

Новый подход к синтезу 2,2':5',2"-тертиофен-5,5'"- и 2,2':5',2":5",2"'-кватертиофен-5,5'"'-дикарбоновых кислот

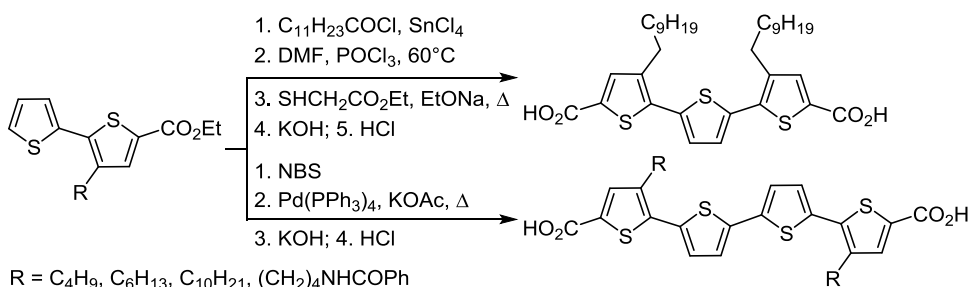
Анастасия С. Костюченко^{1,2}, Евгений Б. Ульянов^{1,2}, Антон Л. Шацаускас^{1,2}, Владислав Ю. Шувалов^{1,2}, Александр С. Фисюк^{1,2*}

¹ Омский государственный технический университет, пр. Мира, 11, Омск 644050, Россия; e-mail: fisyuk@chemotmsu.ru

² Омский государственный университет им. Ф. М. Достоевского, пр. Мира, 55а, Омск 644077, Россия

Поступило 25.07.2018

Принято 21.09.2018



Реакцией бромсукцинимидом с эфирами 3-замещенных 2,2'-бифтиофен-5-карбоновых кислот получены их 5'-бромпроизводные, которые при нагревании в ДМФА в присутствии каталитических количеств $Pd(PPh_3)_4$ превращаются в эфиры 3,3"-дизамещенных 2,2':5',2":5",2"'-кватертиофен-5,5'"'-дикарбоновых кислот. Ацилированием по положению С-5' эфира 3-децил-2,2'-бифтиофен-5-карбоновой кислоты галогенангидридом лауриновой кислоты в присутствии $SnCl_4$ получен соответствующий кетон, который введен в реакцию Вильсмайера–Хаака (ДМФА, $POCl_3$). Взаимодействием образующегося в результате этого производного 3-хлоракрилальдегида с этил-2-меркаптоацетатом в присутствии этилата натрия синтезирован эфир 3,3"-децил-2,2':5',2"-тертиофен-5,5'"'-дикарбоновой кислоты. Щелочной гидролиз полученных эфиров привел к соответствующим 2,2':5',2":5",2"'-кватертиофен-5,5'"'- и 2,2':5',2"-тертиофен-5,5'"'-дикарбоновым кислотам.

Ключевые слова: 2,2':5',2":5",2"'-кватертиофен-5,5'"'-дикарбоновые кислоты, 2,2':5',2"-тертиофен-5,5'"'-дикарбоновые кислоты, эфиры 3-алкил-2,2'-бифтиофен-5-карбоновых кислот.

Олиготиофендикарбоновые кислоты и их производные используются для синтеза люминесцентных полимеров (полиэфиров и полиамидов),^{1–6} а также являются эффективными сенсibilizаторами солнечных батарей.⁷ На основе олиготиофендикарбоновых кислот и оксида цинка были получены гибридные органические/неорганические люминесцентные материалы,⁸ в том числе наноразмерные,⁹ представляющие интерес для изготовления светодиодов. Из 2,2':5',2"-тертиофен-5,5'"'-дикарбоновых кислот, солей марганца(II)¹⁰ и меди¹¹ синтезированы металлоорганические каркасные структуры, которые обладают антиферромагнитными свойствами.¹⁰

2,2':5',2"-Тер- и 2,2':5',2":5",2"'-кватертиофендикарбоновые кислоты также представляют интерес для синтеза 1,3,4-оксадиазол- и 1,3,4-тиадиазолсодержащих и других низкомолекулярных органических полупроводников и полимеров, использующихся в качестве активных материалов для светодиодов.^{6,12–19}

Несмотря на востребованность, олиготиофендикарбоновые кислоты до настоящего времени остаются труднодоступными. Например, 3",4'-дипентил-2,2':5',2":5",2"'-кватертиофен-5,5'"'-дикарбоновые кислоты получают в шесть стадий из бифтиофена^{2,9} (схема 1).

3,3"-Диоктил-2,2':5',2"-тертиофен-5,5'"'-дикарбоновые кислоты синтезируют в четыре стадии⁶ из 3-бромтиофена, который, в свою очередь, получают из тиофена в две стадии^{20,21} (схема 2). Эти методы связаны с использованием чувствительных к влаге металлоорганических реагентов (реактивов Гриньяра, бутиллития) и низких температур.

Недавно мы сообщали о простом и эффективном методе синтеза 2,2'-бифтиофен-5-карбоновых кислот и их эфиров, содержащих в положении С-3 заместитель.^{22,23} Эти соединения были использованы как строительные блоки для получения органических полупроводников,^{12,16,17,24} применяющихся в качестве материала-

Схема 1

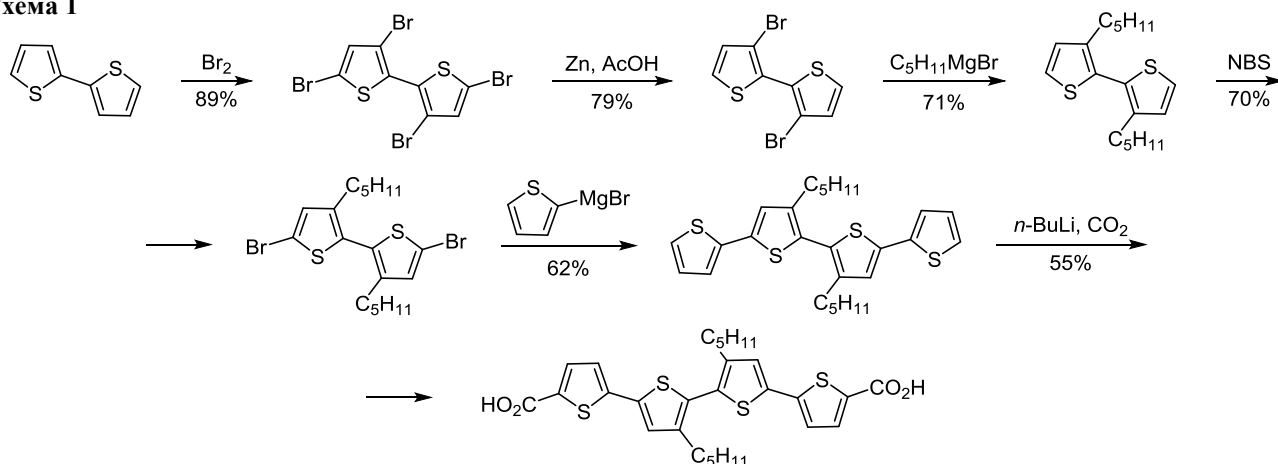
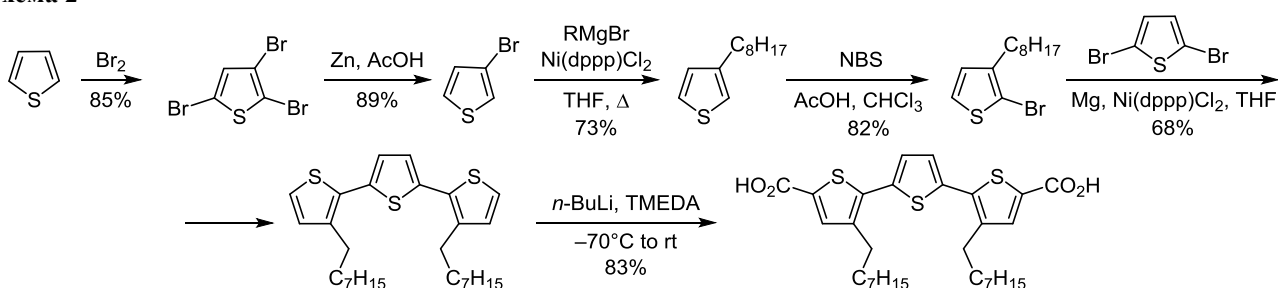


Схема 2



лов для светодиодов.^{14,15} Ранее при проведении катализируемого палладием кросс-сочетания 5'-бромзамещенного эфира 3-децил-2,2'-бифтиофен-5-карбоновой кислоты с бифтиофеном в качестве побочного продукта нами был выделен с небольшим выходом продукт его гомосочетания.²⁵ В настоящей работе мы изучили возможность использования этой реакции для синтеза 3,3'-дизамещенных 2,2':5',2'':5'',2'''-кватертиофен-5,5'''-дикарбоновых кислот и их эфиров.

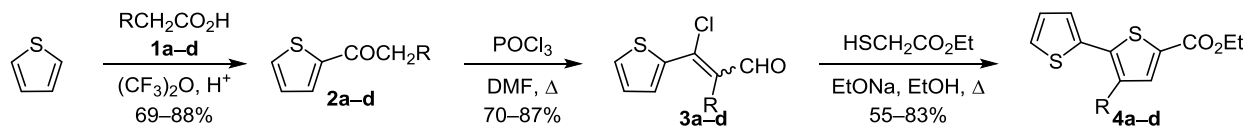
Эфиры 2,2'-бифтиофен-5-карбоновых кислот **4a–d** мы синтезировали из тиофена по ранее описанной методике.^{22,23} Для этого на первой стадии взаимодействием тиофена и карбоновых кислот **1a–d** в присутствии трифторуксусного ангидрида и фосфорной кислоты получили кетоны **2a–d** с выходами 69–88%. Затем кетоны **2a–d** ввели в реакцию Вильсмайера–Хаака, которая привела к смеси *Z*- и *E*-изомеров 2-замещенных 3-(тиофен-2-ил)-3-хлоракриальдегидов **3a–d** с выходами 70–87%. Взаимодействием соединений **3a–d** с эфиром тиогликолевой кислоты в присутствии этилата натрия были получены эфиры 2,2'-бифтиофен-5-карбоновых кислот **4a–d** с выходами 55–83% (схема 3).

В отличие от методики работы,²² для очистки соединений **2** и **3 a–d** мы использовали не колоночную, а флеш-хроматографию на силикагеле, с помощью

которой освобождались от хорошо сорбирующихся темных смолообразных продуктов. После удаления растворителя соединения **2** и **3 a–d** без дополнительной очистки вводились в следующую реакцию. Необходимо отметить, что такая модификация методики практически не сказывается на выходе продуктов, однако существенно экономит время и растворитель, а также облегчает масштабирование синтеза.

Соединения **4a–d** в растворе ДМФА при комнатной температуре ввели в реакцию с бромсукцинимидом (NBS), которая привела к этил-5'-бром-2,2'-бифтиофен-5-карбоксилатам **5a–d** с хорошими выходами (82–92%). Нагреванием соединения **4c** и его бромпроизводного **5c** в ДМФА в присутствии Pd(PPh₃)₄ получен диэтил-3,3'''-дидецил-2,2':5',2'':5'',2'''-кватертиофен-5,5'''-дикарбоксилат **6c** с выходом 33% (схема 4). Однако лучший выход эфира **6c** (63%) был достигнут в результате гомосочетания бромпроизводного **5c** в аналогичных условиях (схема 4). Этим же методом были получены соединения **6a,b,d** с выходами 25–53%. Щелочной гидролиз эфиров **6a–d** привел к соответствующим дикарбоновым кислотам **7a–d** с выходами 87–94% (схема 4). Строение всех полученных соединений подтверждено данными элементного анализа, спектроскопии ЯМР ¹H и ¹³C и ИК спектроскопии.

Схема 3



a R = *n*-Bu, b R = *n*-C₆H₁₃, c R = *n*-C₁₀H₂₁, d R = (CH₂)₄NHCOPh

Схема 4

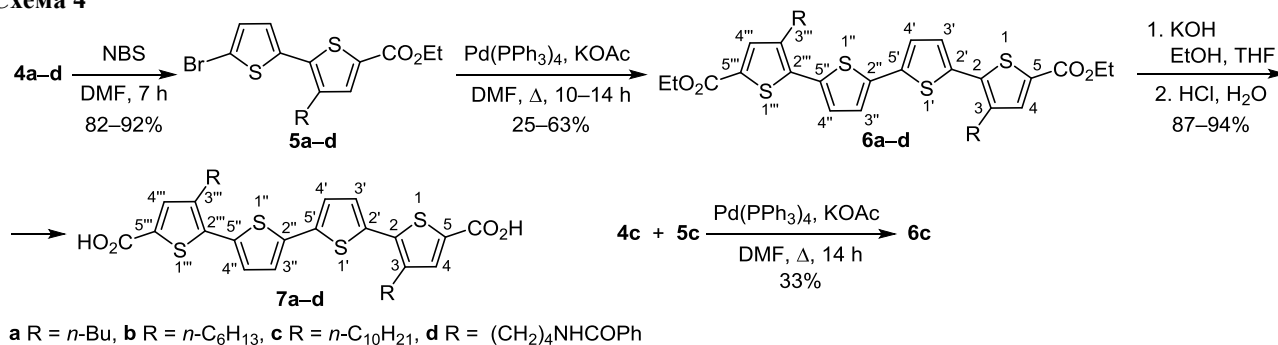
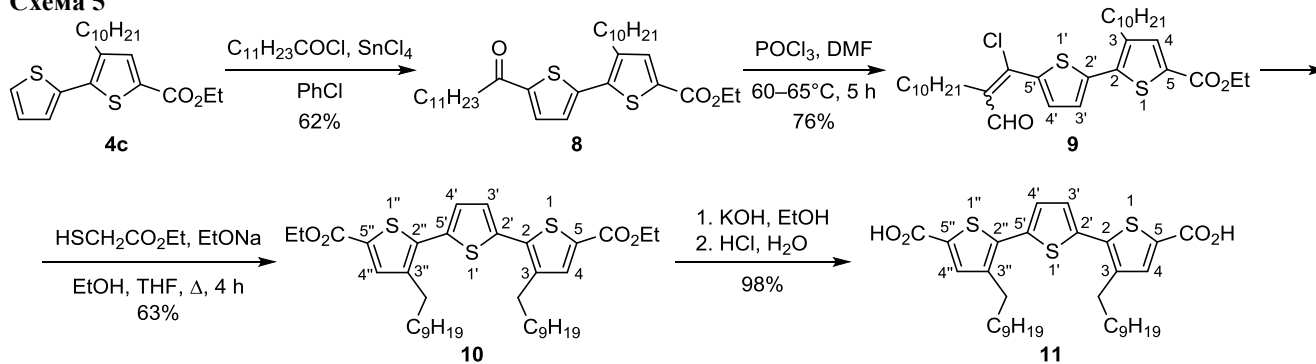


Схема 5



Нами также был осуществлен синтез эфира тертиофен-5,5''-дикарбоновой кислоты **10** (схема 5). Для этого ацилированием соединения **4c** хлорангидридом лауриновой кислоты в присутствии SnCl₄ в хлорбензоле при комнатной температуре был получен кетон **8** с выходом 62%. Необходимо отметить, что метод смешанных ангидридов, используемый для получения тиенилкетонов **2a–d**, в этом случае результатов не дал: из реакционной смеси было выделено исходное соединение **4c**.

Соединение **8** было введено в реакцию Вильсмайера–Хаака. Продуктом этой реакции являлась смесь *Z*- и *E*-изомеров соединения **9**, полученная с суммарным выходом 76% (схема 5). Содержание изомеров в смеси было установлено по отношению интегральных интенсивностей сигналов атома водорода при карбонильной группе в спектре ЯМР ¹H и составило *Z*:*E* = 18:82. В спектре ЯМР ¹H сигнал атома водорода формильной группы *E*-изомера попадает в область экранирования тиофенового цикла и фиксируется в более сильно-полюсной области спектра (9.75 м. д.) по сравнению с аналогичным сигналом *Z*-изомера (10.36 м. д.)²² Смесь *Z*- и *E*-изомеров соединения **9** реакцией с эфиром тиогликолевой кислоты в присутствии этилата натрия при нагревании была превращена в диэтиловый эфир 3,3''-дидецил-2,2':5',2''-тертиофен-5,5''-дикарбоновой кислоты (**10**) с выходом 63% (схема 5). Щелочной гидролиз эфира **10** привел к дикарбоновой кислоте **11**.

Таким образом, нами разработан новый метод синтеза 2,2':5',2'':5'',2'''-кватертиофен-5,5'''-дикарбоновых кислот и их эфиров и получены их ранее неизвестные 3,3'''-дизамещенные производные, а также реализован альтернативный метод получения 3,3''-ди-

алкиламещенных 2,2':5',2''-тертиофен-5,5''-дикарбоновых кислот. Данный метод позволяет получать на основе доступных предшественников не только 3,3'''-диалкиламещенные 2,2':5',2'':5'',2'''-кватертиофен-5,5'''-дикарбоновые кислоты, но и соединения, содержащие у алкильного заместителя функциональную группу.

Экспериментальная часть

ИК спектры зарегистрированы на фурье-спектрометре ФТ-801 в таблетках KBr для твердых образцов и в тонкой пленке для жидких веществ. Спектры ЯМР ¹H и ¹³C записаны на приборе Bruker DRX-400 (400 и 100 МГц соответственно) в CDCl₃ или DMSO-*d*₆, внутренний стандарт ТМС. Спектры ЯМР ¹³C записаны в режиме *J*-модуляции, и сигналы отнесены по аналогии с серией подобных соединений, полученных нами ранее.²² Элементный анализ выполнен на СНН-анализаторе Carlo Erba 1106. Температуры плавления определены на столике Кофлера и приборе Reach devices RD-MP. Контроль за ходом реакций и чистотой полученных соединений проведен методом ТСХ на пластинах Sorbfil UV-254, визуализация в УФ свете. Разделение и очистка полученных соединений проведена методом колоночной и флеш-хроматографии. Для колоночной хроматографии использован силикагель фирмы Sigma Aldrich с диаметром пор 60 Å и размер зерен 0.060–0.200 мм. Для флеш-хроматографии использован силикагель 0.035–0.070 мм. Используемые элюенты приведены в методиках.

Синтез исходных эфиров 3-замещенных 2,2'-бифтиофен-5-карбоновых кислот **4b–d**, **8** и **5c** описан нами ранее.^{17,22,23,25} Соединения **2**, **3**, **4a** получены по методикам, предложенным в работе.²² Очистка соединений **2** и **3a–d** от смолообразных продуктов осуществлялась

флеш-хроматографией на силикагеле (для соединений **2**, **3 a-c** элюент гексан–AcOEt, 20:1; для соединений **2**, **3 d** – CHCl₃–AcOEt, 2:1). После удаления растворителя соединения **2** и **3 a-d** без дополнительной очистки использованы на следующих стадиях. Аналитически чистые образцы соединений **2**, **3**, **4 a** очищены колоночной хроматографией.

(Тиофен-2-ил)гексан-1-он (2a). Выход 1.06 г (87%), желтое масло, R_f 0.35 (гексан–AcOEt, 20:1). ИК спектр и спектры ЯМР ¹H, ¹³C соответствуют приведенным в работе.²⁶

(E,Z)-2-[(Тиофен-2-ил)хлорметилден]гексанааль (3a), соотношение изомеров $Z:E = 15:85$. Выход 960 мг (71%), желтое масло, R_f 0.32, 0.38 (гексан–AcOEt, 20:1). ИК спектр, ν , см⁻¹: 1581 (C=C), 1665 (C=O). Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃), δ , м. д. (J , Гц): *E*-изомер: 0.89–0.95 (3H, м, CH₃); 1.35–1.49 (4H, м, (CH₂)₂CH₃); 2.54–2.60 (2H, м, =CCH₂); 7.03 (1H, д, ³ $J = 5.1$, ³ $J = 3.7$, H-4); 7.17 (1H, д, ⁴ $J = 1.2$, ³ $J = 3.7$, H-3); 7.54 (1H, д, ³ $J = 5.1$, ⁴ $J = 1.2$, H-5); 9.66 (1H, с, CHO); *Z*-изомер: 0.89–0.95 (3H, м, CH₃); 1.35–1.49 (4H, м, (CH₂)₂CH₃); 2.54–2.60 (2H, м, =CCH₂); 7.12 (1H, д, ³ $J = 5.1$, ³ $J = 3.7$, H-4); 7.54–7.57 (2H, м, H-3,4); 10.34 (1H, с, CHO). Спектр ЯМР ¹³C (CDCl₃), δ , м. д.: *E*-изомер: 13.8 (CH₃); 22.8, 28.2, 29.9 ((CH₂)₃); 127.0 (C-3); 130.5 (C-5); 132.3 (C-4); 138.2 (=CCHO); 141.6 (C=C); 146.0 (C-2); 189.8 (CHO); *Z*-изомер: 13.7 (CH₃); 22.8, 28.0, 30.6 ((CH₂)₃); 127.4 (C-3); 130.3 (C-5); 131.0 (C-4); 135.8 (=CCHO); 139.3 (C=C); 141.0 (C-2); 189.8 (CHO). Найдено, %: C 57.88; H 5.89. C₁₁H₁₃ClOS. Вычислено, %: C 57.76; H 5.73.

Этиловый эфир 3-бутил-2,2'-битиофен-5-карбоновой кислоты (4a). Выход 1.25 г (85%), желтое масло, R_f 0.38 (гексан–AcOEt, 20:1). ИК спектр, ν , см⁻¹: 1703 (C=O). Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃), δ , м. д. (J , Гц): 0.91 (3H, т, ³ $J = 7.3$, CH₃); 1.37 (3H, т, ³ $J = 7.1$, OCH₂CH₃); 1.38–1.42 (2H, м, (CH₂)₂CH₂CH₃); 1.58–1.66 (2H, м, CH₂CH₂C₂H₅); 2.74 (2H, т, ³ $J = 7.8$, CH₂C₃H₇); 4.33 (2H, к, ³ $J = 7.1$, OCH₂CH₃); 7.07 (1H, д, ³ $J = 5.1$, ³ $J = 3.7$, H-4'); 7.19 (1H, д, ³ $J = 3.7$, ⁴ $J = 1.2$, H-3'); 7.35 (1H, д, ³ $J = 5.1$, ⁴ $J = 1.2$, H-5'); 7.61 (1H, с, H-4). Спектр ЯМР ¹³C (CDCl₃), δ , м. д.: 13.9 (CH₃); 14.3 (OCH₂CH₃); 22.5, 28.9, 32.5 ((CH₂)₃); 61.1 (OCH₂CH₃); 126.5 (C-3'); 126.9 (C-5'); 127.6 (C-4'); 130.8 (C-2); 135.2 (C-5); 135.8 (C-4); 137.8 (C-2'); 140.0 (C-3); 162.2 (C=O). Найдено, %: C 61.05; H 6.21. C₁₅H₁₈O₂S₂. Вычислено, %: C 61.19; H 6.16.

Синтез этиловых эфиров 3-замещенных 5'-бром-2,2'-битиофен-5-карбоновых кислот 5a,b,d (общая методика). Смесь 5.5 ммоль этилового эфира 2,2'-битиофен-5-карбоновой кислоты **4a-d**, 1.07 г (6.0 ммоль) *N*-бромсукцинимид и 15 мл ДМФА перемешивают при комнатной температуре в течение 7 ч. По окончании реакции добавляют 50 мл H₂O, продукт экстрагируют AcOEt (3 × 20 мл). Объединенные органические экстракты промывают H₂O, сушат над Na₂SO₄, растворитель удаляют на ротаторном испарителе. Продукт очищают флеш-хроматографией на силикагеле.

* Соотношение *Z,E*-изомеров было установлено при сравнении интегральных интенсивностей протонов формильных групп в спектрах ЯМР ¹H.²²

Этиловый эфир 5'-бром-3-бутил-2,2'-битиофен-5-карбоновой кислоты (5a). Выход 1.44 г (89%), желтое масло, R_f 0.35 (гексан–AcOEt, 20:1). ИК спектр, ν , см⁻¹: 1704 (C=O). Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃), δ , м. д. (J , Гц): 0.91 (3H, т, ³ $J = 7.3$, CH₃); 1.36 (3H, т, ³ $J = 7.1$, OCH₂CH₃); 1.36–1.42 (2H, м, (CH₂)₂CH₂CH₃); 1.56–1.64 (2H, м, CH₂CH₂C₂H₅); 2.69 (2H, т, ³ $J = 7.8$, CH₂C₃H₇); 4.32 (2H, к, ³ $J = 7.1$, OCH₂CH₃); 6.92 (1H, д, ³ $J = 3.9$, H-3'); 7.19 (1H, д, ³ $J = 3.9$, H-4'); 7.59 (1H, с, H-4). Спектр ЯМР ¹³C (CDCl₃), δ , м. д.: 13.9 (CH₃); 14.3 (OCH₂CH₃); 22.5, 28.9, 32.5 ((CH₂)₃); 61.2 (OCH₂CH₃); 113.3 (C-5'); 127.2 (C-3'); 130.4 (C-4'); 131.3 (C-2); 135.7 (C-4); 136.5 (C-5); 136.6 (C-2'); 140.4 (C-3); 162.0 (C=O). Найдено, %: C 48.35; H 4.68. C₁₅H₁₇BrO₂S₂. Вычислено, %: C 48.26; H 4.59.

Этиловый эфир 5'-бром-3-гексил-2,2'-битиофен-5-карбоновой кислоты (5b). Выход 2.03 г (92%), желтое масло, R_f 0.38 (гексан–AcOEt, 20:1). ИК спектр, ν , см⁻¹: 1703 (C=O). Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃), δ , м. д. (J , Гц): 0.87 (3H, т, ³ $J = 6.8$, CH₃); 1.26–1.32 (6H, м, CH₂CH₂(CH₂)₃CH₃); 1.36 (3H, т, ³ $J = 7.1$, OCH₂CH₃); 1.57–1.64 (2H, м, CH₂CH₂C₄H₉); 2.68 (2H, т, ³ $J = 7.8$, CH₂C₃H₁₁); 4.32 (2H, к, ³ $J = 7.1$, OCH₂CH₃); 6.92 (1H, д, ³ $J = 3.9$, H-3'); 7.02 (1H, д, ³ $J = 3.9$, H-4'); 7.59 (1H, с, H-4). Спектр ЯМР ¹³C (CDCl₃), δ , м. д.: 14.0 (CH₃); 14.3 (OCH₂CH₃); 22.5, 29.0, 29.1, 30.4, 31.6 ((CH₂)₃); 61.2 (OCH₂CH₃); 113.3 (C-5'); 127.1 (C-3'); 130.4 (C-4'); 131.3 (C-2); 135.7 (C-4); 136.5 (C-5); 136.6 (C-2'); 140.5 (C-3); 162.0 (C=O). Найдено, %: C 50.95; H 5.41. C₁₇H₂₁BrO₂S₂. Вычислено, %: C 50.87; H 5.27.

Этиловый эфир 3-(4-бензоламинобутил)-5'-бром-2,2'-битиофен-5-карбоновой кислоты (5d). Выход 2.46 г (91%), белый порошок, т. пл. 120–123 °C, R_f 0.68 (CHCl₃–AcOEt, 20:1). ИК спектр, ν , см⁻¹: 1635 (–NH–C=O), 1704 (C=O), 3090 (NH). Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃), δ , м. д. (J , Гц): 1.35 (3H, т, ³ $J = 7.2$, CH₃); 1.62–1.73 (4H, м, CH₂CH₂CH₂CH₂NH); 2.76 (3H, т, ³ $J = 7.3$, CH₂(CH₂)₃NH); 3.43–3.48 (2H, м, (CH₂)₃CH₂NH); 4.31 (2H, к, ³ $J = 7.1$, OCH₂CH₃); 6.20 (1H, т, ³ $J = 5.6$, NH), 6.91 (1H, д, ³ $J = 3.9$, H-3'); 7.00 (1H, д, ³ $J = 3.9$, H-4'); 7.39–7.50 (3H, м, H-3,4,5 Ph); 7.58 (1H, с, H-4); 7.72–7.75 (2H, м, H-2,6 Ph). Спектр ЯМР ¹³C (CDCl₃), δ , м. д.: 14.3 (OCH₂CH₃); 27.7, 28.7, 29.4, 39.7 ((CH₂)₄NH); 61.3 (OCH₂CH₃); 113.4 (C-5'); 126.8 (C-2,6 Ph); 127.3 (C-3'); 128.5 (C-3,5 Ph); 130.5 (C-4'); 131.4 (C-4); 131.5 (C-2); 134.6 (C-5); 135.5 (C-4 Ph); 136.3 (C-1 Ph); 136.8 (C-2'); 139.6 (C-3); 161.9 (NHCO), 167.5 (C=O). Найдено, %: C 53.75; H 4.61; N 2.91. C₂₂H₂₂BrNO₃S₂. Вычислено, %: C 53.66; H 4.50; N 2.84.

Синтез этиловых эфиров 2,2':5',2'':5'':2'''-кватертиофен-5,5'''-дикарбоновых кислот 6a-d (общая методика). Смесь 2.0 ммоль эфира **5a-d**, 0.38 г (0.2 ммоль) Pd(PPh₃)₄, 0.20 г (4.0 ммоль) безводного KOAc и 10 мл ДМФА нагревают при 135–140 °C в токе азота в течение 10–14 ч (контроль методом ТСХ). Затем реакционную смесь охлаждают до комнатной температуры, выливают в 30 мл H₂O и экстрагируют CH₂Cl₂ (3 × 20 мл). Объединенные экстракты сушат над Na₂SO₄, растворитель удаляют на ротаторном испарителе. Продукт очищают колоночной хроматографией на силикагеле.

Диэтиловый эфир 3,3'''-дибутил-2,2':5',2'':5'',2'''-кватертиофен-5,5'''-дикарбоновой кислоты (6a). Выход 311 мг (53%), оранжевый порошок, т. пл. 109–110 °С, R_f 0.14 (гексан–CHCl₃, 1:2). ИК спектр, ν , см⁻¹: 1692 (C=O). Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃), δ , м. д. (J , Гц): 0.94 (6H, т, ³ J = 7.3, 2CH₃); 1.38 (6H, т, ³ J = 7.1, 2OCH₂CH₃); 1.38–1.45 (4H, м, 2(CH₂)₂CH₂CH₃); 1.61–1.69 (4H, м, 2CH₂CH₂C₂H₅); 2.77 (4H, т, ³ J = 7.8, 2CH₂C₃H₇); 4.33 (4H, к, ³ J = 7.1, 2OCH₂CH₃); 7.11 (2H, д, ³ J = 3.9, H-3',4''); 7.15 (2H, д, ³ J = 3.9, H-4',3''); 7.61 (2H, с, H-4,4''). Спектр ЯМР ¹³C (CDCl₃), δ , м. д.: 13.9 (2CH₃); 14.3 (2OCH₂CH₃); 22.5, 29.1, 32.5 (2(CH₂)₃); 61.2 (OCH₂CH₃); 124.4 (C-3',4''); 127.6 (C-4',3''); 130.9 (C-2,2''); 134.6 (C-2',5''); 135.9 (C-4,4''); 137.3 (C-5',2''); 137.6 (C-3,3''); 140.3 (C-5,5''); 162.1 (2C=O). Найдено, %: C 61.34; H 5.90. C₃₀H₃₄O₄S₄. Вычислено, %: C 61.40; H 5.84.

Диэтиловый эфир 3,3'''-дигексил-2,2':5',2'':5'',2'''-кватертиофен-5,5'''-дикарбоновой кислоты (6b). Выход 315 мг (49%), оранжевый порошок, т. пл. 100–101 °С, R_f 0.17 (гексан–CHCl₃, 1:2). ИК спектр, ν , см⁻¹: 1709 (C=O). Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃), δ , м. д. (J , Гц): 0.88 (6H, т, ³ J = 7.0, 2CH₃); 1.27–1.34 (12H, м, 2(CH₂)₂(CH₂)₃CH₃); 1.37 (6H, т, ³ J = 7.1, 2OCH₂CH₃); 1.62–1.69 (4H, м, 2CH₂CH₂C₄H₉); 2.76 (4H, т, ³ J = 7.8, 2CH₂C₅H₁₁); 4.33 (4H, к, ³ J = 7.1, 2OCH₂CH₃); 7.11 (2H, д, ³ J = 3.9, H-3',4''); 7.15 (2H, д, ³ J = 3.9, H-4',3''); 7.61 (2H, с, H-4,4''). Спектр ЯМР ¹³C (CDCl₃), δ , м. д.: 14.0 (2CH₃); 14.3 (2OCH₂CH₃); 22.5, 29.1, 29.4, 30.3, 31.6 (2(CH₂)₅); 61.2 (OCH₂CH₃); 124.4 (C-3',4''); 127.6 (C-4',3''); 130.9 (C-2,2''); 134.6 (C-2',5''); 135.9 (C-4,4''); 137.3 (C-5',2''); 137.7 (C-3,3''); 140.2 (C-5,5''); 162.1 (2C=O). Найдено, %: C 63.38; H 6.61. C₃₄H₄₂O₄S₄. Вычислено, %: C 63.52; H 6.58.

Диэтиловый эфир 3,3'''-бис(4-бензоламинобутил)-2,2':5',2'':5'',2'''-кватертиофен-5,5'''-дикарбоновой кислоты (6d). Выход 206 мг (25%), оранжевый порошок, т. пл. 204–205 °С, R_f 0.52 (AcOEt–CHCl₃, 1:2). ИК спектр, ν , см⁻¹: 1632 (–NH–C=O), 1705 (C=O), 3275 (NH). Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃), δ , м. д. (J , Гц): 1.35 (6H, т, ³ J = 7.1, 2OCH₂CH₃); 1.66–1.79 (8H, м, 2CH₂CH₂CH₂CH₂NH); 2.83 (4H, т, ³ J = 7.3, 2CH₂(CH₂)₃NH); 3.46–3.50 (4H, м, 2(CH₂)₃CH₂NH); 4.33 (4H, к, ³ J = 7.1, 2OCH₂CH₃); 6.25 (2H, т, ³ J = 5.6, 2NH), 7.10 (2H, д, ³ J = 3.9, H-3',4''); 7.12 (2H, д, ³ J = 3.9, H-4',3''); 7.36–7.47 (6H, м, H-3,4,5 2Ph); 7.61 (2H, с, H-4,4''); 7.71–7.73 (4H, м, H-2,6 2Ph). Спектр ЯМР ¹³C (CDCl₃), δ , м. д.: 14.3 (2OCH₂CH₃); 27.7, 29.0, 29.4, 39.8 (2(CH₂)₄); 61.3 (OCH₂CH₃); 124.5 (C-3',4''); 126.8 (C-2,6 Ph); 127.9 (C-4',3''); 128.6 (C-3,5 Ph); 131.2 (C-2,2''); 131.4 (C-4,4''); 134.3 (C-1 Ph); 134.6 (C-2',5''); 135.8 (C-4 Ph); 137.6 (C-5',2''); 137.7 (C-3,3''); 139.4 (C-5,5''); 162.0 (2NHCO); 167.8 (2C=O). Найдено, %: C 64.13; H 5.45; N 3.48. C₄₄H₄₄N₂O₆S₄. Вычислено, %: C 64.05; H 5.38; N 3.40.

Диэтиловый эфир 3,3'''-дидецил-2,2':5',2'':5'',2'''-кватертиофен-5,5'''-дикарбоновой кислоты (6e). Метод I. Согласно общей методике. Выход 424 мг (63%), оранжевый порошок, т. пл. 71–72 °С.²⁵

Метод II. Смесь 0.15 г (0.32 ммоль) эфира **5c**, 0.12 г (0.32 ммоль) эфира **4c**, 36 мг (0.032 ммоль) Pd(PPh₃)₄,

64 мг (0.64 ммоль) безводного KOAc и 6 мл ДМФА нагревают при 135–140 °С в токе азота в течение 14 ч (контроль методом ТСХ). Затем реакционную смесь охлаждают до комнатной температуры, выливают в 30 мл H₂O и экстрагируют CH₂Cl₂ (3 × 20 мл). Объединенные экстракты сушат над Na₂SO₄, растворитель удаляют на ротормном испарителе. Продукт очищают колоночной хроматографией на силикагеле (элюент гексан–CHCl₃, 9:1). Выход 80 мг (33%), оранжевый порошок.

Синтез 2,2':5',2'':5'',2'''-кватертиофен-5,5'''-дикарбоновых кислот 7a–d (общая методика). К раствору 0.2 ммоль эфира **6a–d** в 5 мл тетрагидрофурана добавляют раствор 0.8 ммоль гидроксида калия в 2 мл этилового спирта. Реакционную смесь оставляют при перемешивании на ночь. Растворитель отгоняют на ротормном испарителе. К остатку добавляют 15 мл H₂O и 10 мл 2 М соляной кислоты. Выпавший осадок отфильтровывают, промывают ацетоном и высушивают в вакуумном эксикаторе.

3,3'''-Дибутил-2,2':5',2'':5'',2'''-кватертиофен-5,5'''-дикарбоновая кислота (7a). Выход 104 мг (98%), оранжевый порошок, т. пл. 249–250 °С. ИК спектр, ν , см⁻¹: 1661 (C=O), 2500–3000 (OH). Спектр ЯМР ¹H (DMCO-*d*₆), δ , м. д. (J , Гц): 0.87 (6H, т, ³ J = 7.3, 2CH₃); 1.27–1.36 (4H, м, 2(CH₂)₂CH₂CH₃); 1.52–1.59 (4H, м, 2CH₂CH₂C₂H₅); 2.72 (4H, т, ³ J = 7.7, 2CH₂C₃H₇); 3.92 (2H, уш. с, 2COOH); 7.25 (2H, д, ³ J = 3.9, H-3',4''); 7.36 (2H, д, ³ J = 3.9, H-4',3''); 7.57 (2H, с, H-4,4''). Спектр ЯМР ¹³C (DMCO-*d*₆), δ , м. д.: 13.7 (2CH₃); 22.0, 28.4, 31.9 (2(CH₂)₃); 125.4 (C-3',4''); 128.3 (C-4',3''); 132.1 (C-2,2''); 133.7 (C-2',5''); 135.8 (C-4,4''); 135.9 (C-5',2''); 136.6 (C-3,3''); 140.2 (C-5,5''); 162.5 (2C=O). Найдено, %: C 58.98; H 5.11. C₂₆H₂₆O₄S₄. Вычислено, %: C 58.84; H 4.94.

3,3'''-Дигексил-2,2':5',2'':5'',2'''-кватертиофен-5,5'''-дикарбоновая кислота (7b). Выход 110 мг (94%), оранжевый порошок, т. пл. 246–248 °С (т. пл. 280–282 °С²⁷). ИК спектр и спектры ЯМР ¹H, ¹³C, а также элементный состав соответствуют приведенным в литературе.²⁷

3,3'''-Дидецил-2,2':5',2'':5'',2'''-кватертиофен-5,5'''-дикарбоновая кислота (7c). Выход 124 мг (89%), оранжевый порошок, т. пл. 219–220 °С. ИК спектр, ν , см⁻¹: 1662 (C=O), 2500–3000 (OH). Спектр ЯМР ¹H (DMCO-*d*₆), δ , м. д. (J , Гц): 0.75 (6H, т, ³ J = 7.0, 2CH₃); 1.23–1.40 (28H, м, 14CH₂); 1.53–1.68 (4H, м, 2CH₂CH₂C₈H₁₇); 2.74 (4H, т, ³ J = 7.7, 2CH₂C₉H₁₉); 4.20 (2H, уш. с, 2COOH); 7.19 (2H, д, ³ J = 3.8, H-3',4''); 7.33 (2H, д, ³ J = 3.8, H-4',3''); 7.44 (2H, с, H-4,4''). Спектр ЯМР ¹³C (DMCO-*d*₆), δ , м. д.: 13.26 (2CH₃); 21.5, 28.1, 28.2 (2 сигнала), 28.3, 28.4, 28.5, 29.2, 30.8 (2(CH₂)₉); 124.4 (C-3',4''); 127.0 (C-4',3''); 132.9 (C-4,4''); 133.2 (C-2,2''); 134.2 (C-2',5''); 134.3 (C-5',2''); 135.8 (C-3,3''); 139.4 (C-5,5''); 162.7 (2C=O). Найдено, %: C 65.17; H 7.32. C₃₈H₅₀O₄S₄. Вычислено, %: C 65.29; H 7.21.

3,3'''-Бис(4-бензоламинобутил)-[2,2':5',2'':5'',2'''-кватертиофен]-5,5'''-дикарбоновая кислота (7d). Выход 133 мг (87%), оранжевый порошок, т. пл. 252–253 °С. ИК спектр, ν , см⁻¹: 1633 (–NH–C=O), 166 (C=O), 3280 (NH), 2500–3000 (–OH). Спектр ЯМР ¹H (DMCO-*d*₆), δ , м. д. (J , Гц): 1.55–1.70 (8H, м, 2CH₂CH₂CH₂CH₂NH);

2.79 (4H, т, $^3J = 7.3$, $2\text{CH}_2(\text{CH}_2)_3\text{NH}$); 3.27–3.32 (4H, м, $2(\text{CH}_2)_3\text{CH}_2\text{NH}$); 3.43 (2H, уш. с, 2COOH); 7.28 (2H, д, $^3J = 3.9$, H-3',4'"); 7.33 (2H, д, $^3J = 3.9$, H-4',3'"); 7.38–7.49 (6H, м, H-3,4,5 2Ph); 7.64 (2H, с, H-4,4'"); 7.78–7.80 (4H, м, H-2,6 2Ph); 8.44 (2H, т, $^3J = 5.4$, 2NH). Спектр ЯМР ^{13}C (ДМСО- d_6), δ , м. д.: 27.3, 28.5, 28.9, 38.8 ($2(\text{CH}_2)_4$); 125.5 (C-3',4'"); 127.1 (C-2,6 Ph); 128.2 (C-4',3'"); 128.4 (C-3,5 Ph); 131.0 (C-4,4'"); 131.8 (C-2,2'"); 133.6 (C-1 Ph); 134.7 (C-2',5'"); 136.0 (C-4 Ph); 136.1 (C-5',2'"); 136.6 (C-3,3'"); 140.2 (C-5,5'"); 162.5 (2NHCO); 166.3 (2C=O). Найдено, %: C 62.53; H 4.65; N 3.57. $\text{C}_{40}\text{H}_{36}\text{N}_2\text{O}_6\text{S}_4$. Вычислено, %: C 62.48; H 4.72; N 3.64.

Этил-(Z,E)-5'-(2-формил-1-хлордодецил-ен-1-ил)-3-децил-2,2'-бифиофен-5-карбоксилат (9). При 0 °C 0.75 мл (8.2 ммоль) POCl_3 по каплям добавляют к 8 мл безводного ДМФА. Полученную смесь оставляют еще на 30 мин при той же температуре. Раствор 1.06 г (1.9 ммоль) эфира **8**¹⁷ в 2 мл ДМФА медленно добавляют к реагенту Вильсмайера и нагревают при 60–65 °C в течение 5 ч. Затем реакционную смесь выливают на смесь 20 г льда с 70 мл H_2O и экстрагируют AcOEt (3 × 10 мл). Объединенные органические слои промывают насыщенным раствором ацетата натрия и сушат над Na_2SO_4 . Растворитель удаляют при пониженном давлении. Продукт очищают колоночной хроматографией на силикагеле (элюент гексан– AcOEt , 20:1). Выход 0.87 г (76%), желтое масло, R_f 0.50, 0.45 (гексан– AcOEt , 20:1), соотношение изомеров Z:E = 18:82.* ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1548 (C=C), 1672 (CHO), 1711 (C=O). Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м. д. (J, Гц): E-изомер: 0.86–0.90 (6H, м, 2CH_3); 1.25–1.69 (35H, м, 16CH_2 , $\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$); 2.56–2.60 (2H, м, =CCH₂); 2.74–2.80 (2H, м, $\text{CH}_2\text{C}_9\text{H}_{19}$); 4.33–4.39 (2H, м, $\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$); 7.13 (1H, д, $^3J = 3.9$, H-3'); 7.15 (1H, д, $^3J = 3.9$, H-4'); 7.64 (1H, м, H-4); 9.75 (1H, с, CHO); Z-изомер: 0.86–0.90 (6H, м, 2CH_3); 1.25–1.69 (35H, м, 16CH_2 , $\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$); 2.56–2.60 (2H, м, =CCH₂); 2.74–2.80 (2H, м, $\text{CH}_2\text{C}_9\text{H}_{19}$); 4.33–4.39 (2H, м, $\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$); 7.22 (1H, д, $^3J = 3.9$, H-3'); 7.56 (1H, д, $^3J = 3.9$, H-4'); 7.64 (1H, м, H-4); 10.36 (1H, с, CHO). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3), δ , м. д.: E-изомер: 14.1 ($\text{C}_9\text{H}_{18}\text{CH}_3$, $\text{CO}_2\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{CH}_3$); 14.4 (COCH_2CH_3); 22.7, 27.8, 28.7 (2C), 29.3 (2C), 29.4 (2C), 29.5 (2C), 29.6 (3C), 29.7 (2C), 30.3, 31.9 (2C) (18CH_2); 61.4 (COCH_2CH_3); 126.4 (C-3'); 132.1 (C=C); 132.8 (C-4); 135.9 (C-4'); 136.0 (=CCHO); 138.7 (C-2); 140.6 (C-2'); 141.3 (C-5); 142.0 (C-3); 145.1 (C-5'); 161.9 (CO_2); 189.4 (CHO); Z-изомер: 14.1 ($\text{C}_9\text{H}_{18}\text{CH}_3$, $\text{CO}_2\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{CH}_3$); 14.4 (COCH_2CH_3); 22.7, 28.4, 28.6, 28.7, 29.3 (2C), 29.4 (2C), 29.5, 29.6 (3C), 29.7, 29.8 (2C), 30.4, 31.9 (2C) (18CH_2); 61.4 (COCH_2CH_3); 126.8 (C-3'); 131.7 (C-4); 132.2 (C=C); 136.0 (C-4'); 136.1 (=CCHO); 139.5 (C-2); 140.0 (C-2'); 140.1 (C-5); 140.4 (C-3); 143.0 (C-5'); 161.9 (CO_2); 191.8 (CHO). Найдено, %: C 67.31; H 8.51. $\text{C}_{34}\text{H}_{51}\text{ClO}_3\text{S}_2$. Вычислено, %: C 67.24; H 8.46.

Диэтиловый эфир 3,3''-дидецил-2,2':5',2''-тертиофен-5,5''-дикарбоновой кислоты (10). К раствору 90 мг

(1.3 ммоль) этилата натрия, 0.15 мл (1.3 ммоль) этилового эфира меркаптоуксусной кислоты в 4 мл этанола добавляют 0.67 г (1.1 ммоль) альдегида **9** в 0.5 мл безводного ТГФ. Смесь кипятят в течение 4 ч. Растворитель упаривают на роторном испарителе; полученный остаток растворяют в 7 мл H_2O и 15 мл AcOEt . Органический экстракт промывают насыщенным раствором соли, сушат над Na_2SO_4 и концентрируют. Продукт очищают колоночной хроматографией на силикагеле (элюент гексан– AcOEt , 20:1). Выход 0.47 г (63%), желтый порошок, т. пл. 62–63 °C, R_f 0.38 (гексан– AcOEt , 20:1). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1709 (C=O). Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м. д. (J, Гц): 0.85–0.89 (6H, м, 2CH_3); 1.25–1.68 (28H, м, 14CH_2); 1.38 (6H, т, $^3J = 7.1$, $2\text{OCH}_2\text{CH}_3$); 1.61–1.68 (4H, м, $2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}_8\text{H}_{17}$); 2.75–2.80 (4H, м, $2\text{CH}_2\text{C}_9\text{H}_{19}$); 4.35 (4H, к, $^3J = 7.1$, $2\text{OCH}_2\text{CH}_3$); 7.17 (2H, с, H-3',4'); 7.63 (2H, с, H-4,4'"). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3), δ , м. д.: 14.1 (2CH_3); 14.4 ($2\text{OCH}_2\text{CH}_3$); 22.7, 29.3, 29.4 (2 сигнала), 29.5, 29.6 (2 сигнала), 30.4, 31.9 (18CH_2); 61.2 ($2\text{OCH}_2\text{CH}_3$); 127.2 (C-3',4'); 131.1 (C-2,2'"); 136.0 (C-4,4'"); 136.3 (C-5,5'"); 137.1 (C-2',5'); 140.4 (C-3,3'"); 162.1 (C=O). Найдено, %: C 67.90; H 8.51. $\text{C}_{38}\text{H}_{56}\text{O}_4\text{S}_3$. Вычислено, %: C 67.81; H 8.39.

3,3''-Дидецил-2,2':5',2''-тертиофен-5,5''-дикарбоновая кислота (11). К раствору 1.01 г (1.5 ммоль) эфира **10** в 10 мл ТГФ добавляют раствор 0.67 г (12 ммоль) КОН в 8 мл EtOH . Реакционную смесь оставляют при перемешивании на ночь. Растворитель отгоняют на роторном испарителе. К остатку добавляют 35 мл H_2O и 10 мл 2 М соляной кислоты. Выпавший осадок отфильтровывают и перекристаллизовывают из смеси AcOEt – EtOH , 1:1. Выход 0.90 г (98%), желтый порошок, т. пл. 145–147 °C. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1670 (C=O), 2450–2600 (O–H). Спектр ЯМР ^1H (ДМСО- d_6), δ , м. д. (J, Гц): 0.74–0.77 (6H, м, 2CH_3); 1.25–1.56 (28H, м, 14CH_2); 1.61–1.68 (4H, м, $2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}_8\text{H}_{17}$); 1.67–2.71 (4H, м, $2\text{CH}_2\text{C}_9\text{H}_{19}$); 4.41 (2H, уш. с, 2COOH); 7.23 (2H, с, H-3',4'); 7.48 (2H, с, H-4,4'"). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д.: 13.8 (2CH_3); 22.0, 28.7 (2 сигнала), 28.8, 28.9 (4 сигнала) 31.3 (18CH_2); 127.1 (C-3',4'); 134.3 (C-4,4'"); 134.4 (C-2,2'"); 135.3 (C-5,5'"); 135.5 (C-2',5'); 139.7 (C-3,3'"); 163.0 (C=O). Найдено, %: C 65.98; H 7.75. $\text{C}_{34}\text{H}_{48}\text{O}_4\text{S}_3$. Вычислено, %: C 66.19; H 7.84.

Работа выполнена при поддержке Минобрнауки России (проект № 4.1657.2017/4.6).

Список литературы

- Čik, G.; Krajčovič, J.; Hubinová, M.; Krištin, J.; Červeň, I.; Šeršeň, F. *Synth. Met.* **2004**, *140*, 301.
- Belletête, M.; Mazerolle, L.; Desrosiers, N.; Leclerc, M.; Durocher, G. *Macromolecules* **1995**, *28*, 8587.
- DiCésare, N.; Belletête, M.; Donat-Bouillud, A.; Leclerc, M.; Durocher, G. *J. Lumin.* **1999**, *81*, 111.
- Donat-Bouillud, A.; Mazerolle, L.; Gagnon, P.; Goldenberg, L.; Petty, M. C.; Leclerc, M. *Chem. Mater.* **1997**, *9*, 2815.
- Novikova, T. S.; Barashkov, N. N.; Yassar, A.; Hmyene, M.; Ferraris, J. P. *Synth. Met.* **1996**, *83*, 47.
- Meng, H.; Huang, W. *J. Org. Chem.* **2000**, *65*, 3894.
- Tan, Sh.; Zhai, J.; Fang, H.; Jiu, T.; Ge, J.; Li, Y.; Jiang, L.; Zhu, D. *Chem.–Eur. J.* **2005**, *11*, 6272.

* Соотношение Z,E-изомеров было установлено при сравнении интегральных интенсивностей протонов формильных групп в спектрах ЯМР ^1H .²²

8. Jiu, T.; Liu, H.; Fu, L.; He, X.; Wang, N.; Li, Y.; Ai, X.; Zhu, D. *Chem. Phys. Lett.* **2004**, 398, 113.
9. Jiu, T.; Liu, H.; Gan, H.; Li, Y.; Xiao, Sh.; Li, H.; Liu, Y.; Lu, F.; Jiang, L.; Zhu, D. *Synth. Met.* **2005**, 148, 313.
10. Earl, L. D.; Patrick, B. O.; Wolf, M. O. *Inorg. Chem.* **2013**, 52, 10021.
11. Ni, Z.; Yassar, A.; Antoun, T.; Yaghi, O. M. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 12752.
12. Kostyuchenko, A. S.; Yurpalov, V. L.; Kurowska, A.; Domagala, W.; Pron, A.; Fisyuk, A. S. *Beilstein J. Org. Chem.*, **2014**, 10, 1596.
13. Kurowska, A.; Kostyuchenko, A. S.; Zassowski, P.; Skorka, L.; Yurpalov, V. L.; Fisyuk, A. S.; Pron, A.; Domagala, W. *J. Phys. Chem. C* **2014**, 118, 25176.
14. Kostyuchenko, A. S.; Wiosna-Salyga, G.; Kurowska, A.; Zagorska, M.; Luszczynska, B.; Grykien, R.; Głowacki, I.; Fisyuk, A. S.; Domagala, W.; Pron, A. *J. Mater. Sci.* **2016**, 51, 2274.
15. Kotwica, K.; Kostyuchenko, A. S.; Data, P.; Marszalek, T.; Skorka, L.; Jaroch, T.; Kacka, S.; Zagorska, M.; Nowakowski, R.; Monkman, A. P.; Fisyuk, A. S.; Pisula W.; Pron, A. *Chem.–Eur. J.* **2016**, 22, 11795.
16. Kostyuchenko, A. S.; Zhelezнова, T. Yu.; Stasyuk, A. J.; Kurowska, A.; Domagala, W.; Pron, A.; Fisyuk, A. S. *Beilstein J. Org. Chem.* **2017**, 13, 313.
17. Kurowska, A.; Zassowski, P.; Kostyuchenko, A. S.; Zhelezнова, T. Yu.; Andryukhova, K. V.; Fisyuk, A. S.; Pron, A.; Domagala, W. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2017**, 19, 30261.
18. Irgashev, R. A.; Kazin, N. A.; Rusinov, G. L.; Charushin, V. N. *Tetrahedron Lett.* **2017**, 58, 3139.
19. Irgashev, R. A.; Kazin, N. A.; Rusinov, G. L.; Charushin, V. N. *Beilstein J. Org. Chem.* **2017**, 13, 1396.
20. Brandsma, L.; Verkruijse, H. D. *Synth. Commun.* **1988**, 18, 1763.
21. Gronowitz, S.; Raznikiewicz, T. *Org. Synth. Coll. Vol.* **1973**, 5, 149.
22. Kostyuchenko, A. S.; Averkov, A. M.; Fisyuk, A. S. *Org. Lett.* **2014**, 16, 1833.
23. Kotwica, K.; Kurach, E.; Louarn, G.; Kostyuchenko, A. S.; Fisyuk, A. S.; Zagorska, M.; Pron, A. *Electrochim. Acta.* **2013**, 111, 491.
24. Konovalov, A. I.; Antipin, I. S.; Burirov, V. A.; Madzhidov, T. I.; Kurbangalieva, A. R.; Nemtarev, A. V.; Solovieva, S. E.; Stoikov, I. I.; Mamedov, V. A.; Zakharova, L. Ya.; Gavrilo, E. L.; Sinyashin O. G.; Balova, I. A.; Vasilyev, A. V.; Zenkevich, I. G.; Krasavin, M. Yu.; Kuznetsov, M. A.; Molchanov, A. P.; Novikov, M. S.; Nikolaev, V. A.; Rodina, L. L.; Khlebnikov, A. F.; Beletskaya I. P.; Vatsadze, S. Z.; Gromov, S. P.; Zyk, N. V.; Lebedev, A. T.; Lemenovskii, D. A.; Petrosyan, V. S.; Nenaïdenko, V. G.; Negrebetskii, V. V.; Baukov, Yu. I.; Shmigol', T. A.; Korlyukov, A. A.; Tikhomirov, A. S.; Shchekotikhin, A. E.; Traven', V. F.; Voskresenskii, L. G.; Zubkov, F. I.; Golubchikov, O. A.; Semeikin, A. S.; Berezin, D. B.; Stuzhin, P. A.; Filimonov, V. D.; Krasnokutskaya, E. A.; Fedorov, A. Yu.; Nyuchev, A. V.; Orlov, V. Yu.; Begunov, R. S.; Rusakov, A. I.; Kolobov, A. V.; Kofanov, E. R.; Fedotova, O. V.; Egorova, A. Yu.; Charushin, V. N.; Chupakhin, O. N.; Klimochkin, Yu. N.; Osyanin, V. A.; Reznikov, A. N.; Fisyuk, A. S.; Sagitullina, G. P.; Aksenov, A. V.; Aksenov, N. A.; Grachev, M. K.; Maslennikova, V. I.; Koroteev, M. P.; Brel', A. K.; Lisina, S. V.; Medvedeva, S. M.; Shikhaliev, Kh. S.; Suboch, G. A.; Tovbis, M. S.; Mironovich, L. M.; Ivanov, S. M.; Kurbatov, S. V.; Kletskii, M. E.; Burov, O. N.; Kobrakov, K. I.; Kuznetsov, D. N. *Russ. J. Org. Chem.* **2018**, 54, 157. [*Журн. орган. химии* **2018**, 54, 161.]
25. Kostyuchenko, A. S.; Drozdova, E. A.; Fisyuk, A. S. *Chem. Heterocycl. Compd.* **2017**, 53, 92. [Химия гетероцикл. соединений **2017**, 53, 92.]
26. Casson, S.; Kociejński, P. C. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1994**, 1187.
27. Tanaka, K.; Takimiya, K.; Otsubo, T.; Kawabuchi, K.; Kajihara, S.; Harima, Y. *Chem. Lett.* **2006**, 35, 592.