

**ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ
ИНСТИТУТ ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ им. Н. Д. ЗЕЛИНСКОГО
РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК (ИОХ РАН)**

На правах рукописи



ТРАЙНОВ КОНСТАНТИН ПАВЛОВИЧ

**СИНТЕЗ И ИЗУЧЕНИЕ СПЕКТРАЛЬНЫХ СВОЙСТВ ДОНОР- π -
АКЦЕПТОРНЫХ ХРОМОФОРОВ НА ОСНОВЕ ЭЛЕКТРОНОДЕФИЦИТНЫХ
ГИДРАЗОНОЦИКЛОПЕНТАДИЕНОВ**

1.4.3 – Органическая химия
диссертация на соискание ученой степени
кандидата химических наук

**Научный руководитель:
доктор химических наук, профессор
Томилов Юрий Васильевич**

Москва 2022

ОГЛАВЛЕНИЕ

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ.....	3
ВВЕДЕНИЕ.....	4
Глава 1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ.....	7
1.1. Методы синтеза гидразоноциклопентадиенов	7
1.1.1. Циклопентадиеноны как прекурсоры гидразоноциклопентадиенов.....	8
1.1.2 Циклопентадиены как прекурсоры гидразоноциклопентадиенов.....	13
1.1.3. Диазоциклопентадиены как прекурсоры гидразоноциклопентадиенов	23
1.2. Оптические свойства гидразоноциклопентадиеновых красителей.....	25
1.2.1. Общая характеристика данных красителей	25
1.2.2. Гидразинилиденовые производные барбитуровой кислоты	28
1.2.3. Гидразинилиденовые производные пиразолинона	35
1.2.4. Гидразинилиденовые производные циклопентадиена.....	40
Глава 2. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ.....	44
2.1. Краткий экскурс.....	44
2.2. Синтез прекурсоров гидразоноциклопентадиенового фрагмента.....	45
2.3. Разработка методов синтеза гидразоноциклопентадиенов	52
2.3.1. Азосочетание циклопентадиенил-анионов с солями арилдiazония (Подход А) ...	52
2.3.2. Реакции циклопентадиенонов с арилгидразинами (Подход Б).....	54
2.3.3. Реакции литийорганических реагентов с диазосоединениями (Подход В).....	56
2.4. Строение гидразоноциклопентадиенового фрагмента и оптические свойства хромофоров на его основе	59
2.5. Циклизация гидразоноциклопентадиеновых красителей под действием оснований....	65
2.6. Синтез красителей, содержащих развитую π -систему и их свойства	71
2.6.1. Гидразоноциклопентадиеновые хромофоры, содержащие бифенильный линкер..	71
2.6.2. Гидразоноциклопентадиеновые хромофоры, содержащие индаценодитиенотиофеновый остов.....	75
Глава 3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ	80
3.1 Оборудование и реактивы.....	80
3.2 Синтез прекурсоров	80
3.3 Синтез хромофоров	83
4. ВЫВОДЫ	106
5 СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	108

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ

АСМ	атомно-силовой микроскоп
ВЗМО	высшая занятая молекулярная орбиталь
ГМЦГ	гепта(метоксикарбонил)циклогептатриен
ГМЦГ-К	гепта(метоксикарбонил)циклогептатриенид калия
ДМАД	диметилацетилендикарбонат
ДМСО	диметилсульфоксид
ДМФА	диметилформаид
КПД	коэффициент полезного действия
НСМО	низшая свободная молекулярная орбиталь
ОСФЭ	органический солнечный фотоэлемент
ПМЦП-К	пента(метоксикарбонил)циклопентадиенида калия
РСА	рентгено-структурный анализ
ЯМР	ядерный магнитный резонанс
A-D-A	акцептор-донор-акцептор(ный)
Aryl	арильный заместитель
D- π -A	донор- π -акцептор(ный)
FF	фактор заполнения
Het	гетарильный заместитель
J_{sc}	ток короткого замыкания
V_{oc}	напряжение холостого хода

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность проблемы. За последнее десятилетие в области органической электроники для создания соединений с подходящим комплексом свойств химиками-органиками была разработана огромная база функциональных групп, а также способов их сочленения, что позволило значительно продвинуться как в изучении процессов, лежащих в основе работы устройств, так и в понимании “каким” должно быть органическое вещество для его наиболее удачного применения в фотовольтаике. Однако следует отметить, что, несмотря на многообразие исследовательских работ, посвященных синтезу соединений с заданными свойствами, теоретические максимумы производительности таких устройств еще не достигнуты, что объясняется как несовершенством инженерии устройств, так и отсутствием полностью удовлетворяющих всем критериям и требованиям “идеальных низкомолекулярных соединений”. В связи с этим поиск новых органических молекул, содержащих новаторские структурные фрагменты и определение корреляции между структурой и проявляемыми свойствами является важной и актуальной задачей, лежащей в рамках междисциплинарных исследований, в которых синтетический аспект просто неизбежен. Множество научных групп занимаются разработкой донор- π -акцепторных хромофоров, пригодных к использованию в солнечных элементах, и основное внимание исследователей в данной области направлено на разработку донорных и линкерных частей, тогда как акцепторные фрагменты заслужили куда меньшее внимание и в подавляющем большинстве структур представлены производными индандиона, роданина и цианоуксусной кислоты, связанными с основной π -системой алкилиденовым сочленением.

Цель работы. Основной целью данного проекта является разработка новых подходов к синтезу гидразоноциклопентадиеновых красителей, содержащих в своем составе электронодефицитные заместители, а также разработка методов построения хромофоров на основе вышеуказанных акцепторных фрагментов, содержащих развитую планарную π -систему. Также важной целью является определение закономерностей влияния замещенности пятичленного цикла на оптические свойства полученных хромофоров, что позволит определить соединения, потенциально пригодные для использования в фотовольтаических устройствах.

Научная новизна и практическая значимость работы.

Разработано три метода синтеза гидразоноциклопентадиеновых хромофоров, первый из которых основан на взаимодействии циклопентаденильных анионов, содержащих уходящую группу, с солями арилдиазония. Второй подход представляет собой взаимодействие циклопентадиенов и их енолятов с гидрохлоридами гидразинов. Третий метод заключается во взаимодействии диазоциклопентадиенов с литированными производными ароматических и гетероароматических соединений. Для всех полученных соединений были зарегистрированы спектры поглощения и установлено влияние структурных особенностей синтезированных соединений на их свойства.

Для гидразоноциклопентадиеновых хромофоров, содержащих цианоацетамидный фрагмент, были исследованы пути их внутримолекулярной циклизации с образованием еще трех серий соединений. Две серии соединений, образующихся в результате атаки атомом азота гидразона по цианогруппе, показали пониженное поглощение и небольшое «красное» смещение. В одной из серий хромофоров образование имидного цикла с последующей таутомеризацией привело к рекордному «красному» смещению максимумов поглощения на 180 нм.

Показана принципиальная возможность использования хромофоров, содержащих гидразинилиденный тип сочленения акцепторного фрагмента с основной π -системой молекулы в органических солнечных ячейках с объемным гетеропереходом в качестве донорного материала, лучшие из которых обладали КПД равным 1.85%

Степень достоверности и апробация работы.

Строение и чистота соединений, обсуждаемых в диссертационной работе, подтверждены данными спектров ЯМР ^1H , ^{13}C (в том числе, с применением двумерных корреляционных спектров HMBC, NOESY, COSY), ИК-спектроскопии и масс-спектрометрии высокого разрешения (HRMS). В ряде случаев использованы данные рентгено-структурного анализа.

Материалам диссертации были представлены в формате устных и постерных докладов на следующих научных конференциях: «VII Молодежной конференции ИОХ РАН» Москва, 2017; IX молодежной конференции «Инновации в химии: Достижения и перспективы». Москва 2018; 4th International Fall School on organic electronics – 2018

(IFSOE-2018), Moscow, 2018; Всероссийской научной конференции Марковниковские чтения (WSOC-2020), Красновидово, 2020; 7th International Fall School on Organic Electronics (IFSOE-2021).

По материалам диссертационной работы опубликовано 6 статей в журналах из перечня ВАК (*European Journal of Organic Chemistry, Dyes and Pigments, Mendeleev Communications*).

Личный вклад соискателя состоит в поиске, анализе и обобщении научной информации по тематике исследования, выполнению описанных в диссертации химических экспериментов, выделению и очистке образующихся соединений. Диссертант устанавливал строение полученных соединений с помощью физико-химических методов анализа, обрабатывал и интерпретировал полученные результаты.

Диссертация выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 19-33-90176)

Глава 1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ

В данном литературном обзоре рассмотрены статьи, в которых сообщалось о синтезе гидразоноциклопентадиенов, при этом особое внимание уделено методу построения гидразонового фрагмента, а также синтезу прекурсоров, содержащих пятичленные циклы. Во второй части литературного обзора отражено место гидразоноциклопентадиеновых красителей в общей классификации красителей, а также приведены и проанализированы оптические характеристики гидразоноциклопентадиеновых и родственных им хромофоров.

1.1. Методы синтеза гидразоноциклопентадиенов

К разработке методов синтеза гидразоноциклопентадиеновых структур определенный интерес проявляли химики первой половины прошлого века. По ноябрь 2021 г. структурный поиск в базе данных Reaxys для структуры **I** выдал 27 документов, содержащих 66 соединений, доступных по 109 реакциям. Для структуры **II** описано 31 соединение (Рис. 1), которые доступны по 36 реакциям, причем 30 из них приходится на единственный упомянутый патент. Учитывая, что в эти данные входят и соединения, которые были синтезированы в ходе выполнения данной диссертационной работы, можно заключить, что гидразоноциклопентадиены все-таки являются недостаточно исследованным классом соединений.

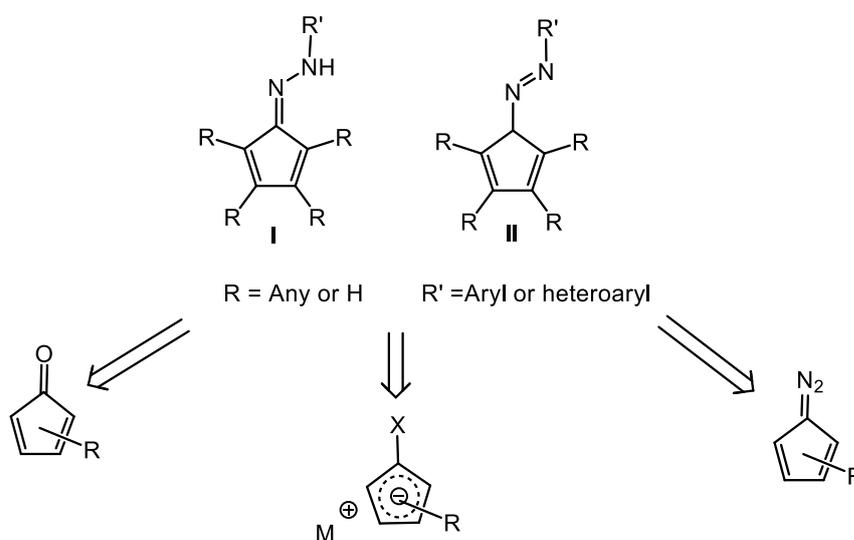


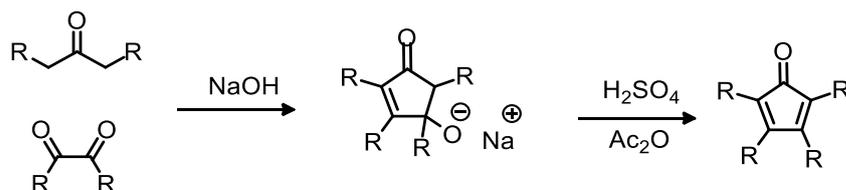
Рис. 1. Результаты структурного поиска в базе данных Reaxys

Несмотря на ограниченность имеющихся данных, их можно разделить на блоки основываясь на синтетическом подходе к целевым соединениям, причем для некоторых из них можно выявить определенные закономерности. Так, известно всего три подхода к арил- либо гетероарилгидразоноциклопентадиенам (Рис. 1). Первый подход предполагает построение гидразонового фрагмента реакцией гидразинов с циклопентадиенонами. Второй подход заключается в реакции солей диазония с циклопентадиенильными анионами, содержащими либо незамещенный атом углерода СН, либо подходящую уходящую группу с образованием азосоединений, последующая таутомеризация которых приводит к целевым гидразонам. Третий подход представляет собой вариант второго подхода с инвертированной полярностью, в результате которой в качестве прекурсора гидразоноциклопентадиенового фрагмента используются диазоциклопентадиены.

1.1.1. Циклопентадиеноны как прекурсоры гидразоноциклопентадиенов

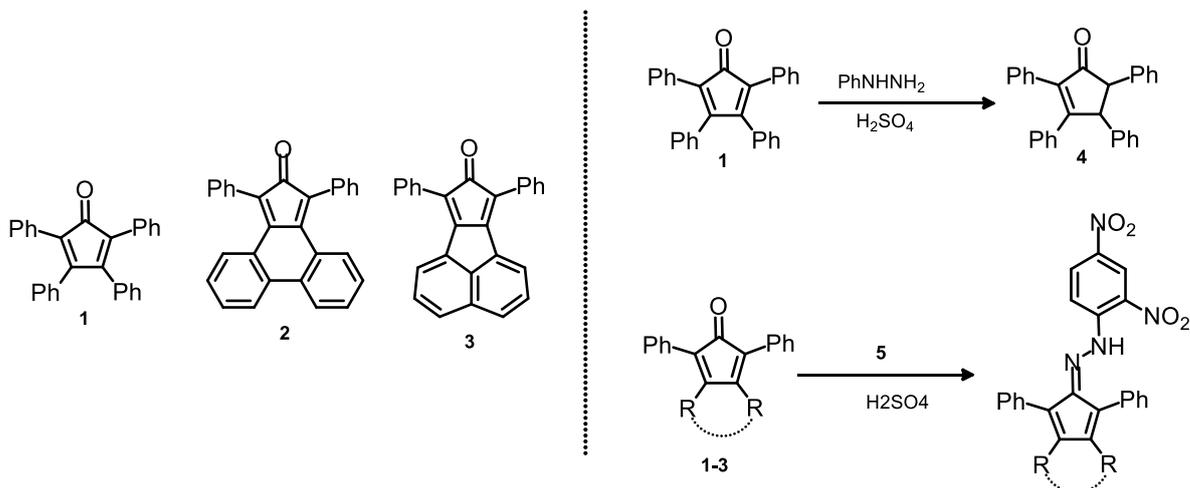
Построение гидразонового фрагмента реакцией между кетоном и гидразином наиболее простой и распространенный синтетический метод, однако если рассматривать его применительно к синтезу гидразоноциклопентадиенов, то данный подход имеет существенные ограничения. Во-первых, циклопентадиеноны являются высокореакционноспособными субстанциями в силу антиароматического характера, и склонны к димеризации по механизму Дильса Альдера.^{1,2} Склонность к димеризации сильно зависит от электронных, а также стерических свойств заместителей в пятичленном кольце. Тем не менее, известен ряд циклопентадиенонов, существующих при комнатной температуре в виде мономеров.² При этом за исключением одного примера все циклопентадиеноны, использованные в литературе в качестве прекурсоров гидразоноциклопентадиенов, относятся к этой группе. Что касается синтеза самих циклопентадиенонов, не существует общего подхода к их получению, и синтетический путь сильно зависит от замещенности пятичленного цикла, однако циклопентадиеноны, о которых пойдет речь в этом разделе, получали по единой схеме (Схема 1), а именно конденсацией дикетонов и 1,3-дизамещенных ацетонов с последующим отщеплением воды.¹ Еще в 1938 г. Джостен отмечал, что в пятичленных кетонах, таких как тетрациклон **1**, фенилциклон **2** и ацциклон **3** карбонильная группа не является реакционноспособной, и не вступает в реакции с гидразинами и гидроксиламинами.³

Схема 1



Так, например, при нагревании тетрациклона с фенилгидразином в присутствии серной кислоты не удается зафиксировать соответствующий гидразон, образование которого детектировалось по изменению окраски, в то время как в реальности наблюдалось восстановление диеновой системы с образованием циклопентенона **4**. Джостену удалось впервые получить гидразоны замещенных циклопентадиенов используя менее нуклеофильный 2,4-динитрофенилгидразин **5** (Схема 2).

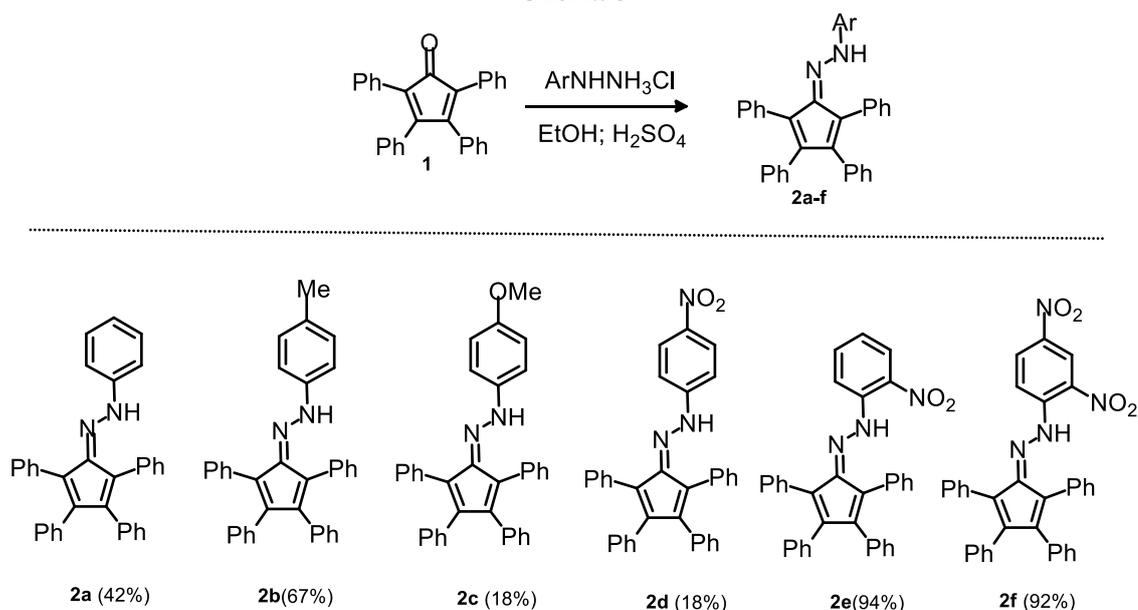
Схема 2



Позже, в 1962 г. другие авторы, изучавшие химию тетрациклона и родственного трифенилциклопентадиенена, также указывали на невозможность получения соответствующих фенилгидразонов в реакциях с фенилгидразином в практически идентичных условиях, хотя сообщалось, что исходный тетрациклон **1** был выделен в неизменном виде, то есть восстановления С=С связи не наблюдалось.⁴

В 1989 г. вышла статья, в которой сообщалось об успешном синтезе ряда арилгидразоноциклопентадиенов из тетрациклона и арилгидразинов, содержащих в ароматическом кольце как донорные, так и акцепторные заместители (Схема 3). Следует отметить, что выходы целевых продуктов напрямую не были связаны с электронными эффектами заместителей в ароматическом кольце.⁵ Так, 2-нитро- и 2,4-динитрофенилгидразоны **2e-f** получались с выходом 94 и 92% соответственно, тогда как 4-нитрофенилгидразон **2d** образовывался с выходом лишь 18%.

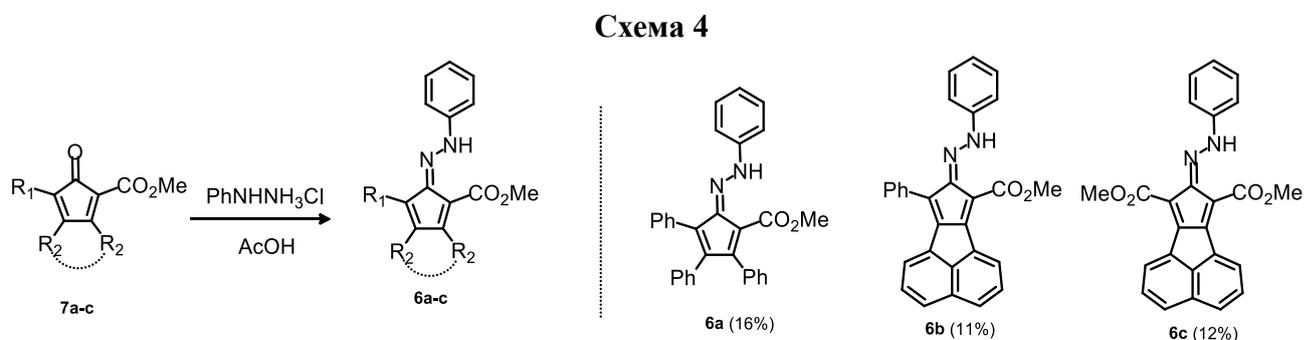
Схема 3



Реакция тетрациклона с незамещенным фенилгидразином дала целевой гидразон с выходом 42%, а наличие в фенильном кольце электронодонорного заместителя вновь повысило выход соответствующего гидразона до 67% в случае **2b** и уменьшило выход до 18% в случае **2c**.⁵ Данные, представленные в этой статье, вызывают определенный интерес, поскольку раньше не удавалось получить фенилгидразоциклопентадиен из самого фенилгидразина, и одни авторы сообщали о восстановлении, а другие сообщали о выделении исходного соединения в неизменном виде, тогда как различие в методиках проводимых реакций заключалось лишь в замене растворителя с диоксана на абсолютный этанол и отказ от водной обработки.

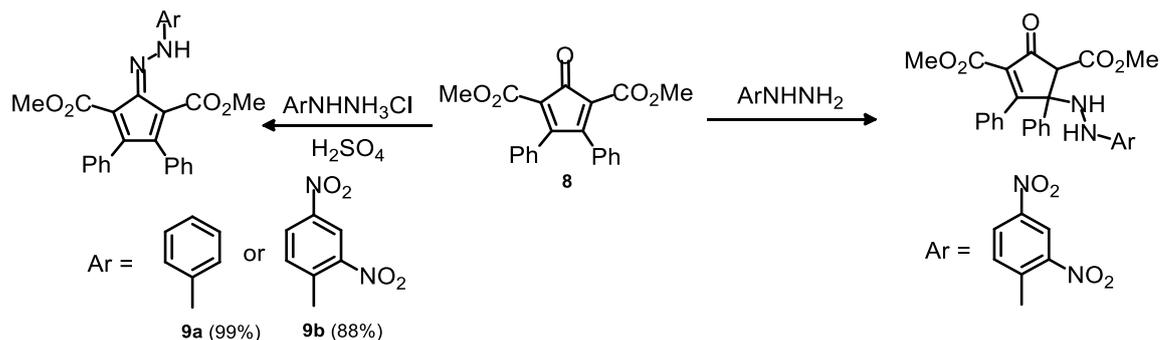
Различные результаты разных групп исследователей могут быть объяснены несколькими причинами. Во-первых, первые две группы авторов могли неправильно интерпретировать результаты, вследствие отсутствия в тот момент надежных методов анализа. Во-вторых, условия рассматриваемой реакции могли быть не оптимизированы, и малейшее отклонение в условиях могло изменить ход процесса. В пользу такой версии говорят выходы целевых соединений, представленные в статье 1989 г.,⁵ не связанные ни с электронным влиянием заместителей, ни с растворимостью полученных соединений. Также причиной успешного синтеза гидразоциклопентадиенов **2a-f** Хирном и соавторами⁵ в отличие от предшественников⁴ может быть замена растворителя с диоксана на этанол. Элементарные стадии данной реакции требуют переноса протона, в связи с чем

этанол мог быть более подходящим растворителем. В пользу этого аргумента говорят также исследования, проведенные Ридом и Наком в 1970 г., которым впервые удалось получить с небольшим выходом гидразоноциклопентадиены **6a-c** из фенилгидразина при кипячении в ледяной уксусной кислоте.⁶ В качестве субстратов авторы использовали гидразоноциклопентадиены, содержащие сложноэфирную группу во втором положении (Схема 4). В этой же статье авторы, ссылаясь на свою предыдущую работу,⁷ утверждают, что фенилгидразин в виде свободного основания вступает с циклопентадиенонами **7a-c** в реакцию в соотношении 2 к 1, однако в предыдущей статье не нашлось подтверждения данному заявлению, и реакция как по карбонильной группе, так и по сложноэфирной была продемонстрирована только на примере с анилином.



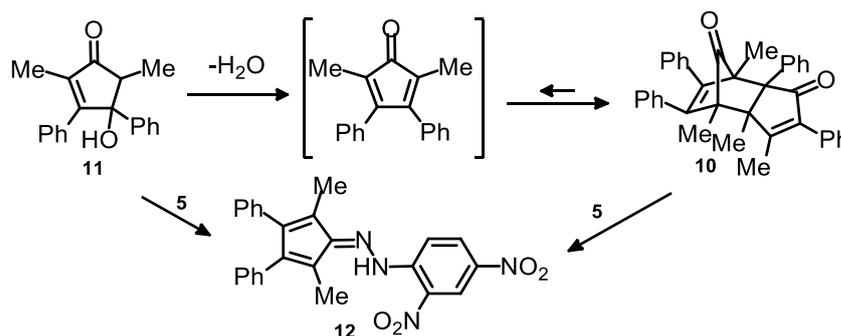
В 1973 г. другой группой исследователей⁸ была изучена химия циклопентадиенона **8**, содержащего две сложноэфирные группы в положениях 2 и 5. Авторами было установлено, что 2,4-динитрофенилгидразин в виде свободного основания присоединяется к циклопентадиенону **8** по Михаэлю, причем данная реакция в основных условиях является обратимой. Авторами были проведены реакции циклопентадиенона **8** с фенил- и 2,4-динитрофенилгидразинами в кислой среде и выделены соответствующие гидразоноциклопентадиены **9a-b** (Схема 5). В данной статье впервые были изучены спектры поглощения гидразоноциклопентадиенов, а также установлено, что данные хромофоры являются рН зависимыми и при добавлении основания спектр поглощения полученных соединений смещается в более длинноволновую область.

Схема 5



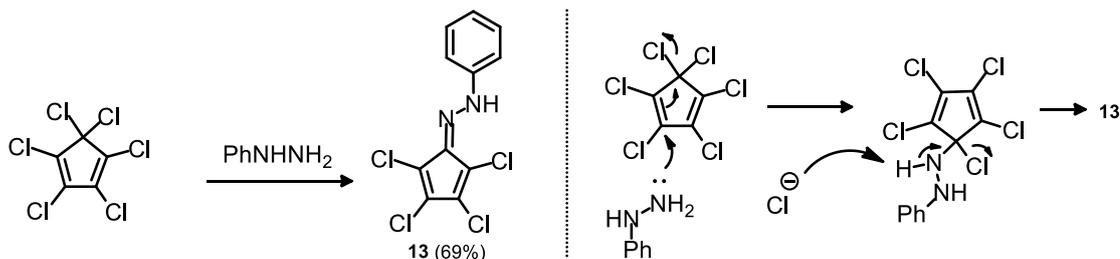
В литературе существует единственный пример синтеза гидразоноциклопентадиена из циклопентадиенона, существующего в виде димера (Схема 6).⁹ В 1942 г. Алленом было показано, что в реакцию с 2,4-динитрофенилгидразином **5** вступает димер 2,5-диметил-3,4-дифенилциклопента-2,4-диенона **10**, а также прекурсор данного циклопентадиенона, содержащий неотщепленную воду **11**. В обоих случаях продуктом является один и тот же гидразоноциклопентадиен **12**.⁹

Схема 6



В данном контексте следует упомянуть реакцию гексахлороциклопентадиена **12** с фенилгидразином. Формально, она не относится к реакциям циклопентадиенон, но в данном конкретном случае она ведет к образованию гидразона **13** с участием гидразина (Схема 7). Так, в 1964 г. при исследовании реакционной способности гексахлорциклопентадиена **12** было обнаружено, что он вступает в реакцию с гидразинами, в том числе с фенилгидразином.¹⁰ Такой способ синтеза гидразоноциклопентадиенов из гидразинов является скорее исключением и связан с выраженными электрофильными свойствами данного прекурсора. По-видимому, такая реакция проходит по механизму сопряженного нуклеофильного замещения с последующим элиминированием HCl. Данный синтетический подход был применен в 2017 и 2019 годах для синтеза гидразоноциклопентадиенов, обладающих избирательной цитотоксичностью к клеткам множественной миеломы.^{11,12}

Схема 7



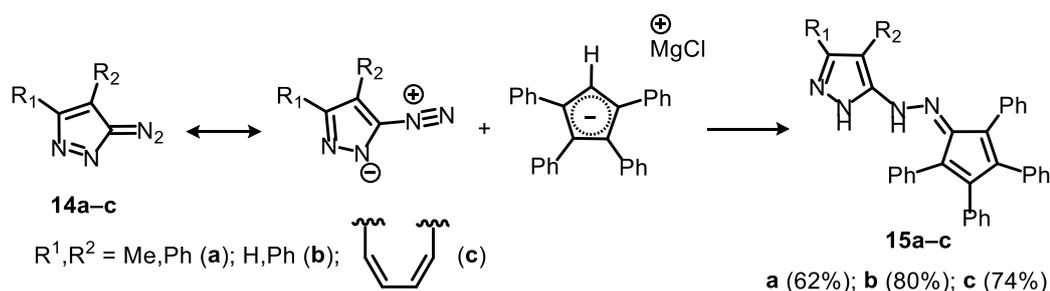
1.1.2 Циклопентадиены как прекурсоры гидразоноциклопентадиенов

Подход к гидразоноциклопентадиенам, основанный на использовании солей арилдиазония в литературе представлен более широко в сравнении с другими методами. Механизм данной реакции заключается в азосочетании соли диазония с циклопентадиеном или фульвеном с последующей таутомеризацией.

В случае использования тетразамещенных циклопентадиенов наблюдается образование единственного продукта, что обусловлено термодинамическим контролем. Как будет показано ниже в данном разделе, атака соли диазония по циклопентадиенильному кольцу обратима, причем возможна внутримолекулярная миграция арилазогруппы по периметру пятичленного кольца. При этом в случае тетразамещенных циклопентадиенов единственное место электрофильной атаки может привести к последующей таутомеризации и образованию стабильного гидразоноциклопентадиена.

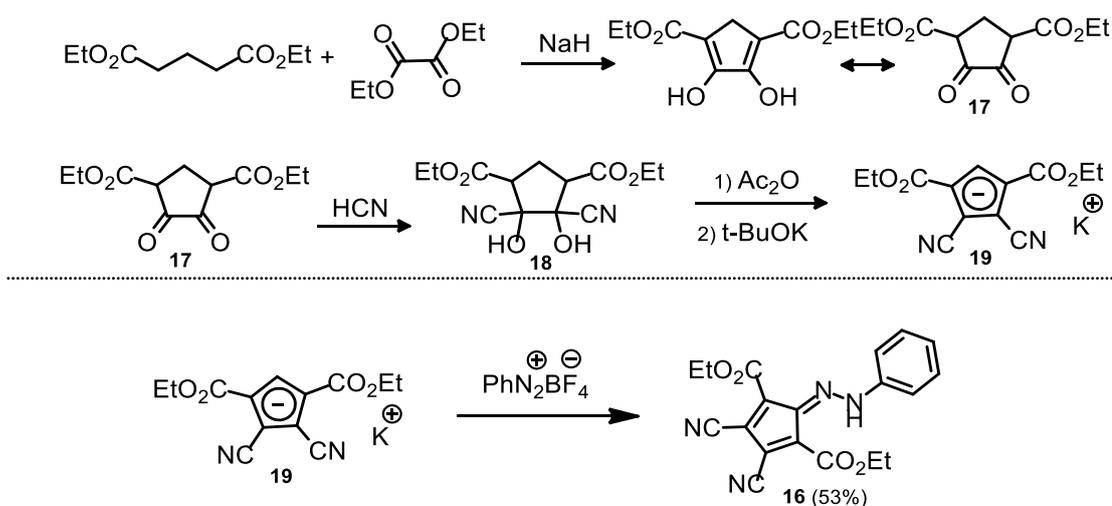
В 1981 г. группой исследователей, изучающих диазоазолы **14** был впервые получен ряд гетероарилгидразоноциклопентадиенов **15a-c**.¹³ При этом диазолы **14** можно рассматривать, как внутримолекулярные соли диазония. Авторами было показано, что данные соединения могут вступать в реакцию с широким кругом соединений, содержащих активный метиленовый компонент, одним из которых являлся тетрафенилциклопентадиен, полученный восстановлением тетрациклона (Схема 8).

Схема 8



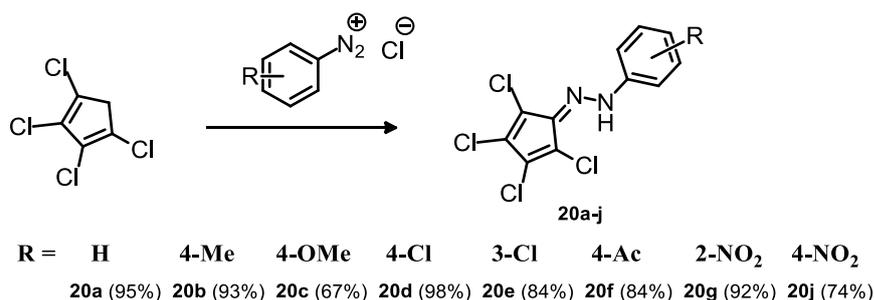
В литературе описан также гидразоноциклопентадиен **16**, содержащий в пятичленном цикле сложноэфирные и нитрильные группы (Схема 9).¹⁴ Синтез данного тетразамещенного циклопентадиена осуществлялся в три стадии из диэтилоксалата и диэтилацетондикарбоксилата.¹⁵ Первая стадия представляла собой две последовательные реакции Кневенагеля с образованием циклопентандиона **17**. Обработка **17** избытком синильной кислоты дает соответствующий циангидрин **18**, причем авторы отмечают, что данное соединение получается только при использовании избытка синильной кислоты и медленно разлагается на исходные компоненты. Обработка циангидрина **18** уксусным ангидридом дает соответствующий диацетат, который при обработке третбутилатом калия отщепляет ацетат анион с образованием калиевой соли тетразамещенного циклопентадиена **19**. Другой группой авторов было показано, что данная соль вступает в реакцию с тетрафторборатом фенилдиазония с образованием ярко-красного гидразоноциклопентадиена **16**.¹⁴

Схема 9



Также в литературе описан ряд гидразоноциклопентадиенов, полученных из тетрахлорциклопентадиена (Схема 10).¹⁶ Для них подробно описаны оптические свойства, обсуждение которых будет в следующем разделе.

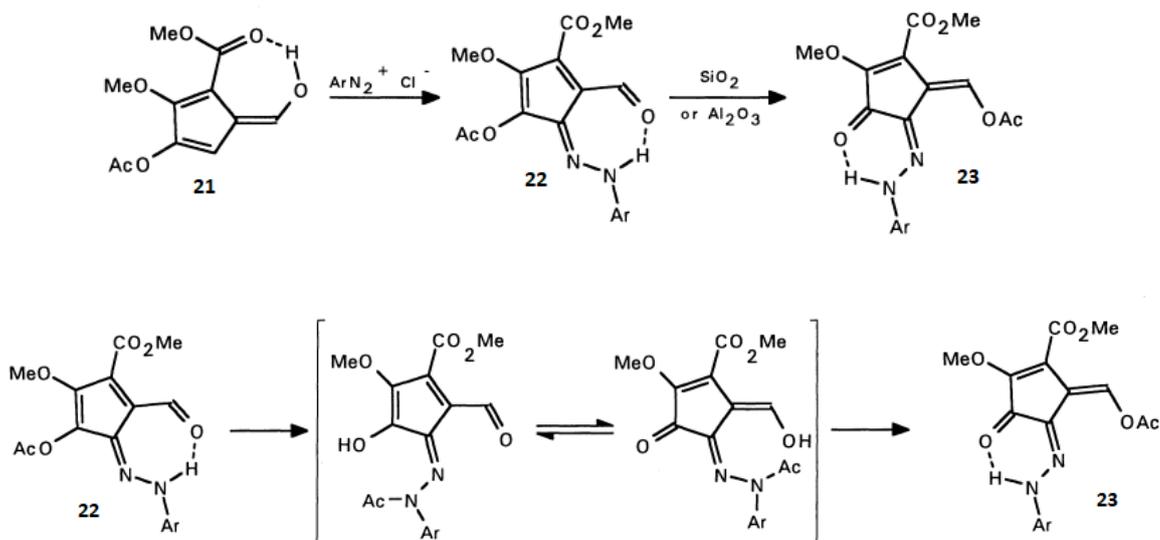
Схема 10



Авторы делают вывод, что полученные соединения существуют в виде гидразоноциклопентадиенов, основываясь на отсутствии в ИК спектре полосы поглощения, свойственной для азосоединений, однако отмечают, что эти соединения все-таки ведут себя нетипично для гидразонов, а именно, медленно разлагаются в присутствии щелочи и не гидролизуются 30%-ной серной кислотой.¹⁶

В 1993 г. Виктори с соавторами из тетразамещенного циклопентадиена **21**, который авторами рассматривался как фульвен, получили гидразоноциклопентадиен **22** (Схема 11).¹⁷ Было обнаружено, что при выделении с помощью колоночной хроматографии, данное соединение претерпевает изомеризацию в соединение **23**. Авторами был подробно изучен данный процесс и установлено, что миграция ацильной группы происходит внутримолекулярно с образованием промежуточных N–Ac содержащих интермедиатов.¹⁷

Схема 11



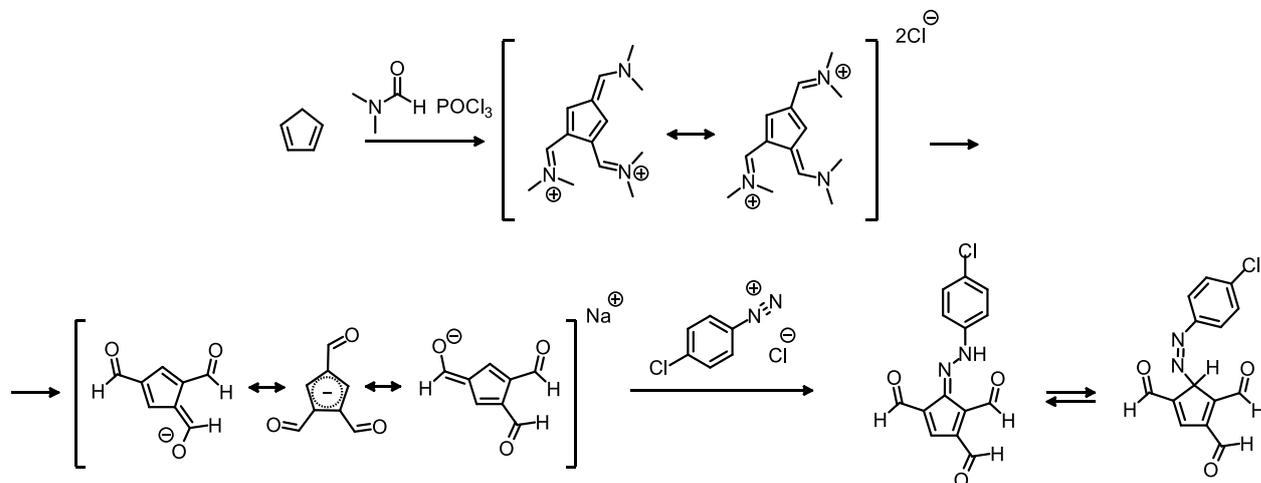
При проведении реакции между солью арилдиазония и циклопентадиеном, содержащим три одинаковых заместителя (причем положение заместителей не имеет значения), как и в случаях, описанных выше, возможно образование единственного термодинамического продукта

В литературе описан пример реакции тризамещенного циклопентадиена с солью арилдиазония. Так в 1962 г. авторами был осуществлен синтез циклопентадиена, содержащего три альдегидных заместителя (Схема 12).¹⁸

Данный циклопентадиенил анион вводился в реакцию с хлоридом 4-хлорфенилдиазония с образованием окрашенного продукта **24**. Авторы сообщили, что

полученный продукт может существовать в двух таутомерных формах, однако сами они склонялись к гидразоноциклопентадиену, как наиболее предпочтительному, в связи с отсутствием в ИК спектре полосы, характерной для азосоединений.¹⁸

Схема 12

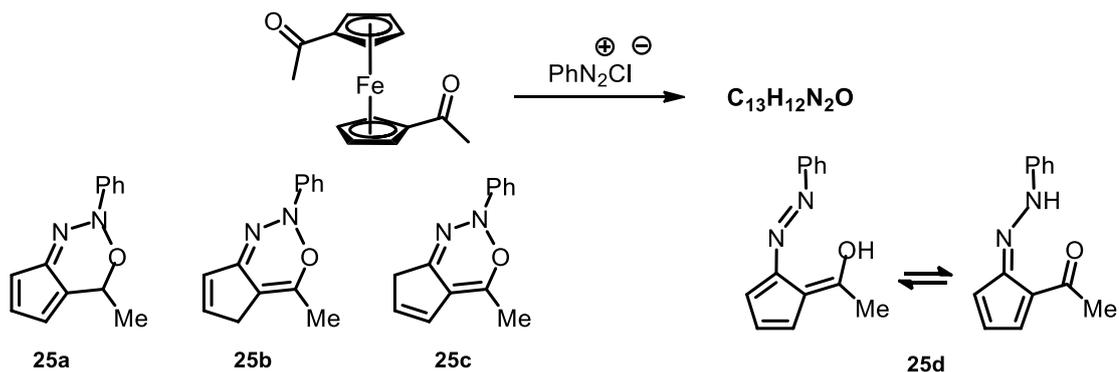


Выше были представлены реакции замещенных циклопентадиенов с солями арилдиазония, где было возможным образование единственного продукта реакции. Далее рассмотрены реакции солей арилдиазония с моно- и дизамещенными циклопентадиенами или их анионами.

Первым примером реакции соли арилдиазония с монозамещенным циклопентадиеном можно считать взаимодействие 1,1'-диацетилферроцена с хлоридом фенилдиазония, описанное Несмеяновым в 1960 г.¹⁹ (Схема 13) Полученное соединение **25** было охарактеризовано только элементным анализом, и соответствовало формуле C₇H₇N₂OPh. Для полученного соединения предполагалось три возможных структуры **25a-c**. Позже в 1961 г. Бозаком и Ренгардом был воспроизведен опыт Несмеянова и полученное вещество было охарактеризовано с помощью ЯМР и ИК-спектроскопии. Авторы опровергли структуры, предложенные Несмеяновым, и предложили структуру **25d**, для которой возможен таутомерный гидразоноциклопентадиен, но отмечают, что аза-таутомер является более предпочтительным.²⁰

Стоит сказать, что в данном случае сложно говорить о региоселективности данной реакции, поскольку соединение **25** было выделено с выходом 16%, тогда как состав оставшейся реакционной массы остался неизвестным.

Схема 13



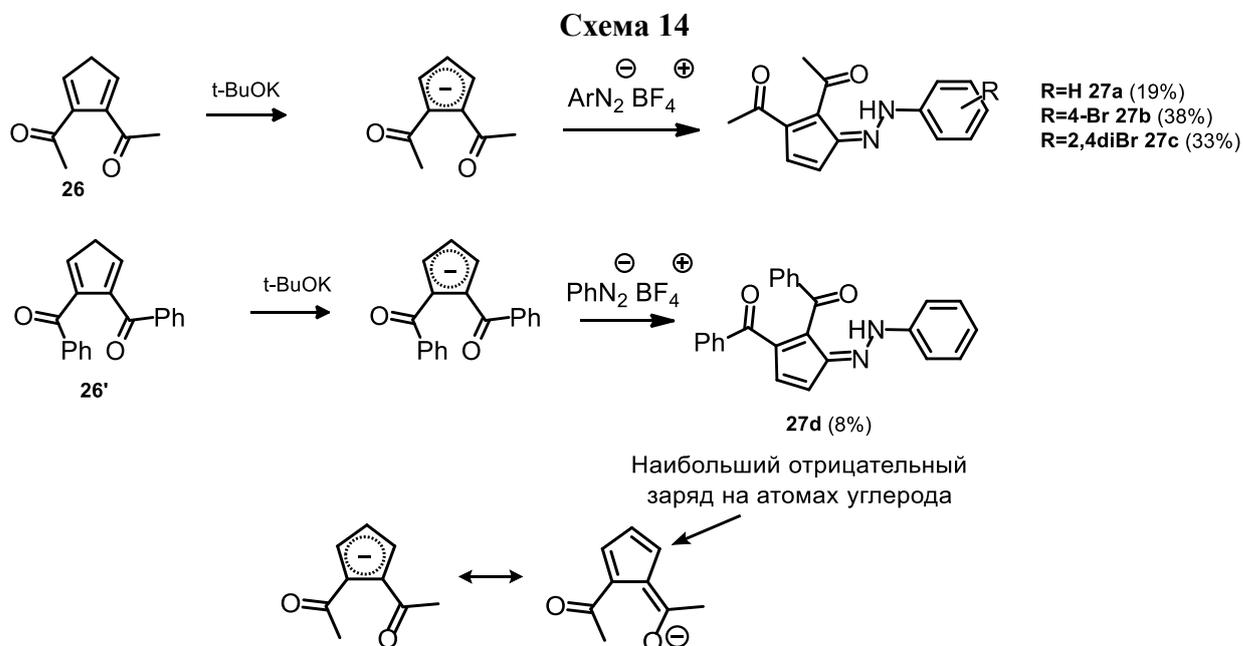
Окончательную ясность о строении вещества **25** привнесла статья 1985 г., посвященная рентгено-структурному исследованию данного соединения.²¹ Авторы показали, что в асимметричной единице присутствуют две очень похожих, но кристаллографически независимых молекулы (Табл. 1). Структура обеих идентифицируется как фенилгидразон 2-ацетилциклопентадиенона. Сильная водородная связь между ацетильным кислородом и атомом водорода гидразона образует семичленный цикл C=O–H–N–N=C–C. Все межплоскостные углы между кольцами меньше 8°. Авторы сообщают, что большинство водородных позиций, включая позиции атомов водорода, вовлеченных в водородные связи, были найдены из карт разностной плотности. Также они отмечают, что даже если положение атомов водорода было установлено не точно, это не меняет их выводов о гидразоновой природе молекул, поскольку анализ длин связей в молекуле показал, что как C–N, так N–N связи являются частичными двойными связями. Это типично для гидразонов, но не для азосоединений.

Таблица 1. Данные РСА для соединения **25**

Соединение	C–N (Å)	N–N (Å)	N–C _(Ar) (Å)	C–N–N–C _(Ar)
25	1,337	1,305	1,410	175,6
25'	1,305	1,321	1,405	178,8

В 1969 г. Лойдом и Престоном²² были проведены исследования, посвященные региоселективности присоединения электрофильных реагентов к дизамещенным циклопентадиенам **26a,b** (Схема 14). Авторы отмечают, что в реакцию с солями арилдиазония могут вступать как циклопентадиены **26** и **26'**, так и их анионы, однако в случае использования анионов продукты **27a-d** получались с большими выходами. Авторы делали выводы о региохимии на основании ЯМР спектров соединений **26'**,

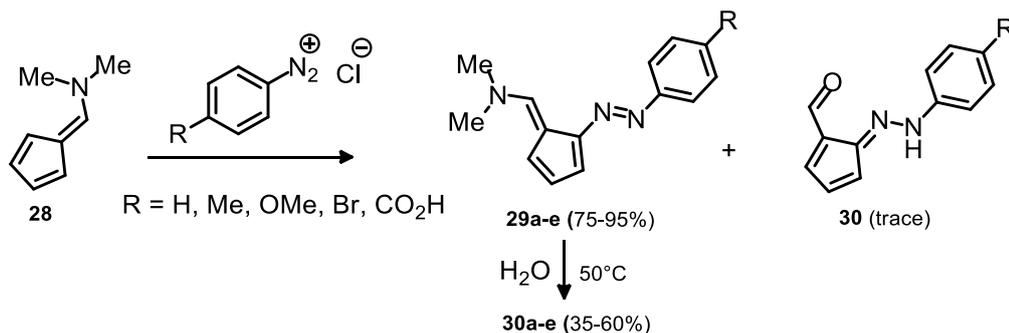
однако им не удалось определить региохимию в случае использования циклопентадиенида **26**, поскольку сигналы протонов пятичленного цикла перекрывались с сигналами бензольного кольца и идентификация положения атаки была затруднена. В случае с ацильными заместителями было установлено, что атака соли диазония происходит в положение, соседнее к ацильной группе.



Лойд и Престон предложили механизм с первоначальной электрофильной атакой соли диазония по атому кислорода и последующей перегруппировкой,²² однако он выглядит нереалистично. По-видимому, в моно- и дизамещенных циклопентадиенах региохимия определяется существенным вкладом фульвеновой резонансной формы. Простейшие расчеты методом Хюккеля показывают, что наибольшая электронная плотность в фульвенах сосредоточена в 1 и 3 положениях. А поскольку в данном случае, атака в соседние к кетогруппе положение приводит к гидразону, дополнительно стабилизированному водородной связью можно сказать, что кинетический и термодинамический продукты данной реакции совпадают.

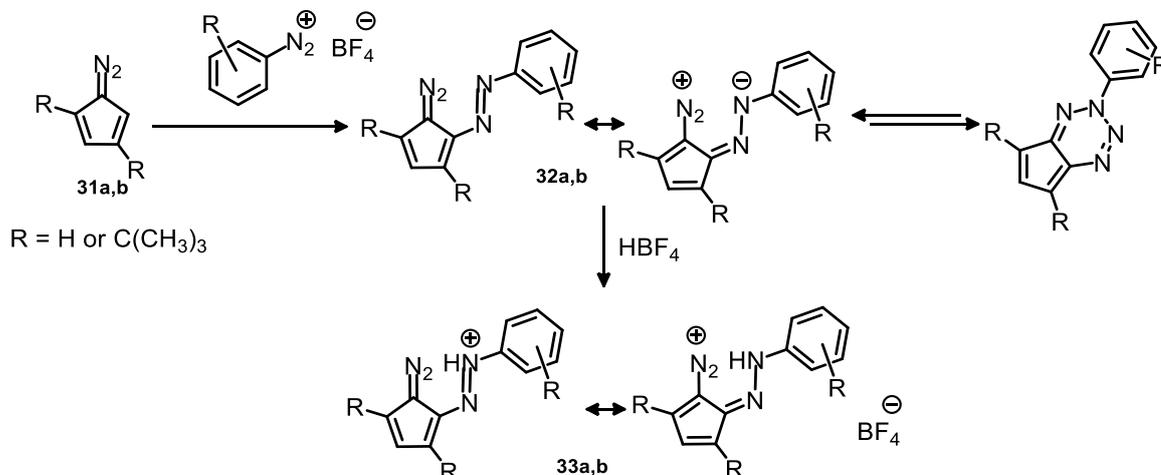
В 2017 г. Ненайденко с сотр.²³ была исследована реакция 6-диметиламинофульвена **28** с хлоридами арилдиазония и было установлено, что атака электрофила происходит селективно в положение 1 исходного аминофульвена с образованием азосоединений **29a-e**. Авторы также показали, что при проведении реакций в течение 15–30 мин наблюдается образование побочного соединения **30**, представляющего собой продукт гидролиза. При проведении реакций в течение 2 ч гидразоциклопентадиен **30** становится основным продуктом реакции (Схема 15).

Схема 15



Диазоциклопентадиены можно рассматривать, как гетерофульвены, в которых диазогруппа способна стабилизировать положительный заряд. Так, в 1994 г. было продемонстрировано, что диазосоединения **31a,b** вступают в реакцию с солями арилдиазония, давая единственный продукт присоединения в соседнее положение к диазогруппе **32a,b**.²⁴ Получающиеся продукты могут существовать как в незамкнутой форме, так и в виде тетразина. Положение равновесия обусловлено в основном электронными факторами, и наличие электроноакцепторных заместителей смещает положение в сторону ациклической формы (Схема 16).

Схема 16

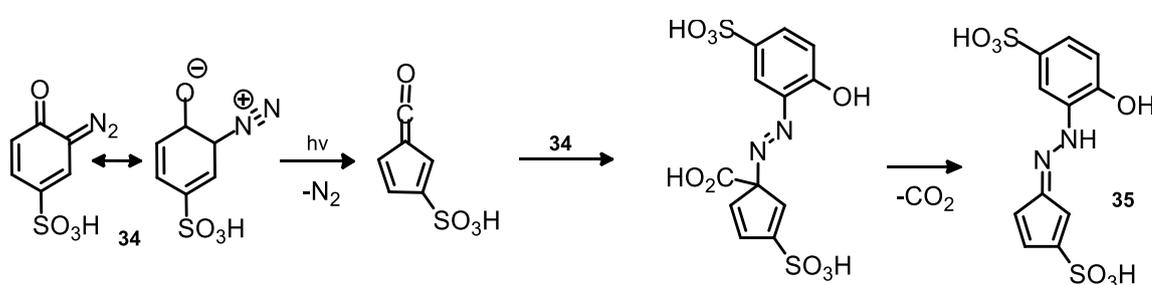


Маккертом и соавторами также сообщалось, что при протонировании полученных соединений, существующих как в циклической, так и в ациклической формах, наблюдается количественное образование глубоко окрашенных соединений **33a,b**, которые нестабильны и разлагаются в растворе уже при комнатной температуре.²⁴

Интересный пример, в котором электрофильная атака происходила по положению 5 фульвеновой структуры, был описан в статье 1944 г. Авторы сообщили, что при облучении диазохинон **34** теряет азот и вступает в реакцию с исходным соединением (Схема 17).²⁵ Нет смысла подробно останавливаться на механизме,

предложенном авторами, однако они на основании данных элементного анализа и ряда превращений полученного продукта смогли предложить структуру соединения **35**. В данном случае кетен имеет sp^2 гибридизованный атом кислорода, и такой фульвен не может быть поляризован за счет резонансной стабилизации положительного заряда атомом кислорода, в связи с чем наибольшая электронная плотность сосредоточена в положении 5. Вывод о наличии фрагмента $COOH$ был сделан на основании выделения CO_2 при нагревании. Из характеристик полученного продукта в статье доступен только элементный анализ и информация об изменении цвета раствора на красный. Тем не менее, есть все основания полагать, что образующийся продукт действительно является гидразоноциклопентадиеном **35**.

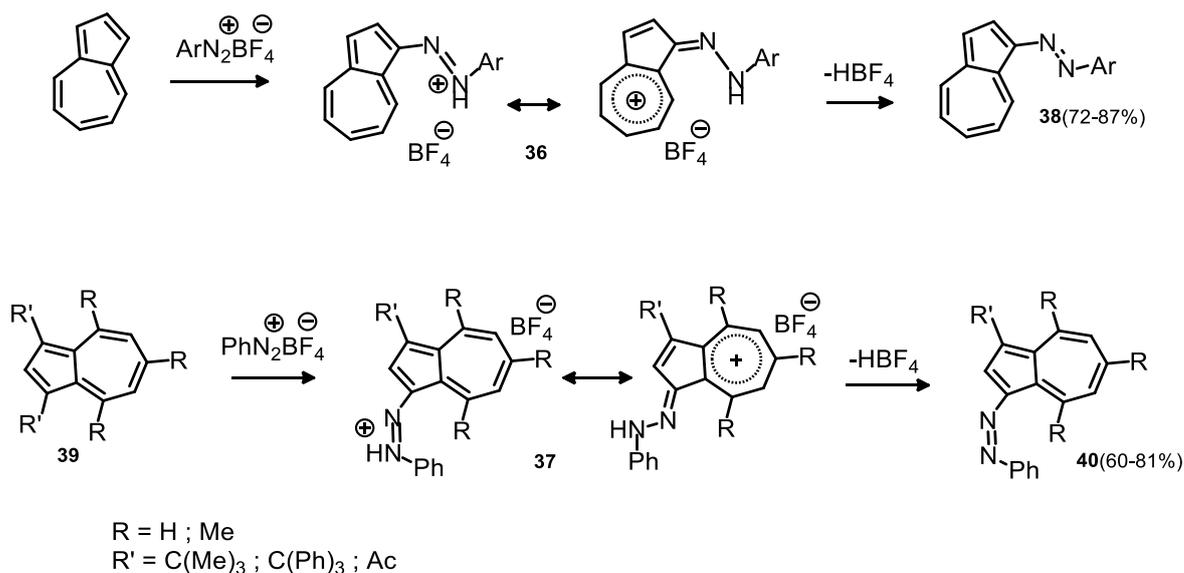
Схема 17



Арилазоазулены в протонированном виде **36**, **37** можно рассматривать как частный случай гидразоноциклопентадиенов. В 1958 г. Герсон и соавторы²⁶ показали, что при взаимодействии азулена с широким кругом арилдиазониевых солей, содержащих различный набор заместителей в *орто*-, *мета*- и *пара*-положении селективно образовывались 3-ариллазазулены **38**. Положение атаки, как и в случаях, описанных выше, объясняется фульвеновой природой пятичленного цикла в азулене, и наибольшей электронной плотностью в положениях 1 и 3 (Схема 18).

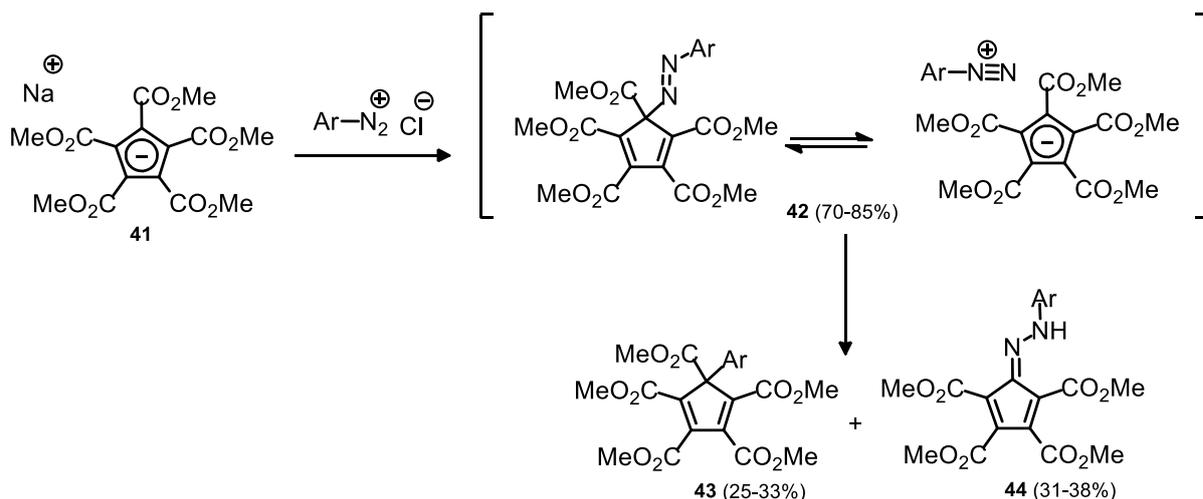
Интересные результаты были получены другой немецкой группой под руководством Хафнера в 1961 г. при изучении взаимодействия азуленов с электрофильными реагентами. Азулены **39**, содержащие заместители в положениях 1 и 3 пятичленного цикла вводились в реакцию с борфторидами арилдиазония, при этом электрофильная атака происходила по одному из этих положений с последующим элиминированием катионного фрагмента,²⁷ что приводило к образовыванию 3-ариллазазуленов **40**.

Схема 18



Существуют также примеры образования гидразоноциклопентадиенов при взаимодействии солей арилдиазония с пентазамещенными циклопентадиенид-анионами. Академиком Минкиным и соавторами было установлено, что при взаимодействии пента(метоксикарбонил)циклопентадиенил-аниона **41** с солями диазония получают соединения **42**,²⁸ которые в зависимости от природы заместителей в ароматическом кольце существуют в твердом виде либо в арилазоформе с ковалентной связью C–N, либо в виде соли арилдиазония (Схема 19).

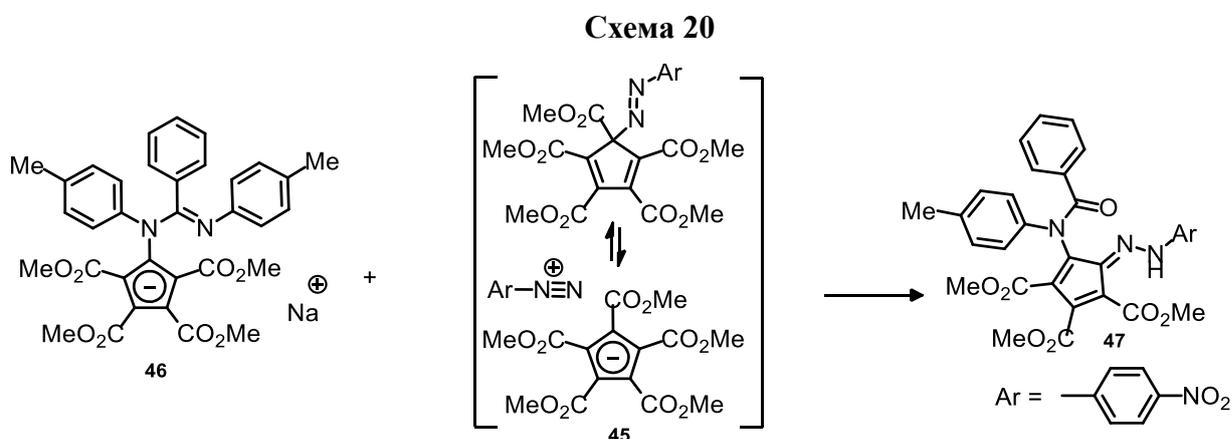
Схема 19



В растворе данные соединения существуют в арилазоформе, где осуществляется быстрая внутримолекулярная миграция арилазо группы по периметру пятичленного кольца. Было показано, что при нагревании данные соединения разлагаются по двум направлениям: либо с выделением азота и образованием гексазамещенных

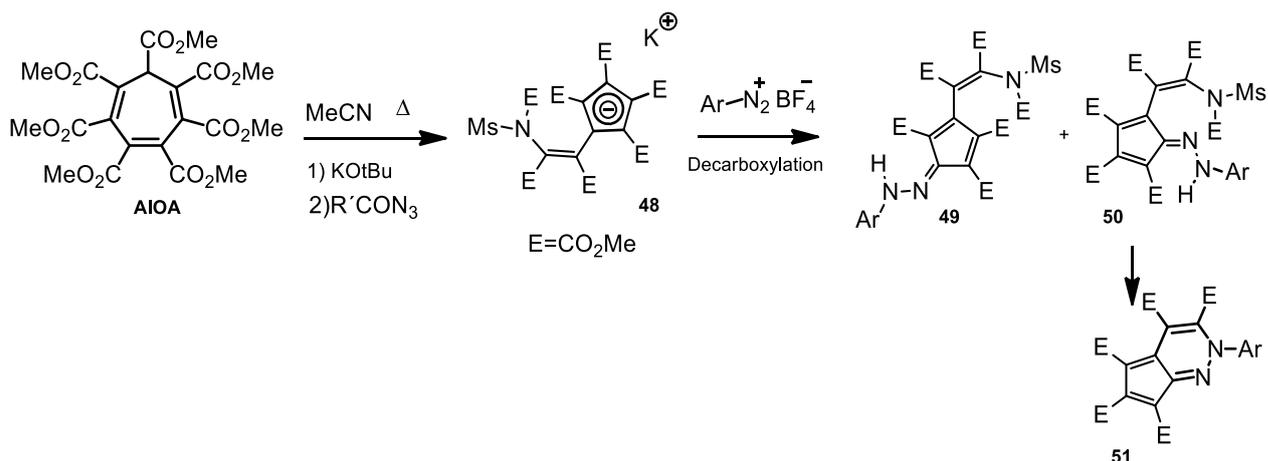
циклопентадиенов **43**, либо с элиминированием метоксикарбонильного заместителя с образованием арилгидразонов **44**.²⁹

Авторами данного исследования была также обнаружена реакция соединения **45** с 1-(*N,N*-ди(*para*-толил)бензамидинил)-2,3,4,5-тетра(метоксикарбонил)циклопентадиенидом натрия **46**, приводящая к продукту азосочетания по пятичленному циклу с замещением метоксикарбонильной группы.³⁰ При этом заместитель претерпевает 1,5-сдвиг к атому азота амидинильной части с последующим гидролизом имидного фрагмента и образованием арилгидразоноциклопентадиена **47** (Схема 20). Авторы указывают, что механизм вышеприведенной реакции вероятнее всего, включает стадию интермедиата в виде тесной ионной пары из ковалентной формы соединения **45** с последующим его взаимодействием с нуклеофилом.



Еще один пример образования гидразоноциклопентадиена из пентазамещенного циклопентадиенида был описан в 2014 г. коллективом лаборатории № 6 ИОХ РАН. При исследовании свойств ГМЦГ было обнаружено, что он вступает в реакцию с мезилазидом и образует циклопентадиенильный анион **48**, который легко вступает в реакцию азосочетания с солями диазония (Схема 21).³¹ Как и в вышеописанном примере были выделены циклопентадиениды арилдиазония, которые при нагревании превращались в гидразоноциклопентадиены **49** и **50**. Данные гидразоноциклопентадиены получались неселективно из-за наличия двух реакционных центров в винилциклопентадиенильном анионе **48**. При этом гидразон **49** оказался устойчивым соединением, а гидразон **50** при выделении с помощью колоночной хроматографии на SiO₂ претерпевал циклизацию с образованием соединения **51**.

Схема 21



В 1991 г. вышла статья, посвященная рентгеноструктурным исследованиям гидразоноциклопентадиена **52a** (табл. 2),³² который можно получить как из фульвена **53a**, так и **53b**, однако в случае использования метильного производного выход целевого соединения оказался выше (Схема 22). Авторы также указывают, что ранее ими был получен ряд фенилгидразоноциклопентадиенов **52**, содержащих различные заместители в положении 4 фенильного кольца, однако найти какие-либо подробности не удалось (авторы ссылаются на недоступный сборник тезисов).

Схема 22

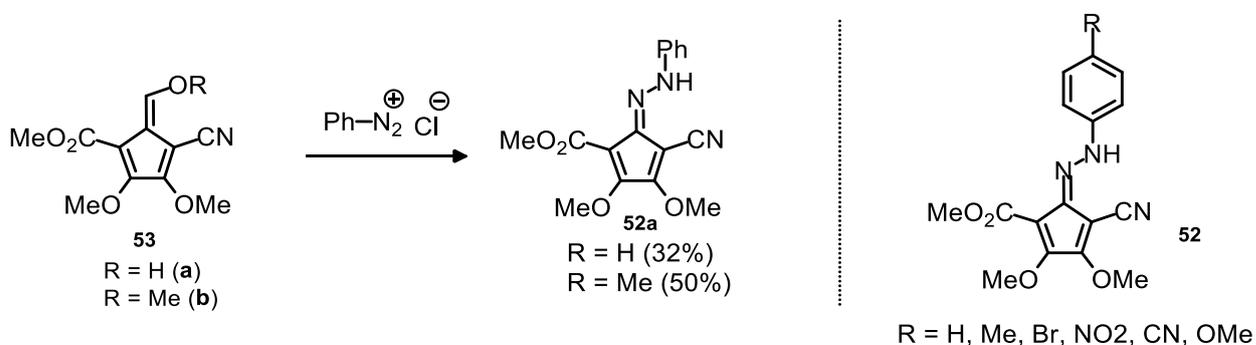


Таблица 2. Данные PCA для соединения X

Соединение	C–N (Å)	N–N (Å)	N–C _(Ar) (Å)	C–N–N–C _(Ar)
52a	1,305	1,316	1,402	176,9

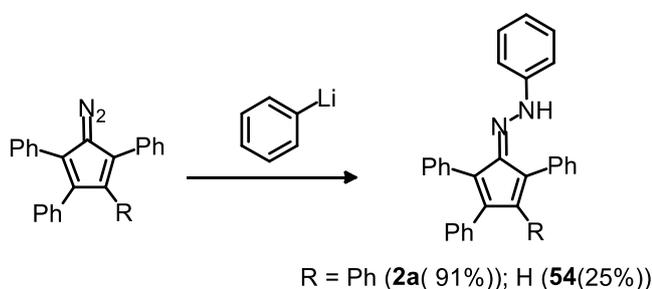
1.1.3. Диазоциклопентадиены как прекурсоры гидразоноциклопентадиенов

Третий подход к синтезу гидразоноциклопентадиенов заключается в использовании диазоциклопентадиенов и формально его можно рассматривать как

предыдущий подход с инвертированной полярностью. Данный подход представлен наиболее скудно и примеры его использования представлены лишь в трех статьях.

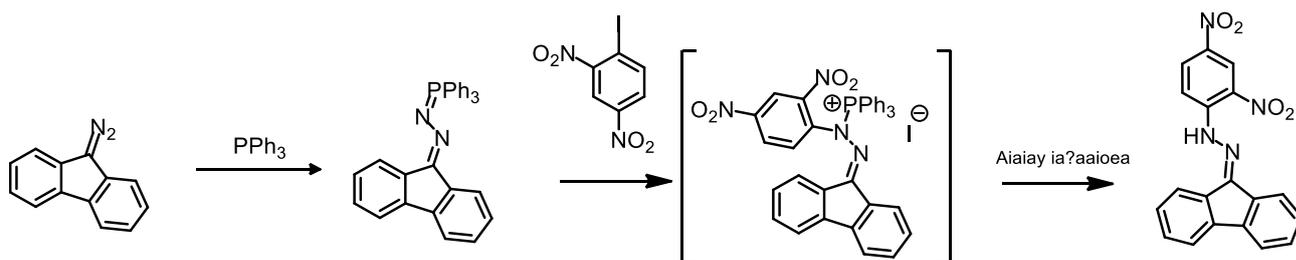
Как упоминалось в предыдущем разделе, было известно, что тетрациклон **1** не вступает в реакцию с фенилгидразином. В 1961 г. Паусон и соавторы³³ впервые предложили альтернативный метод синтеза фенилгидразонотетрафенилциклопентадиена **2a** из соответствующего диазоциклопентадиена и фениллития. Помимо производных тетрациклона, авторы изучили диазоциклопентадиен с тремя фенильными заместителями, который также вводился в реакцию с фениллитием, при этом, как и в первом случае, образовывался целевой продукт **54**, однако его выход был значительно меньше и составлял 25% (Схема 23).

Схема 23



Также в этом разделе стоит упомянуть статью Бестмана и Готлиха,³⁴ в которой изучалось взаимодействие фосфазинов с различными алкилирующими агентами. Среди прочих субстратов авторами был получен фосфазин **55** из диазофлуорена и трифенилфосфина. Данный фосфазин, подобно прочим аналогам, взаимодействовал с алкилирующими агентами с образованием продуктов **56**. Авторы сообщают, что обычно фосфазины устойчивы к гидролизу однако при взаимодействии флуоренфосфазина с 2,4-динитрофторбензолом выделить целевую соль не удалось, так как при выделении она гидролизовалась с образованием гидразона **57** и трифенилфосфиноксида (Схема 24).

Схема 24



1.2. Оптические свойства гидразоноциклопентадиеновых красителей

1.2.1. Общая характеристика данных красителей

Хромофоры D-π-A типа – это сопряженные структуры с ярко выраженной поляризацией, где одна часть молекулы содержит электронодонорные заместители, а другая электроноакцепторные. Эффективность переноса заряда при возбуждении двухтактных (push-pull) хромофоров коррелирует с поляризацией молекулы, которую можно легко проиллюстрировать с помощью метода резонанса. Так, в молекуле 4-нитроанилина в возбужденном состоянии поляризация описывается с помощью резонансной структуры хиноидного типа (Рис. 2). При этом аналогичные структуры можно изобразить для подобных D-π-A молекул.³⁵



Рис. 2. Разделение зарядов в D-π-A хромофорах

Таким образом, очевидно, что оптические свойства D-π-A хромофоров в значительной степени зависят от способности донорного фрагмента стабилизировать положительный заряд, а электроноакцепторного — отрицательный. В связи с этим особое внимание заслуживают так называемые проароматические акцепторные фрагменты, то есть такие фрагменты, которые приобретают ароматичность при разделении заряда, тем самым стабилизируют цвитерионную форму.^{36,37} (К таким структурным блокам можно отнести акцепторные фрагменты на основе производных роданина, барбитуровой кислоты, пиразолинона)

Наибольшего внимания исследователей заслужили хромофоры, содержащие проароматические акцепторные фрагменты, сочлененные с основной π-системой алкилиденовым мостиком. Такие хромофоры находят широкое применение в различных прикладных областях органической электроники и фотоники, таких как фотовольтаика (генерация электричества под действием света),³⁸ нелинейная оптика (генерация второй, либо более высокой гармоники при облучении лазером).⁴⁰ Так, солнечные элементы с объемным гетеропереходом, созданные на основе соединений **58–60** показали эффективность порядка 9% (Рис. 3).

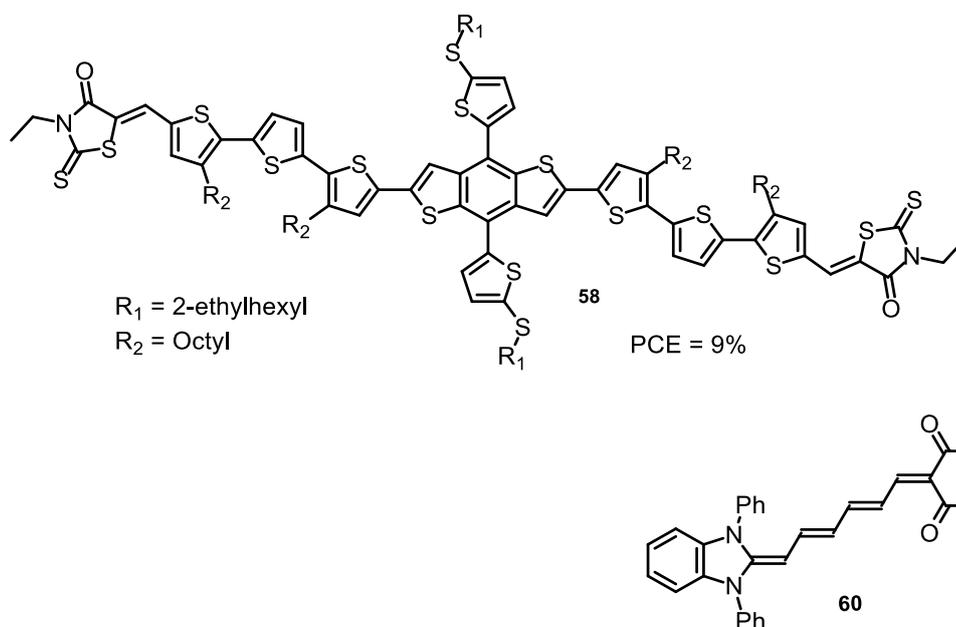


Рис. 3. Хромофоры с проароматическим акцепторным фрагментом

Одной из ключевых особенностей D–π–A хромофоров, благодаря которым они заслужили широкий интерес исследователей, является легкость “настройки” широкого спектра физикохимических свойств, в первую очередь энергий граничных орбиталей и как следствие оптических свойств. Широко известно, что усиление электрондонорной способности D фрагмента приводит к увеличению уровня энергии орбитали ВЗМО, в свою очередь усиление электроакцепторной способности A фрагмента приводит к понижению уровня энергии НСМО, что приводит к смещению максимума поглощения в более длинноволновую область. Менее очевидным способом настройки свойств хромофоров является изменение типа сочленения проароматического акцепторного фрагмента с основной π-системой.

Так, в 1960 г. индийскими учеными была опубликована статья, в которой проводился сравнительный анализ хромофоров **61a-e**, **62a-e** содержащих проароматические акцепторные фрагменты, связанные с донорной частью, представленной 4-*N,N*-диметиланилином, алкилиденовым или гетероалкилиденовым мостиком (Рис. 4). При этом было показано, что при введении атома азота в структуру хромофора наблюдается смещение максимумов поглощения в более длинноволновую область. Величина батохромного сдвига при этом зависит от кислотности соответствующего основания, которая, в свою очередь, напрямую связана с электроотрицательностью соответствующего гетероцикла.

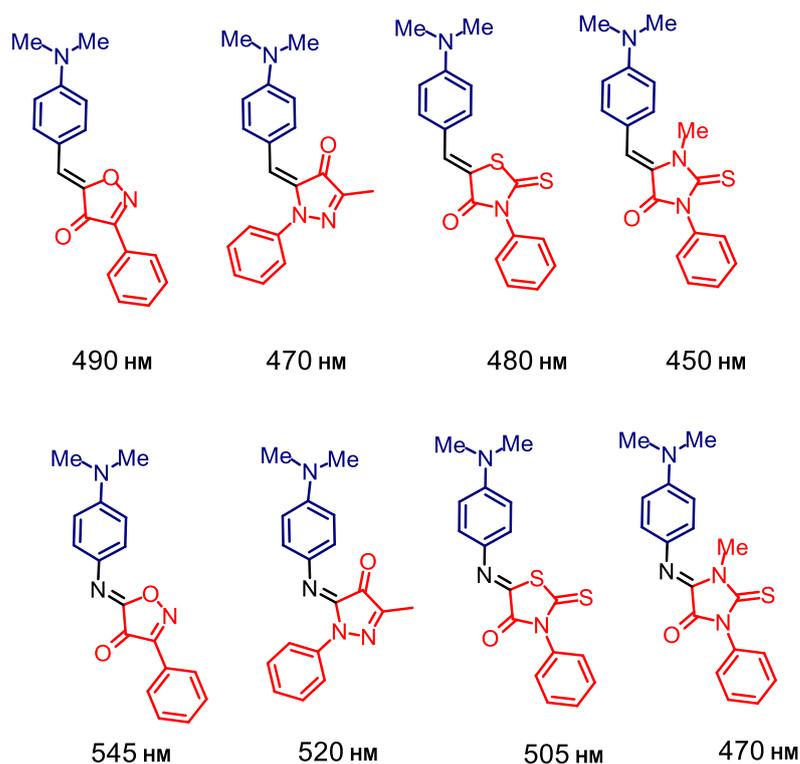


Рис. 4. Влияние типа сочленения донора с акцептором на оптические свойства хромофоров.

Существуют хромофоры, в которых сочленение π -системы донора с проароматическим акцептором осуществляется гидразинилиденным мостиком. Несмотря на наличие двух последовательных σ -связей в гидразоновом фрагменте, эти хромофоры также являются сопряженными, поскольку согласно номенклатуре IUPAC термин сопряжения распространяется и на системы, включающие p -орбиталь атома, содержащую неподеленную электронную пару, а в данном случае неподеленная пара электронов азота участвует в образовании единой π -системы.



Рис. 5. Гидразинилиденный тип сочленения на примере циклопентадиенового акцепторного фрагмента

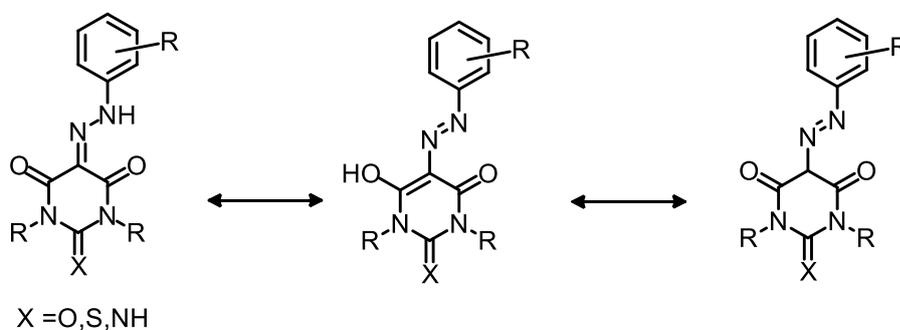
В литературе существует достаточное разнообразие соединений, содержащих гидразинилиденные проароматические фрагменты.^{35,42–44} Как правило, данные соединения рассматривались с точки зрения их биологической активности и в этих статьях их оптические свойства либо не исследовались, либо приводились без какого-либо обсуждения. В другом ряде статей, где подобные соединения рассматривались в качестве красителей, их относили к классу гетероциклических азосоединений, несмотря на то, что авторы отмечали, что гидразоновый таутомер для данных

соединений является предпочтительным.^{45,46} Соответственно сравнительный анализ для них проводился как для ряда гетероароматических соединений, что является не совсем корректным. Поскольку оптические свойства данных соединений исследовались достаточно фрагментарно, сравнительный анализ удастся провести далеко не для всех проароматических акцепторов, и в данном литературном обзоре будут рассмотрены два наиболее исследованных класса соединений, а именно арилгидразонопиримидинтрионы и арилгидразонопиразолинооны, что позволит сравнить и более предметно обсудить имеющиеся фрагментарные данные по оптическим свойствам гидразоноциклопентадиенов.

1.2.2. Гидразинилиденовые производные барбитуровой кислоты

Гидразинилиденовые производные барбитуровой кислоты являются достаточно хорошо изученным классом соединений. В большинстве статей данные соединения относили к классу гетероциклических аза соединений, упоминалось при этом, что красители могут существовать в двух, либо трех таутомерных формах. (схема 25) Исследования же проводимые в данных статьях показывали, что как в твердом виде, так и растворах подавляющее большинство соединений существует в гидразоновой форме.^{49,50} Исключением являются соединения соедржащие заместитель во втором положении фенильного кольца, способного образовывать водородные связи. Наиболее подробно их таутомерное поведение было исследовано в статьях с применением таких методов как спектроскопия ЯМР, а также спектроскопии в ИК, ультрафиолетовой и видимой области. Так же в ряде статей экспериментальные данные были подтверждены расчетными методами теории функционала плотности.⁵⁰

Схема 25



Длинноволновая полоса поглощения, соответствующая переносу заряда от донора к акцептору, у простейшего представителя данного класса – соединения **63a**, находится в диапазоне от 330 до 460 нм с максимумом при 385 нм.⁵¹ Введение

донорных заместителей в фенильный фрагмент приводит к смещению максимумов поглощения в длинноволновую область, тогда как акцепторные заместители не оказывают значительного влияния на положение максимума полосы поглощения, что еще раз подтверждает, что данные красители относятся к хромофорам с переносом заряда по классификации Фабиана.

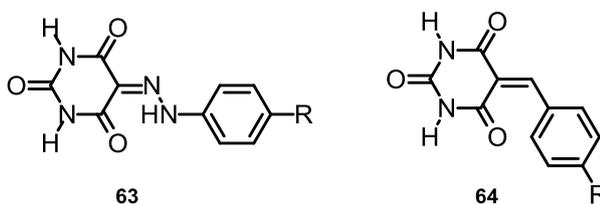


Рис 6. Алкилиденный и гидразинилиденный тип сочленения в производных барбитуровой кислоты.

Таблица 3. Сравнение спектров поглощения соединений **63** и **64**.

R	$\lambda_{\text{макс}}$ (нм) 63	$\lambda_{\text{макс}}$ (нм) 64	$\Delta\lambda$ (нм)	$\Delta\nu$ (см ⁻¹)
NMe ₂	524,00	460	64,00	265,5161
ОН	418,00	384	34,00	211,8222
OMe	412,00	374	38,00	246,6123
Me	392,00	342	50,00	372,9562
H	385,00	324	61,00	489,0172
Cl	388,00	331	57,00	443,8284
Br	390,00	332	58,00	447,9456
NO ₂	392,00	332	60,00	461,0278

При сравнении оптических свойств соединений **63** с их аналогами **64**,⁵² содержащими алкилиденный тип сочленения донора с акцептором, наблюдается закономерность, что все гидразинилиденные производные имеют более длинноволновую полосу поглощения. Наилучшим образом закономерности видны, если выразить разницу между максимумами поглощения в волновых числах. Так соединения, содержащие электроакцепторный заместитель в 4 положении фенильного кольца, имеют батхромный сдвиг максимумов поглощения примерно на 450 см⁻¹, тогда как наличие донорных заместителей уменьшает разницу, и минимальная разница в максимумах поглощения, составляющая 211 см⁻¹, наблюдается для соединения, содержащего гидроксильную группу в 4 положении.

У данного акцепторного фрагмента существует небольшое количество модификаций, влияющих на оптические характеристики соединений на его основе.

Первый, наиболее очевидный тип модификации – это введение заместителя при атоме азота в барбитуровом фрагменте, однако, анализ литературы показал, что данный тип модификации не влияет на расположение полосы поглощения. Этот вывод можно сделать, сравнивая различные статьи, однако наиболее репрезентативными являются данные полученные на одном приборе в одинаковых условиях, в рамках одной статьи.⁴⁷ В случае замены водорода в **65** на алкильные заместители в соединениях **63g**, **66**, это является ожидаемым результатом, но арильный заместитель в **67**, также не оказывает влияния на максимум полосы поглощения (Рис. 7). Это может быть объяснено некомпланарным расположением фенильного кольца, и как следствие его неспособностью эффективно перекрываться с π -системой молекулы. Также для N-арилзамещенного производного **67** наблюдается снижение коэффициента экстинкции с 26700 до 18700 л·моль⁻¹·см⁻¹.

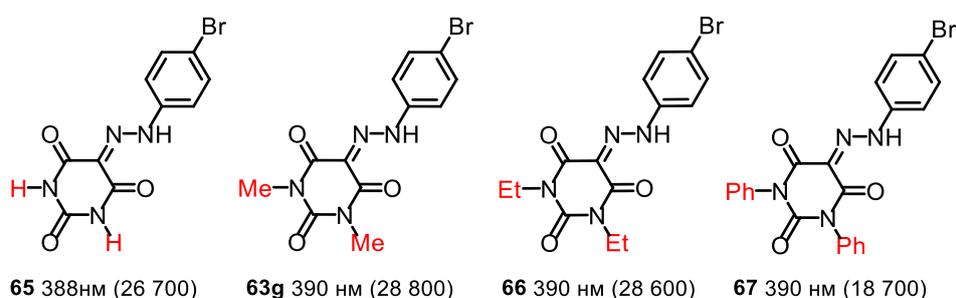


Рис. 7. Влияние заместителей у атомов азота на оптические свойства

Второй тип возможной модификации – это замена атома кислорода в барбитуровом фрагменте. Хорошо известно, что замена кислорода на серу во втором положении пиримидинтрионового цикла приводит к батахромному смещению полос поглощения. Гидразинилиденные производные тиобарбитуровой кислоты **68** также являются хорошо исследованным классом соединений. В сравнении с соединениями **63**, максимум поглощения для **68** смещен в длинноволновую область спектра примерно на 30 нм, (170–200 см⁻¹) вне зависимости от заместителя в донорном фрагменте.⁴⁸

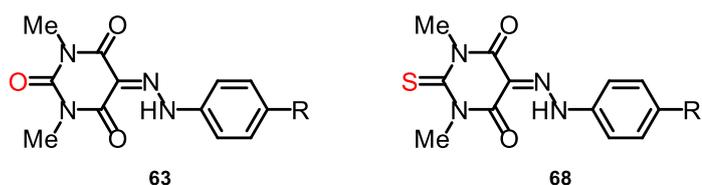


Рис. 8. Гидразинилиденные производные барбитуровой и тиобарбитуровой кислот

Широко известно, что хромофоры, содержащие гидразинилиденовый проароматический фрагмент, обладают рН зависимыми оптическими свойствами, благодаря наличию кислотного NH протона в своей структуре. В ряде статей подробно исследовались оптические свойства гидразонов барбитуровой кислоты в зависимости от рН среды. Авторы исследовали сольватохромное поведение, а также проводили рН титрование для четырех красителей **63a-d**, отличающихся заместителем в пара положении фенильного кольца.⁵⁴

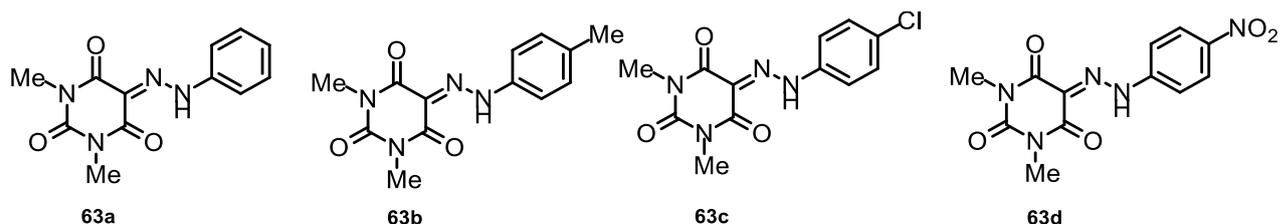


Рис. 9. Структуры красителей **63a-d**

Для соединений **63a-d** были зарегистрированы спектры поглощения в различных органических растворителях с различной полярностью, а также в метаноле с добавлением соляной кислоты либо гидроксида натрия. Соединения не проявляли выраженных сольватохромных свойств и максимумы длинноволновых полос поглощения отличались не более чем на 13 нм в зависимости от полярности растворителя. Спектры поглощения в метаноле с добавлением соляной кислоты были идентичны спектрам в чистом метаноле, тогда как добавление основания приводило к смещению полосы поглощения: в случае **63a-c** наблюдалось гипсохромное смещение максимумов полос поглощения с 382 до 355 нм (**63a**), 392 до 358 (**63b**), с 386 до 363 (**63c**) а в случае **63d** наблюдалось незначительное батахромное смещение с 389 до 406, со значительным уменьшением коэффициента экстинкции и изменением формы линии спектра.

Примечательно что обратная картина наблюдается для родственного класса соединений, а именно соединений **69a-d**⁴⁹ (Рис. 10), которые проявляют сольватохромные свойства, а также полоса поглощения претерпевает существенные изменения при добавлении в метанольный раствор соляной кислоты, тогда как добавление щелочи не вызывает существенных изменений в спектре.

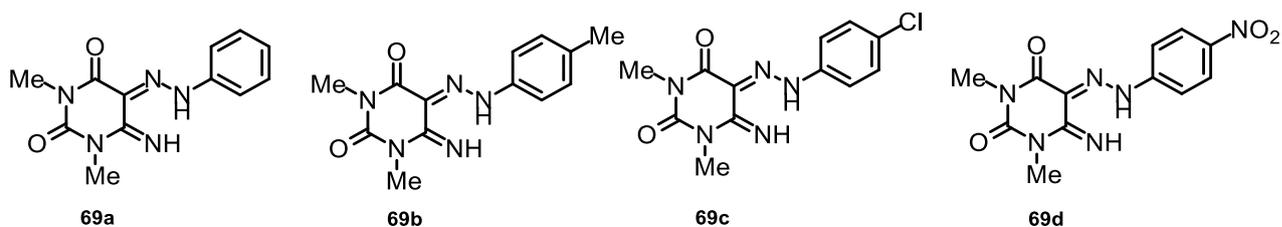


Рис. 10. Структуры красителей **69a-d**

Значения pK_a для **69a-d** находятся в диапазоне от 4.12 до 5.14, что значительно ниже соединений **63a-d**. Авторы статьи приходят к выводу, что такое сольватохромное поведение может быть объяснено не азо-гидразо-таутомеризмом, а диссоциацией красителя в растворителе. То есть, соединения **63a-d** находятся в растворе в гидразоновой форме, а соединения **69a-d** существуют в депротонированном виде в растворителях, способных образовывать водородные связи.⁴⁹

Таким образом можно заключить, что производные барбитуровой кислоты, содержащие атом азота вместо кислорода имеют более длинноволновые максимумы поглощения в недиссоциированном виде, а в ряду производных **63**, **68**, **69** максимум полосы поглощения увеличивается в ряду O, NH, S.

Красители, относящиеся к данному классу родственных соединений, имеют ряд потенциальных использований благодаря своим оптическим свойствам. В ряде статей были проведены исследования, позволившие установить, что производные как барбитуровой⁵⁴, так и тиобарбитуровой⁵⁶ кислот, а также урацилов⁴⁹ обладают люминесцентными свойствами. Ни в одной статье авторы не приводят значений квантовых выходов флуоресценции, но на основании формы пика испускания, содержащего значительное количество шума, можно сделать выводы о крайне низком квантовом выходе.

Тем ни менее было показано практическое применение соединения, относящегося к данному классу для селективного обнаружения пирена в наномолярных концентрациях в водном ДМСО, за счет испускания вызванного агрегацией.⁵⁵ Было показано, что за счет планарного строения и схожего размера молекулы гидразон **69d** способен образовывать комплекс с переносом заряда благодаря π -стекингу, причем образование комплекса происходит селективно в присутствии других полиароматических углеводородов. Не смотря на низкие выходы люминесценции в индивидуальном состоянии **69d**, при поглощении света комплексом

с переносом заряда происходит перенос электрона от донора к акцептору, что сопровождается интенсивным испусканием света с максимумом в 508 нм.

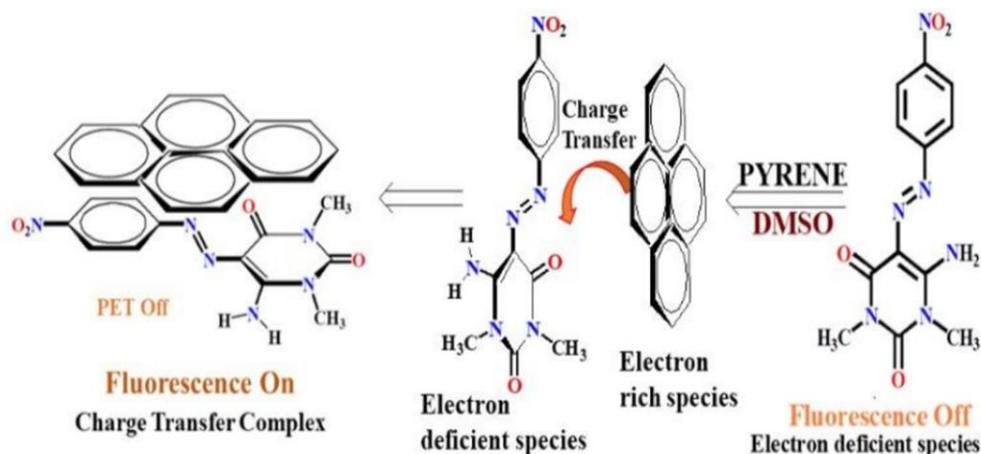


Рис. 11. Схема образования комплекса с переносом заряда между **63d** и пиреном

В данной статье также было показано, что краситель **69d** иммобилизованный на силикагеле, способен связывать пирен в растворе, что может быть использовано для очистки от данного токсичного соединения.⁵⁵

За последнее десятилетие появился ряд статей, где гидразинилиденовые производные барбитуровой и тиобарбитуровой кислот использовали для окрашивания волокон, как дисперсные красители.^{56,50}

В 2006 году были проведены комплексные исследования соединений **70**, **80**. Помимо оптических, комплексообразующих и биологически активных свойств, авторами была исследована электропроводность пленок органических красителей **70**, **80**, а также их комплексов при различных температурах. Было показано, что данные соединения обладают полупроводниковыми свойствами.⁵⁷ Данные этой статьи свидетельствуют о потенциальной применимости подобных соединений в качестве органических полупроводниковых материалов.

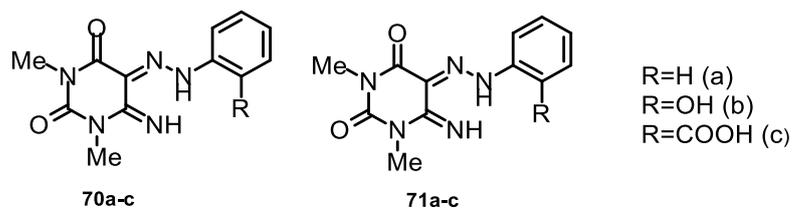


Рис. 12. Структуры красителей **70**, **71**

1.2.3. Гидразинилиденовые производные пиразолинона

В литературе существует большое количество статей посвященных исследованию Гидразинилиденовых производных пиразолинона в которых основное внимание уделялось их оптическим свойствам.⁵⁸ Ранее предполагалось, что данный класс соединений существует в растворе преимущественно в азо-таутомерной форме.^{59,60} Однако в более поздних исследованиях на основании спектроскопии ЯМР на различных ядрах, и полос колебаний в ИК-спектре было доказано обратное.⁴⁶ Преобладание гидразонового таутомера было также подтверждено квантово-механическими расчетами.

Пиразолиноны представляют собой проароматический акцепторный фрагмент в котором два положения доступны для функционализации, однако подавляющее большинство их производных представлено 3-метил-1-фенилпиразолоном, благодаря простоте его получения из ацетоуксусного эфира и фенил гидразина. Гидразинилиденовые производные **72**, содержащие данный акцепторный фрагмент представляют собой окрашенные соединения с максимумами длинноволновых полос поглощения от 400 до 500 нм и коэффициентами экстинкции от 25000 до 31000.⁵⁸

Наличие донорных заместителей в 4 положении фенильного кольца, таких как Me, OMe, NH₂, NMe₂ приводит к существенному батохромному сдвигу, тогда как электроноакцепторные заместители незначительно влияют на положение максимума полосы поглощения.

Также интересная закономерность наблюдается при сравнении свойств соединений с одинаковыми донорными и акцепторными фрагментами и различными типами сочленений – алкилиденовыми **73** и гидразинилиденовыми **72**. Последние имеют более длинноволновые максимумы поглощения, причем с увеличением донорных способностей заместителя в фенильном кольце разница становится менее существенной, что наиболее отчетливо видно в шкале волновых чисел. В ряду H, OMe, NH₂, NMe₂ максимум поглощения меняется на 24680, 23334, 20809 и 19565 см⁻¹, соответственно.⁶² О сравнении коэффициентов экстинкции сложно говорить, поскольку для алкилиденовых представителей пиразолоновых хромофоров информация в литературе сильно разнится.⁶³

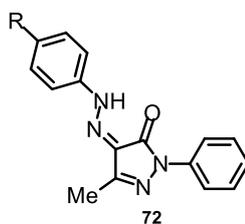


Рис. 13. Структура красителей 72

Таблица 8. Оптические свойства красителей 72

R	H	Me	OMe	NH ₂	NMe ₂	Cl	Ac	CN	NO ₂
$\lambda_{\text{макс}}$ (нм)	400	403	422	470	499	398	399	394	401
ε (л·моль ⁻¹ ·см ⁻¹)	25700	26900	26900	24500	26300	28200	30900	26300	29500

В отличие от гидразинилиденовых производных барбитуровой кислоты, в арилгидразонипиразолинонах заместитель при атоме азота влияет на положение максимума длинноволновой полосы поглощения. Так, соединения **74** не имеющие заместителя при атоме азота имеют красный сдвиг примерно на 10 нм, в сравнении с соединениями **72** (Рис. 14, Табл. 9).⁶⁴ Стоит отметить, что другой группой авторов показано, что различная замещенность в фенильном кольце при пиразолиноновом атоме азота оказывает влияние только на полосу поглощения, отвечающую π - π переходу, а на полосу переносу заряда не влияет.⁶⁵

Для соединений **74** были исследованы сольватохромные свойства, и установлено, что данные хромофоры не имеют выраженного сольватохромного эффекта, тем не менее, авторы указывают на ключевое влияние внутримолекулярной водородной связи на разницу в максимумах поглощения в различных растворителях.⁶⁴

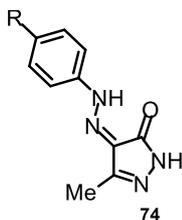


Рис. 14. Структура красителей 74

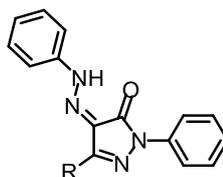
Как говорилось ранее, положение 3 пиразолонового цикла доступно для модификации. В литературе описан ряд соединений с различными заместителями в положении 3 проароматического гетероцикла, которые оказывают существенное влияние на положение максимума поглощения.

Таблица 9. Длинноволновая полоса поглощения **74a-m** в различных растворителях

	Этанол		Ацетон		Хлороформ		Циклогексан	
	$\lambda_{\text{макс}}^*$	$\text{Lg } \varepsilon^{**}$						
H	409	1.44	401	1,88	412	1.58	407	–
4-OMe	432	2.16	426	2,21	434	2.7	420	
4-OH	438	1.6	430	2	430		424	
4-Me	418	1.8	414	2,28	420	2.1	414	–
4-Br	411	1.37	406	2,1	417	2.3	401	–
4-CO₂H	408	–	402	–	400	–	395	–
4-NO₂	407	2.1	410	2,1	414		403	–
3-NO₂	400	1.40	400	1,27	402	–	400	–
2-OMe	430	1.77	424	2,1	432		424	–
2-Me	416	1.61	413	1,7	422	1.85	410	–
2-Cl	401	1.47	396	1,58	414	2.2	408	–
2-CO₂H	410	–	410	–	414	–	402	–
2-NO₂	420	1.08	418	0,92	425	1.50	406	

* $\lambda_{\text{макс}}$ (нм)** $\text{Lg } \varepsilon$ ($\text{л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$)

Соединения, содержащие электроноакцепторные заместители имеют более длинноволновые максимумы поглощения, в сравнении с аналогичными хромофорами с донорным заместителем.^{65,66}

Рис. 15. Структура красителей **72a, 75-79**Таблица 10. Длинноволновая полоса поглощения **72a, 75-79** в этаноле

R	H	Me	OAc	COH	Ph	CO₂Et
$\lambda_{\text{макс}}$ (нм)	398	393	396	403	405	418
ε ($\text{л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$)	21877	21877	21877	19054	24547	18197

Помимо перечисленных модификаций, в литературе известны аналоги, содержащие вместо атома кислорода кетогруппы атомы S и N. В 1985 немецкими авторами⁶⁷ были исследованы оптические свойства данных соединений. Тио-аналог **80**

имел максимум полосы поглощения при 495 нм, что на 85 нм больше, чем у **72a**. Соединение **81** имеет более коротковолновую полосу поглощения с максимумом при 398 нм, и авторы сделали вывод о том, что **81** существует в виде аза-таутомера,⁶⁷ однако эти данные можно также объяснить тем что **81** имеет более низкие значения рKa, и находится в растворе в депротонированном виде, как это было показано на азотсодержащих аналогах барбитуровой кислоты **69**. Данное предположение согласуется с оптическими данными гидразинилиденовыми производных барбитуровой кислоты, где смещение спектра поглощения в длинноволновую область спектра также происходит в ряду O, NH, S.

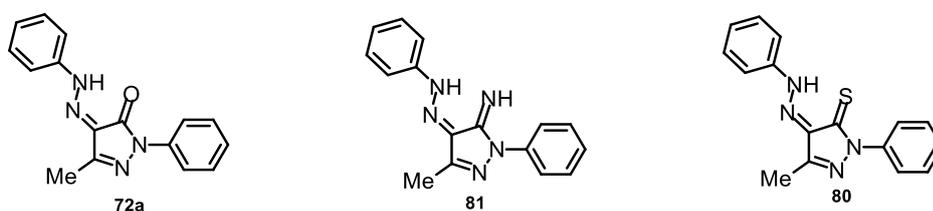


Рис. 16. Структура красителей **72a**, **80-81**

Также в ряде статей говорится о том, что при депротонировании строение соединений претерпевает значительное изменение с точки зрения длин связей, и приближается к азо-форме. Помимо изменения геометрии депротонирование существенно влияет и на оптические свойства соединений.

В зависимости от заместителей в ароматическом цикле величина и направление сдвига максимума может значительно изменяться. Электроноакцепторные заместители приводят к красному смещению⁷⁰, так, например, при депротонировании соединений **79a,b**, содержащих нитрогруппу, наблюдается смещение максимумов поглощения при 411 нм для **79a** и 445 нм для **79b** в более длинноволновую область на 94 и 66 нм соответственно. В то же время в других исследованиях сообщалось о синем смещении полос спектра на 20 нм при депротонировании фенилгидразонопиразолона **72a**, и на 32 нм **74a**.

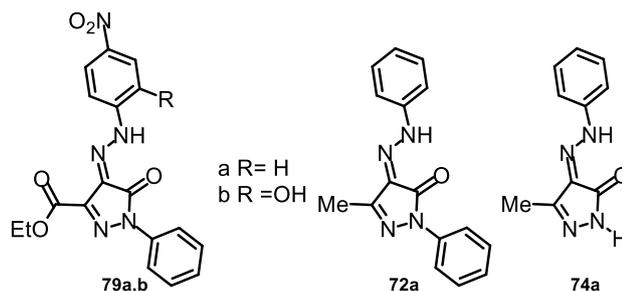


Рис. 17. Структуры красителей **72a**, **80-81**

Помимо рН зависимых свойств данный класс обладает способностью к комплексообразованию с различными металлами, что также приводит к изменению спектра поглощения.^{71,41} В сравнении с гидразинилиденовыми красителями спектры комплексных соединений сдвигаются в ту же область спектра, что и депротонированная форма, а величина сдвига зависит от комплексообразующего металла.

В литературе описан ряд изомерных арилгидразоно-1*H*-пиразолин-4(5*H*)-онов **91**,⁵⁹ однако сравнительный анализ с арилгидразоно-1*H*-пиразолин-5(4*H*)-онами не представляется возможным провести по причине различных заместителей в положениях 1 и 3. Данные изомеры исследованы значительно реже, тем не менее, для них наблюдаются те же закономерности во влиянии структурных факторов на оптические свойства. Данные о длинноволновых максимумах поглощения соединений **82** суммированы в таблице 11.

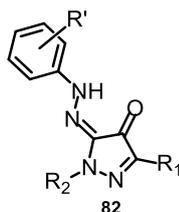


Рис. 18. Структура красителей **82**

Таблица 11. Длинноволновая полоса поглощения **82**

Номер	R'	R ₁	R ₂	Растворитель	λ _{макс} (нм)	ε (л·моль ⁻¹ ·см ⁻¹)	Ссылка
82a	4-OMe	CO ₂ Et	3-ClPh	EtOH	525	24500	59
82b	4-Me	CO ₂ Et	3-ClPh	EtOH	443	21000	59
82c	4-Cl	CO ₂ Et	3-ClPh	EtOH	436	18700	59
82d	3-Cl	CO ₂ Et	3-ClPh	EtOH	440	15700	59
82e	3-NO ₂	CO ₂ Et	3-ClPh	EtOH	440	21000	59
82f	4-NO ₂	CO ₂ Et	3-ClPh	EtOH	520	22900	59
82g	H	CO ₂ Et	3-ClPh	EtOH	440	23400	59
82h	4-Br	CO ₂ Et	3-ClPh	EtOH	440	17300	59
82i	H	Ph	4-CO ₂ HPh	MeOH	404	15600	
82 j	4-NO ₂	Ph	4-CO ₂ HPh	MeOH	405	32000	
82k	4-CF ₃	Ph	4-CO ₂ HPh	MeOH	395	24600	
82l	Ac	Ph	4-CO ₂ HPh	MeOH	408	21600	
82m	F	Ph	4-CO ₂ HPh	MeOH	400	21900	
82n	H	CH ₂ CO ₂ Et	Ph	MeOH	393	22978	
82o	H	CH ₂ CO ₂ H	Ph	MeOH	393	17358	
82p	H	CO ₂ Et	Ph	MeOH	410	17852	
82q	H	CO ₂ H	Ph	MeOH	427	25342	

Интересной представляется работа, в которой для соединений данного класса с различным набором заместителей в фенильном цикле проводилось рКа титрование.⁵⁹ Было установлено, что значения рКа хорошо коррелируют с константами Гаммета и уменьшаются при переходе от электронодонорных к электроноакцепторным заместителям, что согласуется с имеющимися данными для производных барбитуровой кислоты.⁵⁴

1.2.4. Гидразинилиденовые производные циклопентадиена

Упоминания о том, что гидразоциклопентадиены являются яркоокрашенными соединениями, встречаются почти в каждой статье с их синтезом, однако спектральные исследования оптических свойств проводились для ограниченного количества гидразоциклопентадиенов. Наиболее широкий круг арилгидразоциклопентадиенов для которых описаны оптические свойства представлены соединениями **20**, содержащими 4 атома хлора в пятичленном цикле (Рис. 18).¹⁶ Как и для всех хромофоров с переносом заряда для арилгидразонов **20** характерно смещение полосы поглощения в длинноволновую область при введении донорных заместителей в фенильное кольцо, в то время как акцепторные заместители не оказывают существенного влияния на максимум полосы поглощения (Табл. 12). Авторами также были зарегистрированы спектры поглощения для **20a-j** с добавлением *трет*-бутилата калия, при этом наблюдается красный сдвиг полос поглощения.

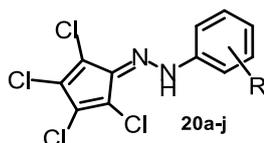


Рис. 18. Структура красителей **20a-j**

Таблица 12. Оптические свойства красителей 20a-j

R	H	4-Me	4-OMe	4-Cl	3-Cl	4-Ac	2-NO ₂	4-NO ₂
этанол	414	425	440	416	416	415	402	418
+третбутилат	450	451	453	458	458	499	460	542
разница	36	26	13	42	42	84	58	124

Сравнение различных типов сочленения циклопентадиенового акцептора с донорным фрагментом можно провести только на соединениях, не содержащих заместитель,⁷² поскольку данные по оптическим свойствам замещенных соединений недоступны. Однако и на этом примере видно, что гидразинилиденовый хромофор

20a имеет большую длину волны полосы поглощения в сравнении с алкилиденовым **83a**, однако меньшую, чем гетероалкилиденовый, **84a**, что согласуется с данными для других проароматических циклов (Рис. 19, Табл. 13).

Говоря о циклопентадиенах, связанных с донорным фрагментом алкилиденовым мостиком стоит отметить, что наличие электроакцепторных заместителей, таких как хлор-, циано- или сложноэфирная группа не позволяет пятичленному циклу быть компланарным с основной π -системой молекулы, о чем свидетельствуют данные РСА (торсионный угол между циклами 30–40 градусов).^{78,80}

В отличие от алкилиденовых аналогов, гидразоциклопентадиены являются компланарными молекулами и торсионный угол между циклами не превышает 5 градусов.²¹

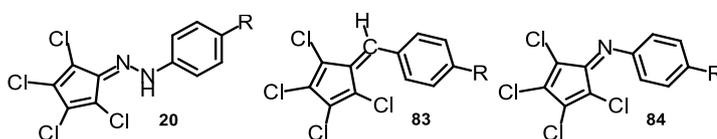


Рис. 19. Структуры красителей, содержащих циклопентадиеновый акцепторный фрагмент с различным типом сочленения

Таблица 13. Оптические свойства красителей **20**, **83**, **84**

	H (a)	OH (b)	NMe₂ (c)
83 X= CH	340	370	461
84 X= N	445	483	575
20 X=N-NH	414	–	–

Оптические данные арилгидразоциклопентадиенов **85** собраны в таблице 14. В связи с фрагментарным характером данных сложно проводить какой-либо анализ внутри рядов соединений, однако на отдельных примерах можно отметить, что для них наблюдаются все те же закономерности, что и для других проароматических арилгидразонов, то есть длинноволновая полоса поглощения смещается в длинноволновую область с увеличением электронодонорной способности D-фрагмента и увеличением электроакцепторной способности A-фрагмента. Из этого ряда выбивается краситель **85r**, содержащий четыре сложноэфирные группы в циклопентадиеновом фрагменте, максимум поглощения которого лежит в более коротковолновой области, чем у остальных арилгидразоциклопентадиенов **20**, **85**. В статье однако отмечается, что окраска соединения **85r** не претерпевает изменения при

добавлении к его раствору основания, что позволяет предположить, что он существует в растворе в депротонированном виде.

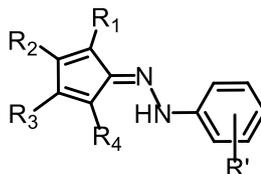


Рис. 20. Структура красителей **85**

Таблица 14. Оптические свойства красителей **85**

Шифр	R'	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	Растворитель	λ _{макс} (нм)	ε *	Ссылка
85a	4-NO ₂	CO ₂ Me	OMe	OMe	CN	CHCl ₃	465	–	32
85b	4-CN	CO ₂ Me	OMe	OMe	CN	CHCl ₃	455	–	32
85c	H	CO ₂ Me	OMe	OMe	CN	CHCl ₃	468	–	32
85d	4-OMe	CO ₂ Me	AV **	CO ₂ Me	CO ₂ Me	CHCl ₃	498	28000	31
85e	2,5-(OMe) ₂	CO ₂ Me	AV **	CO ₂ Me	CO ₂ Me	CHCl ₃	514	24000	31
85f	4-F	CO ₂ Me	AV **	CO ₂ Me	CO ₂ Me	CHCl ₃	464	27500	31
85g	4-NO ₂	CO ₂ Me	AV **	CO ₂ Me	CO ₂ Me	CHCl ₃	459	28000	31
85h	α-нафтил	CO ₂ Me	AV **	CO ₂ Me	CO ₂ Me	CHCl ₃	511	24000	31
85i	2,5-(OMe) ₂	AV **	CO ₂ Me	CO ₂ Me	CO ₂ Me	CHCl ₃	517	22200	31
85j	α-нафтил	AV **	CO ₂ Me	CO ₂ Me	CO ₂ Me	CHCl ₃	513	17600	31
85k	2,4-(NO ₂) ₂	Ph	Ph	Ph	Ph	EtOH	423	–	5
85l	4-NO ₂	Ph	Ph	Ph	Ph	EtOH	421	–	5
85m	2-NO ₂	Ph	Ph	Ph	Ph	EtOH	431	–	5
85n	H	Ph	Ph	Ph	Ph	EtOH	418	–	5
85o	Me	Ph	Ph	Ph	Ph	EtOH	428	–	5
85p	OMe	Ph	Ph	Ph	Ph	EtOH	431	–	8
85q	H	CO ₂ Me	Ph	Ph	CO ₂ Me	MeCN	458	–	8
85r	H	CO ₂ Me	CO ₂ Me	CO ₂ Me	CO ₂ Me	EtOH	408	14620	15

* (л·моль⁻¹·см⁻¹)

** AV = Замещенный аминovinильный фрагмент (см. соединения **48–50**)

Как видно из обзора литературы, оптические свойства гидразоциклопентадиенов, содержащих электроноакцепторные заместители исследовались крайне

фрагментарно. Однако данный класс соединений представляет большой интерес, поскольку циклопентадиеновый цикл предоставляет наиболее широкие возможности по варьированию заместителей, в сравнении с другими проароматическими фрагментами. Гидразинилиденный тип сочленения замещенных циклопентадиенов в отличие от алкилиденного и гетероалкилиденного обеспечивает наиболее компланарное расположение акцепторного фрагмента в молекуле хромофора.

Глава 2. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ*

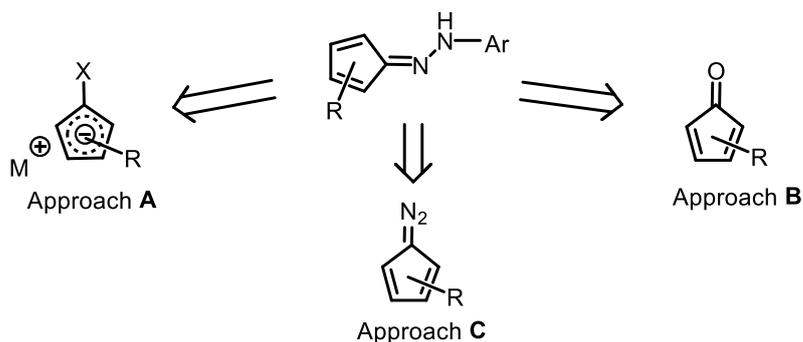
2.1. Краткий экскурс

Основной целью данной работы является разработка подходов к синтезу гидразоноциклопентадиеновых красителей. Это направление возникло на основе исследования реакций электроно-дефицитных полинепредельных циклических систем, которые существенно изменяют электронный характер этих систем. Так, в последнее десятилетие в нашей лаборатории весьма активно велись работы по изучению методов синтеза и химических превращений такого уникального соединения как гепта(метоксикарбонил)циклогептатриен (ГМЦГ), который действительно проявил ряд нетривиальных превращений, что позволило получить ряд новых перспективных структур, в том числе обладающих фотохромными и люминесцентными свойствами. При этом в ряде случаев, например при взаимодействии ГМЦГ с органическими азидами, происходило сужение цикла с образованием тетра(метоксикарбонил)циклопентадиенильного фрагмента.³¹ Оказалось, что такой фрагмент вполне можно рассматривать в качестве акцепторной части хромофоров в конструировании новых донор- π -акцепторных структур. Чтобы добиться успехов в этом направлении, прежде всего электроно-дефицитных гидразоноциклопентадиенов, необходимо было разработать подходящие варианты их синтеза, в связи с чем значительная часть диссертационной работы была посвящена синтезу неописанных ранее исходных соединений. В литературе существует ограниченное количество методов синтеза гидразоноциклопентадиенов, но если рассматривать целевые соединения с точки зрения ретросинтетического анализа, то можно предложить три пути (схема 1). Первый подход (**A**) заключается в реакции солей диазония с циклопентадиенильными анионами, содержащими либо незамещенный метиновый фрагмент (СН), либо подходящую уходящую группу, с образованием азосоединений, последующая таутомеризация которых приводит к целевым гидразонам. Второй подход (**B**) основан на построении гидразонового фрагмента реакцией гидразинов с циклопентадиенонами. Третий подход (**C**) представляет собой подход **A** с инвертированной полярностью, где в качестве прекурсора гидразоноциклопентадиенового фрагмента представляется возможным

* В данной главе вводится независимая нумерация соединений, схем, таблиц и рисунков.

использование диазоциклопентадиенов в реакции с нуклеофилами. Было предположено, что взаимодействие диазосоединений с металлоорганическими производными ароматических соединений может привести к целевым продуктам. Таким образом, для синтеза гидразоноциклопентадиенов в качестве исходных соединений были рассмотрены производные циклопентадиенона, диазоциклопентадиенона и циклопентадиенильного аниона. На первом этапе работ основной задачей являлась разработка удобного метода синтеза данных прекурсоров.

Схема 1

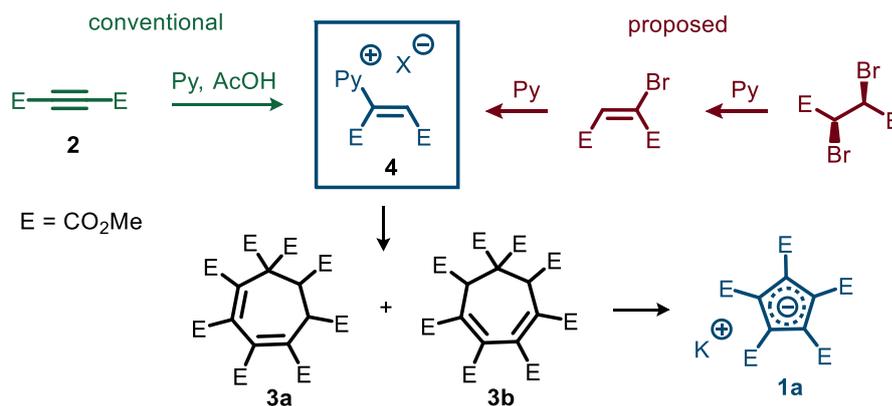


2.2. Синтез прекурсоров гидразоноциклопентадиенового фрагмента

Литературный метод получения пента(метоксикарбонил)циклопентадиенида калия (ПМЦП-К) **1a** включает реакцию диметилацетилендикарбоксилата (ДМАД) **2** с диметилмалонатом в присутствии каталитических количеств пиридина и уксусной кислоты, которая приводит к образованию смеси изомерных циклогептадиенов **3a,b**.⁷³ Далее эти соединения превращаются в **1a** посредством нагревания их с ацетатом калия в воде (схема 2). Ле Гофф предположил, что механизм включает присоединение диметилмалоната в нуклеофильной форме к молекуле ДМАД, однако не было представлено никаких доказательств в поддержку этого утверждения.⁷³

Нами было обнаружено, что в присутствии оснований, отличных от пиридина (триэтиламин, ацетат калия) реакция не протекает. Кроме того, ранее нашей группой было показано, что схожая реакция образования ГМЦГ протекает с образованием ключевого интермедиата **4**. Мы предположили, что формирование циклогептадиенов **3a,b** также протекает с промежуточным образованием иона пиридиния **4**.

Схема 2



Поэтому мы проанализировали реакцию ДМАД с пиридином и уксусной кислотой в хлороформе с помощью спектроскопии ЯМР (рис. 1). Скорость образования **4** была наиболее приемлемой при 10 °С (рис. 1, линии с–g), где конверсия достигала примерно 35% через 1 ч (линия g). Таким образом, появление двух синглетов сложноэфирных групп при 3.90 и 3.68 м.д., синглета винильного протона при 7.41 м.д. и сигналов пиридиния, которые появляются в более слабом поле, чем у пиридина (все сигналы, относящиеся к соединению **4** окрашены в красный цвет), указывает на образование ключевого интермедиата **4**.

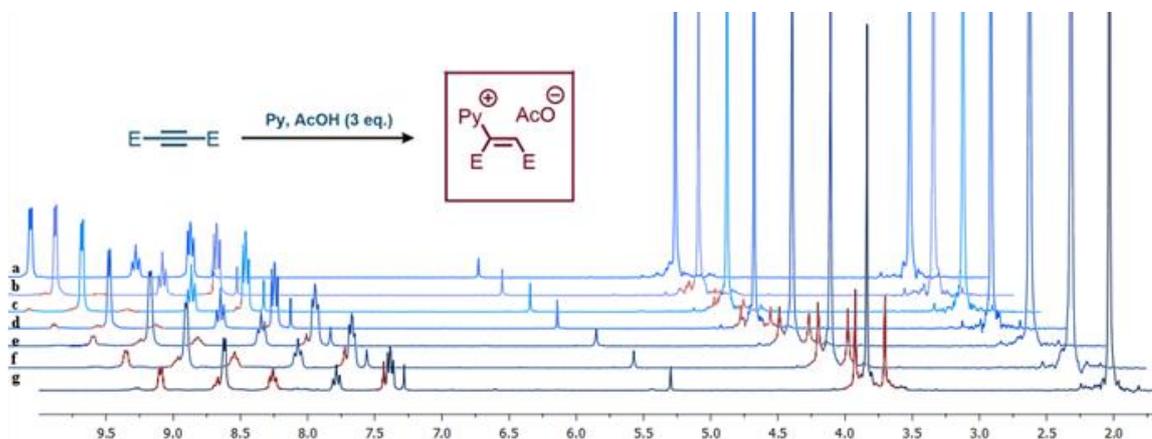


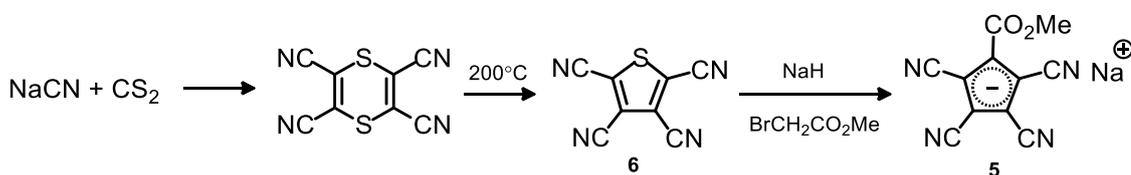
Рис. 1. Образование промежуточного ацетата ди(метоксикарбонил)винилпиридиния с помощью спектроскопии ЯМР 1H . Условия: (a) –20 °С, (b) 10 мин при 0 °С, (c) при 10 °С, далее при 10 °С (d) 6 мин, (e) 18 мин, (f) 35 мин, (g) 60 мин.

Интермедиат **4** был исследован также с помощью спектроскопии ЯМР ^{13}C ; отнесение сигналов было выполнено с использованием спектров HSQC и HMBC. Данные исследования позволили разработать новый метод синтеза **1a**, в котором легко полимеризующийся и летучий лакриматор ДМАД удалось заменить на более простой в использовании эфир дибромантарной кислоты. При этом эфир сначала

дегидробромируется под действием пиридина с образованием броммалеата, который вступает в реакцию еще с одной молекулой пиридина с получением ключевого интермедиата **4**. Выход целевых циклогептадиенов **3a,b** составляет 72%, что почти не уступает выходу продуктов в реакции с ДМАД.

Для синтеза гидразоциклопентадиенов с помощью подхода **A** представляется интересным использование циклопентадиенида **5** (схема 3). Данный анион, содержащий четыре цианогруппы был получен по литературной методике из тетрацианотиофена **6**, который, в свою очередь, был получен в две стадии из цианида натрия и сероуглерода.⁷⁴

Схема 3



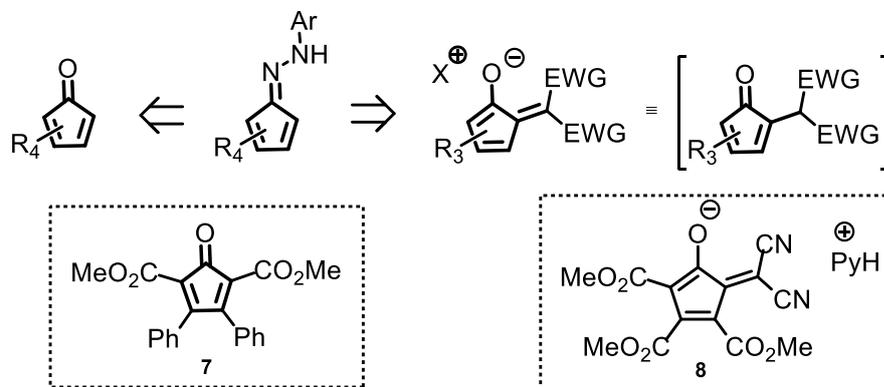
Как было упомянуто выше, подходящими исходными соединениями для синтеза гидразоциклопентадиенов являются циклопентадиеноны, однако в следствии их формальной антиароматичности, данные соединения склонны к димеризации по реакции Дильса-Альдера. Одним из немногих циклопентадиенонов, которые существуют в виде мономера и при этом содержат электроноакцепторные группы является циклопентадиенон **7**. Синтез данного циклопентадиенона был осуществлен по литературной методике.⁷⁵

Нами также было предложено вводить в реакцию, приводящую к гидразоциклопентадиеновым красителям, подходящие циклопентадиеноны в виде их солеобразных предшественников. Наиболее привлекательным для проверки этой идеи выглядит экзоциклический пиридиниевый енолят **8**, поскольку он содержит большое количество электроноакцепторных групп и стабилизирован дициано-метиленовым фрагментом (схема 4).

Соединение **8** образуется в результате каскадной реакции малонодинитрила с ДМАД в присутствии пиридина и уксусной кислоты, механизм которой аналогичен механизму образования диенов **3a,b**.^{73,76} Нами разработан альтернативный подход к синтезу **8**, позволивший избежать использование ДМАД. Данный подход заключается

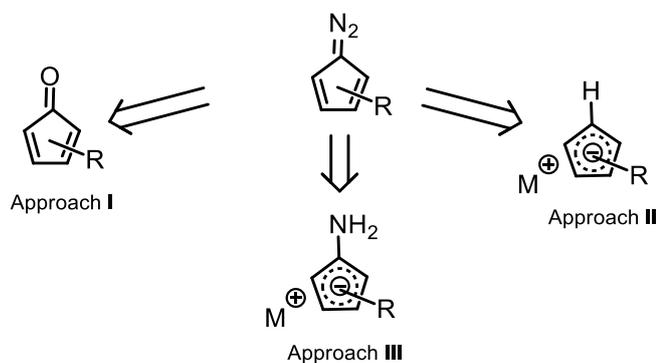
во взаимодействии малондинитрила с дибромсукцинатом, либо броммалеатом или бромфумаратом в присутствии пиридина.

Схема 4



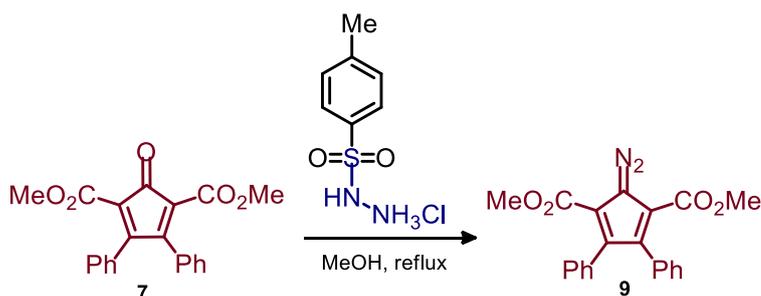
Третьими интересующими нас прекурсорами акцепторного фрагмента являются диазочиклопентадиены. К данным соединениям существует также три возможных синтетических подхода (схема 5).⁷⁷ Первый подход заключается во взаимодействии циклопентадиенонов с тозилгидразинами. Вторым вариантом является синтез диазосоединений из тетразамещенных циклопентадиенов реакцией диазопереноса. Наконец, третий подход заключается в диазотировании прекурсоров, содержащих аминогруппу.

Схема 5



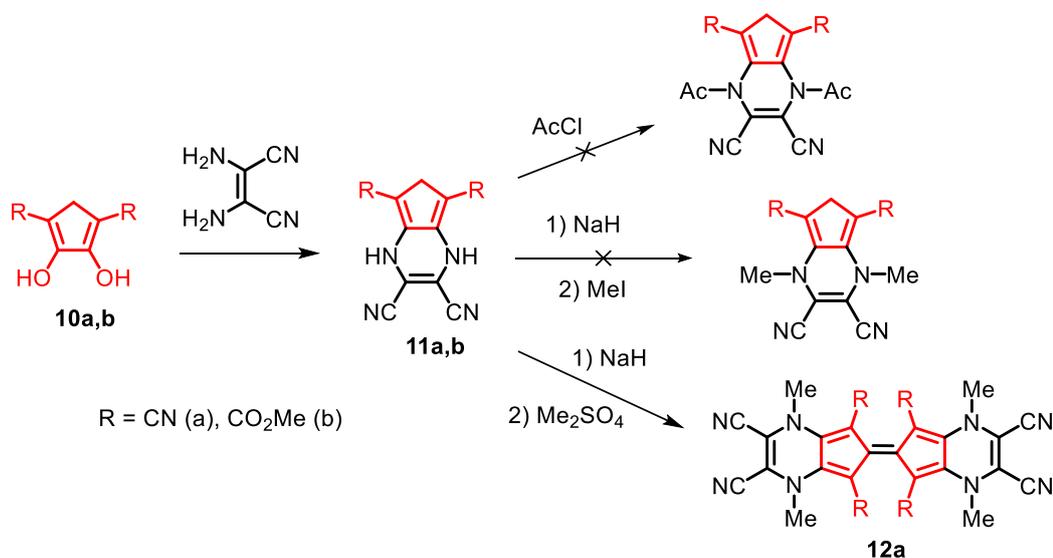
Поскольку циклопентадиеноны являются неустойчивыми соединениями, склонными к димеризации, первый подход по этому варианту был реализован только при синтезе диметил-2-диазо-4,5-дифенилциклопента-3,5-диен-1,3-дикарбоксилата, который был получен взаимодействием соответствующего циклопентадиенона с тозилгидразином. Циклопентадиенон **7** является одним из немногих циклопентадиенонов, который существует в виде мономера и при этом содержит хотя бы две электроноакцепторные группы (схема 6).

Схема 6



Что касается второго подхода к синтезу диазочиклопентадиенов, то, прежде всего, предстояло наработать исходные тетразамещенные циклопентадиены. Нами планировалось синтезировать бициклические соединения, богатые электроноакцепторными группами. Для этого по литературному протоколу было синтезировано два соединения **10a,b**, одно из которых было в дальнейшем введено в реакцию с 1,2-диаминодицианоэтиленом с образованием конденсированного бициклического соединений **11a**.

Схема 7

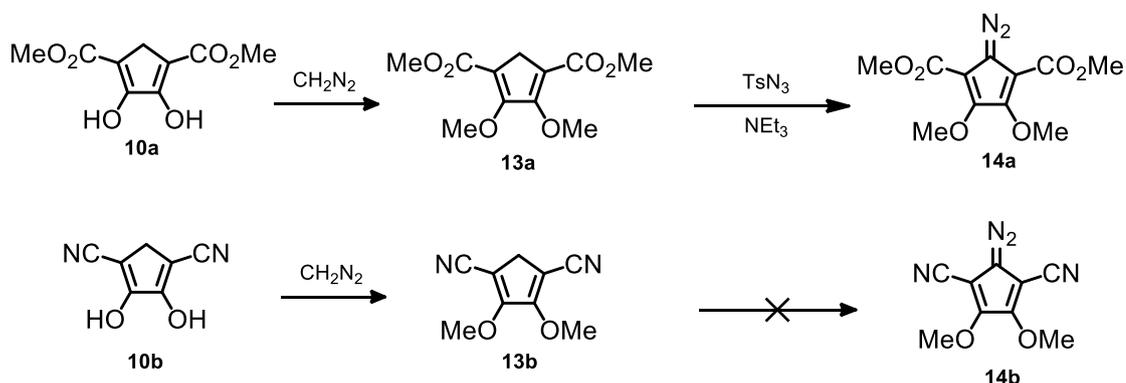


Однако полученное соединение оказались труднорастворимы в органических растворителях, что затруднило дальнейшую работу с ним и сделало его менее привлекательными для фотовольтаических исследований. Были осуществлены попытки алкилирования полученного бициклического производного **11a**, однако оказалось, что при проведении реакции с MeI образуется трудно идентифицируемая смесь продуктов, тогда как при алкилировании диметилсульфатом был получен мало растворимый в ДМСО темно-синий осадок. С помощью спектроскопии ЯМР и масс-

спектрометрии было установлено, что основное вещество в составе данного осадка является димером фульфаленового строения **12a**. Легкость окисления данного бициклического циклопентадиена вероятно связана с формальным антиароматическим характером исходного соединения, причем образование данного димера наблюдается как при проведении реакции на воздухе, так и в атмосфере аргона. На основании этого можно предположить, что окислителем в данной реакции выступают соединения серы(VI). Проведенные работы показали малую перспективность циклопентадиенов, содержащих конденсированные сопряженные гетероциклические системы с электроноакцепторными заместителями как акцепторных фрагментов по причине их антиароматического характера и, следовательно, низкой устойчивости.

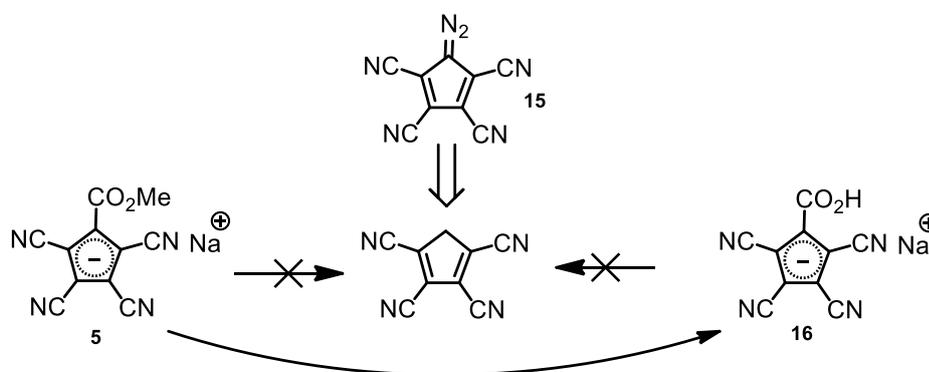
Тем не менее, несмотря на отрицательный результат при попытке получения более развитого циклопентадиенового прекурсора, нами все-таки был расширен круг гидразинилиденных акцепторов. Полученный ранее циклопентадиен, содержащий две сложноэфирные и две гидроксигруппы был подвергнут метилированию с помощью диазметана, как это было описано в литературе,⁷⁸ после чего продукт вводился в реакцию с тозилазидом с образованием ранее неопisanного диазоциклопентадиена **14a** (схема 8). Использование данного синтетического пути при синтезе диазоциклопентадиена, содержащего две цианогруппы, не дало ожидаемых результатов. Были осуществлены попытки получения **14b** реакцией диазопереноса с использованием как мезилазида, так и тозилазида в присутствии оснований, таких как триэтиламин, поташ, третбутилат калия. Во всех случаях выделить целевой продукт не удалось. В дальнейшем было установлено, что циклопентадиен **13b** неустойчив в основной среде.

Схема 8



Перспективным исходным соединением представлялся диазоциклопентадиен **15**, содержащий четыре цианогруппы, который планировалось получить реакцией диазопереноса из тетразамещенного циклопентадиена, синтез которого, в свою очередь, планировалось осуществить декарбоксилированием соединения **5**. К сожалению, декарбоксилировать сам эфир **5** в условиях реакции Крапчо нам не удалось, как и декарбоксилировать кислоту **16** (схема 9). Сложный эфир **5** сначала был подвергнут гидролизу до кислоты **16**, а далее были предприняты попытки ее декарбоксилирования в кислых условиях, однако даже при проведении реакции в конц. соляной кислоте не наблюдалось расходования исходного соединения.

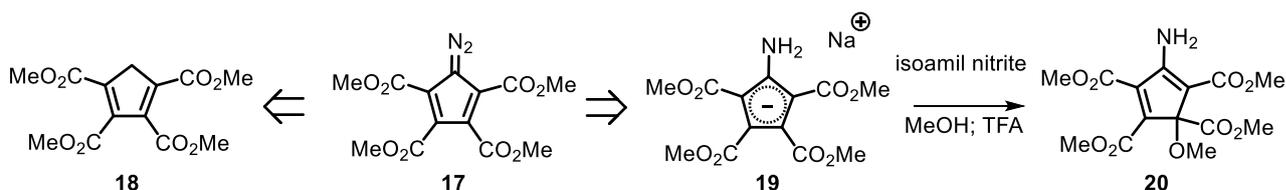
Схема 9



Диазотетра(метоксикарбонил)циклопентадиен **17** также является привлекательным субстратом для синтеза гидразоноциклопентадиеновых хромофоров. Однако первый подход не подходит для его синтеза, поскольку соответствующий циклопентадиенон недоступен. Тем не менее, у нас было два других возможных подхода к соединению **17** (схема 10), один из которых представляет собой реакцию диазопереноса на соответствующий циклопентадиен **18**, а второй заключается в диазотировании соответствующего амина **19**. Сразу же следует сказать, что все попытки получить диазосоединение **17** посредством описанного ранее⁷⁹ декарбоксилирования пента(метоксикарбонил)циклопентадиенида калия **1** и дальнейшей реакции диазопереноса дали очень низкий выход целевого соединения. О невоспроизводимости данной реакции кроме нас упоминали также и другие исследователи.⁸⁰ Таким образом, в нашем распоряжении оставался последний подход, предполагающий нитрозирование замещенного амина **19**, но и он оказался безуспешным. Тем не менее, в этих исследованиях следует отметить один любопытный факт.

Исходный амин **19** был получен в 4 стадии по описанной методике.⁸¹ При попытках нитрозирования его в различных условиях с использованием таких нитрозирующих агентов, как нитрит натрия, изоамилнитрит, нитрозилсерная кислота не удалось получить и даже зафиксировать образование целевого диазосоединения; при этом во всех случаях наблюдалось образование трудно идентифицируемой смеси соединений. Единственный пример селективного протекания реакции наблюдался при нитрозировании амина **19** изоамилнитритом в метаноле и в присутствии трифторуксусной кислоты, однако продуктом данной реакции было не диазосоединение **17**, а 5-амино-3-метоксициклопентадиен-1,2,3,4-тетраэфир **20**, который, по-видимому, образуется в результате окисления и присоединения метанола (схема 10). Данный процесс довольно уникален и его механизм не достаточно ясен, однако стоит отметить, что в данной реакции изоамилнитрит играет ключевую роль, так как без его участия соединение **20** не образуется.

Схема 10

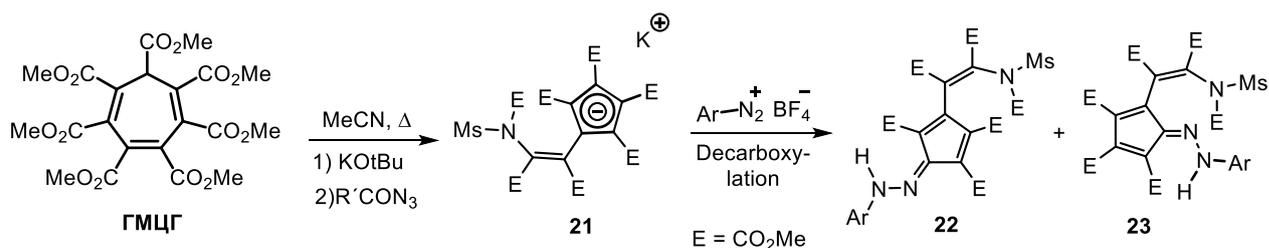


2.3. Разработка методов синтеза гидразоноциклопентадиенов

2.3.1. Азосочетание циклопентадиенил-анионов с солями арилдиазония (Подход А)

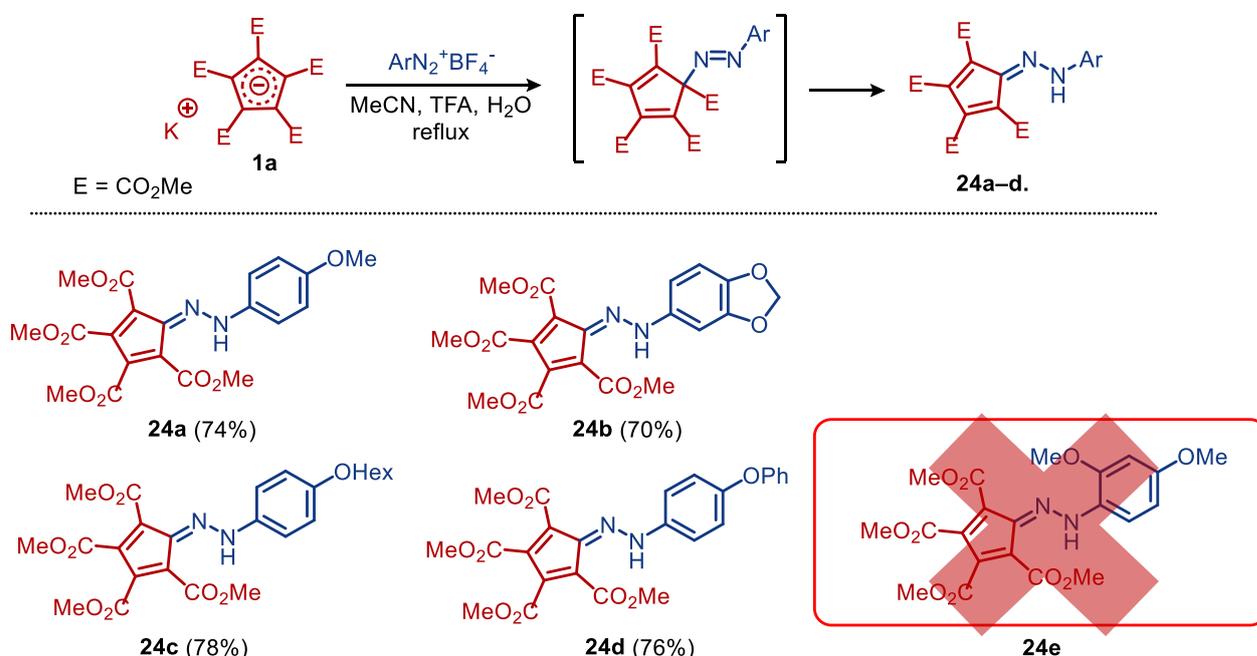
Первый подход к синтезу гидразоноциклопентадиенов, основанный на взаимодействии циклопентадиенил-анионов, содержащих уходящую группу, и солей арилдиазония был разработан ранее в нашей лаборатории. Так, при исследовании химических свойств ГМЦГ было установлено, что его взаимодействие с мезилазидом дает циклопентадиенильный анион **21**, который легко вступает в реакцию декарбоксилирующего азосочетания с солями диазония. Полученные соединения **22** и **23** привлекли внимание благодаря своей интенсивной окраске, однако они получались неселективно из-за наличия двух реакционноспособных центров в винилциклопентадиенильном анионе **21** (схема 11). Эта проблема была решена нами путем использования симметричных субстратов, содержащих электроноакцепторные группы, в частности пента(метоксикарбонил)циклопентадиенида калия **1a**.

Схема 11



Так, пента(метоксикарбонил)циклопентадиенид калия вступает в реакции декарбоксилирующего азосочетания с тетрафторборатами арилдиазония при нагревании в ацетонитриле в присутствии CF₃CO₂H с образованием соответствующих гидразоциклопентадиенов **24a–d** с выходами 70–78% (схема 12).

Схема 12



Механизм данной реакции включает в себя азосочетание с образованием азосоединения и последующее его декарбоксилирование. Легкость деметоксикарбонилирования при тетраэдрическом атоме циклопентадиенового кольца объясняется стабильностью соответствующего аниона, который выступает как уходящая группа. Реакция приводит к образованию желаемых продуктов **24a–d** с хорошими выходами от 70 до 78%, в то время как использование незамещенных солей арилдиазония, либо с более сильными донорными группами, например 2,4-диметокси- или 4-диметиламинофенилдиазоний, приводят к образованию смеси интенсивно окрашенных продуктов. На примере синтеза соединения **24e** с помощью масс-спектрометрии удалось установить, что получающиеся продукты представляют собой

полиазоструктуры, образующиеся в результате реакции дальнейшего азосочетания арилгидразоноциклопентадиенов типа **24e** (рис. 2).

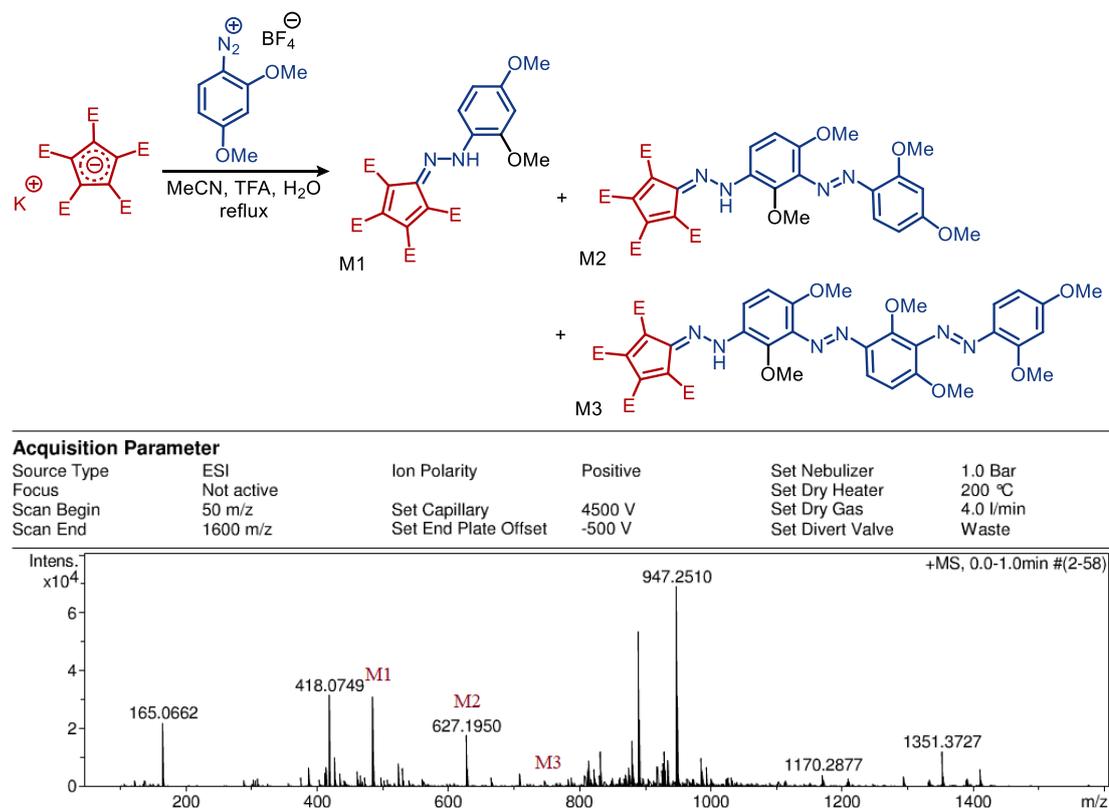


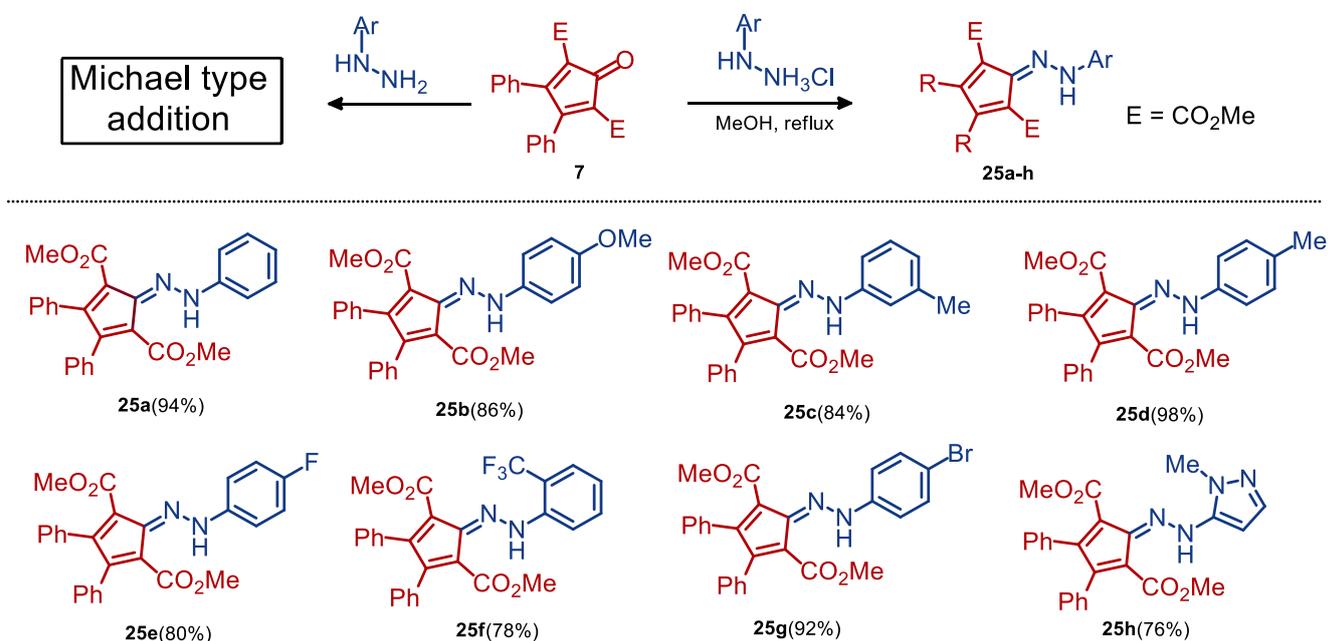
Рис. 2. Масс-спектр продуктов азосочетания арилгидразоноциклопентадиена **24e**.

2.3.2. Реакции циклопентадиенонов с арилгидразинами (Подход Б)

Второй подход к синтезу целевых структур был основан на том, что гидразоноциклопентадиены можно рассматривать как гидразоны циклопентадиенона с точки зрения их синтеза. Как было указано выше, циклопентадиеноны редко бывают стабильными и имеют тенденцию к образованию димеров. Так, тетра(метоксикарбонил)циклопентадиенон, потенциальный предшественник гидразоноциклопентадиенов **24**, уже при получении образует димер.⁷⁶ Одним из немногих легкодоступных и стабильных циклопентадиенонов, содержащих электроноакцепторные заместители, является 1,3-диметоксикарбонил-4,5-дифенилциклопентадиенон **7**. Ранее было показано, что циклопентадиенон **7** реагирует с арилгидразинами в виде свободного основания, давая продукты Михаэлевского типа, тогда как описаны только два примера образования гидразонов из **7** в концентрированной серной кислоте.⁸ Нами было обнаружено, что реакция **7** с гидрохлоридами арилгидразина в метаноле дает желаемые гидразоноциклопентадиены **25a–h** с выходами от 76 до 98% (схема 13). Интересно, что это

превращение можно рассматривать как превращение формально антиароматического производного циклопентадиенона в его формально ароматические гидразоны.

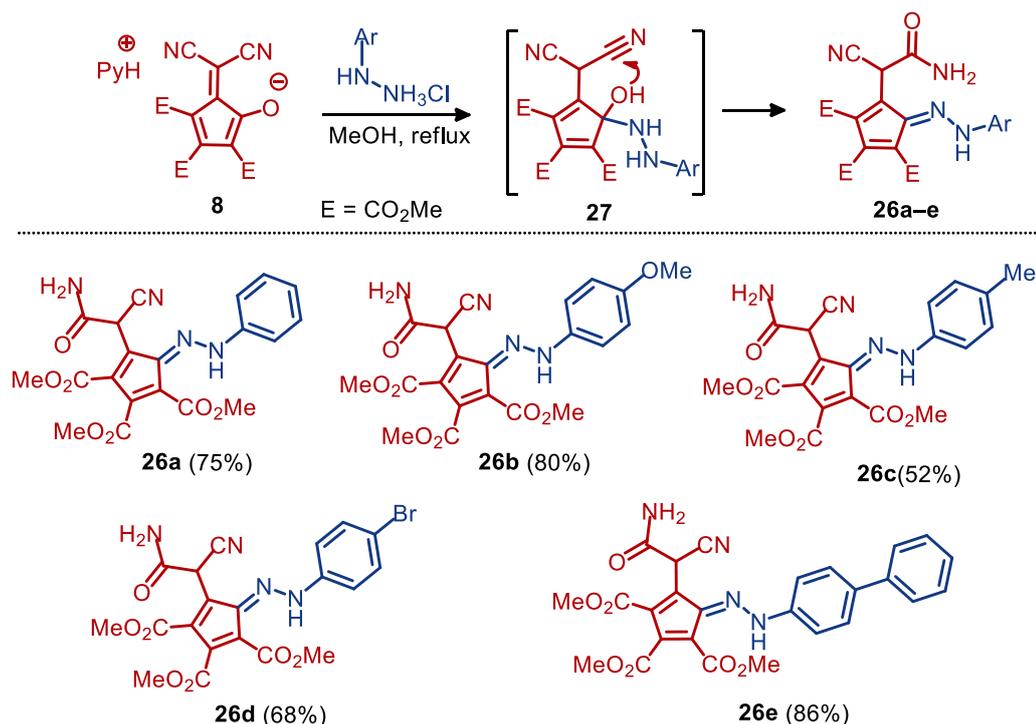
Схема 13



Как было сказано выше, существенным ограничением данного подхода является нестабильность циклопентадиенонов. Один из способов расширить круг циклопентадиенонов, вводимых в данную реакцию, является использование циклопентадиенонов в виде их солей. В разделе синтез прекурсоров гидразоциклопентадиенового фрагмента (стр. 48) был подробно описан синтез соли **8**, а также описано, чем обусловлен выбор именно этого соединения.

Взаимодействие соединения **8** с арилгидразинами приводило к гидразоциклопентадиеновым красителям **26** с хорошими выходами. Следует отметить, что в ходе реакции соединения претерпевают селективный формальный гидролиз одной из цианогрупп, причем можно предположить, что формальный гидролиз происходит внутримолекулярно через интермедиат **27**, поскольку проведение реакции между гидрохлоридом фенилгидразина и соединением **8** в абсолютном метаноле в атмосфере аргона также приводило к образованию соединения **26a** (схема 14). Полученные гидразоциклопентадиены **26** представляют собой новый класс соединений с расширенной функциональностью, которые можно использовать в различных химических превращениях.

Схема 14



2.3.3. Реакции литийорганических реагентов с диазосоединениями (Подход В)

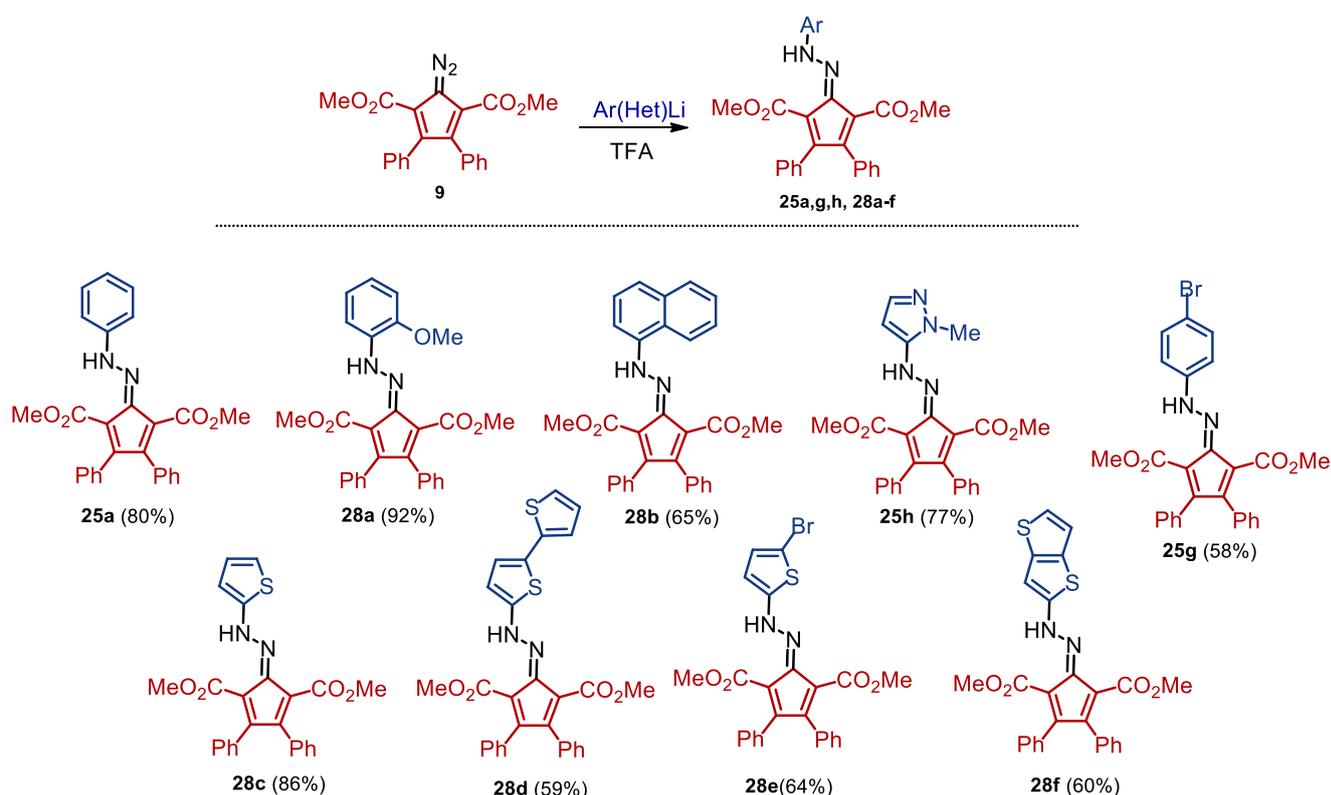
Оба вышеописанных способа ограничены доступностью солей диазония и гидразинов, поэтому они не подходят, например, для введения тиофеновых колец в целевые молекулы, поскольку 2-аминотиофен, а также соответствующие гидразин и соли диазония нестабильны.⁸² При этом следует отметить, что тиофены наряду с их конденсированными полициклическими производными важны в составе донорных частей и π -линкеров, так как они обеспечивают повышенную компланарность по сравнению с фениленовыми фрагментами, а также повышенную стабильность в отличие от полиметиновых мостиков.⁸³ Кроме того, тиофеновые звенья в составе полупроводниковых молекул обеспечивают высокую подвижность заряда, что является важным фактором для многих практических применений D- π -A хромофоров.⁸⁴

Для решения поставленной задачи мы разработали новый подход к синтезу хромофоров на основе гидразоноциклопентадиеновых акцепторных фрагментов, используя для этого реакции литийорганических реагентов с диазосоединениями. С точки зрения резонансного подхода диазогруппа может рассматриваться как комбинация четырех канонических структур, две из которых напоминают структуры диазониевой соли с отрицательным зарядом на атоме углерода. Следовательно,

можно ожидать, что диазосоединения, в которых заместители у атома углерода стабилизируют отрицательный заряд, будут демонстрировать такую же реакционную способность, что и катионы диазония, хотя электрофильная реакционная способность диазогруппы является крайне редкой. Таким образом, третий подход обладает инвертированной полярностью относительно первого подхода (схема 1, стр. 45).

Для реализации поставленной задачи нами были получены литированные ароматические субстраты, серия производных тиофена, а также производное пиразола, синтез которых осуществляли либо путем замены галогена на литий, либо с помощью реакции прямого металлирования. Полученные литированные реагенты далее вводились в реакцию с диазоциклопентадиеном **9** (схема 15), приводя к образованию целевых соединений **25a,g,h, 28a–f**.

Схема 15

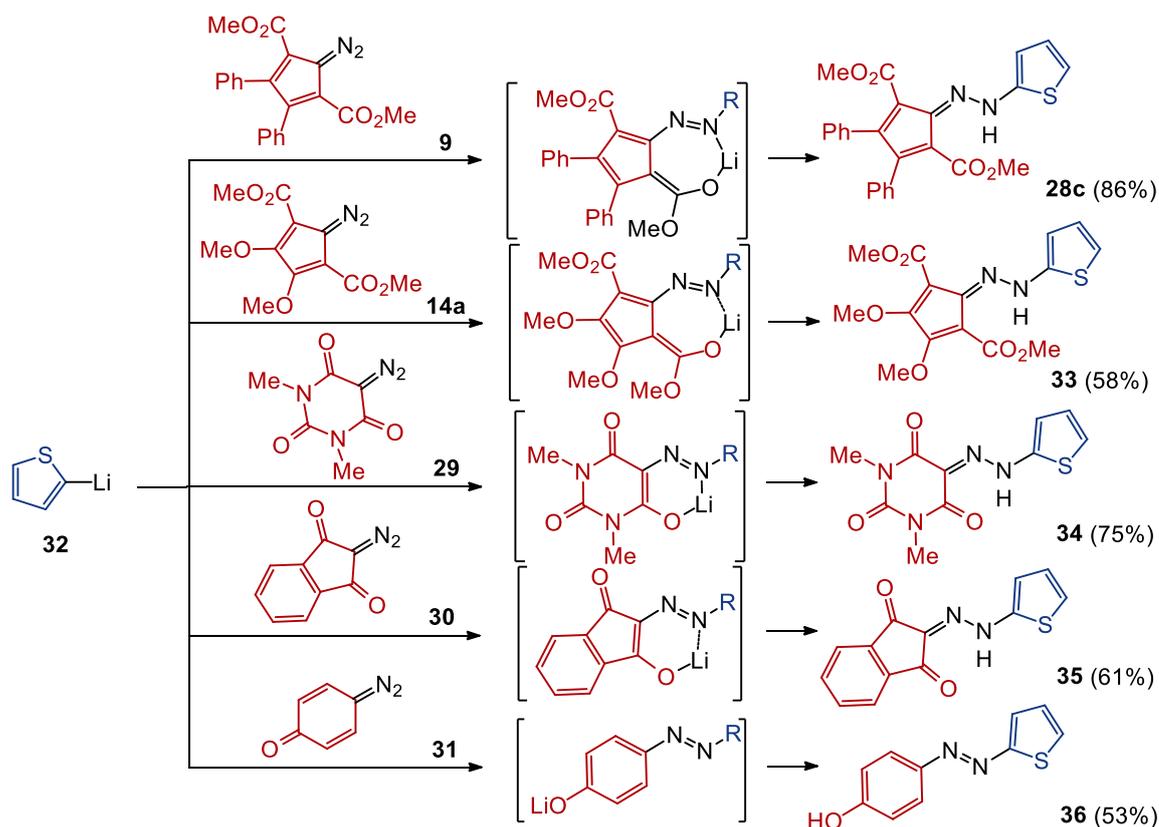


Данная реакция проходила селективно с хорошими выходами, несмотря на наличие в субстрате региоконкуренных групп, причем на примере тиофена было показано, что все стадии (как литирование тиофена, так и прибавление металлоорганического реагента к диазосоединению) можно проводить при комнатной температуре. Поскольку электрофильные свойства диазосоединений проявляются

крайне редко и разработанная нами методология позволяет синтезировать недоступные другими методами тиенилгидразоны, нами было принято решение расширить круг вводимых субстратов, для чего дополнительно были синтезированы описанные в литературе⁸⁵⁻⁸⁷ диазосоединения **9–31**.

Далее диазосоединения **9, 14a, 29–31** вводили в реакцию с тиениллитием **32** с образованием гидразинилиденовых продуктов **28d** и **33–35** (схема 16). Отдельным случаем является реакция тиениллития **32** с диазосоединением **31**, в результате которой в качестве продукта получалось не производное гидразона, а таутомерное ему более стабильное азосоединение **36**. Следует отметить, что, несмотря на простоту данного соединения, ранее оно не было описано, поскольку известные до этого подходы не позволяли осуществить данный синтез.

Схема 16



Реакции проходили региоселективно, несмотря на присутствие конкурентных реакционноспособных групп в диазосубстратах. В частности, диазосоединения **9, 14a** содержали сложноэфирные группы, диазобарбитуровая кислота **29** имела амидные фрагменты, а субстраты **30** и **31** были диазокетонами. Стоит также отметить, что при литировании тиофена использовался избыток основания (BuLi), но это никак не сказалось на выходах целевых соединений, поскольку образующиеся в ходе

реакции литиевые еноляты не проявляли электрофильных свойств и не вступали в побочные реакции.

2.4. Строение гидразоноциклопентадиенового фрагмента и оптические свойства хромофоров на его основе

С целью выявления влияния строения гидразоноциклопентадиенового фрагмента на оптические свойства хромофоров на их основе были выращены кристаллы и проведен рентгеноструктурный анализ для трех соединений с различным замещением в гидразоноциклопентадиеновом фрагменте.

Все три соединения содержат плоский арилгидразоноциклопентадиеновый фрагмент и одну компланарную вицинальную метоксикарбонильную группу, принимающую водородную связь от группы NH. Соединение **24a** имеет еще одну компланарную и две ортогональные сопряженной системе сложноэфирные группы. В соединении **26b** одна CO₂Me группа в положении 3 располагается компланарно пятичленному кольцу, тогда как в соединении **25a** оба фенильных заместителя и одна оставшаяся сложноэфирная группа ортогональны основному фрагменту (рис. 3). Все соединения имеют укороченную связь N–N 1.291 Å в **24a**, 1.298 Å в **25b** и 1.298 Å в **26b**, которая более характерна для гидразонов, нежели для азосоединений.

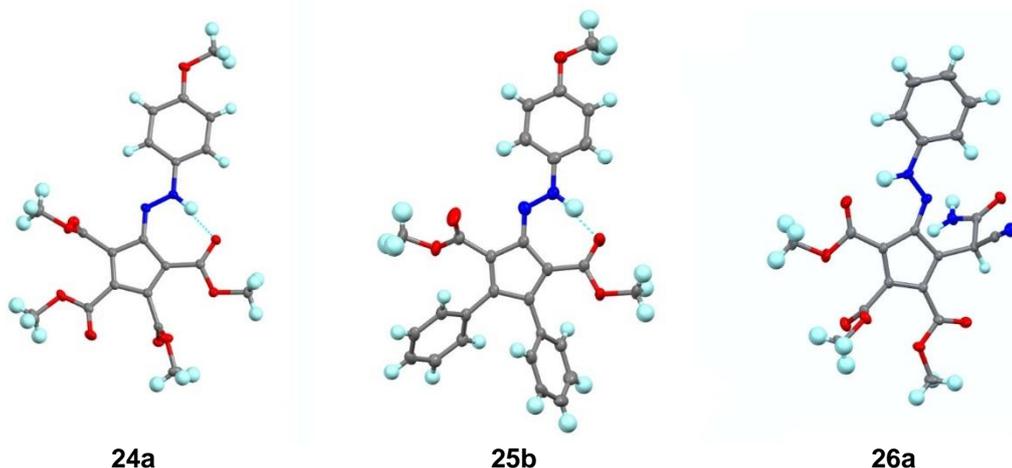


Рис. 3. Общий вид молекул **24a**, **25b** и **26a** в представлении атомов тепловыми эллипсоидами.

Таким образом, данные рентгеноструктурного анализа показывают, что электронная плотность в гидразоноциклопентадиенах смещена в сторону акцепторного фрагмента за счет ароматизации пятичленного кольца, а также сопряженных сложноэфирных групп, также способных делокализовать на себе отрицательный заряд.

Были исследованы также оптические свойства каждого представителя трех рядов соединений с различным замещением в гидразоноциклопентадиеновом фрагменте. Спектры поглощения регистрировались в разбавленных растворах хлороформа (концентрация 5×10^{-5} М) при комнатной температуре.

Если сравнить между собой соединения, содержащие одинаковые донорные фрагменты и гидразоноциклопентадиеновые акцепторы с различным замещением в пятичленном кольце, то наибольший коэффициент экстинкции имеет соединение **24a**, содержащее в акцепторном фрагменте четыре сложноэфирные группы. Самый длинноволновый максимум поглощения имеет соединение с двумя фенильными группами в акцепторной части **25b**. В два раза меньший коэффициент экстинкции и схожий с **24a** максимум поглощения имеет соединение **26b**, содержащее цианоацетамидный фрагмент (рис. 4).

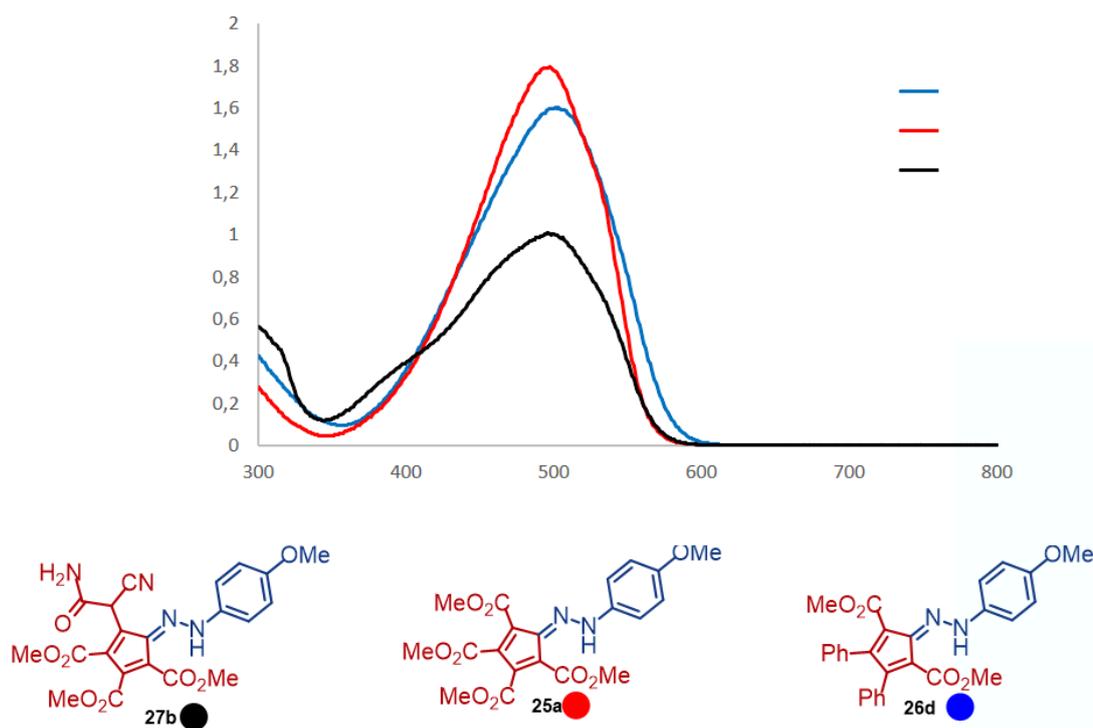


Рис. 4. Спектры поглощения арилгидразоноциклопентадиеновых хромофоров с различным замещением в пятичленном цикле

Таблица 1. Оптические свойства хромофоров **24a**, **25b**, **26b** в хлороформе, $c = 5 \times 10^{-5}$ М.

ID	24a	25b	26b
λ_{max} (нм)	496	502	498
ϵ ($\text{M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$)	29500	30000	15500

Суммируя данные электронной спектроскопии для трех рядов соединений, можно заключить, что для гидразоциклопентадиеновых хромофоров внутри каждого ряда длинноволновые максимумы, соответствующие π - π^* переходам, хорошо коррелируют со структурой соединений. Введение донорных заместителей в фенильное кольцо приводит к смещению в красную область, тогда как акцепторные заместители приводят к понижению коэффициентов экстинкции и смещению в синюю область.

Отдельно следует отметить влияние тиофеновых заместителей на оптические свойства гидразоциклопентадиеновых хромофоров. Так, максимум поглощения гидразоциклопентадиена **28d**, содержащего тиофеновый заместитель, смещен в красную область примерно на 40 нм, относительно такого у соединения **28a**, а также наблюдается незначительное падение коэффициента экстинкции. Введение в гидразоциклопентадиеновые хромофоры тиенотиофенового **28i** и битиофенового **28g** заместителя приводит к еще большему красному сдвигу максимумов поглощений относительно **28a** на 70 и 80 нм соответственно с ростом коэффициентов экстинкции.

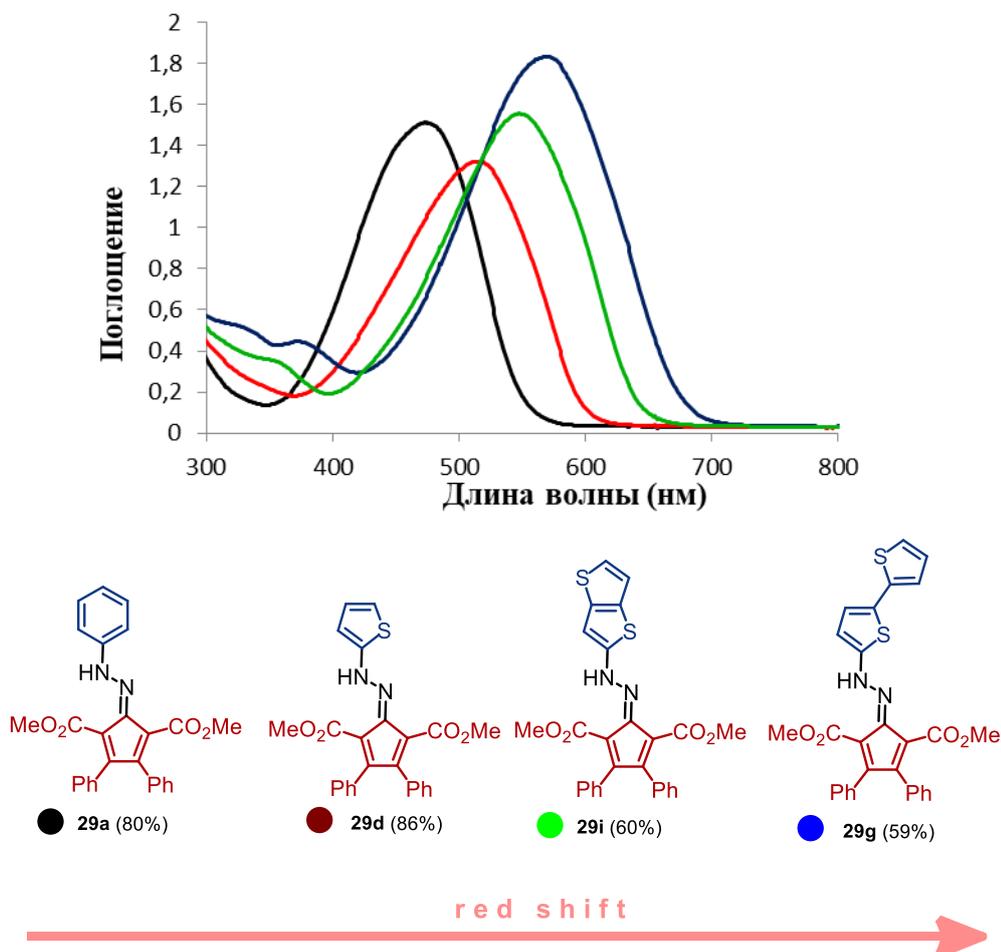


Рис. 5. Спектры поглощения **29**

Таблица 2. Оптические свойства хромофоров **28a,d,i,g** в хлороформе, $c = 5 \times 10^{-5}$ М.

ID	28a	28d	28i	28g
λ_{\max} (нм)	473	510	540	562
ϵ ($M^{-1} \cdot cm^{-1}$)	29640	26340	30760	36500

Представляется важным также сравнить между собой гидразинилиденовые хромофоры с различными акцепторными частями **33-36**, полученные в ходе данной работы. Поскольку увеличение поляризации в молекуле за счет введения более сильного акцептора облегчает $\pi-\pi^*$ переход внутри всей молекулы и вызывает батохромный сдвиг максимума поглощения, мы сможем сравнить силу акцепторных свойств конкретной циклической группы в данном ряду. Таким образом, в диапазоне хромофоров **28d, 33-36** на основе различных акцепторных гидразинилиденовых групп гидразиноциклопентадиен **28d** проявляет наилучшие акцепторные свойства с наибольшим максимумом длины волны поглощения и самым высоким коэффициентом экстинкции (табл. 3). Присутствие донорных метоксигрупп в пятичленном цикле соединения **33** приводит к небольшому сдвигу максимумов поглощения в синюю область по сравнению с **28d** и резкому падению коэффициента экстинкции. Однако соединение **33** продемонстрировало более широкую полосу поглощения. Гидразинилидениндандион **35** и гидразинилиденбарбитуровое производное **34** индуцировали максимумы поглощения при 455 и 424 нм соответственно и показали коэффициентами экстинкции лишь немного ниже, чем у **28d**. Азокраситель **36**, полученный из 4-диазоциклогексадиенона и не являющийся типичным представителем D- π -A систем, имеет максимум поглощения с наименьшей длиной волны; при этом его коэффициент экстинкции оказался почти таким же, как у соединений **34** и **35** (табл. 3, рис. 6).

Таблица 3. Оптические свойства хромофоров **28d, 33-36** в хлороформе, $c = 5 \times 10^{-5}$ М.

ID	28d	33	34	35	36
λ_{\max} (нм)	510	480	424	455	373
ϵ ($M^{-1} \cdot cm^{-1}$)	26340	15860	23600	22800	23530

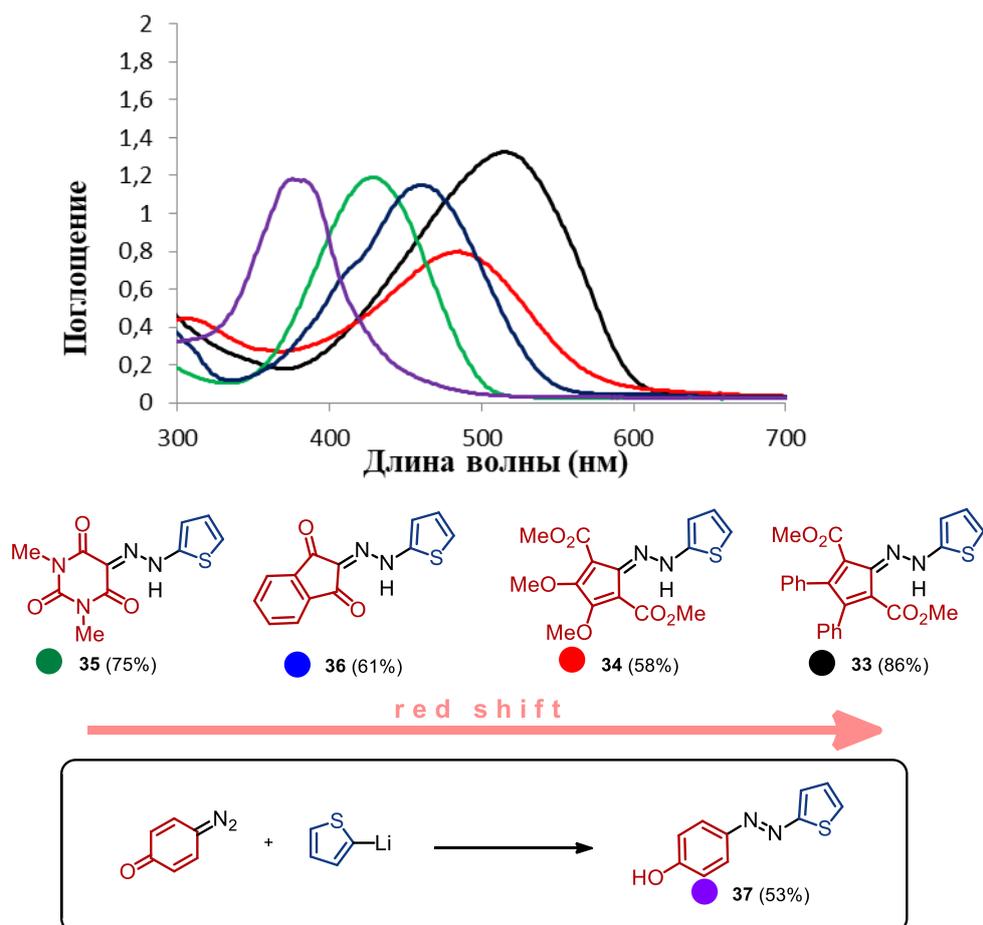


Рис. 6. Спектры поглощения тиофенилгидарзоновых хромофоров с различными акцепторными фрагментами

Стоит отметить, что для представителей трех рядов гидразоноциклопентадиенов, содержащих различные заместители в пятичленном цикле, были исследованы и их флуоресцентные свойства, однако эти исследования показали, что данные соединения не способны к излучению поглощенного света.

С другой стороны, нами обнаружено, что гидразоноциклопентадиеновые красители, содержащие четыре сложноэфирные группы в пятичленном цикле, обладают выраженными pH-зависимыми свойствами (рис. 7).

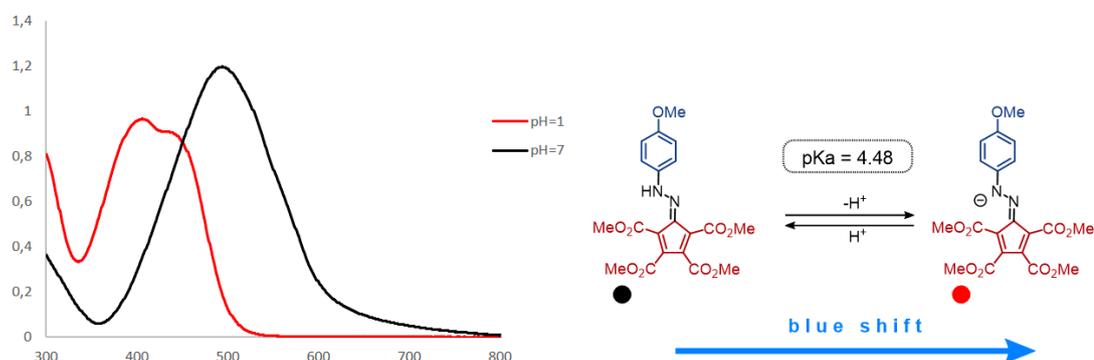


Рис. 7. pH-зависимыми свойства 24a

Нами был проведен оптический эксперимент, в котором к раствору соединения **24a** в метаноле постепенно добавляли раствор метилата натрия и регистрировали спектры оптического поглощения. Постепенное увеличение основности среды вызвало падение поглощения при 480 нм вместе с увеличением поглощения при 400 нм, что, по-видимому, соответствует депротонированному продукту, так-как сдвиг обратим при добавлении кислоты. Изобестическая точка равна 430 нм, таким образом разница в максимумах поглощения для разных форм составляет практически 100 нм.

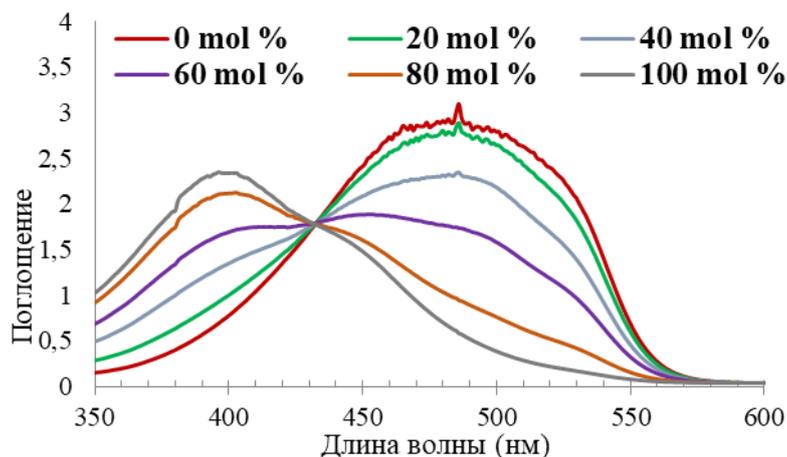


Рис. 8. Спектры поглощения **24a** в метаноле с различным количеством MeONa

Происхождение этого явления связано с решающим влиянием водородной связи на фиксацию молекулы красителя в плоской конформации; отрыв протона вызывает свободное вращение метоксикарбонильной группы по связи C–C и циклопентаденильного фрагмента по связи C–N.

Для соединения **24a** было проведено также фотометрическое рН титрование в водной среде и установлено, что оно имеет рKa порядка 4.5 (рис. 9).

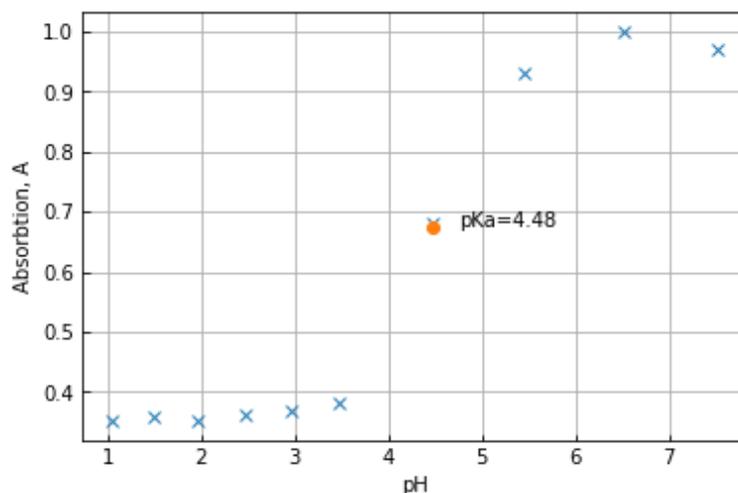


Рис. 9. Кривая рН титрования **24a**

Для гидразоноциклопентадиеновых хромофоров, содержащих два фенильных заместителя в пятичленном цикле, не наблюдалось таких выраженных рН зависимых оптических свойств. При проведении фотометрического рН титрования для представителя данного класса **25b**, было выявлено, что оно значительно менее кислое, чем его аналог **24a**, и имеет значение рКа около 11. Также стоит отметить, что в сильно основной среде спектр поглощения дифенильного производного **25b** меняется незначительно, и наблюдается гипсохромный сдвиг на 10 нм (рис. 10).

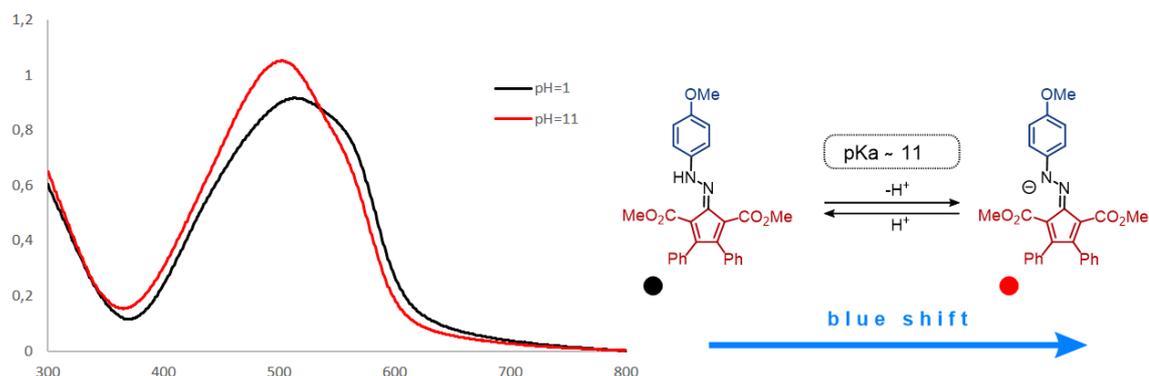


Рис. 10. рН-зависимыми свойства **25b**

Изучить рН зависимые оптические свойств в ряду гидразоноциклопентадиенов **26**, содержащих цианоацетамидный фрагмент не представлялось возможным, поскольку при депротонировании они претерпевали химические превращения, о чем подробно будет идти речь в следующем разделе.

2.5. Циклизация гидразоноциклопентадиеновых красителей под действием оснований

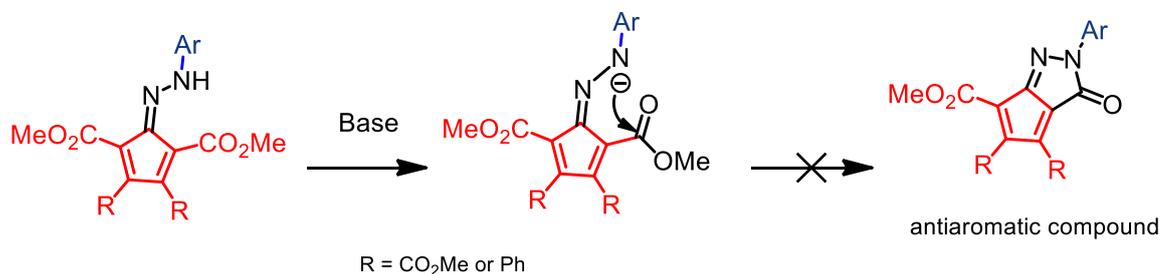
Наличие в гидразоноциклопентадиеновых красителях нуклеофильного атома азота, а также нескольких электрофильных центров делает данные соединения интересными с точки зрения внутримолекулярных превращений.

Нами была предпринята попытка провести внутримолекулярную циклизацию в гидразоноциклопентадиеновых красителях, содержащих сложноэфирные группы в циклопентадиеновом цикле **24** и **25**, посредством атаки азота на вицинальную сложноэфирную группу (схема 17).

Хотя эта циклизация благоприятна в соответствии с правилами Болдуина, обработка метанольного раствора красителя метилатом натрия и нагревание с обратным холодильником не давали желаемого продукта, и после обработки

реакционные смеси содержали исходные соединения. Скорее всего это связано с тем, что целевой продукт такой реакции должен быть формально антиароматическим.

Схема 17



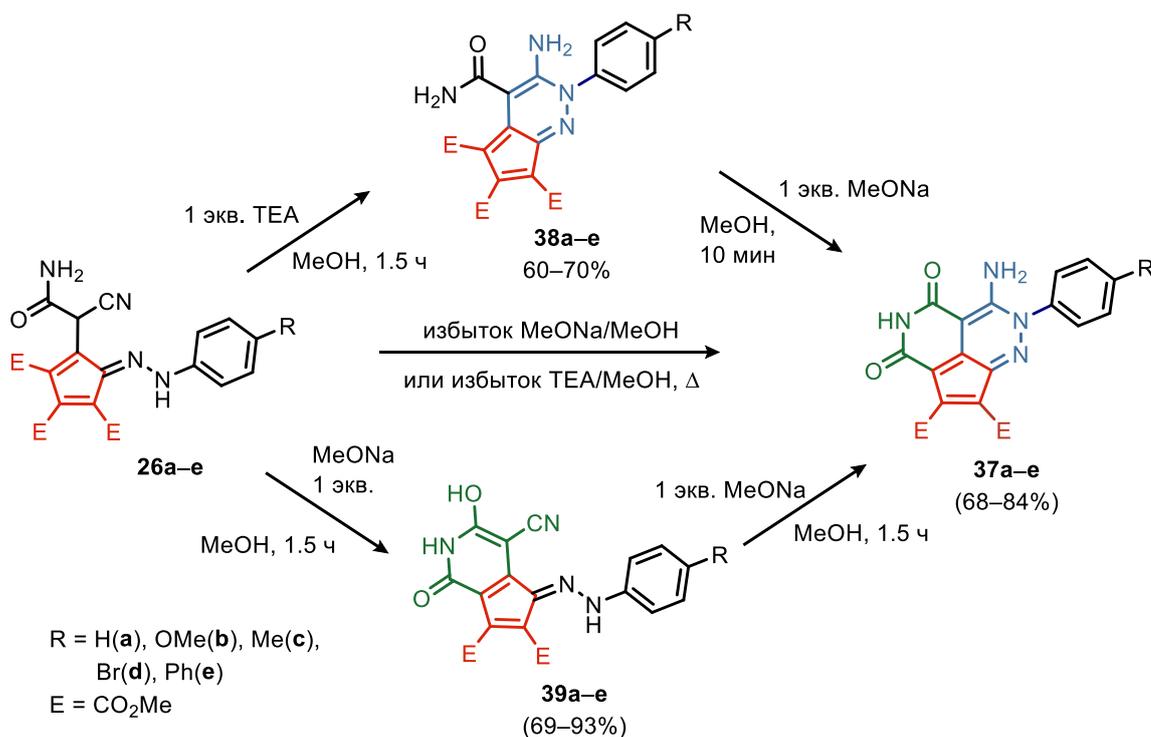
Однако гидразоциклопентадиеновые хромофоры с цианоацетамидным фрагментом содержат дополнительные электрофильные центры, которые могут подвергаться атаке нуклеофильным атомом азота. В отличие от атаки по сложноэфирной группе, в данном случае можно было ожидать образование устойчивых продуктов.

Действительно, исследование реакционной способности соединений **26a–e** выявило их способность претерпевать разнообразные превращения в различных основных условиях. Таким образом, избыток сильного основания, например такого, как метилат натрия, приводит к образованию двух новых циклов, один из которых образуется за счет атаки атома азота гидразона на цианогруппу, а другой — за счет атаки атома азота амидного фрагмента на вицинальную сложноэфирную группу с последующей ароматизацией и образованием соединений **37a–e**. Гораздо более интересные результаты были получены при использовании более слабых основных условий. Так, обработка соединений **26a–e** триэтиламиноном привела к изомеризации в конденсированные гетероциклы **38a–e**, тогда как взаимодействие с 1 экв. метилата натрия дало продукты конденсации **39a–e**, содержащие имидные циклы. Обработка соединений как **38**, так и **39** метилатом натрия привела к образованию соединений **37** (схема 18). Более того, трициклические структуры **37** образуются при обработке цианоацетамидных производных **26** избытком триэтиламина в метаноле при кипячении с обратным холодильником.

Все образующиеся соединения легко распознаются методами ЯМР ¹H и ИК спектроскопии. Так, соединения **26a–e** показывают присутствие сигналов гидразонных NH-групп примерно при δ 15 м.д., в **39a–e** они смещены в более сильное поле примерно до δ 13 м.д., а соединения **37a–e** и **38a–e** вообще не содержат сигналов

в этой области. Соединения **26a–e** и **38a–e** демонстрируют три сигнала сложноэфирных групп по сравнению с двумя в **37a–e** и **39a–e**. В ИК-спектрах соединений **26a–e** присутствуют полосы в области 2257–2250 cm^{-1} , соответствующие цианогруппам, а в **39a–e** эти полосы смещены в область 2212–2202 cm^{-1} , по-видимому, из-за их сопряжения.

Схема 18



Такая различная реакционная способность гидразонов **26** по отношению к разным основаниям может быть вызвана образованием дианиона под действием метилат-аниона (рис. 11). Гидразонный фрагмент NH должен быть наиболее кислым среди трех кислотных протонов в молекуле, поскольку соответствующий анион оказывается ароматическим и дополнительно стабилизируется тремя CO_2Me группами. Мы предполагаем, что атака атома азота гидразона на цианогруппу с образованием **38** происходит медленно, поскольку конфигурация двойной связи CN в **26** определяется водородной связью NH с вицинальной CO_2Me группой в исходном гидразоне, и, следовательно, для циклизации требуется *E/Z*-изомеризация. Второй наиболее очевидный кислый протон — это метиновый протон цианоацетамидного фрагмента, однако его отщепление дало бы дианион с двумя зарядами в одной сопряженной системе. Таким образом, наиболее вероятным является отрыв второго протона от амидной группы в сильных основных средах, поскольку этот процесс дает

две разделенные сопряженные системы. В дианионе циклоконденсация в имид, по-видимому, происходит быстрее, чем *E/Z* изомеризация, поэтому реакционная смесь после обработки соединения **26** метилатом натрия содержит имид **39** с небольшим количеством трициклического соединения **37**, а продукта **38** не наблюдается.

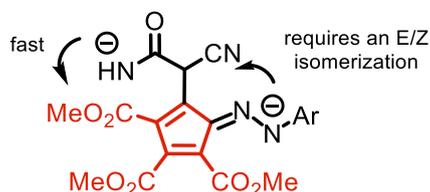


Рис. 11. Региохимия циклизации в соединении **26**

Для всех полученных соединений **26**, **37-39** были зарегистрированы спектры оптического поглощения в растворе ДМСО при комнатной температуре ($c = 10^{-4} M$), характеристики которых представлены в таблице 4. В ряду хромофоров **26a-e** $\pi-\pi^*$ переходы, которые отражаются в наиболее длинноволновых максимумах поглощения, хорошо коррелируют со структурой соединений. Таким образом, показано, что максимумы поглощения и коэффициенты экстинкции зависят от характера заместителей в фенильном кольце.

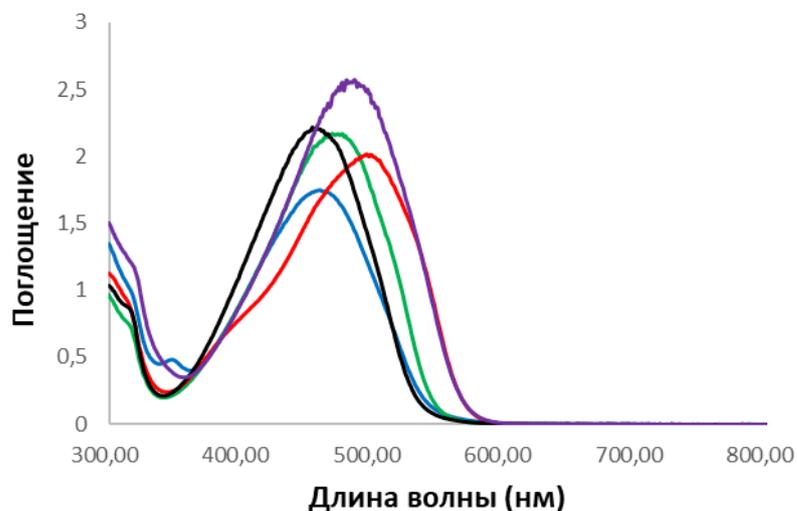


Рис. 12. Спектры поглощения в растворе ДМСО $10^{-4} M$ для соединений **26a** (черный), **26b** (красный), **26c** (зеленый), **26d** (синий) и **26e** (фиолетовый).

В отличие от соединений **26a-e**, в рядах соединений **37** и **38**, длины волн максимумов длинноволновых пиков поглощения никак не коррелируют с заместителями в фенильном кольце и имеют значения ~ 500 нм и ~ 525 нм соответственно. Следует отметить, что коэффициенты экстинкций у этих двух рядов соединений значительно уменьшаются. Каждое из этих наблюдений можно объяснить

стерическими эффектами заместителя при NH гидразона. Как было показано в наших предыдущих работах, компланарное расположение арильного заместителя относительно акцепторного фрагмента хромофоров обусловлено наличием водородной связи NH гидразона со сложноэфирной группой. Поскольку в красителях **37** и **38** отсутствует гидразоновый NH и образуется дополнительный шестичленный цикл, арильный заместитель в них не может располагаться компланарно, из-за чего падает коэффициент экстинкции и длина волны максимума поглощения не зависит от заместителя в ароматическом кольце. Также стоит отметить, что каждое последующее аннелирование приводит к красному смещению длинноволновых максимумов поглощения.

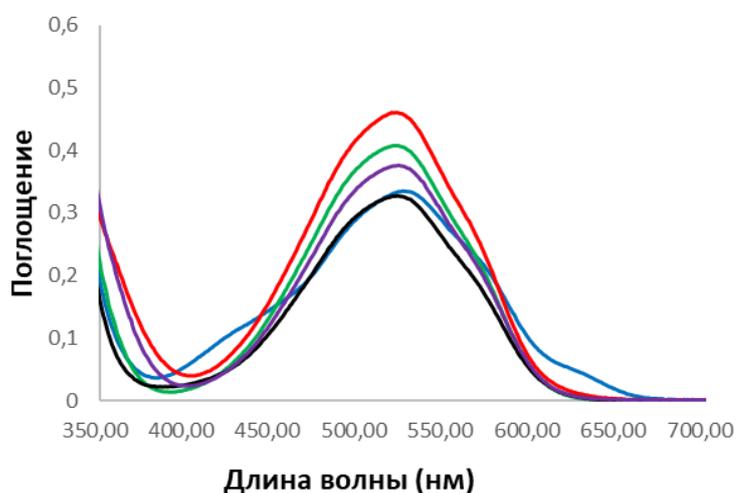


Рис. 13. Спектры поглощения в растворе ДМСО 10^{-4} M для соединений **37a** (черный), **37b** (красны), **37c** (зеленый), **37d** (синий) и **37e** (фиолетовый).

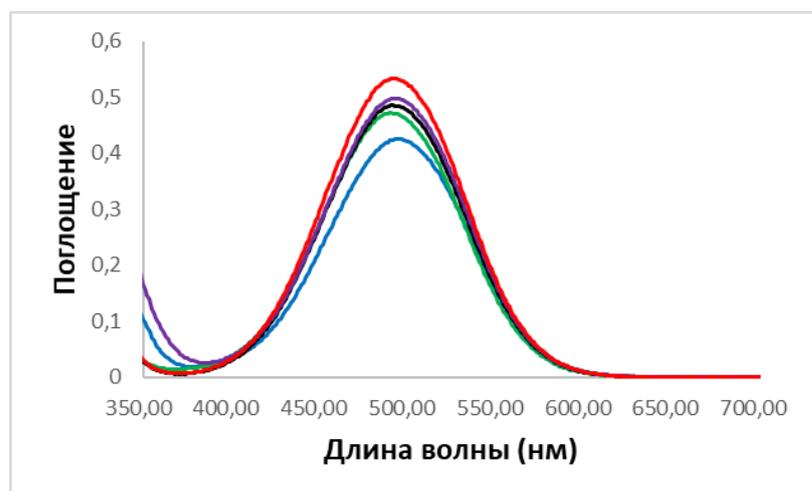


Рис. 14. Спектры поглощения в растворе ДМСО 10^{-4} M для соединений **38a** (черный), **38b** (красны), **38c** (зеленый), **38d** (синий) и **38e** (фиолетовый).

Соединения **39a–e** демонстрируют три максимума поглощения в видимой области, а максимумы с наибольшей длиной волны сдвинуты в красную область на величину до 160 нм по сравнению с максимумами **26a–e**. (рис. 15, табл. 1). Вторые максимумы близки к ранее описанным, поэтому они образуют одну широкую полосу. Третий максимум находится примерно при 450 нм, что похоже на длинноволновые максимумы поглощения для соединений **26**. Присутствие двух полос в этих соединениях приводит к видимому красно-зеленому дихроматизму. Кроме того, мы обнаружили, что соединения, утратившие свой гидразоновый фрагмент, также, как и гидразоноциклопентадиеновые хромофоры, не обладают флуоресценцией.

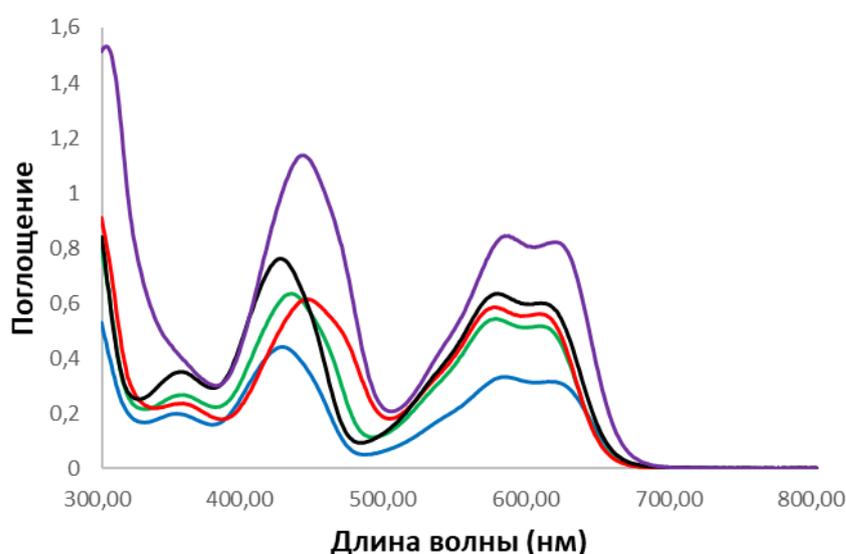


Рис. 15. Спектры поглощения в растворе ДМСО 10^{-4} M для соединений **39a** (черный), **39b** (красный), **39c** (зеленый), **39d** (синий) и **39e** (фиолетовый).

Таблица 4. Оптические свойства хромофоров **26, 37-39** в растворе ДМСО, $c = 10^{-4}$ M.

ID	λ_{\max} , нм	ϵ , *	ID	λ_{\max} , нм	ϵ , *	ID	λ_{\max} , нм	ϵ , *	ID	λ_{\max} , нм	ϵ , *	λ_{\max} , нм	ϵ , *	λ_{\max} , нм	ϵ , *
26a	456	21600	37a	524	3300	38a	496	4800	39a	424	7600	575	6300	606	6000
26b	496	20000	37b	524	4600	38b	497	5300	39b	444	6000	568	6100	612	6000
26c	470	21500	37c	523	4100	38c	483	4700	39c	441	6300	576	5400	606	5100
26d	463	17000	37d	526	3300	38d	499	4200	39d	426	4400	579	3300	613	3200
26e	490	25500	37e	523	3700	38e	497	5000	39e	438	11300	588	8400	615	8200

* ϵ , $M^{-1} \cdot cm^{-1}$

2.6. Синтез красителей, содержащих развитую π -систему и их свойства

Для применения D– π –A хромофоров в фотовольтаике они должны отвечать нескольким требованиям и, в первую очередь, это энергетические требования. Если соединение планируется использовать как донорный материал фуллереновых солнечных ячеек, уровни граничных орбиталей должны быть подходящими для фуллерена. Это означает, что НСМО должна иметь уровень выше, чем НСМО у фуллерена, а ВЗМО выше, чем ВЗМО фуллерена.³⁹ Также важным критерием возможности использования соединений в фотовольтаических целях является высокий коэффициент экстинкции, а также совпадение спектров поглощения со спектром солнечного спектра, прошедшим через атмосферу.

Для выполнения этих критериев и легкой настройки уровней граничных орбиталей зачастую используют соединения, молекулы которых содержат акцепторную и донорную части, разделенные между собой протяженной π -системой.

Все описанные ранее гидразоциклопентадиеновые красители представляли собой безлинкерные структуры донорно-акцепторного (D–A) строения. Кроме того, первые два разработанных метода не позволяли получить хромофоры, содержащие линкер напрямую. В связи с этим перед нами встала очередная задача, заключающаяся в разработке методов синтеза линкеросодержащих красителей. Для этой цели предполагалось получить арилгидразоциклопентадиеновые красители, содержащие функционализируемый фрагмент, благодаря которому данные красители можно было бы вводить в дальнейшие реакции с получением более развитой цепи сопряжения.

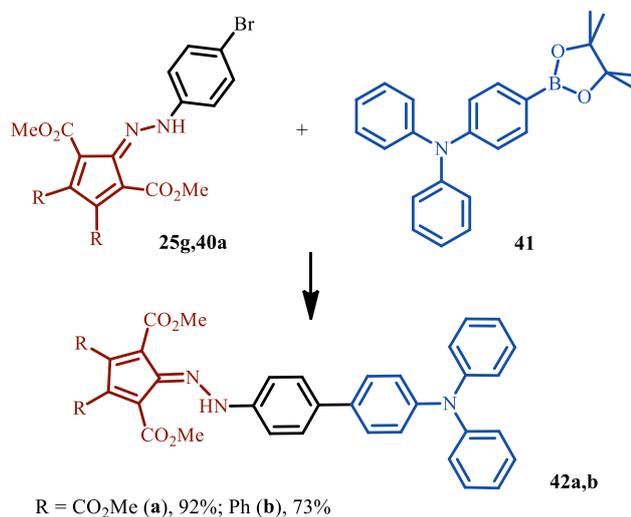
2.6.1. Гидразоциклопентадиеновые хромофоры, содержащие бифенильный линкер

В первую очередь планировалось разработать подход, позволяющий получить бифенильный линкер, для чего в качестве прекурсора нами были использованы арилгидразоциклопентадиеновые хромофоры, содержащие 4-бромфенильный заместитель с возможностью его дальнейшего введения в реакцию палладиевого кросс-сочетания. На первой стадии синтеза были получены соединения **25g,40a** содержащие 4-бромфенильную группу в качестве донора и два различных гидразоциклопентадиеновых фрагмента в качестве акцептора. Соединение **25g** было получено с использованием подхода **B**, который заключался в присоединении

гидрохлорида арилгидразина к циклопентадиенону, что было описано ранее. Синтез соединения **40a** сначала планировалось осуществить с использованием подхода **A** путем реакции декарбоксилирующего азосочетания пента(метоксикарбонил)-циклопентадиенида калия **1** и соответствующего борфторида арилдиазония. Однако при проведении реакции по разработанному ранее протоколу, помимо основного соединения образовывался также побочный продукт, представляющий собой фтор-производное. Полученные соединения не представлялось возможным разделить, поскольку они имели схожее строение. В связи с этим нами был получен 4-бромфенилдиазоний, содержащий ненуклеофильный сульфат-анион.

Присоединение электронодонорного трифениламинового блока проводили по реакции кросс-сочетания Сузуки между борорганическим производным трифениламина **41** и полученными прекурсорами **25g,40a** (схема 19). Реакции легко проходили с образованием целевых соединений **42a,b**, что иллюстрирует важный факт относительно того, что в условиях реакции Сузуки (кипячение в водно-ацетонитрильном растворе, основная среда) гидразоноциклопентадиеновые фрагменты не подвергаются нежелательным превращениям, и данный протокол можно использовать для наращивания сопряженной цепи других подобных соединений.

Схема 19



Электрохимические свойства хромофоров **42a,b** были исследованы при помощи циклической вольтамперометрии. Их окисление протекает при идентичных потенциалах, поскольку в этих соединениях подвергаются окислению одинаковые донорные трифениламиновые группы, в то время как акцепторный фрагмент не оказывает значительного влияния на данный процесс. Соответственно, рассчитанные

уровни энергий ВЗМО имеют близкие значения -5.31 эВ для **42a** и -5.33 эВ для **42b**, тогда как уровни энергий НСМО для данных соединений значительно отличаются и составляют -3.74 и -3.41 эВ (табл. 5), что в свою очередь отражает различие в потенциалах восстановления, протекающего на различных акцепторных гидразоноциклопентаденовых фрагментах. Таким образом, значения энергий ширины запрещенной зоны (E_g) для хромофоров **42a,b** равны соответственно 1.57 и 1.92 эВ, причем данное отличие в значениях E_g хорошо согласуется с оптическими данными.

Оптические свойства были исследованы методом абсорбционной спектроскопии как в растворе, так и в тонкой пленке (табл. 5). Полученные соединения **42a** и **42b** интенсивно поглощают видимый свет в диапазоне от 450 до 600 нм. Введение в молекулу сильного трифениламинового донора приводит к заметному (≈ 40 нм) батохромному сдвигу максимумов поглощения (λ_{\max}) и увеличению молярного коэффициента экстинкции (ϵ) по сравнению с аналогичными модельными красителями без трифениламинового блока, например **25g** и **40a**. Максимумы поглощения в растворе и пленке для соединений **42a** и **42b** равны 536 нм и 518 нм, соответственно, что свидетельствует об отсутствии выраженных межмолекулярных взаимодействий в блоке. Однако для обоих соединений диапазон поглощения в пленке немного расширен, благодаря чему при переходе от раствора к пленке край поглощения смещается от 640 до 680 нм для **42a** и от 610 до 630 для **42b**. Смещение максимума поглощения в сторону больших длин волн и сужение ширины запрещенной зоны у соединения **42a** по сравнению с **42b** может быть объяснено большим числом электроноакцепторных сложноэфирных заместителей в циклопентадиеновом акцепторном фрагменте, что увеличивает полярность D- π -A системы и обеспечивает более эффективный внутримолекулярный перенос заряда.

Таблица 5. Оптические и электрохимические свойства **42a,b**

ID	λ_{\max} solution (нм)	λ_{\max} film (нм)	λ_{edge} solution (нм)	λ_{edge} film (нм)	ϵ ($M^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$)	HOMO (eV)	LUMO (eV)	E_g (eV)
40a	471	–	570	–	24000	–	–	–
25g	468	–	580	–	26000	–	–	–
42a	536	536	640	680	31000	-5.31^a	-3.74^a	1.57
42b	518	518	610	630	44600	-5.33^a	-3.41^a	1.92

Фотовольтаические свойства молекул были исследованы в органических солнечных фотоэлементах (ОСФЭ) на основе объемного гетероперехода, имеющих структуру: стекло/ITO/PEDOT:PSS/**42a** или **42b**:PC₇₁BM/Ca/Al. С целью оптимизации был изготовлен ряд фотовольтаических ячеек с различным массовым соотношением соединений **42a**, **42b** и PC₇₁BM. Основные выходные параметры лучших солнечных элементов на основе **42a** и **42b** приведены в таблице 6. Повышенное значение тока короткого замыкания (J_{SC}) устройств на основе **42a** может быть связано с его более эффективным поглощением солнечного света в длинноволновой области спектра, что можно видеть на спектре внешней квантовой эффективности. Сниженное напряжение холостого хода (V_{OC}) солнечных элементов на основе **42b** может быть связано с неоптимальной морфологией фотоактивного слоя, из-за которой могут увеличиваться рекомбинационные потери. Для сравнения морфологии пленок **42a**:PC₇₁BM и **42b**:PC₇₁BM их поверхности были просканированы на атомно-силовом микроскопе (АСМ). Однако, обе пленки демонстрируют схожую картину с гладкой поверхностью и одинаковой шероховатостью (0.40–0.39 нм), что позволяет предположить о существующих отличиях в морфологии для данных соединений в объеме пленки. Таким образом, несмотря на относительно равные значения фактора заполнения (FF) для фотовольтаических устройств на основе соединений **42a** и **42b**, КПД для первого значительно больше и достигает 1.85% за счет более высоких значений V_{OC} и J_{SC} .

Таблица 6. Фотовольтаические свойства устройств на основе соединений **42a** и **42b**.

Соединение	7a,b :PC ₇₁ BM соотношение	J_{SC} , мА/см ²	V_{OC} , V	FF, %	КПД, %
42a	1 : 5	5.75	0.83	29.0	1.37
42a (оптимиз.)	1 : 5	6.40	0.93	31.0	1.85
42b	1 : 10	3.07	0.65	25.1	0.50

Следует отметить, что строение линкерной части между донорным и акцепторным блоками в хромофорах **42a,b** может показаться неоптимальным, так как некопланарный бифенильный фрагмент не способствует эффективному перекрытию π -орбиталей, однако продемонстрированные значения КПД сопоставимы с несимметричными низкомолекулярными аналогами, содержащими стандартные акцепторные фрагменты и донорные и линкерные блоки с более сложным копланарным строением.⁸⁸

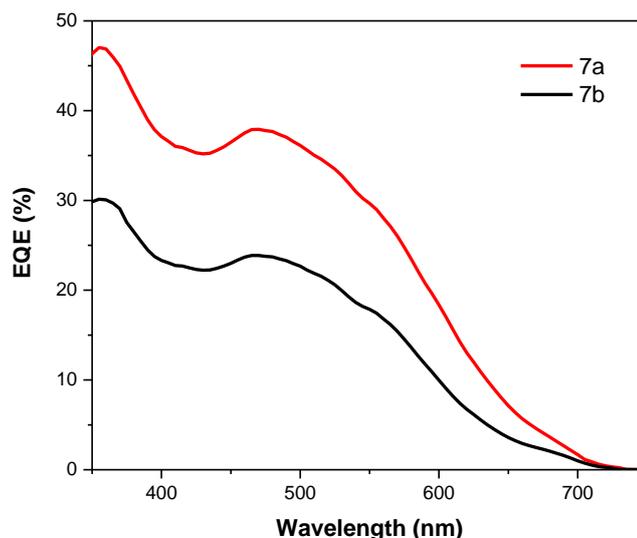


Рис. 16 Спектры внешней квантовой эффективности для ОСФЭ на основе соединений **42**

Несмотря на то, что полученные значения КПД далеки от рекордных, полученный нами результат показывает принципиальную возможность использования гидразоноциклопентадиеновых акцепторных фрагментов при дизайне поляризованных хромофоров для фотовольтаического применения.

2.6.2. Гидразоноциклопентадиеновые хромофоры, содержащие индацено-дितिенотиофеновый остов

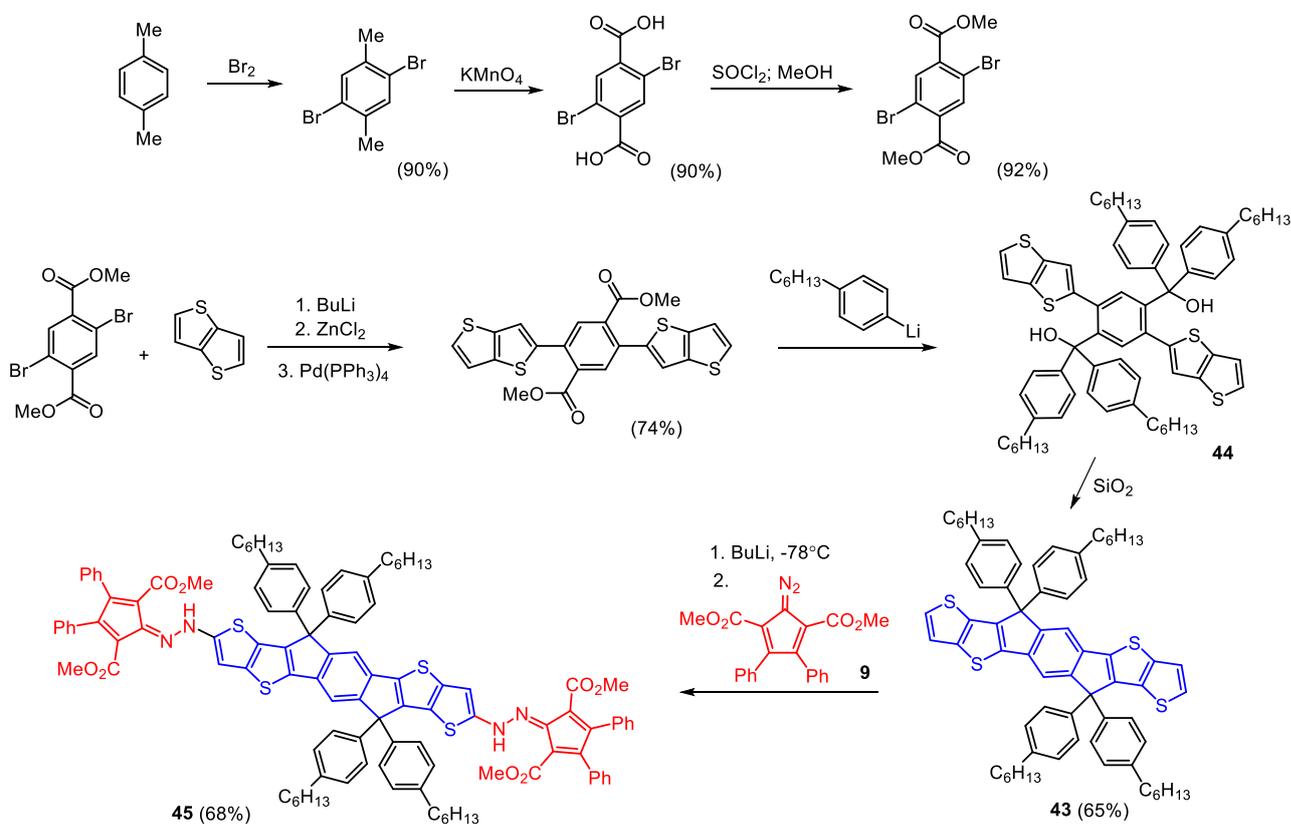
Исторически сложилось, что производительность органических солнечных фотоэлементов (ОСФЭ) с нефуллереновым акцептором (НФА) отставала от характеристик устройств на основе фуллеренов, однако в последние несколько лет ситуация кардинально поменялась и количество работ, посвященных ОСФЭ на основе НФА стало расти лавинообразно. На сегодняшний день рекордные показатели эффективности принадлежат именно бесфуллереновым солнечным элементам.^{89,90}

Наиболее перспективным классом НФА на данный момент являются индаценовые хромофоры, представляющие собой сильно поляризованную структуру типа акцептор–донор–акцептор (А-Д-А). При разработке дизайна хромофоров внимание ученых было сосредоточено в основном на проектировании донорных и линкерных фрагментов, тогда как акцепторы электронной плотности получили меньше внимание и в подавляющем большинстве структур представлены дициановинильным, роданиновым и дицианометилиденинданоновым фрагментами.

Нами было решено синтезировать индаценодитиенофеновый краситель, содержащий концевые гидразоноциклопентадиеновые акцепторные фрагменты. Синтез данного красителя был осуществлен по разработанному ранее протоколу путем взаимодействия замещенного диазоциклопентадиена **9** с литиевым производным прекурсора донорного фрагмента **43** (используемый шифр ИТЭС).

Наработка соединения **43** была осуществлена по литературной методике⁹¹ в 6 стадий, исходя из *n*-ксилола. При воспроизведении литературной методики на стадии циклизации соединения **44** мы столкнулись с плохой воспроизводимостью результатов по описанной методике (реакция проводилась в кипящей уксусной кислоте с добавлением следов H₂SO₄). Выход соединения **43** по данной методике в нашем случае составлял не многим более 10%, что было существенно ниже литературного. Однако мы обнаружили, что циклизацию соединения **44** в конденсированный гетероцикл **43** можно гораздо эффективнее проводить при использовании силикагеля. Так, перемешивание соединения **44** с 10-кратным массовым избытком SiO₂ в дихлорметане при комнатной температуре приводит к соединению **43** с выходом до 65% (схема 20).

Схема 20



Далее соединение **43** подвергли прямому литированию и ввели в реакцию с избытком диазосоединения **9**, что привело к образованию целевого продукта **45** с выходом 68%. Основным побочным соединением в этой реакции был продукт моноприсоединения диазосоединения, несмотря на использование его значительного избытка.

Важной задачей также являлось выделение хромофора **45** в чистом виде, что особенно актуально для дальнейшего его фотовольтаического применения. Метод кристаллизации не подходил для выделения соединения **45**, поскольку и моно- и диаддукт в значительной степени схожи, и при попытке их разделения происходила сокристаллизация. Хроматографические свойства обоих соединений также оказались схожими, однако нам удалось подобрать трехкомпонентную систему, содержащую толуол, гексан и хлороформ, при использовании которой оба соединения в условиях колоночной хроматографии разделялись с приемлемыми значениями R_f . Для полученного соединения **45** мы предложили шифр **IDTT-NC2P**, в котором содержится информация о том, что к индаценодитиенотиофеновому остову прикреплены гидразинилиденциклопентадиеновые акцепторы, содержащие две фенильные группы.

С целью определения его потенциала для использования в фотовольтаике нами были исследованы его оптические и электрохимические свойства. Соединение **45** в растворе хлороформа демонстрирует сильное поглощение в области 500–800 нм с максимальным коэффициентом экстинкции $8.67 \times 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ при 669 нм. Спектр поглощения в пленке имеет схожий максимум поглощения, что может свидетельствовать об отсутствии молекулярной организации в пленке. Оптическая запрещенная зона соединения **45** в пленке была оценена по краю поглощения (800 нм) и составила 1.55 eV. В сравнении с **ITIC** соединение **45**, уступает в коэффициенте экстинкции, однако положительно то, что максимум поглощения сдвинут в красную область. Край поглощения пленки в сравнении с **ITIC** также смещен в более длинноволновую область.

Электрохимические свойства **IDTT-NC2P** были исследованы с помощью циклической вольтамперометрии. Соединение демонстрирует необратимое восстановление и последовательные квазиобратимые волны окисления. Значения энергий граничных орбиталей составляют –5.42 eV для ВЗМО и –3.80 eV для НСМО,

что практически идентично таковым для **ITIC** (ВЗМО -5.48 eV, НСМО -3.83 eV), что, в свою очередь, делает данное соединение подходящим (по энергитическим уровням) к использованию в качестве акцепторного материала в паре с наиболее распространенными донорными полимерами, такими как поли(3-гексилтиофен) **P3HT** и поли[(2,6-(4,8-бис(5-(2-этилгексил)тиофен-2-ил)-бензо[1,2-b:4,5-b']дитиофен))-ат-(5,5-(1',3'-ди-2-тиенил-5',7'-бис(2-этилгексил)бензо[1',2'-с:4',5'-с'] дитиофен-4,8-дион)] **PBDB-T**.

Соединение **45** было протестировано в солнечных ячейках с объемным гетеропереходом в качестве акцепторного материала: было изготовлено пять типов устройств (Таблица 7).

Все типы ячеек показали схожие вольт-амперные характеристики и эффективность работы данных устройств была на уровне 0.01% КПД. Данные устройства работали как диод и демонстрировали напряжение холостого хода около 550–600 мВ, однако во всех случаях фототок практически отсутствовал. Поскольку в солнечных элементах регистрируется напряжение, но фототок практически отсутствует, можно заключить, что в фотовольтаическом слое происходит эффективное разделение зарядов, однако до контактов заряды не доходят. Это может быть вызвано двумя причинами. Первой причиной может быть неоптимальная морфология фотовольтаического слоя, при которой передача заряда между различными фазами затруднена. Второй причиной может оказаться низкая проводимость хромофора **45**, то есть затруднено движение зарядов внутри фазы хромофора.

Таблица 7. Изготовление фотовольтаических устройств

№	Фотовольтаический слой	Растворитель	Структура ячейки
1	PBDB-T: 45	хлороформ	инвертированная структура ячейки*
2	PBDB-T: 45	хлорбензол	инвертированная структура ячейки*
3	PBDB-T: 45	хлороформ	традиционная структура ячейки**
4	PBDB-T: 45	хлорбензол	традиционная структура ячейки**
5	P3HT: 45	хлорбензол	традиционная структура ячейки**

* ITO/ ZnO допированный Al/фотовольтаический слой/MoO₃/Ag

** ITO/PEDOT:PSS/фотовольтаический слой/Ca/Al

Доступный нам гидразоноциклопентадиеновый акцепторный фрагмент содержит два объемных некомпланарных фенильных заместителя, что создает стерические препятствия для межмолекулярного переноса электрона. Такое затруднение может влиять как на проводимость внутри фазы красителя, так и на морфологию самого фотовольтаического слоя. Так, например, в хорошо изученной структуре **ITIC** (рис. 17) центральный индаценоотиенотиофеновый блок не участвует в межмолекулярном переносе заряда, поскольку окружен алкилфенильными группами. Однако в бимолекулярной упаковке между концевыми акцепторными группами наблюдается межмолекулярное π - π взаимодействие, что способствует эффективному межмолекулярному переносу заряда. Данный фактор также имеет значение при взаимодействии **ITIC** с донором. Таким образом, наличие стерических заместителей в акцепторных группах соединения **45**, по-видимому, нарушает транспорт заряда.

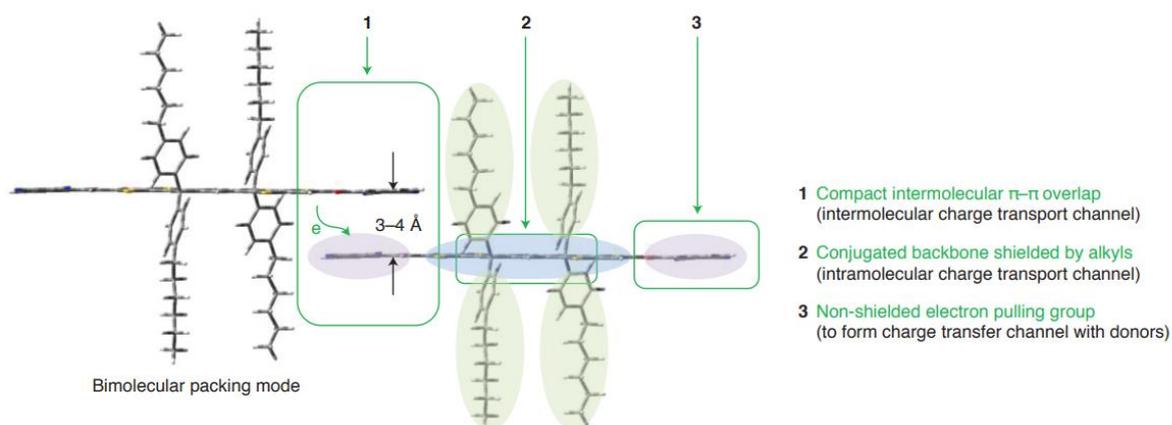


Рис. 17. Схема оптимальной бимолекулярной упаковки, иллюстрирующая механизм переноса заряда между концевыми акцепторными группами на примере молекулы.

Таким образом, нам удалось разработать новые подходы к синтезу гидразоноциклопентадиеновых красителей, содержащих в своем составе электронодефицитные заместители, а также разработать методы построения хромофоров на основе акцепторных фрагментов, содержащих развитую планарную π -систему и установить закономерности влияния замещенности пятичленного цикла на оптические свойства полученных хромофоров.

Глава 3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

3.1 Оборудование и реактивы

Спектры ЯМР регистрировали на спектрометрах «Bruker AM (AVANCE II) 300» (300 МГц для ^1H и 75.5 МГц для ^{13}C). В качестве растворителей использовались ДМСО- d_6 и трифторуксусная кислота. Химические сдвиги приведены в спектрах ЯМР ^1H и ^{13}C относительно сигнала ДМСО ($\delta=2.54$ м.д. для ^1H , $\delta=39.5$ м.д. для ^{13}C). Мультиплетность сигналов обозначается как с (синглет), уш. с (уширенный синглет), д (дублет), дд (дублет дублетов), т (триплет), тт (триплет триплетов), к (квартет), дк (дублет квартетов), кв (квинтет), м (мультиплет). Значения констант спин-спинового взаимодействия J приведены в герцах (Гц). Отнесение сигналов ^1H и ^{13}C проводили с помощью гомо- и гетероядерных одно- и двумерных корреляционных спектров 2D COSY и HMBC.

ИК-спектры регистрировали на приборе Bruker «Alpha-T» в прессовках с KBr. Масс-спектры высокого разрешения (HRMS) регистрировали на приборе Bruker micrOTOF с ионизацией электроспреем (ESI). Температуры плавления определяли на приборе Stuart SMP10. Спектры поглощения регистрировали на приборе «Agilent 8453» в кварцевых кюветах с длиной прохождения пути света 0.1 см и 1 см, с концентрацией вещества $C_M = 10^{-5}$ моль \cdot л $^{-1}$ (растворитель CH_2Cl_2).

Ход реакции контролировали методом ТСХ на пластинках «Merck» (визуализация хроматограмм парами йода или УФ-облучением при 254 нм). Выделение целевых соединений проводилось с помощью препаративной колоночной хроматографии. Использовали силикагель 60 (0.040–0.063 мм) фирмы «Merck» при соотношении вещество:сорбент, равном $\sim 1:50$. Все использованные растворители и реагенты являются коммерчески доступными. Реагенты и растворители очищали и высушивали согласно стандартным методикам.

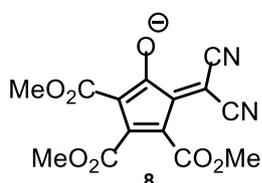
3.2 Синтез прекурсоров

1,1,2,3,4,5,6,7-Окта(метоксикарбонил)циклогепта-2,4-диен (3a) и 1,1,2,3,4,5,6,7-Окта(метоксикарбонил)циклогепта-3,5-диен (3b). Смесь диметилдибромсукцината 5 (3,45 г, 11,4 ммоль), диметилмалоната (0,50 г, 3,8 ммоль), пиридина (1,8 г, 22,7 ммоль) и ДМФА (1,8 мл) перемешивали в течение 3 дней. Смесь выливали в воду (10

мл), декантировали и осадок перемешивали с эфиром (10 мл), фильтровали и промывали водой и эфиром с получением целевую смесь циклогептадиенов **3а**, **3б**. Белый порошок. Выход 1.08 г (51%). Физические данные соответствуют ранее сообщенным.

ЯМР-исследование промежуточного ди (метоксикарбонил)винилпиридиний ацетата. Раствор ДМАД (10 мкл, 81 мкмоль) в 0,2 мл CDCl_3 прибавляли к раствору пиридина (6,5 мкл, 81 мкмоль) и AcOH (14 мкл, 245 мкмоль) при -45°C в ампуле для ЯМР. Ампуле давали нагреться до 10°C в ЯМР-спектрометре. Продукт анализировали в смеси через 1 ч при 10°C . Спектр ЯМР ^1H (300 МГц, CDCl_3) δ 9.07 (д, $J = 5.7$ Гц, 2H, H-2,6), 8.64 (т, $J = 7.0$ Гц, 1H, H-4), 8.24 (т, $J = 7.0$ Гц, 2H, H-3,5), 7.41 (с, 1H, =CH), 3.90 и 3.68 (оба с, 3H, 2 OCH_3). Спектр ЯМР ^{13}C (75 МГц, CDCl_3) δ 161.8 и 160.3 (2 COO), 148.2 (C-4), 146.0 (C-2,6), 139.8 (=C), 129.2 (=CH), 128.2 (C-3,5), 54.8 и 53.4 (2 OMe).

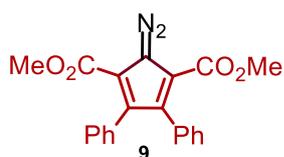
Пиридиний-5-(дицианометилен)-2,3,4-трис(метоксикарбонил)циклопента-1,3-диен-1-олат (8)



Диметилдибромсукцинат (39,52 г, 0,13 моль) и малондинитрил (4,95 г, 0,075 моль) растворяли в ДМФА (25 мл) и пиридине (26 мл, 0,32 моль) в одnogорлой колбе.

Полученную смесь перемешивали при комнатной температуре в течение 2 недель. Полученный раствор выливали в воду и затем фильтровали через бумажный фильтр, в результате чего получали кристаллы темно-синего цвета. Выход составил 12г (58%). Физические данные соответствуют ранее сообщенным.

Диметил-2-диазо-4,5-дифенилциклопента-3,5-диен-1,3-дикарбоксилат (9).



Смесь диметил-2-оксо-4,5-дифенилциклопента-3,5-диен-1,3-дикарбоксилата **7** (10,5 ммоль, 3,66 г) и тозилгидразина (10,5 ммоль, 2,00 г) в 40 мл метанола кипятили с обратным холодильником в течение 4 часов. Реакционную смесь концентрировали наполовину и затем фильтровали. Остаток сушили в вакууме, получая желаемый продукт. Желтые кристаллы. Выход составил 2.91 г (77%), $T_{\text{пл.}}$ 150°C (разл.). MS (m/z (отн. интенс., %))

360 (100, M⁺), 317 (53), 302 (46). HRMS (ESI). Рассчитано для C₂₁H₁₆N₂O₄(m/z): [M + H]⁺, 361.1183, найдено 361.1179. Спектр ЯМР ¹H (300 МГц, CDCl₃) δ 7.19 – 7.11 (м, 6H), 7.03 – 6.97 (м, 4H), 3.68 (с, 6H). Спектр ЯМР ¹³C (75 МГц, CDCl₃) δ 162.7, 139.3, 134.8, 130.4, 127.1, 127.0, 120.5, 51.4.

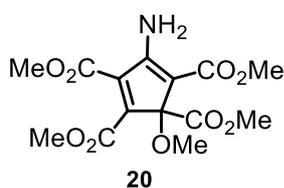
Диметил-2-диазо-4,5-диметоксициклопента-3,5-диен-1,3-дикарбоксилат (14a)



Триэтиламин (1 ммоль, 143 мкл) добавляли к раствору диметил 4,5-диметоксициклопента-3,5-диен-1,3-дикарбоксилата (1,0 ммоль, 250 мг) в ацетонитри

ле (3 мл). После перемешивания в течение нескольких минут по каплям в течение 5 минут добавляли TsN₃ (1,09 ммоль, 215 мг). Реакционную смесь перемешивали при комнатной температуре 1 час. Растворитель удаляли в вакууме и остаток подвергали колоночной хроматографии (CHCl₃) с получением целевого продукта. Желтые кристаллы. Выход составил 265мг (99%) T_{пл.} 138°C (разл.) (MeOH). MS (m/z (отн. интенс., %)) 268 (100, M⁺), 225 (44). HRMS (ESI). Рассчитано для C₁₁H₁₂N₂O₆ (m/z): [M + Na]⁺ 291.0588, найдено 291.0583. Спектр ЯМР ¹H (300 МГц, CDCl₃) δ (с, 6H), 3.87 (с, 6H). Спектр ЯМР ¹³C (75 МГц, CDCl₃) δ 161.7, 147.5, 108.9, 61.9, 51,6.

Тетраметил-5-амино-3-метоксициклопента-1,4-диен-1,2,3,4-тетракарбоксилат (20).



Соединение **19** (0,60 ммоль, 0,20 г) и трифторуксусную кислоту (1,8 ммоль, 135 мкл) добавляли к абсолютному MeOH (3 мл). Раствор охлаждали до 0 ° и добавляли изоамилнитрит (0,90 ммоль, 120 мкл). Смеси давали нагреться до температуры окружающей среды и перемешивали в течение 2 часов. Полученную смесь обрабатывали водой и экстрагировали CH₂Cl₂. Органический слой сушили над безводным MgSO₄, растворитель удаляли в вакууме и остаток подвергали колоночной хроматографии (CH₂Cl₂) с получением продукта. Желтые кристаллы. Выход 0.15 г (70%). HRMS (ESI). Рассчитано для C₁₄H₁₇NO₉ [M + Na]⁺ 366.0796, найдено 366.800; T_{пл.} 178–179°C. MS (m/z (отн. интенс., %)) 343 (67%, M⁺), Спектр ЯМР ¹H (300 МГц,

CDCl_3) δ [ppm] 7.40 (br. s, 1H, NH), 6.85 (br. s, 1H, NH), 3.88 (с, 3H), 3.86 (с, 3H), 3.74 (с, 3H), 3.73 (с, 3H), 3.20 (с, 3H). Спектр ЯМР ^{13}C (75.5 МГц, CDCl_3) δ [ppm] 167.6, 165.5, 163.1, 162.0, 158.6, 152.0, 129.9, 93.5, 89.6, 53.1, 53.0, 52.9, 52.0, 50.9.

3.3 Синтез хромофоров

Общий метод получения тетраметил-5-(2-арилгидразоно)циклопента-1,3-диен-1,2,3,4-тетракарбоксилатов (24)

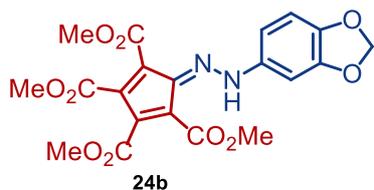
Трифторуксусную кислоту (1,5 ммоль) добавляли к смеси пента(метоксикарбонил)циклопентадиенила калия **1a** (0,5 ммоль) и тетрафторбората арилдiazония (0,6 ммоль) в ацетонитриле (5 мл). Смесь нагревали с обратным холодильником в течение 3 ч. Растворитель удаляли на вакууме и остаток подвергали колоночной хроматографии (CHCl_3 – MeCN, 9: 1) с получением целевого продукта.

Тетраметил-5-(2-(4-метоксифенил)гидразоно)циклопента-1,3-диен-1,2,3,4-тетракарбоксилат (24a).



Выход составил 160 мг (74%). Темно-красные кристаллы, $T_{\text{пл.}}$ 135–137°C (разл.). MS (m/z (отн. интенс., %)) 432 (29, M^+), 400 (47), 293 (26), 107 (100), 77 (80). HRMS (ESI). Рассчитано для $\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_9$ (m/z): $[\text{M} + \text{H}]^+$ 433.1242, найдено 433.1231. Спектр ЯМР ^1H (300 МГц, CDCl_3) δ 15.52 (с, 1H, NH), 7.49 (д, $J = 9.1$ Гц, 2H, H(2',6')), 6.96 (д, $J = 9.1$ Гц, 2H, H(3',5')) 3.97 (с, 3H, CO_2Me), 3.93 (с, 3H, CO_2Me), 3.90 (с, 3H, CO_2Me), 3.85 (с, 3H, OMe), 3.80 (с, 3H, CO_2Me). Спектр ЯМР ^{13}C (75.5 МГц, CDCl_3) δ 167.2 (CO), 167.0 (CO), 165.7 (CO), 162.7 (CO), 160.0 (C(4')), 140.1 и 137.8 и 137.0 (3C от C5-цикла), 134.7 (C(1')), 121.1 (1C от C5-цикла), 119.5 (C(2',6')), 115.3 (C(3',5')), 108.1 (1C от C5-цикла), 55.8 (OMe), 53.4 (CO_2Me), 52.7 (CO_2Me), 52.6 (CO_2Me), 52.1 (CO_2Me).

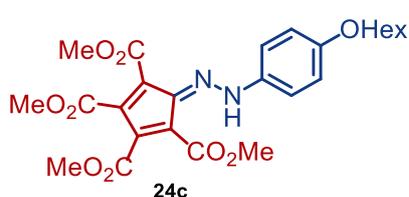
Тетраметил-5-(2-(бензо[d][1,3]диоксол-5-ил)гидразоно)циклопента-1,3-диен-1,2,3,4-тетракарбоксилат(24b).



Выход составил 156 мг (70%). Темно-красные кристаллы, $T_{пл.}$ 147°C (разл.). ИК (KBr) 3005, 2957, 1734, 1719, 1449, 1359 cm^{-1} . MS (m/z (отн. интенс., %)) 446 (44, M^+), 414 (46), 293 (39), 121 (100). HRMS (ESI). Рассчитано для

$C_{20}H_{18}N_2O_{10}$ (m/z): $[M + H]^+$ 447.1034, найдено 447.1024. Спектр ЯМР 1H (300 МГц, $CDCl_3$) δ 15.48 (с, 1NH), 7.13 (д, $J = 1.8$ Гц, 1H, H(4)), 6.94 (дд, $J = 8.3, 1.8$ Гц, 1H, H(6)), 6.83 (д, $J = 8.3$ Гц, 1H, H(7)), 6.04 (с, 2H, CH_2), 3.97 (с, 3H), 3.93 (с, 3H), 3.89 (с, 3H), 3.80 (с, 3H). Спектр ЯМР ^{13}C (75.5 МГц, $CDCl_3$) δ 167.1 (CO), 166.8 (CO), 165.6 (CO), 162.6 (CO), 149.4 (C(7a')), 148.1 (C(3a')), 140.4 и 137.8 и 137.0 (3C от C5-цикла), 136.3 (C(5')), 121.3 (1C от C5-цикла), 113.1 (C(7')), 108.7 (C(6')), 108.2 (1C от C5-цикла), 102.3 (C(2')), 98.2 (C(4')), 53.4 (CO₂Me), 52.7 (CO₂Me), 52.6 (CO₂Me), 52.2 (CO₂Me).

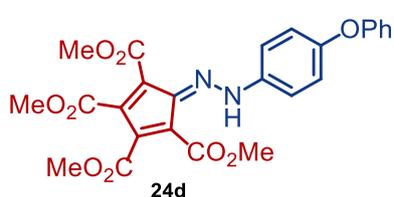
Тетраметил 5-(2-(4-(гексилокси)фенил)гидразоно)циклопента-1,3-диен-1,2,3,4-тетракарбоксилат (24с).



Выход составил 196 мг (78%). Темно-красные кристаллы, $T_{пл.}$ 140–142°C. ИК (KBr) 2954, 2858, 1739, 1711, 1607 cm^{-1} . MS (m/z (отн. интенс., %)) 502 (35, M^+), 414 (45), 293 (26), 177 (28), 44 (100). HRMS (ESI).

Рассчитано для $C_{25}H_{30}N_2O_9$ (m/z): $[M + H]^+$ 525.1844, найдено 525.1837. Спектр ЯМР 1H (300 МГц, $CDCl_3$) δ 15.54 (с, 1NH), 7.48 (д, $J = 8.9$ Гц, 2H, H(2',6')), 6.95 (д, $J = 8.9$ Гц, 2H, H(3',5')), 3.99 (т, $J = 6.5$ Гц, 2H, OCH₂), 3.97 (с, 3H), 3.93 (с, 3H), 3.89 (с, 3H), 3.80 (с, 3H), 1.80 (q, $J = 6.5$ Гц, 2H, CH₂), 1.52–1.32 (м, 6H, 3CH₂), 0.91 (т, $J = 6.6$ Гц, 3H). Спектр ЯМР ^{13}C (75.5 МГц, $CDCl_3$) δ 167.2 (CO), 167.0 (CO), 165.7 (CO), 162.7 (CO), 159.6 (C(4')), 139.9 и 137.6 (2C от C5-цикла) 136.9 (C=N), 134.5 (C(1')), 120.9 (1C от C5-цикла), 119.5 (C(2',6')), 115.8 (C(3',5')), 108.0 (1C от C5-цикла), 68.6 (OCH₂), 53.4 (CO₂Me), 52.7 (CO₂Me), 52.5 (CO₂Me), 52.1 (CO₂Me), 31.6 (CH₂), 29.2 (CH₂), 25.7 (CH₂), 22.6 (CH₂), 14.1 (CH₃).

Тетраметил-5-(2-(4-(фенокси)фенил)гидразоно)циклопента-1,3-диен-1,2,3,4-тетракарбоксилат (24d).



Выход составил 188 мг (76%). Темно-красные кристаллы, $T_{пл.}$ 153°C (разл.). MS (m/z (отн. интенс., %)) 494 (77, M^+),

462 (100), 293 (20), 169 (21). HRMS (ESI). Рассчитано для $C_{25}H_{22}N_2O_9$ (m/z): $[M + H]^+$ 495.1398, найдено 495.1390. Спектр ЯМР 1H (300 МГц, $CDCl_3$) δ 15.44 (с, 1НН), 7.53 (д, $J = 9.1$ Гц, 2Н, Н(2',6')), 7.37(т, $J = 7.9$ Гц, 2Н, Н(3'',5'')), 7.16 (т, $J = 7.4$ Гц, 1Н, Н(4')), 7.10-6.98 (м, 4Н, Н(3',5',2'',6'')), 3.96 (с, 3Н), 3.94 (с, 3Н), 3.90 (с, 3Н), 3.80 (с, 3Н). Спектр ЯМР ^{13}C (75.5 МГц, $CDCl_3$) δ 167.0 (СО), 166.8 (СО), 165.5 (СО), 162.5 (СО), 157.6 (C(4')), 156.4 (C(1'')), 140.8 и 138.2 и 137.3 (3С от С5-цикла), 136.4 (C(1')), 130.7(C(3'',5'')), 124.2(C(4')), 121.7(1С от С5-цикла), 119.7 (C(3',5')), 119.5 и 119.4 (C(2',6',2'',6'')), 108.5 (1С от С5-цикла), 53.5 (CO₂Me), 52.7 (CO₂Me), 52.6 (CO₂Me), 52.2 (CO₂Me).

Общие методы получения диметил-4,5-дифенил-2-(2-арилгидразино)циклопента-3,5-диен-1,3-дикарбоксилатов.

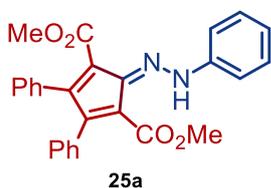
Метод А. Смесь диметил-2-оксо-4,5-дифенилциклопента-3,5-диен-1,3-дикарбоксилата **7** (0,5 ммоль) и гидрохлорида арилгидразина (0,55 ммоль) в метаноле (5 мл) кипятили с обратным холодильником в течение 1 часа. Смеси давали остыть до комнатной температуры и осадок фильтровали. Продукт дополнительно очищали колоночной хроматографией ($CHCl_3$).

Метод В. 2 М раствор *n*-BuLi в циклогексане (1,8 ммоль, 0,9 мл) добавляли к раствору ароматического соединения (1,3 ммоль) в 5 мл абсолютного ТГФ при 0 ° С в инертной атмосфере. Смеси давали нагреться до комнатной температуры и перемешивали в течение 30 мин. Полученный раствор литийорганического соединения добавляли по каплям в течение 15 мин с помощью шприца к раствору диазосоединения (1 ммоль) в 8 мл абсолютного ТГФ при -78 ° С в инертной атмосфере. После нагревания до комнатной температуры добавляли 0,2 мл трифторуксусной кислоты. Полученную смесь обрабатывали рассолом и экстрагировали этилацетатом. Органический слой сушили над безводным $MgSO_4$, растворитель удаляли в вакууме и остаток подвергали флэш-хроматографии. Чистый продукт получали перекристаллизацией из метанола.

Метод С. 2 М раствор *n*-BuLi в циклогексане (1,8 ммоль, 0,9 мл) добавляли к раствору арилгалогенида (1,3 ммоль) в 5 мл абсолютного ТГФ при -78 ° С в инертной

атмосфере. Смесь перемешивали 15 мин и затем канюлировали в предварительно охлажденный до -78°C раствор диазосоединения (1 ммоль) в 8 мл абсолютного ТГФ. После перемешивания в течение 15 мин и нагревания до комнатной температуры добавляли 0,2 мл трифторуксусной кислоты. Смесь обрабатывали рассолом и экстрагировали этилацетатом. Органический слой сушили над безводным MgSO_4 , растворитель удаляли в вакууме и остаток подвергали флэш-хроматографии. Чистый продукт получали перекристаллизацией из метанола.

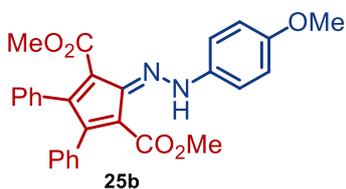
Диметил-4,5-дифенил-2-(2-фенилгидразоно)циклопента-3,5-диен-1,3-дикарбоксилат (25a).



25a

Метод А. Выход составил 206 мг (94%). **Метод С.** Выход составил 350 мг (80%). Темно-красные кристаллы, $T_{\text{пл.}}$ 174–178 $^{\circ}\text{C}$. ИК (KBr) 3055, 3024, 2950, 1715, 1550, 1434 cm^{-1} . MS (m/z (отн. интенс., %)) 438 (53, M^+), 406 (100), 215 (35) 77 (82). HRMS (ESI). Рассчитано для $\text{C}_{27}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_4$ (m/z): $[\text{M} + \text{H}]^+$ 439.1652, найдено 439.1653. Спектр ЯМР ^1H (300 МГц, CDCl_3) δ 14.55 (с, 1Н), 7.50 (д, $J = 7.7$ Гц, 2Н), 7.40 (т, $J = 7.9$ Гц, 2Н), 7.25 – 7.19 (м, 3Н), 7.19 – 7.11 (м, 4Н), 7.07 – 6.93 (м, 4Н), 3.78 (с, 3Н), 3.55 (с, 3Н). Спектр ЯМР ^{13}C (75 МГц, CDCl_3) δ 168.4, 166.2, 154.6, 142.4, 140.9, 139.5, 136.2, 134.2, 130.8, 129.5, 129.3, 129.3, 127.5, 127.3, 127.1, 125.0, 116.2, 110.6, 51.9.

Диметил-2-(2-(4-метоксифенил)гидразоно)-4,5-дифенилциклопента-3,5-диен-1,3-дикарбоксилат (25b).



25b

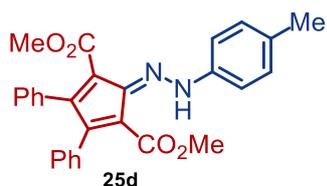
Метод А. Выход составил 200 мг (86%). Темно-красные кристаллы, $T_{\text{пл.}}$ 125 $^{\circ}\text{C}$ (разл.). ИК (KBr) 3024, 2944, 1720, 1560, 1434 cm^{-1} . MS (m/z (отн. интенс., %)) 468 (61, M^+), 436 (100), 421 (10), 107 (3). HRMS (ESI). Рассчитано для $\text{C}_{28}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_5$ (m/z): $[\text{M} + \text{H}]^+$, 469.1758, найдено 469.1747. Спектр ЯМР ^1H (300 МГц, CDCl_3) δ 14.73 (с, 1Н), 7.46 (д, $J = 9.0$ Гц, 2Н), 7.25 – 7.09 (м, 6Н), 7.05 – 6.97 (м, 4Н), 6.95 (д, $J = 9.0$ Гц, 2Н), 3.84 (с, 3Н), 3.76 (с, 3Н), 3.53 (с, 3Н). Спектр ЯМР ^{13}C (75 МГц, CDCl_3) δ 168.7, 166.5, 157.8, 153.3, 140.2, 139.0, 136.6, 136.3, 134.6, 130.5, 129.6, 129.5, 127.6, 127.2, 127.1, 117.8, 115.1, 110.1, 55.7, 52.0.

Диметил-4,5-дифенил-2-(2-(*m*-толил)гидразоно)циклопента-3,5-диен-1,3-дикарбоксилат (25c).



Метод А. Выход составил 190 мг (84%). Темно-красные кристаллы, $T_{пл}$. 171–174°C. ИК (KBr) 3023, 2949, 1720, 1550, 1437 cm^{-1} . MS (m/z (отн. интенс., %)) 452 (100, M^+), 420 (69), 331 (10), 91 (20). HRMS (ESI). Рассчитано для $C_{28}H_{24}N_2O_4$ (m/z): $[M + H]^+$ 453.1809, найдено 453.1811. Спектр ЯМР 1H (300 МГц, $CDCl_3$) δ 14.36 (с, 1H), 7.83 (д, $J = 8.1$ Гц, 1H), 7.36 – 7.15 (м, 8H), 7.13 – 6.99 (м, 5H), 3.80 (с, 3H), 3.57 (с, 3H), 2.52 (с, 3H). Спектр ЯМР ^{13}C (75 МГц, $CDCl_3$) δ 168.4, 166.4, 154.3, 141.2, 141.0, 140.0, 136.3, 134.4, 131.0, 129.5, 127.7, 127.5, 127.4, 127.3, 127.3, 126.1, 124.9, 115.7, 110.8, 52.1, 52.0, 17.8.

Диметил-4,5-дифенил-2-(2-(*p*-толил)гидразоно)циклопента-3,5-диен-1,3-дикарбоксилат (25d).



Метод А. Выход составил 221 мг (98%). Темно-красные кристаллы, $T_{пл}$. 170–172°C. ИК (KBr) 3025, 2950, 1721, 1699, 1558 cm^{-1} . MS (m/z (отн. интенс., %)) 452 (57, M^+), 420 (100), 215 (32), 91 (68). HRMS (ESI). Рассчитано для $C_{28}H_{24}N_2O_4$ (m/z): $[M + H]^+$ 453.1809, найдено 453.1802. Спектр ЯМР 1H (300 МГц, $CDCl_3$) δ 14.61 (с, 1H), 7.41 (д, $J = 8.4$ Гц, 2H), 7.25 – 7.09 (м, 8H), 7.07 – 6.93 (м, 4H), 3.77 (с, 3H), 3.54 (с, 3H), 2.37 (с, 3H). Спектр ЯМР ^{13}C (75 МГц, $CDCl_3$) δ 168.6, 166.4, 154.0, 140.6, 140.3, 139.3, 136.5, 135.2, 134.5, 130.8, 130.2, 129.5, 127.7, 127.3, 127.2, 127.1, 116.4, 110.4, 52.0, 21.2.

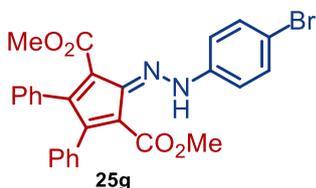
Диметил-2-(2-(4-фторфенил)гидразоно)-4,5-дифенилциклопента-3,5-диен-1,3-дикарбоксилат (25e).



Метод А. Выход составил 182 мг (80%). Темно-красные кристаллы, $T_{пл}$. 189–190°C. ИК (KBr) 3023, 2948, 1719, 1560, 1551, 1437 cm^{-1} . MS (m/z (отн. интенс., %)) 456 (28, M^+), 424 (43), 213 (16), 95 (100). HRMS (ESI). Рассчитано для $C_{27}H_{21}FN_2O_4$ (m/z): $[M + H]^+$ 457.1558, найдено 457.1556. Спектр ЯМР 1H (300 МГц, $CDCl_3$) δ 14.61 (с, 1H), 7.51 – 7.43 (м, 2H), 7.24 (м, 3H), 7.21 – 7.07 (м, 5H), 7.10 – 6.91 (м, 4H), 3.78 (с, 3H), 3.56 (с, 3H). Спектр ЯМР ^{13}C (75 МГц, $CDCl_3$) δ 168.5, 166.2, 160.4 (д, $J = 244.8$ Hz), 154.8, 141.3, 139.6, 139.0 (д, $J = 2.6$ Hz), 136.2, 134.3, 130.8,

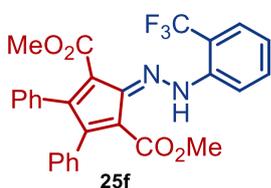
129.4, 129.4, 127.7, 127.5, 127.3, 117.6 (д, $J = 8.0$ Hz), 116.5 (д, $J = 23.2$ Hz), 110.7, 52.1, 52.1. Спектр ЯМР ^{19}F (282 МГц, CDCl_3) δ -117.95 – -118.08 (m).

Диметил-2-(2-(4-бромфенил)гидразоно)-4,5-дифенилциклопента-3,5-диен-1,3-дикарбоксилат (25g).



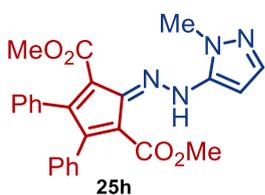
Метод А. Выход составил 237 мг (92%). **Метод С.** Выход составил 474 мг (92%). Темно-красные кристаллы, $T_{\text{пл.}}$ 165–168°C. ИК (KBr) 3023, 2946, 1701, 1552, 1476, 1432 cm^{-1} . MS (m/z (отн. интенс., %)) 518, 516 (45, M^+), 486, 484 (100), 286(14), 273 (12), 215 (21), 157, 155 (62). HRMS (ESI). Рассчитано для $\text{C}_{27}\text{H}_{21}\text{BrN}_2\text{O}_4$ (m/z): $[\text{M} + \text{Na}]^+ 539.0577, 541.0558$, найдено 539.0582, 541.0560. Спектр ЯМР ^1H (300 МГц, CDCl_3) δ 14.52 (с, 1H), 7.52 (д, $J = 8.8$ Гц, 2H), 7.37 (д, $J = 8.8$ Гц, 2H), 7.27 – 7.14 (м, 6H), 7.06 – 6.95 (м, 4H), 3.78 (с, 3H), 3.56 (с, 3H). Спектр ЯМР ^{13}C (75 МГц, CDCl_3) δ 168.4, 166.1, 155.7, 141.8, 141.7, 140.1, 136.1, 134.1, 132.6, 130.8, 129.4, 129.3, 127.7, 127.6, 127.4, 127.3, 117.7, 117.6, 111.1, 52.2, 52.1.

Диметил-4,5-дифенил-2-(2-(2-(трифторметил)фенил)гидразоно)циклопента-3,5-диен-1,3-дикарбоксилат (25f).



Метод А. Выход составил 197 мг (78%). Темно-красные кристаллы, $T_{\text{пл.}}$ 157–159°C. ИК (KBr) 3028, 2951, 1728, 1554, 1439 cm^{-1} . MS (m/z (отн. интенс., %)) 506 (48, M^+), 474 (100), 315 (90), 243 (31), 139 (42) HRMS (ESI). Рассчитано для $\text{C}_{28}\text{H}_{21}\text{F}_3\text{N}_2\text{O}_4$ (m/z): $[\text{M} + \text{H}]^+, 506.1453$, найдено 506.1448. Спектр ЯМР ^1H (300 МГц, CDCl_3) δ 14.09 (с, 1H), 7.95 (д, $J = 8.3$ Гц, 1H), 7.55 – 7.48 (м, 2H), 7.17 – 7.05 (м, 7H), 6.94 – 6.87 (м, 4H), 3.67 (с, 3H), 3.48 (с, 3H). Спектр ЯМР ^{13}C (75 МГц, CDCl_3) δ 167.7, 166.0, 156.5, 143.0, 141.1, 140.8, 135.6, 133.9, 133.4, 131.0, 129.4, 129.3, 127.8, 127.8, 127.6, 127.4, 126.3 (q, $J = 5.5$ Hz), 124.0 (q, $J = 272.7$ Hz), 123.7, 117.8, 117.4 (q, $J = 31.5$ Hz), 112.2, 52.1. ^{19}F NMR (282 МГц, CDCl_3) δ -61.6.

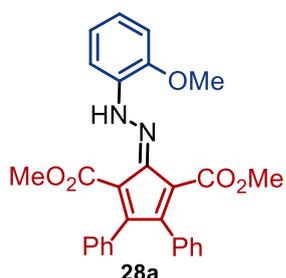
Диметил-2-(2-(1-метил-1H-пиразол-5-ил)гидразоно)-4,5-дифенилциклопента-3,5-диен-1,3-дикарбоксилат (25h).



Метод А. Выход составил 168 мг (76%). **Метод В.** Выход составил 336 мг (76%). Темно-красные кристаллы, $T_{\text{пл.}}$ 163°C (разл.). ИК (KBr) 2950, 1710, 1571, 1436 cm^{-1} . MS (m/z (отн. интенс., %)) 442

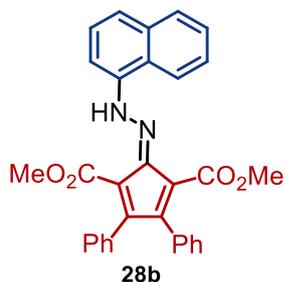
(33, M^+), 410 (54), 227 (64), 80 (100). HRMS (ESI). Рассчитано для $C_{25}H_{22}N_4O_4(m/z)$: $[M + H]^+$, 443.1714, найдено 443.1717. Спектр ЯМР 1H (300 МГц, $CDCl_3$) δ 14.70 (с, 1H), 7.44 (д, $J = 1.7$ Гц, 1H), 7.30 – 7.11 (м, 6H), 7.06 – 6.93 (м, 4H), 6.24 (д, $J = 1.7$ Гц, 1H), 4.01 (с, 3H), 3.75 (с, 3H), 3.56 (с, 3H). Спектр ЯМР ^{13}C (75 МГц, $CDCl_3$) δ 168.4, 165.7, 156.9, 142.6, 142.2, 141.3, 138.8, 135.6, 133.5, 131.1, 129.2, 129.1, 127.7, 127.7, 127.5, 127.3, 111.1, 93.8, 52.3, 52.0, 36.7.

Диметил-2-(2-(2-метоксифенил)гидразинилиден)-4,5-дифенилциклопента-3,5-диен-1,3-дикарбоксилат (28a)



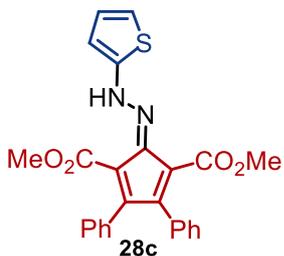
был получен методом **В**, выход составил 430 мг (92%). Красные кристаллы, $T_{пл.}$ 158°C (разл.). MS (m/z (отн. интенс., %)) 468 (100, M^+), 436 (75), 316 (27). HRMS (ESI). Рассчитано для $C_{28}H_{24}N_2O_5(m/z)$: $[M + H]^+$, 469.1758, найдено 443.1744. Спектр ЯМР 1H (300 МГц, $CDCl_3$) δ 14.36 (с, 1H), 7.81 (дд, $J = 7.8, 1.3$ Гц, 1H), 7.23 – 7.17 (м, 6H), 7.09 (дд, $J = 7.8, 1.6$ Гц, 1H), 7.05 – 6.93 (м, 6H), 3.99 (с, 3H), 3.76 (с, 3H), 3.55 (с, 3H). Спектр ЯМР ^{13}C (75 МГц, $CDCl_3$) δ 168.0, 166.5, 153.9, 148.9, 140.7, 139.9, 136.4, 134.4, 132.3, 130.6, 129.5, 129.4, 127.6, 127.3, 127.2, 127.1, 125.3, 121.9, 115.8, 111.3, 110.8, 56.2, 52.0, 51.8.

Диметил-2-(2-(нафталин-1-ил)гидразинилиден)-4,5-дифенилциклопента-3,5-диен-1,3-дикарбоксилат (28b)



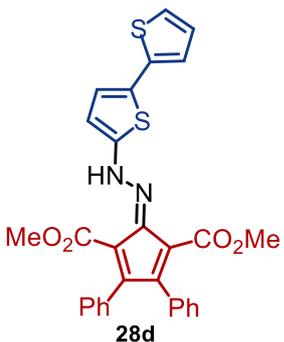
был получен методом **С**, выход составил 317 мг (65%). Темно-красные кристаллы, $T_{пл.}$ 157°C (разл.). MS (m/z (отн. интенс., %)) 488 (100, M^+), 456 (100). HRMS (ESI). Рассчитано для $C_{31}H_{24}N_2O_4(m/z)$: $[M + Na]^+$ 511.1628, найдено 511.1618. Спектр ЯМР 1H (300 МГц, $CDCl_3$) δ 15.06 (с, 1H), 8.38 (д, $J = 8.5$ Гц, 1H), 7.96 (д, $J = 7.6$ Гц, 1H), 7.89 (д, $J = 8.0$ Гц, 1H), 7.69 – 7.50 (м, 4H), 7.24 – 7.10 (м, 6H), 7.06 – 6.97 (м, 4H), 3.80 (с, 3H), 3.62 (с, 3H). Спектр ЯМР ^{13}C (75 МГц, $CDCl_3$) δ 168.42, 166.25, 154.95, 141.29, 140.63, 137.98, 136.11, 134.19, 134.12, 130.98, 129.34, 129.32, 128.67, 127.59, 127.39, 127.19, 126.56, 126.41, 126.18, 125.09, 123.93, 120.57, 112.12, 110.94, 52.15, 52.02.

Диметил-4,5-дифенил-2-(2-(тиофен-2-ил)гидразинилиден)циклопента-3,5-диен-1,3-дикарбоксилат (28с)



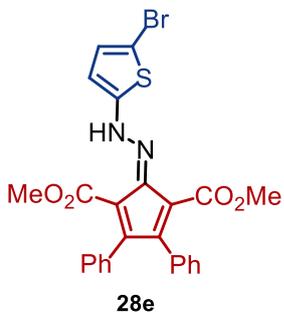
был получен методом **В**, выход составил 382 мг (86%). Темно-фиолетовые кристаллы, $T_{пл.}$ 141–142°C. MS (m/z (отн. интенс., %)) 444 (37, M^+), 412 (100). HRMS (ESI). Рассчитано для $C_{25}H_{20}N_2O_4S$ (m/z): $[M + H]^+$, 445.1217, найдено 445.1202. Спектр ЯМР 1H (300 МГц, $CDCl_3$) δ 15.09 (с, 1Н), 7.24 – 7.17 (м, 3Н), 7.16 – 6.11 (м, 3Н), 7.03 – 6.89 (м, 6Н), 6.79 – 6.77 (м, 1Н), 3.80 (с, 3Н), 3.54 (с, 3Н). Спектр ЯМР ^{13}C (75 МГц, $CDCl_3$) δ 168.6, 166.1, 154.9, 149.0, 141.1, 139.6, 136.1, 134.1, 130.6, 129.5, 129.4, 127.6, 127.4, 127.3, 127.2, 126.6, 118.8, 111.5, 110.3, 52.2, 52.1.

Диметил-2-(2-([2,2'-битиофен]-5-ил)гидразинилиден)-4,5-дифенилциклопента-3,5-диен-1,3-дикарбоксилат (28d)



был получен методом **В**, выход составил 310 мг (59%). Темно-фиолетовые кристаллы, $T_{пл.}$ 120°C (разл.). MS (m/z (отн. интенс., %)) 526 (6, M^+), 494 (100). HRMS (ESI). Рассчитано для $C_{29}H_{22}N_2O_4S_2$ (m/z): $[M + K]^+$ 565.0653, найдено 565.0670. Спектр ЯМР 1H (300 МГц, $CDCl_3$) δ 15.21 (с, 1Н), 7.24 – 7.10 (м, 8Н), 7.04 – 6.94 (м, 6Н), 6.69 (д, $J = 4.0$ Гц, 1Н), 3.81 (с, 3Н), 3.54 (с, 3Н). Спектр ЯМР ^{13}C (75 МГц, $CDCl_3$) δ 168.6, 166.0, 154.9, 147.6, 141.2, 140.0, 137.6, 136.1, 134.1, 131.0, 130.3, 129.5, 129.4, 128.0, 127.6, 127.5, 127.3, 127.2, 124.3, 123.5, 123.2, 112.2, 110.2, 52.2, 52.1.

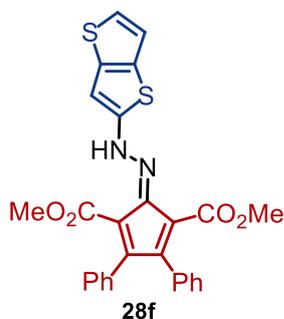
Диметил-2-(2-(5-бромтиофен-2-ил)гидразинилиден)-4,5-дифенилциклопента-3,5-диен-1,3-дикарбоксилат (28е)



был получен методом **С**, выход составил 334 мг (64%). Фиолетовые кристаллы, $T_{пл.}$ 111°C (разл.). MS (m/z (отн. интенс., %)) 524, 522 (31, M^+), 492, 490 (98), 444 (25), 412 (100). HRMS (ESI). Рассчитано для $C_{25}H_{19}BrN_2O_4S$ (m/z): $[M + K]^+$ 560.9880, 562.9861, найдено 560.9884, 562.9866. Спектр ЯМР 1H (300 МГц, $CDCl_3$) δ 14.94 (с, 1Н), 7.22 – 7.09 (м, 6Н), 7.02 – 6.92 (м, 4Н), 6.86 (д, $J = 4.1$ Гц, 1Н), 6.47 (д, $J = 4.1$ Гц, 1Н), 3.77 (с, 3Н), 3.52 (с, 4Н). Спектр ЯМР ^{13}C (75 МГц, $CDCl_3$) δ 168.4, 165.5, 155.7, 149.4, 141.7, 140.0, 135.9, 133.9, 130.4, 129.3,

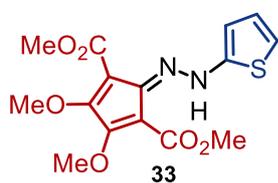
129.2, 129.1, 127.5, 127.4, 127.2, 127.1, 127.0, 126.9, 126.4, 118.6, 111.3, 110.6, 105.7, 52.0, 51.0.

Диметил-4,5-дифенил-2-(2-(тиено[3,2-*b*]тиофен-2-ил)гидразинилиден)-циклопента-3,5-диен-1,3-дикарбоксилат (28f)



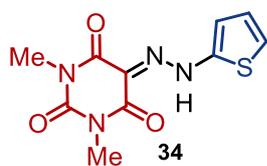
был получен методом **В**, выход составил 300 мг (60%). Темно-фиолетовые кристаллы, $T_{пл.}$ 186–187°C. MS (m/z (отн. интенс., %)) 500 (8, M^+), 468 (100). HRMS (ESI). Рассчитано для $C_{27}H_{20}N_2O_4S_2$ (m/z): $[M + Na]^+ 523.00757$, найдено 523.0747. Спектр ЯМР 1H (300 МГц, $CDCl_3$) δ 15.25 (с, 1H), 7.26 (д, $J = 5.3$ Гц, 1H) 7.23 – 7.12 (м, 7H), 7.01 – 6.95 (м, 5H), 3.82 (с, 3H), 3.55 (с, 3H). Спектр ЯМР ^{13}C (75 МГц, $CDCl_3$) δ 168.6, 166.0, 155.1, 150.3, 141.4, 140.0, 138.3, 136.1, 134.1, 132.8, 130.3, 129.5, 129.4, 127.6, 127.5, 127.3, 127.2, 125.6, 120.0, 110.4, 104.2, 52.2, 52.1.

Диметил-4,5-диметокси-2-(2-(тиофен-2-ил)гидразинилиден)циклопента-3,5-диен-1,3-дикарбоксилат (33)



был получен методом **В**. Выход составил 204 мг (58%). Темно-красные кристаллы, $T_{пл.}$ 90–92°C. MS (m/z (отн. интенс., %)) 352 (44, M^+), 320 (100). HRMS (ESI). Рассчитано для $C_{15}H_{16}N_2O_6S$ (m/z): $[M + Na]^+ 375.0621$, найдено 375.0611. Спектр ЯМР 1H (300 МГц, $CDCl_3$) δ 13.97 (с, 1H), 6.83 (дд, $J = 5.4, 3.7$ Гц, 1H), 6.72 (дд, $J = 5.4, 1.3$ Гц, 1H), 6.50 (дд, $J = 3.7, 1.3$ Гц, 1H), 4.12 (с, 3H), 3.95 (с, 6H), 3.89 (с, 3H). Спектр ЯМР ^{13}C (75 МГц, $CDCl_3$) δ 171.1, 167.1, 165.3, 163.6, 151.2, 150.2, 132.9, 126.4, 115.6, 111.7, 107.4, 61.6, 60.0, 52.5, 52.4.

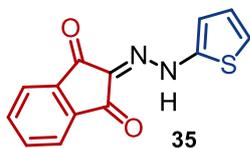
1,3-Диметил-5-(2-(тиофен-2-ил)гидразинилиден)пиримидин-2,4,6(1H,3H,5H)-трион (34)



был получен методом **В**. Выход составил 207 мг (78%). Оранжевые кристаллы, $T_{пл.}$ 233°C (разл.). MS (m/z (отн. интенс., %)) 266 (100, M^+). HRMS (ESI). Рассчитано для $C_{10}H_{10}N_4O_3S$ (m/z): $[M + Na]^+ 289.0366$, найдено 289.0370. Спектр ЯМР 1H (300 МГц, $CDCl_3$) δ 15.10 (с, 1H), 7.07 (дд, $J = 5.3, 1.4$ Гц, 1H), 6.94 (дд, $J = 5.3, 3.8$ Гц, 1H), 6.90

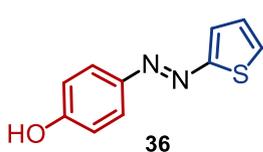
(дд, $J = 3.8, 1.4$ Гц, 1H), 3.41 (с, 3H), 3.38 (с, 3H), Спектр ЯМР ^{13}C (75 МГц, CDCl_3) δ 161.5, 158.6, 150.7, 146.6, 126.6, 121.6, 116.0, 114.7, 28.6, 27.6.

2-(2-(Тиофен-2-ил)гидразинилиден)-1H-инден-1,3(2H)-дион (35)



был получен методом В. Выход составил 109 мг (61%). Красные кристаллы, $T_{\text{пл.}}$ 212–213°C. MS (m/z (отн. интенс., %)) 256 (86, M^+), 158 (100). HRMS (ESI). Рассчитано для $\text{C}_{13}\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_2\text{S}$ (m/z): [$\text{M} + \text{H}$] $^+$, 257.0379, найдено 257.0377. Спектр ЯМР ^1H (300 МГц, $\text{DMSO-}d_6$) δ 13.70 (br s, 1H), 7.86 (с, 4H), 7.21 (дд, $J = 5.3, 1.4$ Гц, 1H), 7.19 (дд, $J = 3.9, 1.4$ Гц, 1H), 6.97 (дд, $J = 5.3, 3.9$ Гц, 1H). Спектр ЯМР ^{13}C (75 МГц, $\text{DMSO-}d_6$) δ 185.66, 181.45, 148.11, 135.30, 130.00, 126.87, 122.48, 119.91, 114.11.

4-(Тиофен-2-илдiazенил)фенол (36)

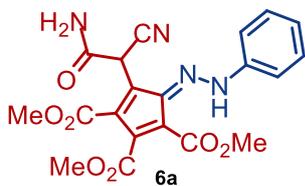


был получен методом В. Выход составил 109 мг (53%). Желтые кристаллы, $T_{\text{пл.}}$ 147–148°C. MS (m/z (отн. интенс., %)) 204 (74, M^+), 121 (30), 111 (56), 93 (100), 83 (39). HRMS (ESI). Рассчитано для $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2\text{OS}$ (m/z): [$\text{M} + \text{H}$] $^+$, 205.0430, найдено 205.0435. Спектр ЯМР ^1H (300 МГц, CDCl_3) δ 7.80 (д, $J = 8.7$ Гц, 2H), 7.72 (д, $J = 3.5$ Гц, 1H), 7.35 (д, $J = 5.3$ Гц, 1H), 7.21 – 7.05 (м, 1H), 6.91 (д, $J = 8.7$ Гц, 2H), 4.59 (уш. с, 1H). Спектр ЯМР ^{13}C (75 МГц, CDCl_3) δ 160.47, 158.11, 146.50, 130.44, 127.59, 127.35, 124.91, 115.92.

Общий метод получения триметил-4-(2-амино-1-циано-2-оксоэтил)-5-(2-арилгидразино)циклопента-1,3-диен-1,2,3-трикарбоксилатов (26а-е).

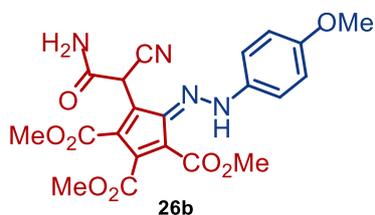
Пиридиний 5-(дицианометил)-2,3,4-трис(метоксикарбонил)циклопента-1,3-диен-1-олат **8** (10 ммоль) и гидрохлорид арилгидразина (10,5 ммоль) растворяли в метаноле (30 мл) и кипятили с обратным холодильником в течение одного часа. Реакционной смеси давали остыть до комнатной температуры. Выпавшие в осадок кристаллы отфильтровывали и промывали петролейным эфиром с получением целевого продукта.

Триметил-4-(2-амино-1-циано-2-оксоэтил)-5-(2-фенилгидразоно)циклопента-1,3-диен-1,2,3-трикарбоксилат (26a)



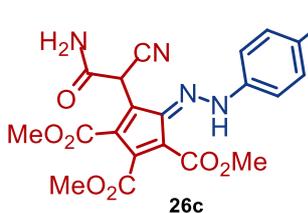
Получен с выходом 3,20 г (75%). Красные кристаллы, $T_{пл.}$ 200 °С (разл.). ИК (KBr) 3450, 3346, 3196, 2954, 2257, 1739, 1707, 1688, 1596, 1566, 1508, 1447, 1377, 1280, 1204, 1168, 1142, 1071 cm^{-1} . Спектр ЯМР 1H (300 МГц, $CDCl_3$) δ 15.38 (с, 1NH), 7.72 (дд, $J = 7.8, 1.5$ Гц, 2H), 7.49 (т, $J = 7.8$ Гц, 2H), 7.32 (т, $J = 7.4$ Гц, 1H), 6.44 (с, 1NH), 5.97 (с, 1H), 5.63 (с, 1NH), 3.93 (с, 3H), 3.92 (с, 3H), 3.87 (с, 3H). Спектр ЯМР ^{13}C (75 МГц, $CDCl_3$) δ 166.8, 166.5, 165.3, 163.6, 141.0, 136.8, 136.1, 130.0, 128.3, 122.2, 118.1, 116.6, 109.8, 109.3, 53.6, 52.6, 52.3, 36.0. MS (m/z (отн. интенс., %)) 426 (53, M^+), 409 (20, $M^+ - NH_3$), 394 (52, $M^+ - MeOH$), 377 (35, $M^+ - NH_3 - MeOH$), 362 (70 $M^+ - 2 MeOH$), 351 (88, $M^+ - NH_3 - MeOH - CN$), 350 (93, $M^+ - NH_3 - MeOH - HCN$), 330 (11, $M^+ - 3 MeOH$), 319 (100, $M^+ - NH_3 - 2 MeOH - CN$), 318 (60, $M^+ - NH_3 - 2 MeOH - HCN$), 93 (42, $C_6H_5NH_2^+$). HRMS (ESI). Рассчитано для $C_{20}H_{18}N_4O_7(m/z)$: $[M + Na]^+ 449.1068$, найдено 449.1058.

Триметил-4-(2-амино-1-циано-2-оксоэтил)-5-(2-(4-метоксифенил)гидразоно)-циклопента-1,3-диен-1,2,3-трикарбоксилат (26b)



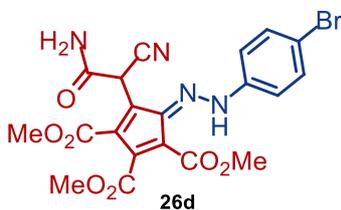
Получен с выходом 3,65 г (80%). Красные кристаллы, $T_{пл.}$ 195-196 °С. ИК (KBr) 3413, 2954, 2250, 2355, 1743, 1707, 1596, 1571, 1507, 1462, 1446, 1374, 1278 cm^{-1} . Спектр ЯМР 1H (300 МГц, $CDCl_3$) δ 15.56 (с, 1NH), 7.68 (д, $J = 9.0$ Гц, 2H), 7.00 (д, $J = 9.0$ Гц, 2H), 6.44 (с, 1NH), 5.97 (с, 1H), 5.71 (с, 1NH), 3.92 (с, 3H), 3.90 (с, 3H), 3.85 (с, 3H), 3.85 (с, 3H). Спектр ЯМР ^{13}C (75 МГц, $CDCl_3$) δ 167.2, 166.9, 165.6, 164.0, 160.33, 139.69, 136.33, 134.93, 134.78, 120.89, 120.01, 116.88, 115.54, 108.91, 55.79, 53.50, 52.57, 52.29, 36.19. MS (m/z (отн. интенс., %)) 456 (49, M^+), 439 (25, $M^+ - NH_3$), 424 (27, $M^+ - MeOH$), 407 (100, $M^+ - NH_3 - MeOH$), 392 (76 $M^+ - 2 MeOH$), 381 (51, $M^+ - NH_3 - MeOH - CN$), 380 (52, $M^+ - NH_3 - MeOH - HCN$), 360 (52 $M^+ - 3 MeOH$), 349 (70, $M^+ - NH_3 - 2 MeOH - CN$), 348 (93, $M^+ - NH_3 - 2 MeOH - HCN$), 123 (52 $MeOC_6H_4NH_2^+$). HRMS (ESI). Рассчитано для $C_{21}H_{20}N_4O_8(m/z)$: $[M + Na]^+ 479.1173$, найдено 449.1157.

Триметил-4-(2-амино-1-циано-2-оксоэтил)-5-(2-(*n*-толил)гидразоно)циклопента-1,3-диен-1,2,3-трикарбоксилат (26с)



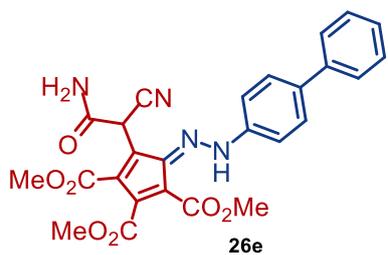
Получен с выходом 2.29 г (52%). Темно оранжевые кристаллы, $T_{пл.}$ 210-211 °С. ИК (KBr) 3405, 3179, 2952, 2356, 2388, 2252 1745, 1707, 1693, 1606, 1447, 1379, 1364, 1284 $см^{-1}$. Спектр ЯМР 1H (300 МГц, $CDCl_3$) δ 15.44 (с, 1NH), 7.61 (д, $J = 8.3$ Гц, 2H), 7.28 (д, $J = 8.3$ Гц, 3H), 6.42 (с, 1NH), 5.96 (с, 1H), 5.72 (с, 1NH), 3.92 (с, 3H), 3.90 (с, 3H), 3.86 (с, 3H), 2.39 (с, 3H). Спектр ЯМР ^{13}C (75 МГц, $CDCl_3$) δ 167.0, 166.7, 165.4, 163.7, 140.4, 139.1, 138.8, 136.5, 135.5, 130.7, 121.6, 118.2, 116.7, 109.4, 53.5, 52.5, 52.3, 36.0, 21.3. MS (m/z (отн. интенс., %)) 440 (99, M^+), 423 (41, $M^+ - NH_3$), 408 (84, $M^+ - MeOH$), 391(82, $M^+ - NH_3 - MeOH$), 376 (100 $M^+ - 2 MeOH$), 365(88, $M^+ - NH_3 - MeOH - CN$), 364(85, $M^+ - NH_3 - MeOH - HCN$), 344 (24 $M^+ - 3 MeOH$), 333(84, $M^+ - NH_3 - 2 MeOH - CN$), 332(77, $M^+ - NH_3 - 2 MeOH - HCN$), 107 (52, $MeC_6H_4NH_2^+$). HRMS (ESI). Рассчитано для $C_{21}H_{20}N_4O_7(m/z)$: $[M + Na]^+ 463.1224$, найдено 463.1220.

Триметил-4-(2-амино-1-циано-2-оксоэтил)-5-(2-(4-бромфенил)гидразоно)-циклопента-1,3-диен-1,2,3-трикарбоксилат (26d)



Получен с выходом 2.29 г (68%). Красные кристаллы, $T_{пл.}$ 163-164°C. ИК (KBr) 3435, 3178, 2952, 2251, 2089, 1744, 1706, 1590, 1555, 1453, 1370, 1277, $см^{-1}$. Спектр ЯМР 1H (300 МГц, $CDCl_3$) δ 15.32(с, 1 NH), 7.61(с, 4H), 6.47(с, 1 NH), 5.94(с, 1H), 5.51(с, 1 NH), 3.93(с, 3H), 3.91(с, 3H), 3.87(с, 3H). Спектр ЯМР ^{13}C (75 МГц, $CDCl_3$) δ 166.6, 166.5, 165.0, 163.7, 141.5, 140.2, 137.1, 136.5, 133.2, 122.7, 121.7, 119.4, 116.6, 110.1, 53.6, 52.6, 52.5, 36.0. MS (m/z (отн. интенс., %)) 506, 504 (41, M^+), 489, 487 (28, $M^+ - NH_3$), 474, 472 (44, $M^+ - MeOH$), 457, 455(63, $M^+ - NH_3 - MeOH$), 442, 440 (68 $M^+ - 2 MeOH$), 431, 429 (100, $M^+ - NH_3 - MeOH - CN$), 430, 428 (94, $M^+ - NH_3 - MeOH - HCN$), 410, 408 (12 $M^+ - 3 MeOH$), 399, 397 (74, $M^+ - NH_3 - 2 MeOH - CN$), 398, 397 (63, $M^+ - NH_3 - 2 MeOH - HCN$), 173, 171 (12 $BrC_6H_4NH_3^+$). HRMS (ESI). Рассчитано для $C_{20}H_{17}BrN_4O_7(m/z)$: $[M + Na]^+ 527.0173$, 529.0154 найдено 527.0164, 529.0148.

Триметил-5-(2-([1,1'-бифенил]-4-ил)гидразино)-4-(2-амино-1-циано-2-оксоэтил)циклопента-1,3-диен-1,2,3-трикарбоксилат (26e)

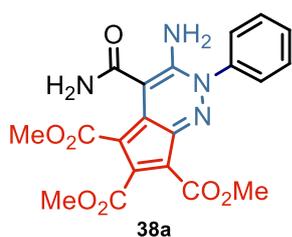


Получен с выходом 4.31 г (86%). Красные кристаллы, $T_{пл.}$ 215-216°C. ИК (KBr) 3398, 3216, 2950, 2353, 2241, 1715, 1687, 1604, 1458, 1368, 1289, 1264, cm^{-1} . Спектр ЯМР 1H (300 МГц, $CDCl_3$) δ 15.46 (с, 1NH), 7.78 (д, $J = 8.8$ Гц, 2H), 7.71 (д, $J = 8.8$ Гц, 2H), 7.64 – 7.55 (м, 2H), 7.51 – 7.42 (м, 2H), 7.41 – 7.32 (м, 1H), 6.47 (с, 1NH), 5.99 (с, 1H), 5.71 (с, 1NH), 3.93 (с, 3H), 3.91 (с, 3H), 3.87 (с, 3H). Спектр ЯМР ^{13}C (75 МГц, $CDCl_3$) δ 166.91, 166.64, 165.27, 163.77, 141.29, 140.93, 140.30, 139.71, 136.99, 135.97, 129.04, 128.68, 127.99, 127.00, 122.12, 118.64, 116.73, 109.76, 53.63, 52.64, 52.44, 36.11. MS (m/z (отн. интенс., %)) 502 (28, M^+), 485 (41, $M^+ - NH_3$), 470 (19, $M^+ - MeOH$), 453(100, $M^+ - NH_3 - MeOH$), 438 (36 $M^+ - 2 MeOH$), 427(46, $M^+ - NH_3 - MeOH - CN$), 426(41, $M^+ - NH_3 - MeOH - HCN$), 406 (30, $M^+ - 3 MeOH$), 395(52, $M^+ - NH_3 - 2 MeOH - CN$), 394 (61, $M^+ - NH_3 - 2 MeOH - HCN$), 169 (69, $PhC_6H_4NH_2^+$). HRMS (ESI). Рассчитано для $C_{26}H_{22}N_4O_7(m/z)$: $[M + Na]^+$ 525.1381, найдено 525.1374.

Общий метод получения триметил-3-амино-4-карбамоил-2-арил-2H-циклопента[с]пиридазин-5,6,7-трикарбоксилатов (38a-e).

Триэтиламин (5 ммоль) добавляли к раствору триметил-4-(2-амино-1-циано-2-оксоэтил)-5-(2-арилгидразино)циклопента-1,3-диен-1,2,3-трикарбоксилата **26** (5 ммоль) в дихлорметане (50 мл) и смесь перемешивали при комнатной температуре в течение 2 часов. Образовавшийся осадок отфильтровывали и сушили на вакууме, получая целевой продукт.

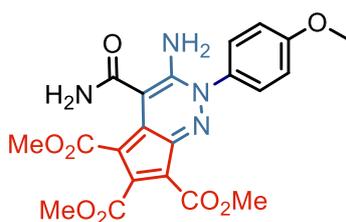
Триметил-3-амино-4-карбамоил-2-фенил-2H-циклопента[с]пиридазин-5,6,7-трикарбоксилат (38a)



Получен с выходом 1.45 г (68%). Ярко-розовые кристаллы, $T_{пл.}$ 287-288 °C. ИК (KBr) 3446, 3409, 3348, 3133, 2953, 2930, 1730, 1695, 1679, 1611, 1499, 1462, 1273, cm^{-1} . Спектр ЯМР 1H (300 МГц, $DMCO-d_6$) δ 7.89 (с, 1NH), 7.75 (с, 1NH), 7.72 – 7.68 (м, 3H), 7.66 – 7.57 (м, 2H), 6.47 (с, 2NH), 3.82 (с, 3H), 3.65 (с, 3H), 3.62 (с, 3H). Спектр ЯМР ^{13}C (75 МГц, $DMCO-d_6$) δ 166.69, 165.67, 162.52, 161.46,

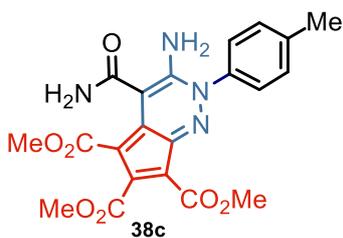
151.69, 146.83, 144.94, 140.28, 129.85, 129.75, 126.16, 125.13, 111.64, 99.92, 98.41, 51.35, 50.11, 49.22. MS (m/z (отн. интенс., %)) 426 (100, M^+), 408 (48, $M^+ - H_2O$), 394 (35, $M^+ - MeOH$), 376 (18, $M^+ - H_2O - MeOH$), 363 (37, $M^+ - 2 MeOH$), 291 (10, $M^+ - MeOH - CO_2Me - CONH_2$). HRMS (ESI). Рассчитано для $C_{20}H_{18}N_4O_7$ (m/z): $[M + Na]^+$ 449.1068, найдено 449.1058.

Триметил-3-амино-4-карбамоил-2-(4-метоксифенил)-2H-циклопента[с]-пиридазин-5,6,7-трикарбоксилат (38b)



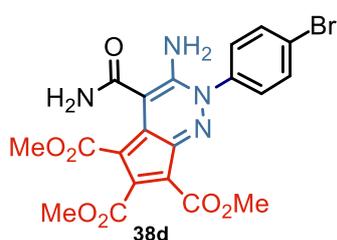
Получен с выходом 1.44 г (63%). Ярко-розовые кристаллы, $T_{пл.}$ 266-267°C. ИК (KBr) 3514, 3441, 3345, 3205, 2950, 1735, 1689, 1669, 1603, 1508, 1447, 1257, 1231, cm^{-1} . Спектр ЯМР 1H (300 МГц, ДМСО- d_6) δ 7.87 (с, 1Н), 7.74 (с, 1Н), 7.54 (д, $J = 8.8$ Гц, 2Н), 7.21 (д, $J = 8.8$ Гц, 2Н), 6.44 (с, 2Н), 3.88 (с, 3Н), 3.82 (с, 3Н), 3.64 (с, 3Н), 3.62 (с, 3Н). Спектр ЯМР ^{13}C (75 МГц, ДМСО- d_6) δ 166.72, 165.75, 162.53, 161.50, 159.78, 151.60, 146.76, 145.22, 133.06, 127.50, 125.06, 114.79, 111.53, 99.88, 98.32, 55.11, 51.33, 50.09, 49.19. MS (m/z (отн. интенс., %)) 456 (100, M^+), 438 (37, $M^+ - H_2O$), 424 (67, $M^+ - MeOH$), 406 (12, $M^+ - H_2O - MeOH$), 393 (50, $M^+ - 2 MeOH$), 321 (12, $M^+ - MeOH - CO_2Me - CONH_2$). HRMS (ESI). Рассчитано для $C_{21}H_{20}N_4O_8$ (m/z): $[M + Na]^+$ 479.1173, найдено 449.1161.

Триметил-3-амино-4-карбамоил-2-(*n*-толил)-2H-циклопента[с]пиридазин-5,6,7-трикарбоксилат (38c)



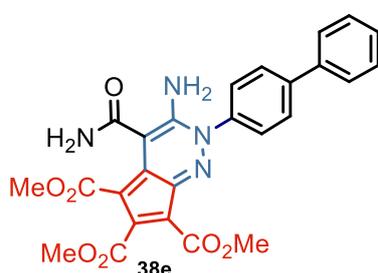
Получен с выходом 1.32 г (60%). Ярко-розовые кристаллы, $T_{пл.}$ 267-268°C. ИК (KBr) 3446, 3403, 3339, 3153, 2945, 1732, 1692, 1680, 1614, 1504, 1457, 1269, 1207, cm^{-1} . Спектр ЯМР 1H (300 МГц, ДМСО- d_6) δ 7.88 (с, 1Н), 7.75 (с, 1Н), 7.49 (с, 4Н), 6.43 (с, 2Н), 3.82 (с, 3Н), 3.64 (с, 3Н), 3.62 (с, 3Н). ^{13}C (75 МГц, ДМСО- d_6) δ 166.71, 165.72, 162.53, 161.50, 151.66, 146.79, 144.99, 139.58, 137.84, 130.15, 125.89, 125.07, 111.58, 99.94, 98.38, 51.34, 50.10, 49.21, 20.31. MS (m/z (отн. интенс., %)) 440 (28, M^+), 408 (33, $M^+ - MeOH$), 377 (20, $M^+ - 2 MeOH$), 305 (18, $M^+ - MeOH - CO_2Me - CONH_2$), 91 (100, $C_7H_7^+$). HRMS (ESI). Рассчитано для $C_{21}H_{20}N_4O_7$ (m/z): $[M + Na]^+$ 463.1224, найдено 463.1219.

Триметил-3-амино-2-(4-бромфенил)-4-карбамоил-2H-циклопента[с]пиридазин-5,6,7-трикарбоксилат (38d)



Получен с выходом 1.64 г (65%). Ярко-розовые кристаллы, $T_{пл.}$ 280-281°C. ИК (KBr) 3462, 3449, 3359, 3284, 2948, 1742, 1690, 1671, 1593, 1583, 1450, 1267, 1205 cm^{-1} . Спектр ЯМР 1H (300 МГц, ДМСО- d_6) δ 7.89 (д, $J = 8.6$ Гц, 2H), 7.86 (с, 1NH), 7.73 (с, 1NH), 7.60 (д, $J = 8.6$ Гц, 2H), 6.65 (с, 2NH), 3.82 (с, 3H), 3.64 (с, 3H), 3.62 (с, 3H). ^{13}C (75 МГц, ДМСО- d_6) δ 166.66, 165.56, 162.50, 161.45, 151.88, 146.88, 145.11, 139.63, 132.73, 128.51, 125.26, 123.11, 111.65, 99.89, 98.42, 51.34, 50.10, 49.22. MS (m/z (отн. интенс., %)) 506, 504 (100, M^+), 488, 486 (45, $M^+ - H_2O$), 474, 472 (79, $M^+ - MeOH$), 456, 454 (20, $M^+ - H_2O - MeOH$), 443, 441 (72 $M^+ - 2 MeOH$), 371, 369 (20, $M^+ - MeOH - CO_2Me - CONH_2$). HRMS (ESI). Рассчитано для $C_{20}H_{17}BrN_4O_7(m/z)$: $[M + Na]^+ 527.0173$, 529.0154 найдено 527.0164, 529.0146.

Триметил-2-([1,1'-бифенил]-4-ил)-3-амино-4-карбамоил-2H-циклопента[с]-пиридазин-5,6,7-трикарбоксилат (38e)



Получен с выходом 1.76 г (68%). Ярко-розовые кристаллы, $T_{пл.}$ 200°C (разл.). ИК (KBr) 3442, 3431, 3303, 3189, 2951, 1747, 1679, 1663, 1599, 1501, 1452, 1268, 1204 cm^{-1} . Спектр ЯМР 1H (300 МГц, ДМСО- d_6) δ 8.07 (д, $J = 8.3$ Гц, 2H), 7.99 (с, 1NH), 7.93 – 7.86 (м, 2H), 7.85 (с, 1NH), 7.80 (д, $J = 8.3$ Гц, 2H), 7.64 (т, $J = 7.5$ Гц, 2H), 7.59 – 7.48 (м, 1H), 6.68 (с, 2NH), 3.92 (с, 3H), 3.74 (с, 23H), 3.71 (с, 3H). Спектр ЯМР ^{13}C (75 МГц, ДМСО- d_6) δ 166.71, 165.69, 162.54, 161.49, 151.75, 146.91, 145.06, 141.45, 139.53, 138.32, 128.59, 127.88, 127.63, 126.71, 126.41, 125.17, 111.66, 99.96, 98.43, 51.35, 50.12, 49.23. MS (m/z (отн. интенс., %)) 502 (100, M^+), 484 (37, $M^+ - H_2O$), 470 (34, $M^+ - MeOH$), 452 (14, $M^+ - H_2O - MeOH$), 439 (44 $M^+ - 2 MeOH$), 367 (20, $M^+ - MeOH - CO_2Me - CONH_2$). HRMS (ESI). Рассчитано для $C_{26}H_{22}N_4O_7(m/z)$: $[M + Na]^+ 525.1381$, найдено 525.1373.

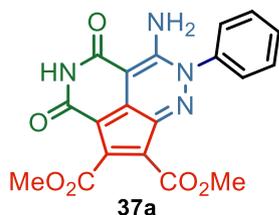
Общий метод получения диметил-6-амино-3,5-диоксо-7-арил-3,4,5,7-тетрагидро-4,7,8-триазааценафтилен-1,2-дикарбоксилатов (37a-e).

Раствор метилата натрия (1,82 мл, 1,15 М, 2,1 ммоль) прибавляли к суспензии триметил-3-амино-4-карбамоил-2-арил-2H-циклопента[с]пиридазин-5,6,7-

трикарбоксилата **38** (2 ммоль) в метаноле (20 мл). Реакционную смесь перемешивали 10 минут, образовавшийся осадок отфильтровывали и сушили в вакууме с получением чистого целевого продукта.

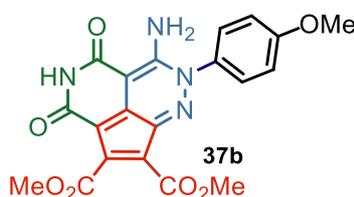
Диметил-6-амино-3,5-диоксо-7-фенил-3,4,5,7-тетрагидро-4,7,8-

триазааценафтилен-1,2-дикарбоксилат (37a)



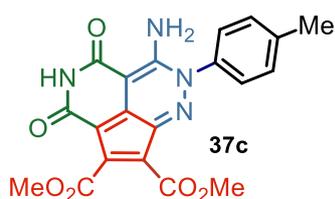
Получен с выходом 662 мг (84%). Светло-фиолетовый порошок, $T_{пл.}$ выше $300^{\circ}C$. ИК (KBr) 3373, 3290, 3261, 3207, 3063, 2953, 1746, 1664, 1603, 1570, 1498, 1488, 1419, 1355, 1263, 1234 cm^{-1} . Спектр ЯМР 1H (300 МГц, ДМСО- d_6) δ 11.10 (с, 1NH), 7.90 (с, 2NH), 7.70 (с, 5H), 3.88 (с, 3H), 3.68 (с, 3H). Спектр ЯМР ^{13}C (75 МГц, ДМСО- d_6) δ 166.13, 165.71, 162.46, 159.53, 149.42, 149.04, 147.07, 140.46, 133.14, 131.13, 130.84, 127.69, 107.08, 99.45, 98.47, 52.92, 51.74. MS (m/z (отн. интенс., %)) 394 (4, M^+), 363 (5), 304 (4), 291 (7), 278 (3), 77 (100). HRMS (ESI). Рассчитано для $C_{19}H_{14}N_4O_6$ (m/z): $[M + Na]^+$ 417.0806, найдено 417.0801.

Диметил-6-амино-7-(4-метоксифенил)-3,5-диоксо-3,4,5,7-тетрагидро-4,7,8-
триазааценафтилен-1,2-дикарбоксилат (37b)



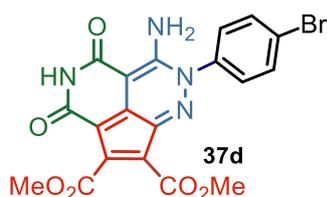
Получен с выходом 644 мг (76%). Светло-фиолетовый порошок, $T_{пл.}$ выше $300^{\circ}C$. ИК (KBr) 3372, 3278, 3170, 3069, 2956, 2802, 1730, 1705, 1669, 1610, 1570, 1512, 1445, 1419, 1349, 1251, 1222 cm^{-1} . Спектр ЯМР 1H (300 МГц, ДМСО- d_6) δ 11.08 (с, 1NH), 7.87 (с, 2NH), 7.61 (д, $J = 8.9$ Гц, 2H), 7.22 (д, $J = 8.9$ Гц, 2H), 3.88 (с, 3H), 3.87 (с, 3H), 3.68 (с, 3H). Спектр ЯМР ^{13}C (75 МГц, ДМСО- d_6) δ 166.15, 165.72, 162.48, 159.53, 149.35, 149.07, 147.02, 140.85, 137.98, 131.22, 127.41, 107.08, 99.44, 98.42, 52.91, 51.73, 21.38. MS (m/z (отн. интенс., %)) 424 (2, M^+), 393 (2), 334 (2), 321 (3), 308(1), 122 (65), 107 (100). HRMS (ESI). Рассчитано для $C_{20}H_{16}N_4O_7$ (m/z): $[M + Na]^+$ 447.0911, найдено 447.0908.

Диметил-6-амино-3,5-диоксо-7-(*n*-толил)-3,4,5,7-тетрагидро-4,7,8-
триазааценафтилен-1,2-дикарбоксилат (37c)



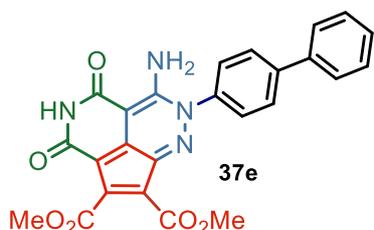
Получен с выходом 555 мг (68%). Светло-фиолетовый порошок, $T_{пл.}$ 270°C (разл.). ИК (KBr) 3426, 3393, 3153, 3029, 2824, 1737, 1708, 1675, 1620, 1574, 1447, 1420, 1353, 1248, 1230 cm^{-1} . Спектр ЯМР 1H (300 МГц, ДМСО- d_6) δ 11.09 (с, 1NH), 7.86 (с, 2NH), 7.57 (д, $J = 8.4$ Гц, 2H), 7.50 (д, $J = 8.4$ Гц, 2H), 3.88 (с, 3H), 3.68 (с, 3H), 2.46 (с, 3H). Спектр ЯМР ^{13}C (75 МГц, ДМСО- d_6) δ 166.15, 165.72, 162.48, 159.53, 149.35, 149.07, 147.02, 140.85, 137.98, 133.08, 131.22, 127.41, 107.08, 99.44, 98.42, 52.91, 51.73, 21.38. MS (m/z (отн. интенс., %)) 408 (6, M^+), 377 (8), 318 (6), 305 (10), 292 (4). HRMS (ESI). Рассчитано для $C_{20}H_{16}N_4O_6$ (m/z): $[M + Na]^+ 431.0962$, найдено 431.0952.

Диметил-6-амино-7-(4-бромфенил)-3,5-диоксо-3,4,5,7-тетрагидро-4,7,8-триазааценафтилен-1,2-дикарбоксилат (37d)



Получен с выходом 724 мг (77%). Светло-фиолетовый порошок., $T_{пл.}$ выше 300°C. ИК (KBr) 3378, 3285, 3165, 3053, 2954, 2805, 1731, 1705, 1669, 1611, 1566, 1493, 1444, 1419, 1349, 1221 cm^{-1} . Спектр ЯМР 1H (300 МГц, ДМСО- d_6) δ 11.09 (с, 1NH), 8.04 (с, 2NH), 7.89 (д, $J = 8.6$ Гц, 2H), 7.66 (д, $J = 8.6$ Гц, 2H), 3.87 (с, 3H), 3.68 (с, 3H). Спектр ЯМР ^{13}C (75 МГц, ДМСО- d_6) δ 166.08, 165.62, 162.41, 159.50, 149.54, 149.17, 147.10, 139.79, 133.87, 133.23, 130.06, 124.52, 107.04, 99.48, 98.44, 52.92, 51.75. MS (m/z (отн. интенс., %)) 443, 441 (12, $M^+ - MeO$), 382 (10), 369 (10), 356 (10), 171(62), 157 (100). HRMS (ESI). Рассчитано для $C_{19}H_{13}BrN_4O_6$ (m/z): $[M + Na]^+ 494.9911$, 496.9891, найдено 494.9903, 496.9883.

Диметил-7-([1,1'-бифенил]-4-ил)-6-амино-3,5-диоксо-3,4,5,7-тетрагидро-4,7,8-триазааценафтилен-1,2-дикарбоксилат (37e)



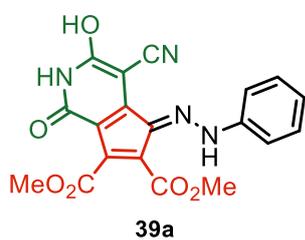
Получен с выходом 760 мг (81%). Фиолетовый порошок, $T_{пл.}$ выше 300°C. ИК (KBr) 3477, 3282, 3168, 3028, 2950, 2838, 1704, 1671, 1606, 1573, 1488, 1445, 1418, 1351, 1267, 1228 cm^{-1} . Спектр ЯМР 1H (300 МГц, ДМСО- d_6) δ 11.11 (с, 1NH), 8.01 (с, 2NH), 7.98 (д, $J = 8.5$ Гц, 2H), 7.82 – 7.73 (м, 4H), 7.54 (т, $J = 7.4$ Гц, 2H), 7.49 – 7.38 (м, 1H), 3.88 (с, 3H), 3.68 (с, 3H). ^{13}C (75 МГц, ДМСО- d_6) δ 166.14, 165.72, 162.47, 159.54, 149.44, 149.13, 147.11, 142.70, 139.67,

139.35, 133.16, 129.61, 128.97, 128.66, 128.24, 127.45, 107.10, 99.49, 98.46, 52.93, 51.76. MS (m/z (отн. интенс., %)) 470 (10, M^+), 439 (8), 367 (6), 195 (40), 152 (100). HRMS (ESI). Рассчитано для $C_{25}H_{18}N_4O_6$ (m/z): $[M + Na]^+$ 493.1119, найдено 493.1120.

Общий метод получения диметил-4-циано-3-гидрокси-1-оксо-5-(2-арилгидразинилиден)-2,5-дигидро-1H-циклопента[с]пиридин-6,7-дикарбоксилатов (39a-e)

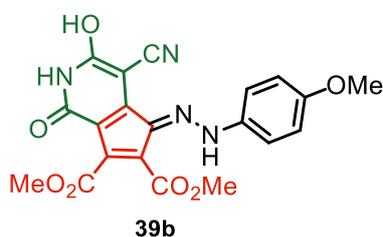
Раствор метилата натрия (0,44 мл, 1,15 M, 0,505 ммоль) добавляли к суспензии триметил-4-(2-амино-1-циано-2-оксоэтил)-5-(2-арилгидразино)циклопента-1,3-диен-1,2,3-трикарбоксилата **26** (0,5 ммоль) в метаноле (10 мл). Реакционную смесь перемешивали в течение 90 минут после чего к смеси добавляли трифторуксусную кислоту (57 мкл, 0,75 ммоль). Реакционная масса была адсорбирована на силикагеле путем испарения. Флэш-хроматография на колонке с силикагелем (хлороформ – MeCN, 1: 1 для примесей и MeOH для продукта) давала желаемый продукт.

Диметил-4-циано-3-гидрокси-1-оксо-5-(2-фенилгидразинеилиден)-2,5-дигидро-1H-циклопента[с]пиридин-6,7-дикарбоксилат (39a)



Получен с выходом 150 г (76%). Светло фиолетовый порошок, $T_{пл.}$ выше $300^\circ C$. ИК (KBr) 3432, 3403, 2950, 2916, 2854, 2212, 1727, 1595, 1564, 1514, 1477, 1448, 1385, 1279, 1253 cm^{-1} . Спектр ЯМР 1H (300 МГц, ДМСО- d_6) δ 13.62 (с, 1NH), 10.13 (с, 1NH), 7.46 (д, $J = 8.1$ Гц, 2H), 7.35 (т, $J = 7.8$ Гц, 2H), 7.02 (т, $J = 7.3$ Гц, 1H), 3.77 (с, 3H), 3.73 (с, 3H). ^{13}C (75 МГц, ДМСО- d_6) δ 166.13, 165.71, 162.46, 159.53, 149.42, 149.04, 147.07, 140.46, 133.14, 131.13, 130.84, 127.69, 107.08, 99.45, 98.47, 52.92, 51.74. MS (m/z (отн. интенс., %)) 394 (4, M^+), 363 (5), 304 (4), 291 (7), 278 (3), 77 (100). HRMS (ESI). Рассчитано для $C_{19}H_{14}N_4O_6$ (m/z): $[M - H]^+$ 393.0841, найдено 393.0846.

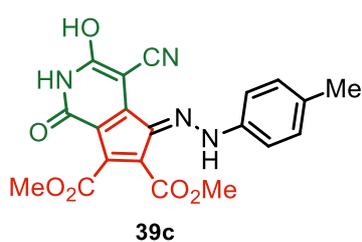
Диметил-4-циано-3-гидрокси-5-(2-(4-метоксифенил)гидразинеилиден)-1-оксо-2,5-дигидро-1H-циклопента[с]пиридин-6,7-дикарбоксилат (39b)



Получен с выходом 146 мг (69%). Светло фиолетовый порошок, $T_{пл.}$ выше $300^\circ C$. ИК (KBr) 3497, 3435, 2948, 2931, 2916, 2212, 1685, 1622, 1565, 1503, 1477, 1442, 1393, 1286, 1215 cm^{-1} . Спектр ЯМР 1H (300 МГц, ДМСО- d_6) δ

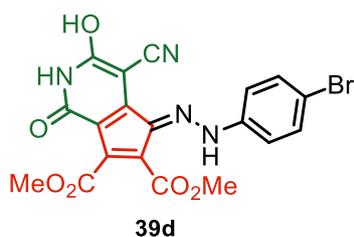
13.65 (с, 1Н), 10.04 (с, 1Н), 7.45 (д, $J = 9.0$ Гц, 2Н), 6.97 (д, $J = 9.0$ Гц, 2Н), 3.78 (с, 3Н), 3.76 (с, 3Н), 3.74 (с, 3Н). Спектр ЯМР ^{13}C (75 МГц, ДМСО- d_6) δ 166.8, 166.0, 165.8, 158.9, 155.5, 150.9, 145.4, 136.6, 134.0, 120.1, 115.8, 114.9, 106.2, 102.9, 83.3, 55.3, 52.3, 51.8. MS (m/z (отн. интенс., %)) 231 (7), 219 (34), 149 (100), 134 (98). HRMS (ESI). Рассчитано для $\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{N}_4\text{O}_7$ (m/z): $[\text{M} - \text{H}]^+$ 423.0946, найдено 447.0943.

Диметил-4-циано-3-гидрокси-1-оксо-5-(2-(*n*-толил)гидразинеилиден)-2,5-дигидро-1H-циклопента[с]пиридин-6,7-дикарбоксилат (39с)



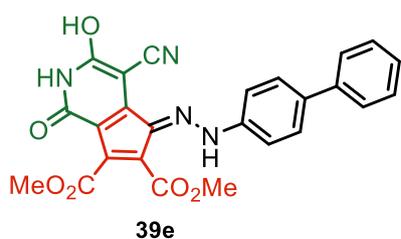
Получен с выходом 173 мг (85%). Светло фиолетовый порошок, $T_{\text{пл.}}$ 270 °С (разл.). ИК (KBr) 3464, 3435, 2948, 2930, 2918, 2206, 1682, 1613, 1564, 1505, 1442, 1393, 1239, 1213 cm^{-1} . Спектр ЯМР ^1H (300 МГц, ДМСО- d_6) δ 13.62 (с, 1Н), 10.12 (с, 1Н), 7.37 (д, $J = 8.4$ Гц, 2Н), 7.17 (д, $J = 8.4$ Гц, 2Н), 3.77 (с, 3Н), 3.73 (с, 3Н), 2.27 (с, 3Н). Спектр ЯМР ^{13}C (75 МГц, ДМСО- d_6) δ 166.8, 166.0, 165.9, 158.9, 151.2, 146.1, 140.7, 134.6, 132.1, 130.0, 119.9, 114.6, 106.1, 103.1, 73.7, 52.4, 51.9, 20.5. MS (m/z (отн. интенс., %)) 203 (5), 133 (6), 94 (100). Рассчитано для $\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{N}_4\text{O}_6$ (m/z): $[\text{M} + \text{Na}]^+$ 431.0962, найдено 431.0952.

Диметил-5-(2-(4-бромфенил)гидразинеилиден)-4-циано-3-гидрокси-1-оксо-2,5-дигидро-1H-циклопента[с]пиридин-6,7-дикарбоксилат (39d)



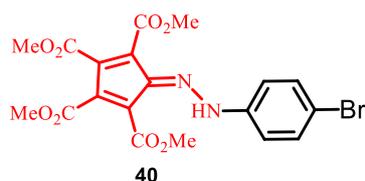
Получен с выходом 220 мг (93%). Светло фиолетовый порошок, $T_{\text{пл.}}$ выше 300°С. ИК (KBr) 3465, 3414, 2953, 2937, 2202, 1723, 1623, 1565, 1511, 1478, 1439, 1391, 1234 cm^{-1} . Спектр ЯМР ^1H (400 МГц, ДМСО- d_6) δ 13.61 (с, 1Н), 10.19 (с, 1Н), 7.48 (д, $J = 8.5$ Гц, 2Н), 7.36 (д, $J = 8.5$ Гц, 2Н), 3.74 (с, 3Н), 3.70 (с, 3Н). ^{13}C (75 МГц, ДМСО- d_6) δ 166.6, 165.8, 165.7, 158.7, 151.5, 147.4, 142.3, 136.0, 132.2, 119.7, 116.4, 114.1, 102.8, 81.1, 52.4, 51.9, 48.6. MS (m/z (отн. интенс., %)) 171 (23), 131 (14), 81 (100). HRMS (ESI). Рассчитано для $\text{C}_{19}\text{H}_{13}\text{BrN}_4\text{O}_6$ (m/z): $[\text{M} - \text{H}]^+$ 470.9946, 472.9926, найдено 470.9936, 472.9918.

Диметил-5-(2-([1,1'-бифенил]-4-ил)гидразинеилиден)-4-циано-3-гидрокси-1-оксо-2,5-дигидро-1H-циклопента[с]пиридин-6,7-дикарбоксилат (39е)



Получен с выходом 212 мг (90%). Светло фиолетовый порошок, $T_{пл.}$ выше 300°C . ИК (KBr) 3466, 3434, 3119, 2953, 2790, 2207, 1685, 1613, 1592, 1561, 1506, 1477, 1441, 1392, 1240, 1212 cm^{-1} . Спектр ЯМР ^1H (300 МГц, $\text{DMSO-}d_6$) δ 13.73 (с, 1Н), 10.16 (с, 1Н), 7.74 – 7.64 (м, 4Н), 7.55 (д, $J = 8.5$ Гц, 2Н), 7.43 (дд, $J = 8.5, 6.9$ Гц, 2Н), 7.37 – 7.23 (м, 1Н), 3.78 (с, 3Н), 3.75 (с, 3Н). Спектр ЯМР ^{13}C (75 МГц, $\text{DMSO-}d_6$) δ 166.7, 165.9, 165.8, 158.8, 151.4, 146.9, 142.3, 139.6, 135.6, 134.5, 128.9, 127.7, 126.9, 126.1, 119.8, 115.1, 106.0, 102.9, 74.3, 52.4, 51.9. MS (m/z (отн. интенс., %)) 195 (2), 167 (2), 139 (2), 69 (100). HRMS (ESI). Рассчитано для $\text{C}_{25}\text{H}_{18}\text{N}_4\text{O}_6$ (m/z): $[\text{M} - \text{H}]^+ 469.1154$, найдено 469.1139.

Тетраметил-5-(2-(4-метоксифенил)гидразоно)циклопента-1,3-диен-1,2,3,4-тетракарбоксилат (40а)



К смеси ПМЦП-К **1a** (0.79 г, 2.0 ммоль) и **X** (0.59 г, 2.2 ммоль) в ацетонитриле (20мл) прибавили трифторуксусную кислоту (0.46 мл, 6 ммоль). Смесь нагревали с обратным холодильником в течение 3 ч. Растворитель удаляли на вакууме и остаток подвергали колоночной хроматографии ($\text{CHCl}_3 - \text{MeCN}$, 9: 1) с получением целевого продукта. Выход составил 0.61g (64%). $T_{пл.}$ $135-137^{\circ}\text{C}$ (разл.); HRMS (ESI). для $\text{C}_{19}\text{H}_{17}\text{BrN}_2\text{O}_8$ ($\text{M} + \text{H}^+$): рассчитано 481.0250, 483.0229, найдено 481.0241, 483.0222; MS (m/z (отн. интенс., %)) 482 (8%, M^+), 480 (8%, M^+), 293 (100%). Спектр ЯМР ^1H (300 МГц, CDCl_3) δ 3.81 (с, 3Н), 3.90 (с, 3Н), 3.94 (с, 3Н), 3.97 (с, 3Н), 7.37 (д, $J = 8.3$ Гц, 2Н), 7.55 (д, $J = 8.3$ Гц, 2Н), 15.22 (с, 1Н, NH); Спектр ЯМР ^{13}C (75.5 МГц, CDCl_3): $\delta = 52.2$ (CO_2Me), 52.6 (CO_2Me), 52.7 (CO_2Me), 53.5 (CO_2Me), 109.3 (1C от C5-цикла), 118.9 (2C), 121.0 (1C), 122.8 (1C от C5-цикла), 132.9 (2C), 137.8, 138.7 и 140.0 (3C от C5-цикла), 142.0 (1C), 142.0 (1C), 162.1 (CO), 165.0 (CO), 166.3 (CO), 166.6 (CO).

Тетраметил-5-(2-(4'-(дифениламино)-[1,1'-бифенил]-4-ил)гидразинеилен)циклопента-1,3-диен-1,2,3,4-тетракарбоксилат (42а).



Смесь **40** (0,48 г, 1 ммоль), **41** (0,45 г, 1,2 ммоль), ацетонитрила (7 мл) и водный раствор Na_2CO_3 (7

мл, 0,4 М) перемешивали в течение 30 мин в атмосфере аргона при комнатной температуре. Затем добавляли Pd(PPh₃)₄ (0,05 ммоль) и смесь кипятили с обратным холодильником в течение 19 часов. Реакционную массу обрабатывали водой и экстрагировали CHCl₃. Органический слой сушили над безводным MgSO₄, растворитель удаляли в вакууме и остаток подвергали колоночной хроматографии (CHCl₃–MeCN, 9:1) с получением целевого продукта. Тесно фиолетовые кристаллы. Выход 0.59 г (92%), T_{пл.} 152–156°C (разл.); HRMS (ESI). Рассчитано для C₃₇H₃₁N₃O₈ (m/z): [M + Na]⁺ 668.2001, найдено 668.2003; MS (m/z (отн. интенс., %)) 645 (67%, M⁺), 613 (100%), 293 (24%). Спектр ЯМР ¹H (300 МГц, CDCl₃): δ= 3.80 (с, 3H), 3.90 (с, 3H), 3.94 (с, 3H), 3.99 (с, 3H), 7.05 (т, J = 7.3 Гц, 2H), 7.16-7.09 (м, 6H), 7.31-7.24 (м, 4H), 7.47 (д, J = 8.6 Гц, 2H), 7.55 (д, J = 8.6 Гц, 2H), 7.61 (д, J = 8.6 Гц, 2H), 15.40 (с, 1H, NH). Спектр ЯМР ¹³C (75.5 МГц, CDCl₃): δ= 52.2 (CO₂Me), 52.6 (CO₂Me), 52.7 (CO₂Me), 108.5 (1C от C5-цикла), 118.3 (2C), 121.9 (1C от C5-цикла), 123.4 (2C), 123.5 (2C), 124.7 (4C), 127.6 (2C), 127.7 (2C), 129.4 (4C), 133.1 (1C), 137.6 и 138.3 (2C от C5-цикла), 139.7 (1C), 140.4 (1C), 141.1 (1C от C5-цикла), 147.5 (2C), 147.9 (1C), 162.4 (CO), 165.4 (CO), 166.7 (CO), 166.9 (CO).

Диметил-2-(2-(4'-(дифениламино)-[1,1'-бифенил]-4-ил)гидразинеилиден)-4,5-дифенилциклопента-3,5-диен-1,3-дикарбоксилат (40b).

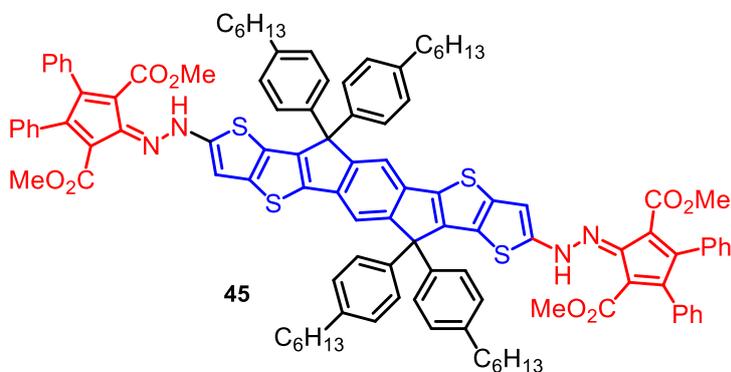


Смесь **25g** (0.52 г, 1 ммоль), **41** (0.45 г, 1.2 ммоль), ацетонитрила (7 мл) и водного раствора Na₂CO₃ (7 мл, 0.4М) перемешивали в течение 30 мин в атмосфере аргона при комнатной температуре.

Затем добавляли Pd(PPh₃)₄ (0,05 ммоль) и смесь кипятили с обратным холодильником в течение 19 часов. Реакционную массу обрабатывали водой и экстрагировали CHCl₃. Органический слой сушили над безводным MgSO₄, растворитель удаляли в вакууме и остаток подвергали колоночной хроматографии (CHCl₃–MeCN, 9:1) с получением целевого продукта. Темно-фиолетовые кристаллы. Выход 0.50г (73%); T_{пл.} 240–242°C (разл.) HRMS (ESI). Рассчитано для C₄₅H₃₅N₃O₄ (m/z): [M + Na]⁺ 681.2605, найдено 681.2622; MS (m/z (отн. интенс., %)) 681 (56%, M⁺), 613 (100%), 485 (18%); Спектр ЯМР ¹H (300 МГц, CDCl₃) δ= 3.54 (с, 3H), 3.77 (с, 3H), 7.07-6.95 (м, 6H), 7.17-7.10 (м, 8H), 7.31-7.22 (м, 8H), 7.49 (д, J = 8.5 Гц, 2H), 7.53 (д, J = 8.6 Гц, 2H), 7.61 (д, J = 8.6

Гц, 2H), 14.65 (с, 1H, NH); Спектр ЯМР ^{13}C (75.5 МГц, CDCl_3); δ = 52.5 (2 CO_2Me), 110.6 (1C от C5-цикла), 116.7 (2C), 117.6 (1C от C5-цикла), 123.1 (2C), 124.0 (2C), 124.6 (4C), 127.19 (1C), 127.25 (2C), 127.4 (1C), 127.5 (2C), 127.6 (2C), 127.7 (2C), 129.38 (4C), 129.43 (4C), 130.7 и 132.6 (2C от C5-цикла), 134.3 (1C), 136.3 (1C), 137.5 (1C), 139.8 (1C от C5-цикла), 141.0 (1C), 141.4 (1C), 147.3 (1C), 147.7 (2C), 154.5 (1C), 166.3 (CO), 168.5 (CO).

2,8-Бис{2-[2,5-бис(метоксикарбонил)-3,4-дифенилциклопента-2,4-диен-1-илиден]-гидразино}-6,6,12,12-тетракис(4-гексилфенил)-6,12-дигидродитиено[2,3-d:2',3'-d']-s-индацено[1,2-b:5,6-b']дитиофен (45).



2 M раствор *n*-BuLi в циклогексане (2,6 ммоль, 1,3 мл) добавляли к раствору IDTT (1,0 ммоль, 1,02 г) в 10 мл абсолютного ТГФ при 0 °С в инертной атмосфере. Смеси давали нагреться до температуры окружающей среды и перемешивали в

течение 30 мин. Полученный раствор литийорганического соединения добавляли по каплям в течение 15 мин с помощью системы к раствору диметил 2-диазо-4,5-дифенилциклопента-3,5-диен-1,3-дикарбоксилата (**14a**) (3,0 ммоль, 1,08 г) в 10 мл абсолютного ТГФ при -78 °С в инертной атмосфере. После нагревания до комнатной температуры добавляли 0,3 мл трифторуксусной кислоты. Полученную смесь обрабатывали рассолом и экстрагировали этилацетатом. Органический слой сушили над безводным MgSO_4 , растворитель удаляли в вакууме и остаток подвергали хроматографии с получением целевого продукта. Темно-синие кристаллы. Выход 1.18 g (68%). HRMS (ESI). Рассчитано для $\text{C}_{110}\text{H}_{106}\text{N}_4\text{O}_8\text{S}_4$ (m/z): $[\text{M} + \text{H}]^+$ 1740.6998, Найдено, 1740.6987. $T_{\text{пл}}$. 220–225 °С. Спектр ЯМР ^1H (300 МГц, CDCl_3) δ [ppm] 15.41 (с, 2H, NH), 7.51 (с, 2H), 7.28 – 7.22 (м, 12H), 7.20 – 7.13 (м, 12H), 7.08 (с, 2H), 7.06 – 7.00 (м, 8H), 3.84 (с, 6H), 3.57 (с, 6H), 2.61 (т, $J = 7.8$ Гц, 8H), 1.69 – 1.59 (м, 8H), 1.41 – 1.31 (м, 24H), 0.91 (т, $J = 6.7$ Гц, 12H). Спектр ЯМР ^{13}C (75.5 МГц, CDCl_3) δ [ppm] 168.6 (2 CO_2Me), 166.0 (2 CO_2Me), 154.5, 153.6, 149.3, 147.0, 142.1, 141.9, 141.3, 140.9, 140.1,

140.1, 136.1, 135.9, 134.1, 129.8, 129.5, 129.5, 129.4, 128.6, 128.0, 127.7, 127.6, 127.4,
127.1, 116.7, 109.9, 105.8, 62.9, 52.1, 51.9, 35.6, 31.7, 31.3, 29.2, 22.6, 14.1.

4. ВЫВОДЫ

1. Разработаны каскадные реакции образования 5-(дицианометилен)-2,3,4-трис(метоксикарбонил)циклопента-1,3-диен-1-олата пиридиния и изомерных 1,1,2,3,4,5,6,7-окта(метоксикарбонил)циклогептадиенов, которые являются важными прекурсорами акцепторных фрагментов в синтезе гидразоноциклопентадиеновых красителей; установлено, что эти реакции протекают с участием 1,2-бис(метоксикарбонил)винилпиридиния, что позволило разработать метод его генерации, в котором легко полимеризующийся и летучий лакриматор ДМАД удалось заменить на более простой в использовании эфир дибромянтарной кислоты.

2. Разработано три метода синтеза гидразоноциклопентадиеновых хромофоров, первый из которых основан на взаимодействии солей арилдиазония и циклопентадиенил-анионов, содержащих уходящую группу. Второй подход осуществляется путем конденсации циклопентадиенов или их енолятов с гидрохлоридами гидразинов. Третий метод заключался во взаимодействии замещенных диазоциклопентадиенов с литированными производными ароматических и гетероароматических соединений.

3. Синтезировано три ряда гидразоноциклопентадиенов с различным набором заместителей в пятичленном цикле. Для всех соединений зарегистрированы спектры поглощения и установлено, что полученные гидразоноциклопентадиеновые хромофоры проявляют рН зависимые свойства.

4. Исследованы процессы внутримолекулярной циклизации гидразоноциклопентадиеновых хромофоров, содержащих цианоацетамидный фрагмент, с образованием еще трех серий соединений, две из которых, полученных в результате атаки атомом азота гидразона по цианогруппе, показали пониженное поглощение при небольшом смещении в красную область. В одной из серий хромофоров образование имидного цикла с последующей таутомеризацией привело к рекордному батохромному смещению максимумов поглощения на 180 нм.

5. Разработан метод наращивания цепи сопряжения с помощью реакции Сузуки, позволивший синтезировать гидразоноциклопентадиены, сочлененные с донорным трифениламинным блоком через *para*-фениленовый фрагмент. Полученные хромофоры были использованы в органических солнечных ячейках с объемным гетеропереходом в качестве донорного материала, лучший из которых обладал КПД, равным 1.85%.

6. Осуществлен семистадийный синтез хромофора А-D-A строения, содержащий индаценодитиенофеновый остов и концевые гидразоноциклопентадиеновые акцепторные фрагменты. Данный хромофор был протестирован в органических солнечных ячейках с объемным гетеропереходом в качестве акцепторного материала, однако КПД данных ячеек были близки к нулю, по причине объемных заместителей в гидразоноциклопентадиеновом фрагменте, которые мешали эффективному π -стекингу и делали морфологию фотовольтаического слоя неоптимальной.

5 СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ogliaruso M. A., Romanelli M. G., Becker E. I. Chemistry of cyclopentadienones //Chemical reviews. – 1965. – Т. 65. – №. 3. – С. 261-367.
2. Allen C. F. H., VanAllan J. A. Dimerization of cyclopentadienones //Journal of the American Chemical Society. – 1950. – Т. 72. – №. 11. – С. 5165-5167.
3. Josten W. Dinitrophenylhydrazone tieffarbiger Fünfringketone (Heteropolare, XXXIV. Mitteil.) //Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft (A and B Series). – 1938. – Т. 71. – №. 10. – С. 2230-2231.
4. Pauson P. L., Williams B. J. 812. Cyclopentadienes, fulvenes, and fulvalenes. Part I. A hexaphenylfulvalene //Journal of the Chemical Society (Resumed). – 1961. – С. 4153-4157.
5. Hearn M. J. et al. Preparation and absorption spectra of arylhydrazones from. alpha., beta.-unsaturated carbonyl compounds //The Journal of Organic Chemistry. – 1989. – Т. 54. – №. 17. – С. 4188-4193.
6. Ried W., Nack W. Reaktionen substituierter Cyclopentadienone mit o - Aminothiophenol und Phenylhydrazin //Justus Liebigs Annalen der Chemie. – 1971. – Т. 745. – №. 1. – С. 204-206.
7. Ried W., Wagner R. Reaktionen mit Cyclopentadienonen, XXIII. Darstellung und Reaktionen von Triarylcyclopentadienon - carboxensäureestern //Justus Liebigs Annalen der Chemie. – 1970. – Т. 741. – №. 1. – С. 181-188.
8. Arackal T. J., Eistert B. Umsetzungen von NH₂ - Gruppen enthaltenden Verbindungen mit 2 - Oxo - 4, 5 - diphenyl - 3, 5 - cyclopentadien - 1, 3 - dicarbonsäure - dimethylester //Chemische Berichte. – 1973. – Т. 106. – №. 12. – С. 3788-3795.
9. Allen C. F. H. Carbonyl Bridge Compounds //Chemical Reviews. – 1962. – Т. 62. – №. 6. – С. 653-664.
10. Disselnkötter H. Tetrachlor - diazo - cyclopentadien aus Hexachlor - cyclopentadien //Angewandte Chemie. – 1964. – Т. 76. – №. 10. – С. 431-432.
11. Lee J. et al. Structure-activity relationship study of small molecule inhibitors of the DEPTOR-mTOR interaction //Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters. – 2017. – Т. 27. – №. 20. – С. 4714-4724.

12. Vega M. I. et al. A Novel Therapeutic Induces DEPTOR Degradation in Multiple Myeloma Cells with Resulting Tumor Cytotoxicity/Targeting DEPTOR in Myeloma //Molecular cancer therapeutics. – 2019. – T. 18. – №. 10. – C. 1822-1831.
13. Ege G., Gilbert K., Heck R. Reaktionen mit Diazoazolen, VII. 3H - Azolo - 1, 2, 4 - triazole durch 1, 8 - bzw. 1, 12 - Elektrocyclisierungen von 3H - Pyrazol - 3 - on - bzw. 3H - Indazol - 3 - on - (diorganylmethylen) hydrazonen //Chemische Berichte. – 1984. – T. 117. – №. 5. – C. 1726-1747.
14. Friedrich K., Gallmeier H. J., Fritz H. G. N - Funktionalisierte Cyclopentadienid - Anionen; Chloronium - und Bromonium - Cyclopentadienide //Journal für Praktische Chemie/Chemiker - Zeitung. – 1994. – T. 336. – №. 2. – C. 145-149.
15. Cookson R. C., Friedrich K. R. Tetracyanocyclopentadienide anion and its electrophilic aromatic substitution //Journal of the Chemical Society C: Organic. – 1966. – C. 1641-1644.
16. Griffiths J., Lockwood M. Chromogens based on non-benzenoid aromatic systems. Part II. Arylazo-derivatives of 1, 2, 3, 4-tetrachlorocyclopentadiene //Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 2. – 1973. – №. 8. – C. 1155-1157.
17. Victory P. et al. Evidence for an 1, 7-O, O' -Intramolecular Acyl Migration //Chemistry letters. – 1993. – T. 22. – №. 4. – C. 705-708.
18. Hafner K. et al. Cyclisch konjugierte 5 - und 7 - Ringsysteme, I. Synthesen und Reaktionen von Fulvenaldehyden //Justus Liebigs Annalen der Chemie. – 1963. – T. 661. – №. 1. – C. 52-75.
19. Nesmeyanov A. N. et al. The formation of 1, 2, 3-oxadiazine cycle when 1, 1'-diacetylferrocene reacts with aryldiazonia //Doklady Akademii Nauk. – Russian Academy of Sciences, 1960. – T. 133. – №. 4. – C. 851-854.
20. Bozak R. E., Rinehart K. L. Organic Chemistry of Ferrocene. III. 6-Methyl-6-hydroxy-2-phenylazofulvene //Journal of the American Chemical Society. – 1962. – T. 84. – №. 9. – C. 1589-1593.
21. Husebye S., Maartmann-Moe K., Mikalsen. The Crystal Structure of 2-Acetylcyclopentadienone-1-phenylhydrazone //Acta chemica scandinavica B, 1985 – T. 39. – C. 55-64
22. Lloyd D., Preston N. W. 1, 2-Diacetylcyclopentadienes (2-acyl-6-hydroxyfulvenes) //Journal of the Chemical Society C: Organic. – 1969. – №. 19. – C. 2464-2469.

23. Садчикова Е. В. и др. Взаимодействие 6-(диметиламино) фульвена с диазоазолами и солями арил-и азолилдiazония //Журнал органической химии. – 2017. – Т. 53. – №. 10. – С. 1509-1519. Sadchikova E. V. et al. Reactions of 6-(Dimethylamino) fulvene with diazoazoles and arene-and azolediazonium salts //Russian Journal of Organic Chemistry. – 2017. – Т. 53. – №. 10. – С. 1537-1547.
24. Mackert P. J. et al. Synthesis, Structure and Reactivity of Cyclopenta - annulated 1, 2, 3, 4 - Tetrazines //Chemische Berichte. – 1994. – Т. 127. – №. 8. – С. 1479-1488.
25. Süss O. Über die Natur der Belichtungsprodukte von Diazoverbindungen. Übergänge von aromatischen 6 - Ringen in 5 - Ringe //Justus Liebigs Annalen der Chemie. – 1944. – Т. 556. – №. 1. – С. 65-84.
26. Gerson F., Gäumann T., Heilbronner E. Elektronenstruktur und physikalisch - chemische Eigenschaften von Azo - Verbindungen Teil III: Dipolmomente substituierter Phenyl - azo - azulene //Helvetica Chimica Acta. – 1958. – Т. 41. – №. 6. – С. 1481-1491.
27. Hafner K., Stephan A., Bernhard C. Zur Kenntnis der Azulene, VI. Die Reaktion von Azulenen mit Onium - Salzen //Justus Liebigs Annalen der Chemie. – 1961. – Т. 650. – №. 1. – С. 42-62.
28. Kompan O. E. et al. Acycotropic tautomerism. 21. crystal and molecular-structure of 5-(4-nitrophenylazo and 2, 4-dinitrophenylazo)-1, 2, 3, 4, 5-pentamethoxycarbonylcyclopentadienes //Zhurnal Organicheskoi Khimii. – 1985. – Т. 21. – №. 10. – С. 2032-2041.
29. Mikhailov I. E., Dushenko G. A., Minkin V. I. Structure and tautomerism of cyclopentadiene derivatives. 2. Stereochemical non-rigidity of 1-aryl-2, 3, 4, 5, 5-pentamethoxycarbonylcyclopentadienes, 2-aryl-1, 3, 4, 5, 5-pentamethoxycarbonylcyclopentadienes and arylhydrazones of tetramethoxycarbonylcyclopentadienone //Zhurnal organicheskoi khimii. – 1987. – Т. 23. – №. 12. – С. 2522-2530.
30. Dushenko G. A. et al. Structure and tautomerism of cyclopentadiene derivatives. VIII: Reaction of 5-arylo-1, 2, 3, 4, 5-pentamethoxycarbonylcyclopentadiene with sodium 1-amidinyl-2, 3, 4, 5-tetramethoxycarbonylcyclopentadienide //Russian journal of organic chemistry. – 1998. – Т. 34. – №. 8. – С. 1122-1126.

31. Platonov D. N. et al. Synthesis and UV-vis spectra of a new type of dye via a decarboxylative azo coupling reaction //Tetrahedron Letters. – 2016. – T. 57. – №. 38. – C. 4311-4313.
32. Piniella J. F. et al. Crystal structure and spectroscopic study of methyl (Z)-6-anilino-4-cyano-2, 3-dimethoxy-6-azapentafulvene-1-carboxylate //Journal of crystallographic and spectroscopic research. – 1991. – T. 21. – №. 4. – C. 489-494.
33. Pauson P. L., Williams B. J. 814. Cyclopentadienes, fulvenes, and fulvalenes. Part III. 2, 3, 4-Triphenylcyclopentadienone and related products //Journal of the Chemical Society (Resumed). – 1961. – C. 4162-4166.
34. Bestmann H. J., Göthlich L. Phosphazine, III. Reaktion von Phosphazinen mit Halogenverbindungen //Justus Liebigs Annalen der Chemie. – 1962. – T. 655. – №. 1. – C. 1-19.
35. Zollinger H. Color chemistry: syntheses, properties, and applications of organic dyes and pigments. – John Wiley & Sons, 2003.
36. Zeng Z. et al. Pro-aromatic and anti-aromatic π -conjugated molecules: an irresistible wish to be diradicals //Chemical Society Reviews. – 2015. – T. 44. – №. 18. – C. 6578-6596.
37. Bureš F. Fundamental aspects of property tuning in push-pull molecules // RSC Adv. – 2014 – T. 10. – 58826–58851.
38. Kosyachenko L. A. (ed.). Solar Cells: Dye-Sensitized Devices. – BoD-Books on Demand, 2011.
39. Collins S. D. et al. Small is powerful: recent progress in solution - processed small molecule solar cells //Advanced Energy Materials. – 2017. – T. 7. – №. 10. – C. 1602242.
40. Svetlichnyi V. A. et al. Nonlinear optical characteristics and lasing ability of merocyanine dyes having different solvatochromic behaviour //Optics communications. – 2008. – T. 281. – №. 24. – C. 6072-6079.
41. Das, B. et al. //Journal of the Indian Chemical Society. – 1960, – T. 37, – № 10. – C. 603 - 610
42. Bustos C. et al. A family of substituted hydrazonoisoxazolones with potential biological properties //New Journal of Chemistry. – 2016. – T. 40. – №. 3. – C. 2156-2167.
43. Bagdatli E., Yaman D. Photophysical properties of new pyrazolone based azo-compounds //Journal of Fluorescence. – 2020. – T. 30. – №. 1. – C. 51-61.

44. Soleimani D. et al. New tetrazolic azo dyes linked to (thio) barbiturate and electron-rich aromatics as potential antimicrobial agents //Turkish Journal of Chemistry. – 2015. – T. 39. – №. 5. – C. 998-1011.
45. Dostanić J. et al. Spectroscopic and quantum chemical investigations of substituent effects on the azo-hydrazone tautomerism and acid–base properties of arylazo pyridone dyes //Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy. – 2014. – T. 123. – C. 37-45.
46. Lyčka A. 4-Carboxyl-2, 6-dinitrophenylazohydroxynaphthalenes tautomerism NMR re-explained //Dyes and Pigments. – 2017. – T. 142. – C. 51-54.
47. Stojiljković I. N. et al. Assessing the potential of para-donor and para-acceptor substituted 5-benzylidenebarbituric acid derivatives as push–pull electronic systems: Experimental and quantum chemical study //Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy. – 2021. – T. 253. – C. 119576
48. Hung C. F., Mordvinova E. T., Khaletskii A. M. Barbituric analogs of salazosulfanylamides //Pharmaceutical Chemistry Journal. – 1973. – T. 7. – №. 4. – C. 227-230.
49. Debnath D. et al. Synthesis, structure and study of azo-hydrazone tautomeric equilibrium of 1, 3-dimethyl-5-(arylo)-6-amino-uracil derivatives //Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy. – 2015. – T. 140. – C. 185-197.
50. Omar A. Z. et al. A combined experimental and DFT investigation of mono azo thiobarbituric acid based chalcone disperse dyes //Dyes and Pigments. – 2021. – T. 185. – C. 108887.
51. KHALIL E. A., MASOUD M. S. SPECTRAL PROPERTIES OF AZO-COMPOUNDS 5-(4-SUBSTITUTED PHENYLAZO) BARBITURIC ACID //Journal of The Chemical Society of Pakistan. – 2011. – T. 13. – №. 4. – C. 161.
52. Stojiljković I. N. et al. Assessing the potential of para-donor and para-acceptor substituted 5-benzylidenebarbituric acid derivatives as push–pull electronic systems: Experimental and quantum chemical study //Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy. – 2021. – T. 253. – C. 119576.
53. Amrallah A. H., Abdalla N. A., El - Haty E. Y. Spectrophotometric studies on some Arylazo barbituric acids and Arylazo pyrimidine in organic solvents and in buffer solutions //Journal of the Chinese Chemical Society. – 2007. – T. 54. – №. 6. – C. 1629-1637.

54. Debnath D. et al. Conversion of 1, 3 - Dimethyl - 5 - (Arylazo) - 6 - Amino - Uracils to 1, 3 - Dimethyl - 5 - (Arylazo) - Barbituric Acids: Spectroscopic Characterization, Photophysical Property and Determination of pKa of the Products //Journal of the Chinese Chemical Society. – 2016. – T. 63. – №. 7. – C. 580-589.
55. Banerjee M. et al. Tuning uracil derivatives for the AIE-based detection of pyrene at a nano-molar level: single-crystal X-ray structure and DFT support //New Journal of Chemistry. – 2020. – T. 44. – №. 36. – C. 15376-15386.
56. Omar A. Z. et al. Synthesis of novel bisazo disperse dyes: Spectroscopic characterization, DFT study and dyeing of polyester //Dyes and Pigments. – 2021. – T. 196. – C. 109831.
57. Masoud M. S. et al. Spectral, electrical conductivity and biological activity properties of some new azopyrimidine derivatives and their complexes //Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy. – 2007. – T. 67. – №. 3-4. – C. 669-677.
58. Mustroph H. Eine Analyse des Substituenteneinflusses auf die Absorptionsmaxima von Hydrazonen //Zeitschrift für Chemie. – 1985. – T. 25. – №. 7. – C. 270-270.
59. Shawali A. S., Hassaneen H. M., Hanna M. A. Substituent effects on acidities and tautomeric structures of 1-aryl-3-ethoxycarbonyl-4-pyrazolones and their 5-arylazo derivatives //Heterocycles. – 1981. – T. 15. – №. 2. – C. 697-708.
60. Yoder C. H. et al. Nuclear magnetic resonance study of some nitrogen-15 substituted azo heterocycles //The Journal of Organic Chemistry. – 1972. – T. 37. – №. 25. – C. 4121-4123.
61. Gao P. et al. An intramolecular Mannich type reaction of ortho-amino aromatic azo dye and its detection effect for formaldehyde //Dyes and Pigments. – 2020. – T. 179. – C. 108376.
62. Zhmurova I. N. et al. EFFECT OF SUBSTITUENTS IN TRIARYLPHOSPHAZOBENZENES //ZHURNAL OBSHCHEI KHIMII. – 1974. – T. 44. – №. 11. – C. 2414-2418.
63. Mahmoud M. R., El-Kashef H. S., Abd El-Hamide R. Electronic absorption spectra of some arylidene pyrazolone derivatives //Spectrochimica Acta Part A: Molecular Spectroscopy. – 1981. – T. 37. – №. 7. – C. 519-523.
64. Etaiw S. et al. Electronic spectra and structure of 4-arylhydrazono-3methyl-5pyrazolones // Revue Roumaine de Chimie. – 1978. – T. 23. – №. 1. – C. 79-87.

65. Yasuda H. Spectroscopic studies on 2-pyrazolin-5-one dyes //Bulletin of the Chemical Society of Japan. – 1967. – T. 40. – №. 5. – C. 1239-1244.
66. El Khadem H., El Ashry S. H. Studies on dehydro-L-ascorbic acid arylosazones. Part II. Conversion into substituted azo-pyrazolones //Journal of the Chemical Society C: Organic. – 1968. – C. 2248-2250.
67. Hennig L. et al. Azomethin -, Azo - und Methinfarbstoffe von 5 - Hydroxy -, 5 - Amino - und 5 - Thiolo - 3 - methyl - 1 - phenyl - pyrazol //Zeitschrift für Chemie. – 1985. – T. 25. – №. 11. – C. 402-403.
68. Dostanić J. et al. Spectroscopic and quantum chemical investigations of substituent effects on the azo-hydrazone tautomerism and acid–base properties of arylazo pyridone dyes //Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy. – 2014. – T. 123. – C. 37-45.
69. Párkányi C., Shawali A. S. An HMO study of the azo-hydrazone tautomerism in diazonium coupling products of 5-isoxazolones //Journal of Heterocyclic Chemistry. – 1980. – T. 17. – №. 5. – C. 897-903.
70. Zhao X. L. et al. Esterified carboxylic pyrazolone dyes and their in situ CuII/H2O2 catalytic oxidation //Dyes and Pigments. – 2020. – T. 175. – C. 108158.
71. Kovalchukova O. V. et al. An unusual coordination of a 4-azopyrazol-5-one heterocyclic derivative with metals. Synthesis, X-ray studies, spectroscopic characteristics, and theoretical modeling //Inorganica Chimica Acta. – 2017. – T. 466. – C. 266-273.
72. Griffiths J., Lockwood M. Chromogens based on non-benzenoid aromatic systems. Part III. Synthesis, spectra, and molecular orbital calculations in the substituted fulvene and 6-azafulvene series //Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 1. – 1976. – №. 1. – C. 48-54.
73. Goff E. L., LaCount R. B. Condensation of dimethyl acetylenedicarboxylate with malononitrile, ethyl cyanoacetate, and malonate esters //The Journal of Organic Chemistry. – 1964. – T. 29. – №. 2. – C. 423-427.
74. Sakai T. et al. Synthesis of functionalized tetracyanocyclopentadienides from tetracyanothiophene and sulfones //The Journal of Organic Chemistry. – 2013. – T. 78. – №. 21. – C. 10978-10985.
75. Gu X. et al. Synthesis, Molecular Packing, and Thin Film Transistors of Dibenzo [a, m] rubicenes //Journal of the American Chemical Society. – 2015. – T. 137. – №. 51. – C. 16203-16208.

76. Cookson R. C. et al. Reaction of dimethyl acetylenedicarboxylate with derivatives of malonic acid: pentamethoxycarbonylcyclopentadienide anion, tetramethoxycarbonylcyclopentadienone, cyanotetramethoxyfulvenolate anion, and related compounds //Journal of the Chemical Society C: Organic. – 1967. – C. 1986-1993.
77. Doyle M. P. et al. Modern catalytic methods for organic synthesis with diazo compounds. – Wiley, 1998.
78. Aqad E. et al. Base-catalyzed condensation of cyclopentadiene derivatives. Synthesis of fulvalene analogues: strong proaromatic electron acceptors //Tetrahedron. – 2003. – T. 59. – №. 30. – C. 5773-5782.
79. Lei Y. X., Cerioni G., Rappoport Z. Stable enols of carboxylic esters. The poly (methoxycarbonyl) cyclopentadiene systems //The Journal of Organic Chemistry. – 2000. – T. 65. – №. 13. – C. 4028-4038.
80. Aqad E. et al. Novel D- π -A chromophores based on the fulvene accepting moiety //Organic Letters. – 2001. – T. 3. – №. 15. – C. 2329-2332.
81. Hoffmann R. W., Backes J. Substituenteneffekte auf die [1, 5]-sigmatrope Ester-Verschiebung //Chemische Berichte. – 1976. – T. 109. – №. 5. – C. 1928-1941.
82. Pokhodylo N. T., Matyichuk V. S., Obushak M. D. Synthesis of ethyl 4, 5-disubstituted 2-azido-3-thiophenecarboxylates and use in the synthesis of thieno [3, 2-e][1, 2, 3] triazolo [1, 5-a] pyrimidin-5 (4H)-ones //Tetrahedron. – 2009. – T. 65. – №. 13. – C. 2678-2683.
83. Maity S. et al. Thiophene bridged hydrocyanine—a new fluorogenic ROS probe //Chemical Communications. – 2017. – T. 53. – №. 73. – C. 10184-10187.
84. Xu C., Xu X., Zheng S. On the relations between backbone thiophene functionalization and charge carrier mobility of A–D–A type small molecules //New Journal of Chemistry. – 2020. – T. 44. – №. 35. – C. 15177-15185.
85. Best D., Burns D. J., Lam H. W. Direct Synthesis of 5 - Aryl Barbituric Acids by Rhodium (II) - Catalyzed Reactions of Arenes with Diazo Compounds //Angewandte Chemie. – 2015. – T. 127. – №. 25. – C. 7518-7521.
86. Spangler R. J., Kim J. H., Cava M. P. Pyrolytic and photochemical Wolff rearrangement of diazoidanones. Synthesis of 2-carboalkoxybenzocyclobutenones //The Journal of Organic Chemistry. – 1977. – T. 42. – №. 10. – C. 1697-1703.
87. Colas C., Goeldner M. An efficient procedure for the synthesis of crystalline aryldiazonium trifluoroacetates—synthetic applications //European journal of organic chemistry. – 1999. – T. 1999. – №. 6. – C. 1357-1366.

88. Li Y. et al. Solution processable D–A small molecules for bulk-heterojunction solar cells //Energy & Environmental Science. – 2010. – T. 3. – №. 10. – C. 1427-1436.
89. Bai H. et al. Nonfullerene acceptors based on extended fused rings flanked with benzothiadiazolylmethylenemalononitrile for polymer solar cells //Journal of Materials Chemistry A. – 2015. – T. 3. – №. 41. – C. 20758-20766.
90. Cheng P. et al. Next-generation organic photovoltaics based on non-fullerene acceptors //Nature Photonics. – 2018. – T. 12. – №. 3. – C. 131-142.
91. Xu Y. X. et al. Improved charge transport and absorption coefficient in indacenodithieno [3, 2 - b] thiophene - based ladder - type polymer leading to highly efficient polymer solar cells //Advanced materials. – 2012. – T. 24. – №. 47. – C. 6356-6361.