

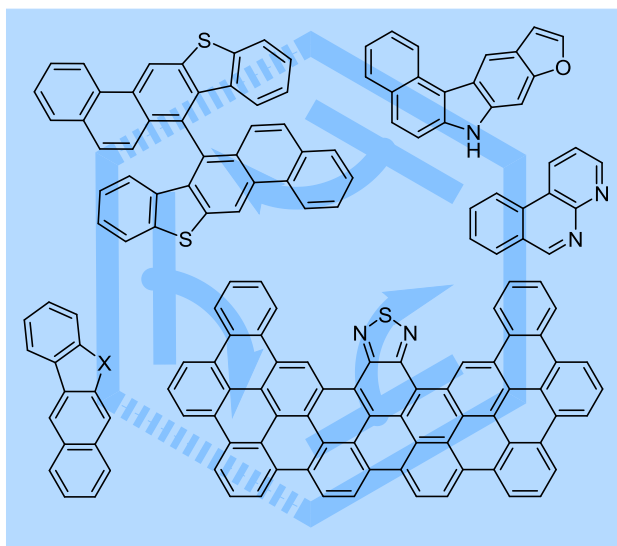
Реакция Дильса–Альдера в синтезе конденсированных гетероциклических ароматических соединений

Ок Тон Дян^{1,2*}, Павел А. Заикин²

¹ Новосибирский государственный университет,
ул. Пирогова, 2, Новосибирск 630090, Россия

² Новосибирский институт органической химии им. Н. Н. Ворожцова СО РАН,
пр. Академика Лаврентьева, 9, Новосибирск 630090, Россия
e-mail: okton.d@gmail.com

Поступило 28.11.2022
Принято после доработки 19.01.2023



В обзоре обобщены литературные данные за последние пять лет по синтезу конденсированных гетероциклических ароматических соединений с помощью реакции Дильса–Альдера, в том числе в составе каскадных превращений, и дегидро-реакции Дильса–Альдера. Во всех упомянутых примерах реакция Дильса–Альдера используется для сборки полициклического остова рассматриваемых молекул.

Ключевые слова: гетероциклические соединения, нанографены, полициклические ароматические соединения, реакция Дильса–Альдера.

Конденсированные гетероциклические ароматические соединения (КГАС) в последние годы привлекают внимание исследователей в качестве потенциальных компонентов для органической электроники, химических сенсоров. Как правило, подходы к конструированию таких полициклических гетероциклов основаны на реакциях конденсации и кросс-сочетания.^{1,2} Такой универсальный подход к синтезу циклических систем, как [4+2]-циклоприсоединение – реакция Дильса–Альдера, находит широкое применение в синтезе конденсированных карбоциклических ароматических соединений. Новые достижения в этой области обобщены в ряде обзоров, опубликованных в последнее время.^{3,4}

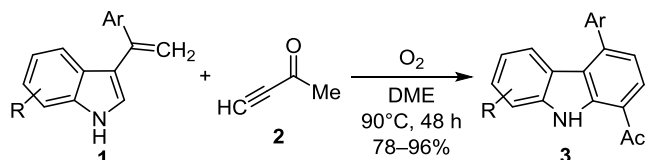
Однако для получения аналогичных соединений гетероциклического ряда данный метод сборки применяется не так активно. В данном обзоре обобщены наиболее значимые результаты в области использования реакции Дильса–Альдера в синтезе КГАС, полученные за последние пять лет. Во всех случаях циклоприсоединение используется для сборки полициклического остова молекул, содержащих три и более конденсированных ароматических циклов.

Классическая реакция Дильса–Альдера

Ряд замещенных 1-ацилкарбазолов **3** был синтезирован с высокими препаративными выходами по

реакции 3-(1-арилвинил)индолов **1** и бут-3-ин-2-она (**2**) в 1,2-диметоксиэтано (DME) (схема 1).⁵ В отличие от известных ранее случаев, реакцию удалось провести без катализа переходными металлами и без добавки окислителей для ароматизации первичного циклоаддукта, которая осуществлялась на воздухе.

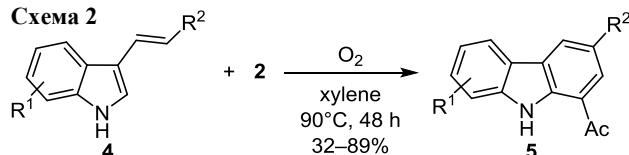
Схема 1



R = H, 5-F, 5-Cl, 5-Br, 5-CN, 5-Me, 6-Me, 6-F, 7-Me;
Ar = 1-naphthyl, Ph, 2-ClC₆H₄, 3-FC₆H₄, 3-MeOC₆H₄,
3,5-Me₂C₆H₃, 4-ClC₆H₄, 4-BrC₆H₄, 4-MeC₆H₄, 4-MeOC₆H₄

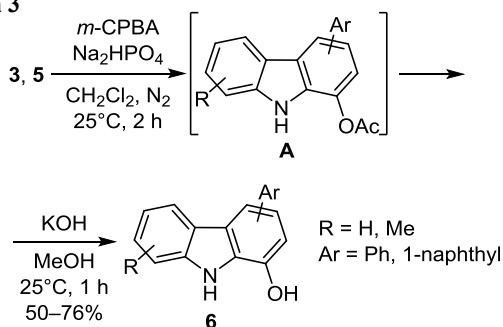
При использовании 3-(2-арилвинил)индолов **4** в качестве диенов наблюдалось существенное уменьшение выходов карбазолов **5**, в случае R¹ = H, R² = 2-тиенил препаративный выход составил всего 32% (схема 2).⁵ Окисление полученных ацетилкарбазолов **3**, **5** до ацетоксикарбазолов **A** по Байеру–Виллигеру при помощи *m*-хлорпероксибензойной кислоты (*m*-CPBA) с последующим гидролизом в одnoreакторном режиме приводило к образованию 1-гидроксикарбазолов **6** с выходами 50–76% по двум стадиям (схема 3).⁵

Схема 2



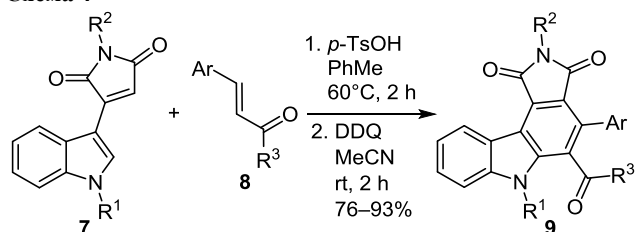
R¹ = H, 4-Cl, 5-OMe, 5-Me, 5-Cl, 5-Br, 5-F, 6-Me, 6-Br, 6-F
R² = H, 4-MeOC₆H₄, 4-MeC₆H₄, 4-*t*-BuC₆H₄, 3-ClC₆H₄, 3-MeOC₆H₄,
2-ClC₆H₄, 2-MeC₆H₄, 1-naphthyl, 2-thienyl

Схема 3



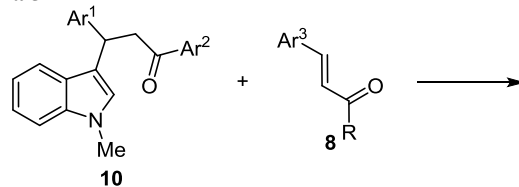
Схожим образом по реакции халконов **8** с 3-(индол-3-ил)малеимидами **7** с последующим одnoreакторным окислением 2,3-дихлор-5,6-дициано-1,4-бензохиноном (DDQ) первичных циклоаддуктов были получены тетрагидропирролокарбазолы **9** (схема 4).⁶ Индолилхалконы, генерируемые *in situ* из индолилкетонов **10** под действием DDQ, также вступали в одnoreакторную реакцию с халконами **8** с меньшими выходами карбазолов **11** (схема 5).⁶

Схема 4



R¹ = H, Me; R² = Me, Ph, Bn
Ar = Ph, 4-MeC₆H₄, 4-ClC₆H₄, 3-O₂NC₆H₄
R³ = Me, Ph, 4-MeC₆H₄, 4-ClC₆H₄, 3-ClC₆H₄

Схема 5



1. DDQ, MeCN, 40°C, 0.5 h
2. *p*-TsOH, MeCN, 90°C, 24 h
3. DDQ, MeCN, rt, 1 h
59–69%

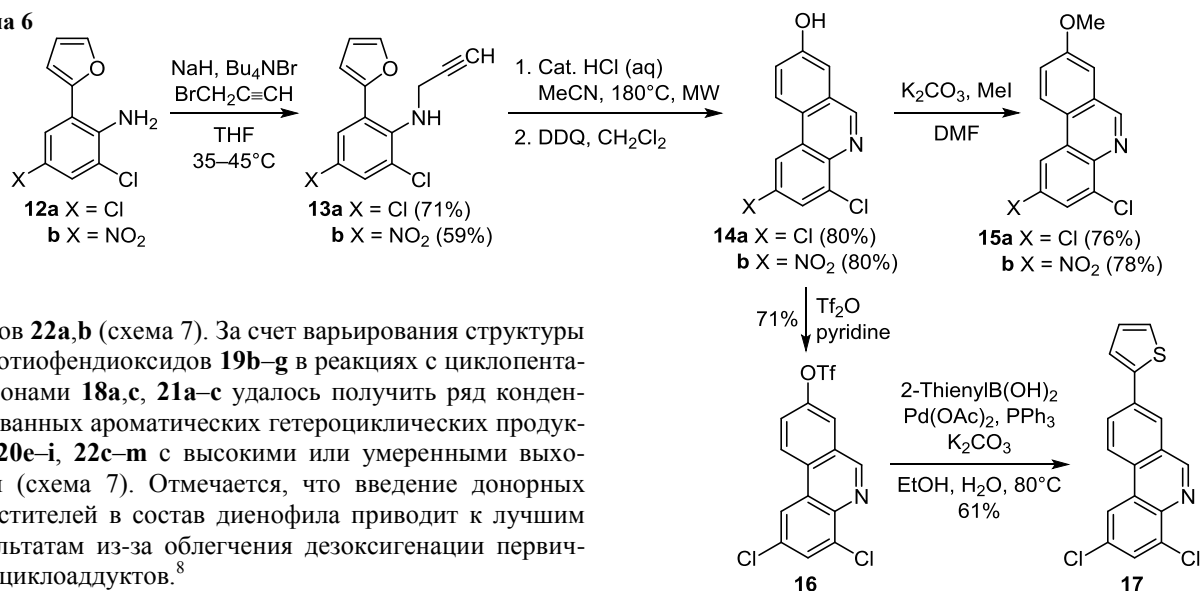
Ar¹ = Ph, 4-MeC₆H₄, 4-ClC₆H₄, 2-ClC₆H₄
Ar² = Ph, 4-MeC₆H₄, 4-ClC₆H₄
Ar³ = Ph, 4-MeC₆H₄, 4-ClC₆H₄, 2-MeC₆H₄, 4-O₂NC₆H₄, 3-ClC₆H₄
R = Me, Ph, 4-MeC₆H₄, 4-ClC₆H₄

По внутримолекулярной реакции Дильса–Альдера фуранового и алкинового фрагментов аддуктов **13a,b**, образованных из фуриланилинов **12a,b**, и пропаргилбромиды, были синтезированы замещенные 8-гидрокси-фенантридины **14a,b** (схема 6).⁷ Наличие в выделенных после одnoreакторной циклизации и ароматизации продуктах **14a,b** гидроксильной группы позволило метилировать их по атому кислорода (продукты **15a,b**), а также ввести трифлатную группу в дихлорпроизводное **14a** с последующим кросс-сочетанием трифлата **16** по Сузуки (продукт **17**).

Тетраарилциклопентадиеноны часто используются в реакции [4+2]-циклоприсоединения в качестве диенов: они позволяют существенно расширить цепь сопряжения молекулы за счет добавления одного бензольного цикла к остову молекулы (после ароматизации первичного циклоаддукта), а также четырех арильных заместителей. Взаимодействие тетраарилциклопентадиенонов **18a–d** с бензотиофендиоксидом (**19a**) приводит к неочевидным результатам: вместо ожидаемых после ароматизации дибензотиофендиоксидов при кипячении в ксилоле образуются тетраарилдибензотиофены **20a–d** (схема 7).⁸

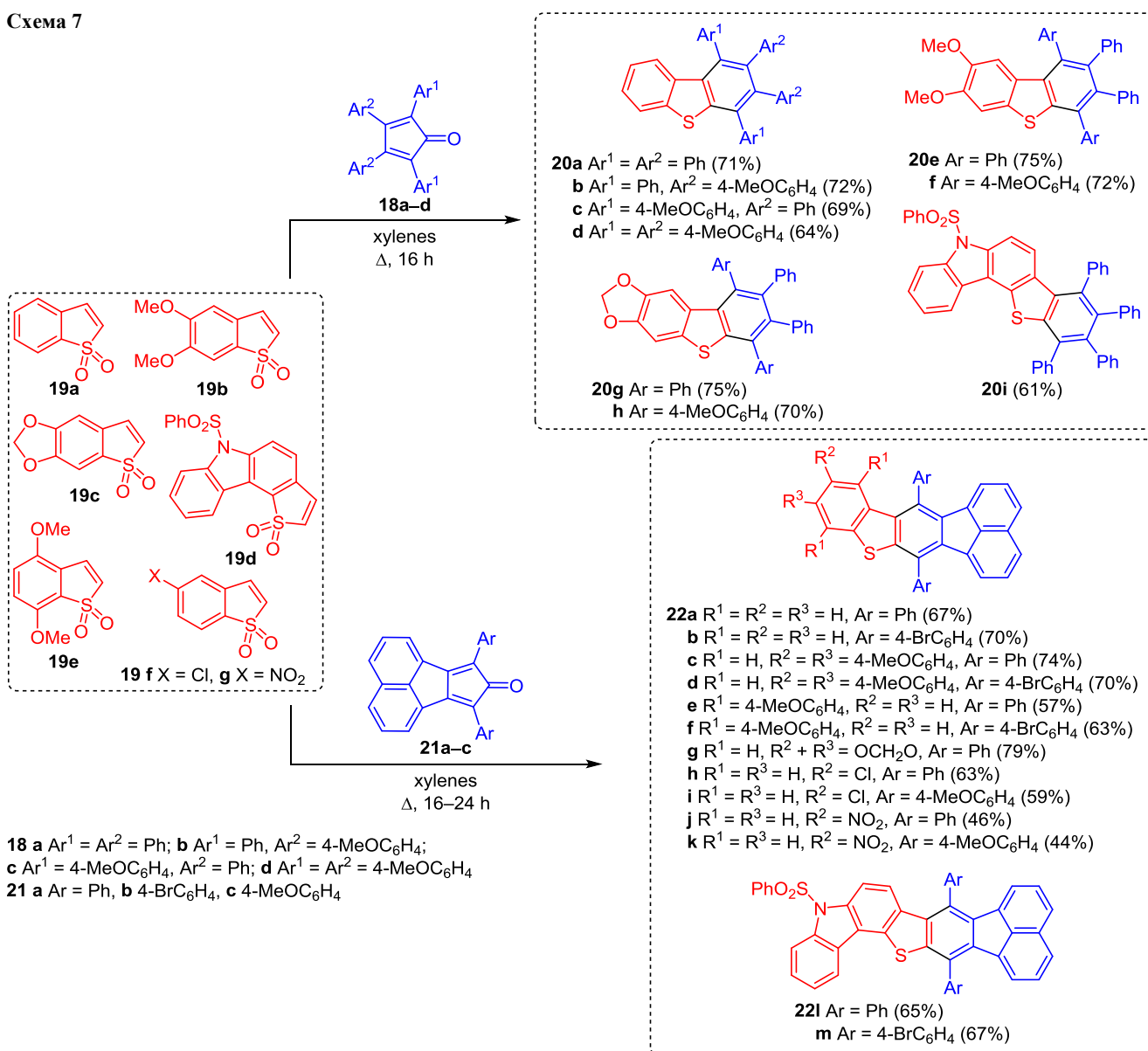
Был изучен механизм подобного превращения и выдвинуто предположение, что реакция протекает с гомолитическим отщеплением гидроксильного радикала. Также было показано, что циклопентааценафтиленоны **21a,b** тоже вступают в реакцию с тиофендиоксидом **19a** с образованием аналогичных ароматических про-

Схема 6



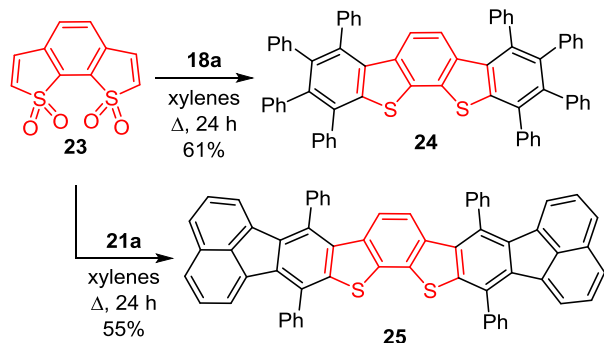
дуктов **22a,b** (схема 7). За счет варьирования структуры бензотиофендиоксидов **19b–g** в реакциях с циклопентадиенами **18a,c**, **21a–c** удалось получить ряд конденсированных ароматических гетероциклических продуктов **20e–i**, **22c–m** с высокими или умеренными выходами (схема 7). Отмечается, что введение донорных заместителей в состав диенофила приводит к лучшим результатам из-за облегчения дезоксигенации первичных циклоаддуктов.⁸

Схема 7



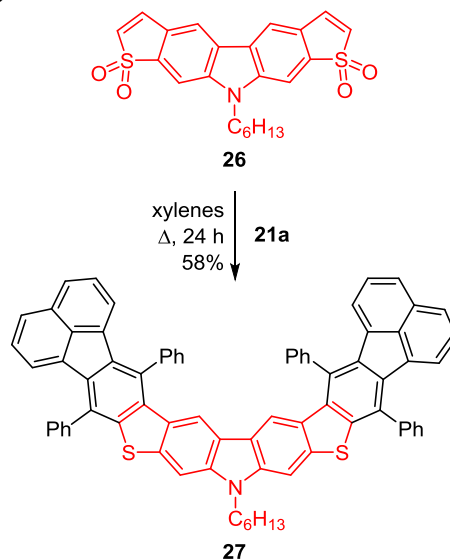
Наконец, на примере бензодитиофентетраоксида **23** и *N*-гексилкарбазолиддитиентетраоксида **26** была продемонстрирована возможность проведения двойного циклоприсоединения с образованием соответствующих протяженных полициклических ароматических продуктов **24**, **25**, **27** (схемы 8, 9).⁸

Схема 8



Пентацен и его производные вызывают значительный интерес как органические полупроводниковые материалы р-типа. *N*-гетероциклические ацены, в частности азапентацены, в свою очередь, являются потенциальными органическими полупроводниками *n*-типа ввиду своего высокого сродства к электрону, а также кристаллической упаковки, способствующей эффективному перекрыванию орбиталей и переносу заряда.⁹ Для синтеза прекурсоров диазапентацена был предложен метод, первая стадия которого заключается

Схема 9



в [4+2]-циклоприсоединении тетрахлордиметоксициклопентадиена **28** к нафтохинону (NQ) с образованием аддукта **29**. Окисление последнего периодатом натрия в присутствии каталитических количеств хлорида рутения приводит к образованию продукта **30** (схема 10).¹⁰

Дикетон **30** выделяется в форме моногидрата **30'**, который вводится в конденсацию с ароматическими 1,2-диаминами **31** с последующей фрагментацией Гроба циклодукта **32**, в результате чего образуются производные диазапентацена **33a–c**, **34–36** (схема 11).

Схема 10

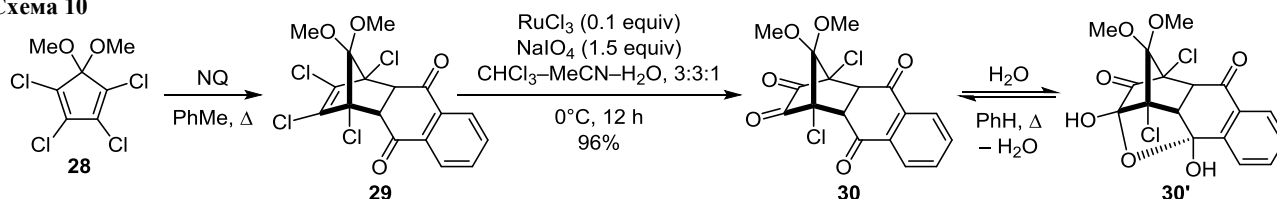


Схема 11

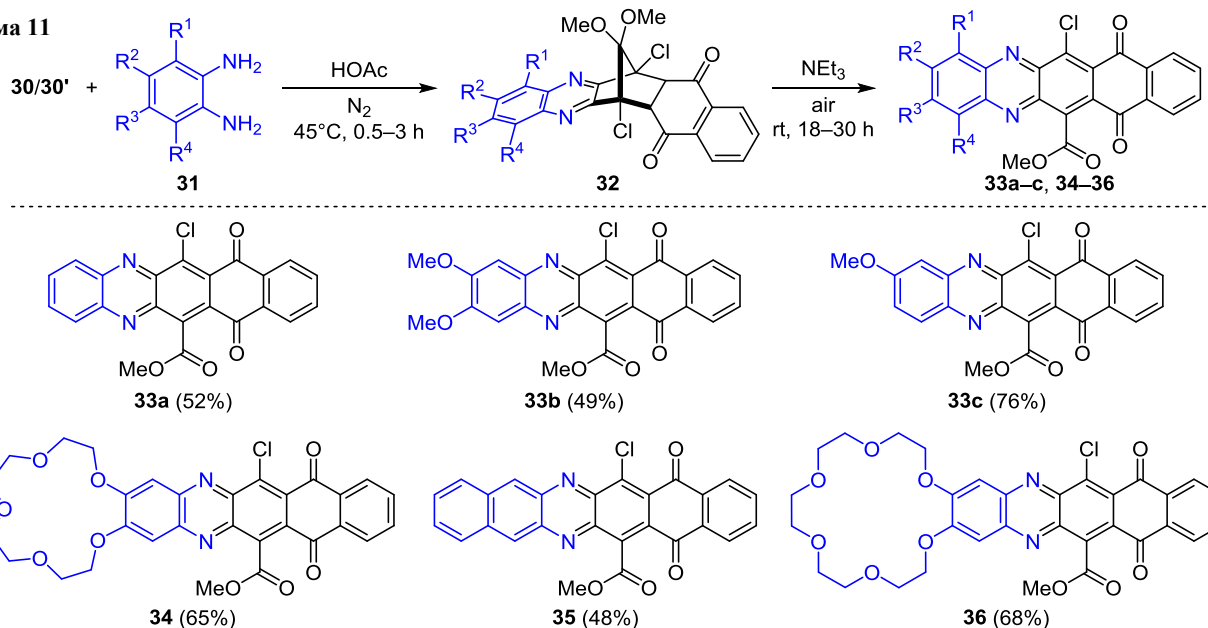
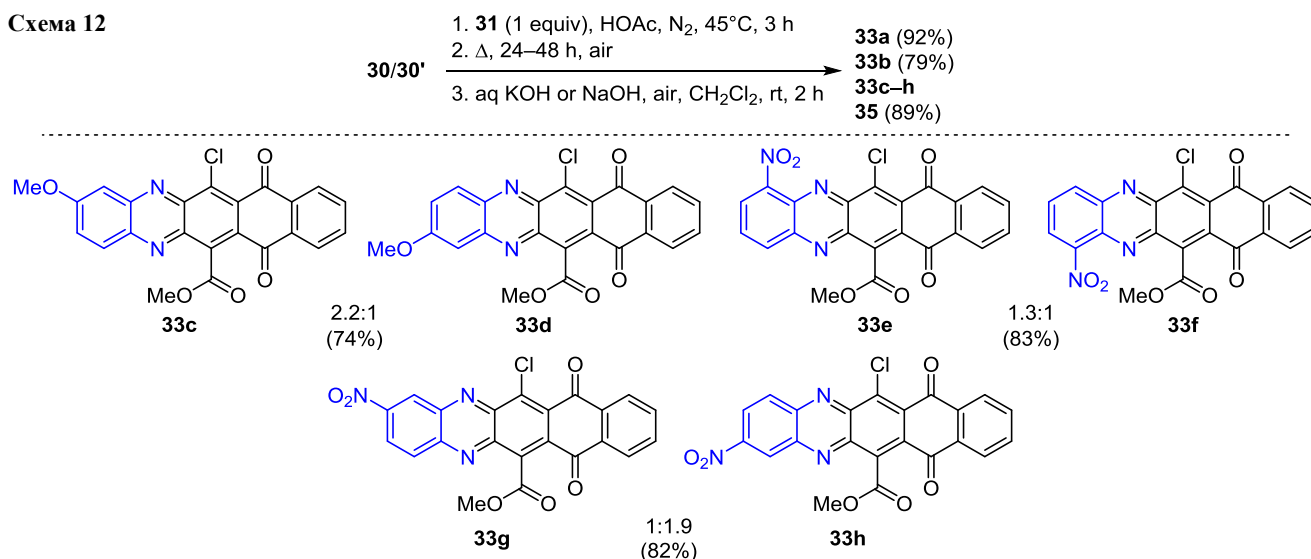


Схема 12



В случае использования несимметричного диамина **31** ($R^2 = \text{OMe}$, $R^3 = \text{H}$) был обнаружен и выделен только продукт *анти*-присоединения **33c**, структура которого подтверждена методом РСА.¹⁰

Для увеличения выхода целевых производных диазапентацена конденсация и фрагментация были проведены в однореакторном режиме без выделения промежуточных продуктов **32** (схема 12). Это позволило достичь препаративных выходов соединений **33a–h**, **35** 74–92% против изначальных 48–76%. В случае несимметричных 1,2-диаминов наблюдалось образование смеси региоизомеров.¹⁰

В контексте органических полупроводников интерес также представляют допированные гетероатомами полиароматические соединения, в частности BN-допированные материалы. Такие соединения **40**, **41** были синтезированы по реакции Дильса–Альдера BN-содержащих диенофилов **37**, **38** с *орто*-хинондиметаном, образующимся *in situ* при термическом разложении 1,4-дигидро-1,2-бензоксаин-3-оксида (**39**) в 1,2,4-трихлорбензоле (TCB) (схема 13).¹¹

Дегидрирование диенофила **37** и его циклоаддукта **40** позволило получить соответствующие азаборанфенантрен **42** и азаборанбензотетрафен **44** с высокими

выходами. Аналогичным методом были получены и соответствующие тетрафеновое и нафтотетрафеновое производные **43**, **45**.¹¹

Реакция Дильса–Альдера в составе каскадных превращений

Реакция Дильса–Альдера может использоваться как элемент многостадийного каскадного превращения. Образование диенового и/или диенофильного фрагмента происходит *in situ*, как в большинстве случаев и ароматизация первичного циклоаддукта. Мы не будем приводить полные схемы механизмов превращений, однако ключевые интермедиаты, участвующие непосредственно в реакции циклоприсоединения, будут указаны на схемах.

Ряд карбазолов **49a,b**, **51a,b** был получен при взаимодействии диметилацетилендикарбоксилата (**48**) или нафтохинона с диеном **50**, образующимся *in situ* в результате конденсации индолов **46a,b** с циклогексаноном (**47**) (схема 14). Попытки авторов использовать альдегиды как карбонильный компонент или бензохинон и тетрацианоэтилен в качестве диенофила не привели к образованию карбазолов.¹²

В качестве диенов для синтеза карбазолов могут также использоваться фураны **58**, образующиеся в ходе конденсации Кнёвенагеля циклических 1,3-дикарбонильных соединений **52a,b** и ароматических альдегидов **53** с последующим [4+1]-циклоприсоединением изоцианидов **54**. Далее фураны **58** вступают в реакцию Дильса–Альдера с *N*-фенилмалеимидом (**55**), выступающим в роли диенофила (схема 15).¹³ С помощью такой четырехкомпонентной реакции был получен обширный ряд конденсированных фталимидов **56**, один из которых был превращен в карбазол **57** с помощью диацетата фенилиода(III) (PIDA) в гексафторизопропанол (HFIP) в присутствии палладиевого катализатора за одну минуту под воздействием микроволнового излучения.

Изоцианиды также были использованы в синтезе обширного (более 40 примеров) ряда фуоро[2,3-*b*]-

Схема 13

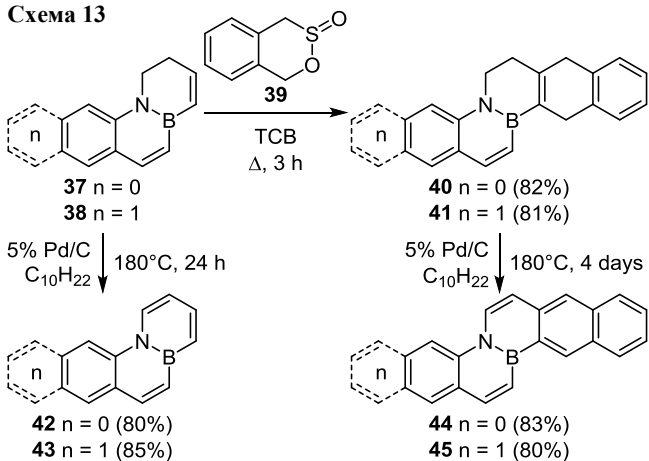


Схема 14

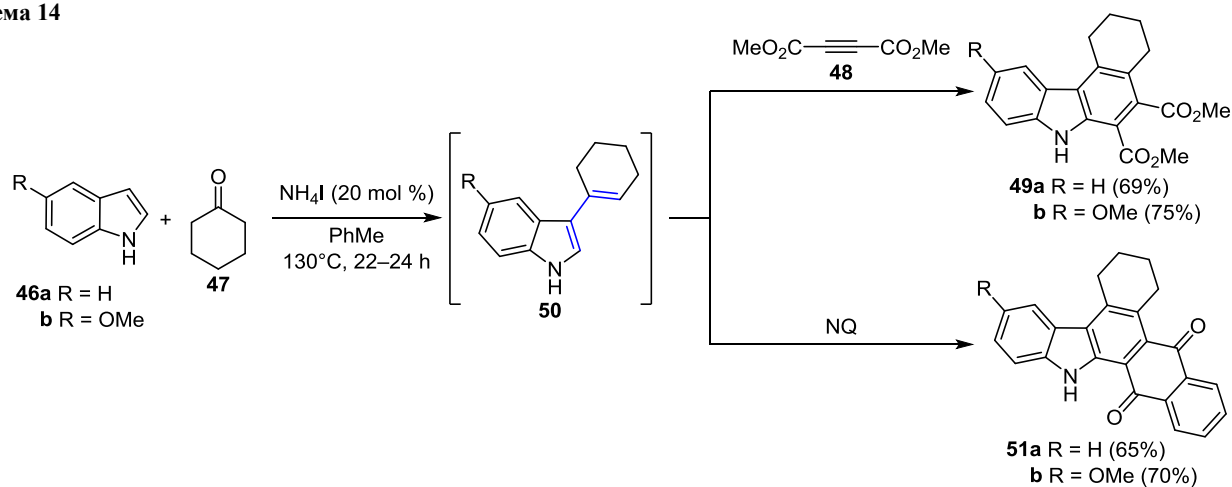
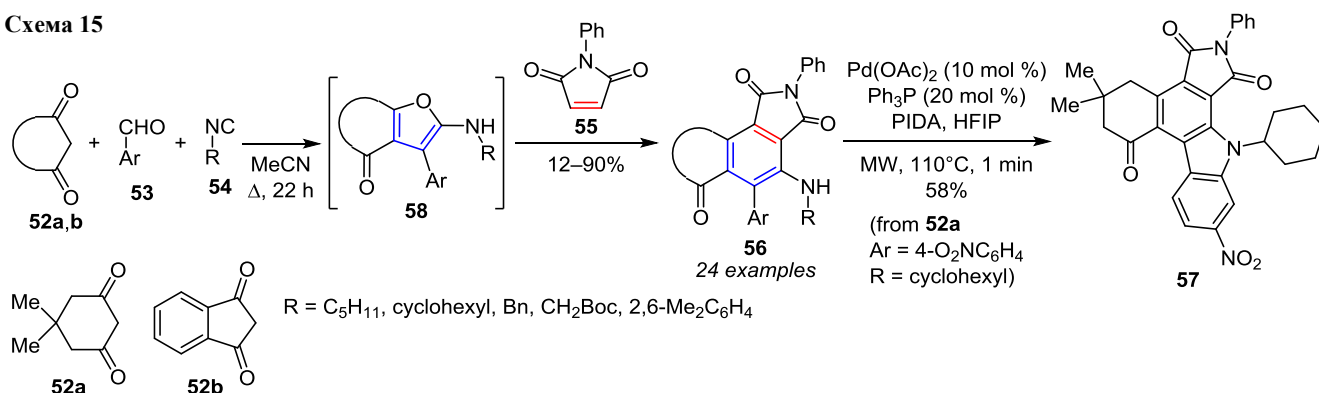


Схема 15



карбазолов **61** в ходе 1,6-присоединения к енинкетонам **59** *o*-алкенилизоцианидов **60** с последующей циклизацией, внутримолекулярным [4+2]-циклоприсоединением и ароматизацией фурилкетениминов **62** (схема 16).¹⁴ Один из фурокарбазолов (R¹ = Me, R² = COMe, R³ = Ph,

R⁴ = CO₂Me, R⁵ = H, n = 0) был синтезирован на граммовой загрузке изоцианида с препаративным выходом 70% после колоночной флеш-хроматографии.

В 2022 г. был предложен метод синтеза карболинов **65** из трифторметилированных кетоиминных эфиров **63** и арилацетиленов **64** под действием основания (схема 17).¹⁵ Последовательно происходят четыре

Схема 16

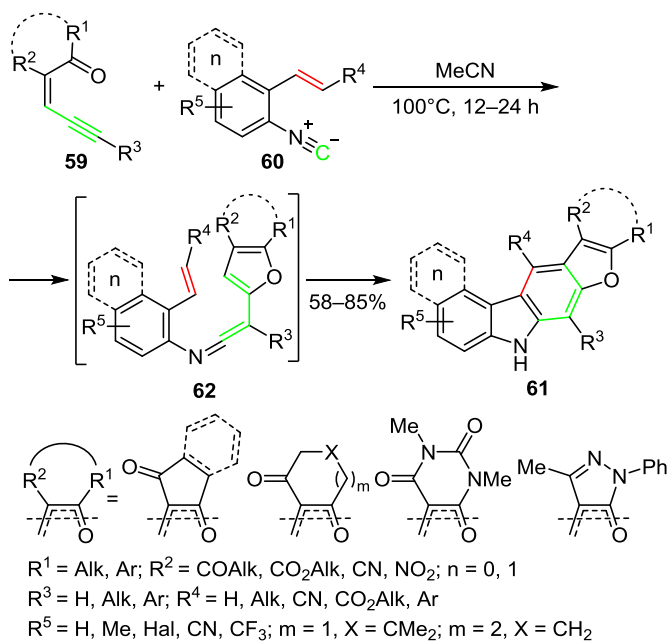
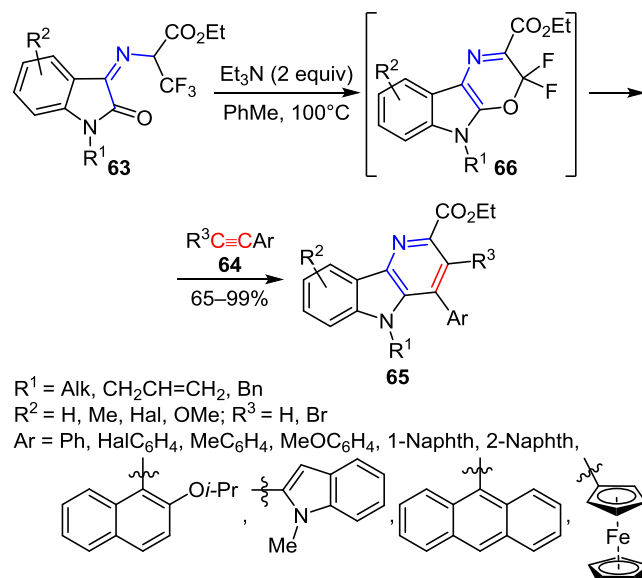


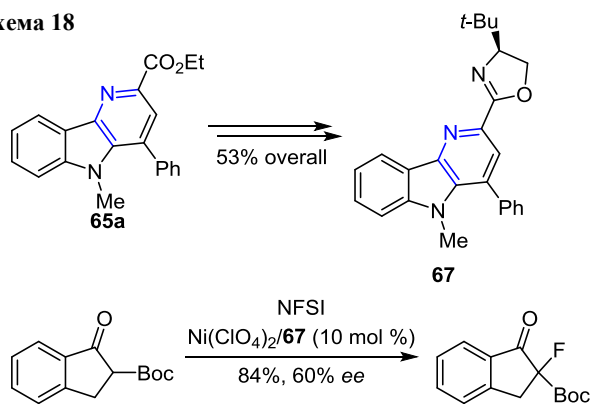
Схема 17



процесса: β -элиминирование HF, электроциклизация, циклоприсоединение ацетилена **64** к интермедиату **66** и циклораспад с отщеплением CF₂O. Метод обеспечивает исключительную региоселективность (соотношение изомеров превышало 20:1 во всех случаях) и высокие выходы продуктов. Ацетилены с объемными ароматическими заместителями также активно участвуют в реакции.

На основе одного из полученных карболинов **65a** был синтезирован хиральный лиганд **67**, использованный для асимметричного фторирования 2-трет-бутоксикарбонил-1-инданона *N*-фторбензолсульфонимидом (NFSI) с высоким выходом и умеренной энантиоселективностью (схема 18).¹⁵

Схема 18



Для синтеза бензо[*f*][1,7]нафтиридинов **72** был использован каскадный процесс из трехкомпонентной конденсации Уги *o*-аминокоричных эфиров **68**, альдегидов **69**

Схема 19

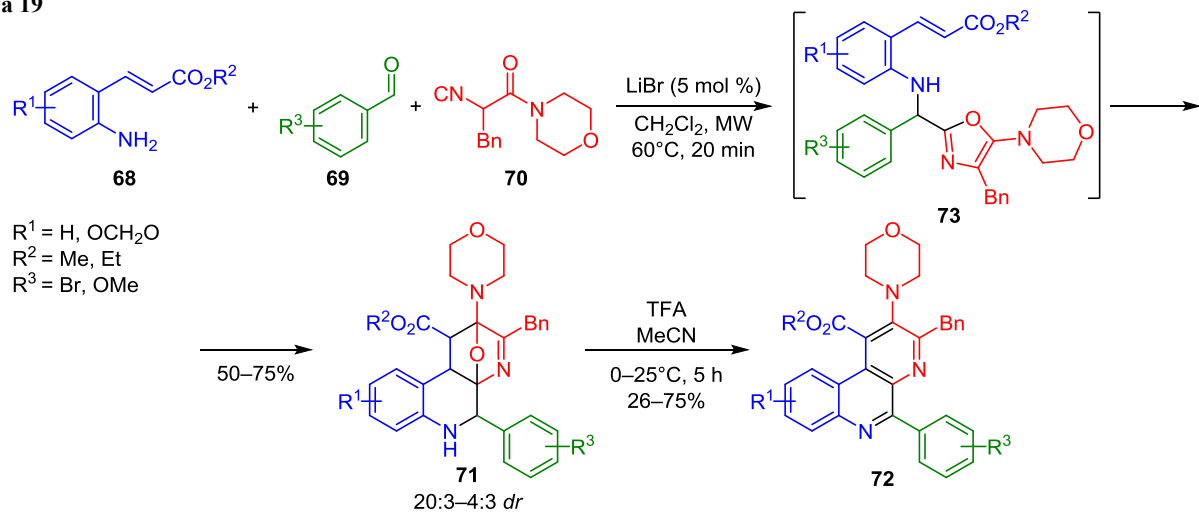
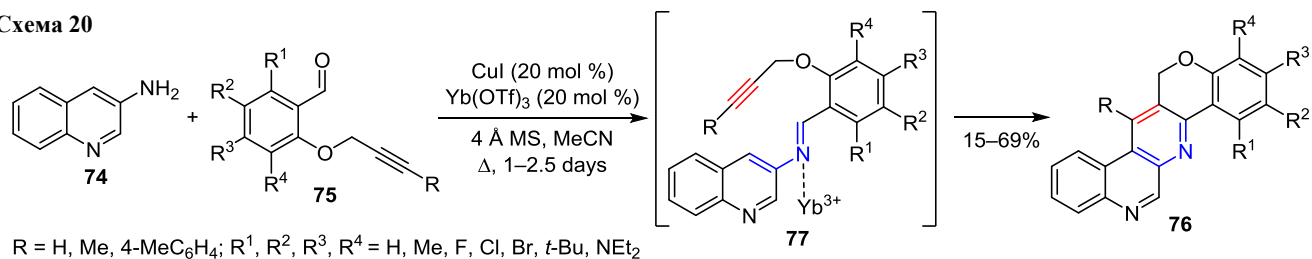


Схема 20

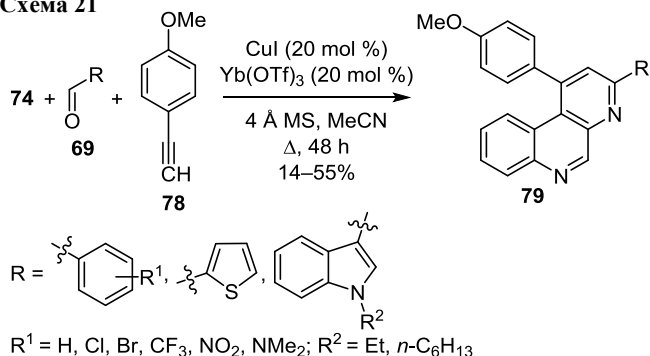


и 2-изоциано-1-(морфолин-4-ил)-3-фенилпропанона (**70**) и внутримолекулярной аза-реакции Дильса–Альдера между двойной связью акрилатного остатка и оксазольным фрагментом образующегося интермедиата **73** (схема 19).¹⁶ Была подчеркнута важность микроволнового излучения в ускорении процесса, хотя некоторые исследователи призывают рассматривать микроволновую активацию с осторожностью, уделяя особое внимание контролю температуры в экспериментах.¹⁷ Ароматизация промежуточных продуктов **71** трифторуксусной кислотой (TFA) позволила получить бензо-нафтиридины **72** с выходами 26–75% после колоночной хроматографии.¹⁶

Бензо[*f*]хромено[4,3-*b*]нафтиридины **76** могут быть синтезированы из 3-аминохинолина (**74**) и *O*-пропаргилсалициловых альдегидов **75** в присутствии хлорида меди(I), трифлата иттербия(III) и молекулярных сит (схема 20).¹⁸ Образующиеся имины **77** подвергаются внутримолекулярному [4+2]-циклоприсоединению с последующей ароматизацией с умеренными preparative yields. Использование *O*-пропаргилсалициловых альдегидов с внутренней тройной связью (R ≠ H) повышает выходы целевых бензохромено-нафтиридинов **76**, а наличие донорных или объемных групп в положениях R¹ и R³ существенно занижает их.

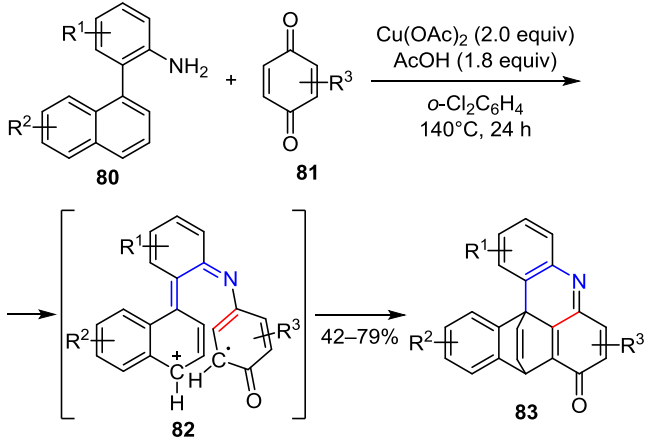
В этой же работе карбонильный и ацетиленовый компоненты реакции были разнесены по разным молекулам (соответственно соединения **69** и **78**, схема 21). Итоговый трехкомпонентный процесс протекает с аналогичным двухкомпонентному процессу результатом, то есть также были получены тиофенил- и *N*-алкилиндололизамещенные бензо-нафтиридины **79**.¹⁸

Схема 21



Интересный случай использования внутримолекулярной имино-реакции Дильса–Альдера был опубликован в 2017 г.: имин, образованный из 2-(1-нафтил)анилина **80** и бензохинона **81**, под действием двухвалентной меди окислялся до катион-радикального интермедиата **82**. Одноэлектронное окисление, депротонирование и электрофильное замещение циклоаддукта привели к образованию продуктов **83**, содержащих в своем составе этеновый мостик (схема 22).¹⁹

Схема 22



$\text{R}^1 = \text{H, Me, F, Cl, OCF}_3; \text{R}^2 = \text{H, Ph}; \text{R}^3 = \text{H, Me, } t\text{-Bu, Cl}$

В контексте синтеза КГАС интересны дальнейшие превращения акридинового производного **83a**: снятие мостика с помощью 3,6-ди(пиридин-2-ил)-1,2,4,5-тетразина (по реакции циклоприсоединения, отщепления азота и циклораспада) и дифенилизобензофурана с последующей ароматизацией *para*-толуолсульфокислотой (PTSA) позволяют получить нафто- и dinaфтоакридиноны **84** и **85** (схема 23).¹⁹

Циклоприсоединение 1-замещенных 4-(2-бромвинил)-1,2,3-триазолов **86** к аринам, получаемым *in situ* из 2-(триметилсилил)фенилтрифлатов **87**, с последующим 1,3-прототропным сдвигом и дегидробромированием первичных циклоаддуктов может быть использовано для получения нафтотриазолов **88** (схема 24).²⁰ Отмечается, что метод малоприменим для 3,4-дифторзамещенного дегидробензола, а также фенил-, диметил- и C₆H₄-замещенных винилтриазолов ввиду образования сложных смесей. В случае использования производ-

Схема 23

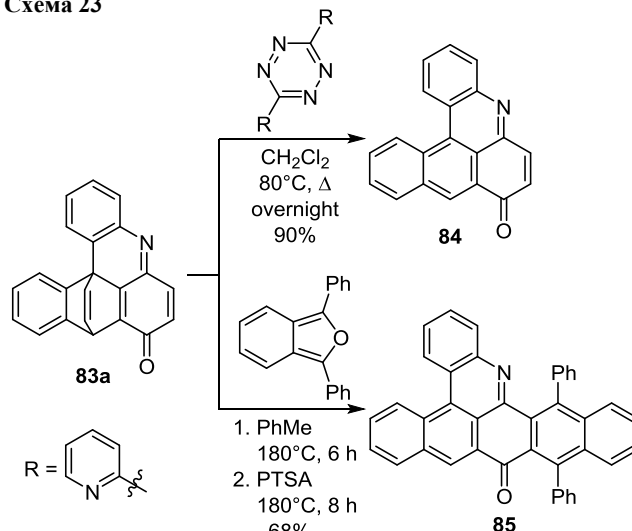
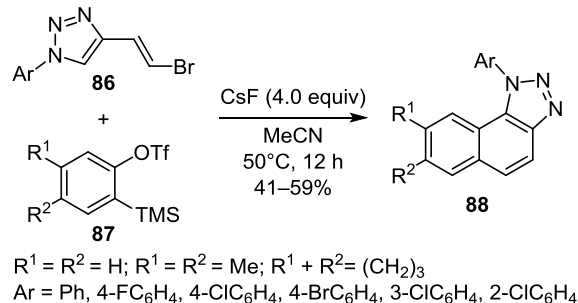
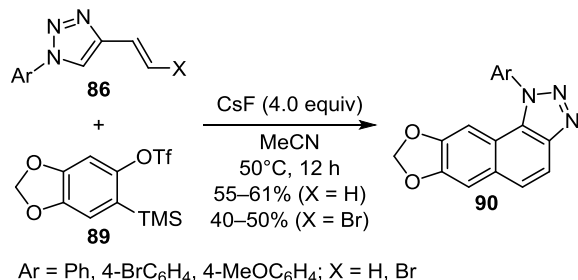


Схема 24



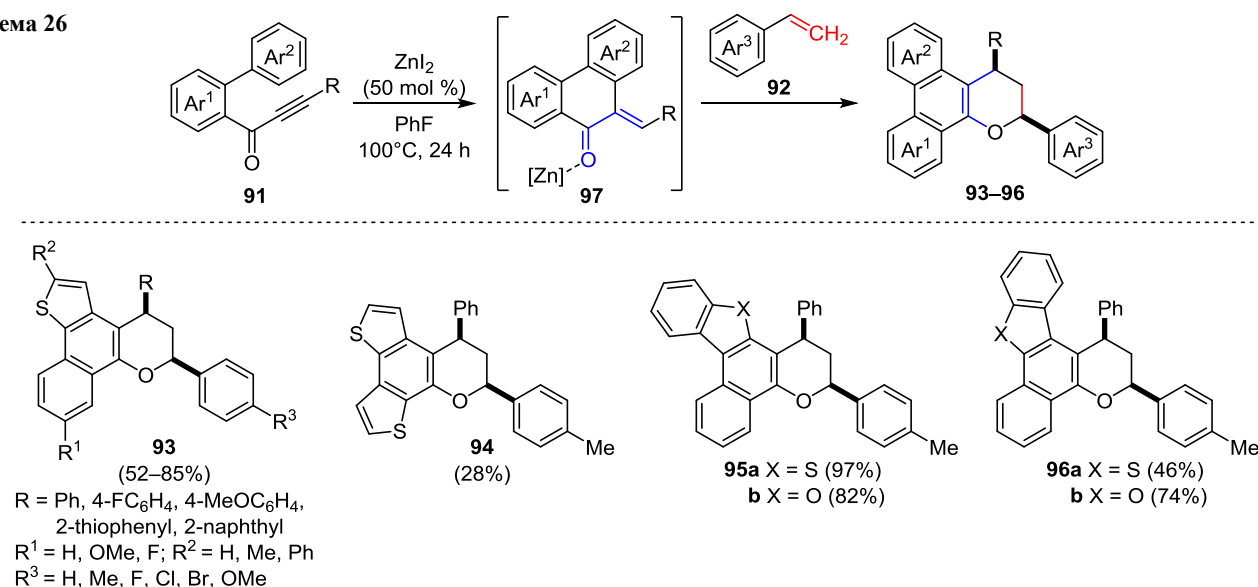
ного сезамола **89** в качестве прекурсора дегидробензола атом брома в составе винилтриазола **86** не требовался, окисление в ароматические продукты **90** протекало самопроизвольно на воздухе (схема 25).²⁰

Схема 25



Арилзамещенные иноны **91** вступают во взаимодействие со стиrolами **92** в присутствии иодида цинка с образованием конденсированных с гетероциклами хроменов **93–96** (схема 26).²¹ Интермедиат **97** образуется из инона **91** в ходе присоединения иодида по β-положению, 6π-циклизации и отщепления иодида, и вступает в циклоприсоединение со стиrolом **92** в качестве диена с образованием преимущественно *cis*-продуктов (выходы 80–91% за редкими исключениями). Электронодонорные заместители у тройной связи уменьшают выходы продуктов, как и электроноакцепторные заместители в тиофеновом цикле.

Схема 26

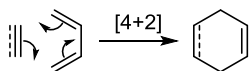


Дегидро-реакция Дильса–Альдера

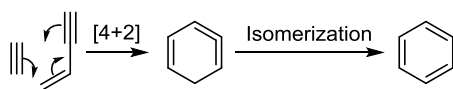
Типичная реакция Дильса–Альдера подразумевает взаимодействие диена и представленного двойной или тройной связью диенофила. 1,3-Енины и 1,3-диины также могут взаимодействовать с тройными связями схожим образом с образованием алленов и аринов в качестве промежуточных продуктов (схема 27). Последующая изомеризация алленов либо захват активных аринов приводят к образованию бензольного цикла в составе конечного продукта.

Схема 27

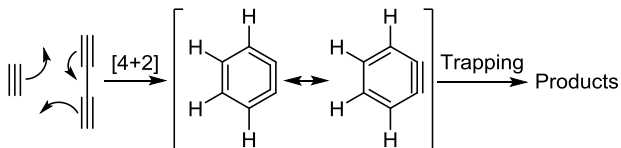
Classical Diels–Alder reaction



Tetrahydro Diels–Alder reaction



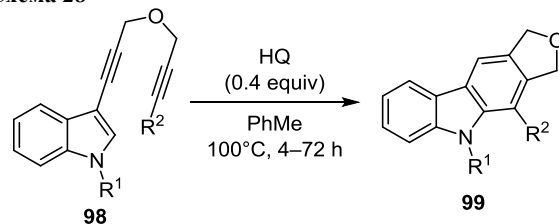
Hexadehydro Diels–Alder reaction



По внутримолекулярной тетрагидро-реакции Дильса–Альдера 1-(индол-3-ил)-1,6-диinov **98** в присутствии гидрохинона (HQ) были получены замещенные карбазолы **99** (схема 28).²² Выходы продуктов в случае электроноакцепторных терминальных заместителей диеновой цепи были существенно выше, чем в случае электронодонорных заместителей. Использование *N*-бензоилиндола существенно снизило выход карбазола ввиду пониженной электронной плотности индольного фрагмента.

1-(Индол-2-ил)-1,6-диины **100** обладают большей реакционной способностью по сравнению с индол-

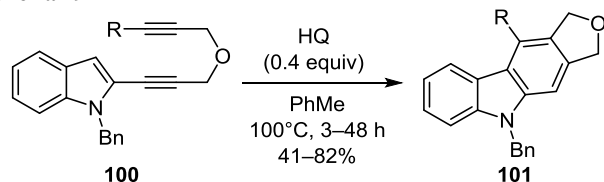
Схема 28



R¹ = Me, Bn; R² = H, Ph, 4-Me₂NC₆H₄, 4-NCC₆H₄, 4-O₂NC₆H₄,
 4-MeOC₆H₄, CO₂Me, 2-furyl (50–87%)
 R¹ = Bz; R² = 4-MeOC₆H₄ (5%)

3-ильными аналогами, позволяя сокращать время реакции, при этом выходы карбазолов **101** сопоставимы с выходами карбазолов **99** (схема 29).

Схема 29

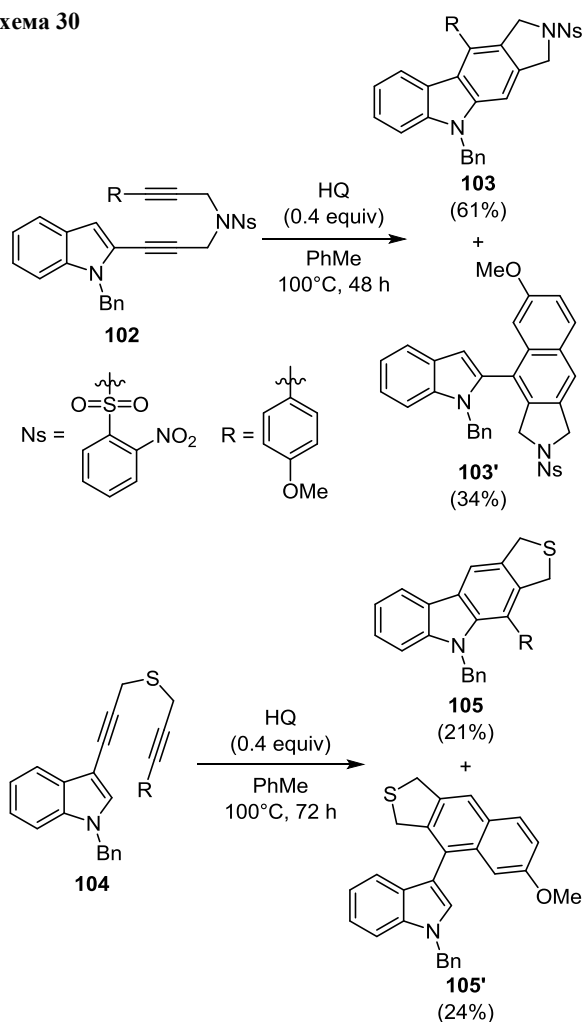


R = H, Ph, 4-NCC₆H₄, 4-MeOC₆H₄, CO₂Me, 2-furyl; R = pentyl (11%)

Влияние линкерной группы также было изучено: в случае использования (2-нитробензол)сульфонамидной (соединение **102**) и сульфидной (соединение **104**) групп наблюдалась низкая хемоселективность реакции с образованием побочных продуктов **103'**, **105'** в сравнимых с карбазолами **103**, **105** количествах. Наблюдаемый эффект может объясняться электроноакцепторным характером линкера в случае соединения **102** и большей длиной связи C–S по сравнению со связью C–O в случае соединения **104** (схема 30).²²

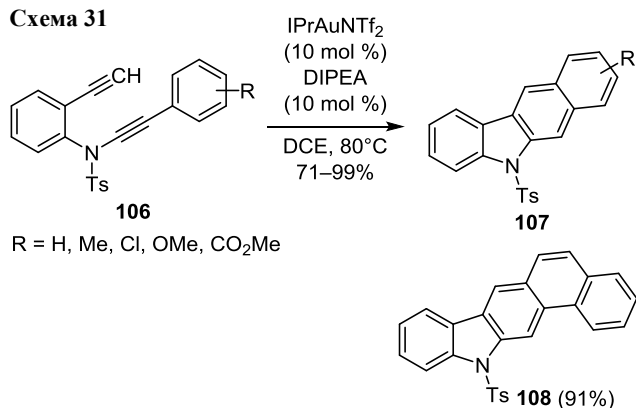
Замещенные бензокарбазолы **107** были получены с высокими выходами по формальной тетрагидро-реакции Дильса–Альдера диinov **106** в присутствии соли золота с 1,3-бис(2,6-диизопропилфенил)имидазол-

Схема 30



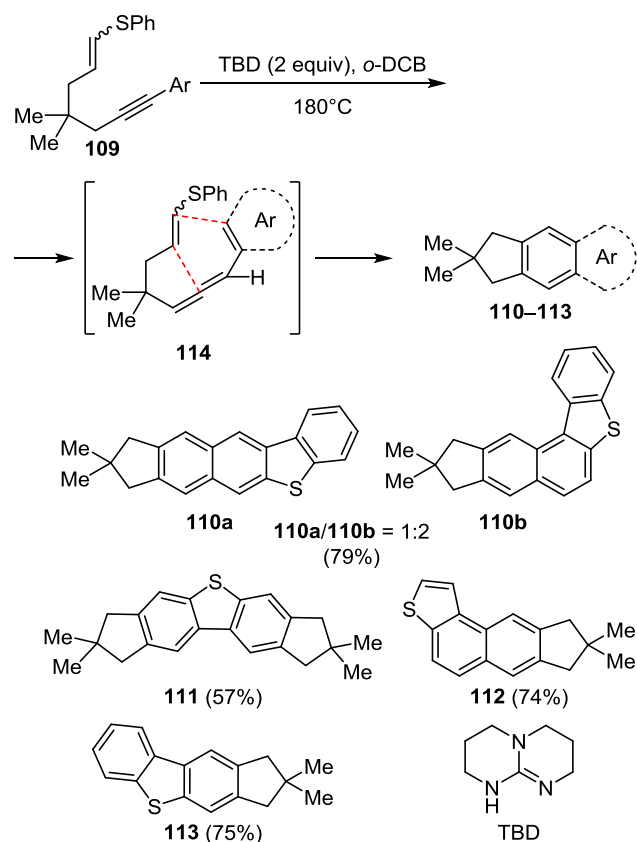
2-илиденовым (IPr) лигандом и *N,N*-диизопропилэтиламина (DIPEA) в дихлорэтане (DCE) (схема 31).²³ Нафтокарбазол **108** также был синтезирован по этой реакции.

Схема 31



Фенилсульфанилзамещенные енины **109** могут использоваться в дегидро-реакции Дильса–Альдера в присутствии 1,5,7-триазабицикло[4.4.0]дец-5-ена (TBD) для создания бензо-, дибензо-, нафто- и бензонафто-тиофенов **110–113**, конденсированных с *гем*-диметилциклопентановым фрагментом (схема 32).²⁴ Ключевой

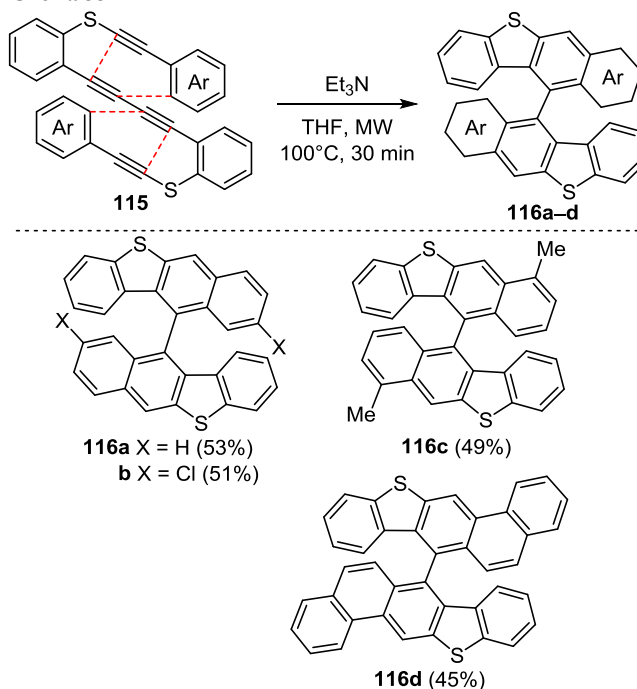
Схема 32



стадией является внутримолекулярная дегидро-реакция Дильса–Альдера интермедиата **114**.

Последовательность из двух внутримолекулярных тетрагидро-реакций Дильса–Альдера тетраина **115** была применена в синтезе бисарильных серосодержащих КГАС **116a–d** (схема 33).²⁵ При использовании

Схема 33



хирального катализатора на основе родия энантиомерный избыток аксиально хиральных продуктов реакции составил 60–99%.

Ряд ацетилензамещенных дибензоселенофенов **118** получен при взаимодействии тетраинов **117** с диарилдиселенидами (схема 34).²⁶ Каскадное превращение состоит из гексадегидро-реакции Дильса–Альдера, присоединения радикала ArSe• и C–H активации арильного фрагмента. Было синтезировано и одно производное дибензотеллурофена **119**.

Схема 34

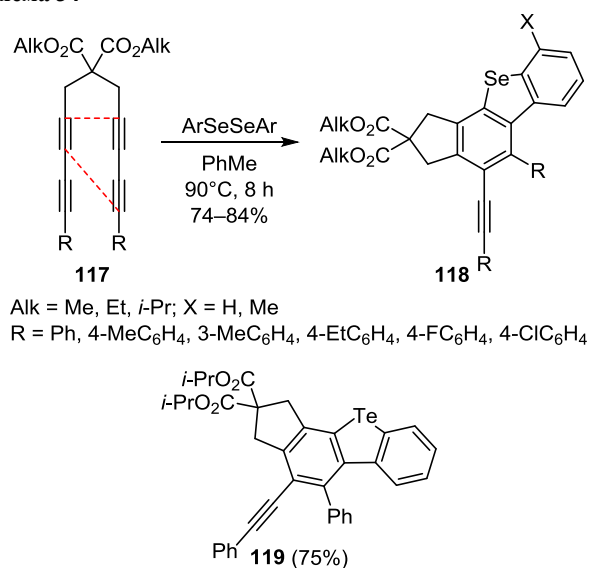
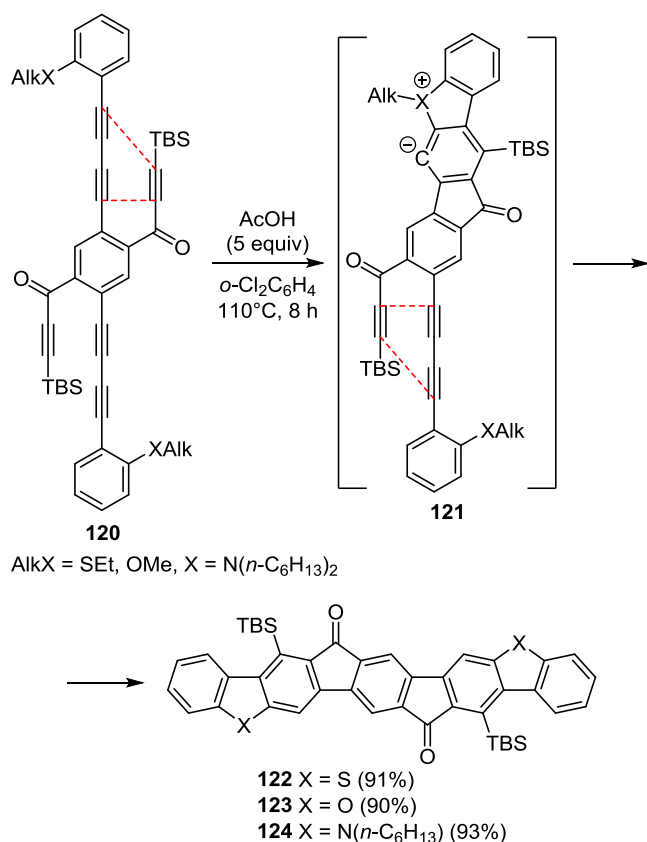
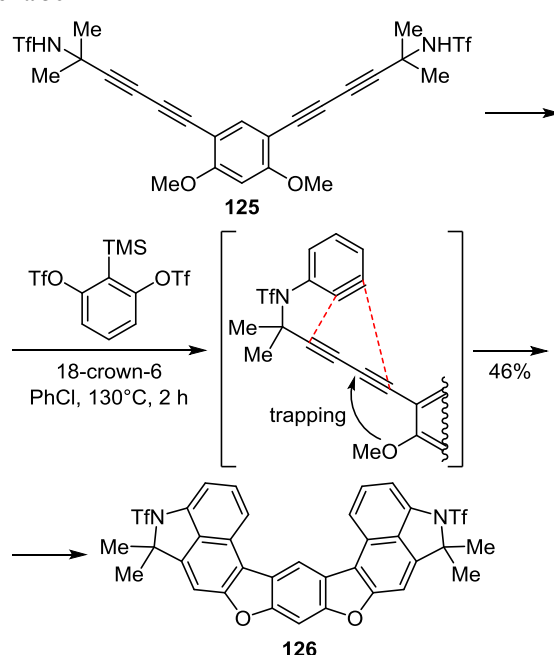


Схема 35



Наконец, по каскадному процессу, также включающему внутримолекулярную гексадегидро-реакцию Дильса–Альдера гексаинов **120**, были получены индационсопряженные гетероциклические соединения **122–124** (схема 35).²⁷ Образующийся в ходе циклоприсоединения арин захватывается X-алкильной группой с образованием промежуточного цвиттер-иона **121**, который затем протонируется и деалкилируется под действием уксусной кислоты. Указанный метод применим и для синтеза симметричного соединения **126** из тетраина **125** (схема 36).²⁷

Схема 36



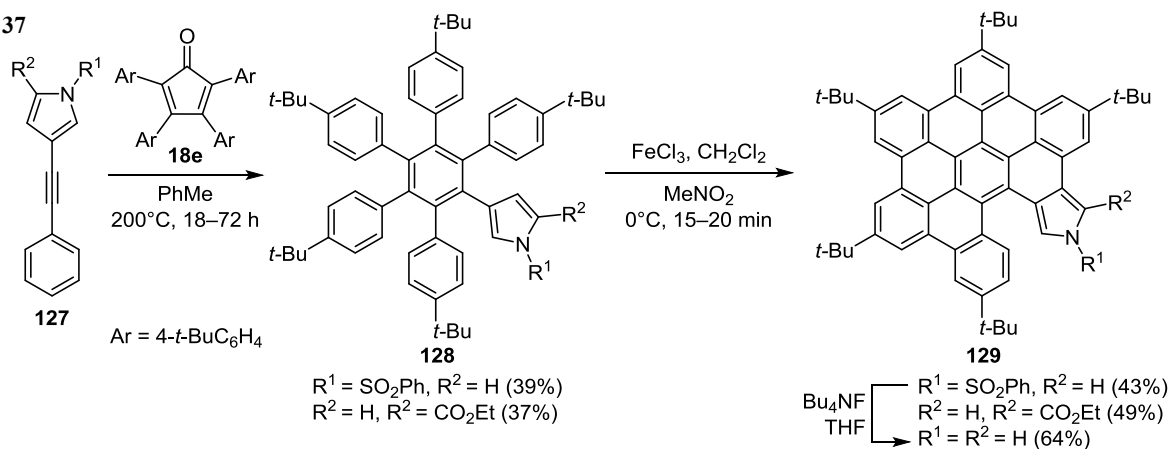
Реакция Дильса–Альдера в синтезе нанографенов

Последний раздел обзора посвящен использованию реакции Дильса–Альдера в синтезе гетероциклических нанографенов – потенциальных материалов для применения в органических электронных устройствах. Основным методом сборки прекурсоров протяженных конденсированных структур является циклоприсоединение тетраарилциклопентадиенов к алкинам или полиинам с последующей ароматизацией циклоаддукта. Окислительная циклизация по Шоллю повсеместно применяется для получения графеновых полициклических ароматических соединений с более чем десятью конденсированными ароматическими циклами.²⁸

По реакции Дильса–Альдера фенилпирролацетиленов **127** и тетраарилциклопентадиенона **18e** были получены пентаарилпирролилбензолы **128**, циклизация которых по Шоллю привела к образованию КГАС **129** (схема 37).²⁹ В случае *N*-сульфонильного производного защитная группа была снята фторидом тетрабутил-аммония.

Схожим образом в 2018 г. из эфира **130** и тетраарилциклопентадиенона **18e** с последующей циклизацией промежуточного эфира **131** было получено соединение **132**, в котором два гексабензокороненовых фраг-

Схема 37



мента сопряжены с фурановым циклом (схема 38).³⁰ Суммарный выход по итогу двойного циклоприсоединения, отщепления группы C=O и циклизации составил 74%. Соединение **132** демонстрирует флуоресценцию с квантовым выходом 80–85%, ширина энергетического зазора ВЗМО–НСМО составляет 2.4 эВ.

Соединение **136**, содержащее 4 тиофеновых фрагмента, сопряженных с ароматическим углеводородным остовом, было получено с помощью циклоприсоединения тетраарилциклопентадиена **18f** к ацетилену **133** (схема 39).³¹ Тиофеновые фрагменты были введены в ходе кросс-сочетания продукта **134** с борным эфиром

Схема 38

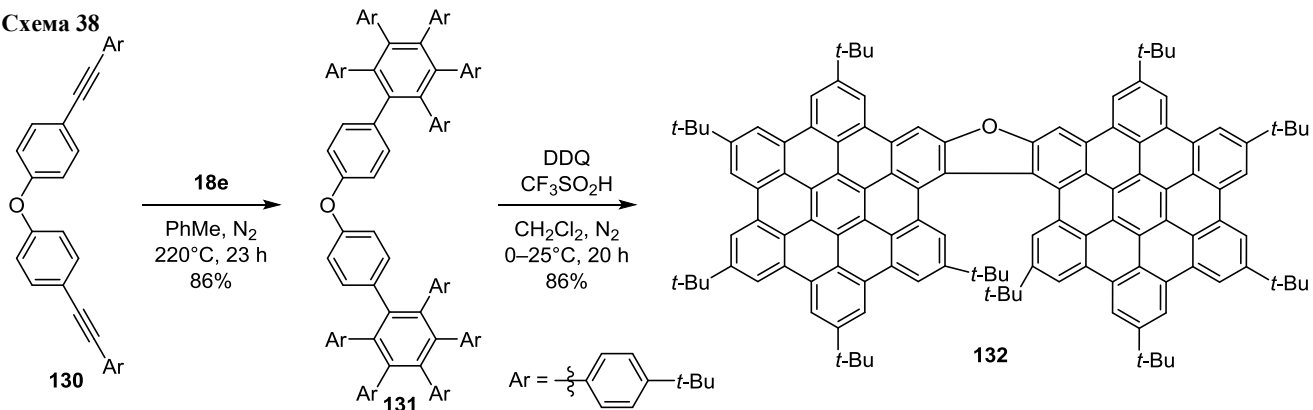


Схема 39

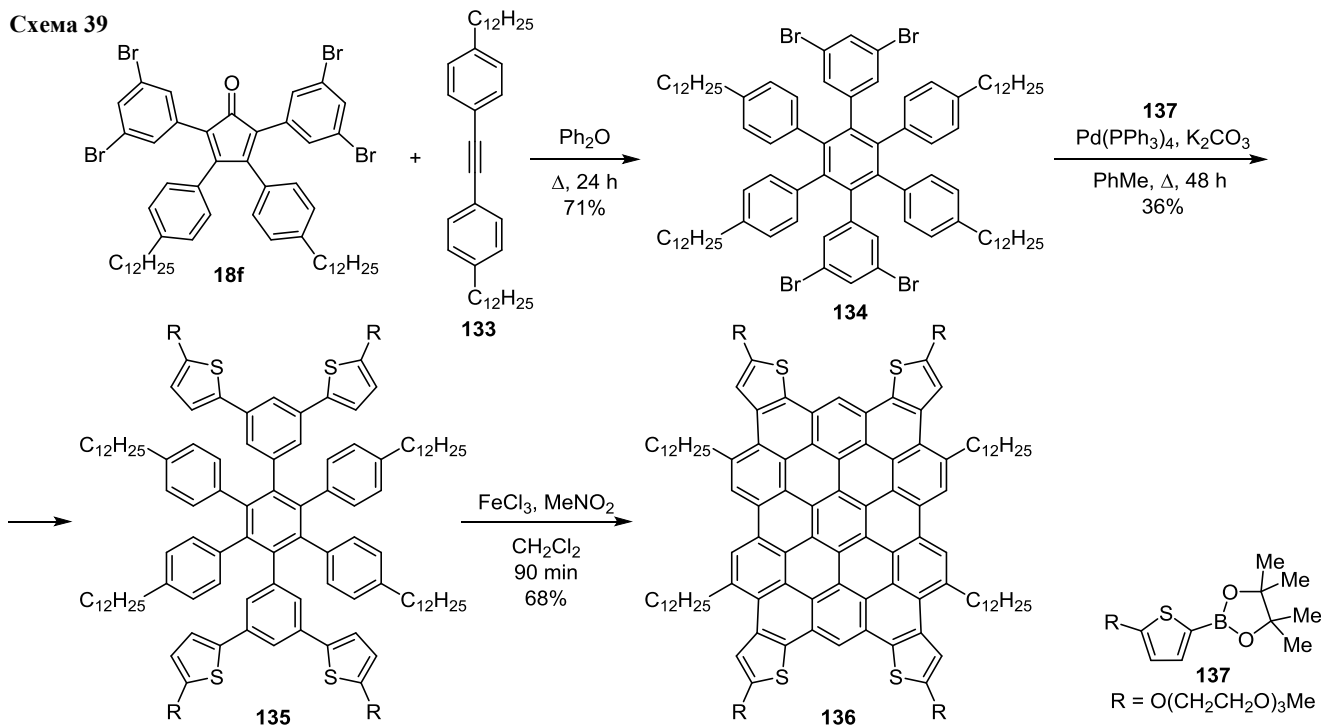
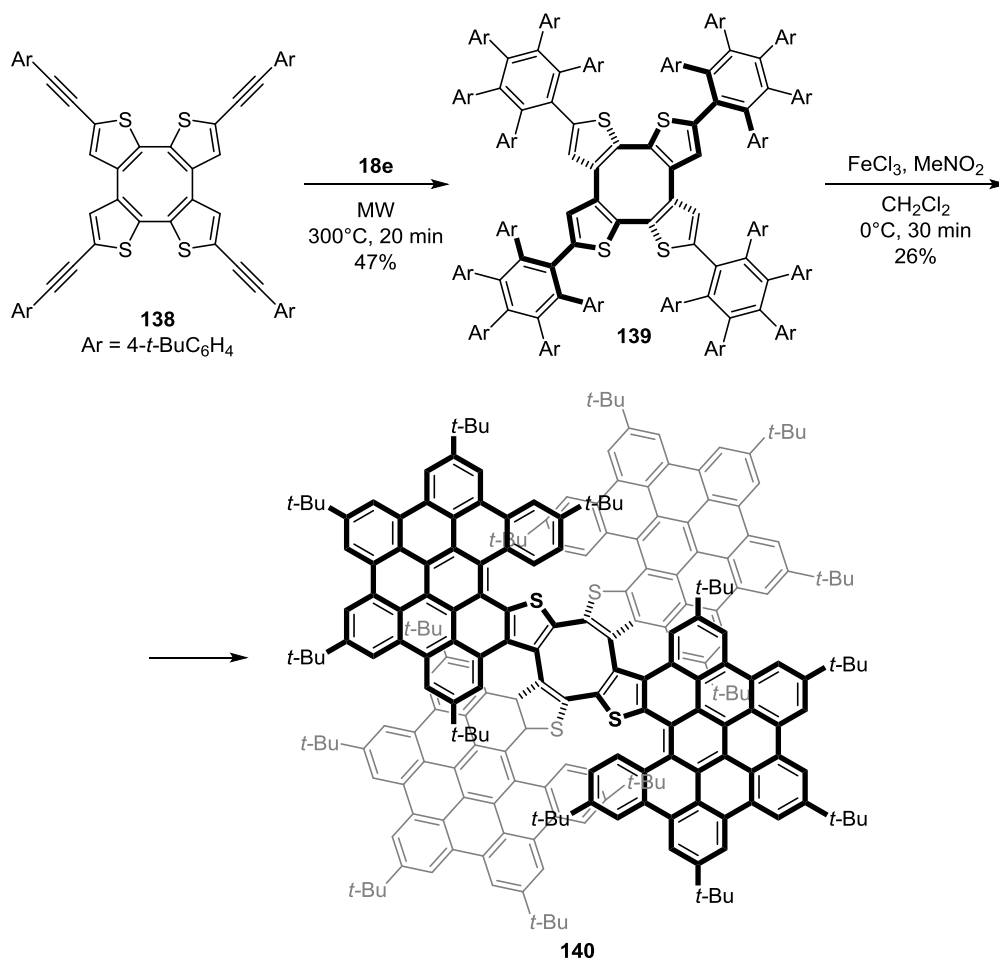


Схема 40



137, а циклизация промежуточного продукта **135** привела к образованию целевого ароматического серосодержащего соединения **136** с выходом 68%. Отмечается высокая термическая стабильность продукта (до 370°C), что обеспечивает его потенциал для применения в устройствах с соответствующими требованиями.

Симметричное серосодержащее КГАС на основе циклооктатетраенового остова **140** было получено в 2020 г. по реакции тетраина **138** с 2,3,4,5-тетраakis[4-(*трет*-бутил)фенил]-2,4-циклопентадиен-1-оном **18e** в отсутствие растворителя с последующей окислитель-

ной циклизацией циклоаддукта **139** (схема 40).³² Продукт **140** кристаллизуется в двух формах: желтые пластины и оранжевые полиэдры (неустойчивые вне маточного раствора).

Подобный подход применим и для синтеза замещенного пентабензопиримидокоронена **143** из тетраарилциклопентадиенона **18g** и алкинилпиримидина **141** (схема 41).³³ Квантовый выход флуоресценции для соединения **143** составил 32%, а ширина энергетического зазора ВЗМО–НСМО – 1.31 эВ. Отмечалось, что наличие пиримидинового фрагмента обеспечивает двояковогнутую конформацию молекул в кристаллах,

Схема 41

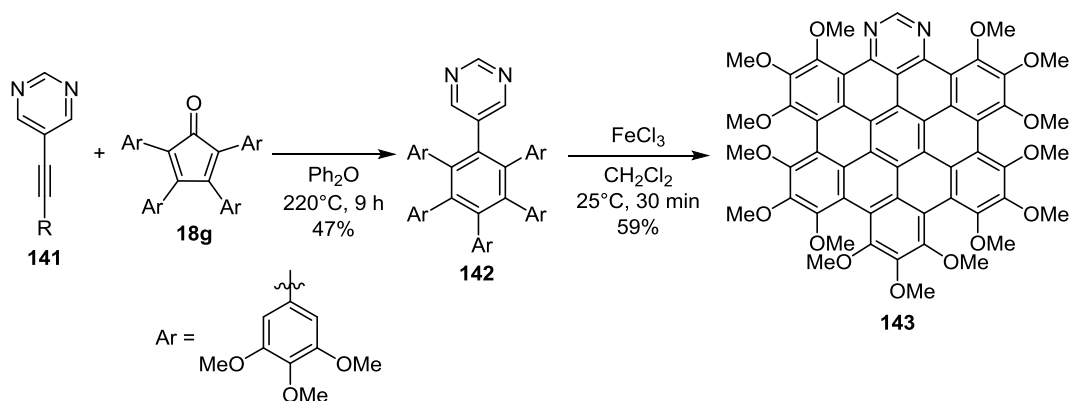
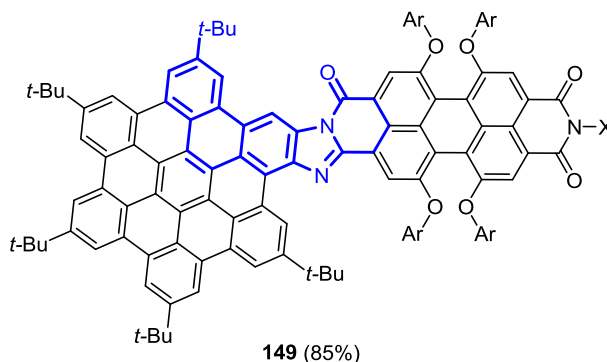
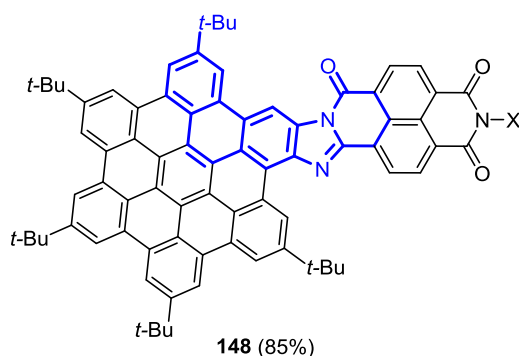
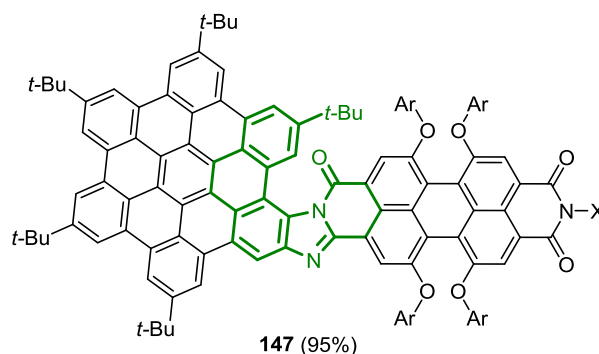
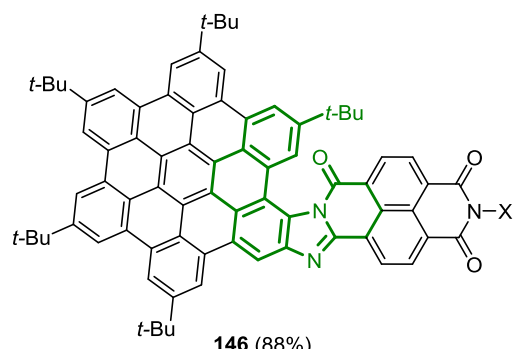
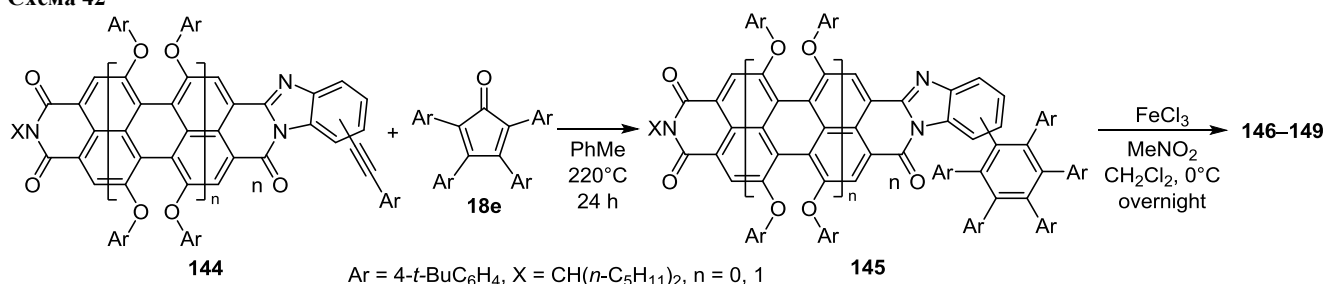


Схема 42



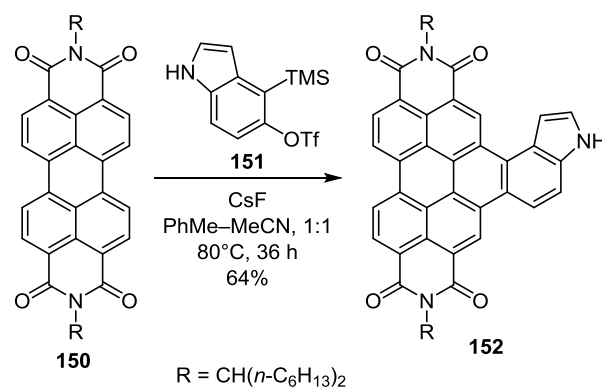
что приводит к наличию двух полостей, потенциально способных координировать различные соединения в рамках системы гость–хозяин.

Ряд азотсодержащих рилендиимидгексабензокороненов с линейным (соединения **148**, **149**) и спиральным сочленениями (соединения **146**, **147**) был синтезирован по реакции Дильса–Альдера толанов **144** с тетраарилциклопентадиеноном **18e** с циклизацией промежуточных соединений **145** хлоридом железа(III) в присутствии нитрометана (схема 42).³⁴ Характер сочленения существенно влияет на физические и спектроскопические свойства молекул: в случае линейных структур **148** и **149** наблюдается более сильное π–π-взаимодействие, что приводит к их меньшей растворимости, а также к смещению пиков в спектрах поглощения и флуоресценции в красную область.

Еще один пример КГАС на основе перилендиимида **150** был получен по его реакции с арином, генерируемым из производного индола **151** (схема 43).³⁵ Ширина энергетического зазора ВЗМО–НСМО для соединения **152** составила 2.09 эВ.

Реакция Дильса–Альдера гексаина **153** с тетраарилциклопентадиеноном **18h** с последующей окислитель-

Схема 43



ной циклизацией циклоаддукта **154** привела к образованию искривленных азотсодержащих нанографенов **155** и **156** (схема 44).³⁶ Аналогичным образом из 4,7-диэтил-2,1,3-бензотиадиазола (**157**) через циклоаддукт **158** был получен *N,S*-допированный нанографен **159** (схема 45).³⁶ Ввиду крайне низкой растворимости соединения **159** его удалось охарактеризовать лишь методами ИК и оптической спектроскопии.

Схема 44

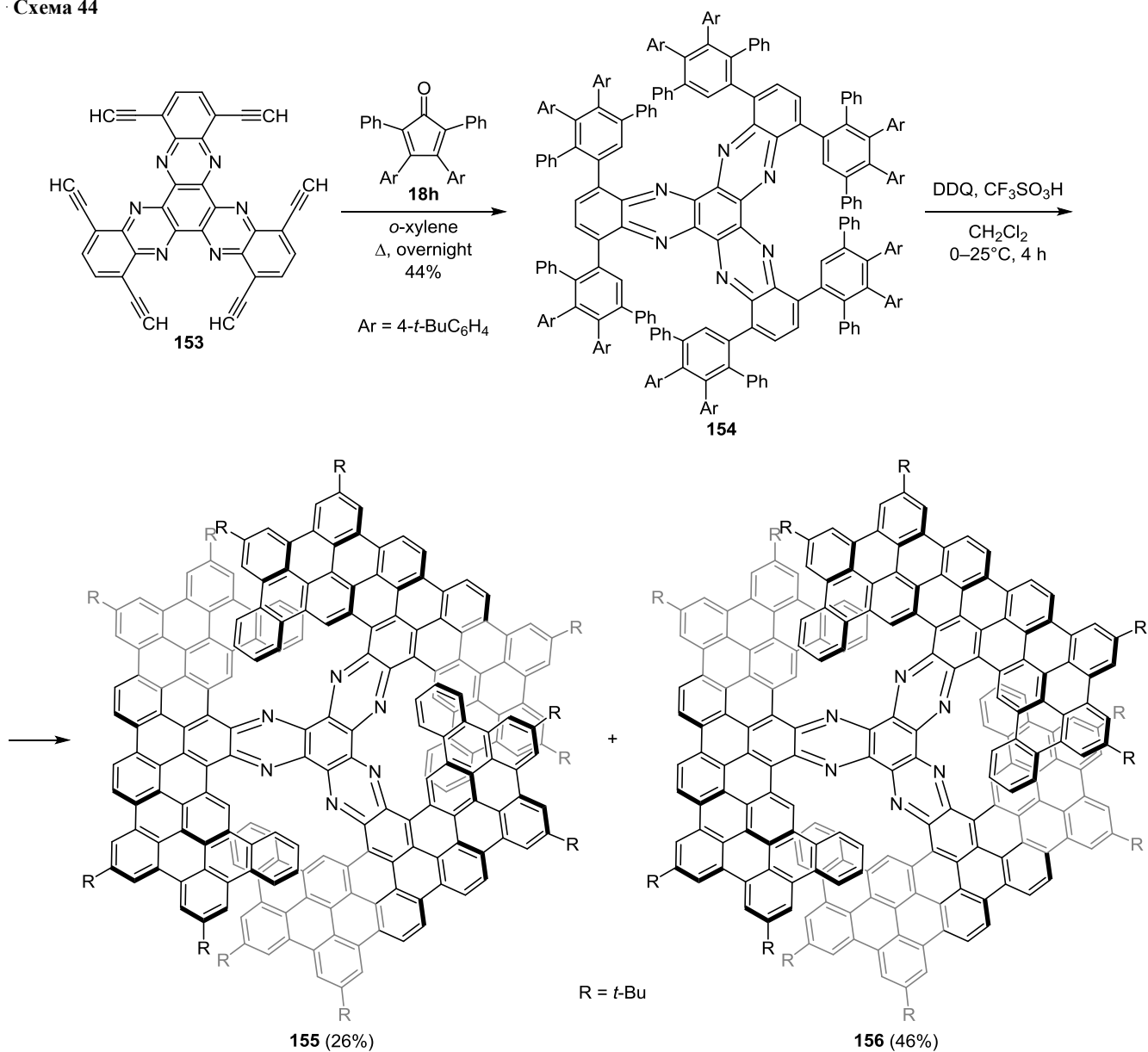
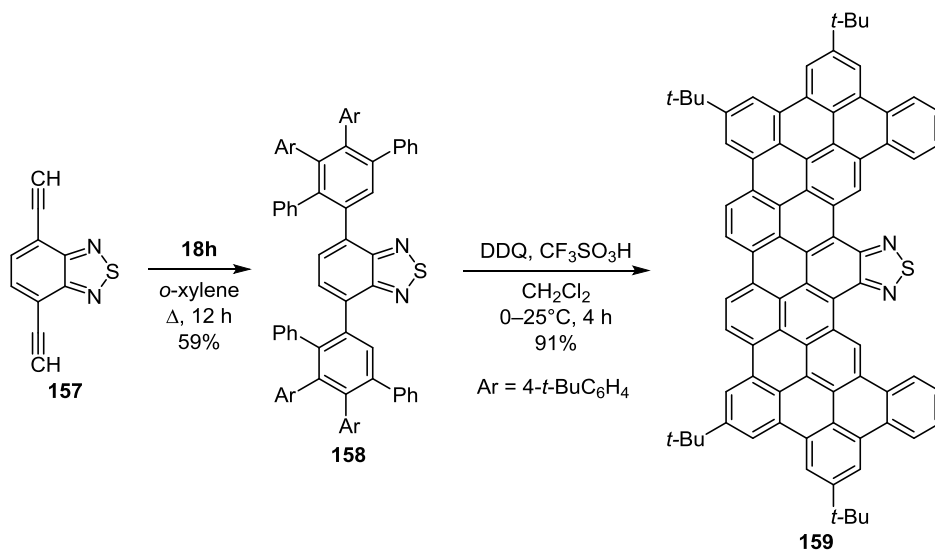


Схема 45



Таким образом, обобщение литературных данных показывает, что реакция Дильса–Альдера успешно используется в синтезе конденсированных гетероциклических ароматических соединений от трициклических замещенных карбазолов до протяженных нанографенов с числом циклов более десяти. Классическое [4+2]-циклоприсоединение, как и его дегидровариации, как правило, не требуют применения металлических катализаторов, для ароматизации первичных циклоаддуктов достаточно окислителя и/или кислоты. Каскадные превращения зачастую протекают в условиях катализа солями металлов, позволяя получать сложные функционализированные конденсированные гетероциклические ароматические соединения в однореакторном режиме. Во многих случаях полученные продукты представляют интерес как потенциальные материалы для органической электроники.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 19-33-60101.

Список литературы

1. Stępień, M.; Gońka, E.; Żyła, M.; Sprutta, N. *Chem. Rev.* **2017**, *117*, 3479.
2. Zhao, X.; Chaudhry, S. T.; Mei, J. *Adv. Heterocycl. Chem.* **2017**, *121*, 133.
3. Kondratov, I. S.; Tolmachova, N. A.; Haufe, G. *Eur. J. Org. Chem.* **2018**, 3618.
4. Dyan, O. T.; Borodkin, G. I.; Zaikin, P. A. *Eur. J. Org. Chem.* **2019**, 7271.
5. Yu, F.; Li, D.; Wei, Y.; Kang, R. M.; Guo, Q. X. *Tetrahedron* **2018**, *74*, 1965.
6. Fang, R.-J.; Yan, C.; Sun, J.; Han, Y.; Yan, C.-G. *Beilstein J. Org. Chem.* **2021**, *17*, 2425.
7. Gulbrandsen, H. S.; Serigstad, H.; Lovell Read, M.; Joos, I.; Gundersen, L.-L. *Eur. J. Org. Chem.* **2019**, 6044.
8. Manikandan, P.; Karunakaran, J.; Varathan, E.; Schreckenbach, G.; Mohanakrishnan, A. K. *Chem. Commun.* **2020**, *56*, 15317.
9. Zhang, Z.; Zhang, Q. *Mater. Chem. Front.* **2020**, *4*, 3419.
10. Chou, T.-C.; Cheng, J.-F.; Gholap, A. R.; Huang, J. J.-K.; Chen, J.-C.; Huang, J.-K.; Tseng, J.-C. *Tetrahedron* **2019**, *75*, 130689.
11. Zhang, P.-F.; Zhuang, F. D.; Sun, Z.-H.; Lu, Y.; Wang, J.-Y.; Pei, J. *J. Org. Chem.* **2020**, *85*, 241.
12. Kotha, S.; Aswar, V. R.; Chinnam, A. K. *Tetrahedron Lett.* **2017**, *58*, 4360.
13. Bornadiego, A.; Díaz, J.; Marcos, C. F. *J. Org. Chem.* **2019**, *84*, 7426.
14. Hu, Z.; Dong, J.; Li, Z.; Yuan, B.; Wei, R.; Xu, X. *Org. Lett.* **2018**, *20*, 6750.
15. Sun, X.-S.; Diao, X.-Y.; Dong, X.-Q.; Wang, C.-J. *Chem. Sci.* **2022**, 10448.
16. Vázquez-Vera, Ó.; Segura-Olvera, D.; Rincón-Guevara, M. A.; Gutiérrez-Carrillo, A.; García-Sánchez, M. A.; Ibarra, I. A.; Lomas-Romero, L.; Islas-Jácome, A.; González-Zamora, E. *Molecules* **2018**, *23*, 2029.
17. Kappe, C. O.; Pieber, B.; Dallinger, D. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **2013**, *52*, 1088.
18. Arepalli, S. K.; Park, B.; Jung, J.-K.; Lee, K.; Lee, H. *Tetrahedron Lett.* **2017**, *58*, 449.
19. Raju, S.; Annamalai, P.; Chen, P.-L.; Liu, Y.-H.; Chuang, S.-C. *Chem. Commun.* **2017**, *53*, 6247.
20. Talukdar, R.; Singh, V.; Mourya, H.; Nasibullah, M.; Tiwari, B. *J. Org. Chem.* **2021**, *86*, 12277.
21. Wu, F.; Lu, S.; Zhu, S. *Adv. Synth. Catal.* **2020**, *362*, 5632.
22. Kudoh, T.; Fujisawa, S.; Kitamura, M.; Sakakura, A. *Synlett* **2017**, 2189.
23. Wang, H.; Wang, S.; Qin, T.; Zi, W. *Chem.–Eur. J.* **2018**, *24*, 17911.
24. Zhang, L.; Jin, T.; Guo, Y.; Martin, A. C.; Sun, K.; Dudley, G. B.; Yang, J. *J. Org. Chem.* **2021**, *86*, 16716.
25. Shibata, T.; Sekine, A.; Mitake, A.; Kanyiva, K. S. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2018**, *57*, 15862.
26. Hu, Y.; Ma, J.; Li, L.; Hu, Q.; Lv, S.; Liu, B.; Wang, S. *Chem. Commun.* **2017**, *53*, 1542.
27. Lee, D.; Ross, S. P.; Xiao, X.; Hoye, T. R. *Chem* **2021**, *7*, 2527.
28. Jassas, R. S.; Mughal, E. U.; Sadiq, A.; Alsantali, R. I.; Al-Rooqi, M. M.; Naeem, N.; Moussa, Z.; Ahmed, S. A. *RSC Adv.* **2021**, *11*, 32158.
29. Ammon, F.; Sauer, S. T.; Lippert, R.; Lungerich, D.; Reger, D.; Hampel, F.; Jux, N. *Org. Chem. Front.* **2017**, *4*, 861.
30. Reger, D.; Haines, P.; Heinemann, F. W.; Guldi, D. M.; Jux, N. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2018**, *57*, 5938.
31. Yin, J.; Hu, Y.; Zhang, D.; Li, X.; Jin, W. *Tetrahedron* **2017**, *73*, 5794.
32. Urieta-Mora, J.; Krug, M.; Wiebke, A.; Perles, J.; Fernández, I.; Molina-Ontoria, A.; Guldi, D. M.; Martín, N. *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, *142*, 4162.
33. Shi, Y.; Li, C.; Ma, S.; Zhang, Y. *Synthesis* **2018**, 102.
34. Dusold, C.; Haines, P.; Platzer, B.; Guldi, D. M.; Hirsch, A. *Chem.–Eur. J.* **2021**, *27*, 6511.
35. Zink-Lorre, N.; Doncel-Giménez, A.; Font-Sanchis, E.; Calbo, J.; Sastre-Santos, Á.; Ortí, E.; Fernández-Lázaro, F. *Org. Chem. Front.* **2019**, *6*, 2860.
36. Hahn, U.; Maisonhaute, E.; Nierengarten, J. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2018**, *57*, 10635.