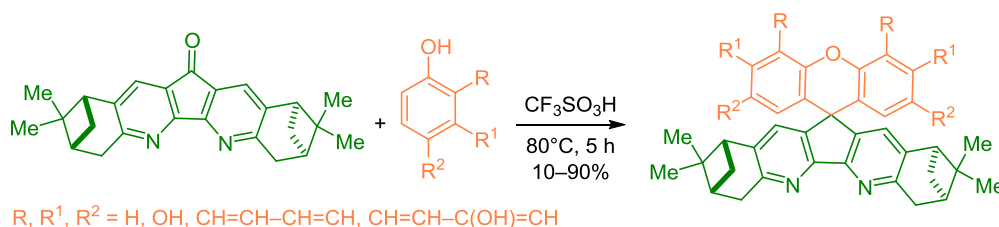


## Синтез хиральных спиросочлененных диазафлуоренов

Юлия П. Устименко<sup>1</sup>, Евгений С. Васильев<sup>1\*</sup>, Сергей Н. Бизяев<sup>1</sup>,  
Татьяна В. Рыбалова<sup>1</sup>, Алексей В. Ткачѳв<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Новосибирский институт органической химии им. Н. Н. Ворожцова СО РАН,  
пр. Академика Лаврентьева, 9, Новосибирск 630090, Россия; e-mail: dtc12@yandex.ru

Поступило 15.06.2020  
Принято 26.08.2020



Под действием трифторметансульфокислоты реакции хирального бисанелированного нопинаном диазафлуоренона с замещенными фенолами и нафтолами приводят к спиропродуктам. Строение резорцинового производного подтверждено данными РСА.

**Ключевые слова:** диазафлуорены, донорно-акцепторные системы, спиросоединения, терпены, хиральные бипиридилы, хиральные пиридины, хиральность, электрофильное алкилирование.

$\pi$ -Сопряженные системы, содержащие фрагмент флуорена, играют важную роль в органической электронике (органические светодиоды,<sup>1a</sup> солнечные батареи,<sup>1b</sup> запоминающие устройства<sup>1c</sup>), а также могут быть основой необычных ароматических систем.<sup>1d</sup> 4,5-Диазафлуорен является гетероциклическим аналогом флуорена и обладает разнообразными возможностями для координации ионов металлов.<sup>2</sup> Однако возможный широкий спектр применений соединений в координационной химии и синтезе полиароматических систем, содержащих фрагмент 4,5-диазафлуорена, ограничен низкой доступностью 4,5-диазафлуореновых производных, например, по сравнению с соответствующими 1,10-фенантролинами и 2,2'-бипиридилами.

Ранее мы предложили метод синтеза аннелированного с нопинаном диазафлуоренона **1**<sup>3a</sup> и исследовали его взаимодействие с рядом *N*-нуклеофилов.<sup>3b</sup> Аннелированные с нопинаном пиридины – удобные хиральные объекты, которые широко исследуются в диастереоселективном синтезе координационных соединений, асимметрическом катализе и супрамолекулярном дизайне.<sup>4</sup> Известно превращение, когда незамещенный диазафлуоренон взаимодействует с фенолами и нафтолами в стехиометрическом соотношении 1:2 при катализе трифторметансульфокислотой с образованием продуктов спиростроения, содержащих ксантеновый и диазафлуореновый фрагменты.<sup>5</sup> Механизм этой реакции представляет собой каскад катионоидных превра-

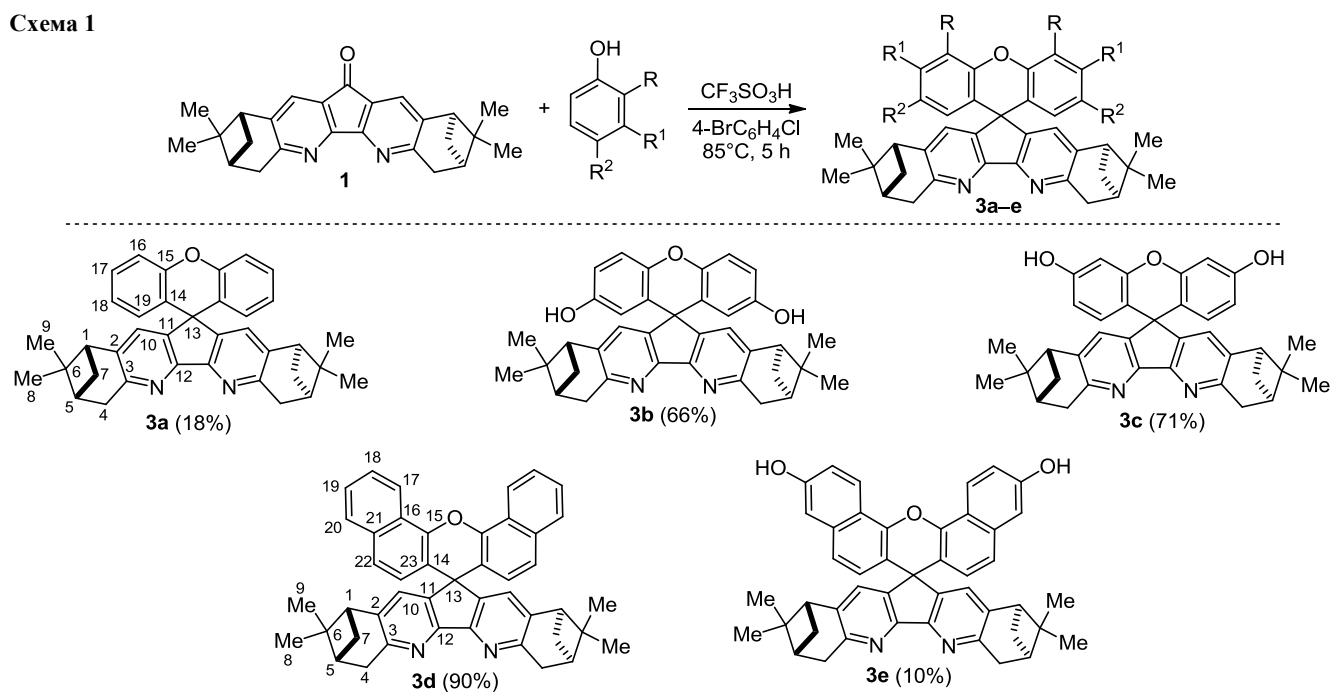
щений.<sup>5</sup> Данный метод позволяет конструировать ароматические донорно-акцепторные спиросистемы, которые широко исследуются благодаря возможности фотоиндуцированного переноса электронов и другим необычным физико-химическим свойствам.<sup>6</sup> Ксантеновые спиросочлененные системы как частный случай донорно-акцепторных спиросистем вызывают большой интерес.<sup>7</sup>

В настоящей работе хиральный диазафлуоренон **1** вводили в реакцию с избытком фенола или нафтола в присутствии избытка трифторметансульфокислоты и *n*-хлорбромбензола в качестве растворителя. При этом были получены спиропродукты со стехиометрией 1:2 (схема 1).

Наилучшие выходы реакции спироциклизации получены в случае 1-нафтола (90%) и резорцина (71%). В случае гидрохинона продукт образовывался с хорошим выходом (66%), а в случае незамещенного фенола и 1,6-дигидросинафталина продукты образовывались с умеренными выходами (18 и 10% соответственно). Не удалось получить желаемого продукта в реакциях с пирокатехином, гваяколом, *o*-метилгидрохиноном, флороглюцином, 1,1'-бинафтолом и 8-гидроксихинолином. Таким образом, хорошие выходы продуктов получены в реакциях с умеренно  $\pi$ -избыточными ароматическими системами.

Молекулярная структура соединения **3c**, по данным РСА, показана на рис. 1. Геометрия диметанцикло-

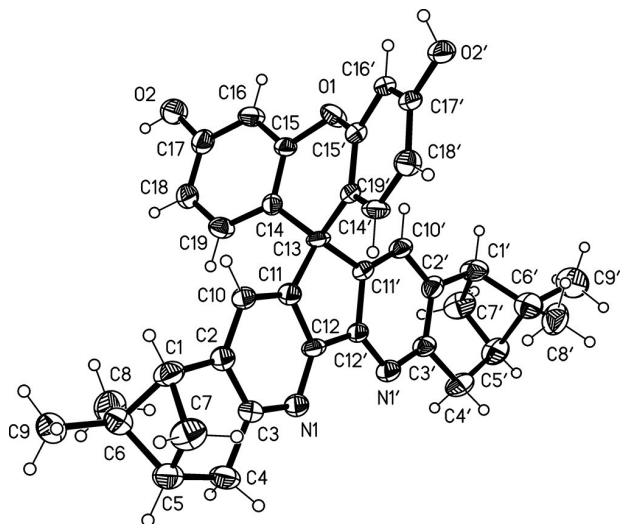
## Схема 1



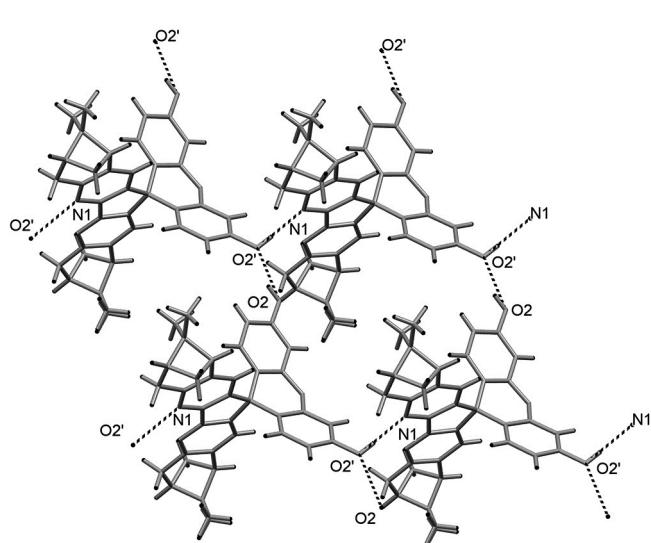
пентадихинолинового фрагмента в структуре **3c** близка к таковой изученных ранее соединений.<sup>3</sup> Spiro-сочлененный ксантеновый фрагмент перегнут по линии, проходящей через атомы O(1) и C(13), угол перегиба ( $\sim 32^\circ$ ) заметно отличается от приведенных в литературе углов перегиба практически плоского 9*H*-ксантена<sup>8</sup> ( $\sim 6^\circ$ ) и 2,7-диацетилксантена<sup>9</sup> ( $\sim 12^\circ$ ). Угол между средней плоскостью ксантенового фрагмента и циклопентадипиридиновым фрагментом  $\sim 87^\circ$ .

В кристалле молекулы соединения **3c** образуют пористую трехмерную структуру с каналами вдоль оси *b*, связываясь межмолекулярными водородными связями O(2')–H(2')O $\cdots$ N(1) (расстояния H $\cdots$ N 1.94, O $\cdots$ N 2.729(5) Å, угол O–H $\cdots$ N  $160^\circ$ ) и O(2)–H(2)O $\cdots$ O(2') (длины связей H $\cdots$ O 1.97, O $\cdots$ O 2.741(5) Å, угол O–H $\cdots$ O  $157^\circ$ ) (рис. 2) в слое, параллельные плоскости *a*, *c*.

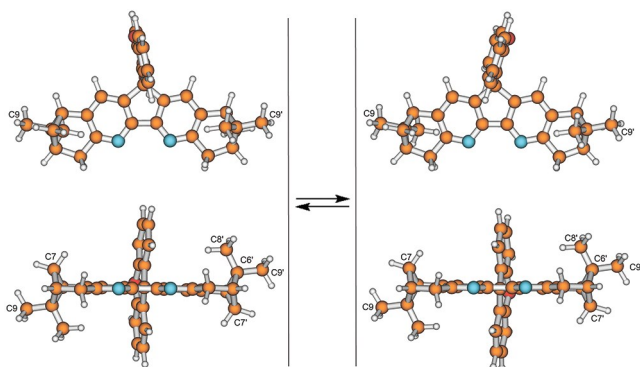
Синтезированные молекулы имеют формальную симметрию  $C_2$  с поворотной осью, проходящей через середину связи C(12)–C(12'), атом C(13) и ксантеновый атом O. Именно этим объясняется "половинный" набор сигналов в спектрах ЯМР. Самой устойчивой формой ксантенового фрагмента является изогнутая форма (как в данных РСА). В растворе существует быстрый в шкале времени ЯМР вырожденный обмен двух тождественных изогнутых форм (рис. 3). В результате такого обмена фрагменты C(1)–C(2)–C(3)–C(4) и C(1')–C(2')–C(3')–C(4') становятся идентичными. Сравнение спектров ЯМР соединения **3c** (для которого есть данные РСА) со спектрами остальных продуктов позволяет заключить, что все они имеют одинаковую спироциклическую конструкцию. Подтверждением этого являются практически идентичные спектральные



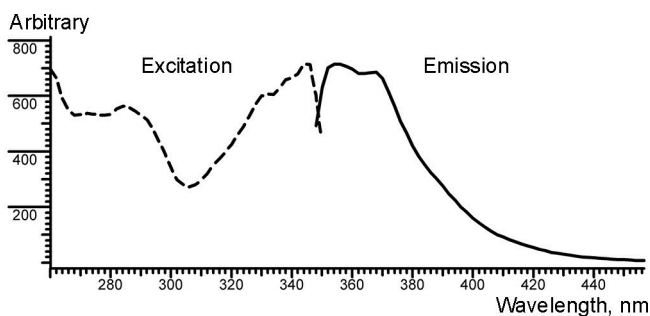
**Рисунок 1.** Молекулярная структура соединения **3c** в представлении атомов эллипсоидами тепловых колебаний с 30% вероятностью.



**Рисунок 2.** Фрагмент кристаллической упаковки соединения **3c** (вид вдоль оси *b*).



**Рисунок 3.** Предполагаемый обменный процесс в растворе соединения **3c**. Геометрия оптимизована в рамках DFT.



**Рисунок 4.** Спектр фотолюминесценции соединения **3e**. Спектр возбуждения показан пунктиром.

параметры диазафлуоренового фрагмента и наличие во всех соединениях четвертичного  $sp^3$ -гибридизованного атома углерода C-13 (в спектрах ЯМР  $^{13}\text{C}$  – малоинтенсивный сигнал в области 48.3–51.1 м. д.)

Растворы всех полученных соединений обладают фотолюминесценцией. Общий их вид почти не меняется при варьировании ксантеновой части и представляет собой широкую полосу в области 360–370 нм. На рис. 4 приведены спектры возбуждения и люминесценции соединения **3e** в  $\text{CHCl}_3$ .

Полученные соединения представляют собой сольваты с  $\text{CHCl}_3$  (по данным PCA для соединения **3c** и из данных спектров ЯМР, записанных не в  $\text{CDCl}_3$ ), которые быстро разрушаются на воздухе (кристаллы после удаления маточного раствора мутнеют и растрескиваются). Данные элементного анализа имели хорошую сходимость только при учете сольватных воды и хлороформа, а приводимые температуры плавления являются оценочными, поскольку неясно, относятся ли эти данные к сольватам или к индивидуальным веществам.

Таким образом, нами получена серия хиральных спиродиазафлуоренов, обладающих фиолетовой фотолюминесценцией в растворе, которые в дальнейшем мы планируем исследовать в органической электронике.

### Экспериментальная часть

ИК спектры записаны на спектрофотометре Bruker TENSOR 27 в KBr ( $c$  0.25%). УФ спектры записаны на инструменте Agilent Technologies 8453, концентрация  $10^{-4}$  М. Спектры возбуждения и люминесценции зарегистрированы в растворе  $\text{CHCl}_3$  на флуориметре Varian Cary Eclipse при комнатной температуре при среднем

времени 0.1–0.5 с, концентрация  $10^{-5}$  М. Спектры ЯМР  $^1\text{H}$  записаны в растворах ( $c$  20–40 мг/мл) на спектрометрах Bruker DRX-500, Avance 400 или Avance 300 (500, 400 и 300 МГц соответственно). Спектры ЯМР  $^{13}\text{C}$  записаны на спектрометрах Bruker DRX-500 или Avance 400 (125 и 100 МГц соответственно). Внутренние стандарты для спектров ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  – сигналы растворителя ( $\text{CDCl}_3$ : 7.24 м. д. для ядер  $^1\text{H}$ , 76.9 м. д. для ядер  $^{13}\text{C}$ ;  $\text{DMCO}-d_6$ : 2.50 м. д. для ядер  $^1\text{H}$ , 39.5 м. д. для ядер  $^{13}\text{C}$ ;  $\text{Me}_2\text{CO}-d_6$ : 2.05 м. д. для ядер  $^1\text{H}$ , 29.8 м. д. для ядер  $^{13}\text{C}$ ; пиридин- $d_5$ : 7.19 м. д. для ядер  $^1\text{H}$ , 123.5 м. д. для ядер  $^{13}\text{C}$ ). Отнесение сигналов в спектрах ЯМР  $^{13}\text{C}$  сделано на основании расчетов в рамках DFT (растворитель  $\text{CHCl}_3$ ). Масс-спектры записаны спектрометре Thermo Electron DFS (ионизация ЭУ, 70 эВ). Оптическое вращение измерено на поляриметре PoLAArg 3005, длина волны линии D спектра натрия 589 нм. Данные элементного анализа сжигания получены на CHNS-анализаторе EA-3000, HEKAtech GmbH. Температуры плавления определены на Mettler Toledo FP900 Thermosystem. Для колоночной хроматографии использован силикагель Merck (63–100 мкм). Контроль за ходом реакций осуществлен по спектрам ЯМР  $^1\text{H}$  реакционных смесей и методом ТСХ на пластинах Сорбфил (визуализация хроматограмм в парах иода или УФ свете).

**Получение соединений 3a–e** (общая методика). В ампулу к 500 мг 1-бром-4-хлорбензола добавляют 50 мг (0.13 ммоль) диазафлуоренона **1**, 0.65 ммоль соответствующего фенола или нафтаола и 0.12 мл (1.3 ммоль)  $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ . Перемешивают в течение 5 ч при температуре  $85^\circ\text{C}$  в атмосфере воздуха (в случае соединений **3a–d**) или в запаянной ампуле (в случае соединения **3e**). Реакцию контролируют методом ТСХ. После завершения реакции реакционную смесь охлаждают до комнатной температуры, медленно добавляют 5% водный раствор KOH (до pH >9) и экстрагируют  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , сушат над  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , упаривают при пониженном давлении. Полученную смесь очищают методом колоночной хроматографии, элюент петролейный эфир –  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  – EtOAc, 3:1:1.

**(1R,3R,8R,10R)-2,2,9,9-Тетраметил-1,2,3,4,7,8,9,10-октагидроспиро[[1,3:8,10]диметаноциклопента-[1,2-*b*:5,4-*b'*]дихинолин-12,9'-ксантен] (3a).** Выход 22 мг (18%). Белые кристаллы. Т. пл.  $151.4^\circ\text{C}$  ( $\text{CHCl}_3$ ).  $[\alpha]_D^{27} -68^\circ$  ( $c$  0.576,  $\text{CHCl}_3$ ). ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 3434, 2923, 1479, 1444, 1394, 1284, 1245, 754. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  (400 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 0.60 (6H, с, 8- $\text{CH}_3$ ); 1.25 (2H, д,  $J = 9.3$ , *pro-R*-7- $\text{CH}_2$ ); 1.32 (6H, с, 9- $\text{CH}_3$ ); 2.01 (уш. с, сольватн.  $\text{H}_2\text{O}$ ); 2.33 (2H, д. д. д. д,  $J = 6.0$ ,  $J = 5.9$ ,  $J = 3.0$ ,  $J = 2.9$ , 5- $\text{CH}$ ); 2.55–2.64 (4H, м, *pro-S*-7- $\text{CH}_2$  и 1- $\text{CH}$ ); 3.28 (4H, д,  $J = 2.4$ , *pro-S*- и *pro-R*-4- $\text{CH}_2$ ); 6.42–6.48 (2H, м, H-18); 6.75–6.83 (2H, м, H-16); 6.97 (2H, с, H-10); 7.16–7.23 (4H, м, H-17,19). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  (100 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ , м. д.: 21.0 (C-8); 25.9 (C-9); 31.8 (C-7); 36.6 (C-4); 39.3 (C-6); 39.9 (C-5); 46.9 (C-1); 49.6 (C-13); 116.8 (C-16); 123.2 (C-14); 123.3 (C-18); 127.6 (C-17); 128.3 (C-19); 129.9 (C-10); 142.1 (C-2); 146.4 (C-15); 151.5 (C-11); 154.7 (C-12); 158.0 (C-3). Масс-спектр,  $m/z$  ( $I_{\text{отн}}$ , %): 523  $[\text{M}+\text{H}]^+$  (40), 522  $[\text{M}]^+$  (100), 507 (33), 479 (19), 435 (9). Найдено,  $m/z$ : 522.2664  $[\text{M}]^+$ .  $\text{C}_{37}\text{H}_{34}\text{N}_2\text{O}$ .

Вычислено,  $m/z$ : 522.2666. Найдено, %: С 76.89; Н 6.71; N 4.89.  $3\text{C}_{37}\text{H}_{34}\text{N}_2\text{O}\cdot\text{CHCl}_3\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ . Вычислено, %: С 76.46; Н 6.36; N 4.78.

**(1R,3R,8R,10R)-2,2,9,9-Тетраметил-1,2,3,4,7,8,9,10-октагидроспиро[[1,3:8,10]диметаноциклопента-[1,2-*b*:5,4-*b'*]дихинолин-12,9'-ксантен]-2',7'-диол (3b).** Выход 48 мг (66%). Белые кристаллы.  $[\alpha]_{\text{D}}^{27} -80^\circ$  ( $c$  0.576, MeOH). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  (500 МГц,  $\text{Me}_2\text{CO}-d_6$ ),  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 0.64 (6H, с, 8- $\text{CH}_3$ ); 1.24 (2H, д,  $J = 9.5$ , *pro-R*-7- $\text{CH}_2$ ); 1.38 (6H, с, 9- $\text{CH}_3$ ); 2.39 (2H, д. д. д. д,  $J = 6.0$ ,  $J = 5.9$ ,  $J = 3.0$ ,  $J = 2.9$ , 5- $\text{CH}$ ); 2.71 (2H, д. т,  $J = 9.5$ ,  $J = 5.7$ , *pro-S*-7- $\text{CH}_2$ ); 2.78 (2H, д,  $J = 5.7$ , 1- $\text{CH}$ ); 3.21 (4H, д,  $J = 2.9$ , *pro-S*- и *pro-R*-4- $\text{CH}_2$ ); 5.85 (2H, д,  $J = 2.9$ , Н-19); 6.74 (2H, д. д,  $J = 8.8$ ,  $J = 2.9$ , Н-17); 7.07 (2H, с, Н-10); 7.08 (2H, д,  $J = 8.9$ , Н-16); 7.86 (2H, с, 2- $\text{OH}$ ); 8.01 (с, сольватн.  $\text{CHCl}_3$ ). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  (126 МГц,  $\text{Me}_2\text{CO}-d_6$ ),  $\delta$ , м. д.: 21.5 (С-8); 26.2 (С-9); 32.7 (С-7); 37.5 (С-4); 40.1 (С-6); 41.0 (С-5); 47.6 (С-1); 51.1 (С-13); 113.2 (С-17); 116.9 (С-19); 118.5 (С-16); 124.3 (С-14); 130.5 (С-10); 142.7 (С-2); 146.3 (С-15); 147.5 (С-11); 153.8 (С-18); 156.1 (С-12); 158.3 (С-3). Найдено,  $m/z$ : 554.2560  $[\text{M}]^+$ .  $\text{C}_{37}\text{H}_{34}\text{N}_2\text{O}_3$ . Вычислено,  $m/z$ : 554.2564. Найдено, %: С 70.58; Н 5.58; N 4.37.  $3\text{C}_{37}\text{H}_{34}\text{N}_2\text{O}_3\cdot 2\text{CHCl}_3\cdot \text{H}_2\text{O}$ . Вычислено, %: С 70.66; Н 5.56; N 4.38.

**(1R,3R,8R,10R)-2,2,9,9-Тетраметил-1,2,3,4,7,8,9,10-октагидроспиро[[1,3:8,10]диметаноциклопента-[1,2-*b*:5,4-*b'*]дихинолин-12,9'-ксантен]-3',6'-диол (3c).** Выход 51 мг (71%). Белые кристаллы. Т. пл. 308.6 °С ( $\text{CHCl}_3$ ).  $[\alpha]_{\text{D}}^{27} -61^\circ$  ( $c$  0.256, MeOH). ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 3378, 3278, 2925, 1612, 1500, 1454, 1396, 1247, 1162, 1101, 991, 754. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  (500 МГц,  $\text{DMCO}-d_6$ ),  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 0.56 (6H, с, 8- $\text{CH}_3$ ); 1.17 (2H, д,  $J = 9.5$ , *pro-R*-7- $\text{CH}_2$ ); 1.33 (6H, с, 9- $\text{CH}_3$ ); 2.33 (2H, д. д. д. д,  $J = 6.0$ ,  $J = 5.7$ ,  $J = 3.1$ ,  $J = 2.6$ , 5- $\text{CH}$ ); 2.63 (2H, д. д. д,  $J = 10.2$ ,  $J = 6.0$ ,  $J = 5.7$ , *pro-S*-7- $\text{CH}_2$ ); 2.75 (2H, д. д,  $J = 5.7$ ,  $J = 5.7$ , 1- $\text{CH}$ ); 3.11 (2H, д. д,  $J = 17.8$ ,  $J = 2.5$ , *pro-R*- или *pro-S*-4- $\text{CH}_2$ ); 3.14 (2H, д. д,  $J = 17.8$ ,  $J = 2.8$ , *pro-S*- или *pro-R*-4- $\text{CH}_2$ ); 6.08 (2H, д,  $J = 8.6$ , Н-18); 6.29 (2H, д. д,  $J = 8.6$ ,  $J = 2.5$ , Н-16); 6.58 (2H, д,  $J = 2.4$ , Н-19); 7.01 (2H, с, Н-10); 8.30 (1H, с, сольватн.  $\text{CHCl}_3$ ); 9.64 (2H, с, OH). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  (126 МГц,  $\text{DMCO}-d_6$ ),  $\delta$ , м. д.: 20.9 (С-8); 25.7 (С-9); 31.5 (С-7); 36.2 (С-4); 38.9 (С-6); 39.5 (С-5); 45.8 (С-1); 48.3 (С-13); 102.7 (С-16); 111.8 (С-18); 113.1 (С-14); 127.7 (С-10); 129.4 (С-19); 141.4 (С-2); 146.9 (С-15); 151.8 (С-11); 154.4 (С-12); 156.6 (С-17); 157.5 (С-3). Найдено,  $m/z$ : 554.2567  $[\text{M}]^+$ .  $\text{C}_{37}\text{H}_{34}\text{N}_2\text{O}_3$ . Вычислено,  $m/z$ : 554.2564. Найдено, %: С 65.20; Н 5.44; N 3.92.  $2\text{C}_{37}\text{H}_{34}\text{N}_2\text{O}_3\cdot 2\text{CHCl}_3\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ . Вычислено, %: С 65.10; Н 5.46; N 4.00.

**(1R,3'R,8'R,10'R)-2',2',9',9'-Тетраметил-1',2',3',4',7',8',9',10'-октагидроспиро[дibenзо[*c,h*]ксантен-7,12'-[1,3:8,10]диметаноциклопента[2,1-*b*:3,4-*b'*]дихинолин] (3d).** Выход 77 мг (90%). Оранжевые кристаллы. Т. пл. 284.9 °С ( $\text{CHCl}_3$ ).  $[\alpha]_{\text{D}}^{27} -39^\circ$  ( $c$  0.191,  $\text{CHCl}_3$ ). ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 3428, 2921, 1567, 1396, 1365, 1245, 1209, 1103, 794, 773. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  (400 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 0.59 (6H, с, 8- $\text{CH}_3$ ); 1.25 (2H, д,  $J = 9.2$ , *pro-R*-7- $\text{CH}_2$ ); 1.29 (6H, с, 9- $\text{CH}_3$ ); 1.91 (уш. с, сольватн.  $\text{H}_2\text{O}$ ), 2.34 (2H, д. д. д. д,  $J = 6.1$ ,  $J = 5.9$ ,  $J = 3.2$ ,  $J = 2.8$ , 5- $\text{CH}$ ); 2.54 (2H, д,  $J = 5.6$ , 1- $\text{CH}$ ); 2.58 (2H, д. т,  $J = 10.2$ ,  $J = 5.7$ , *pro-S*-7- $\text{CH}_2$ ); 3.32 (4H, д,  $J = 2.9$ , *pro-S*- и *pro-R*-4- $\text{CH}_2$ );

6.47 (2H, д,  $J = 8.6$ , Н-23); 6.98 (2H, с, Н-10); 7.30 (2H, д,  $J = 8.6$ , Н-18); 7.55 (2H, д. д. д,  $J = 8.1$ ,  $J = 7.0$ ,  $J = 1.2$ , Н-19); 7.69 (2H, д. д. д,  $J = 8.2$ ,  $J = 6.9$ ,  $J = 1.1$ , Н-22); 7.76 (2H, д,  $J = 8.1$ , Н-20); 8.74 (2H, д,  $J = 8.3$ , Н-17). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  (100 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ , м. д.: 21.0 (С-8), 25.9 (С-9); 31.8 (С-7); 36.8 (С-4); 39.4 (С-6); 40.0 (С-5); 47.0 (С-1); 49.7 (С-13); 116.5 (С-14); 121.5 (С-17); 123.2 (С-22); 124.5 (С-16); 125.1 (С-18); 126.3 (С-19); 126.7 (С-23); 127.6 (С-20); 130.4 (С-10); 133.5 (С-21); 142.2 (С-2); 146.2 (С-15); 147.3 (С-11); 155.1 (С-12); 158.2 (С-3). Найдено,  $m/z$ : 622.2978  $[\text{M}]^+$ .  $\text{C}_{45}\text{H}_{38}\text{N}_2\text{O}$ . Вычислено,  $m/z$ : 622.2979. Найдено, %: С 85.39; Н 6.13; N 4.47.  $\text{C}_{45}\text{H}_{38}\text{N}_2\text{O}$ . Вычислено, %: С 86.78; Н 6.15; N 4.50.

**(1'R,3'R,8'R,10'R)-2',2',9',9'-тетраметил-1',2',3',4',7',8',9',10'-октагидроспиро[дibenзо[*c,h*]ксантен-7,12'-[1,3:8,10]диметаноциклопента[2,1-*b*:3,4-*b'*]дихинолин]-3,11-диол (3e).** Выход 8 мг (10%). Кристаллы кремневого цвета.  $[\alpha]_{\text{D}}^{27} -87^\circ$  ( $c$  0.187, EtOH). ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 3370, 2970, 2920, 2869, 2230, 1890, 1640, 1594, 1555, 1478, 1470, 1425, 1395, 1258, 1215, 1186, 1100, 1070, 930, 860, 820, 798. УФ спектр ( $\text{CHCl}_3$ ),  $\lambda_{\text{max}}$ , нм ( $\lg \epsilon$ ): 238 (4.84), 285 (4.42), 331 (4.42), 339 (4.45), 346 (4.80). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  (400 МГц,  $\text{CDCl}_3\text{-Py}-d_5$ , 3:1),  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 0.59 (6H, с, 8,9- $\text{CH}_3$ ); 1.21 (2H, д,  $J = 9.0$ , *pro-R*-7- $\text{CH}_2$ ); 1.26 (6H, с, 8,9- $\text{CH}_3$ ); 2.26–2.36 (2H, м, 5- $\text{CH}$ ); 2.51 (2H, д. д. д,  $J = 9.5$ ,  $J = 5.6$ ,  $J = 5.6$ , *pro-S*-7- $\text{CH}_2$ ); 2.56 (2H, д. д,  $J = 5.6$ ,  $J = 5.6$ , 1- $\text{CH}$ ); 3.39 (4H, с, 4- $\text{CH}_2$ ); 4.65 (уш. с, сольватн.  $\text{H}_2\text{O}$ ); 6.42 (2H, д,  $J = 8.7$ , Н-23); 7.04 (2H, с, Н-10); 7.11 (2H, д,  $J = 8.7$ , Н-22); 7.25 (2H, д,  $J = 2.2$ , Н-20); 7.52 (2H, д. д,  $J = 9.0$ ,  $J = 2.2$ , Н-18); 8.76 (2H, д,  $J = 9.0$ , Н-17); 11.82 (2H, уш. с, OH). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  (100 МГц,  $\text{CDCl}_3\text{-Py}-d_5$ , 3:1),  $\delta$ , м. д.: 21.4 (С-8); 26.2 (С-9); 32.3 (С-7); 37.3 (С-4); 40.0 (С-6); 40.4 (С-5); 47.3 (С-1); 50.0 (С-13); 110.2 (С-20); 113.9 (С-14); 119.3 (С-18); 119.5 (С-16); 122.3 (С-22); 123.8 (С-17); 125.8 (С-23); 131.0 (С-10); 136.0 (С-21); 142.6 (С-2); 147.0 (С-15); 148.2 (С-11); 155.7 (С-19); 157.7 (С-12); 158.3 (С-3). Масс-спектр,  $m/z$  ( $I_{\text{отн}}$ , %): 654  $[\text{M}]^+$  (93), 639 (32), 561 (37), 368 (19), 329 (33), 300 (97), 232 (36), 207 (82), 190 (54), 84 (100). Найдено,  $m/z$ : 654.2872  $[\text{M}]^+$ .  $\text{C}_{45}\text{H}_{38}\text{O}_3\text{N}_2$ . Вычислено,  $m/z$ : 654.2877.

**Квантово-химические расчеты** методом функционала плотности выполнены с использованием пакета ORCA (ver. 4.1.0).<sup>10</sup> Гибридный обменно-корреляционный функционал PBE0 выбран потому, что он дает хорошие результаты в расчетах гетероатомных производных терпенов.<sup>11</sup> Расчеты проведены в валентно-расщепленном базисном наборе с поляризационными функциями def2-TZVP<sup>12</sup> с использованием вспомогательного базиса def2/J<sup>13</sup> и коррекцией дисперсии в рамках схемы D3BJ (atom-pairwise dispersion correction with the Becke–Johnson damping scheme).<sup>14</sup> Для ускорения расчетов применена аппроксимация RIJCOSX.<sup>15</sup> Параметры экранирования в расчетах химических сдвигов вычислены с использованием калибровочно-инвариантных атомных орбиталей (Gauge Including Atomic Orbitals – GIAOs).

**Рентгеноструктурное исследование соединения 3c.** Кристаллы получены медленным испарением раствора в  $\text{CHCl}_3$ . Монокристалльный рентгеноструктурный эксперимент проведен при температуре 201(2) К

на дифрактометре Bruker Карра APEX II (МоК $\alpha$ -излучение, графитовый монохроматор, CCD-детектор, максимальный угол  $2\theta$  50.4°). Введена поправка на поглощение по программе SADABS (трансмиссия 0.7795–0.8620).<sup>16</sup> Структура расшифрована прямым методом по программе SHELXS-97<sup>17</sup> и уточнена в анизотропно-изотропном (для атомов Н) приближении по программе SHELXL-97.<sup>17</sup> Положения атомов водорода рассчитаны геометрически и уточнены по модели "наездник".

Соединение **3c** в кристалле образует пористую структуру с каналами вдоль оси *b*, заполненными растворителями (CHCl<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>O). На одну молекулу **3c** в независимую часть элементарной ячейки входят две молекулы CHCl<sub>3</sub>, плохо локализующиеся из-за теплового движения. По этой причине нами применена процедура SQUEEZ/PLATON,<sup>18</sup> чтобы исключить вклад растворителя в интенсивности, и проведено уточнение структуры **3c** без учета растворителя, объем каналов на элементарную ячейку составляет ~32%.

Монокристаллы соединения **3c** триклинные: пространственная группа *P*1; *a* 10.245(1), *b* 10.602(1), *c* 11.079(2) Å;  $\alpha$  110.431(6),  $\beta$  115.574(5),  $\gamma$  97.697(6)°; *V* 957.7(2) Å<sup>3</sup>; *Z* 1; C<sub>37</sub>H<sub>34</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·2CHCl<sub>3</sub>;  $d_{\text{выч}}$  0.962 г/см<sup>3</sup>;  $\mu$  0.061 мм<sup>-1</sup>; размер образца 0.36 × 0.20 × 0.10 мм. Всего собрано 6437 независимых отражений, для которых  $wR_2$  0.2094, *S* 0.98, 385 уточняемых параметров (*R* 0.0764 для 4322 отражений с *F* > 4 $\sigma$ ).

Атомные координаты, длины связей и углы депонированы в Кембриджском банке структурных данных (депонент CCDC 2008395).

Файл сопроводительных материалов, содержащий спектры ЯМР <sup>1</sup>H и <sup>13</sup>C, а также спектры фотолуминесценции всех синтезированных соединений и данные расчетов в рамках DFT, доступен на сайте журнала <http://hgs.osi.lv>.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ (грант 18-73-00148).

Авторы выражают благодарность Информационно-вычислительному центру Новосибирского государственного университета за доступ к компьютерному кластеру, а также Химическому исследовательскому центру коллективного пользования СО РАН за проведение спектральных и аналитических измерений.

### Список литературы

- (a) Shahnawaz, S.; Swayamprabha, S. S.; Nagar, M. R.; Yadav, R. A. K.; Gull, S.; Dubey, D. K.; Jou, J.-H. *J. Mater. Chem. C* **2019**, *7*, 7144 (b) Ramki, K.; Venkatesha, N.; Sathiyanc, G.; Thangamuthub, R.; Sakthivel, P. *Org. Electron.* **2019**, *73*, 182. (c) Zhao, Y.-Y.; Sun, W.-J.; Wang, M.-G.; He, J.-H.; Lu, J.-M. *Adv. Mater. Technol.* **2019**, 1900681. (d) Baryshnikov, G. V.; Karaush, N. N.; Minaev, B. F. *Chem. Heterocycl. Compd.* **2014**, *50*, 349. [Химия гетероцикл. соединений **2014**, 381.]
- Annibale, V. T.; Song, D. *Dalton Trans.* **2016**, 45, 32.
- (a) Vasilyev, E. S.; Bagryanskaya, I. Yu.; Tkachev, A. V. *Mendeleev Commun.* **2017**, *27*, 128. (b) Vasilyev, E. S.; Bizyaev, S. N.; Komarov, V. Yu.; Gatilov, Yu. V.; Tkachev, A. V. *Molecules* **2019**, *24*, 3186.
- (a) Solea, A. B.; Wohlhauser, T.; Abbasi, P.; Mongbanziama, Y.; Crochet, A.; Fromm, K. M.; Novitchi, G.; Train, C.; Pilkington, M.; Mamula, O. *Dalton Trans.* **2018**, *47*, 4785. (b) Fukazawa, Y.; Vaganov, V. Y.; Shipilovskikh, S. A.; Rubtsov, A. E.; Malkov, A. V. *Org. Lett.* **2019**, *21*, 4798. (c) Kumbhar, S. V.; Chen, C. *RSC Adv.* **2018**, *8*, 41355.
- Lin, D.; Wei, Y.; Ou, C.; Huang, H.; Xie, L.; Tang, L.; Huang, W. *Org. Lett.* **2016**, *18*, 6220.
- (a) Luo, X.; Li, J.; Zhao, J.; Gu, L.; Qian, X.; Yang, Y. *Chin. Chem. Lett.* **2019**, *30*, 839. (b) Romain, M.; Tondelier, D.; Jeannin, O.; Geffroy, B.; Berthelot, J. R.; Poriel, C. *J. Mater. Chem. C* **2015**, *3*, 9701. (c) Thiery, S.; Tondelier, D.; Geffroy, B.; Jeannin, O.; Rault-Berthelot, J.; Poriel, C.; *Chem.–Eur. J.* **2016**, *22*, 10136. (d) Lu, J.; Zheng, Y.; Zhang, J. *RSC Adv.* **2015**, *5*, 18588. (e) Khan, A.; Wang, Y.-K.; Huang, C.-C.; Kumar, S.; Fung, M.-K.; Jiang, Z.-Q.; Liao, L.-S. *Org. Electron.* **2020**, *77*, 105520. (f) Stanoppi, M.; Lorbach, A. *Dalton Trans.* **2018**, *47*, 10394. (g) Kuklin, S. A.; Konstantinov, I. O.; Peregudov, A. S.; Ostapov, I. E.; Buyanovskaya, A. G.; Toropygin, I. Y.; Khokhlov, A. R.; Zou, Y.; Godovskii, D. Y.; Keshtov, M. L. *Dokl. Chem.* **2019**, *485*, 95. [Докл. АН **2019**, *485*, 311.] (h) Khaidarov, A. R.; Novikov, N. V.; Starova, G. L.; Khlebnikov, A. F.; Novikov, M. S. *Chem. Heterocycl. Compd.* **2018**, *54*, 946. [Химия гетероцикл. соединений **2018**, *54*, 946.]
- (a) Ren, B. Y.; Xu, Q.; Kolaczowski, M.; Sun, C. L.; Ou, C. J.; Sun, Y.; G.; Xie, L. H.; Huang, W. *Dyes Pigm.* **2019**, *160*, 25. (b) Abdellah, I. M.; El-Shafei, A. *J. Photochem. Photobiol., A* **2020**, *387*, 112133. (c) Xu, W.; Qi, Y.; Zhou, K. *Sci. China: Chem.* **2020**, *63*, 526. (d) Hasegawa, M.; Takahashi, S.; Tsukuda, S.; Hirai, T.; Ishii, J.; Yamashina, Y.; Kawamura, Y. *Polymer* **2019**, *169*, 167. (e) Zhao, X.-H.; Xu, Y.-N.; Wu, J.-X.; Zou, G.-D.; Zhang, X.-W. *Dyes Pigm.* **2019**, *168*, 228.
- Carnaby, S.; Hughes, D. S.; Hursthouse, M. B.; Threlfall, T. *CCDC 1023900*; Experimental Crystal Structure Determination, 2014. DOI: 10.5517/cc13cglz.
- Li, W.; Liu, A. L.; Lu, Y.; Du, G. H. *Acta Crystallogr., Sect. E: Struct. Rep. Online* **2006**, *62*, o1770.
- Neese, F. *Wiley Interdiscip. Rev.: Comput. Mol. Sci.* **2012**, *2*, 73.
- (a) Ustimenko, Y. P.; Agafontsev, A. M.; Komarov, V. Y.; Tkachev, A. V. *Mendeleev Commun.* **2018**, *28*, 584. (b) Vasilyev, E. S.; Bizyaev, S. N.; Komarov, V. Y.; Tkachev, A. V. *Mendeleev Commun.* **2019**, *29*, 584. (c) Marenin, K. S.; Agafontsev, A. M.; Bryleva, Y. A.; Gatilov, Y. V.; Glinskaya, L. A.; Piryazev, D. A.; Tkachev, A. V. *ChemistrySelect* **2020**, *5*, 7596.
- Weigend, F.; Ahlrichs, R. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2005**, *7*, 3297.
- Weigend, F. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2006**, *8*, 1057.
- (a) Grimme, S.; Antony, J.; Ehrlich, S.; Krieg, H. *J. Chem. Phys.* **2010**, *132*, 154104. (b) Grimme, S.; Ehrlich, S.; Goerigk, L. *J. Comput. Chem.* **2011**, *32*, 1456.
- Guevara-Vela, J.; Rocha-Rinza, T.; Pendás, A. M. *Theor. Chem. Acc.* **2017**, *136*, 57.
- Sheldrick, G. M. *SADABS, Program for Area Detector Adsorption Correction*; Institute for Inorganic Chemistry, University of Göttingen, 1996.
- Sheldrick, G. M. *SHELX-97. Programs for Crystal Structure Analysis, Release 97-2*; University of Goettingen: Goettingen, 1997.
- Spek, A. L. *J. Appl. Crystallogr.* **2003**, *36*, 7.