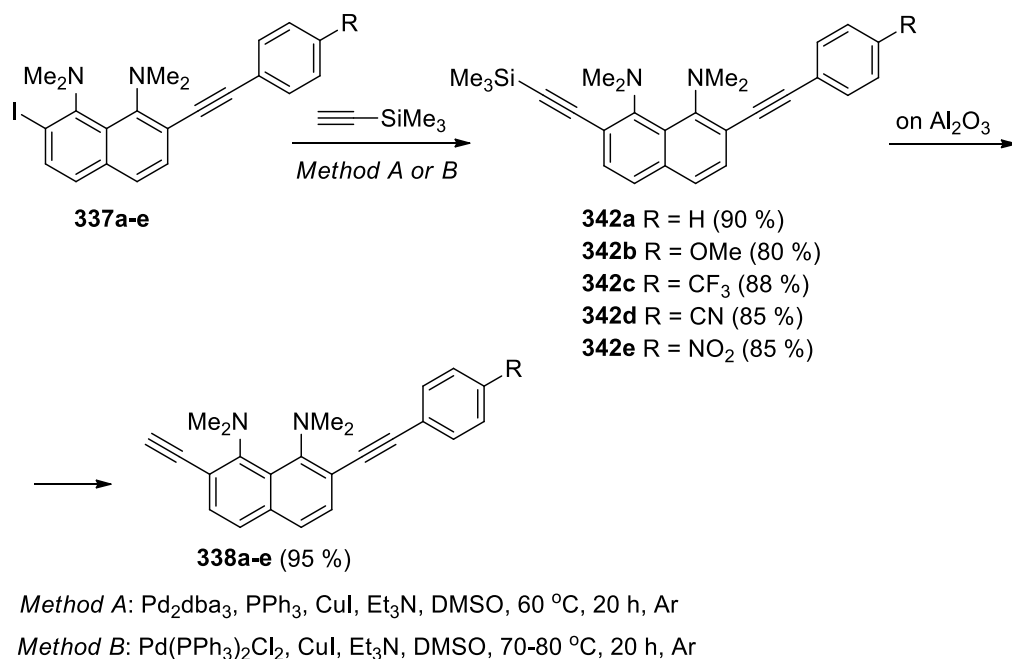


Схема 105

Окислительную димеризацию *орто*-этинилпроизводных «протонной губки» **338** проводили по оптимизированной методике (см. раздел 3.1.1), применяя систему CuI/TMEDA/HNPr<sub>2</sub><sup>i</sup> при комнатной температуре (Схема 106). Диарилбутадины **13a-e** были получены с хорошими выходами независимо от заместителя R в бензольном кольце.

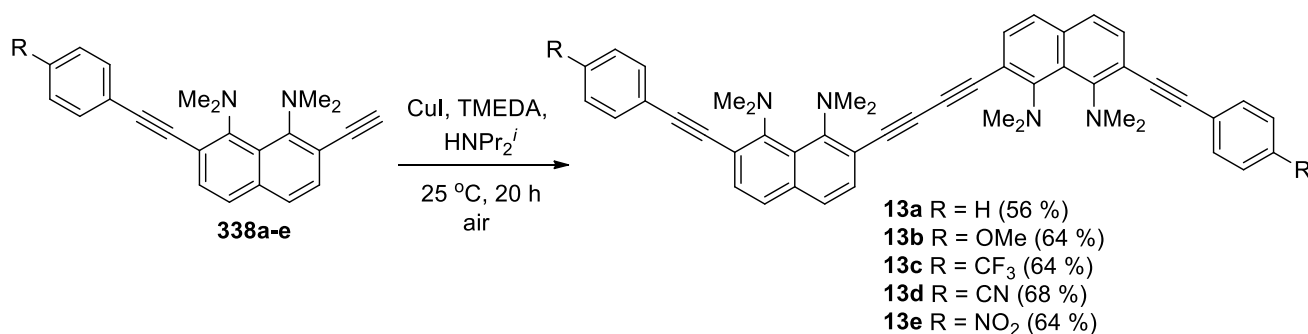


Схема 106

Далее мы синтезировали двойные протонные соли  $13 \cdot 2\text{HBF}_4$  путем прибавления водного раствора  $\text{HBF}_4$  к раствору диина **13** в  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  с последующим фильтрованием выпавшего осадка соответствующих тетрафторборатов (Схема 107).

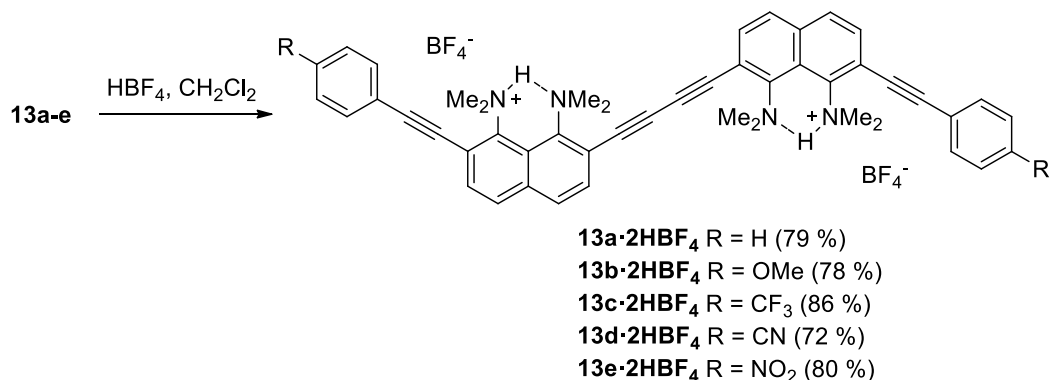


Схема 107

### 3.2.2 Рентгеноструктурные исследования

При медленном упаривании растворов бутадиенов в системах  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CHCl}_3/\text{EtOAc}$  удалось вырастить монокристаллы образцов **13b**, **13d** и **13e**, пригодные для рентгеноструктурных исследований. В кристаллах бутадиенов нафталиновые фрагменты принимают *транс*-расположение относительно оси диенового линкера (Рисунок 42). При этом, как видно, все три молекулы **13b**, **13d** и **13e** довольно искажены, включая плоскости нафталиновых ядер и ацетиленовые линкеры.

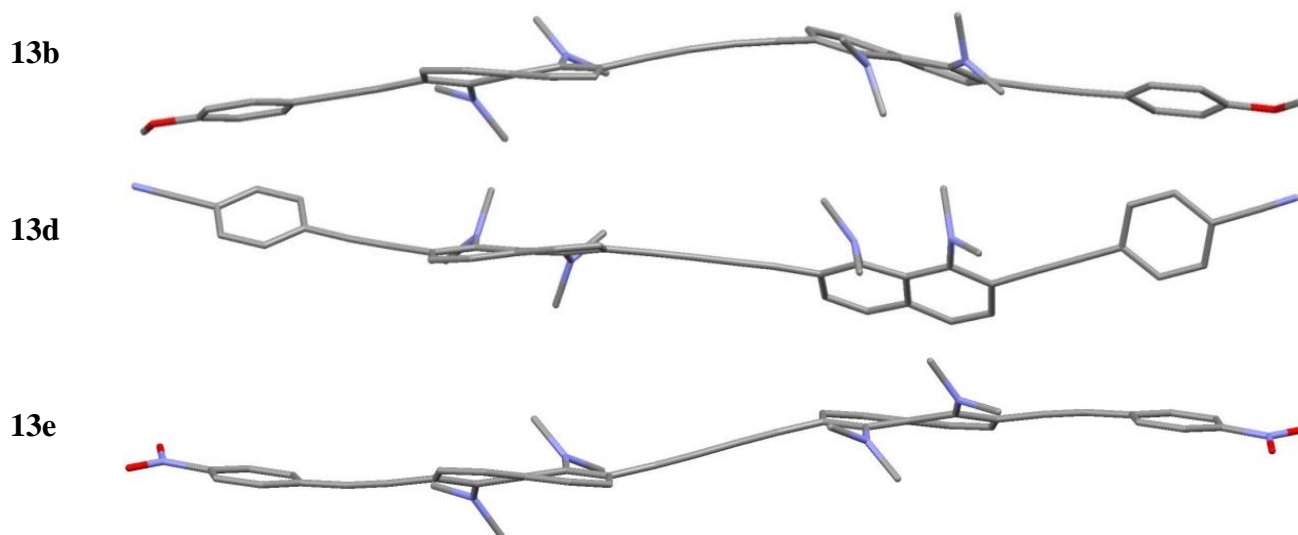


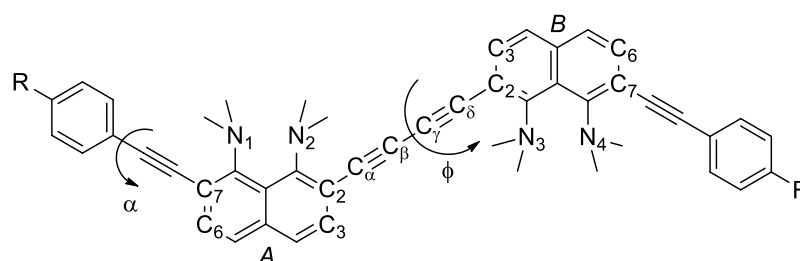
Рисунок 42 – Молекулярные структуры **13b**<sup>\*</sup>, **13d**<sup>†</sup> и **13e**<sup>\*</sup> по данным РСА  
(атомы водорода для ясности опущены)

<sup>\*</sup> РСА выполнен Спиридоновой Д. В. (СПбГУ, г. Санкт-Петербург).

<sup>†</sup> РСА выполнен Демидовым О. П. (СКФУ, г. Ставрополь).

Основные структурные параметры олигомерных диinov представлены в таблице 11, где  $\varphi$  – угол поворота усредненных плоскостей нафталиновых систем друг относительно друга,  $\alpha$  – угол между плоскостями бензольного кольца и соседней нафталиновой системы,  $\Theta$  – торсионный угол между связями C2–C3 и C6–C7 нафталинового фрагмента,  $N \cdots N$  – межзотное расстояние во фрагментах ДМАН,  $\Sigma N$  – сумма валентных углов атома азота NMe<sub>2</sub> групп,  $\Delta N$  – отклонение атома азота от средней плоскости нафталина,  $C(sp^2)$ –N – длина связи между атомом азота NMe<sub>2</sub>-групп и соседним атомом углерода нафталинового ядра,  $\angle C_x-C_y-C_z$  – валентный угол углерод–углеродных связей в бутадииновом линкере.

Таблица 11 – Некоторые кристаллографические параметры бутадиинов

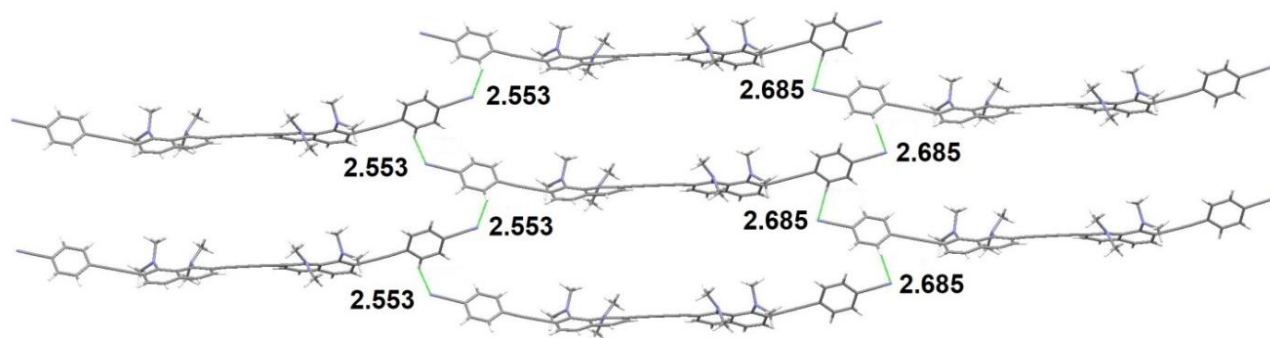


Параметры	13b (R = OMe)		13d (R = CN)		13e (R = NO <sub>2</sub> )	
	A	B	A	B	A = B	
$\varphi, ^\circ$	17.38		34.37		0	
$\alpha, ^\circ$	1.39	12.73	28.19	29.03	17.88	
$\Theta, ^\circ$	19.57	15.34	12.83	9.45	18.62	
$N \cdots N, \text{ \AA}$	2.859	2.808	2.779	2.772	2.848	
$\Sigma N, ^\circ$	N <sub>1</sub> , N <sub>4</sub>	357.34	357.58	354.41	354.90	357.61
	N <sub>2</sub> , N <sub>3</sub>	359.30	356.95	357.25	353.53	358.62
$\Delta N, \text{ \AA}$	N <sub>1</sub> , N <sub>4</sub>	0.619	0.468	0.364	0.145	0.599
	N <sub>2</sub> , N <sub>3</sub>	0.516	0.384	0.412	0.200	0.597
$C(sp^2)$ –N, \text{ \AA}	N <sub>1</sub> , N <sub>4</sub>	1.389	1.389	1.398	1.400	1.380
	N <sub>2</sub> , N <sub>3</sub>	1.383	1.387	1.392	1.395	1.379
$\angle C_2-C_\alpha-C_\beta, C_\alpha-C_\beta-C_\gamma,$ $C_\beta-C_\gamma-C_\delta, C_\gamma-C_\delta-C_2, ^\circ$	176.88, 172.89,		177.50, 177.65		172.18, 177.55	
	175.99, 170.21		177.93, 176.70			

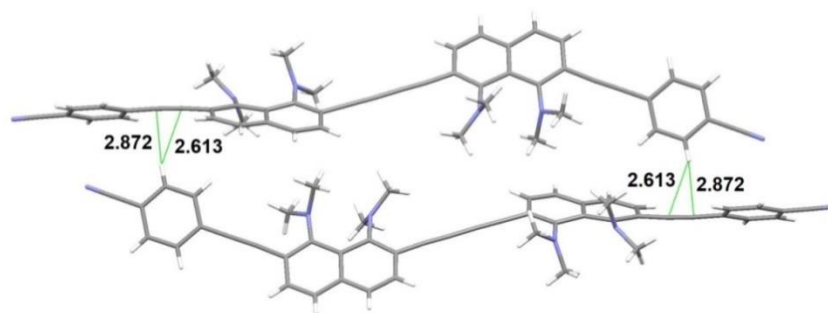
Как видно из рисунка 42 и таблицы 11, в молекулах **13b** и **13d** нафталиновые кольца A и B различаются по своим структурным параметрам. При этом молекула **13b** наиболее искажена, о чем свидетельствует существенный твистинг нафталиновых колец ( $\Theta = 19.57^\circ$  и  $15.34^\circ$ , соответственно), наибольшее межзотное расстояние ( $N \cdots N = 2.859 \text{ \AA}$  для кольца A), наибольшее отклонение атома азота диметиламиногруппы от средней плоскости нафталинового

кольца ( $\Delta N = 0.619 \text{ \AA}$  для кольца *A*), а также сильное отклонение валентных углов в бутадиновом линкере от стандартного значения в  $180^\circ$  (валентный угол  $C_7-C_8-C_2$  составляет  $170.21^\circ$ ). Метоксипроизводное **13b** имеет наиболее сложную упаковку с большим количеством различных невалентных взаимодействий: координация кислородом метоксигруппы ароматических и алифатических атомов водорода фрагмента ДМАН ( $2.64\text{--}2.65 \text{ \AA}$ ), ван-дер-ваальсовы взаимодействия атомов водорода диметиламиногрупп с *мета*-протонами бензольного кольца ( $2.39 \text{ \AA}$ ), Т-взаимодействие СН-протонов бензольного кольца с  $\pi$ -системой нафталина (расстояние  $C-H \cdots$ центроид  $2.66 \text{ \AA}$ ).

Молекула цианопроизводного **13d** в ряду бутадиинов характеризуется наименьшим искажением фрагментов ДМАН: твистинг  $\Theta = 9.45$  и  $12.83^\circ$ , отклонение атомов азота от средней плоскости нафталинового ядра от  $0.145$  до  $0.412 \text{ \AA}$ , валентные углы в бутадиновом линкере не меньше  $176.70^\circ$ . Однако в этой молекуле зафиксирован наибольший углом поворота нафталиновых плоскостей относительно друга друга ( $\varphi = 34.37^\circ$ ) и относительно бензольных колец ( $28.19$  и  $29.03^\circ$ ). Это, в сочетании с наибольшими значениями длин связей  $C(sp^2)-N$ , может указывать на более слабое участие диметиламиногрупп в сопряжении с нафталиновым кольцом и ароматических систем друг с другом. В кристаллической упаковке цианопроизводного **13d** фрагменты ДМАН не участвуют в невалентных взаимодействиях, не образуют коротких контактов, а повторяющимся мотивом в кристалле является координация *sp*-гибридным атомом азота *мета*-протонов бензольного кольца с расстояниями  $2.55$  и  $2.68 \text{ \AA}$  (Рисунок 43). Второй такой мотив – создание пар молекул с центром инверсии между ними, в которых атомы водорода бензольного кольца практически перпендикулярно сближены с  $\pi$ -системой  $C\equiv C$  связи с расстоянием  $2.61$  и  $2.87 \text{ \AA}$  (Рисунок 44); угол между плоскостью бензольного кольца и тройной углерод–углеродной связью равен  $84^\circ$ .

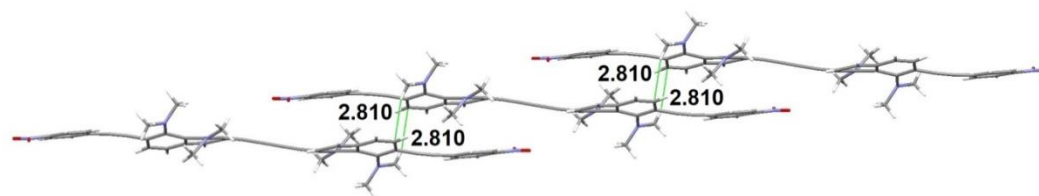


**Рисунок 43** – Короткие контакты между фенильными фрагментами в кристаллической структуре **13d**

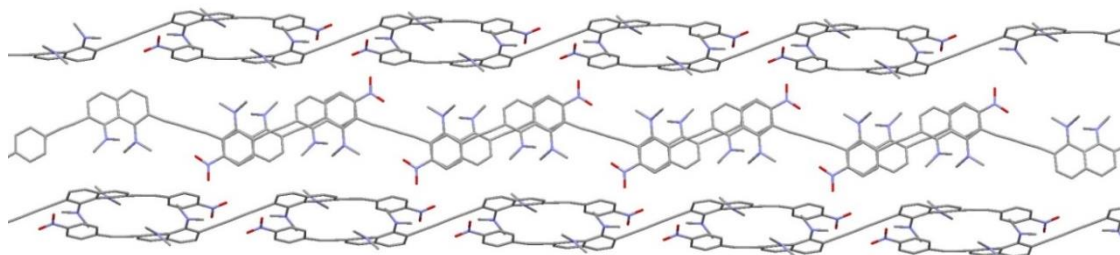


**Рисунок 44** – Контакты между атомами водорода бензольного кольца одной молекулы и  $C\equiv C$  связью соседней молекулы в кристаллической структуре **13d**

Структурные параметры обоих фрагментов «протонной губки» *A* и *B* в нитропроизводном **13e** идентичны. Этот факт в совокупности с параллельностью плоскостей нафталиновых ядер указывает на существование в молекуле центра инверсии, структура относится к точечной группе симметрии  $C_s$ . На основании данных о длинах связей  $C(sp^2)-N$  можно говорить о наибольшем участии диметиламиногрупп в сопряжении. Очевидно, в молекуле **13e** присутствует  $\pi$ -донорный фрагмент ДМАН и  $\pi$ -акцепторный *para*-нитрофенильный фрагмент. В кристаллической упаковке молекулы стремятся к сближению донорной и акцепторной частей, кратчайшее расстояние между двумя молекулами при этом составляет 2.810 Å (Рисунок 45). За счет такого взаимодействия в кристалле образуются антипараллельные цепочки, развивающиеся вдоль условной оси *x* в двух перпендикулярных плоскостях, чередующихся друг с другом по осям *y* и *z* (Рисунок 46). По-видимому, не последнюю роль при взаимодействии цепочек друг с другом играет кислород нитрогрупп, образующий с атомами водорода  $NMe_2$ -групп соседних молекул короткие контакты 2.57 Å.

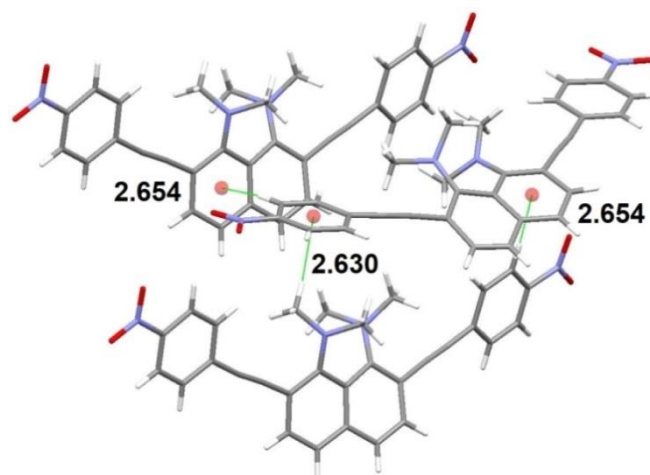


**Рисунок 45** – Сближение донорных и акцепторных частей молекул в кристаллической структуре **13e**



**Рисунок 46** – Чередование взаимно перпендикулярных D–A-цепочек в кристаллической упаковке **13e**

Также при перекристаллизации из хлороформа удалось вырастить подходящие кристаллы динитропроизводного **341e**. Для данной структуры твистинг нафталинового кольца несколько ниже по сравнению с нитропроизводным **13e** ( $\Theta = 17.88^\circ$ ), отклонение атомов азота диметиламиногрупп от средней плоскости нафталиновой системы 0.581 и 0.651 Å, расстояние C(sp<sup>2</sup>)-N, соответственно, 1.384 и 1.380 Å, а межазотное расстояние 2.818 Å. При упаковке донорная и акцепторная части молекулы также сближаются (Рисунок 47), с π-взаимодействием *орто*-протона бензольного кольца с нафталиновой системой соседней молекулы (расстояние C-H...центроид 2.65 Å, угол между плоскостью бензольного кольца и средней плоскостью нафталиновой системы составляет 73°) и, возможно, NCH<sub>2</sub>-H с бензольным кольцом соседней молекулы (C-H...центроид 2.63 Å). Также вклад в кристаллическую упаковку вносит множественная координация кислородом нитрогруппы атомов водорода бензольного кольца с расстояниями от 2.50 до 2.71 Å.



**Рисунок 47** – Сближение донорных и акцепторных частей и C-H-π-взаимодействие в кристаллической упаковке **341e**\*

### 3.2.3 Оптические и окислительно-восстановительные свойства

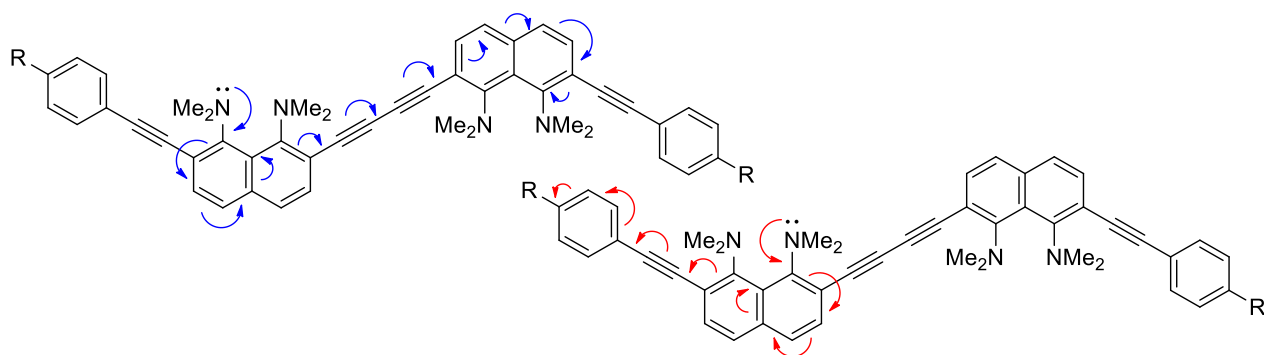
Синтезированные диины **13a-e** – кристаллические вещества жёлтого (R = H, OMe, CF<sub>3</sub>), оранжевого (R = CN) и малинового (R = NO<sub>2</sub>) цветов.

В отличие от кристаллической формы, где определяющую роль играют невалентные взаимодействия и эффекты упаковки, в растворе представленные молекулы должны проявлять одинаковую конформационную подвижность. Функциональные группы R располагаются по дальним концам олигомерной молекулы, поэтому не могут оказывать существенного влияния на конформационные превращения со стерической точки зрения – все расхождения в оптических свойствах должны иметь электронную природу.

\* РСА выполнен Спиридоновой Д. В. (СПбГУ, г. Санкт-Петербург).

Мы проанализировали, каким образом та или иная функциональная группа влияет на длинноволновые максимумы светопоглощения в исходных мономерях и целевых бутадиинах.

Прежде чем начать обсуждение, стоит отметить, что положения 2 и 7 нафталинового ядра не сопряжены друг с другом, что по сути делает полученные бутадиины **13** системами не со сквозным, а с кросс-сопряжением. Определяющим для несимметричных кросс-сопряженных структур является вопрос о выборе преимущественного пути сопряжения [197]. Для представленных бутадиinov возможны два различных направления переноса электронной плотности (Рисунок 48): между двумя фрагментами «протонной губки» через бутадииновый линкер и между нафталиновым и бензольным частями через ацетиленовый мостик, причем «бутадииновый» путь включает более протяженную цепь сопряжения.

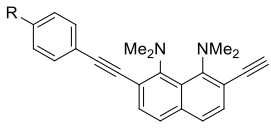
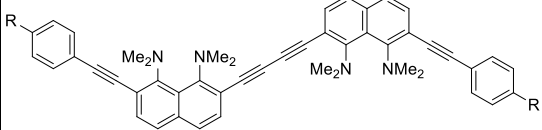
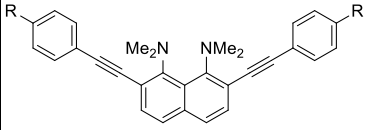


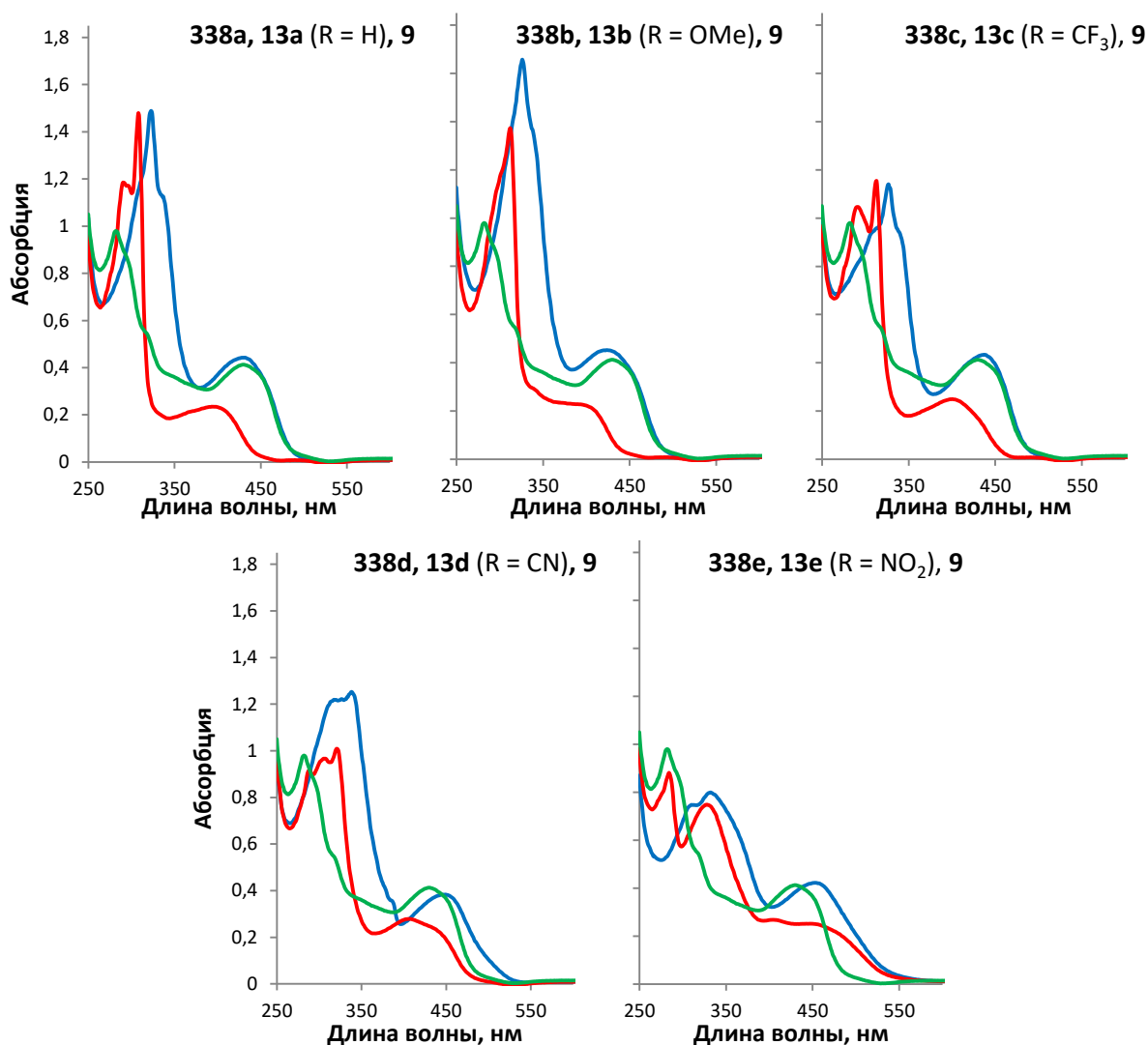
**Рисунок 48** – Пути переноса электронной плотности в бутадиинах **13**

Исходя из этого, положения длинноволновых полос поглощения для 7,7'-диарилэтинильных бутадиinov ДМАН **13** следует сравнивать с мономерными 2-арилэтинил-7-этинилпроизводными **338**, а также с незамещенным бутадиином на основе ДМАН **9**, длинноволновой максимум светопоглощения которого составляет 429 нм. Значения абсорбционных максимумов  $\lambda_{\max}^{\text{abs}}$  и их интенсивности  $\lg \epsilon$  для трех серий арилэтинилзамещенных «протонной губки» **338**, **13** и **341** представлены в таблице 12.

Как видно из данных таблицы 12, минимальное значение длинноволнового максимума в ряду бутадиinov **13** демонстрирует соединение **13b** с электронодонорными метоксигруппами, а максимальное – нитрозамещенный диин **13e**. Также можно наблюдать батохромное смещение значений  $\lambda_{\max}^{\text{abs}}$  в бутадиинах **13** относительно мономеров **338**, кроме случаев  $R = \text{NO}_2$ , где картина не столь очевидна. Стоит обратить внимание и на то, что максимумы светопоглощения для соединений **13a** ( $R = \text{H}$ ), **13b** ( $R = \text{OMe}$ ) и **13c** ( $R = \text{CF}_3$ ) довольно близки к диину **9**. Для более полной картины обратимся к видам спектров абсорбции диinov **13** в сравнении с мономерами **338** и незамещенным диинном **9**, представленным на рисунке 49.

**Таблица 12** – Значения длинноволновых максимумов поглощения  $\lambda_{\max}^{\text{abs}}$ , нм ( $\lg \epsilon$ ) для соединений **338**, **13**, **341** ( $\text{CHCl}_3$ )

R	$\lambda_{\max}^{\text{abs}}$ , нм ( $\lg \epsilon$ )		
	 <b>338</b>	 <b>13</b>	 <b>341</b>
H	393 (3.98)	432 (4.51)	405 (4.05)
OMe	405 пл (3.92)	423 (4.54)	402 (4.06)
CF <sub>3</sub>	400 (4.08)	437 (4.64)	415 (4.19)
CN	441 пл (4.08)	449 (4.54)	436 (4.21)
NO <sub>2</sub>	456 пл (3.92)	453 (4.58)	465 (4.28)



**Рисунок 49** – УФ-спектры диена **9** (зеленый), мономеров **338** (красный), диенов **13** (синий) в  $\text{CHCl}_3$

Рисунок 49 наглядно демонстрирует, что в случае соединений **13a** ( $\text{R} = \text{H}$ ), **13b** ( $\text{R} = \text{OMe}$ ) и **13c** ( $\text{R} = \text{CF}_3$ ) профили длинноволнового максимума практически накладываются на



таковой для незамещенного бутадиина **9**. Данное наблюдение говорит о слабом влиянии указанных заместителей на  $\pi$ -систему: сопряжение в системе предпочитает «бутадииновый» путь, затрагивающий большее число кратных связей. Тем не менее, в спектрах **13a** и **13c** максимумы поглощения смещены bathochromно относительно **9**, а то время как в случае соединения **13b**, содержащего электронодонорную метоксигруппу, – гипсохромно.

При введении сильных электроноакцепторных заместителей CN и NO<sub>2</sub> в бензольное кольцо олигомеров **13d** и **13e** дело обстоит иначе. Электроноакцепторный характер терминальных бензольных колец, по-видимому, способствует реализации их сопряжения с электронодонорными фрагментами ДМАН по менее протяженной электронной цепи. Это демонстрируют значения  $\lambda_{\max}^{\text{abs}}$  для **13e** и общий вид длинноволновых полос для соединений **13d** и **13e**, более близкие к мономерам **338**, чем к бутадиину **9**.

При рассмотрении абсорбционных максимумов для 2,7-диарилэтинилзамещенных ДМАН **341** (Таблица 12), соединение **341e** демонстрирует максимальное значение  $\lambda_{\max}^{\text{abs}}$  среди ряда производных **341** и всех NO<sub>2</sub>-замещенных (465 нм). Для R = OMe **341b** по-прежнему происходит небольшое гипсохромное смещение относительно незамещенного бензольного кольца (405 → 402 нм).

На графиках УФ-спектров абсорбции мономеров **338** и диinov **13** также присутствуют полосы в области 300–350 нм (Рисунок 49), отсутствующие у диина ДМАН **9**. По-видимому, они относятся к ароматической системе бензольного кольца.

На основании остаточного поглощения  $\lambda_{\text{onset}}$  УФ-спектров абсорбции для бутадиinov **13** были рассчитаны значения оптической ширины запрещенной зоны  $E_g^{\text{opt}}$  по формуле:  $E_g^{\text{opt}} = 1240/\lambda_{\text{onset}}$  (Таблица 13). Также редокс свойства диinov **13** исследованы методом циклической вольтамперометрии (ЦВА) на трехэлектродной электрохимической ячейке в растворе CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (стеклоуглеродный рабочий электрод, платиновый вспомогательный электрод, электрод сравнения Ag/Ag<sup>+</sup> 0.01 М AgNO<sub>3</sub>, фоновый электролит 0.1 М Bu<sub>4</sub>NPF<sub>6</sub>, 50 мВ/с), данные потенциалов окисления и восстановления указаны относительно Fc<sup>+</sup>/Fc.

**Таблица 13** – Редокс свойства бутадиinov **13**

Соединение	$\lambda_{\text{onset}}$ , нм	$E_g^{\text{opt}}$ , эВ	$E_{1/2}^{\text{ox1}}$ , В	$E_{1/2}^{\text{ox2}}$ , В	$E_{1/2}^{\text{red1}}$ , В	$E_{1/2}^{\text{red2}}$ , В
<b>13a</b> (R = H)	508	2.44	0.03	0.98	-1.52	–
<b>13b</b> (R = OMe)	508	2.44	-0.01	0.95	-1.59	–
<b>13c</b> (R = CF <sub>3</sub> )	510	2.43	0.09	1.09	-1.39	–
<b>13d</b> (R = CN)	537	2.31	0.04	1.01	-1.47	–
<b>13e</b> (R = NO <sub>2</sub> )	609	2.04	0.06	0.95	-1.38	-1.49

В целом, увеличение акцепторной способности заместителя R приводит к увеличению значения  $\lambda_{\text{onset}}$  и, соответственно, уменьшению величины оптической запрещенной зоны. Минимальное значение  $E_g^{\text{opt}}$  в ряду, равное 2.04 эВ, демонстрирует нитрозамещенное **13e**, обладающее широкой длинноволновой полосой поглощения в УФ-спектре, остаточное поглощение которой тянется до 609 нм. Соединения **13a–e** имеют по две волны необратимого окисления в диапазонах  $-0.01$ – $0.09$  В и  $0.95$ – $1.09$  В, а также одну волну необратимого восстановления в диапазоне  $-1.59$  –  $-1.39$  В (Рисунок 50). Соединение **13e** отличается наличием двух квазиобратимых волн восстановления. Поскольку данный ряд соединений демонстрирует необратимые волны окисления и восстановления, вычислить на основании данных ЦВА ширину запрещенной зоны не представляется возможным.

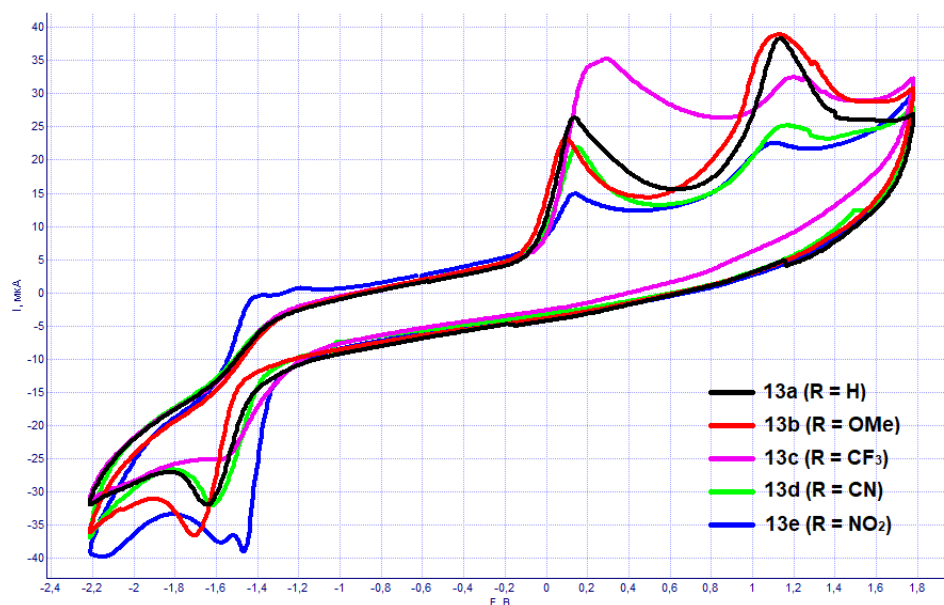


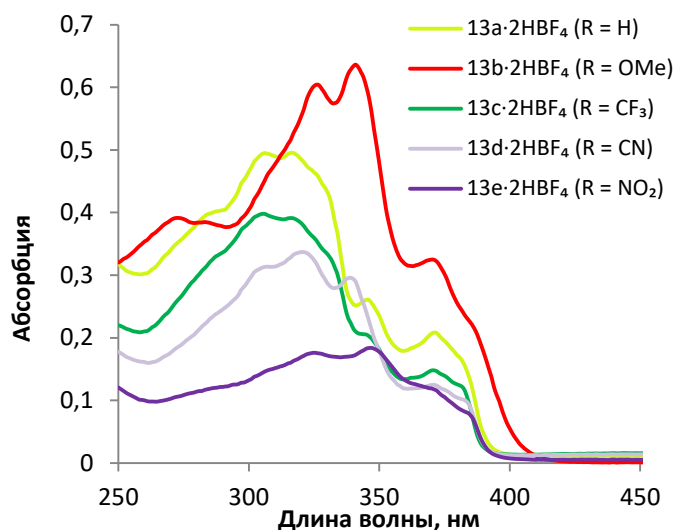
Рисунок 50 – ЦВА бутадиенов **13**

Как известно, при протонировании производных ДМАН неподеленные электронные пары диметиламиногрупп участвуют в образовании хелатного протонного комплекса и больше не участвуют в сопряжении, полоса  $n \rightarrow \pi^*$  перехода исчезает, а максимумы поглощения и общий вид УФ-спектра абсорбции становятся приближенными к нафталиновой структуре без заместителей. В целом, двойные соли полученных бутадиенов укладываются в данную тенденцию, их спектральные характеристики представлены в таблице 14, графики УФ-спектров представлены на рисунке 51.

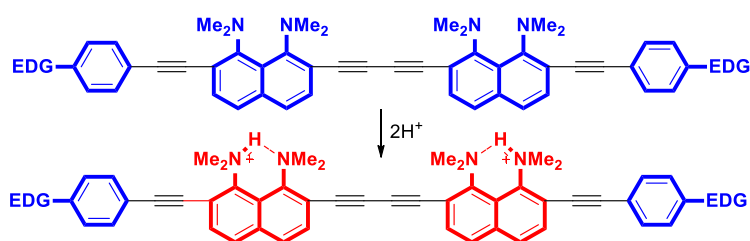
Все соли бутадиенов **13** демонстрируют похожие УФ-спектры и значения максимумов поглощения. Однако в случае  $R = \text{OMe}$  **13b**·2HBF<sub>4</sub> в спектре присутствует более широкая и батохромно смещенная полоса с остаточным поглощением до 419 нм. Тем самым образец **13b**·2HBF<sub>4</sub> демонстрирует наиболее низкое значение  $E_g^{\text{opt}}$  в ряду, равное 2.96 эВ.

Таблица 14 – Спектральные свойства солей

R	$\lambda_{\max}^{\text{abs}}$ , нм	$\lambda_{\text{onset}}$ , нм	$E_g^{\text{opt}}$ , эВ
<b>13a</b> ·2HBF <sub>4</sub> (R = H)	382 нм	399	3.11
<b>13b</b> ·2HBF <sub>4</sub> (R = OMe)	386 нм	419	2.96
<b>13c</b> ·2HBF <sub>4</sub> (R = CF <sub>3</sub> )	382 нм	395	3.14
<b>13d</b> ·2HBF <sub>4</sub> (R = CN)	383 нм	396	3.13
<b>13e</b> ·2HBF <sub>4</sub> (R = NO <sub>2</sub> )	384 нм	402	3.08

Рисунок 51 – УФ-спектры солей **13**·2HBF<sub>4</sub> (CH<sub>3</sub>CN)

Специфика «протонной губки» как сильного и малонуклеофильного основания позволяет настраивать свойства полученных на ее основе соединений посредством протонирования-депротонирования. Таким образом, если R – электронодонорная группа (OMe), в протонированной форме возникает пуш-пульная D–A–A–D система (Рисунок 52) и, следовательно, в случае соли **13b**·2HBF<sub>4</sub> предпочтительно реализуется сопряжение между метоксифенильным и протонированным нафталиновым фрагментами.

Рисунок 52 – D–A–A–D система в соли **13b**·2HBF<sub>4</sub>

К сожалению, ввиду низкой растворимости бутадиенов **13**, а также различных условий растворимости протонированных и депротонированных форм, измерение основности данных производных не представляется возможным (для успешного измерения  $pK_a$  все формы должны находиться в растворе, в нашем же случае невозможно подобрать растворитель, который бы обеспечивал достаточную растворимость и оснований, и солей).

## Глава 4. Экспериментальная часть

### 4.1 Физико-химические измерения и общие указания

*Спектры ЯМР* измерены на приборе Bruker DPX-250 (250 МГц ( $^1\text{H}$ ) и 62.9 МГц ( $^{13}\text{C}$ )), Bruker Avance 400 (400 МГц ( $^1\text{H}$ ) и 100.6 МГц ( $^{13}\text{C}$ )) и Bruker Avance 600 (600 МГц ( $^1\text{H}$ ) и 151 МГц ( $^{13}\text{C}$ )) в растворах  $\text{CDCl}_3$ ,  $\text{DMSO-d}_6$ ,  $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$  и  $\text{CD}_3\text{CN}$ . Химические сдвиги  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  ЯМР выражены в миллионных долях по отношению к ТМС. Константы спин-спинового взаимодействия измерены в Гц.

*УФ-спектры* регистрировали на приборах Varian Cary 50 Probe и Agilent 8453 в растворах  $\text{CHCl}_3$  и  $\text{CH}_3\text{CN}$ .

*Спектры флуоресценции* измеряли на приборе Eclipse Varian в растворе  $\text{CH}_3\text{CN}$ .

*Масс-спектры* снимали на приборе Finnigan MAT INCOS 50 (70 эВ), масс-спектры высокого разрешения – на приборе BRUKER maXis (электроспрей ионизация).

*Хроматографирование* проводили на  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (не ниже IV степени активности по Брокману). Контроль за ходом реакций и чистотой полученных соединений осуществляли методом ТСХ на оксиде алюминия; проявление в парах йода.

*Температуры плавления* измеряли в запаянных капиллярах на приборе Stuart SMP30.

*Растворители* очищали и абсолютировали по стандартным методикам.

*Для получения целевых соединений* в синтетической части указаны *наилучшие* методики (учитывались *выход* и *чистота* полученных продуктов).

*Данные рентгеноструктурного анализа (РСА)* получены на приборах Bruker APEX II CCD ( $\omega$ -сканирование, Mo-K $\alpha$  излучение,  $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$ , графитовый монохроматор), SuperNova (Cu-K $\alpha$  излучение,  $\lambda = 1.54184 \text{ \AA}$ , детектор Atlas CCD), Rigaku XtaLAB Synergy-S (Cu-K $\alpha$  излучение,  $\lambda = 1.54184 \text{ \AA}$ , детектор HyPix-6000HE). Кристаллическая структура решена прямыми методами и последующими Фурье-синтезами по программе SHELXT-2015. Структура уточнена МНК в анизотропном полноматричном приближении для всех неводородных атомов по SHELXL-2015. Положения H(N) атомов водорода найдены при помощи разностных Фурье-синтезов и уточнены в изотропном приближении.

Структуры **2** (CCDC 1944192 ацетонитрил; CCDC 1944190 ацетон), **2**·2 $\text{HBF}_4$  (CCDC 1944191), **8** (CCDC 2111335), **8**· $\text{HBF}_4$  (CCDC 2111336), **8**·3 $\text{HBF}_4$ ·ДМФА (CCDC 2111337) **335** (CCDC 2118209) депонированы в Кэмбриджской базе рентгеноструктурных данных.

Все коммерческие реактивы (реагенты, катализаторы, растворители) закуплены у Alfa Aesar, Acros и Aldrich.

Исходные 2-, 4- и 2,7-йод- и этинилпроизводные ДМАН **319–323** получали в соответствии с методиками [162–164]. Ацетилениды меди **340a–e** получали по известной методике [196].

#### 4.2 Получение ОАЭ на основе ДМАН

**2,2'-(Этин-1,2-диил)бис( $N^1, N^1, N^8, N^8$ -тетраметилнафталин-1,8-диамин) (2):** К раствору 2-йод-1,8-бис(диметиламино)нафталина **314** (340 мг, 1.0 ммоль) в сухом ДМФА (12 мл) добавляли CuI (19 мг, 0.1 ммоль), Pd<sub>2</sub>dba<sub>3</sub> (46 мг, 0.05 ммоль), PPh<sub>3</sub> (79 мг, 0.3 ммоль), и K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (207 мг, 1.5 ммоль) в атмосфере аргона. После перемешивания в течение 10 минут в инертной атмосфере при 60 °С по каплям прибавляли раствор 2-этинил-1,8-бис(диметиламино)нафталина **313** (286 мг, 1.2 ммоль) в сухом ДМФА (13 мл). Перемешивание продолжалось в течение 9 часов при 60 °С. Реакционную смесь затем смешивали с насыщенным раствором NaCl (50 мл) и экстрагировали CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (4 × 30 мл). Органическую фазу досуха упаривали. Остаток очищали методом колоночной хроматографии на Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (2 × 20 см) с CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/EtOAc (20:1, v/v) в качестве элюента. Выделяли желтую фракцию с  $R_f = 0.3$ , сырой продукт дополнительно очищали методом колоночной хроматографии на Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (2 × 20 см) с таким же элюентом. Желтая фракция с  $R_f = 0.3$  давала 337 мг (75 %) соединения **2** – ярко-желтые ламеллярные кристаллы с металлическим блеском с  $T_{пл}$  162–163 °С (CH<sub>3</sub>CN).

Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (250 МГц, CDCl<sub>3</sub>),  $\delta$ , м.д.: 2.79 (с., 12H), 3.18 (с., 12H), 6.94 (д.д.,  $J = 6.7, 1.9$  Гц, 2H), 7.23–7.34 (м., 6H), 7.42 (д.,  $J = 8.4$  Гц, 2H).

Спектр ЯМР <sup>13</sup>C (62.9 МГц, CDCl<sub>3</sub>),  $\delta$ , м.д.: 44.7, 44.9, 95.8, 113.8, 115.7, 121.8, 122.7, 122.8, 126.2, 129.9, 137.7, 151.2, 151.7.

УФ-спектр (CHCl<sub>3</sub>),  $\lambda_{max}$ , нм [(log  $\epsilon/M^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ): 275 [4.72], 298 [4.72], 364 [4.31], 417 [4.32].

MS: m/z (%) = 450 (46) [M<sup>+</sup>], 435 (53), 237 (23), 225 (99), 210 (100), 195 (42), 181 (33), 167 (32).

Рассчитано для C<sub>30</sub>H<sub>34</sub>N<sub>4</sub>, %: C, 79.96; H, 7.61; N, 12.43. Найдено, %: C, 79.81; H, 7.80; N, 12.58.

**2-((4,5-Бис(диметиламино)нафталин-1-ил)этинил)- $N^1, N^1, N^8, N^8$ -тетраметил-нафталин-1,8-диамин (5):** Соединение **5** получали по аналогичной методике, представленной для соединения **2**, исходя из 4-йод-1,8-бис(диметиламино)нафталина **315** и 2-этинил-1,8-бис(диметиламино)нафталина **313** (Метод А) или из 2-йод-1,8-бис(диметиламино)нафталина **314** и 4-этинил-1,8-бис(диметиламино)нафталина **316** (Метод Б).  $R_f = 0.3$ . Выход А: 225 мг (50 %); В: 180 мг (40 %). Коричневый порошок с  $T_{пл}$  113–115 °С (CH<sub>3</sub>CN).

Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (250 МГц, CDCl<sub>3</sub>),  $\delta$ , м.д.: 2.81 (с., 6H), 2.82 (с., 6H), 2.85 (с., 6H), 3.22 (с., 6H), 6.90 (д.,  $J = 8.0$  Гц, 1H), 6.96–7.01 (м., 2H), 7.26–7.40 (м., 3H), 7.44 (д.,  $J = 7.7$  Гц, 1H), 7.52 (д.,  $J = 8.3$  Гц, 1H), 7.62 (д.,  $J = 7.7$  Гц, 1H), 8.07 (д.д.,  $J = 8.3, 0.9$  Гц, 1H).

Спектр ЯМР <sup>13</sup>C (62.9 МГц, CDCl<sub>3</sub>),  $\delta$ , м.д.: 44.0, 44.1, 44.7, 44.8, 93.9, 94.1, 111.7, 112.9, 113.7, 114.0, 115.5, 119.6, 119.7, 121.8, 122.6, 122.9, 126.0, 126.3, 129.7, 130.8, 137.5, 137.6, 151.0 (2C), 151.3, 151.6.

УФ-спектр (CHCl<sub>3</sub>),  $\lambda_{max}$ , нм [(log  $\epsilon/M^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ): 366 [4.33], 409 [4.33].

MS: m/z (%) = 450 (16) [M<sup>+</sup>], 277 (100), 209 (36), 201 (29), 199 (23), 194 (18), 183 (24), 167 (16), 152 (19), 149 (16), 142 (19), 127 (14), 77 (44), 58 (67), 51 (35), 44 (26), 42 (16).

Рассчитано для  $C_{30}H_{34}N_4$ , %: С, 79.96; Н, 7.61; N, 12.43. Найдено, %: С, 79.73; Н, 7.51; N, 12.66.

**4,4'-(Этин-1,2-диил)бис( $N^1, N^1, N^8, N^8$ -тетраметилнафталин-1,8-диамин) (7):** Соединение **7** получали по аналогичной методике, представленной для соединения **2**, исходя из 4-йод-1,8-бис(диметиламино)нафталина **315** и 4-этинил-1,8-бис(диметиламино)нафталина **316**.  $R_f = 0.4$ . Выход 195 мг (43 %). Темно-желтый порошок с  $T_{пл}$  164–165 °С ( $CH_3CN$ ).

Спектр ЯМР  $^1H$  (250 МГц,  $CDCl_3$ ),  $\delta$ , м.д.: 2.81 (с., 12H), 2.85 (с., 12H), 6.90 (д.,  $J = 8.0$  Гц, 2H), 6.98 (д.,  $J = 7.4$  Гц, 2H), 7.42 (т.,  $J = 8.0$  Гц, 2H), 7.67 (д.,  $J = 7.9$  Гц, 2H), 8.16 (д.д.,  $J = 8.2$  Гц, 2H).

Спектр ЯМР  $^{13}C$  (62.9 МГц,  $CDCl_3$ ),  $\delta$ , м.д.: 44.1, 44.3, 92.3, 111.8, 113.0, 113.9, 119.7, 120.0, 126.4, 130.4, 137.7, 151.1 (2С).

УФ-спектр ( $CHCl_3$ ),  $\lambda_{max}$ , нм [ $(\log \epsilon/M^{-1} \text{ см}^{-1})$ ]: 367 пл [4.30], 405 [4.46].

MS:  $m/z$  (%) = 450 (24) [ $M^+$ ], 194 (27), 188 (22), 58 (100), 44 (90), 42 (36), 30 (22), 28 (47), 18 (31).

Рассчитано для  $C_{30}H_{34}N_4$ , %: С, 79.96; Н, 7.61; N, 12.43. Найдено, %: С, 79.69; Н, 7.54; N, 12.70.

**2,2'-(1,8-Бис(диметиламино)нафталин-2,7-диил)бис(этин-2,1-диил)бис( $N^1, N^1, N^8, N^8$ -тетраметилнафталин-1,8-диамин) (3) и 2-((1,8-Бис(диметиламино)нафталин-2-ил)этинил)-7-йод- $N^1, N^1, N^8, N^8$ -тетраметил-нафталин-1,8-диамин (318):** К раствору 2,7-дийод-1,8-бис(диметиламино)нафталина **317** (233 мг, 0.5 ммоль) и 2-этинил-1,8-бис(диметиламино)нафталина **313** (286 мг, 1.2 ммоль) в сухом ДМСО (12 мл) и  $Et_3N$  (10 мл) добавляли  $CuI$  (9.5 мг, 0.05 ммоль),  $Pd_2dba_3$  (23 мг, 0.025 ммоль),  $PPh_3$  (40 мг, 0.15 ммоль) в атмосфере аргона. Перемешивание продолжалось в течение 15 часов при 60–65 °С. Реакционную смесь затем смешивали с насыщенным раствором  $NaCl$  (25 мл) и оставляли на воздухе до испарения триэтиламина. Образовавшийся желто-коричневый осадок отфильтровывали и очищали методом колоночной хроматографии на  $Al_2O_3$  ( $2 \times 20$  см) с  $CH_2Cl_2$  в качестве элюента. Первая желтая фракция с  $R_f = 0.3$ –0.4 давала 43 мг (15 %) соединения **318**. Вторую желтую фракцию с  $R_f = 0.7$ –0.8 отделяли, используя  $EtOAc$  в качестве элюента, получая соединение **3** (171 мг, 50 %).

Направление реакции менялось в сторону преимущественного образования соединения **318** при изменении соотношения исходных веществ (**313** : **317** = 1:2.5 экв.). В этом случае иодид **318** получали с выходом 75 %.

Соединение **3** получали как ярко-желтый порошок с  $T_{пл}$  245–247 °С ( $DCE$ ).

Спектр ЯМР  $^1H$  (250 МГц,  $CDCl_3$ ),  $\delta$ , м.д.: 2.81 (с., 12H), 3.21 (с., 12H), 3.21(3) (с., 12H), 6.97 (д.д.,  $J = 6.6, 2.2$  Гц, 2H), 7.27–7.37 (м., 8H), 7.42–7.47 (м., 4H).

Спектр ЯМР  $^{13}C$  (62.9 МГц,  $CDCl_3$ ),  $\delta$ , м.д.: 44.7, 44.8, 44.9, 95.3, 96.1, 113.7, 115.3, 117.9, 121.7, 122.6, 122.7, 123.3, 126.2, 126.4, 129.7, 130.4, 137.1, 137.7, 151.3, 151.7, 151.8.

УФ-спектр ( $CHCl_3$ ),  $\lambda_{max}$ , нм [ $(\log \epsilon/M^{-1} \text{ см}^{-1})$ ]: 291 пл [4.76], 310 [4.82], 424 [4.53].

HRMS (ESI)  $m/z$ : рассчитано для  $C_{46}H_{51}N_6^+$  [ $M+H^+$ ] 687.4170; найдено 687.4141.

Соединение **318** получали как ярко-желтые кристаллы с металлическим блеском с  $T_{пл}$  171–172 °С (DCE).

Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  (250 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ , м.д.: 2.81 (с., 6H), 2.98 (с., 6H), 3.14 (с., 6H), 3.21 (с., 6H), 6.97 (д.д.,  $J = 6.2, 2.6$  Гц, 1H), 7.19 (д.,  $J = 8.5$  Гц, 1H), 7.28–7.40 (м., 3H), 7.43–7.50 (м., 3H), 7.83 (д.,  $J = 8.5$  Гц, 1H).

Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  (62.9 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ , м.д.: 43.5, 44.7, 44.8, 45.6, 94.4, 97.4, 103.3, 113.8, 114.8, 120.1, 121.7, 122.6, 124.9, 125.3, 125.9, 126.4, 126.5, 129.5, 130.5, 131.9, 136.9, 137.8, 150.9, 151.5 (2C), 151.7.

УФ-спектр ( $\text{CHCl}_3$ ),  $\lambda_{\text{max}}$ , нм [ $(\log \epsilon/\text{M}^{-1} \text{ см}^{-1})$ ]: 285 [4.75], 301 [4.74], 350 пл [4.28], 412 [4.27].

HRMS (ESI)  $m/z$ : рассчитано для  $\text{C}_{30}\text{H}_{34}\text{IN}_4^+$  [ $\text{M}+\text{H}^+$ ] 577.1823; найдено 577.1816.

**2-((1,8-Бис(диметиламино)нафталин-2-ил)этинил)- $N^1, N^1, N^8, N^8$ -тетраметил-7-**

**((триметилсилил)этинил)-нафталин-1,8-диамин (320)**: К раствору иодида **318** (115 мг, 0.2 ммоль) в сухом ДМСО (7 мл) и  $\text{Et}_3\text{N}$  (7 мл) добавляли  $\text{CuI}$  (4 мг, 0.02 ммоль),  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$  (7 мг, 0.01 ммоль) в атмосфере аргона. В реакционную смесь в течение 2 часов при 80 °С добавляли триметилсилилацетилен (78 мг, 0.11 мл, 0.8 ммоль). Перемешивание продолжалось в течение 15 часов при 80 °С. Реакционную смесь затем смешивали с насыщенным раствором  $\text{NaCl}$  (20 мл) и оставляли на воздухе до испарения триэтиламина. Образовавшийся желто-коричневый осадок отфильтровывали и очищали методом колоночной хроматографии на  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ( $2 \times 20$  см) с петролейный эфир/ $\text{EtOAc}$  (15:1, v/v) в качестве элюента. Желтая фракция с  $R_f = 0.4$  давала 98 мг (90 %) соединения **320** – ярко-желтые ламеллярные кристаллы с металлическим блеском с  $T_{пл}$  186–187 °С ( $\text{EtOAc}$ ).

Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  (250 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ , м.д.: 0.28 (с., 9H), 2.81 (с., 6H), 3.12 (с., 6H), 3.18 (с., 6H), 3.20 (с., 6H), 6.97 (д.д.,  $J = 6.4, 2.1$  Гц, 1H), 7.27–7.55 (м., 8H).

Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  (62.9 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ , м.д.: 0.0, 44.6, 44.7, 44.8, 44.9, 95.2, 96.1, 99.3, 106.5, 113.7, 115.3, 116.4, 117.8, 121.7, 122.6, 122.7, 123.1, 123.2, 126.1, 126.2, 129.7, 130.8, 131.5, 137.5, 137.7, 151.3, 151.7 (2), 151.9.

УФ-спектр ( $\text{CHCl}_3$ ),  $\lambda_{\text{max}}$ , нм [ $(\log \epsilon/\text{M}^{-1} \text{ см}^{-1})$ ]: 282 пл [4.64], 293 [4.71], 306 [4.70], 416 [4.22].

HRMS (ESI)  $m/z$ : рассчитано для  $\text{C}_{35}\text{H}_{43}\text{N}_4\text{Si}^+$  [ $\text{M}+\text{H}^+$ ] 547.3252; найдено 547.3247.

**2-((1,8-Бис(диметиламино)нафталин-2-ил)этинил)-7-этинил- $N^1, N^1, N^8, N^8$ -**

**тетраметилнафталин-1,8-диамин (321)**: Раствор соединения **320** (90 мг, 0.165 ммоль),  $\text{K}_2\text{CO}_3$  (30 мг, 0.215 ммоль) в метаноле (20 мл) и  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (15 мл) перемешивали при комнатной температуре в течение 24 часов. Затем реакционную смесь досуха упаривали. Остаток очищали методом колоночной хроматографии на  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ( $2 \times 20$  см) с  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  в качестве элюента. Желтая фракция с  $R_f = 0.4$  давала 74 мг (95 %) соединения **321** – желтое кристаллическое вещество с  $T_{пл}$  169–170 °С ( $\text{EtOAc}$ ).

Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  (600 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ , м.д.: 2.80 (с., 6H), 3.12 (с., 6H), 3.17 (с., 6H), 3.19 (с., 6H), 3.36 (с., 1H), 6.96 (д.,  $J = 7.0$  Гц, 1H), 7.27–7.35 (м., 6H), 7.41–7.45 (м., 2H).

Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  (150 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ , м.д.: 44.9, 45.0 (2C), 45.2, 82.6, 85.0, 95.3, 96.5, 114.0, 115.5, 115.9, 118.2, 122.0, 122.8, 123.0, 123.5, 123.6, 126.5, 130.0, 131.1, 131.9, 137.8, 138.0, 151.6, 151.9, 152.2, 153.8.

УФ-спектр ( $\text{CHCl}_3$ ),  $\lambda_{\text{max}}$ , нм [ $(\log \epsilon/\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1})$ ]: 288 [4.71], 306 [4.73], 412 [4.26].

HRMS (ESI)  $m/z$ : рассчитано для  $\text{C}_{32}\text{H}_{35}\text{N}_4^+$  [ $\text{M}+\text{H}^+$ ] 475.2856; найдено 475.2851.

**2-((4,5-Бис(диметиламино)нафталин-1-ил)этинил)-7-((1,8-бис(диметиламино)-нафталин-2-ил)этинил)- $N^1, N^1, N^8, N^8$ -тетраметилнафталин-1,8-диамин (6)**

*Метод А.* К раствору **318** (58 мг, 0.1 ммоль) в сухом ДМСО (5 мл) и  $\text{Et}_3\text{N}$  (1 мл) добавляли  $\text{CuI}$  (2 мг, 0.01 ммоль),  $\text{Pd}_2\text{dba}_3$  (4.6 мг, 0.005 ммоль),  $\text{PPh}_3$  (8 мг, 0.03 ммоль) в атмосфере аргона. К реакционной смеси порционно прибавляли раствор 4-этинил-1,8-бис(диметиламино)нафталина **316** (29 мг, 0.12 ммоль) в  $\text{Et}_3\text{N}$  (2 мл) в течение 2 часов при 65 °С. Перемешивание продолжалось в течение 21 часа при 65–70 °С. Реакционную смесь затем смешивали с насыщенным раствором  $\text{NaCl}$  (10 мл) и оставляли на воздухе до испарения триэтиламина. Образовавшийся желто-коричневый осадок отфильтровывали и очищали методом колоночной хроматографии на  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ( $2 \times 15$  см). При использовании  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  в качестве элюента отделили примеси (включая **319**). Основную оранжевую фракцию выделяли  $\text{EtOAc}$  в качестве элюента. Фракция с  $R_f = 0.7$ –0.8 давала 41 мг (60 %) соединения **6** как желтый порошок.

*Метод Б.* Смесь **321** (47 мг, 0.1 ммоль), **315** (34 мг, 0.1 ммоль),  $\text{CuI}$  (2 мг, 0.01 ммоль),  $\text{Pd}_2\text{dba}_3$  (4.6 мг, 0.005 ммоль),  $\text{PPh}_3$  (8 мг, 0.03 ммоль) в сухом ДМСО (5 мл) и  $\text{Et}_3\text{N}$  (3 мл) перемешивали в течение 15 часов при 60–65 °С в атмосфере аргона. Выделение и очистку проводили аналогично *Методу А.* Выход 53 мг (77 %).

Соединение **6** получали как желтый порошок с  $T_{\text{пл}}$  198–200 °С ( $\text{EtOAc}$ ).

Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  (250 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ , м.д.: 2.79 (с., 6H), 2.80 (с., 6H), 2.83 (с., 6H), 3.18 (с., 6H), 3.19 (с., 6H), 3.20 (с., 6H), 6.87 (д.,  $J = 8.0$  Гц, 1H), 6.93–7.00 (м., 2H), 7.27–7.46 (м., 8H), 7.49 (д.,  $J = 8.3$  Гц, 1H), 7.60 (д.,  $J = 8.0$  Гц, 1H), 8.04 (д.,  $J = 8.0$  Гц, 1H).

Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  (62.9 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ , м.д.: 44.0, 44.1, 44.7, 44.8, 45.0 (2C), 93.7, 94.4, 95.3, 96.1, 111.6, 112.9 (2C), 113.7, 115.3, 118.0 (2C), 119.6, 119.7, 121.8, 122.6, 122.8, 123.5, 126.2, 126.4, 126.7, 129.8, 129.9, 130.3, 131.5, 137.1, 137.6 (2C), 137.8, 151.1, 151.2, 151.3, 151.7, 151.9, 152.0.

УФ-спектр ( $\text{CHCl}_3$ ),  $\lambda_{\text{max}}$ , нм [ $(\log \epsilon/\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1})$ ]: 302 [4.74], 307 пл [4.73], 370 пл [4.57], 413 [4.61].

HRMS (ESI)  $m/z$ : рассчитано для  $\text{C}_{46}\text{H}_{51}\text{N}_6^+$  [ $\text{M}+\text{H}^+$ ] 687.4170; найдено 687.4168.

**2-((1-(Диметиламино)-8-(метиламино)нафталин-2-ил)этинил)- $N^1, N^1, N^8, N^8$ -тетраметилнафталин-1,8-диамин (319):** К раствору **318** (288 мг, 0.5 ммоль) и **316** (155 мг, 0.65 ммоль) в сухом ДМСО (15 мл) и  $\text{Et}_3\text{N}$  (10 мл) добавляли  $\text{CuI}$  (9.5 мг, 0.05 ммоль),  $\text{Pd}_2\text{dba}_3$



(18 мг, 0.02 ммоль),  $\text{PPh}_3$  (39 мг, 0.15 ммоль) в атмосфере аргона. Перемешивание продолжалось в течение 21 часа при 65–70 °С. Реакционную смесь затем смешивали с насыщенным раствором  $\text{NaCl}$  (50 мл) и оставляли на воздухе до испарения триэтиламина. Образовавшийся желто-коричневый осадок отфильтровывали и очищали методом колоночной хроматографии на  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ( $2 \times 20$  см) с  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  в качестве элюента. Выделяли основную желтую фракцию с  $R_f = 0.4$ , получая 105 мг (48 %) соединения **319** – желтые ламеллярные кристаллы с металлическим блеском с  $T_{\text{пл}}$  182–183 °С (петролейный эфир/ $\text{EtOAc}$ , 10:1, v/v).

Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  (400 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ , м.д.: 2.83 (с., 6H), 2.98 (д.,  $J = 5.0$  Гц, 3H), 3.14 (с., 6H), 3.23 (с., 6H), 6.43 (д.,  $J = 7.8$  Гц, 1H), 6.98–7.01 (м., 2H), 7.28–7.50 (м., 6H), 7.53 (д.,  $J = 8.4$  Гц, 1H), 9.81 (уш.д.,  $J = 3.9$  Гц, 1H).

Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  (100.6 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ , м.д.: 30.5, 43.1, 44.7, 44.8, 93.7, 97.1, 113.8, 114.6, 114.8 (2C), 118.0, 120.1, 121.7, 122.6, 126.4, 126.9, 127.8, 129.5 (2C), 136.5, 137.8, 149.2 (2C), 151.4, 151.5, 151.6.

УФ-спектр ( $\text{CHCl}_3$ ),  $\lambda_{\text{max}}$ , нм [ $(\log \varepsilon/\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1})$ ]: 281 [4.62], 303 [4.62], 344 пл [4.17], 425 [4.23].

HRMS (ESI)  $m/z$ : рассчитано для  $\text{C}_{29}\text{H}_{33}\text{N}_4^+$  [ $\text{M}+\text{H}^+$ ] 437.2700; найдено 437.2690.

**4,4'-(1,8-Бис(диметиламино)нафталин-2,7-диил)бис(этин-2,1-диил)бис-( $N^1, N^1, N^8, N^8$ -**

**тетраметилнафталин-1,8-диамин)** (**8**): К раствору 2,7-дийод-1,8-бис(диметиламино)нафталина **317** (233 мг, 0.5 ммоль) и 4-этинил-1,8-бис(диметиламино)нафталина **316** (286 мг, 1.2 ммоль) в сухом ДМСО (12 мл) и  $\text{Et}_3\text{N}$  (10 мл) добавляли  $\text{CuI}$  (9.5 мг, 0.05 ммоль),  $\text{Pd}_2\text{dba}_3$  (23 мг, 0.025 ммоль),  $\text{PPh}_3$  (40 мг, 0.15 ммоль) в атмосфере аргона. Перемешивание продолжалось в течение 21 часа при 65–70 °С. Реакционную смесь затем смешивали с насыщенным раствором  $\text{NaCl}$  (25 мл) и оставляли на воздухе до испарения триэтиламина. Образовавшийся желто-коричневый осадок отфильтровывали и очищали методом колоночной хроматографии на  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ( $2 \times 20$  см). При использовании  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  в качестве элюента отделили примеси. Основную оранжевую фракцию выделяли  $\text{EtOAc}$  в качестве элюента. Фракция с  $R_f = 0.7$ –0.8 давала 165 мг (48 %) соединения **8** – желтый порошок с  $T_{\text{пл}}$  222–224 °С ( $\text{EtOAc}$ ). Кристаллы (желтые призмы), пригодные для РСА, получали при очень медленном упаривании раствора хлороформа в ЯМР-ампуле.

Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  (250 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ , м.д.: 2.79 (с., 12H), 2.83 (с., 12H), 3.20 (с., 12H), 6.87 (д.,  $J = 8.0$  Гц, 2H), 6.96 (д.,  $J = 7.4$  Гц, 2H), 7.34–7.45 (м., 4H), 7.49 (д.,  $J = 8.3$  Гц, 2H), 7.60 (д.,  $J = 7.9$  Гц, 2H), 8.04 (д.,  $J = 8.0$  Гц, 2H).

Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  (62.9 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ , м.д.: 44.0, 44.1, 45.0, 93.7, 94.3, 111.6, 112.9, 113.8, 118.1, 119.6, 119.7, 123.5, 126.3, 129.9, 131.4, 137.1, 137.6 (2C), 151.1, 151.2, 152.0.

УФ-спектр ( $\text{CHCl}_3$ ),  $\lambda_{\text{max}}$ , нм [ $(\log \varepsilon/\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1})$ ]: 283 пл [4.54], 375 пл [4.51], 401 [4.56].

HRMS (ESI)  $m/z$ : рассчитано для  $\text{C}_{46}\text{H}_{51}\text{N}_6^+$  [ $\text{M}+\text{H}^+$ ] 687.4170; найдено 687.4162.

**7,7'-(Этин-1,2-диил)бис(2-((1,8-бис(диметиламино)нафталин-2-ил)этинил)- $N^1, N^1, N^8, N^8$ -тетраметилнафталин-1,8-диамин) (4):** К раствору **318** (58 мг, 0.1 ммоль) и **321** (48 мг, 0.1 ммоль) в сухом ДМСО (11 мл) и  $\text{Et}_3\text{N}$  (7 мл) добавляли  $\text{CuI}$  (2 мг, 0.01 ммоль),  $\text{Pd}_2\text{dba}_3$  (4.6 мг, 0.005 ммоль),  $\text{PPh}_3$  (8 мг, 0.03 ммоль) в атмосфере аргона. Перемешивание продолжалось в течение 16 часов при 70 °С. Реакционную смесь затем смешивали с насыщенным раствором  $\text{NaCl}$  (25 мл) и оставляли на воздухе до испарения триэтиламина. Образовавшийся желто-коричневый осадок отфильтровывали и очищали методом колоночной хроматографии на  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (2 × 10 см). При использовании  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  в качестве элюента отделили примеси. Желто-оранжевый слой с  $R_f = 0.15$  вырезали из колонки и экстрагировали  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , используя экстрактор Сокслета, в течение 5 часов, получая **4** (41 мг, 44 %) как желто-оранжевый порошок, разлагающийся > 260 °С ( $\text{EtOAc}$ ).

Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  (600 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ , м.д.: 2.81 (с., 12H), 3.21 (с., 36H), 6.98 (д.,  $J = 7.7$  Гц, 2H), 7.30–7.50 (м., 16H).

Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  (600 МГц,  $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$ ),  $\delta$ , м.д.: 2.81 (с., 12H), 3.21 (с., 36H), 6.98 (с., 2H), 7.30–7.55 (м., 16H).

Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  (150 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ , м.д.: 44.6, 44.8, 44.9, 44.94, 95.3, 95.8, 96.3, 113.9, 115.6, 118.2, 118.5, 121.9, 122.7, 123.1, 123.6 (2C), 126.2, 127.0, 129.8, 130.4, 130.6, 137.3, 137.9, 151.4, 151.8, 152.0, 152.2.

УФ-спектр ( $\text{CHCl}_3$ ),  $\lambda_{\text{max}}$ , нм [ $(\log \epsilon/\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1})$ ]: 316 [4.89], 428 [4.61].

HRMS (ESI)  $m/z$ : рассчитано для  $\text{C}_{62}\text{H}_{67}\text{N}_8^+$  [ $\text{M}+\text{H}^+$ ] 923.5483; найдено 923.5471; рассчитано для  $\text{C}_{62}\text{H}_{68}\text{N}_8^{2+}$  [ $\text{M}+2\text{H}^+$ ] 462.2778; найдено 462.2758.

#### **Синтез гидротетрафторборатов и гидроперхлоратов олигомеров «протонной губки».**

Димер ДМАН **2** или тримеры **3**, **6**, **8** (0.05 ммоль) растворяли в смеси  $\text{EtOAc}/\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (1:1, v/v; 5–6 мл). К смеси прибавляли 40 %-ный водный раствор  $\text{HBF}_4$  (1.5-кратный избыток; для  $\mathbf{8} \cdot \text{HBF}_4$  – 1 экв.). В случае тетрамера **4** использовали смесь  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Cl}_2\text{CH}-\text{CHCl}_2$  (1:1, v/v; 4–5 мл) и 40 %-ный водный раствор  $\text{HBF}_4$  (5 экв.). Гидроперхлораты синтезировали аналогично при использовании 60 %-ного  $\text{HClO}_4$  вместо 40 %-ного  $\text{HBF}_4$ . Реакционную смесь тщательно перемешивали в течение нескольких минут и разбавляли двукратным объемом  $\text{Et}_2\text{O}$ . Образовавшийся осадок отфильтровывали, промывали  $\text{Et}_2\text{O}$  и высушивали под вакуумом, получая целевые соли с высокими выходами.

**2·2HBF<sub>4</sub>**: 84 % (26 мг из 23 мг основания **2**); бежевый порошок с  $T_{\text{пл}}$  265–268 °С (разл.).

Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  (600 МГц,  $\text{DMSO-d}_6$ , 30 °С),  $\delta$ , м.д.: 3.34 (д.,  $J = 3.8$  Гц, 12H), 3.37 (д.,  $J = 1.2$  Гц, 12H), 7.87 (т.,  $J = 7.9$  Гц, 2H), 7.96 (д.,  $J = 8.5$  Гц, 2H), 8.20–8.24 (м., 4H), 8.27 (д.д.,  $J = 7.7$ , 1.1 Гц, 2H), 18.35 (уш.с., 2H).

Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  (62.9 МГц, ДМСО- $d_6$ ),  $\delta$ , м.д.: 43.2, 46.6, 95.9, 118.5, 120.6, 123.0, 128.6, 129.7, 130.4, 131.1, 135.5, 143.4, 146.8.

**2·2НСЮ<sub>4</sub>**: 89 % (29 мг из 23 мг основания **2**); бесцветный порошок с  $T_{\text{пл}}$  250–260 °С (разл.).

**3·3НВФ<sub>4</sub>**: 89 % (41 мг из 34 мг основания **3**); бежево-желтый порошок с  $T_{\text{пл}}$  220–230 °С (разл.).

**3·3НСЮ<sub>4</sub>**: 91 % (90 мг из 69 мг основания **3**); бледно-желтый порошок с  $T_{\text{пл}}$  215–220 °С (разл.).

Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  (250 МГц, ДМСО- $d_6$ ),  $\delta$ , м.д.: 3.33 (д.,  $J = 3.5$  Гц, 12Н), 3.37 (с., 12Н), 3.56 (д.,  $J = 1.7$  Гц, 12Н), 7.86 (т.,  $J = 8.0$  Гц, 2Н), 8.00 (д.,  $J = 8.6$  Гц, 2Н), 8.08 (д.,  $J = 8.4$  Гц, 2Н), 8.18–8.28 (м., 6Н), 8.32 (д.,  $J = 8.6$  Гц, 2Н), 18.40 (с., 2Н), 19.94 (с., 1Н).

Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  (62.9 МГц, ДМСО- $d_6$ ),  $\delta$ , м.д.: 43.3, 43.6, 46.6, 94.9, 97.1, 118.2, 118.4, 120.6, 121.4, 123.1, 128.8, 129.7, 130.4, 130.5, 131.2, 132.4, 135.6, 135.7, 143.4, 144.7, 147.2.

**6·3НВФ<sub>4</sub>**: 90 % (43 мг из 34 мг основания **6**); бежевый порошок с  $T_{\text{пл}}$  235–240 °С (разл.).

Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  (600 МГц, ДМСО- $d_6$ ),  $\delta$ , м.д.: 3.16 (д.,  $J = 2.1$  Гц, 6Н), 3.22 (д.,  $J = 2.9$  Гц, 6Н), 3.36 (д.,  $J = 3.8$  Гц, 6Н), 3.39 (д.,  $J = 1.2$  Гц, 6Н), 3.56 (д.,  $J = 3.3$  Гц, 6Н), 3.58 (д.,  $J = 2.7$  Гц, 6Н), 7.88 (т.,  $J = 7.9$  Гц, 1Н), 7.98 (т.,  $J = 8.2$  Гц, 1Н), 8.01 (д.,  $J = 8.5$  Гц, 1Н), 8.08 (д.,  $J = 8.5$  Гц, 1Н), 8.17 (д.,  $J = 8.5$  Гц, 1Н), 8.22 (д.,  $J = 8.1$  Гц, 1Н), 8.24 (д.д.,  $J = 8.7, 1.1$  Гц, 1Н), 8.26 (д.,  $J = 8.9$  Гц, 1Н), 8.27–8.31 (м., 3Н), 8.33 (д.,  $J = 8.9$  Гц, 1Н), 8.34 (д.,  $J = 8.9$  Гц, 1Н), 8.61 (д.д.,  $J = 8.4, 1.0$  Гц, 1Н), 18.33 (с., 1Н), 18.39 (с., 1Н), 19.91 (с., 1Н).

Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  (150 МГц, ДМСО- $d_6$ ),  $\delta$ , м.д.: 42.8, 42.9, 43.1, 45.6, 45.9, 46.1, 91.1, 94.5, 96.5, 97.2, 117.7, 117.9, 118.2, 119.3, 119.4, 120.1, 120.8, 122.0, 122.5, 122.8, 126.7, 128.2, 128.7, 129.2, 129.8, 129.8(9), 129.9, 130.6, 131.7, 132.1, 132.9, 134.0, 135.0, 135.1, 142.8, 143.9, 144.3, 144.9, 146.6, 147.0.

**8·НВФ<sub>4</sub>**: Количественный выход; красно-оранжевые мелкие кристаллы, разл. выше 170 °С. Кристаллы (красновато-оранжевые призмы), пригодные для РСА, получали при упаривании из смеси 1:1:1  $\text{CH}_3\text{CN}/\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{PhCH}_3$ .

Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  (600 МГц, ДМСО- $d_6$ ),  $\delta$ , м.д.: 2.78 (с., 12Н), 2.87 (с., 12Н), 3.56 (д.,  $J = 2.4$  Гц, 12Н), 6.99 (д.,  $J = 8.1$  Гц, 2Н), 7.04 (д.,  $J = 7.1$  Гц, 2Н), 7.50 (т.,  $J = 7.7$  Гц, 2Н), 7.79 (д.,  $J = 8.0$  Гц, 2Н), 7.87 (д.д.,  $J = 8.1, 1.0$  Гц, 2Н), 7.94 (д.,  $J = 8.5$  Гц, 2Н), 8.18 (д.,  $J = 8.5$  Гц, 2Н), 19.95 (с., 1Н).

**8·3НВФ<sub>4</sub>**: 89 % (41 мг из 34 мг основания **8**); бежевый порошок с  $T_{\text{пл}}$  295–298 °С (разл.). Кристаллы (желтоватые призмы), пригодные для РСА, получали при очень медленном упаривании раствора ДМФА при комнатной температуре. Это позволило получить сольват с одной молекулой ДМФА с  $T_{\text{пл}}$  285–287 °С (разл.).

Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  (600 МГц, ДМСО- $d_6$ ),  $\delta$ , м.д.: 3.16 (д.,  $J = 2.1$  Гц, 12Н), 3.22 (д.,  $J = 2.9$  Гц, 12Н), 3.56 (д.,  $J = 2.5$  Гц, 12Н), 7.98 (т.,  $J = 7.7$  Гц, 2Н), 8.16 (д.,  $J = 8.6$  Гц, 2Н), 8.21 (д.,  $J = 8.0$  Гц, 2Н), 8.28 (д.д.,  $J = 7.7, 1.0$  Гц, 2Н), 8.29 (д.,  $J = 7.9$  Гц, 2Н), 8.31 (д.,  $J = 8.7$  Гц, 2Н), 8.61 (д.д.,  $J = 8.4, 0.9$  Гц, 2Н), 18.38 (с., 2Н), 19.91 (с., 1Н). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  (150 МГц, ДМСО- $d_6$ ),  $\delta$ , м.д.: 42.9,

45.6, 45.9, 91.2, 97.1, 118.1, 119.3, 119.4, 120.8, 122.0, 122.8, 126.6, 128.7, 129.7, 132.0, 132.8, 134.0, 134.8, 144.0, 144.9, 146.9.

**4·4НВF<sub>4</sub>**: 84 % (29 мг из 25 мг основания **4**); серо-зеленый порошок с  $T_{пл}$  203–210 °С (разл.).

Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (600 МГц, CD<sub>3</sub>CN, 60 °С),  $\delta$ , м.д.: 3.30 (д.,  $J = 3.4$  Гц, 12H), 3.45 (д.,  $J = 1.3$  Гц, 12H), 3.59 (д.,  $J = 2.3$  Гц, 12H), 3.60 (д.,  $J = 2.3$  Гц, 12H), 7.83 (т.,  $J = 8.1$  Гц, 2H), 7.94 (д.,  $J = 8.4$  Гц, 2H), 7.99–8.03 (м., 6H), 8.13–8.16 (м., 4H), 8.22 (д.д.,  $J = 8.5, 2.8$  Гц, 4H), 18.88 (с., 2H), 20.02 (с., 2H).

Спектр ЯМР <sup>13</sup>C (150 МГц, CD<sub>3</sub>CN, 60 °С),  $\delta$ , м.д.: 44.6, 45.0, 45.1, 47.7, 96.1, 97.3, 98.2, 119.3, 119.8, 120.0, 121.6, 122.4, 123.8, 129.7, 130.8, 131.3(8), 131.4, 131.4(4), 132.2, 133.5, 133.6, 137.1, 137.1(4), 144.4, 145.3, 145.7, 147.2.

### 4.3 Получение олигомеров на основе ДМАН бутадиинового и индольного типа

**Взаимодействие 2,7-дидод-1,8-бис(диметиламино)нафталина 317 с 4-этинил-1,8-бис(диметиламино)нафталином 316.** Метод А. К раствору **317** в сухом толуоле (5 мл) и Et<sub>3</sub>N (3 мл) добавляли CuI (6 мг, 0.03 ммоль), Pd<sub>2</sub>dba<sub>3</sub> (12 мг, 0.012 ммоль), PPh<sub>3</sub> (24 мг, 0.09 ммоль) в атмосфере аргона. В реакционную смесь при перемешивании порционно прибавляли раствор 4-этинил-1,8-бис(диметиламино)-нафталина **316** (72 мг, 0.3 ммоль) в Et<sub>3</sub>N (2 мл) в течение 2 часов. Перемешивание продолжалось в течение 17 часов при 60–65 °С. Растворитель досуха упаривали, остаток очищали методом колоночной хроматографии на Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (2 × 20 см) с CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> в качестве элюента. Первая оранжевая фракция с  $R_f = 0.5$  давала 33 мг (46 %) диина **10**. Вторая оранжевая фракция с  $R_f = 0.3–0.4$  давала 55 мг (32 %) соединения **325**.

Метод Б. К раствору **317** (107 мг, 0.23 ммоль) в сухом пиперидине (3 мл) добавляли Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> (12 мг, 0.012 ммоль) в атмосфере аргона. В реакционную смесь при перемешивании порционно прибавляли раствор 4-этинил-1,8-бис(диметиламино)-нафталина **316** (24 мг, 0.1 ммоль) в пиперидине (2 мл) в течение 1 часа при 60 °С. Перемешивание продолжалось в течение 17 часов при 55–60 °С. Растворитель досуха упаривали, остаток очищали методом колоночной хроматографии на Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (2 × 20 см) с *n*-гексан/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (1:1, v/v) в качестве элюента. Оранжевая фракция с  $R_f = 0.3–0.4$  давала 37 мг (64 %) соединения **325**.

**4,4'-(Бута-1,3-диин-1,4-диил)бис(*N*<sup>1</sup>,*N*<sup>1</sup>,*N*<sup>8</sup>,*N*<sup>8</sup>-тетраметилнафталин-1,8-диамин) (10)** получали как темно-оранжевый порошок  $T_{пл}$  214–215 °С (CH<sub>3</sub>CN).

Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (600 МГц, CDCl<sub>3</sub>),  $\delta$ , м.д.: 2.78 (с., 12H), 2.85 (с., 12H), 6.81 (д.,  $J = 8.0$  Гц, 2H), 6.94 (д.,  $J = 7.6$  Гц, 2H), 7.39–7.42 (м., 2H), 7.62 (д.,  $J = 8.0$  Гц, 2H), 7.96 (д.д.,  $J = 8.2, 1.0$  Гц, 2H).

Спектр ЯМР <sup>13</sup>C (150 МГц, CDCl<sub>3</sub>),  $\delta$ , м.д.: 43.8, 44.0, 78.0, 82.2, 111.3, 111.4, 112.9, 119.1, 119.5, 126.7, 132.2, 138.4, 151.1, 151.9.

УФ-спектр (CHCl<sub>3</sub>),  $\lambda_{max}$ , нм [(log  $\epsilon/M^{-1} \text{ см}^{-1}$ )]: 352 пл (4.21), 419 (4.52).

HRMS (ESI)  $m/z$ : рассчитано для  $C_{32}H_{35}N_4^+$  [ $M+H^+$ ] 475.2856; найдено 475.2843; рассчитано для  $C_{32}H_{36}N_4^{2+}$  [ $M+2H^+$ ] 238.1465; найдено 238.1474.

*2-((4,5-Бис(диметиламино)нафталин-1-ил)этинил)-7-йод- $N^1, N^1, N^8, N^8$ -тетраметил-нафталин-1,8-диамин (325)* получали как желтый порошок с  $T_{пл}$  132–134 °C (EtOH).

Спектр ЯМР  $^1H$  (250 МГц,  $CDCl_3$ ),  $\delta$ , м.д.: 2.81 (с., 6H), 2.86 (с., 6H), 2.98 (с., 6H), 3.16 (с., 6H), 6.89 (д.,  $J = 8.0$  Гц, 1H), 6.98 (д.д.,  $J = 7.5, 1.1$  Гц, 1H), 7.20 (д.,  $J = 8.5$  Гц, 1H), 7.41–7.43 (м., 1H), 7.49 (д.,  $J = 8.4$  Гц, 1H), 7.55 (д.,  $J = 8.4$  Гц, 1H), 7.63 (д.,  $J = 8.0$  Гц, 1H), 7.82 (д.,  $J = 8.5$  Гц, 1H), 8.04 (д.д.,  $J = 8.2, 1.1$  Гц, 1H).

Спектр ЯМР  $^{13}C$  (62.9 МГц,  $CDCl_3$ ),  $\delta$ , м.д.: 43.6, 44.1, 44.2, 45.7, 93.0, 95.9, 103.5, 111.7, 113.1, 113.4, 119.6, 120.2, 125.5, 126.6, 126.7, 130.2, 131.8, 132.1, 136.9, 137.1, 137.7, 151.0, 151.3, 151.6, 151.7.

УФ-спектр ( $CHCl_3$ ),  $\lambda_{max}$ , нм [ $(\log \epsilon/M^{-1} \text{ см}^{-1})$ ]: 277 пл [4.65], 346 пл [4.28], 399 [4.41].

HRMS (ESI)  $m/z$ : рассчитано для  $C_{30}H_{34}IN_4^+$  [ $M+H^+$ ] 577.1823; найдено 577.1822.

*2-((4,5-Бис(диметиламино)нафталин-1-ил)этинил)-7-этинил- $N^1, N^1, N^8, N^8$ -тетраметилнафталин-1,8-диамин (324)*: К раствору **325** (115 мг, 0.2 ммоль) в сухом толуоле (5 мл) и  $Et_3N$  (5 мл) добавляли  $CuI$  (4 мг, 0.02 ммоль),  $Pd(PPh_3)_2Cl_2$  (7 мг, 0.01 ммоль) в атмосфере аргона. В реакционную смесь при перемешивании порционно прибавляли триметилсилилацетилен (78 мг, 0.11 мл, 0.8 ммоль) в течение 2 часов при 80 °C. Перемешивание продолжалось в течение 15 часов при 80 °C. Растворитель досуха упаривали, остаток очищали методом колоночной хроматографии на  $Al_2O_3$  (2 × 20 см) с *n*-гексан/ $EtOAc$  (15:1, v/v) в качестве элюента. Первая оранжевая фракция с  $R_f = 0.8$ –0.9 давала 58 мг соединения **326** с небольшим количеством десилилированного продукта **324**. Вторая оранжевая фракция с  $R_f = 0.4$  давала 26 мг десилилированного продукта **324**. Смесь продуктов **324** и **326**, выделенную из первой фракции, повторно очищали методом колоночной хроматографии на  $Al_2O_3$  (1 × 20 см), что приводило к полному десилилированию и получению 43 мг соединения **324**. Окончательный выход соединения **324** составлял 69 мг (73 %) – желтый порошок с  $T_{пл}$  136–137 °C ( $EtOAc$ ).

Спектр ЯМР  $^1H$  (600 МГц,  $CDCl_3$ ),  $\delta$ , м.д.: 2.80 (с., 6H), 2.85 (с., 6H), 3.13 (с., 6H), 3.19 (с., 6H), 3.38 (с., 1H), 6.89 (д.,  $J = 7.9$  Гц, 1H), 6.97 (д.д.,  $J = 7.5, 1.0$  Гц, 1H), 7.31 (д.,  $J = 8.3$  Гц, 1H), 7.33 (д.,  $J = 8.3$  Гц, 1H), 7.35 (д.,  $J = 8.3$  Гц, 1H), 7.40–7.43 (м., 1H), 7.51 (д.,  $J = 8.3$  Гц, 1H), 7.61 (д.,  $J = 7.9$  Гц, 1H), 8.03 (д.д.,  $J = 8.2, 1.0$  Гц, 1H).

Спектр ЯМР  $^{13}C$  (150 МГц,  $CDCl_3$ ),  $\delta$ , м.д.: 44.1, 44.2, 44.9, 45.1, 82.4, 84.9, 93.7, 94.7, 111.8, 113.1, 113.8, 115.8, 118.2, 119.7, 119.8, 123.5(0), 123.5(3), 126.5, 126.6, 130.0, 131.7, 132.0, 137.6(7), 137.7(2), 151.2, 151.4, 152.1, 153.8.

УФ-спектр ( $CHCl_3$ ),  $\lambda_{max}$ , нм [ $(\log \epsilon/M^{-1} \text{ см}^{-1})$ ]: 284 [4.68], 358 пл [4.39], 401 [4.46].

HRMS (ESI)  $m/z$ : рассчитано для  $C_{32}H_{35}N_4^+$  [ $M+H^+$ ] 475.2856; найдено 475.2856; рассчитано для  $C_{32}H_{36}N_4^{2+}$  [ $M+2H^+$ ] 238.1465; найдено 238.1458.

***N,N***-1-Триметил-1*H*-бензо[*g*]индол-9-амин (**327**): Смесь CuI (95 мг, 0.5 ммоль) и 2-этинил-1,8-бис(диметиламино)нафталина **313** (238 мг, 1.0 ммоль) в  $HNPr_2^i$  (4 мл) кипятили в течение 20 часов. Реакционную смесь упаривали, остаток очищали методом колоночной хроматографии на  $Al_2O_3$  ( $2 \times 20$  см) с петролейный эфир/ $CH_2Cl_2$  (10:1, v/v) в качестве элюента. Бесцветная фракция с  $R_f = 0.6$  давала 58 мг (26 %) соединения **327**. Образец был идентичен полученному ранее [193].

**2,2'**-(Бута-1,3-диин-1,4-диил)бис( $N^1, N^1, N^8, N^8$ -тетраметилнафталин-1,8-диамин) (**9**) (табл. 8, опыт 2): Смесь CuI (190 мг, 1 ммоль), 2-этинил-1,8-бис(диметиламино)нафталина **313** (476 мг, 2 ммоль) и TMEDA (116 мг, 0.15 мл, 1 ммоль) в  $HNPr_2^i$  (9 мл) перемешивали при комнатной температуре в течение 20 часов. Затем смесь выливали в фарфоровую чашку и досуха упаривали под сильным потоком воздуха. Остаток очищали методом колоночной хроматографии на  $Al_2O_3$  ( $2.5 \times 20$  см) с  $CH_2Cl_2/EtOAc$  (10:1, v/v) в качестве элюента. Отделяли темно-оранжевую фракцию с  $R_f = 0.2$ , сырой продукт дополнительно очищали методом колоночной хроматографии на  $Al_2O_3$  ( $2.5 \times 20$  см) с тем же элюентом. Выход 331 мг (70 %). Соединение **9** получали как темно-желтый порошок с  $T_{пл}$  84–85 °C (*n*-гексан).

Спектр ЯМР  $^1H$  (600 МГц,  $CDCl_3$ ),  $\delta$ , м.д.: 2.77 (с., 12H), 3.15 (с., 12H), 6.93 (д.,  $J = 6.0, 2.5$  Гц, 2H), 7.23–7.29 (м., 6H), 7.34 (д.,  $J = 8.4$  Гц, 2H).

Спектр ЯМР  $^{13}C$  (150 МГц,  $CDCl_3$ ),  $\delta$ , м.д.: 44.6, 44.7, 79.8, 84.2, 112.5, 113.7, 121.5, 122.0, 122.3, 126.8, 130.7, 138.2, 151.7, 153.7.

УФ-спектр ( $CHCl_3$ ),  $\lambda_{max}$ , нм [ $(\log \epsilon/M^{-1} \text{ см}^{-1})$ ]: 282 [4.70], 317 пл [4.45], 350 пл [4.27], 429 [4.33].

MS:  $m/z$  (%) = 476 (19) [ $M+2H^+$ ], 474 (57) [ $M^+$ ], 459 (100), 443 (20), 429 (20). Рассчитано для  $C_{32}H_{34}N_4$ , %: C, 80.98; H, 7.22; N, 11.80. Найдено, %: C, 80.92; H, 7.31; N, 11.57.

**4,4'**-(Бута-1,3-диин-1,4-диил)бис( $N^1, N^1, N^8, N^8$ -тетраметилнафталин-1,8-диамин) (**10**):

Соединение **10** получали по аналогичной методике, представленной для соединения **9**, исходя из 4-этинил-1,8-бис(диметиламино)нафталина **316** (476 мг, 2 ммоль). Выход 370 мг (78 %). Диин **10** получали как ярко-желтый порошок с  $T_{пл}$  214–215 °C ( $CH_3CN$ ). Образец был идентичен полученному по реакции Соногаширы между **316** и **317**.

**7,7'**-(Бута-1,3-диин-1,4-диил)бис(2-((1,8-бис(диметиламино)нафталин-2-ил)-этинил)- $N^1, N^1, N^8, N^8$ -тетраметилнафталин-1,8-диамин) (**11**): Соединение **11** получали по аналогичной методике, представленной для соединения **9**, исходя из **321** (95 мг, 0.2 ммоль), CuI (19 мг, 0.1 ммоль), TMEDA (23 мг, 0.03 мл, 0.2 ммоль) и  $HNPr_2^i$  (4 мл). Колоночную хроматографию проводили на  $Al_2O_3$  ( $1 \times 20$  см) с  $CH_2Cl_2/EtOAc$  (10:1, v/v) в качестве элюента. Выделяли оранжевую фракцию с  $R_f = 0.25$ . Раствор концентрировали на ротационном испарителе до 4 мл.

Целевое соединение **11** отфильтровывали. Выход 45 мг (47 %). Соединение **11** получали как желто-оранжевое твердое вещество с металлическим блеском с  $T_{пл}$  262–264 °С (разл.).

Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  (600 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ , м.д.: 2.79 (с., 12H), 3.17 (с., 12H), 3.18(3) (с., 12H), 3.18(6) (с., 12H), 6.96 (д.д.,  $J = 7.4, 1.4$  Гц, 2H), 7.25–7.35 (м., 12H), 7.41 (д.,  $J = 8.3$  Гц, 2H), 7.43 (д.,  $J = 8.3$  Гц, 2H).

Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  (150 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ , м.д.: 44.6, 44.7, 44.9, 45.1, 80.0, 84.0, 95.1, 96.3, 113.7, 114.5, 115.2, 117.5, 121.7, 122.6, 122.7, 122.9, 123.0, 125.2, 126.2, 129.6, 131.2, 131.4, 137.6(9), 137.7(1), 151.3, 151.6, 151.8, 154.4.

УФ-спектр ( $\text{CHCl}_3$ ),  $\lambda_{\text{max}}$ , нм [ $(\log \epsilon/\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1})$ ]: 315 [4.69], 437 [4.70].

HRMS (ESI)  $m/z$ : рассчитано для  $\text{C}_{64}\text{H}_{68}\text{N}_8^{2+}$  [ $\text{M}+2\text{H}^+$ ] 474.2778; найдено 474.2780.

**Синтез соли  $11 \cdot 4\text{HBF}_4$** : Тетрамер **11** (64 мг, 0.068 ммоль) растворяли в смеси  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{EtOAc}$  (1:1, v/v; 10 мл). К смеси добавляли 40 %-ный водный раствор  $\text{HBF}_4$  (3 мкл, 5 экв.). Реакционную смесь тщательно перемешивали в течение нескольких минут и разбавляли двукратным объемом  $\text{Et}_2\text{O}$ . Образовавшийся осадок отфильтровывали, промывали  $\text{Et}_2\text{O}$  и высушивали под вакуумом. Выход 80 мг (91 %). Соединение  $11 \cdot 4\text{HBF}_4$  получали как серо-зеленый порошок с  $T_{пл}$  175–176 °С (разл.).

Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  (600 МГц,  $\text{CD}_3\text{CN}$ , 70 °С),  $\delta$ , м.д.: 3.26–3.30 (м., 12H), 3.40–3.45 (м., 12H), 3.48–3.58 (м., 24H), 7.77–7.84 (м., 3H), 7.88–7.96 (м., 4H), 7.98–8.02 (м., 3H), 8.06–8.19 (м., 8H), 18.84 (уш.с., 2H), 19.91 (уш.с., 2H).

Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  (150 МГц,  $\text{CD}_3\text{CN}$ ),  $\delta$ , м.д.: 43.8, 44.1, 44.2, 46.9, 84.4, 91.7, 95.3, 97.5, 119.3, 120.8, 121.6, 123.0, 128.9, 130.0, 130.5, 130.6, 130.7, 131.4, 133.0, 133.7, 136.4, 136.5, 143.6, 144.4, 146.4, 146.7.

**7,7'-(Бута-1,3-диин-1,4-диил)бис(2-((4,5-бис(диметиламино)нафталин-1-ил)-этинил)- $\text{N}^1, \text{N}^1, \text{N}^8, \text{N}^8$ -тетраметилнафталин-1,8-диамин) (12)**: Соединение **12** получали по аналогичной методике, представленной для соединения **11**, исходя из **324**. Выход 45 мг (47 %). Соединение **12** получали как желтый порошок с  $T_{пл}$  205–207 °С ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ).

Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  (600 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ , м.д.: 2.81 (с., 12H), 2.85 (с., 12H), 3.19 (с., 12H), 3.21 (с., 12H), 6.89 (д.,  $J = 8.0$  Гц, 2H), 6.98 (д.д.,  $J = 7.6, 1.0$  Гц, 2H), 7.29 (д.,  $J = 8.3$  Гц, 2H), 7.33 (д.,  $J = 8.3$  Гц, 2H), 7.36 (д.,  $J = 8.3$  Гц, 2H), 7.40–7.43 (м., 2H), 7.52 (д.,  $J = 8.3$  Гц, 2H), 7.61 (д.,  $J = 8.0$  Гц, 2H), 8.03 (д.,  $J = 8.1$  Гц, 2H).

Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  (150 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ , м.д.: 44.1, 44.2, 45.1, 45.2, 80.2, 84.1, 93.7, 94.7, 111.8, 113.1, 113.8, 114.8, 117.7, 119.7, 119.8, 123.1, 123.2, 125.6, 126.5, 130.0, 131.5, 132.4, 137.7, 137.8, 151.2, 151.4, 152.0, 154.6.

УФ-спектр ( $\text{CHCl}_3$ ),  $\lambda_{\text{max}}$ , нм [ $(\log \epsilon/\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1})$ ]: 280 пл [4.92], 369 [4.81], 406 [4.82].

HRMS (ESI)  $m/z$ : рассчитано для  $\text{C}_{64}\text{H}_{68}\text{N}_8^{2+}$  [ $\text{M}+2\text{H}^+$ ] 474.2778; найдено 474.2784.

**2-((9-(Диметиламино)-1-метил-1H-бензо[g]индол-2-ил)этинил)-N<sup>1</sup>,N<sup>1</sup>,N<sup>8</sup>,N<sup>8</sup>-тетраметилнафталин-1,8-диамин (328)** (табл. 8, опыт 3): Смесь 2-этинил-1,8-бис(диметиламино)нафталина **313** (238 мг, 1.0 ммоль), CuI (29 мг, 0.15 ммоль), I<sub>2</sub> (127 мг, 0.5 ммоль) и TMEDA (116 мг, 0.09 мл, 1.0 ммоль) в HNPt<sub>2</sub><sup>i</sup> (10 мл) перемешивали при комнатной температуре в течение 20 часов на воздухе. Затем реакционную смесь выливали в фарфоровую чашку и досуха упаривали на воздухе. Остаток очищали методом колоночной хроматографии на Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (2 × 30 см) с CHCl<sub>3</sub> в качестве элюента. Фракция с R<sub>f</sub> = 0.6 давала 147 мг (64 %) соединения **328**. Фракцию с R<sub>f</sub> = 0.2 выделяли с CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/EtOAc (10:1, v/v) в качестве элюента. Из нее извлекали следовые количества диина **9** (5 мг, 2 %). Соединение **328** получали как темно-золотой порошок с T<sub>пл</sub> 77–78 °С.

Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (600 МГц, CDCl<sub>3</sub>), δ, м.д.: 2.74 (с., 6H), 2.81 (с., 6H), 3.21 (с., 6H), 4.14 (с., 3H), 6.97–7.00 (м., 2H), 7.12 (д.д., J = 7.6, 1.1 Гц, 1H), 7.27–7.36 (м., 4H), 7.42–7.46 (м., 2H), 7.51 (д.д., J = 7.9, 0.8 Гц, 1H), 7.57 (д., J = 8.4 Гц, 1H).

Спектр ЯМР <sup>13</sup>C (150 МГц, CDCl<sub>3</sub>), δ, м.д.: 37.9, 43.1, 44.7, 44.8, 87.1, 96.6, 108.8, 113.8(6), 113.9, 114.1, 117.7, 120.6, 121.8, 122.2, 122.6, 122.8, 124.3, 124.5, 125.4, 125.9, 126.4, 130.3, 133.7, 134.5, 137.9, 148.6, 151.7, 151.8.

УФ-спектр (CHCl<sub>3</sub>), λ<sub>max</sub>, нм [(log ε/M<sup>-1</sup> см<sup>-1</sup>): 278 [4.57], 300 [4.57], 415 [4.30].

HRMS (ESI) m/z: рассчитано для C<sub>31</sub>H<sub>33</sub>N<sub>4</sub><sup>+</sup> [M+H<sup>+</sup>] 461.2700; найдено 461.2687.

**Синтез соли 328·HBF<sub>4</sub>**: Соединение **328** (77 мг, 0.17 ммоль) растворяли в смеси CH<sub>3</sub>CN/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (1:1, v/v; 4 мл). К смеси добавляли 40 %-ный водный раствор HBF<sub>4</sub> (0.029 мл, 1 экв.). Желто-коричневую реакционную смесь тщательно перемешивали в течение нескольких минут и разбавляли двукратным объемом Et<sub>2</sub>O. Образовавшийся осадок отфильтровывали, промывали Et<sub>2</sub>O, высушивали под вакуумом и перекристаллизовывали из CH<sub>3</sub>CN. Выход 72 мг (78 %). Соединение **328·HBF<sub>4</sub>** получали как желто-оранжевый порошок, темнеющий выше 175 °С и не плавящийся до 250 °С.

Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (250 МГц, CD<sub>3</sub>CN), δ, м.д.: 2.73 (с., 6H), 3.24 (д., J = 2.9 Гц, 6H), 3.52 (д., J = 1.9 Гц, 6H), 4.23 (с., 3H), 7.26 (д., J = 6.2 Гц, 1H), 7.37–7.50 (м., 2H), 7.52–7.65 (м., 2H), 7.70–7.85 (м., 2H), 7.87 (д., J = 8.6 Гц, 1H), 7.98 (д.д., J = 7.7, 1.1 Гц, 1H), 8.05–8.12 (м., 2H), 19.25 (уш.с., 1H).

УФ-спектр (CHCl<sub>3</sub>), λ<sub>max</sub>, нм [(log ε/M<sup>-1</sup> см<sup>-1</sup>): 280 [4.50], 324 пл [4.25], 387 пл [4.07], 437 [4.25].

**2,2'-(9,9'-Бис(диметиламино)-1,1'-диметил-1H,1'H-3,3'-бибензо[g]индол-2,2'-диил)бис(этин-2,1-диил)бис(N<sup>1</sup>,N<sup>1</sup>,N<sup>8</sup>,N<sup>8</sup>-тетраметилнафталин-1,8-диамин) (329) и 2-((9-(диметиламино)-1-метил-1H-бензо[g]индол-2-ил)этинил)-N<sup>1</sup>,N<sup>1</sup>,N<sup>8</sup>,N<sup>8</sup>-**

**тетраметилнафталин-1,8-диамин (328)** (табл. 8, опыт 4): Смесь 2-этинил-1,8-бис(диметиламино)нафталина **313** (238 мг, 1.0 ммоль), CuI (29 мг, 0.15 ммоль), I<sub>2</sub> (127 мг, 0.5 ммоль) и Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (28 мг, 0.04 ммоль) в HNPt<sub>2</sub><sup>i</sup> (8 мл) перемешивали при комнатной



температуре в течение 20 часов. Затем реакционную смесь выливали в фарфоровую чашку и досуха упаривали на воздухе. Остаток очищали методом колоночной хроматографии на  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ( $2 \times 30$  см) с  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  в качестве элюента. Фракция с  $R_f = 0.6$  давала 100 мг (43 %) соединения **328**. Фракцию с  $R_f = 0.05$  выделяли с  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{EtOAc}$  (10:1, v/v) в качестве элюента. После упаривания растворителя выделяли 50 мг (22 %) соединения **329** – темно-желтый порошок с  $T_{\text{пл}}$  226–228 °С (EtOH).

Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  (600 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ , м.д.: 2.63 (с., 6H), 2.79 (с., 6H), 2.83 (с., 3H), 2.88 (с., 3H), 4.29 (с., 3H), 6.84 (д.д.,  $J = 5.9, 2.9$  Гц, 1H), 7.08 (д.,  $J = 8.4$  Гц, 1H), 7.13–7.20 (м., 4H), 7.35 (т.,  $J = 7.7$  Гц, 1H), 7.40 (д.д.,  $J = 8.5, 0.5$  Гц, 1H), 7.51 (д.д.,  $J = 8.4, 0.6$  Гц, 1H), 7.67 (д.,  $J = 8.4$  Гц, 1H).

Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  (150 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ , м.д.: 38.2, 42.9, 43.4, 44.2, 44.5, 88.1, 99.4, 113.3, 113.6, 114.2, 115.8, 117.6, 121.1, 121.5, 121.8, 122.0, 122.2, 122.8, 123.8, 124.2, 126.0, 126.1, 130.6, 133.9, 134.8, 137.6, 148.7, 150.9, 151.5.

УФ-спектр ( $\text{CHCl}_3$ ),  $\lambda_{\text{max}}$ , нм [ $\log \varepsilon/\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$ ]: 302 [4.91], 346 пл [4.62], 421 [4.65].

HRMS (ESI)  $m/z$ : рассчитано для  $\text{C}_{62}\text{H}_{63}\text{N}_8^+$  [ $\text{M}+\text{H}^+$ ] 919.5170; найдено 919.5211.

***N*<sup>9</sup>,*N*<sup>9</sup>,*N*<sup>9</sup>,*N*<sup>9</sup>,*1,1'*-Гексаметил-1*H,1'H*-[2,2'-бибензо[*g*]индол]-9,9'-диамин (335)**: Смесь диина **9** (142 мг, 0.3 ммоль), CuI (57 мг, 0.3 ммоль) в анилине (0.27 мг, 0.27 мл, 0.3 ммоль) перемешивали при 100 °С в течение 24 часов. Смесь растворяли в  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (10 мл) и очищали методом колоночной хроматографии на  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ( $1 \times 20$  см) с  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  в качестве элюента. Выделяли две фракции с  $R_f = 0.9$  и 0.6. Фракцию с  $R_f = 0.9$  дополнительно очищали методом колоночной хроматографии на  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ( $1 \times 20$  см) с петролейный эфир/ $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (2:1, v/v) в качестве элюента. После упаривания растворителя выделяли соединение **335** (76 мг, 57 %). Фракция с  $R_f = 0.6$  давала 9.5 мг (7 %) соединения **328**. Соединение **335** получали как бесцветные кристаллы с  $T_{\text{пл}}$  229–231 °С (гептан).

Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  (600 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ , м.д.: 2.86 (с., 12H), 3.93 (с., 6H), 6.89 (с., 2H), 7.17 (д.д.,  $J = 7.5, 1.1$  Гц, 2H), 7.34–7.38 (м., 2H), 7.53 (д.д.,  $J = 8.3, 0.5$  Гц, 2H), 7.58 (д.д.,  $J = 8.1, 1.0$  Гц, 2H), 7.70 (д.,  $J = 8.3$  Гц, 2H).

Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  (150 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ , м.д.: 38.6, 43.3, 106.3, 113.9, 118.2, 120.7, 122.2, 123.0, 124.0, 126.5, 134.2, 135.4, 135.5, 148.2.

HRMS (ESI)  $m/z$ : рассчитано для  $\text{C}_{30}\text{H}_{31}\text{N}_4^+$  [ $\text{M}+\text{H}^+$ ] 447.2543; найдено 447.2539.

***2,2'*-(9,9'-Бис(диметиламино)-1,1'-диметил-1*H,1'H*-3,3'-бибензо[*g*]индол-2,2'-диил)бис(этин-2,1-диил)бис(*N*<sup>1</sup>,*N*<sup>1</sup>,*N*<sup>8</sup>,*N*<sup>8</sup>-тетраметилнафталин-1,8-диамин) (329)**: Смесь диина **9** (142 мг, 0.3 ммоль), CuI (6 мг, 0.03 ммоль), Pd<sub>2</sub>dba<sub>3</sub> (14 мг, 0.015 ммоль) в ДМФА (5 мл) перемешивали при 100 °С в течение 3 часов. Затем реакционную смесь выливали в фарфоровую чашку и досуха упаривали под сильным потоком воздуха. Остаток очищали методом колоночной хроматографии на  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ( $1 \times 20$  см) с  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  в качестве элюента. Фракция с  $R_f = 0.6$  давала

соединение **328** (8 мг, 6 %). Образец был идентичен полученному по реакции Глазера-Хэя из соединения **313** (см. табл. 8, опыт 3). Следующую фракцию с  $R_f = 0.2$  выделяли с  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{EtOAc}$  (10:1, v/v) в качестве элюента. Из нее извлекали соединение **329** (70 мг, 51 %). Образец был идентичен полученному по реакции Глазера-Хэя из соединения **313** (см. табл. 8, опыт 4).

**4,4'-(1-Фенил-1H-пиррол-2,5-диил)бис( $N^1, N^1, N^8, N^8$ -тетраметилнафталин-1,8-диамин) (336):** Смесь диина **10** (142 мг, 0.3 ммоль),  $\text{CuCl}$  (149 мг, 0.15 ммоль) и анилина (0.27 мл, 3 ммоль) перемешивали при 100 °С в течение 15 часов в атмосфере аргона. Реакционную смесь охлаждали, растворяли в  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (10 мл) и промывали 10 %-ным водным раствором  $\text{KOH}$  (10 мл). Органический слой отделяли и досуха упаривали без нагревания. Остаток очищали методом колоночной хроматографии на  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (1 × 20 см) с петролейный эфир/ $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (1:1, v/v) в качестве элюента. Первая оранжевая фракция с  $R_f = 0.6$  давала 40 мг (28 %) исходного соединения **10**. Вторая темно-желтая фракция с  $R_f = 0.2$  давала 31 мг (18 %) соединения **336** как желто-коричневую карамель.

Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  (600 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ , м.д.: 2.74 (с., 12H), 2.76 (с., 12H), 6.48 (с., 2H), 6.70–6.80 (м., 7H), 6.86 (д.,  $J = 7.4$  Гц, 2H), 7.04 (уш.с., 2H), 7.22 (т.,  $J = 7.9$  Гц, 2H), 7.63 (уш.с., 2H).

Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  (150 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ , м.д.: 44.1, 44.2, 110.8, 111.4, 112.0, 120.0, 120.1, 124.4, 125.1, 125.5, 127.3, 127.5, 129.2, 133.2, 137.6, 139.4, 150.2, 150.5.

HRMS (ESI)  $m/z$ : рассчитано для  $\text{C}_{38}\text{H}_{42}\text{N}_5^+$  [ $\text{M}+\text{H}^+$ ] 568.3435; найдено 568.3435; рассчитано для  $\text{C}_{38}\text{H}_{43}\text{N}_5^{2+}$  [ $\text{M}+2\text{H}^+$ ] 284.6754; найдено 284.6761.

#### 4.4 Получение олигомеров на основе ДМАН бутадиинового типа с арилэтинильными фрагментами

**2-Йод- $N^1, N^1, N^8, N^8$ -тетраметил-7-(фенилэтинил)нафталин-1,8-диамин (337a)** и  **$N^1, N^1, N^8, N^8$ -Тетраметил-2,7-бис(фенилэтинил)нафталин-1,8-диамин (341a):** Метод А. Сухой фенилацетиленид меди(I) **340a** (82 мг, 0.5 ммоль) прибавляли к иодиду **317** (513 мг, 1.1 ммоль) в сухом пиридине (5 мл) в атмосфере аргона. Перемешивание продолжалось в течение 20 часов при 80 °С. Растворитель досуха упаривали, остаток очищали методом колоночной хроматографии на  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (2 × 20 см) с *n*-гексаном в качестве элюента. Первая желтая фракция с  $R_f = 0.3$ –0.4 давала 114 мг (52 %) соединения **337a**. Вторая желтая фракция с  $R_f = 0.1$  давала 19 мг (18 %) соединения **341a**.

Метод Б. К раствору иодида **317** (513 мг, 1.1 ммоль) в сухом ДМСО (5 мл) и  $\text{Et}_3\text{N}$  (3 мл) добавляли  $\text{CuI}$  (9.5 мг, 0.05 ммоль),  $\text{Pd}_2\text{dba}_3$  (18 мг, 0.02 ммоль),  $\text{PPh}_3$  (39 мг, 0.15 ммоль) в атмосфере аргона. В реакционную смесь в течение 1.5 часов при 60 °С порционно прибавляли раствор этинилбензола **339a** (52 мг, 0.5 ммоль) в  $\text{Et}_3\text{N}$  (2 мл). Перемешивание продолжалось в течение 15 часов при 60 °С. Реакционную смесь упаривали без нагревания для удаления  $\text{Et}_3\text{N}$ .

Добавляли H<sub>2</sub>O (50 мл), образовавшуюся смесь экстрагировали CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (5 × 20 мл). Объединенные органические вытяжки сушили над Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и отфильтровывали. Растворитель досуха упаривали. Очистку проводили аналогично *Методу А*. Выход **337a**: 136 мг (62 %); **341a**: 31 мг (30 %).

Соединение **337a** получали как желтый порошок с T<sub>пл</sub> 105–106 °С (*n*-гексан).

Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (250 МГц, CDCl<sub>3</sub>), δ, м.д.: 2.97 (с., 6H), 3.12 (с., 6H), 7.19 (д., J = 8.6 Гц, 1H), 7.34–7.46 (м., 4H), 7.49 (д., J = 8.4 Гц, 1H), 7.53–7.61 (м., 2H), 7.83 (д., J = 8.6 Гц, 1H).

Спектр ЯМР <sup>13</sup>C (62.9 МГц, CDCl<sub>3</sub>), δ, м.д.: 43.6, 45.6, 90.0, 95.6, 103.2, 119.1, 124.0, 125.5, 126.6, 128.4, 128.6, 131.2, 131.4, 131.8, 137.3(2), 137.3(3), 151.1, 152.4.

УФ-спектр (CHCl<sub>3</sub>), λ<sub>max</sub>, нм [(log ε/M<sup>-1</sup> см<sup>-1</sup>): 287 [4.70], 301 [4.66], 332 пл [4.13], 390 пл [3.73].

HRMS (ESI) *m/z*: рассчитано для C<sub>22</sub>H<sub>22</sub>IN<sub>2</sub><sup>+</sup> [M+H<sup>+</sup>] 441.0823; найдено 441.0826.

Соединение **341a** получено как желтый порошок с T<sub>пл</sub> 156–157 °С (EtOH). Образец был идентичен полученному ранее [163].

УФ-спектр (CHCl<sub>3</sub>), λ<sub>max</sub>, нм [(log ε/M<sup>-1</sup> см<sup>-1</sup>): 312 [4.83], 321 [4.84], 378 пл [3.96], 405 [4.05].

**2-Йод-7-((4-метоксифенил)этинил)-N<sup>1</sup>,N<sup>1</sup>,N<sup>8</sup>,N<sup>8</sup>-тетраметилнафталин-1,8-диамин (337b) и 2,7-Бис((4-метоксифенил)этинил)-N<sup>1</sup>,N<sup>1</sup>,N<sup>8</sup>,N<sup>8</sup>-тетраметилнафталин-1,8-диамин (341b):**

*Метод А*. Сухой (4-метоксифенил)ацетиленид меди(I) **340b** (97 мг, 0.5 ммоль) прибавляли к иодиду **317** (513 мг, 1.1 ммоль) в сухом пиридине (5 мл) в атмосфере аргона. Перемешивание продолжалось в течение 20 часов при 80 °С. Растворитель досуха упаривали, остаток очищали методом колоночной хроматографии на Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (2 × 20 см) с *n*-гексан/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (5:1, v/v) в качестве элюента. Первая желтая фракция с R<sub>f</sub> = 0.3–0.4 давала 96 мг (41 %) соединения **337b**. Вторую желтую фракцию с R<sub>f</sub> = 0.3 выделяли с CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> в качестве элюента, получая соединение **341b** (3 мг, 2.5 %).

*Метод Б*. К раствору иодида **317** (513 мг, 1.1 ммоль) в сухом ДМСО (5 мл) и Et<sub>3</sub>N (3 мл) добавляли CuI (9.5 мг, 0.05 ммоль), Pd<sub>2</sub>dba<sub>3</sub> (18 мг, 0.02 ммоль), PPh<sub>3</sub> (39 мг, 0.15 ммоль) в атмосфере аргона. В реакционную смесь в течение 1.5 часов при 60 °С порционно прибавляли раствор 1-этинил-4-метоксибензола **339b** (66 мг, 0.5 ммоль) в Et<sub>3</sub>N (2 мл). Перемешивание продолжалось в течение 15 часов при 60 °С. Реакционную смесь упаривали без нагревания для удаления Et<sub>3</sub>N. Добавляли H<sub>2</sub>O (50 мл), образовавшуюся смесь экстрагировали CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (5 × 20 мл). Объединенные органические вытяжки сушили над Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и отфильтровывали. Растворитель досуха упаривали. Очистку проводили аналогично *Методу А*. Выход **337b**: 120 мг (51 %); **341b**: 25 мг (21 %).

Соединение **337b** получали как желтый порошок с T<sub>пл</sub> 111–112 °С (*n*-гексан).

Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (250 МГц, CDCl<sub>3</sub>), δ, м.д.: 2.97 (с., 6H), 3.11 (с., 6H), 3.85 (с., 3H), 6.92 (д., J = 8.3 Гц, 2H), 7.19 (д., J = 8.5 Гц, 1H), 7.42 (д., J = 8.3 Гц, 1H), 7.45–7.59 (м., 3H), 7.83 (д., J = 8.5 Гц, 1H).

Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  (62.9 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ , м.д.: 43.6, 45.6, 55.5, 88.6, 95.7, 103.4, 114.2, 116.1, 119.5, 125.5, 126.6, 131.4, 132.0, 132.6, 137.0(9), 137.1(2), 151.0, 152.0, 159.8.

УФ-спектр ( $\text{CHCl}_3$ ),  $\lambda_{\text{max}}$ , нм [ $(\log \epsilon/\text{M}^{-1} \text{ см}^{-1})$ ]: 293–307 [4.66], 342 [4.31], 394 пл [3.65].

HRMS (ESI)  $m/z$ : рассчитано для  $\text{C}_{23}\text{H}_{24}\text{IN}_2\text{O}^+$  [ $\text{M}+\text{H}^+$ ] 471.0928; найдено 471.0928.

Соединение **341b** получали как желтый порошок с  $T_{\text{пл}}$  161–163 °С ( $\text{CHCl}_3$ ).

Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  (250 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ , м.д.: 3.16 (с., 12H), 3.84 (с., 6H), 6.86–6.94 (м., 4H), 7.33 (д.,  $J = 8.3$  Гц, 2H), 7.39 (д.,  $J = 8.3$  Гц, 2H), 7.45–7.53 (м., 4H).

Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  (62.9 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ , м.д.: 44.9, 55.5, 89.4, 94.5, 114.2, 116.5, 117.4, 123.6, 126.6, 131.3, 132.5, 137.3, 152.4, 159.6.

УФ-спектр ( $\text{CHCl}_3$ ),  $\lambda_{\text{max}}$ , нм [ $(\log \epsilon/\text{M}^{-1} \text{ см}^{-1})$ ]: 317–323 [4.89], 386 [4.07], 402 [4.06].

HRMS (ESI)  $m/z$ : рассчитано для  $\text{C}_{32}\text{H}_{31}\text{N}_2\text{O}_2^+$  [ $\text{M}+\text{H}^+$ ] 475.2380; найдено 475.2386.

**2-Йод- $N^1, N^1, N^8, N^8$ -тетраметил-7-((4-(трифторметил)фенил)этинил)-нафталин-1,8-диамин (337с)** и  **$N^1, N^1, N^8, N^8$ -Тетраметил-2,7-бис((4-(трифторметил)фенил)этинил)нафталин-1,8-диамин (341с)**: Метод А. Сухой (4-(трифторметил)фенил)ацетиленид меди(I) **340с** (116 мг, 0.5 ммоль) прибавляли к иодиду **317** (513 мг, 1.1 ммоль) в сухом пиридине (5 мл) в атмосфере аргона. Перемешивание продолжалось в течение 20 часов при 80 °С. Растворитель досуха упаривали, остаток очищали методом колоночной хроматографии на  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (2 × 20 см) с *n*-гексаном в качестве элюента. Первая желтая фракция с  $R_f = 0.5$  давала 114 мг (45 %) соединения **337с**. Вторая желтая фракция с  $R_f = 0.1$ –0.2 давала 15 мг (11 %) соединения **341с**.

Метод Б. К раствору иодида **317** (513 мг, 1.1 ммоль) в сухом ДМСО (5 мл) и  $\text{Et}_3\text{N}$  (3 мл) добавляли  $\text{CuI}$  (9.5 мг, 0.05 ммоль),  $\text{Pd}_2\text{dba}_3$  (18 мг, 0.02 ммоль),  $\text{PPh}_3$  (39 мг, 0.15 ммоль) в атмосфере аргона. В реакционную смесь в течение 1.5 часов при 60 °С порционно прибавляли раствор 1-этинил-4-(трифторметил)бензола **339с** (85 мг, 0.5 ммоль) в  $\text{Et}_3\text{N}$  (2 мл). Перемешивание продолжалось в течение 15 часов при 60 °С. Реакционную смесь упаривали без нагревания для удаления  $\text{Et}_3\text{N}$ . Добавляли  $\text{H}_2\text{O}$  (50 мл), образовавшуюся смесь экстрагировали  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (5 × 20 мл). Объединенные органические вытяжки сушили над  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  и отфильтровывали. Растворитель досуха упаривали. Очистку проводили аналогично Методу А. Выход **337с**: 135 мг (53 %); **341с**: 30 мг (22 %).

Соединение **337с** получали как желтый порошок с  $T_{\text{пл}}$  87–88 °С ( $\text{EtOH}$ ).

Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  (250 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ , м.д.: 2.99 (с., 6H), 3.12 (с., 6H), 7.19 (д.,  $J = 8.4$  Гц, 1H), 7.43 (д.,  $J = 8.4$  Гц, 1H), 7.49 (д.,  $J = 8.4$  Гц, 1H), 7.65 (с., 4H), 7.85 (д.,  $J = 8.4$  Гц, 1H).

Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  (62.9 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ , м.д.: 43.8, 45.7, 92.5, 94.1, 102.7, 118.2, 124.1 (кв.,  $J = 272.1$  Гц), 125.4(8), 125.5(4) (кв.,  $J = 3.7$  Гц), 126.5, 127.8, 130.0 (кв.,  $J = 32.6$  Гц), 131.2, 131.3, 131.5, 137.6, 137.8, 151.2, 152.9.

УФ-спектр ( $\text{CHCl}_3$ ),  $\lambda_{\text{max}}$ , нм  $[(\log \epsilon/M^{-1} \text{ см}^{-1})]$ : 289 [4.86], 306 [4.84], 343 [4.76], 369 пл [4.66].

HRMS (ESI)  $m/z$ : рассчитано для  $\text{C}_{23}\text{H}_{21}\text{F}_3\text{IN}_2^+$   $[\text{M}+\text{H}^+]$  509.0696; найдено 509.0703.

Соединение **341c** получали как желтый порошок с  $T_{\text{пл}}$  148–149 °C (EtOH).

Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  (250 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ , м.д.: 3.19 (с., 12H), 7.33 (д.,  $J = 8.3$  Гц, 2H), 7.41 (д.,  $J = 8.3$  Гц, 2H), 7.63 (с., 8H).

Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  (62.9 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ , м.д.: 45.1, 93.4 (2C), 115.6, 123.3, 124.2 (кв.,  $J = 272.1$  Гц), 125.4(8) (кв.,  $J = 3.8$  Гц), 125.4(9), 128.1, 129.7 (кв.,  $J = 32.6$  Гц), 131.2, 131.8, 138.3, 153.2.

УФ-спектр ( $\text{CHCl}_3$ ),  $\lambda_{\text{max}}$ , нм  $[(\log \epsilon/M^{-1} \text{ см}^{-1})]$ : 296 [4.71], 316 [4.78], 329 [4.83], 374 пл [4.07], 415 [4.19].

HRMS (ESI)  $m/z$ : рассчитано для  $\text{C}_{32}\text{H}_{25}\text{F}_6\text{N}_2^+$   $[\text{M}+\text{H}^+]$  551.1917; найдено 551.1906.

**4-((1,8-Бис(диметиламино)-7-йоднафталин-2-ил)этинил)бензонитрил (337d) и 4,4'-((1,8-бис(диметиламино)нафталин-2,7-диил)бис(этин-2,1-диил))добензонитрил (341d):** Метод А.

Сухой (4-цианофенил)ацетиленид меди(I) **340d** (95 мг, 0.5 ммоль) прибавляли к иодиду **317** (513 мг, 1.1 ммоль) в сухом пиридине (5 мл) в атмосфере аргона. Перемешивание продолжалось в течение 20 часов при 80 °C. Растворитель досуха упаривали, остаток очищали методом колоночной хроматографии на  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (2 × 20 см) с *n*-гексан/ $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (5:1, v/v) в качестве элюента. Первая желтая фракция с  $R_f = 0.3$  давала 56 мг (24 %) соединения **337d**. Вторую желтую фракцию с  $R_f = 0.6$ –0.7 выделяли с  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  в качестве элюента, получая соединение **341d** (10 мг, 9 %).

Метод Б. К раствору иодида **317** (513 мг, 1.1 ммоль) в сухом ДМСО (3 мл) и  $\text{Et}_3\text{N}$  (5 мл) добавляли  $\text{CuI}$  (9.5 мг, 0.05 ммоль),  $\text{Pd}_2\text{dba}_3$  (18 мг, 0.02 ммоль),  $\text{PPh}_3$  (39 мг, 0.15 ммоль) в атмосфере аргона. В реакционную смесь в течение 1.5 часов при 60 °C порционно прибавляли раствор 4-этинилбензонитрила **339d** (64 мг, 0.5 ммоль) в ДМСО (2 мл). Перемешивание продолжалось в течение 15 часов при 60 °C. Реакционную смесь упаривали без нагревания для удаления  $\text{Et}_3\text{N}$ . Добавляли  $\text{H}_2\text{O}$  (50 мл), образовавшуюся смесь экстрагировали  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (5 × 20 мл). Объединенные органические вытяжки сушили над  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  и отфильтровывали. Растворитель досуха упаривали. Очистку проводили аналогично Методу А. Выход **337d**: 114 мг (49 %); **341d**: 30 мг (26 %).

Соединение **337d** получали как желтый порошок с  $T_{\text{пл}}$  153–155 °C (EtOH).

Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  (250 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ , м.д.: 2.98 (с., 6H), 3.11 (с., 6H), 7.19 (д.,  $J = 8.6$  Гц, 1H), 7.40 (д.,  $J = 8.4$  Гц, 1H), 7.48 (д.,  $J = 8.4$  Гц, 1H), 7.59–7.69 (м., 4H), 7.85 (д.,  $J = 8.6$  Гц, 1H).

Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  (62.9 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ , м.д.: 43.7, 45.8, 93.8, 94.7, 102.4, 111.5, 117.6, 118.7, 125.4, 126.4, 128.9, 131.1, 131.3, 131.5, 132.3, 137.7, 138.0, 151.2, 153.1.

УФ-спектр ( $\text{CHCl}_3$ ),  $\lambda_{\text{max}}$ , нм  $[(\log \epsilon/M^{-1} \text{ см}^{-1})]$ : 284 [4.63], 300 пл [4.61], 314 пл [4.58], 343 пл [4.33], 418 пл [3.80].

HRMS (ESI)  $m/z$ : рассчитано для  $\text{C}_{23}\text{H}_{21}\text{IN}_3^+$   $[\text{M}+\text{H}^+]$  466.0775; найдено 466.0770.

Соединение **341d** получали как оранжевый порошок с  $T_{пл}$  211–212 °С (EtOH).

Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  (250 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ , м.д.: 3.18 (с., 12H), 7.32 (д.,  $J = 8.4$  Гц, 2H), 7.40 (д.,  $J = 8.4$  Гц, 2H), 7.56–7.68 (м., 8H).

Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  (62.9 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ , м.д.: 45.2, 93.3, 95.6, 111.2, 115.0, 118.8, 123.2, 125.0, 129.2, 131.4, 132.0, 132.3, 138.6, 153.4.

УФ-спектр ( $\text{CHCl}_3$ ),  $\lambda_{\max}$ , нм [ $(\log \varepsilon/\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1})$ ]: 306 [4.66], 331 [4.65], 343 [4.74], 436 [4.21].

HRMS (ESI)  $m/z$ : рассчитано для  $\text{C}_{32}\text{H}_{25}\text{N}_4^+$  [ $\text{M}+\text{H}^+$ ] 465.2074; найдено 465.2080.

**2-Йод- $N^1, N^1, N^8, N^8$ -тетраметил-7-((4-нитрофенил)этинил)нафталин-1,8-диамин (337e) и  $N^1, N^1, N^8, N^8$ -Тетраметил-2,7-бис((4-нитрофенил)этинил)нафталин-1,8-диамин (341e):**

*Метод А.* Сухой (4-нитрофенил)ацетиленид меди(I) **340e** (105 мг, 0.5 ммоль) прибавляли к иодиду **317** (513 мг, 1.1 ммоль) в сухом пиридине (5 мл) в атмосфере аргона. Перемешивание продолжалось в течение 20 часов при 80 °С. Растворитель досуха упаривали, остаток очищали методом колоночной хроматографии на  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (2 × 20 см) с *n*-гексан/ $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (5:1, v/v) в качестве элюента. Первая оранжевая фракция с  $R_f = 0.3$ –0.4 давала 73 мг (30 %) соединения **337e**. Вторую красную фракцию с  $R_f = 0.6$ –0.7 выделяли с  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  в качестве элюента, получая соединение **341e** (8 мг, 5 %).

*Метод Б.* К раствору иодида **317** (513 мг, 1.1 ммоль) в ДМСО (3 мл) и  $\text{Et}_3\text{N}$  (5 мл) добавляли  $\text{CuI}$  (9.5 мг, 0.05 ммоль),  $\text{Pd}_2\text{dba}_3$  (18 мг, 0.02 ммоль),  $\text{PPh}_3$  (39 мг, 0.15 ммоль) в атмосфере аргона. В реакционную смесь в течение 1.5 часов при 60 °С порционно прибавляли раствор 1-этинил-4-нитробензола **339e** (74 мг, 0.5 ммоль) в ДМСО (2 мл). Перемешивание продолжалось в течение 15 часов при 60 °С. Реакционную смесь упаривали без нагревания для удаления  $\text{Et}_3\text{N}$ . Добавляли  $\text{H}_2\text{O}$  (50 мл), образовавшуюся смесь экстрагировали  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (5 × 20 мл). Объединенные органические вытяжки сушили над  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  и отфильтровывали. Растворитель досуха упаривали. Очистку проводили аналогично *Методу А*. Выход **337e**: 102 мг (42 %); **341e**: 13 мг (10 %).

Соединение **337e** получали как красный порошок с  $T_{пл}$  121–122 °С (EtOH).

Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  (250 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ , м.д.: 2.99 (с., 6H), 3.12 (с., 6H), 7.19 (д.,  $J = 8.5$  Гц, 1H), 7.41 (д.,  $J = 8.5$  Гц, 1H), 7.48 (д.,  $J = 8.5$  Гц, 1H), 7.68 (д.,  $J = 7.9$  Гц, 2H), 7.86 (д.,  $J = 8.5$  Гц, 1H), 8.25 (д.,  $J = 7.9$  Гц, 2H).

Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  (62.9 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ , м.д.: 43.8, 45.8, 93.7, 95.7, 102.2, 117.4, 123.9, 125.4, 126.4, 130.9, 131.1, 131.2, 131.7, 137.8, 138.1, 147.0, 151.3, 153.3.

УФ-спектр ( $\text{CHCl}_3$ ),  $\lambda_{\max}$ , нм [ $(\log \varepsilon/\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1})$ ]: 273 пл [4.69], 320 [4.54], 357 пл [4.44].

HRMS (ESI)  $m/z$ : рассчитано для  $\text{C}_{22}\text{H}_{21}\text{IN}_3\text{O}_2^+$  [ $\text{M}+\text{H}^+$ ] 486.0673; найдено 486.0678.

Соединение **341e** получали как темно-красные кристаллы с металлическим блеском с  $T_{пл}$  210–211 °С (DCE). Кристаллы, пригодные для PCA, получали при перекристаллизации из DCE.

Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  (250 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ , м.д.: 3.21 (с., 12H), 7.33 (д.,  $J = 8.3$  Гц, 2H), 7.42 (д.,  $J = 8.3$  Гц, 2H), 7.65 (д.,  $J = 8.8$  Гц, 4H), 8.24 (д.,  $J = 8.8$  Гц, 4H).

Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  (62.9 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ , м.д.: 45.3, 93.2, 96.7, 114.7, 123.1, 123.9, 124.7, 131.2, 131.5, 132.1, 138.8, 146.8, 153.6.

УФ-спектр ( $\text{CHCl}_3$ ),  $\lambda_{\text{max}}$ , нм [ $(\log \epsilon/\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1})$ ]: 287 [4.46], 330 [4.66], 365 пл [4.53], 465 [4.28].

HRMS (ESI)  $m/z$ : рассчитано для  $\text{C}_{30}\text{H}_{25}\text{N}_4\text{O}_4^+$  [ $\text{M}+\text{H}^+$ ] 505.1871; найдено 505.1867.

***$N^1, N^1, N^8, N^8$ -Тетраметил-2-(фенилэтинил)-7-((триметилсилил)этинил)-нафталин-1,8-диамин (342a) и 2-этинил- $N^1, N^1, N^8, N^8$ -тетраметил-7-(фенилэтинил)нафталин-1,8-диамин (338a)***: К раствору иодида **337a** (88 мг, 0.2 ммоль) в сухом ДМСО (4 мл) и  $\text{Et}_3\text{N}$  (4 мл) добавляли  $\text{CuI}$  (4 мг, 0.02 ммоль),  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$  (7 мг, 0.01 ммоль) в атмосфере аргона. В реакционную смесь в течение 1 часа при 80 °С порционно прибавляли триметилсилилацетилен (58 мг, 0.08 ммоль, 0.6 ммоль). Перемешивание продолжалось в течение 15 часов при 80 °С. Реакционную смесь упаривали без нагревания для удаления  $\text{Et}_3\text{N}$ . Добавляли  $\text{H}_2\text{O}$  (50 мл), образовавшуюся смесь экстрагировали  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  ( $5 \times 20$  мл). Объединенные органические вытяжки сушили над  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  и отфильтровывали. Растворитель досуха упаривали. Остаток обрабатывали *n*-гексаном (30 мл) и отфильтровывали, фильтрат досуха упаривали. Сырой продукт перекристаллизовывали из  $\text{EtOH}$ . Выход: 74 мг (90 %). Соединение **342a** получали как желтый порошок с  $T_{\text{пл}}$  132–133 °С ( $\text{EtOH}$ ).

Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  (250 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ , м.д.: 0.28 (с., 9H), 3.11 (с., 6H), 3.16 (с., 6H), 7.24–7.44 (м., 7H), 7.52–7.58 (м., 2H).

Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  (62.9 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ , м.д.: 0.1, 44.8, 45.0, 90.8, 94.6, 99.5, 106.4, 116.4, 116.6, 123.2, 123.3, 124.3, 126.0, 128.1, 128.5, 131.1, 131.6, 131.9, 137.8, 152.8, 153.5.

УФ-спектр ( $\text{CHCl}_3$ ),  $\lambda_{\text{max}}$ , нм [ $(\log \epsilon/\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1})$ ]: 281 [4.57], 294 [4.74], 298 пл [4.73], 312 [4.80], 331 пл [4.06], 370 [3.93], 400 [3.98].

HRMS (ESI)  $m/z$ : рассчитано для  $\text{C}_{27}\text{H}_{31}\text{N}_2\text{Si}^+$  [ $\text{M}+\text{H}^+$ ] 411.2251; найдено 411.2254.

Колоночная хроматография на  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ( $2 \times 20$  см) с *n*-гексан/ $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (5:1, v/v) в качестве элюента приводила к полному десилилированию **342a** до **338a**. Соединение **338a** получали как желтый порошок с  $T_{\text{пл}}$  85–86 °С ( $\text{EtOH}$ ).

Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  (250 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ , м.д.: 3.13 (с., 6H), 3.17 (с., 6H), 3.39 (с., 1H), 7.28–7.44 (м., 7H), 7.52–7.59 (м., 2H).

Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  (62.9 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ , м.д.: 44.9, 45.0, 82.6, 84.8, 90.7, 94.7, 115.6, 116.7, 123.3, 123.4, 124.3, 126.0, 128.1, 128.5, 131.1, 131.7, 132.0, 137.9, 152.8, 153.7.

УФ-спектр ( $\text{CHCl}_3$ ),  $\lambda_{\text{max}}$ , нм [ $(\log \epsilon/\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1})$ ]: 291 [4.68], 296 [4.67], 308 [4.77], 393 [3.98].

HRMS (ESI)  $m/z$ : рассчитано для  $\text{C}_{24}\text{H}_{23}\text{N}_2^+$  [ $\text{M}+\text{H}^+$ ] 339.1856; найдено 339.1860.

**2-((4-Метоксифенил)этинил)- $N^1, N^1, N^8, N^8$ -тетраметил-7-((триметилсилил)этинил)нафталин-1,8-диамин (342b) и 2-этинил-7-((4-метоксифенил)этинил)- $N^1, N^1, N^8, N^8$ -тетраметилнафталин-1,8-диамин (338b):** Соединение **342b** получали по аналогичной методике, представленной для соединения **342a**, исходя из иодида **337b** (94 мг, 0.2 ммоль). Выход: 70 мг (80 %). Соединение **342b** получали как желтый порошок с  $T_{пл}$  145–146 °С (EtOH). Спектр ЯМР  $^1H$  (250 МГц,  $CDCl_3$ ),  $\delta$ , м.д.: 0.28 (с., 9H), 3.11 (с., 6H), 3.14 (с., 6H), 3.84 (с., 3H), 7.86–7.94 (м., 2H), 7.24–7.34 (м., 3H), 7.38 (д.,  $J = 8.2$  Гц, 1H), 7.45–7.52 (м., 2H). Спектр ЯМР  $^{13}C$  (62.9 МГц,  $CDCl_3$ ),  $\delta$ , м.д.: 0.1, 44.8, 44.9, 55.5, 89.4, 94.6, 99.5, 106.5, 114.2, 116.5, 116.6, 117.2, 123.3, 123.4, 126.3, 131.6, 131.7, 132.5, 137.6, 152.5, 153.5, 159.6. УФ-спектр ( $CHCl_3$ ),  $\lambda_{max}$ , нм [ $(\log \epsilon/M^{-1} \text{ см}^{-1})$ ]: 302 пл [4.73], 315 [4.80], 340 пл [4.15], 375 [4.00], 398 [4.00].

HRMS (ESI)  $m/z$ : рассчитано для  $C_{28}H_{33}N_2OSi^+$  [ $M+H^+$ ] 441.2357; найдено 441.2364.

Колоночная хроматография на  $Al_2O_3$  ( $2 \times 20$  см) с  $n$ -гексан/ $CH_2Cl_2$  (5:1, v/v) в качестве элюента приводила к полному десилилированию **342b** до **338b**. Соединение **338b** получали как желтый порошок с  $T_{пл}$  121–122 °С (EtOH).

Спектр ЯМР  $^1H$  (250 МГц,  $CDCl_3$ ),  $\delta$ , м.д.: 3.12 (с., 6H), 3.15 (с., 6H), 3.38 (с., 1H), 3.84 (с., 3H), 6.90 (д.,  $J = 8.2$  Гц, 2H), 7.27–7.43 (м., 4H), 7.49 (д.,  $J = 8.2$  Гц, 2H).

Спектр ЯМР  $^{13}C$  (62.9 МГц,  $CDCl_3$ ),  $\delta$ , м.д.: 44.9, 45.0, 55.5, 82.6, 84.8, 89.3, 94.7, 114.2, 115.7, 116.4, 117.3, 123.4, 123.5, 126.2, 131.7, 131.8, 132.5, 137.7, 152.4, 153.6, 159.6.

УФ-спектр ( $CHCl_3$ ),  $\lambda_{max}$ , нм [ $(\log \epsilon/M^{-1} \text{ см}^{-1})$ ]: 297 пл [4.63], 312 [4.72], 338 пл [4.05], 405 пл [3.92].

HRMS (ESI)  $m/z$ : рассчитано для  $C_{25}H_{25}N_2O^+$  [ $M+H^+$ ] 369.1961; найдено 369.1967.

**$N^1, N^1, N^8, N^8$ -Тетраметил-2-((4-(трифторметил)фенил)этинил)-7-((триметилсилил)этинил)нафталин-1,8-диамин (342c) и 2-этинил- $N^1, N^1, N^8, N^8$ -тетраметил-7-((4-(трифторметил)фенил)этинил)нафталин-1,8-диамин (338c):**

Соединение **342c** получали по аналогичной методике, представленной для соединения **342a**, исходя из иодида **337c** (102 мг, 0.2 ммоль). Выход: 81 мг (85 %). Соединение **342c** получали как желтый порошок с  $T_{пл}$  136–137 °С (EtOH).

Спектр ЯМР  $^1H$  (250 МГц,  $CDCl_3$ ),  $\delta$ , м.д.: 0.28 (с., 9H), 3.11 (с., 6H), 3.16 (с., 6H), 7.23–7.41 (м., 4H), 7.62 (с., 4H).

Спектр ЯМР  $^{13}C$  (62.9 МГц,  $CDCl_3$ ),  $\delta$ , м.д.: 0.1, 44.9, 45.1, 93.2, 93.5, 99.8, 106.4, 115.6, 116.5, 123.1, 123.3, 124.2 (кв.,  $J = 272.1$  Гц), 125.5 (кв.,  $J = 3.8$  Гц), 125.7, 128.2, 129.6 (кв.,  $J = 32.6$  Гц), 131.2, 131.5, 132.3, 138.2, 153.3, 153.5.

УФ-спектр ( $CHCl_3$ ),  $\lambda_{max}$ , нм [ $(\log \epsilon/M^{-1} \text{ см}^{-1})$ ]: 280 пл [4.55], 294 [4.69], 304 пл [4.64], 316 [4.71], 408 [4.02].

HRMS (ESI)  $m/z$ : рассчитано для  $C_{28}H_{30}F_3N_2Si^+$  [ $M+H^+$ ] 479.2125; найдено 479.2127.



Колоночная хроматография на  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ( $2 \times 20$  см) с *n*-гексан/ $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (5:1, v/v) в качестве элюента приводила к полному десилилированию **342c** до **338c**. Соединение **338c** получали как желтый порошок с  $T_{\text{пл}}$  78–79 °С (EtOH).

Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  (250 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ , м.д.: 3.12 (с., 6H), 3.17 (с., 6H), 3.39 (с., 1H), 7.27–7.42 (м., 4H), 7.62 (с., 4H).

Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  (62.9 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ , м.д.: 44.9, 45.1, 82.8, 84.7, 93.3, 93.4, 115.6, 115.7, 123.3, 123.4, 124.2 (кв.,  $J = 272.1$  Гц), 125.5 (кв.,  $J = 3.9$  Гц), 125.7, 128.1, 129.7 (кв.,  $J = 32.6$  Гц), 131.2, 131.6, 132.4, 138.2, 153.3, 153.7.

УФ-спектр ( $\text{CHCl}_3$ ),  $\lambda_{\text{max}}$ , нм [ $(\log \varepsilon/\text{M}^{-1} \text{ см}^{-1})$ ]: 276 пл [4.58], 291 [4.70], 299 пл [4.68], 313 [4.75], 400 [4.08].

HRMS (ESI)  $m/z$ : рассчитано для  $\text{C}_{25}\text{H}_{22}\text{F}_3\text{N}_2^+$  [ $\text{M}+\text{H}^+$ ] 407.1730; найдено 407.1730.

**4-((1,8-Бис(диметиламино)-7-((триметилсилил)этинил)нафталин-2-ил)-этинил)бензонитрил (342d) и 4-((1,8-бис(диметиламино)-7-этинилнафталин-2-ил)этинил)бензонитрил (338d)**: Соединение **342d** получали по аналогичной методике, представленной для соединения **342a**, исходя из иодида **337d** (93 мг, 0.2 ммоль). Выход: 72 мг (83 %). Соединение **342d** получали как желтый порошок с  $T_{\text{пл}}$  170–172 °С (EtOH).

Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  (250 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ , м.д.: 0.27 (с., 9H), 3.11 (с., 6H), 3.15 (с., 6H), 7.22–7.38 (м., 4H), 7.56–7.67 (м., 4H).

Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  (62.9 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ , м.д.: 0.0, 44.9, 45.1, 93.0, 95.8, 99.8, 106.3, 111.0, 114.9, 116.3, 118.8, 123.0, 123.2, 125.3, 129.3, 131.4 (2C), 132.2, 132.5, 138.3, 153.5 (2C).

УФ-спектр ( $\text{CHCl}_3$ ),  $\lambda_{\text{max}}$ , нм [ $(\log \varepsilon/\text{M}^{-1} \text{ см}^{-1})$ ]: 283 пл [4.56], 294 [4.62], 307 [4.62], 325 [4.63], 413 [4.06], 442 пл [3.98].

HRMS (ESI)  $m/z$ : рассчитано для  $\text{C}_{28}\text{H}_{29}\text{N}_3\text{Si}^+$  [ $\text{M}+\text{H}^+$ ] 436.2204; найдено 436.2206.

Колоночная хроматография на  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ( $2 \times 20$  см) с *n*-гексан/ $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (5:1, v/v) в качестве элюента приводила к полному десилилированию **342d** до **338d**. Соединение **338d** получали как желтый порошок с  $T_{\text{пл}}$  138–139 °С (EtOH).

Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  (250 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ , м.д.: 3.12 (с., 6H), 3.16 (с., 6H), 3.39 (с., 1H), 7.26–7.39 (м., 4H), 7.56–7.67 (м., 4H).

Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  (62.9 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ , м.д.: 44.9, 45.2, 82.9, 84.6, 93.1, 95.7, 111.0, 115.0, 115.4, 118.8, 123.1, 123.2, 125.3, 129.2, 131.4, 131.5, 132.2, 132.7, 138.4, 153.4, 153.7.

УФ-спектр ( $\text{CHCl}_3$ ),  $\lambda_{\text{max}}$ , нм [ $(\log \varepsilon/\text{M}^{-1} \text{ см}^{-1})$ ]: 288 [4.60], 307 [4.62], 321 [4.64], 407 [4.08], 441 пл [4.08].

HRMS (ESI)  $m/z$ : рассчитано для  $\text{C}_{25}\text{H}_{22}\text{N}_3^+$  [ $\text{M}+\text{H}^+$ ] 364.1808; найдено 364.1814.

**$N^1, N^1, N^8, N^8$ -Тетраметил-2-((4-нитрофенил)этинил)-7-((триметилсилил)-этинил)нафталин-1,8-диамин (342e) и 2-этинил- $N^1, N^1, N^8, N^8$ -тетраметил-7-((4-**

**нитрофенил)этинил)нафталин-1,8-диамин (338e)**: Соединение **342e** получали по аналогичной методике, представленной для соединения **342a**, исходя из иодида **337e** (97 мг, 0.2 ммоль). Выход: 76 мг (83 %). Соединение **342e** получали как красный порошок с  $T_{пл}$  142–144 °С (EtOH).

Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  (250 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ , м.д.: 0.27 (с., 9H), 3.12 (с., 6H), 3.17 (с., 6H), 7.23–7.39 (м., 4H), 7.60–7.68 (м., 2H), 8.19–8.27 (м., 2H).

Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  (62.9 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ , м.д.: 0.0, 44.9, 45.2, 93.0, 97.0, 99.9, 106.2, 114.6, 116.3, 122.9, 123.2, 123.9, 125.2, 131.3(5), 131.3(9), 131.5, 132.7, 138.4, 146.7, 153.5, 153.6.

УФ-спектр ( $\text{CHCl}_3$ ),  $\lambda_{\text{max}}$ , нм [ $(\log \varepsilon/\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1})$ ]: 281 пл [4.54], 290 [4.60], 331 [4.47], 408 [4.03], 460 пл [3.86].

HRMS (ESI)  $m/z$ : рассчитано для  $\text{C}_{27}\text{H}_{30}\text{N}_3\text{O}_2\text{Si}^+$  [ $\text{M}+\text{H}^+$ ] 456.2102; найдено 456.2103.

Колоночная хроматография на  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ( $2 \times 20$  см) с *n*-гексан/ $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (5:1, v/v) в качестве элюента приводила к полному десилилированию **342e** до **338e**. Соединение **338e** получали как красный порошок с  $T_{пл}$  118–119 °С (EtOH).

Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  (250 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ , м.д.: 3.12 (с., 6H), 3.17 (с., 6H), 3.39 (с., 1H), 7.26–7.40 (м., 4H), 7.60–7.68 (м., 2H), 8.19–8.26 (м., 2H).

Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  (62.9 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ , м.д.: 45.0, 45.2, 82.9, 84.6, 93.0, 96.9, 114.8, 115.4, 123.1, 123.2, 123.9, 125.2, 131.3, 131.4(9), 131.5(2), 132.8, 138.5, 146.8, 153.6, 153.7.

УФ-спектр ( $\text{CHCl}_3$ ),  $\lambda_{\text{max}}$ , нм [ $(\log \varepsilon/\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1})$ ]: 275 пл [4.52], 284 [4.56], 328 [4.49], 404 [4.05], 456 пл [3.92].

HRMS (ESI)  $m/z$ : рассчитано для  $\text{C}_{24}\text{H}_{22}\text{N}_3\text{O}_2^+$  [ $\text{M}+\text{H}^+$ ] 384.1707; найдено 384.1713.

**7,7'-(Бута-1,3-диин-1,4-диил)бис( $N^1, N^1, N^8, N^8$ -тетраметил-2-(фенилэтинил)-нафталин-1,8-диамин) (13a)**: Смесь ацетилен **338a** (94 мг, 0.3 ммоль),  $\text{CuI}$  (29 мг, 0.15 ммоль) и TMEDA (45 мкл, 0.3 ммоль) в 5 мл  $\text{HNPr}_2^i$  перемешивали в течение 20 часов на воздухе при комнатной температуре. Реакционную смесь упаривали без нагревания, остаток очищали методом колоночной хроматографии на  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ( $2 \times 20$  см) с  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  в качестве элюента. Оранжевая фракция с  $R_f = 0.3$  давала 59 мг (63 %) соединения **13a** – желто-оранжевые кристаллы с  $T_{пл}$  208–209 °С (EtOAc).

Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  (600 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ , м.д.: 3.18(0) (с., 12H), 3.18(1) (с., 12H), 7.27 (д.д.,  $J = 8.3$ , 0.5 Гц, 2H), 7.30 (д.д.,  $J = 8.2$ , 0.5 Гц, 2H), 7.32–7.39 (м., 8H), 7.41 (д.,  $J = 8.3$  Гц, 2H), 7.53–7.55 (м., 2H), 7.55–7.56 (м., 2H).

Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  (150 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ , м.д.: 45.0, 45.2, 80.2, 84.1, 90.8, 94.8, 114.7, 116.4, 123.0, 123.1, 124.3, 125.2, 128.1, 128.6, 131.1, 131.8, 132.1, 138.1, 152.7, 154.6.

УФ-спектр ( $\text{CHCl}_3$ ),  $\lambda_{\text{max}}$ , нм [ $(\log \varepsilon/\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1})$ ]: 308 пл [4.93], 323 [5.04], 337 пл [4.92], 432 [4.51].

HRMS (ESI)  $m/z$ : рассчитано для  $\text{C}_{48}\text{H}_{43}\text{N}_4^+$  [ $\text{M}+\text{H}^+$ ] 675.3482; найдено 675.3482; рассчитано для  $\text{C}_{48}\text{H}_{44}\text{N}_4^{2+}$  [ $\text{M}+2\text{H}^+$ ] 338.1778; найдено 338.1771.

**7,7'-(Бута-1,3-диин-1,4-диил)бис(2-((4-метоксифенил)этинил)- $N^1, N^1, N^8, N^8$ -**

**тетраметилнафталин-1,8-диамин) (13b):** Соединение **13b** получали по аналогичной методике, представленной для соединения **13a**, исходя из ацетиленов **338b** (103 мг, 0.3 ммоль). Выход: 66 мг (64 %). Соединение **13b** получали как желто-оранжевые кристаллы с  $T_{пл}$  204–205 °С (EtOAc). Кристаллы (желтые призмы), пригодные для PCA, получали при медленном упаривании из раствора  $CHCl_3/EtOAc$ .

Спектр ЯМР  $^1H$  (600 МГц,  $CDCl_3$ ),  $\delta$ , м.д.: 3.16 (с., 12H), 3.17 (с., 12H), 3.84 (с., 6H), 6.90 (м., 4H), 7.27 (д.,  $J = 8.3$  Гц, 2H), 7.29 (д.,  $J = 8.3$  Гц, 2H), 7.35 (д.,  $J = 8.3$  Гц, 2H), 7.39 (д.,  $J = 8.3$  Гц, 2H), 7.47–7.49 (м., 4H).

Спектр  $^{13}C$  (150 МГц,  $CDCl_3$ ),  $\delta$ , м.д.: 45.0, 45.2, 55.5, 80.2, 84.1, 89.4, 94.7, 114.3, 114.8, 116.5, 116.9, 123.1, 123.2, 125.5, 131.6, 132.1, 132.5, 137.9, 152.4, 154.6, 159.7.

УФ-спектр ( $CHCl_3$ ),  $\lambda_{max}$ , нм [ $(\log \epsilon/M^{-1} \text{ см}^{-1})$ ]: 327 [5.10], 338 пл [5.02], 423 [4.54].

HRMS (ESI)  $m/z$ : рассчитано для  $C_{50}H_{47}N_4O_2^+$  [M+H<sup>+</sup>] 735.3694; найдено 735.3694; рассчитано для  $C_{50}H_{48}N_4O_2^{2+}$  [M+2H<sup>+</sup>] 368.1883; найдено 368.1883.

**7,7'-(Бута-1,3-диин-1,4-диил)бис( $N^1, N^1, N^8, N^8$ -тетраметил-2-((4-**

**(трифторметил)фенил)этинил)нафталин-1,8-диамин) (13c):** Соединение **13c** получали по аналогичной методике, представленной для соединения **13a**, исходя из ацетиленов **338c** (101 мг, 0.25 ммоль). Выход: 65 мг (64 %). Соединение **13c** получали как желтые иглы с  $T_{пл}$  224–225 °С (EtOAc).

Спектр ЯМР  $^1H$  (600 МГц,  $CDCl_3$ ),  $\delta$ , м.д.: 3.18(0) (с., 12H), 3.18(3) (с., 12H), 7.27 (д.д.,  $J = 8.3, 0.5$  Гц, 2H), 7.30 (д.д.,  $J = 8.3, 0.5$  Гц, 2H), 7.37–7.40 (м., 4H), 7.62 (с., 8H).

Спектр ЯМР  $^{13}C$  (150 МГц,  $CDCl_3$ ),  $\delta$ , м.д.: 45.1, 45.2, 80.3, 84.1, 93.4, 93.5, 114.6, 115.3, 123.0, 123.1, 124.2 (кв.,  $J = 272.1$  Гц), 124.9, 125.5 (кв.,  $J = 3.7$  Гц), 128.1, 129.7 (кв.,  $J = 32.6$  Гц), 131.2, 132.0, 132.2, 138.4, 153.2, 154.6.

УФ-спектр ( $CHCl_3$ ),  $\lambda_{max}$ , нм [ $(\log \epsilon/M^{-1} \text{ см}^{-1})$ ]: 315 пл [4.99], 327 [5.06], 340 пл [4.98], 437 [4.64].

HRMS (ESI)  $m/z$ : рассчитано для  $C_{50}H_{41}F_6N_4^+$  [M+H<sup>+</sup>] 811.3230; найдено 811.3230; рассчитано для  $C_{50}H_{42}F_6N_4^{2+}$  [M+2H<sup>+</sup>] 406.1651; найдено 406.1659.

**4,4'-((Бута-1,3-диин-1,4-диил)бис(1,8-бис(диметиламино)нафталин-7,2-диил))бис(этин-2,1-**

**диил))добензонитрил (13d):** Соединение **13d** получали по аналогичной методике, представленной для соединения **13a**, исходя из ацетиленов **338d** (109 мг, 0.3 ммоль). Выход: 72 мг (66 %). Соединение **13d** получали как оранжевые кристаллы с  $T_{пл}$  230–232 °С (разл.) (DCE). Кристаллы (оранжевые призмы), пригодные для PCA, получали при медленном упаривании из раствора  $CHCl_3/EtOAc$ .

Спектр ЯМР  $^1H$  (600 МГц,  $CDCl_3$ ),  $\delta$ , м.д.: 3.17 (с., 12H), 3.18 (с., 12H), 7.26 (д.д.,  $J = 8.3, 0.5$  Гц, 2H), 7.29 (д.д.,  $J = 8.3, 0.5$  Гц, 2H), 7.37 (д.,  $J = 7.0$  Гц, 2H), 7.39 (д.,  $J = 7.0$  Гц, 2H), 7.58–7.60 (м., 4H), 7.63–7.66 (м., 4H).

Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  (150 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ , м.д.: 45.1(8), 45.2(4), 80.3, 84.0, 93.2, 95.8, 111.2, 114.4, 114.7, 118.8, 122.9, 123.0, 124.6, 129.2, 131.4, 131.9, 132.3, 132.5, 138.6, 153.4, 154.6.

УФ-спектр ( $\text{CHCl}_3$ ),  $\lambda_{\text{max}}$ , нм  $[(\log \varepsilon/\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1})]$ : 318 [5.04], 326 [5.04], 338 [5.06], 385 пл [4.51], 449 [4.54].

HRMS (ESI)  $m/z$ : рассчитано для  $\text{C}_{50}\text{H}_{41}\text{N}_6^+$   $[\text{M}+\text{H}^+]$  725.3387; найдено 725.3393; рассчитано для  $\text{C}_{50}\text{H}_{42}\text{N}_6^{2+}$   $[\text{M}+2\text{H}^+]$  363.1730; найдено 363.1726.

**7,7'-(Бута-1,3-диин-1,4-диил)бис( $N^1, N^1, N^8, N^8$ -тетраметил-2-((4-нитрофенил)-**

**этинил)нафталин-1,8-диамин) (13e)**: Соединение **13e** получали по аналогичной методике, представленной для соединения **13a**, исходя из ацетиленов **338e** (115 мг, 0.3 ммоль). Выход: 73 мг (64 %). Соединение **13e** получали как малиновые кристаллы с  $T_{\text{пл}}$  234–235 °С (разл.) (DCE). Кристаллы (темно-красные призмы), пригодные для РСА, получали при медленном упаривании из раствора  $\text{CHCl}_3/\text{EtOAc}$ .

Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  (600 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ , м.д.: 3.18 (с., 12H), 3.20 (с., 12H), 7.27 (д.,  $J = 8.2$  Гц, 2H), 7.29 (д.,  $J = 8.2$  Гц, 2H), 7.38–7.40 (м., 4H), 7.63–7.66 (м., 4H), 8.22–8.25 (м., 4H).

Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  (150 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ , м.д.: 45.2, 45.3, 80.4, 84.1, 93.2, 96.9, 114.4, 122.9, 123.0, 123.9, 124.5, 131.3, 131.5, 132.0, 132.6, 138.7, 146.9, 153.5, 154.6.

УФ-спектр ( $\text{CHCl}_3$ ),  $\lambda_{\text{max}}$ , нм  $[(\log \varepsilon/\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1})]$ : 310 [4.83], 332 [4.86], 453 [4.58].

HRMS (ESI)  $m/z$ : рассчитано для  $\text{C}_{48}\text{H}_{41}\text{N}_6\text{O}_4^+$   $[\text{M}+\text{H}^+]$  765.3184; найдено 765.3180.

**Гидротетрафторбораты бутадиеновых олигомеров «протонной губки»**. Диины **13a–e** (0.025 ммоль) растворяли в  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (5–6 мл), прибавляли 40 %-ный водный раствор  $\text{HBF}_4$  (2.5 экв.). Реакционную смесь тщательно перемешивали в течение нескольких минут и разбавляли двукратным объемом  $\text{Et}_2\text{O}$ . Образовавшийся осадок отфильтровывали, промывали  $\text{Et}_2\text{O}$  и высушивали под вакуумом, получая целевые соли с высокими выходами.

**13a·2HBF<sub>4</sub>**: 79 % (16 мг из 16 мг **13a**); серый порошок, темнеет выше 225 °С и не плавится до 300 °С.

Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  (600 МГц,  $\text{DMSO-d}_6$ ),  $\delta$ , м.д.: 3.45 (д.,  $J = 2.1$  Гц, 12H), 3.54 (д.,  $J = 2.9$  Гц, 12H), 7.54–7.58 (м., 6H), 7.75–7.79 (м., 4H), 7.96 (д.,  $J = 8.5$  Гц, 2H), 7.98 (д.,  $J = 8.5$  Гц, 2H), 8.21–8.27 (м., 4H), 19.76 (с., 2H).

Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  (62.9 МГц,  $\text{DMSO-d}_6$ ),  $\delta$ , м.д.: 42.8, 43.0, 80.8, 82.9, 84.9, 100.8, 116.6, 118.5, 120.7, 120.9, 129.0, 129.6, 129.8, 130.2, 131.4, 132.6, 133.0, 134.9, 143.0, 146.8.

УФ-спектр ( $\text{CH}_3\text{CN}$ ),  $\lambda_{\text{max}}$ , нм  $[(\log \varepsilon/\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1})]$ : 286 пл [4.67], 306 [4.77], 316 [4.77], 328 пл [4.72], 345 [4.49], 371 [4.39], 382 пл [4.28].

**13b·2HBF<sub>4</sub>**: 78 % (17 мг из 17 мг **13b**); светло-серый порошок, темнеет выше 222 °С и не плавится до 300 °С.

Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  (600 МГц, ДМСО- $d_6$ ),  $\delta$ , м.д.: 3.44 (д.,  $J = 2.1$  Гц, 12H), 3.53 (д.,  $J = 3.0$  Гц, 12H), 3.85 (с., 6H), 7.08–7.12 (м., 4H), 7.69–7.73 (м., 4H), 7.92 (д.,  $J = 8.5$  Гц, 2H), 7.96 (д.,  $J = 8.5$  Гц, 2H), 8.21 (д.,  $J = 4.2$  Гц, 2H), 8.22 (д.,  $J = 4.2$  Гц, 2H), 19.73 (с., 2H).

Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  (62.9 МГц, ДМСО- $d_6$ ),  $\delta$ , м.д.: 42.7, 43.0, 55.5, 80.9, 82.9, 84.0, 101.4, 112.8, 114.8, 116.7, 118.9, 120.8, 129.5, 129.7, 132.5, 133.0, 133.2, 134.7, 142.4, 146.8, 160.7.

УФ-спектр ( $\text{CH}_3\text{CN}$ ),  $\lambda_{\text{max}}$ , нм  $[(\log \varepsilon/\text{M}^{-1} \text{ см}^{-1})]$ : 273 [4.56], 283 [4.56], 309 пл [4.64], 326 [4.75], 341 [4.78], 370 [4.48], 386 пл [4.31].

**13c·2HBF<sub>4</sub>**: 86 % (21 мг из 20 мг **13c**); бледно-желтый порошок, темнеет выше 228 °С и не плавится до 300 °С.

Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  (600 МГц, ДМСО- $d_6$ ),  $\delta$ , м.д.: 3.47 (д.,  $J = 2.2$  Гц, 12H), 3.53 (д.,  $J = 2.8$  Гц, 12H), 7.92 (д.,  $J = 8.2$  Гц, 4H), 7.96–8.03 (м., 8H), 8.25 (д.,  $J = 8.7$  Гц, 2H), 8.27 (д.,  $J = 8.7$  Гц, 2H), 19.73 (с., 2H).

Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  (62.9 МГц, ДМСО- $d_6$ ),  $\delta$ , м.д.: 42.9, 43.1, 80.8, 83.0, 87.0, 98.9, 116.7, 118.0, 120.8, 123.8 (кв.,  $J = 272.5$  Гц), 125.2, 125.9 (кв.,  $J = 3.1$  Гц), 129.6, 129.8, 129.9 (кв.,  $J = 32.1$  Гц), 132.3, 132.9, 133.1, 135.1, 143.7, 146.8.

УФ-спектр ( $\text{CH}_3\text{CN}$ ),  $\lambda_{\text{max}}$ , нм  $[(\log \varepsilon/\text{M}^{-1} \text{ см}^{-1})]$ : 290 пл [4.74], 312 [4.80], 320 [4.80], 331 пл [4.73], 347 пл [4.51], 371 [4.38], 382 пл [4.30].

**13d·2HBF<sub>4</sub>**: 76 % (17 мг из 18 мг **13d**); бежевый порошок, темнеет выше 227 °С и не плавится до 300 °С.

Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  (600 МГц, ДМСО- $d_6$ ),  $\delta$ , м.д.: 3.46 (д.,  $J = 2.2$  Гц, 12H), 3.52 (д.,  $J = 2.8$  Гц, 12H), 7.95–7.98 (м., 4H), 7.99–8.01 (м., 4H), 8.02–8.06 (м., 4H), 8.25 (д.,  $J = 8.8$  Гц, 2H), 8.27 (д.,  $J = 8.8$  Гц, 2H), 19.76 (с., 2H).

Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  (62.9 МГц, ДМСО- $d_6$ ),  $\delta$ , м.д.: 43.0, 43.1, 80.8, 83.0, 88.3, 98.8, 112.3, 116.7, 117.9, 118.2, 120.7, 125.7, 129.6, 129.8, 132.3, 132.8, 132.9(5), 133.0(4), 135.2, 143.8, 146.8.

УФ-спектр ( $\text{CH}_3\text{CN}$ ),  $\lambda_{\text{max}}$ , нм  $[(\log \varepsilon/\text{M}^{-1} \text{ см}^{-1})]$ : 285 пл [4.60], 305 пл [4.73], 321 [4.76], 339 [4.71], 371 [4.33], 383 пл [4.24].

**13e·2HBF<sub>4</sub>**: 80 % (19 мг из 19 мг **13e**); серый порошок, темнеет выше 230 °С и не плавится до 300 °С.

Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  (600 МГц, ДМСО- $d_6$ ),  $\delta$ , м.д.: 3.47 (д.,  $J = 2.3$  Гц, 12H), 3.53 (д.,  $J = 2.8$  Гц, 12H), 8.01 (д.,  $J = 8.5$  Гц, 2H), 8.02 (д.,  $J = 8.5$  Гц, 2H), 8.04–8.07 (м., 4H), 8.26 (д.,  $J = 8.8$  Гц, 2H), 8.28 (д.,  $J = 8.8$  Гц, 2H), 8.36–8.40 (м., 4H), 19.77 (с., 2H).

Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  (62.9 МГц, ДМСО- $d_6$ ),  $\delta$ , м.д.: 43.0, 43.1, 80.8, 83.1, 89.0, 98.5, 116.6, 117.8, 120.8, 124.0, 127.6, 129.7, 129.8, 132.8, 133.0, 133.1, 135.2, 144.0, 146.8, 147.8.

УФ-спектр ( $\text{CH}_3\text{CN}$ ),  $\lambda_{\text{max}}$ , нм  $[(\log \varepsilon/\text{M}^{-1} \text{ см}^{-1})]$ : 284 пл [4.36], 307 пл [4.46], 325 [4.54], 347 [4.56], 369 пл [4.37], 384 пл [4.19].

## Заключение

1. Осуществлен синтез серии ранее неизвестных олиго(арилден-этиниленов) (ОАЭ) на основе «протонной губки», в которых два, три или четыре фрагмента 1,8-бис(диметиламино)нафталина (ДМАН) связаны ацетиленовыми мостиками через положения 2, 4 и 7. Олигомеры получены сочетанием по Соногашире этинил- и йодпроизводных ДМАН. Синтезированные тримеры и тетрамер, в которых нафталиновые ядра связаны через положения 2 и 7, – производные ранее неизвестного типа олиго(нафтилен-этиниленов).
2. Сравнение спектров поглощения полученных олигомеров со спектрами динафтилацетиленов показало, что введение диметиламиногрупп в *перу*-положения нафталиновых колец приводит к существенному сдвигу максимума поглощения в красную область и снижению потенциалов окисления. Димер и тример, в которых фрагменты ДМАН связаны ацетиленовыми группами через положения 2 и 7, имеют более длинноволновые максимумы поглощения по сравнению с изомерами с типами связывания 2,4', 4,4', 2,2',7',4'' и 4,2',7',4''. Увеличение длины олигомера приводит к уменьшению оптической ширины запрещенной зоны.
3. Специфика «протонной губки» как сильного и слабонуклеофильного основания создает возможности для настройки свойств олигомеров за счет их протонирования и структурных вариаций. Рентгеноструктурные, спектральные, кислотно-основные и окислительно-восстановительные исследования в сочетании с квантово-химическими расчетами выявили большие различия между солями и основаниями синтезированных олигомеров. В частности, полностью протонированные олигомеры, в отличие от оснований, имеют жесткую стержнеобразную структуру и проявляют флуоресцентную активность.
4. Показана возможность селективного монопротонирования 4,2',7',4''-тримера по центральному фрагменту ДМАН и выделения (в виде тетрафторбората) первого стабильного олигомерного монокатиона. Полученная соль представляет собой пуш-пульную систему типа донор–акцептор–донор (D–A–D); красный цвет этой соли весьма необычен для «протонных губок», не содержащих сильных электроноакцепторных заместителей, сопряженных с диметиламиногруппами.
5. Рентгеноструктурный анализ полностью протонированного 4,2',7',4''-тримера (трис(тетрафторбората)), кристаллы которого были выращены из ДМФА, выявил редкий случай образования водородной связи между NH-протоном центрального звена ДМАН и молекулой ДМФА в ущерб образованию водородной связи с анионом  $\text{BF}_4^-$ . Этот факт дает основание рассматривать данный трикатион как модель рецептора для селективного распознавания различных нуклеофильных частиц в кристаллах.

6. Окислительной димеризацией разнообразных 2- и 4-этинилпроизводных ДМАН по Глазеру-Хею получена серия ранее неизвестных 1,4-диарил-1,3-бутадиinov, содержащих два и четыре фрагмента ДМАН.

Найдена существенная разница в реакционной способности изомерных диinov. Показано, что нагревание 4,4'-(бута-1,3-диин-1,4-диил)бис( $N^1, N^1, N^8, N^8$ -тетраметилнафталин-1,8-диамина) с анилином в присутствии  $CuCl$  приводит к гетероциклизации в  $N$ -фенилпиррол, замещенный по положениям 2 и 5 остатками ДМАН. В тех же условиях 2,2'-изомер трансформируется в производное 2,2'-дibenzo[ $g$ ]индола через нуклеофильную атаку  $NMe_2$  группы на активированную металлокатализатором *орто*  $C\equiv C$  связь с последующим элиминированием  $N$ -метильной группы. По данным рентгеноструктурного анализа, полученное производное 2,2'-дibenzo[ $g$ ]индола существует в кристаллах в необычной для биариллов цисоидной конформации.

1,4-Диарил-1,3-бутадиины на основе ДМАН демонстрируют bathochromный сдвиг максимумов поглощения на 44–80 нм по сравнению с 1,4-динафтил-1,3-бутадиинами. Исследования синтезированных диinov методами электронной спектроскопии и ЦВА выявили лишь слабое влияние длины  $\pi$ -сопряженной системы на ширину запрещенной зоны и окислительно-восстановительные свойства.

7. Синтезирован и охарактеризован ряд новых 1,4-диарил-1,3-бутадиinov на основе ДМАН, несущих в положениях 7 и 7' арилэтинильные заместители различной электронной природы. Бутадиины с акцепторными заместителями в арилэтинильном фрагменте представляют собой пуш-пульные системы  $A-D-D-A$  типа. 1,4-Диарил-1,3-бутадиины на основе ДМАН с электронодонорными заместителями в арилэтинильном фрагменте могут быть превращены в пуш-пульные системы  $D-A-A-D$  типа путем протонирования звеньев ДМАН.

**Перспективы дальнейшей разработки темы.** Полученные в данной работе олигомеры на основе «протонной губки» продемонстрировали перспективные оптические и электрохимические свойства, а также возможность их изменения/настройки путем полного или частичного протонирования. Исходя из этого, значительный интерес представляет дальнейшее исследование данного ряда олигомеров в роли полупроводящих материалов в твердом виде. Многообещающим является возможность проявления протонной проводимости при возникновении упорядоченной поликатионной структуры под действием внешнего электрического поля.

### Список сокращений и условных обозначений

2,2'-bpy – 2,2'-бипиридин

Ac – ацетил

acac – ацетилацетон

AIBN – азобисизобутиронитрил

aq. – водный раствор (англ. aqueous)

Ar – арил

B2C2 – 1,2-бис(4',4',5',5'-тетраметил[1',3',2']диоксаборолан-2'-ил)-этин

BHT – 2,6-ди-*трет*-бутил-4-метил-фенол

Bu – бутил

Bu<sup>t</sup> – *трет*-бутил

cat. – катализатор (англ. catalyst)

COD – циклооктадиен

Cy – циклогексил

DABCO – 1,4-диазабцикло[2.2.2]октан

dba - дибензилиденацетон

DBU – 1,8-диазабцикло[5.4.0]ундец-7-ен

DCE – дихлорэтан

DMA – диметилацетамид

DMF, ДМФА – диметилформамид

DMSO, ДМСО – диметилсульфоксид

DMTS – диметилтексилсилильная группа

dppb – 1,4-бис(дифенилфосфино)бутан

dppf – 1,1'-бис(дифенилфосфино)ферроцен

dppp – 1,3-бис(дифенилфосино)пропан

eqv., экв. – эквивалент (англ. equivalent)

Et – этил

Het – гетарил

HRMS – масс-спектрометрия высокого разрешения (англ. high resolution mass spectrometry)

LDA – диизопропиламид лития

LiHMDS – бис(триметилсилил)амид лития

liq. – жидкий (англ. liquid)

MCH – метилциклогексан

Me – метил



MLCT – процесс переноса заряда металл-лиганд (англ. metal to ligand charge transfer)

Naph – нафтил

NMP – *N*-метил-2-пирролидон

NPS – наночастицы (англ. nanoparticles)

ONf – наофлат

OTf – трифлат

Ph – фенил

$pK_a$  – показатель константы кислотности

Pr – пропил

$Pr^i$  – *изо*-пропил

Ps - полистирол

Pу – пиридин

rt – комнатная температура (англ. room temperature)

solv. – растворитель (англ. solvent)

(S)-QUINAP – (S)-(-)-1-(2-дифенилфосфино-1-нафтил)изохинолин

ТВАА – ацетат тетра-*n*-бутиламмония

ТВАF – фторид тетра-*n*-бутиламмония

ТЕДЕТА - тетраэтилдиетилентриамин

THF, ТГФ – тетрагидрофуран

ТИСТ – скрученный внутримолекулярный перенос заряда (англ. twisted intramolecular charge transfer)

TMEDA – тетраметилэтилендиамин

TRPMS – трифенилфосфинмоно-*мета*-сульфонат натрия

Ts – тозил

$T_{пл}$  – температура плавления

ВВС – внутримолекулярная водородная связь

ВС – водородная связь

ВЗМО – высшая занятая молекулярная орбиталь

д. – дублет

д.д. – дублет дублетов

ДМАН – 1,8-бис(диметиламино)нафталин, «протонная губка»

ЖК – жидкокристаллический

кв. – квартет

КПЗ – комплекс с переносом заряда

м. - мультиплет

м.д., ppm – миллионные доли

мол.% – мольные проценты

НСМО – низшая свободная молекулярная орбиталь

ОАЭ – олиго(арилен-этилены)

ПАВ – поверхностно-активные вещества

пл – плечо

РСА – рентгеноструктурный анализ

с. – синглет

т. – триплет

УФ-спектроскопия – ультрафиолетовая (электронная) спектроскопия

уш.с. – уширенный синглет

ЦВА – циклическая вольтамперометрия

ЯМР-спектроскопия – спектроскопия ядерного магнитного резонанса

$\lambda_{\max}^{\text{abs}}$  – длиноволновой максимум абсорбции

$\lambda_{\max}^{\text{em}}$  – длиноволновой максимум эмиссии

## Список литературы

1. Forrest, R. S. Special issue on organic electronics and optoelectronics / S. R. Forrest, M. E. Thompson, Eds. // *Chem. Rev.* – 2007. – Vol. 107. – P. 923 – 1386.
2. Miller, R. D. Special issue on material for electronics / R. D. Miller, E. A. Chandross, Eds. // *Chem. Rev.* – 2010. – Vol. 110. – P. 1 – 574.
3. Shirakawa, H. Synthesis of electrically conducting organic polymers: halogen derivatives of polyacetylene,  $(\text{CH})_x$  / H. Shirakawa, E. J. Louis, A. G. MacDiarmid, C. K. Chiang, et al. // *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* – 1977. – P. 578 – 580.
4. Silvestri, F. Acetylene-Based Materials in Organic Photovoltaics / F. Silvestri, A. Marrocchi // *Int. J. Mol. Sci.* – 2010. – Vol. 11. – P. 1471 – 1508.
5. Grimsdale, A. C. Synthesis of Light-Emitting Conjugated Polymers for Applications in Electroluminescent Devices / A. C. Grimsdale, K. L. Chan, R. E. Martin, P. G. Jokisz, et al. // *Chem. Rev.* – 2009. – Vol. 109. – P. 897 – 1091.
6. Schön, J. H. A Light-Emitting Field-Effect Transistor / J. H. Schön, A. Dodabalapur, C. Kloc, B. Batlogg // *Science* – 2000. – Vol. 290. – P. 963 – 965.
7. Matsunaga, Y. Excited-state and photoelectrochemical behavior of pyrene-linked phenyleneethynylene oligomer / Y. Matsunaga, K. Takechi, T. Akasaka, A. R. Ramesh, et al. // *J. Phys. Chem. B.* – 2008. – Vol. 112. – P. 14539 – 14547.
8. Mwaura, J. K. Spectral Broadening in Nanocrystalline  $\text{TiO}_2$  Solar Cells Based on Poly(*p*-phenylene ethynylene) and Polythiophene Sensitizers / J. K. Mwaura, X. Zhao, H. Jiang, K. S. Schanze, et al. // *Chem. Mater.* – 2006. – Vol. 18. – P. 6109 – 6111.
9. Wu, D. A series of linear  $\pi$  conjugated arylene oligomers based on 1,5-naphthalene subunit: synthesis, characterization, and properties / D. Wu, S. Yi, J. Men, X. Chen, et al. // *Des. Monomers Polym.* – 2014. – Vol. 17. – P. 684 – 692.
10. Ervithayasuporn, V. Synthesis, characterization, and OLED application of oligo(*p*-phenylene ethynylene)s with polyhedral oligomeric silsesquioxanes (POSS) as pendant groups / V. Ervithayasuporn, J. Abe, X. Wang, T. Matsushima, et al. // *Tetrahedron* – 2010. – Vol. 66. – P. 9348 – 9355.
11. Thomas, S. W. Chemical Sensors Based on Amplifying Fluorescent Conjugated Polymers / S. W. Thomas, G. D. Joly, T. M. Swager // *Chem. Rev.* – 2007. – Vol. 107. – P. 1339 – 1386.
12. Kim, J. Ion-Specific Aggregation in Conjugated Polymers: Highly Sensitive and Selective Fluorescent Ion Chemosensors / J. Kim, D. T. McQuade, S. K. McHugh, T. M. Swager // *Angew. Chem., Int. Ed.* – 2000. – Vol. 39. – P. 3868 – 3872.

13. Hergert, M. Molecular Wire Effects in Phenyleneethynylene Oligomers: Surprising Insights / M. Hergert, M. Bender, K. Sehafer, U. H. F. Bunz // *Chem. Eur. J.* – 2018. – Vol. 24. – P. 3132 – 3135.
14. Wu, C.-Y. Photophysical Studies of Anion-Induced Colorimetric Response and Amplified Fluorescence Quenching in Dipyrrolylquinoxaline-Containing Conjugated Polymers / C.-Y. Wu, M.-S. Chen, C.-A. Lin, S.-C. Lin, et al. // *Chem. Eur. J.* – 2006. – Vol. 12. – P. 2263 – 2269.
15. Kim, T.-H. A Fluorescent Self-Amplifying Wavelength-Responsive Sensory Polymer for Fluoride Ions / T.-H. Kim, T. M. Swager // *Angew. Chem., Int. Ed.* – 2003. – Vol. 42. – P. 4803 – 4806.
16. Rose, A. Excited-State Lifetime Modulation in Triphenylene-Based Conjugated Polymers / A. Rose, C. G. Lugmair, T. M. Swager // *J. Am. Chem. Soc.* – 2001. – Vol. 123. – P. 11298 – 11299.
17. Amara, J. P. Synthesis and Properties of Poly(phenylene ethynylene)s with Pendant Hexafluoro-2-propanol Groups / J. P. Amara, T. M. Swager // *Macromolecules* – 2005. – Vol. 38. – P. 9091 – 9094.
18. Zhi, Y.-G. Systematic Studies on Photoluminescence of Oligo(arylene-ethynylene)s: Tunability of Excited States and Derivatization as Luminescent Labeling Probes for Proteins / Y.-G. Zhi, S.-W. Lai, Q. K.-W. Chan, Y.-C. Law, et al. // *Eur. J. Org. Chem.* – 2006. – P. 3125 – 3139.
19. Wosnick, J. H. Synthesis and Application of Poly(phenylene Ethynylene)s for Bioconjugation: A Conjugated Polymer-Based Fluorogenic Probe for Proteases / J. H. Wosnick, C. M. Mello, T. M. Swager // *J. Am. Chem. Soc.* – 2005. – Vol. 127. – P. 3400 – 3405.
20. Deni, E. Glucose-functionalized amino-OPEs as biocompatible photosensitizers in PDT / E. Deni, A. Zamarrón, P. Bonaccorsi, M. C. Carreño, et al. // *Eur. J. Med. Chem.* – 2016. – Vol. 111. – P. 58 – 71.
21. Miguel, D. Toward Multiple Conductance Pathways with Heterocycle-Based Oligo(phenyleneethynylene) Derivatives / D. Miguel, L. Á. Cienfuegos, A. Martín-Lasanta, S. P. Morcillo, et al. // *J. Am. Chem. Soc.* – 2015. – Vol. 137. – P. 13818 – 13826.
22. Duvanel, G. Ultrafast Long-Distance Excitation Energy Transport in Donor–Bridge–Acceptor Systems / G. Duvanel, J. Grilj, E. Vauthey // *J. Phys. Chem. A.* – 2013. – Vol. 117. – P. 918 – 928.
23. Zhong, Y. Enforced Tubular Assembly of Electronically Different Hexakis(*m*-Phenylene Ethynylene) Macrocycles: Persistent Columnar Stacking Driven by Multiple Hydrogen-Bonding Interactions / Y. Zhong, Y. Yang, Y. Shen, W. Xu, et al. // *J. Am. Chem. Soc.* – 2017. – Vol. 139. – P. 15950 – 15957.

24. Pozharskii, A. F. Proton sponges, in *The Chemistry of Anilines*, Z. Rappoport, Ed. / A. F. Pozharskii, V. A. Ozeryanskii // J. Wiley & Sons: Chichester – 2007. – Part 2. – Ch. 17. – P. 931 – 1026.
25. Pozharskii, A. F. Proton Sponges and Hydrogen Transfer Phenomena / A. F. Pozharskii, V. A. Ozeryanskii // *Mendeleev Commun.* – 2012. – Vol. 22. – P. 117 – 124.
26. Grabowski, J. Ueber die Verbindungen von Naphtalin mit Chloral / J. Grabowski // *Ber.* – 1878. – Vol. 11. – P. 298 – 303.
27. Nakasuji, K. Linear Conjugated Systems Bearing Aromatic Terminal Groups. The Synthesis and the Electronic Spectra of 1,1'-Dinaphthyl- and 2,2'-Dinaphthylpoly-ynes. / K. Nakasuji, S. Akiyama, K. Akashi, M. Nakagawa // *Bull. Chem. Soc. Jpn.* – 1970. – Vol. 43. – P. 3567 – 3576.
28. Harrington, L. E. A Synthetic, X-ray, NMR Spectroscopy and DFT Study of  $\beta$ -Naphthyl Dihydrazone, Di( $\beta$ -naphthyl)acetylene, Tetra( $\beta$ -naphthyl)cyclopentadienone, and Hexa( $\beta$ -naphthyl)-benzene:  $C_6(C_{10}H_7)_6$  Is a Disordered Molecular Propeller / L. E. Harrington, J. F. Britten, K. Nikitin, M. J. McGlinchey // *ChemPlusChem* – 2017. – Vol. 82. – P. 433 – 441.
29. Beilstein, F. K. *Handbuch der organischen Chemie*, fourth edition / F. K. Beilstein // Julius Springer: Berlin – 1922. – Vol. 5. – P. 735.
30. Nakagawa, M. Novel linear relation in the electronic spectra of  $\alpha,\omega$ -diarylpoly-ynes / M. Nakagawa, S. Akiyama, K. Nakasuki, K. Nishimoto // *Tetrahedron* – 1971. – Vol. 27. – P. 5401 – 5418.
31. Mitchell, R. H. Novel Rearrangement of  $\alpha,\alpha$ -Dichlorodibenzyl Sulphides. A New Synthesis of Acetylenes / R. H. Mitchell // *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* – 1973. – P. 555.
32. Collet, A. Preparation of Substituted Diarylacetylenes from Aromatic Grignard Reagents and Polyhaloethylenes, Catalyzed by Cobalt(II)- or Nickel(II)-Salts / A. Collet, J. Jacques // *Synthesis* – 1972. – P. 38 – 39.
33. Sonogashira, K. A convenient synthesis of acetylenes: catalytic substitutions of acetylenic hydrogen with bromoalkenes, iodoarenes, and bromopyridines / K. Sonogashira, Y. Tohda, N. Hagihara // *Tetrahedron Lett.* – 1975. – Vol. 16. – P. 4467 – 4470.
34. Brandsma, L. *Synthesis of Acetylenes, Allenes and Cumulenes: Methods and Techniques* / L. Brandsma // Elsevier: Oxford – 2004. – P. 293.
35. Negishi, E. Palladium-Catalyzed Alkynylation / E. Negishi, L. Anastasia // *Chem. Rev.* – 2003. – Vol. 103. – P. 1979 – 2018.
36. Chinchilla, R. The Sonogashira Reaction: A Booming Methodology in Synthetic Organic Chemistry / R. Chinchilla, C. Nájera // *Chem. Rev.* – 2007. – Vol. 107. – P. 874 – 922.

37. Pal, M. An improved procedure for the synthesis of substituted acetylenes from the reaction of acetylene gas with aryl iodides under palladium-copper catalysis / M. Pal, N. G. Kundu // *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1.* – 1996. – P. 449 – 451.
38. Stará, I. G. Coupling Reactions of *ortho*-Substituted Aryl Halides with Alkynes. The Synthesis of Functionalized 1-Naphthyl-, 1-(1-Naphthyl)-2-phenyl-, and 1,2-Bis(1-naphthyl)acetylenes / I. G. Stará, I. Starý, A. Kollárovič, F. Teplý, et al. // *Tetrahedron* – 1998. – Vol. 54. – P. 11209 – 11234.
39. Rodygin, K. S. Calcium Carbide: A Unique Reagent for Organic Synthesis and Nanotechnology / K. S. Rodygin, G. Werner, F. A. Kucherov, V. P. Ananikov // *Chem. Asian. J.* – 2016. – Vol. 11. – P. 965 – 976.
40. Chuentragool, P. Calcium carbide as a cost-effective starting material for symmetrical diarylethyne via Pd-catalyzed coupling reaction / P. Chuentragool, K. Vongnam, P. Rashatasakhon, M. Sukwattanasinitt, et al. // *Tetrahedron* – 2011. – Vol. 67. – P. 8177 – 8182.
41. Hosseini, A. Calcium Carbide Catalytically Activated with Tetra-*n*-butyl Ammonium Fluoride for Sonogashira Cross Coupling Reactions / A. Hosseini, A. Pilevar, E. Hogan, B. Mogwitz, et al. // *Org. Biomol. Chem.* – 2017. – Vol. 15. – P. 6800 – 6807.
42. Zhang, W. The use of calcium carbide in one-pot synthesis of symmetric diaryl ethynes / W. Zhang, H. Wu, Z. Liu, P. Zhong, et al. // *Chem. Commun.* – 2006. – P. 4826 – 4828.
43. Mueller, A. Synthesis of Precursors for Large-Diameter Hemispherical Buckybowls and Precursors for Short Carbon Nanotubes / A. Mueller, K. Y. Amsharov // *Eur. J. Org. Chem.* – 2012. – P. 6155 – 6164.
44. Ma, X. Synthesis of Diarylethyne from Aryldiazonium Salts by Using Calcium Carbide as an Alkyne Source in a Deep Eutectic Solvent / X. Ma, Z. Li // *Synlett* – 2021. – Vol. 32. – P. 631 – 635.
45. Hooshmand, S. E. Deep eutectic solvents: cutting-edge applications in cross-coupling reactions / S. E. Hooshmand, R. Afshari, D. J. Ramón, R. S. Varma // *Green Chem.* – 2020. – Vol. 22. – P. 3668 – 3692.
46. Eaborn, C. The alkali cleavage of some (phenylethynyl)-silanes and -germanes / C. Eaborn, D. R. M. Walton // *J. Organomet. Chem.* – 1965. – Vol. 4. – P. 217 – 228.
47. Sinai, Á. Hexafluorosilicic Acid as a Novel Reagent for the Desilylation of Silylacetylenes: Application in Sequential Sonogashira Coupling and Click Reaction / Á. Sinai, Á. Mészáros, Á. Balogh, M. Zwillinger, et al. // *Synthesis* – 2017. – Vol. 49. – P. 2374 – 2388.
48. Nishihara, Y. Palladium/copper-catalyzed sila-Sonogashira reactions of aryl iodides with alkynylsilanes via a direct C–Si bond activation / Y. Nishihara, E. Inoue, D. Ogawa, Y. Okada, et al. // *Tetrahedron Lett.* – 2009. – Vol. 50. – P. 4643 – 4646.

49. Nishihara, Y. Synthesis of unsymmetrically disubstituted ethynes by the palladium/copper(I)-cocatalyzed sila-Sonogashira–Hagihara coupling reactions of alkynylsilanes with aryl iodides, bromides, and chlorides through a direct activation of a carbon–silicon bond / Y. Nishihara, E. Inoue, S. Noyori, D. Ogawa, et al. // *Tetrahedron* – 2012. – Vol. 68. – P. 4869 – 4881.
50. Li, L. Deoxyfluorination of alcohols with 3,3-difluoro-1,2-diarylcyclopropenes / L. Li, C. Ni, F. Wang, J. Hu // *Nat. Commun.* – 2016. – Vol. 7. – Article number 13320.
51. Benniston, A. C. Synthesis of extended ethynyl-naphthalene-based ruthenium(II) 2,2':6',2''-terpyridine complexes / A. C. Benniston, S. Mitchell, S. A. Rostron, S. Yang // *Tetrahedron Lett.* – 2004. – Vol. 45. – P. 7883 – 7885.
52. Rodríguez, J. G. Synthesis of 1,5-naphthylethynyl nanostructure networks with extended  $\pi$ -conjugation. Effective heterocoupling catalyzed by palladium under a compatible CO<sub>2</sub> atmosphere / J. G. Rodríguez, J. L. Tejedor // *Tetrahedron Lett.* – 2003. – Vol. 44. – P. 2691 – 2693.
53. Rodríguez, J. G. Carbon Networks Based on 1,5-Naphthalene Units. Synthesis of 1,5-Naphthalene Nanostructures with Extended  $\pi$ -Conjugation / J. G. Rodríguez, J. L. Tejedor // *J. Org. Chem.* – 2002. – Vol. 67. – P. 7631 – 7640.
54. Prince, P. Molecules for Intramolecular Recognition. Synthesis and Structures of Dinaphthyl- and Arylnaphthylethyne / P. Prince, K. L. Evans, V. M. Rosas-García, R. D. Gandour, et al. // *Tetrahedron Lett.* – 1992. – Vol. 33. – P. 6431 – 6434.
55. Arakawa, Y. Synthesis and evaluation of dinaphthylacetylene nematic liquid crystals for high-birefringence materials / Y. Arakawa, S. Nakajima, S. Kang, M. Shigeta, et al. // *Liq. Cryst.* – 2012. – Vol. 39. – P. 1063 – 1069.
56. Arakawa, Y. Synthesis of a new poly(dinaphthylacetylene) and evaluation of its solution conformation / Y. Arakawa, H. Furuya, G. Konishi // *Polym. Bull.* – 2013. – Vol. 70. – P. 47 – 57.
57. Kang, S. Highly birefringent side-chain LC polymethacrylate with a dinaphthyl-acetylene mesogenic unit / S. Kang, S. Nakajima, Y. Arakawa, M. Tokita, et al. // *Polym. Chem.* – 2014. – Vol. 5. – P. 2253 – 2258.
58. Bylińska, I. Photophysical properties of the symmetrically substituted diarylacetylenes and diarylbuta-1,3-diyne / I. Bylińska, M. Wierzbicka, C. Czaplowski, W. Wicz // *Photochem. Photobiol. Sci.* – 2016. – Vol. 15. – P. 45 – 56.
59. Mio, M. J. One-Pot Synthesis of Symmetrical and Unsymmetrical Bisarylethyne by a Modification of the Sonogashira Coupling Reaction / M. J. Mio, L. C. Kopel, J. B. Braun, T. L. Gadzikwa, et al. // *Org. Lett.* – 2002. – Vol. 4. – P. 3199 – 3202.
60. Kurpanik, A. APEX Strategy Represented by Diels–Alder Cycloadditions – New Opportunities for the Syntheses of Functionalised PAHs / A. Kurpanik, M. Matussek, G. Szafraniec-Gorol, M. Filapek, et al. // *Chem. Eur. J.* – 2020. – Vol. 26. – P. 12150 – 12157.

61. Qiu, S. One-pot Domino Synthesis of Diarylalkynes/1,4-Diaryl-1,3-diynes by [9,9-Dimethyl-4,5-bis(diphenylphosphino)xanthene]-Copper(I) Iodine–Palladium(II) Acetate Catalyzed Double Sonogashira-type Reaction / S. Qiu, C. Zhang, R. Qiu, G. Yin, et al. // *Adv. Synth. Catal.* – 2017. – Vol. 360. – P. 313 – 321.
62. Gil-Moltó, J. Direct Coupling Reactions of Alkynylsilanes Catalyzed by Palladium(II) Chloride and a Di(2-pyridyl)methylamine-Derived Palladium(II) Chloride Complex in Water and in NMP / J. Gil-Moltó, C. Nájera // *Adv. Synth. Catal.* – 2006. – Vol. 348. – P. 1874 – 1882.
63. Sydnes, M. O. Recent Developments in the Use of Palladium on Solid Support in Organic Synthesis / M. O. Sydnes // *Curr. Org. Synth.* – 2011. – Vol. 8. – P. 881 – 891.
64. Mandali, P. K. Palladium nanoparticles catalyzed Sonogashira reactions for the one-pot synthesis of symmetrical and unsymmetrical diarylacetylenes / P. K. Mandali, D. K. Chand // *Catal. Commun.* – 2014. – Vol. 47. – P. 40 – 44.
65. Huang, X. Intramolecular Domino Electrophilic and Thermal Cyclization of *peri*-Ethyneylene Naphthalene Oligomers / X. Huang, L. Zeng, Z. Zeng, J. Wu // *Chem. Eur. J.* – 2011. – Vol. 17. – P. 14907 – 14915.
66. Umeda, R. Tetradehydrodinaphtho[10]annulene: A Hitherto Unknown Dehydroannulene and a Viable Precursor to Stable Zethrene Derivatives / R. Umeda, D. Hibi, K. Miki, Y. Tobe // *Org. Lett.* – 2009. – Vol. 11. – P. 4104 – 4106.
67. Yang, Y. Twisted Polycyclic Arenes from Diphenyltetranaphthylbenzenes by Controlling the Scholl Reaction with Substituents / Y. Yang, L. Yuan, B. Shan, Z. Liu, et al. // *Chem. Eur. J.* – 2016. – Vol. 22. – P. 18620 – 18627.
68. Chebny, V. J. Toroidal Hopping of a Single Hole through the Circularly-Arrayed Naphthyl Groups in Hexanaphthylbenzene Cation Radical / V. J. Chebny, R. Shukla, R. Rathore // *J. Phys. Chem. A.* – 2006. – Vol. 110. – P. 13003 – 13006.
69. Ogiwara, Y. Acyl Fluorides in Late-Transition-Metal Catalysis / Y. Ogiwara, N. Sakai // *Angew. Chem., Int. Ed.* – 2020. – Vol. 59. – P. 574 – 594.
70. Chen, Q. Palladium/copper-cocatalyzed decarbonylative alkynylation of acyl fluorides with alkynylsilanes: Synthesis of unsymmetrical diarylethynes / Q. Chen, L. Fu, Y. Nishihara // *Chem. Commun.* – 2020. – Vol. 56. – P. 7977 – 7980.
71. Menchi, G. Improvements in the synthesis of terminal alkynes via coupling of arylbromides with 2-methylbut-3-yn-2-ol / G. Menchi, A. Scrivanti, U. Matteoli // *J. Mol. Catal. A Chem.* – 2000. – Vol. 152. – P. 77 – 82.
72. Csékei, M. Ethynyl-cyclohexanol: an efficient acetylene surrogate in Sonogashira coupling / M. Csékei, Z. Novák, A. Kotschy // *Tetrahedron* – 2008. – Vol. 64. – P. 975 – 982.



73. Wee, K.-R. Multiple Photoluminescence from 1,2-Dinaphthyl-*ortho*-Carborane / K.-R. Wee, Y.-J. Cho, J. K. Song, S. O. Kang // *Angew. Chem., Int. Ed.* – 2013. – Vol. 52. – P. 9682 – 9685.
74. Novák, Z. Tandem Sonogashira Coupling: An Efficient Tool for the Synthesis of Diarylalkynes / Z. Novák, P. Nemes, A. Kotschy // *Org. Lett.* – 2004. – Vol. 6. – P. 4917 – 4920.
75. Wu, T.-C. Nickel-Catalyzed Tetramerization of Alkynes: Synthesis and Structure of Octatetraenes / T.-C. Wu, J.-J. Chen, Y.-T. Wu // *Org. Lett.* – 2011. – Vol. 13. – P. 4794 – 4797.
76. Yi, C. Palladium-Catalyzed Efficient and One-Pot Synthesis of Diarylacetylenes from the Reaction of Aryl Chlorides with 2-Methyl-3-butyn-2-ol / C. Yi, R. Hua, H. Zeng, Q. Huang // *Adv. Synth. Catal.* – 2007. – Vol. 349. – P. 1738 – 1742.
77. Littke, A. F. Palladium-Catalyzed Coupling Reactions of Aryl Chlorides / A. F. Littke, G. C. Fu // *Angew. Chem., Int. Ed.* – 2002. – Vol. 41. – P. 4176 – 4211.
78. Myers, A. G. Development of a Decarboxylative Palladation Reaction and Its Use in a Heck-type Olefination of Arene Carboxylates / A. G. Myers, D. Tanaka, M. R. Mannion // *J. Am. Chem. Soc.* – 2002. – Vol. 124. – P. 11250 – 11251.
79. Zhang, S.-L. Theoretical Analysis of Factors Controlling Pd-Catalyzed Decarboxylative Coupling of Carboxylic Acids with Olefins / S.-L. Zhang, Y. Fu, R. Shang, Q.-X. Guo, et al. // *J. Am. Chem. Soc.* – 2010. – Vol. 132. – P. 638 – 646.
80. Park, K. Synthesis of symmetrical diarylalkyne from palladium-catalyzed decarboxylative couplings of propiolic acid and aryl bromides under water / K. Park, G. Bae, A. Park, Y. Kim, et al. // *Tetrahedron Lett.* – 2011. – Vol. 52. – P. 576 – 580.
81. Park, K. Synthesis of Symmetrical and Unsymmetrical Diarylalkynes from Propiolic Acid Using Palladium-Catalyzed Decarboxylative Coupling / K. Park, G. Bae, J. Moon, J. Choe, et al. // *J. Org. Chem.* – 2010. – Vol. 75. – P. 238 – 242.
82. Kim, H. T. Synthesis of Bidentate Nitrogen Ligands by Rh-Catalyzed C–H Annulation and Their Application to Pd-Catalyzed Aerobic C–H Alkenylation / H. T. Kim, E. Kang, M. Kim, J. M. Joo // *Org. Lett.* – 2021. – Vol. 23. – P. 3657 – 3662.
83. Li, X. Synthesis of diarylalkynes *via* tandem Sonogashira/decarboxylative reaction of aryl chlorides with propiolic acid / X. Li, F. Yang, Y. Wu // *RCS Adv.* – 2014. – Vol. 4. – P. 13738 – 13741.
84. Dibowski, H. Synthesis and investigation of phosphine ligands containing cationic guanidino functions in aqueous Heck reactions / H. Dibowski, F. P. Schmidtchen // *Tetrahedron* – 1995. – Vol. 51. – P. 2325 – 2330.
85. Hird, H. The synthesis and high optical birefringence of nematogens incorporating 2,6-disubstituted naphthalenes and terminal cyano-substituents / H. Hird, K. J. Toyne, G. W. Gray, S. E. Day, et al. // *Liq. Cryst.* – 1993. – Vol. 15. – P. 123 – 150.

86. Krishna, J. Palladium-Catalyzed Domino Process: Synthesis of Symmetrical Diarylalkynes, *cis*- and *trans*-Alkenes using Lithium Acetylide as a Synthone / J. Krishna, A. G. K. Reddy, G. Satyanarayana // *Adv. Synth. Catal.* – 2015. – Vol. 357. – P. 3597 – 3610.
87. He, J. LiHMDS-Promoted Palladium-Catalyzed Sonogashira Cross-Coupling of Aryl Fluorides with Terminal Alkynes / J. He, K. Yang, J. Zhao, S. Cao // *Org. Lett.* – 2019. – Vol. 21. – P. 9714 – 9718.
88. Chen, W. Functionalisation of Carbon–Fluorine Bonds with Main Group Reagents / W. Chen, C. Bakewell, M. R. Crimmin // *Synthesis* – 2017. – Vol. 49. – P. 810 – 821.
89. Fujita, T. Transition-Metal-Mediated and -Catalyzed C–F Bond Activation by Fluorine Elimination / T. Fujita, K. Fuchibe, J. Ichikawa // *Angew. Chem., Int. Ed.* – 2018. – Vol. 58. – P. 390 – 402.
90. Stille, J. K. The Palladium-Catalyzed Cross-Coupling Reactions of Organotin Reagents with Organic Electrophiles / J. K. Stille // *Angew. Chem., Int. Ed.* – 1986. – Vol. 25. – P. 508 – 524.
91. Miyaura, N. Palladium-Catalyzed Cross-Coupling Reactions of Organoboron Compounds / N. Miyaura, A. Suzuki // *Chem. Rev.* – 1995. – Vol. 95. – P. 2457 – 2483.
92. Brown, A. E. Symmetric diarylacetylenes: one-pot syntheses and solution photoluminescence / A. E. Brown, B. E. Eichler // *Tetrahedron Lett.* – 2011. – Vol. 52. – P. 1960 – 1963.
93. Kang, Y. K. Synthesis of Water-Soluble Poly(*p*-phenyleneethynylene) in Neat Water under Aerobic Conditions via Suzuki-Miyaura Polycondensation Using a Diborylethyne Synthone / Y. K. Kang, P. Deria, P. J. Carroll, M. J. Therien // *Org. Lett.* – 2008. – Vol. 10. – P. 1341 – 1344.
94. Jung, D. Facile Synthesis of Polyaromatic Bisarylethyne Synthones Using a Diborylethyne Synthone / D. Jung, Y. K. Kang // *Bull. Korean Chem. Soc.* – 2016. – Vol. 37. – P. 576 – 579.
95. Fu, R. Direct Synthesis of Symmetric Diarylethyne Synthones from Calcium Carbide and Arylboronic Acids/Esters / R. Fu, Z. Li // *Eur. J. Org. Chem.* – 2017. – P. 6648 – 6651.
96. Mortreux, A. Metathesis of alkynes by a molybdenum hexacarbonyl-resorcinol catalyst / A. Mortreux, M. Blanchard // *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* – 1974. – P. 786 – 787.
97. Fürstner, A. Alkyne metathesis / A. Fürstner, P. W. Davies // *Chem. Commun.* – 2005. – P. 2307 – 2320.
98. Pschirer, N. G. Alkyne Metathesis with Simple Catalyst Systems: High Yield Dimerization of Propynylated Aromatics; Scope and Limitations / N. G. Pschirer, U. H. F. Bunz // *Tetrahedron Lett.* – 1999. – Vol. 40. – P. 2481 – 2484.
99. Potts, K. T. Chemistry of cyclopropenones / K. T. Potts, J. S. Baum // *Chem. Rev.* – 1974. – Vol. 74. – P. 189 – 213.

100. Wadsworth, D. H. Preparation of Diarylacetylenes via Cyclopropenones / D. H. Wadsworth, B. A. Donatelli // *Synthesis* – 1981. – P. 285 – 286.
101. Poloukhine, A. Highly Efficient Photochemical Generation of a Triple Bond: Synthesis, Properties, and Photodecarbonylation of Cyclopropenones / A. Poloukhine, V. V. Popik // *J. Org. Chem.* – 2003. – Vol. 68. – P. 7833 – 7840.
102. Poloukhine, A. Mechanism of the Cyclopropenone Decarbonylation Reaction. A Density Functional Theory and Transient Spectroscopy Study / A. Poloukhine, V. V. Popik // *J. Phys. Chem. A* – 2006. – Vol. 110. – P. 1749 – 1757.
103. Bochkarev, M. N. Molecular compounds of “new” divalent lanthanides / M. N. Bochkarev // *Coord. Chem. Rev.* – 2004. – Vol. 248. – P. 835 – 851
104. Chen, W. Utility of Dysprosium as a Reductant in Coupling Reactions of Acyl Chlorides: The Synthesis of Amides and Diaryl-Substituted Acetylenes / W. Chen, K. Li, Z. Hu, L. Wang, et al. // *Organometallics* – 2011. – Vol. 30. – P. 2026 – 2030.
105. Li, C.-J. Synthesis of a bis-(binaphthol) / C.-J. Li, D. Wang, W. T. Slaven IV // *Tetrahedron Lett.* – 1996. – Vol. 37. – P. 4459 – 4462.
106. Li, C.-J. Highly Efficient Palladium-Catalyzed Coupling of Acetylene Gas with Aryl Iodides in Aqueous Medium / C.-J. Li, D.-L. Chen, C. W. Costello // *Org. Process Res. Dev.* – 1997. – Vol. 1. – P. 325 – 327.
107. Wang, D. Enantiomeric discrimination of chiral amines with new fluorescent chemosensors / D. Wang, T.-J. Liu, W.-C. Zhang, W. T. Slaven IV, et al. // *Chem. Commun.* – 1998. – P. 1747 – 1748.
108. Meng, Y. Stepwise synthesis and characterization of oligomers based on 1,1'-binaphthol with 3,3'-acetylene spacer / Y. Meng, W. T. Slaven IV, D. Wang, T.-J. Liu, et al. // *Tetrahedron: Asymmetry* – 1998. – Vol. 9. – P. 3693 – 3707.
109. Hornillos, V. Synthesis of Axially Chiral Heterobiaryl Alkynes *via* Dynamic Kinetic Asymmetric Alkynylation / V. Hornillos, A. Ros, P. Ramírez-López, J. Iglesias-Sigüenza, et al. // *Chem. Commun.* – 2016. – Vol. 52. – P. 14121 – 14124.
110. Peebles, C. Time-Dependent Solid-State Polymorphism of a Series of Donor–Acceptor Dyads / C. Peebles, P. M. Alvey, V. Lynch, B. L. Iverson // *Cryst. Growth Des.* – 2014. – Vol. 14. – P. 290 – 299.
111. Peebles, C. Solution- and Solid-State Photophysical and Stimuli-Responsive Behavior in Conjugated Monoalkoxynaphthalene-Naphthalimide Donor-Acceptor Dyads / C. Peebles, C. D. Wight, B. L. Iverson // *J. Mater. Chem. C* – 2015. – Vol. 3. – P. 12156 – 12163.

112. Wight, C. D. Mechanistic Analysis of Solid-State Colorimetric Switching: Monoalkoxynaphthalene-Naphthalimide Donor-Acceptor Dyads / C. D. Wight, Q. Xiao, H. R. Wagner, E. A. Hernandez, et al. // *J. Am. Chem. Soc.* – 2020. – Vol. 142. – P. 17630 – 17643.

113. Do, H. H. Palladium-Catalyzed Synthesis and Fluorescence Study of Ethynylated Naphthalene Derivatives / H. H. Do, A. Villinger, S. Lochbrunner, P. Ehlers, et al. // *Eur. J. Org. Chem.* – 2017. – P. 2238 – 2244.

114. Cramer, J. R. Oligo(naphthylene-ethynylene) Molecular Rods / J. R. Cramer, Y. Ning, C. Shen, A. Nuermairaiti, et al. // *Eur. J. Org. Chem.* – 2013. – P. 2813 – 2822.

115. Ning, Y. Selection of conformational states in self-assembled surface structures formed from an oligo(naphthylene-ethynylene) 3-bit binary switch / Y. Ning, J. R. Cramer, A. Nuermairaiti, K. Svane, et al. // *J. Chem. Phys.* – 2015. – Vol. 142. – Article number 101922.

116. Nuermairaiti, A. Selection of conformational states in surface self-assembly for a molecule with eight possible pairs of surface enantiomers / A. Nuermairaiti, V. S-Falk, J. L. Cramer, K. L. Svane, et al. // *Chem. Commun.* – 2016. – Vol. 52. – P. 14023 – 14026.

117. Benniston, A. C. On the Conjugation Length for Oligo(ethynynaphthalene)-Based Molecular Rods / A. C. Benniston, A. Harriman, D. B. Rewinska, S. Yang, et al. // *Chem. Eur. J.* – 2007. – Vol. 13. – P. 10194 – 10203.

118. Rodríguez, J. G. Synthesis of the end-capped 5-(*N,N*-dimethylamino)naphthyl-1-ethynyl derivatives and their 1,4-di[5-(*N,N*-dimethylamino)naphthyl]-1,3-butadiynes: *anti* rotamer structure / J. G. Rodríguez, J. L. Tejedor // *Tetrahedron* – 2005. – Vol. 61. – P. 3033 – 3043.

119. Kashiwagi, K. Fluorine-containing Diethynyl Aryl Derivatives for n-Channel Organic Field-effect Transistors / K. Kashiwagi, T. Yasuda, T. Tsutsui // *Chem. Lett.* – 2007. – Vol. 36. – P. 1194 – 1195.

120. Yasuda, T. Diethynyl naphthalene derivatives with high ionization potentials for p-channel and n-channel organic field-effect transistors / T. Yasuda, K. Kashiwagi, Y. Morizawa, T. Tsutsui // *J. Phys. D: Appl. Phys.* – 2007. – Vol. 40. – P. 4471 – 4475.

121. Jia, S. Enantioselective Control of Both Helical and Axial Stereogenic Elements through an Organocatalytic Approach / S. Jia, Y. Liu, W. Qin, H. Yan // *Angew. Chem., Int. Ed.* – 2019. – Vol. 58. – P. 18496 – 18501.

122. Crisp, G. T. Crystal structure of 1,8-bis[2-(6-methoxy-2-naphthyl)ethynyl]-naphthalene, C<sub>36</sub>H<sub>24</sub>O<sub>2</sub> / G. T. Crisp, Y.-L. Jiang, E. R. T. Tiekink // *Z. Kristallogr. NCS* – 1997. – Vol. 213. – P. 395 – 396.

123. Endo, K. Synthesis of two annelated 1,7,13-tridehydro[18]annulenes / K. Endo, Y. Sakata, S. Misumi // *Tetrahedron Lett.* – 1970. – Vol. 11. – P. 2557 – 2560.

124. Endo, K. Synthesis and Properties of Two Annulated Annulenes / K. Endo, Y. Sakata, S. Misumi // *Bull. Chem. Soc. Jpn.* – 1971. – Vol. 44. – P. 2465 – 2468.
125. Nishinada, T. Synthesis and Properties of 1,4-Dimethoxynaphtho[2,3]-annulated Dehydroannulenes / T. Nishinada, H. Nakayama, N. Nodera, K. Komatsu // *Tetrahedron Lett.* – 1998. – Vol. 39. – P. 7139 – 7142.
126. Nobusue, S. Oxidative Cyclodimerization After Tandem Cyclization of Dehydrobenzo[14]annulenes Induced by Alkylolithium / S. Nobusue, A. Shimizu, K. Hori, I. Hisaki, et al. // *Angew. Chem., Int. Ed.* – 2013. – Vol. 52. – P. 4184 – 4188.
127. Ohshita, J. Sonogashira coupling of diethynylsilane and dibromoarene in wet solvent for the formation of poly[(ethynylenearylene)-*co*-(diethynylenesilylenearylene)] / J. Ohshita, D. Nada, Y. Tada, Y. Kimura, et al. // *J. Organomet. Chem.* – 2005. – Vol. 690. – P. 3951 – 3956.
128. Rodríguez, J. G. Synthesis of carbon dendron nano-chains with  $\pi$ -extended conjugation based on linear 1,4-phenylethynyl and 1,5-naphthylethynyl subunits / J. G. Rodríguez, J. L. Tejedor, J. Esquivias, C. Diaz // *Tetrahedron Lett.* – 2003. – Vol. 44. – P. 6375 – 6378.
129. Glaser, C. Beiträge zur Kenntniss des Acetylnylbenzols / C. Glaser // *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* – 1869. – Vol. 2. – P. 422 – 424.
130. Eglinton, G. Macrocyclic acetylenic compounds. Part I. *Cyclotetradeca-1:3-diyne* and related compounds / G. Eglinton, A. R. Galbraith // *J. Chem. Soc.* – 1959. – P. 889 – 896.
131. Hay, A. S. Oxidative Coupling of Acetylenes / A. S. Hay // *J. Org. Chem.* – 1962. – Vol. 27. – P. 3320 – 3321.
132. Siemsen, P. Acetylenic Coupling: A Powerfull Tool in Molecular Construction / P. Siemsen, R. C. Livingston, F. Diederich // *Angew. Chem., Int. Ed.* – 2000. – Vol. 39. – P. 2632 – 2657.
133. Hsu, H.-S. Impact on the mesophase transition temperatures of 1,4-bis(naphthyl)-1,3-butadiyne of the attachment of terminal alkoxy chains / H.-S. Hsu, Y.-H. Lai, S.-Y. Lin, W.-C. Lin, et al. // *Liq. Cryst.* – 2003. – Vol. 30. – P. 325 – 329.
134. Balamurugan, R. Homo and Heterocoupling of Terminal Alkynes Using Catalytic  $\text{CuCl}_2$  and DBU / R. Balamurugan, N. Naveen, S. Manojveer, M. V. Nama // *Aust. J. Chem.* – 2011. – Vol. 64. – P. 567 – 575.
135. Yan, S. Recyclable Polystyrene-Supported Copper Catalysts for the Aerobic Oxidative Homocoupling of Terminal Alkynes / S. Yan, S. Pan, T. Osako, Y. Uozumi // *Synlett* – 2016. – Vol. 27. – P. 1232 – 1236.
136. Wang, D. An efficient approach to homocoupling of terminal alkynes: Solvent-free synthesis of 1,3-diynes using catalytic  $\text{Cu(II)}$  and base / D. Wang, J. Li, N. Li, T. Gao, et al. // *Green Chem.* – 2010. – Vol. 12. – P. 45 – 48.

137. Wu, T.-M. A reusable  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ /cationic 2,2'-bipyridyl system catalyzed homocoupling of terminal alkynes in water / T.-M. Wu, S.-H. Huang, F.-Y. Tsai // *Appl. Organometal. Chem.* – 2011. – Vol. 25. – P. 395 – 399.
138. Buchwald, S. L. On the Role of Metal Contaminants in Catalyses with  $\text{FeCl}_3$  / S. L. Buchwald, C. Bolm // *Angew. Chem., Int. Ed.* – 2009. – Vol. 48. – P. 5586 – 5587.
139. Meng, X. Iron/copper promoted oxidative homo-coupling reaction of terminal alkynes using air as the oxidant / X. Meng, C. Li, B. Han, T. Wang, et al. // *Tetrahedron* – 2010. – Vol. 66. – P. 4029 – 4031.
140. Wang, P. Ligand-Free Synthesis of 1,4-Disubstituted-1,3-diynes by Iron/Copper Cocatalyzed Homocoupling of Terminal Alkynes / P. Wang, X. Liu, S. Zhang // *Chin. J. Chem.* – 2013. – Vol. 31. – P. 187 – 194.
141. Beristain, M. F. Radical stabilization of aromatic diacetylenes (dinaphthylbutadiynes) in the free radical polymerization of methyl methacrylate / M. F. Beristain, M. R. Estrada, A. Ortega, A. L. Claverie, et al. // *Polym. J.* – 2016. – Vol. 48. – P. 963 – 967.
142. Jordan, R. S. Synthesis of Graphene Nanoribbons via the Topochemical Polymerization and Subsequent Aromatization of a Diacetylene Precursor / R. S. Jordan, Y. Wang, R. D. McCurdy, M. T. Yeung, et al. // *Chem* – 2016. – Vol. 1. – P. 78 – 90.
143. Tang, S. Metallomicelle Catalyzed Aerobic Tandem Desilylation/Glaser Reaction in Water / S. Tang, L. Li, X. Ren, J. Li, et al. // *Green Chem.* – 2019. – Vol. 21. – P. 2899 – 2904.
144. Merkul, E. Consecutive One-Pot Sonogashira-Glaser Coupling Sequence – Direct Preparation of Symmetrical Diynes by Sequential Pd/Cu Catalysis / E. Merkul, D. Urselmann, T. J. J. Müller // *Eur. J. Org. Chem.* – 2011. – P. 238 – 242.
145. Liu, D.-X. Synthesis of 1,4-diarylsusbstituted 1,3-diynes through ligand-free copper-catalyzed oxidative decarboxylative homocoupling of aryl propiolic acids / D.-X. Liu, F.-L. Li, H.-X. Li, J. Gao, et al. // *Tetrahedron* – 2014. – Vol. 70. – P. 2416 – 2421.
146. Liu, D.-X. Efficient and Reusable  $\text{CuI}/1,10\text{-Phenanthroline}$ -Catalyzed Oxidative Decarboxylative Homocoupling of Arylpropiolic Acids in Aqueous DMF / D.-X. Liu, F.-L. Li, H.-X. Li, W.-J. Gong, et al. // *Eur. J. Org. Chem.* – 2014. – P. 4817 – 4822.
147. Feng, L. Copper-Mediated Deacylative Coupling of Ynones via C–C Bond Activation under Mild Conditions / L. Feng, T. Hu, S. Zhang, H.-Y. Xiong, et al. // *Org. Lett.* – 2019. – Vol. 21. – P. 9487 – 9492.
148. Li, X. Copper-Catalyzed Aerobic Oxidative Transformation of Ketone-Derived *N*-Tosyl Hydrazones: An Entry to Alkynes / X. Li, X. Liu, H. Chen, W. Wu, C. Qi, et al. // *Angew. Chem., Int. Ed.* – 2014. – Vol. 53. – P. 14485 – 14489.

149. Peng, Y. Gold-catalysed homocoupling of alkynes / Y. Peng // *J. Chem. Res.* – 2013. – Vol. 37. – P. 174 – 176.
150. Cheng, T.-P. Dinickel(II) complexes: Preparation and catalytic activity / T.-P. Cheng, B.-S. Liao, Y.-H. Liu, S.-M. Peng, et al. // *Dalton Trans.* – 2012. – Vol. 41. – P. 3468 – 3473.
151. Mo, G. Silver-catalyzed Glaser coupling of alkynes / G. Mo, Z. Tian, J. Li, G. Wen, et al. // *Appl. Organomet. Chem.* – 2015. – Vol. 29. – P. 231 – 233.
152. Rao, M. L. N. Domino synthesis of 1,3-diynes from 1,1-dibromoalkenes: A Pd-catalyzed copper-free coupling method / M. L. N. Rao, P. Dasgupta, B. S. Ramakrishna, V. N. Murty // *Tetrahedron Lett.* – 2014. – Vol. 55. – P. 3529 – 3533.
153. Park, J. Pd-Catalyzed Decarboxylative Coupling of Propiolic Acids: One-Pot Synthesis of 1,4-Disubstituted 1,3-Diynes via Sonogashira–Homocoupling Sequence / J. Park, E. Park, A. Kim, S.-A. Park, et al. // *J. Org. Chem.* – 2011. – Vol. 76. – P. 2214 – 2219.
154. Singha, R. Conceptual approach to the synthesis of symmetrical 1,3-diynes from  $\beta$ -bromo vinyl carboxylic acids / R. Singha // *J. Chem. Sci.* – 2020. – Vol. 132. – Article number 4.
155. Dermenci, A. Rh(I)-Catalyzed Decarbonylation of Diynones via C–C Activation: Orthogonal Synthesis of Conjugated Diynes / A. Dermenci, R. E. Whittaker, G. Dong // *Org. Lett.* – 2013. – Vol. 15. – P. 2242 – 2245.
156. Sun, C.-L. Transition-Metal-Free Coupling Reactions / C.-L. Sun, Z.-J. Shi // *Chem. Rev.* – 2014. – Vol. 114. – P. 9219 – 9280.
157. Kaldhi, D. Transition-metal-free variant of Glaser- and Cadiot-Chodkiewicz-type Coupling: Benign access to diverse 1,3-diynes and related molecules / D. Kaldhi, N. Vodnala, R. Gujjarappa, A. K. Kabi, et al. // *Tetrahedron Lett.* – 2020. – Vol. 61. – Article number 151775.
158. Manisekaran, T. Crystal Structure of 1,4-Bis(1-Naphthyl)-Buta-1,3-Diyne / T. Manisekaran, A. Sarkar, L. P. Bhagwat, S. S. Talwar, et al. // *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* – 1995. – Vol. 268. – P. 55 – 59.
159. Nobusue, S. Molecular Propellers that Consist of Dehydrobenzo[14]annulene Blades / S. Nobusue, Y. Mukai, Y. Fukumoto, R. Umeda, et al. // *Chem. Eur. J.* – 2012. – Vol. 18. – P. 12814 – 12824.
160. Schaller, G. R. Design and synthesis of the first triply twisted Möbius annulene / G. R. Schaller, F. Topić, K. Rissanen, Y. Okamoto, et al. // *Nature Chem.* – 2014. – Vol. 6. – P. 608 – 613.
161. Yoon, I. An interdigitated functionally rigid [2]rotaxane / I. Yoon, O. Š. Miljanić, D. Benítez, S. I. Khan, et al. // *Chem. Commun.* – 2008. – P. 4561 – 4563.
162. Pozharskii, A. F. Organometallic Synthesis, Molecular Structure, and Coloration of 2,7-Disubstituted 1,8-Bis(dimethylamino)naphthalenes. How Significant Is the Influence of “Buttressing Effect” on Their Basicity? / A. F. Pozharskii, O. V. Ryabtsova, V. A. Ozeryanskii, A. V. Degtyarev, et al. // *J. Org. Chem.* – 2003. – Vol. 68. – P. 10109 – 10122.

163. Filatova, E. A. Synthesis of 2-Alkynyl-, 4-Alkynyl-, and 2,7-Dialkynyl-1,8-bis(dimethyl-amino)naphthalenes and the Unexpected Influence of *ortho*-Alkynyl Groups on Their Basicity / E. A. Filatova, A. F. Pozharskii, A. V. Gulevskaya, N. V. Vistorobskii, et al. // *Synlett* – 2013. – Vol. 24. – P. 2515 – 2518.
164. Ryabtsova, O. V. Reactions of 4,5-bis(dimethylamino)-1-naphthyllithium and 4,5-bis(dimethylamino)-1-naphthylmagnesium bromide with electrophilic agents. New representatives of double naphthalene “proton sponges” with the structures of 1,1'-binaphthyl ketone and 1,1'-binaphthylmethanol / O. V. Ryabtsova, A. F. Pozharskii, V. A. Ozeryanskii, N. V. Vistorobskii // *Russ. Chem. Bull.* – 2001. – Vol. 50. – P. 854 – 859.
165. Alder, R. W. *peri*-Interactions in naphthalene derivatives. Low temperature nuclear magnetic resonance study of 1,8-bisdimethylamino- and 1-benzylmethylamino-8-dimethylamino-naphthalene / R. W. Alder, J. E. Anderson // *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* – 1973. – P. 2086 – 2088.
166. Ozeryanskii, V. A. *N,N,N'*-Trialkyl-1,8-diaminonaphthalenes: convenient method of preparation from protonated proton sponges and the first X-ray information / V. A. Ozeryanskii, A. F. Pozharskii, M. G. Koroleva, D. A. Shevchuk, et al. // *Tetrahedron* – 2005. – Vol. 61. – P. 4221 – 4232.
167. Ozeryanskii, V. A. Synthesis and Properties of 5,6-Bis(dimethylamino)acenaphthylene: The First Proton Sponge with Easily-Modified Basicity / V. A. Ozeryanskii, A. F. Pozharskii, G. R. Milgizina, S. T. Howard // *J. Org. Chem.* – 2000. – Vol. 65. – P. 7707 – 7709.
168. Ozeryanskii, V. A. *peri*-naphthylenediamines / V. A. Ozeryanskii, A. F. Pozharskii, N. V. Vistorobskii // *Russ. Chem. Bull.* – 2000. – Vol. 49. – P. 1212 – 1217.
169. Yap, J. S. L. Mechanistic Insights into the Pd<sup>II</sup>-Catalyzed Chemoselective *N*-Demethylation vs. Cyclometalation Reactivity Pathways in 1-Aryl-*N,N*-dimethylethanamines / J. S. L. Yap, Y. Ding, X.-Y. Yang, J. Wong, et al. // *Eur. J. Inorg. Chem.* – 2014. – P. 5046 – 5052.
170. Pozharskii, A. F. Naphthaleneproton sponges as hydride donors: diverse appearances of the *tert*-amino-effect / A. F. Pozharskii, M. A. Povalyakhina, A. V. Degtyarev, O. V. Ryabtsova, et al. // *Org. Biomol. Chem.* – 2011. – Vol. 9. – P. 1887 – 1900.
171. Pozharskii, A. F. Basicity constants of some new 1,8-bis(dimethylamino)naphthalene (“proton sponge”) derivatives / A. F. Pozharskii, N. L. Chikina, N. V. Vistorobskii, V. A. Ozeryanskii // *Russ. J. Org. Chem.* – 1997. – Vol. 33. – P. 1727 – 1730.
172. Vlasenko, M. P. Oxidation of 1-amino-4,5-bis(dimethylamino)naphthalene as a route to the double “proton sponges” based on dibenzo[*a,h*]phenazine and 1,1'-azonaphthalene / M. P. Vlasenko, V. A. Ozeryanskii, A. F. Pozharskii // *Russ. Chem. Bull.* – 2011. – Vol. 60. – P. 2030 – 2039.
173. Ozeryanskii, V. A. Proton sponge analogue of the Tröger's base: a compound with remarkable enantiomeric stability / V. A. Ozeryanskii, M. P. Vlasenko, A. F. Pozharskii, S. Sergeyev, et al. // *ChemistrySelect* – 2017. – Vol. 2. – P. 9882 – 9887.



174. Hibbert, F. Exceptional basic strength of 1,8-bis(dimethylamino)- and 1,8-bis(diethylamino)-2,7-dimethoxynaphthalenes: kinetic and equilibrium studies of the ionisation of the protonated amines in Me<sub>2</sub>SO–H<sub>2</sub>O mixtures with hydroxide ion / F. Hibbert, K. P. P. Hunte // *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* – 1983. – P. 1895 – 1899.

175. Ozeryanskii, V. A. Naphthalene and acenaphthene “proton sponges” with +M substituents in *ortho* positions with respect to *peri*-dimethylamino groups / V. A. Ozeryanskii, V. I. Sorokin, A. F. Pozharskii // *Russ. Chem. Bull.* – 2004. – Vol. 53. – P. 404 – 414.

176. Wepster, B. M. *Progress in Stereochemistry*; W. Klyne, P. B. D. de la Mare, Eds. / B. M. Wepster // Butterworths: London. – 1954–1958. – Vols. 1 and 2.

177. Woźniak, K. Crystallographic studies on sterically affected chemical species Part II. Molecular and crystal structure of 1,8-bis(dimethylamino)- naphthalene tetrafluoroborate. Analysis of distortion of geometry in the aromatic part due to intramolecular hydrogen bonding / K. Woźniak, T. M. Krygowski, B. Kariuki, W. Jones, et al. // *J. Mol. Struct.* – 1990. – Vol. 240. – P. 111 – 118.

178. Darabantu, M. The proton sponge–triethylamine tris(hydrogen fluoride) system as a selective nucleophilic fluorinating reagent for chlorodiazines / M. Darabantu, T. Lequeux, J.-C. Pommelet, N. Plé, et al. // *Tetrahedron Lett.* – 2000. – Vol. 41. – P. 6763 – 6767.

179. Mallinson, P. R. Charge Density Distribution in the “Proton Sponge” Compound 1,8-Bis(dimethylamino)naphthalene / P. R. Mallinson, K. Woźniak, C. C. Wilson, K. L. McCormack, et al. // *J. Am. Chem. Soc.* – 1999. – Vol. 121. – P. 4640 – 4646.

180. Toyota, S. Rotational Isomerism Involving Acetylene Carbon / S. Toyota // *Chem. Rev.* – 2010. – Vol. 110. – P. 5398 – 5424.

181. Llamas-Saiz, A. L. Proton sponges / A. L. Llamas-Saiz, C. C. Foces-Foces, J. Elguero // *J. Mol. Struct.* – 1994. – Vol. 328. – P. 297 – 323.

182. Ozeryanskii, V. A. Combination of “buttressing” and “clothespin” effects for reaching the shortest NHN hydrogen bond in proton sponge cations / V. A. Ozeryanskii, A. V. Marchenko, A. F. Pozharskii, A. Filarowski, et al. // *J. Org. Chem.* – 2021. – Vol. 86. – P. 3637 – 3647.

183. Woźniak, K. Role of C–H···O hydrogen bonds in the ionic complexes of 1,8-bis(dimethylamino)naphthalene / K. Woźniak, P. R. Mallinson, G. T. Smith, C. C. Wilson, et al. // *J. Phys. Org. Chem.* – 2003. – Vol. 16. – P. 764 – 771.

184. Steiner, T. Hydrogen bonds with  $\pi$ -acceptors in proteins: frequencies and role in stabilizing local 3D structures / T. Steiner, G. Koellner // *J. Mol. Biol.* – 2001. – Vol. 305. – P. 535 – 557.

185. Fernandez-Recio, J. Energetics of a hydrogen bond (charged and neutral) and of a cation- $\pi$  interaction in apoflavodoxin / J. Fernandez-Recio, A. Romero, J. Sancho // *J. Mol. Biol.* – 1999. – Vol. 290. – P. 319 – 330.

186. Basma, N. The liquid structure of the solvents dimethylformamide (DMF) and dimethylacetamide (DMA) / N. Basma, P. L. Cullen, A. J. Clancy, M. S. P. Shaffer, et al. // *Mol. Phys.* – 2019. – Vol. 117. – P. 3353 – 3363.
187. Fletcher, S. P. Rhenium and technetium complexes of thioamide derivatives of pyridylhydrazine that bind to amyloid- $\beta$  plaques / S. P. Fletcher, A. Noor, J. L. Hickey, C. A. McLean, et al. // *J. Biol. Inorg. Chem.* – 2018. – Vol. 23. – P. 1139 – 1151.
188. Robertson, K. N. The versatile  $\text{BPh}_4^-$  anion, or how organoammonium H(N) atoms compete for hydrogen bonding / K. N. Robertson, P. K. Bakshi, S. D. Lantos, T. S. Cameron, et al. // *Can. J. Chem.* – 1998. – Vol. 76. – P. 583 – 611.
189. Amstutz, E. D. Comparison of the Ultraviolet Absorption Spectra of Naphthalene, Phthalazine, and Cinnoline / E. D. Amstutz // *J. Org. Chem.* – 1952. – Vol. 17. – P. 1508 – 1510.
190. Szemik-Hojniak, A. The forbidden emission of protonated proton sponge / A. Szemik-Hojniak, W. Rettig, I. Deperasińska // *Chem. Phys. Lett.* – 2001. – Vol. 343. – P. 404 – 412.
191. Shi, Q. A Solution Processable D–A–D Molecule based on Thiazolothiazole for High Performance Organic Solar Cells / Q. Shi, P. Cheng, Y. Li, X. Zhan // *Adv. Energy Mater.* – 2012. – Vol. 2. – P. 63 – 67.
192. Lai, Y.-Y. Synthesis, Molecular and Photovoltaic Properties of an Indolo[3,2-*b*]indole-Based Acceptor–Donor–Acceptor Small Molecule / Y.-Y. Lai, J.-M. Yeh, C.-E. Tsai, Y.-J. Cheng // *Eur. J. Org. Chem.* – 2013. – P. 5076 – 5084.
193. Filatova, E. A. Multiple Transformations of 2-alkynyl-1,8-bis(dimethylamino)naphthalenes into Benzo[*g*]indoles. Pd/Cu-Dependent Switching of the Electrophilic and Nucleophilic Sites in Acetylenic Bond and a Puzzle of Porcelain Catalysis / E. A. Filatova, A. F. Pozharskii, A. V. Gulevskaya, V. A. Ozeryanskii // *J. Org. Chem.* – 2015. – Vol. 80. – P. 872 – 881.
194. Pindur, U. Electrophilic substitution and cyclization of 2,2'-bis(N-methylindolyl): A simple access to potential protein kinase C inhibitor / U. Pindur, Y.-S. Kim, D. Schollmeyer // *J. Heterocycl. Chem.* – 1994. – Vol. 31. – P. 377 – 386.
195. Howard, S. T. Relationship between Basicity, Strain, and Intramolecular Hydrogen-Bond Energy in Proton Sponges / S. T. Howard // *J. Am. Chem. Soc.* – 2000. – Vol. 122. – P. 8238 – 8244.
196. Chen, W. Tandem Synthesis of 3-Halo-5-Substituted Isoxazoles from 1-Copper(I) Alkynes and Dihaloformaldoximes / W. Chen, B. Wang, N. Liu, D. Huang, et al. // *Org. Lett.* – 2014. – Vol. 16. – P. 6140 – 6143.
197. Limacher, P. A. Cross-Conjugation / P. A. Limacher, H. P. Lüthi // *Wires Comput. Mol. Sci.* – 2000. – Vol. 1. – P. 477 – 486.