

КИЇВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
ІМЕНІ ТАРАСА ШЕВЧЕНКА
НАВЧАЛЬНО-НАУКОВИЙ ІНСТИТУТ ВИСОКИХ ТЕХНОЛОГІЙ

Завідувач кафедри супрамолекулярної хімії

проф. Сергій Вікторович Рябухін

Протокол №___ засідання кафедри

від "___" _____ 20___ р.

СИНТЕЗ 3,6-ДИЗАМІЩЕНИХ *ОРТО*-ФЕНІЛЕНДІАМІНІВ

Випускна кваліфікаційна робота магістра

студента спеціальності

102 Хімія

ОП "Хемоінформатика"

Кривовича Олександра Володимировича

Науковий керівник від кафедри

професор кафедри супрамолекулярної хімії

д. х. н. **Волочнюк Дмитро Михайлович**

Робота виконана на кафедрі органічної хімії I/2

Байройтського університету

під керівництвом Prof. Dr. **Matthias Breuning**

Оцінка захисту роботи

Київ – 2022 р.

АНОТАЦІЯ

Критович О. В. Синтез 3,6-дизаміщених *орто*-фенілендіамінів. – Випускна кваліфікаційна робота магістра за спеціальністю 102 Хімія ОП "Хемоінформатика".

Спіновий кросовер є фізичним феноменом, який має велике значення в сучасному світі, оскільки він активно використовується для виробництва багатьох пристроїв, включаючи дисплеї, сенсори і засоби запису та зберігання даних. На жаль, на даний момент немає визначеного алгоритму для отримання нових молекул та матеріалів, які проявляють необхідні властивості спінового кросоверу. Однак, було виявлено, що так звані ліганди типу Єгера в багатьох випадках здатні створювати комплекси, що змінюють свій спіновий стан під дією температури. В попередніх роботах вже були проведені дослідження впливу замісників в 4-му та 5-му положеннях на спіновий кросовер, однак наразі відомий лише один комплекс з замісниками в 3-му та 6-му положеннях. В цій роботі було проведено синтез набору 3,6-дизаміщених *орто*-фенілендіамінів з арильними, алкільним та алкінільними замісниками. В результаті, отримані діаміни можуть бути далі використані для отримання новітніх комплексів для дослідження їх властивостей.

Ключові слова: спіновий кросовер, *орто*-фенілендіаміни, вплив замісників, ліганди типу Єгера.

Spin crossover is a physical phenomenon that is important in today's world because it is widely used in the manufacture of many devices, including displays, sensors and means of recording and storing data. Unfortunately, there is currently no defined algorithm for obtaining new molecules and materials that exhibit the necessary spin crossover properties. However, it has been found that so-called

Jäger-type ligands are in many cases able to create complexes that change their spin state under the influence of temperature. Previous studies have examined the effect of substituents in the 4 and 5 positions on the spin crossover, but only one complex with substituents in the 3 and 6 positions is currently known. In this work, a synthesis of a set of 3,6-disubstituted ortho-phenylenediamines with aryl, alkyl and alkynyl substituents was performed. As a result, the obtained diamines can be further used to obtain the novel complexes to study their properties.

Keywords: spin crossover, ortho-phenylenediamines, influence of substituents, Jäger-type ligands.

ЗМІСТ

АНОТАЦІЯ	I
ЗМІСТ	III
СПИСОК УМОВНИХ СКОРОЧЕНЬ	IV
ВСТУП	1
1. ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ.....	3
1.1 Спіновий Кросовер.....	3
1.1.1 Перші SCO комплекси.....	3
1.1.2 Передбачення властивостей SCO	4
1.1.3 Виявлення SCO.....	4
1.1.4 Хімічний вплив на SCO	6
1.1.1 Ліганди типу Єтера	6
1.2 Планування Синтезу.....	9
1.2.1 Галогенування бензотіадіазолу.....	8
1.2.2 С–С Сполучення.....	9
1.2.3 Відновлення бензотіадіазолів	11
1.2.4 Гідрування потрійних зв'язків.....	14
2. РЕЗУЛЬТАТИ.....	16
2.1 С–С Сполучення	16
2.2 Відновлення Бензотіадіазолів.....	17
2.3 Гідрування Потрійних Зв'язків.....	20
3. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА	22
3.1 Загальні Методи.....	22
3.1.1 Приготування до експериментів.....	22
3.1.2 Хроматографія.....	22
3.1.3 Спектроскопія та спектрометрія.....	22
3.2 Синтез	23
5.2.1 2,1,3-Бензотіадіазоли	23
5.2.2 орто-Фенілендіаміни.....	26
СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ.....	33
ДОДАТКИ.....	37

СПИСОК УМОВНИХ СКОРОЧЕНЬ

Наступні скорочення були використані в формулах та тексті:

ІЧ	Інфрачервоний
ТШХ	Тонкошарова хроматографія
ЯМР	Ядерний магнітний резонанс
dba	Дибензиліденацетон
DMA	Диметилацетамід
DME	Диметоксиетан
DMSO	Диметилсульфоксид
dppb	1,4-Біс(дифенілфосфіно)бутан
dppf	1,1'-Біс(дифенілфосфіно)фероцен
ESI	Іонізація електроспреем
et al.	та інші
HRMS	Мас-спектрометрія високої роздільної здатності
merphen	2-Метилфенантролін
MLCT	Перенесення заряду від металу до ліганда (metal-to-ligand-charge transfer)
NBS	Н-бромсукцинімід
phen	Фенантролін
rt	кімнатна температура
SCO	Спіновий кросовер (spin crossover)
THF	Тетрагідрофуран
TIESST	Захоплення збудженого спінового стану індуковане температурою (temperature-induced excited spin-state trapping)
TIPS	Триізопропілсиліл
Δ	Кип'ятіння

ВСТУП

Спіновий кросовер (SCO) — це явище, що зустрічається в деяких комплексах металів, у яких під впливом зовнішніх факторів змінюється спіновий стан центрального атома (схема 1). Ці зовнішні фактори включають зміну температури або тиску, опромінення зразка, тощо.^[1] В результаті SCO можуть змінитися багато характеристик комплексу, в тому числі магнітні та оптичні властивості, довжини зв'язків, тощо.

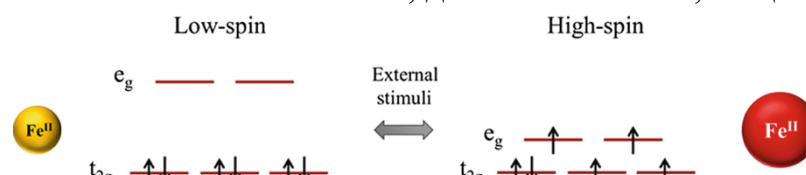


Схема 1. Схематичне зображення спінового кросоверу.^[2]

Одним із основних застосувань SCO матеріалів в промислових масштабах є термохромні фарби (тобто фарби, які змінюють свій колір залежно від температури).^[3] Крім того, ці комплекси можна використовувати для виробництва дисплеїв, запису та зберігання даних^[4], в якості молекулярних перемикачів та механічних приводів.^[5]

Метою даної роботи був синтез набору 3,6-дизаміщених орто-фенілендіамінів (рис. 1) з арильними, алкінільними та алкільними замісниками, які можна було б надалі використовувати для одержання комплексів металів, що проявляють властивості SCO. Використання арильних залишків з різними електронними властивостями викликає інтерес, оскільки це індукує люмінесцентні властивості в комплексах, крім того, карбоксильні групи можуть бути додатково використані для створення металоорганічних каркасів, які можуть мати цікаві властивості. Алкільні залишки в комплексах, здатні, з великою іновірністю, утворювати у кристалі структури подібні до ліпідного шару, що може призвести до високої температури захоплення збудженого спінового стану індукованого температурою (T_{HESST}). Алкінільні заступники поєднують властивості обох

попередніх типів. Вони можуть проявляти люмінесцентні властивості, як арилові залишки, а також утворювати структури, подібні до ліпідного шару.

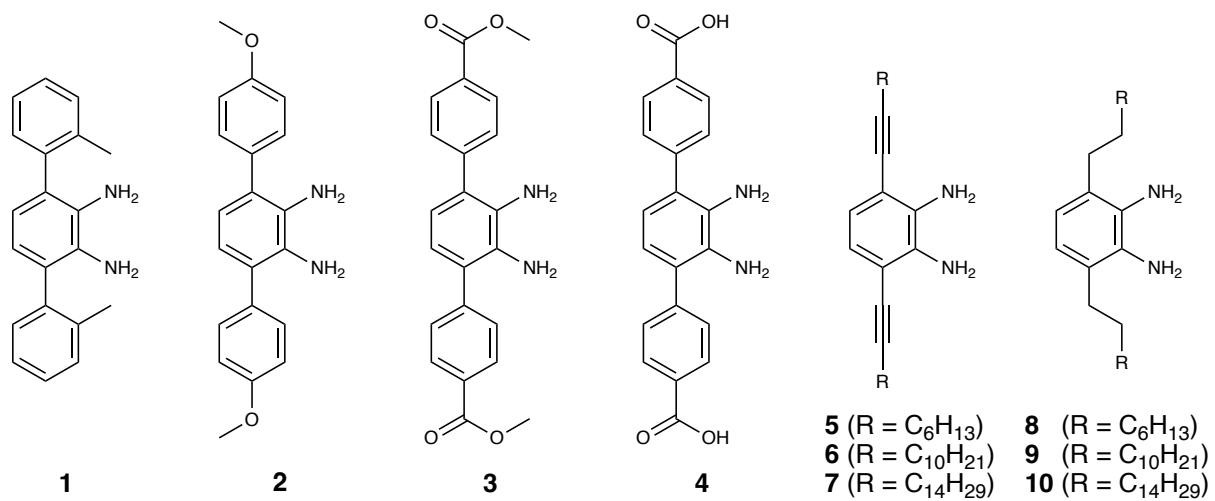


Рисунок 1. Цільові молекули.

1. ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ

1.1 Спіновий Кросовер

1.1.1 Перші SCO комплекси

Феномен спінового кросоверу вперше спостерігався вченими Камбі (Cambi) та Сеґьо (Szegö) у N,N-дизаміщених дитіокарбаматних комплексах заліза(III).^[6] Ці комплекси мають відхилення від закону Кюрі-Вайса (рис. 2) на відміну від аналогічних N-монозаміщених та інших комплексів.

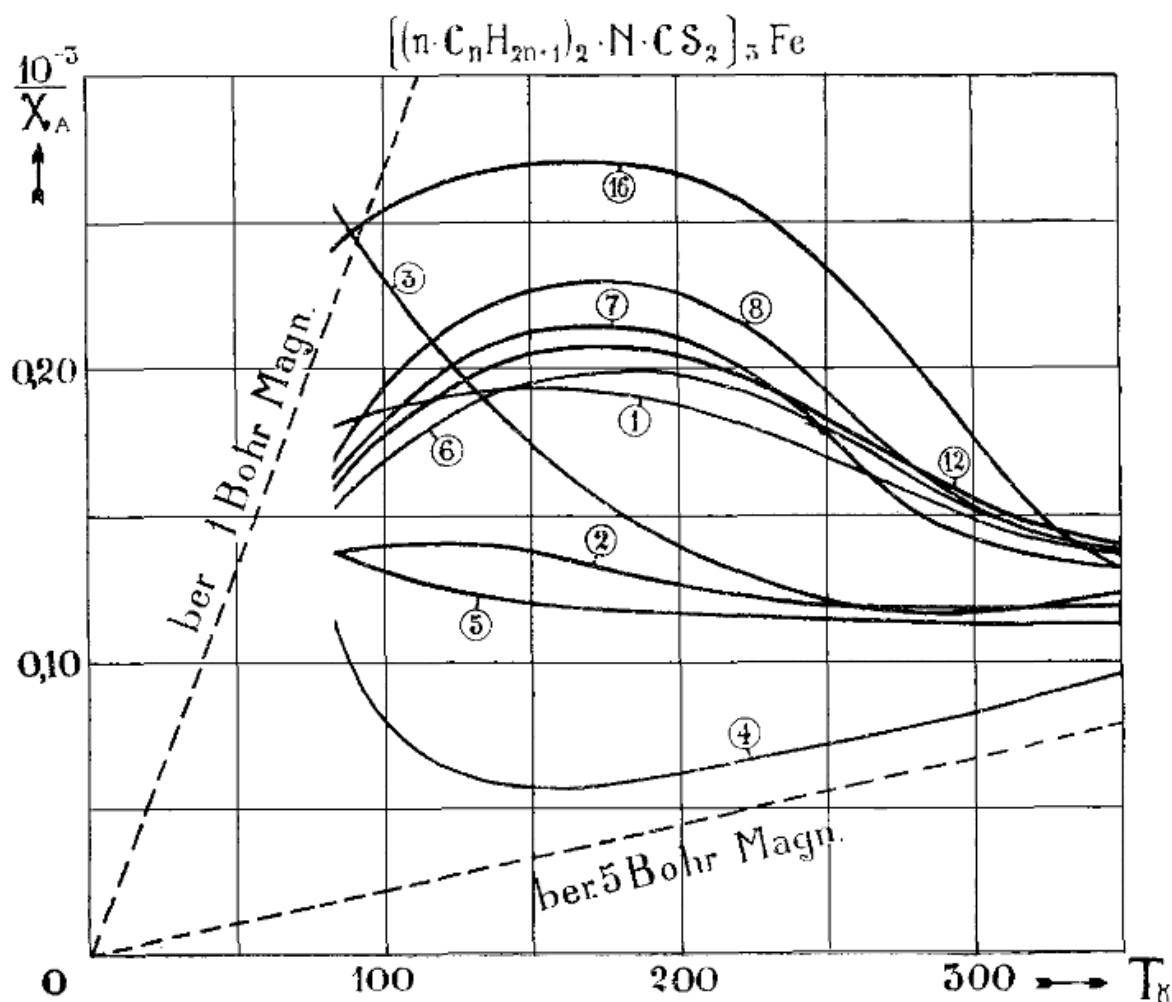


Рисунок 2. Зміна магнітної сприйнятливості з температурою для різних комплексів заліза(III).^[7]

1.1.2 Передбачення властивостей SCO

Відповідно до теорії лігандного поля існує декілька правил, які дозволяють прогнозувати, чи проявляє конкретний комплекс властивості SCO:^[8]

- SCO виникає переважно в октаедричних комплексах металів, які мають 4-7 3d-електронів;
- Метали з нижчим ступенем окислення (наприклад, Fe(II)) частіше входять до складу комплексів SCO, ніж метали з високими ступенями окислення (наприклад, Fe(III))
- Тетраедричні комплекси SCO з 3d елементів невідомі
- Комплекси металів з 5-7 3d-електронами частіше зазнають спінового кросовера.

Отже, найпоширенішими іонами металів, які зустрічаються в комплексах SCO, є залізо(II), залізо(III) (**11**) та кобальт(II) (**12**). З іншого боку, комплекси марганцю(II), марганцю(III) (**13**), хрому(II) та кобальту(III) зустрічаються досить рідко.^[8]

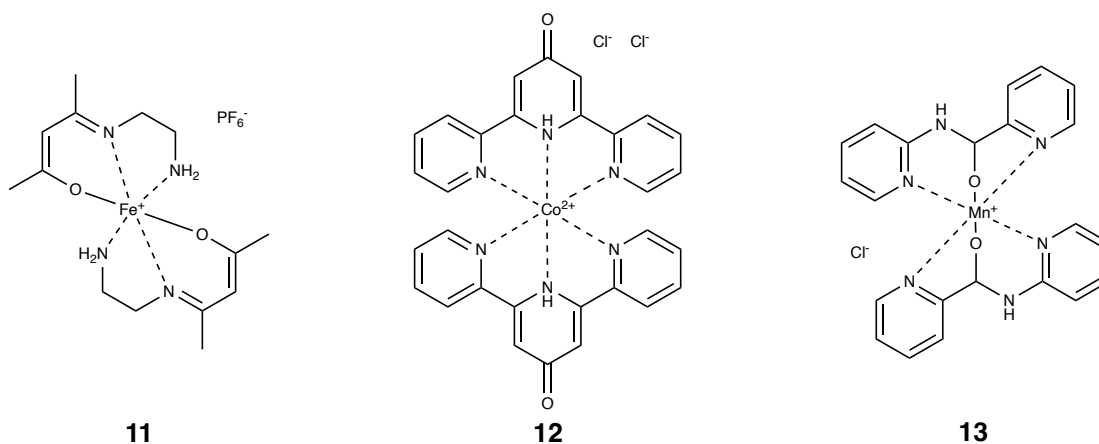


Рисунок 3. SCO комплекси з залізом (III)^[9], кобальтом(II)^[10] та марганцем(III).^[11]

1.1.3 Виявлення SCO

У результаті спінового кросовера можуть відбуватися магнітні, оптичні, структурні, коливальні та термодинамічні зміни. Тому для виявлення цього явища можна використовувати різні методи. Найпоширенішим з цих

методів, який використовувався на початку дослідження SCO, було вимірювання магнітної сприйнятливості як функції температури $\chi(T)$ (рис. 4). Для речовин з постійним спіном функція є лінійною, на відміну від комплексів SCO.

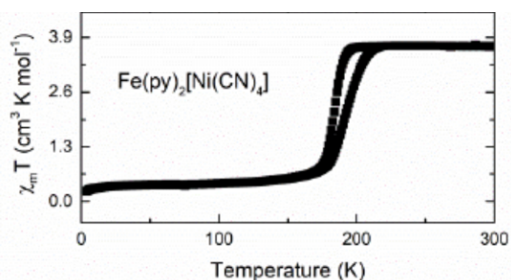


Рисунок 4. Магнітна сприйнятливість SCO комплексів.^[12]

Цю функцію також можна використовувати для визначення співвідношення високоспінових і низькоспінових атомів металу в комплексі за будь-якої заданої температури.^[8]

SCO також зазвичай супроводжується зміною кольору, часто викликаною перенесенням заряду від металу до ліганду (MLCT), що можна виміряти за допомогою оптичної спектроскопії (Рис. 5).

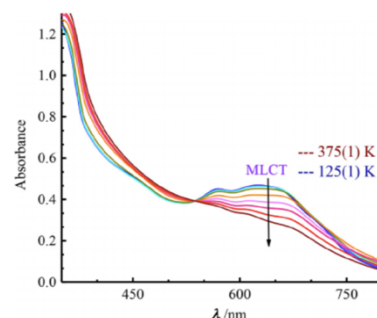


Рисунок 5. Виявлення SCO за допомогою оптичної спектроскопії.^[13]

ІЧ- та раманівську спектроскопію також можна використовувати для досліджень SCO (Рис. 6). Причина цього полягає в тому, що зміна спіну атома металу впливає на характеристики зв'язків між атомами металу і донорами. Зазвичай

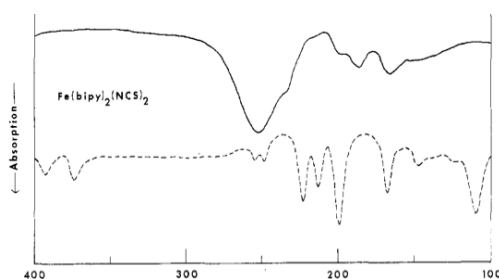


Рисунок 6. Виявлення SCO за допомогою ІЧ-спектроскопії.^[14]

частота розтягування знаходиться на рівні 300 cm^{-1} у високоспіновому стані і приблизно на 450 cm^{-1} у низькоспіновому стані.^[8]

Крім того, для вимірювання SCO можна використовувати інші методи, такі як мессбауерівська спектроскопія, яка особливо корисна для комплексів заліза, рентгенівська спектроскопія та калориметричні вимірювання.

1.1.4 Хімічний вплив на SCO

Властивості SCO комплексів залежать не тільки від атома металу, а й від приєднаного до нього ліганду. Таким чином, властивості комплексів можуть бути змінені модифікаціями ліганду. Наприклад, $\text{Fe}(\text{phen})_3(\text{ClO}_4)_2$ (**14**) не має властивостей SCO, тоді як $\text{Fe}(\text{merphen})_3(\text{ClO}_4)_2$ (**15**) – навпаки. Це можна пояснити стеричними перешкодами, створеними додатковими метильними групами, що збільшує відстань між атомами заліза та азоту та дестабілізує синглетний стан комплексу.^[15] Іншим фактором, який може змінювати ступінь спінового кросовера, є вибір протиіона. Використання перхлорат-аніона в **15** призводить до більш сильного прояву SCO, ніж вибір йодиду як у комплексі **16** для компенсації заряду.

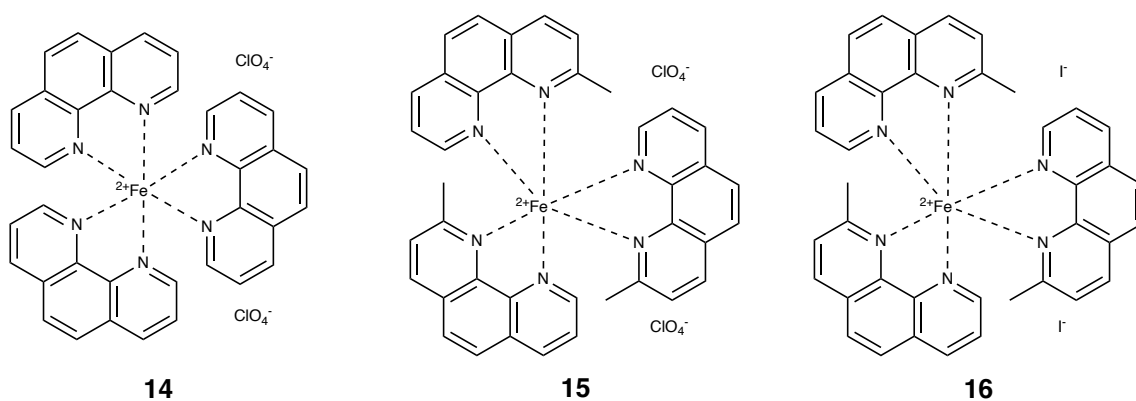


Рисунок 7. Вплив лігандів та протиіонів на властивості SCO.

1.1.5 Ліганди типу Єгера

Описано багато комплексів SCO, що містять ліганди типу Єгера **19**^[16] та різні метали, які зазвичай демонструють стабільний високоспіновий стан при кімнатній температурі. Ці комплекси зазвичай отримують з відповідних діамінів **17** та β -кетоальдегідів **18** (схема 2). Утворений енамін **19** потім реагує з солями металів, утворюючи тетракоординований комплекс **20**. Крім того, розчинник та інші молекули іноді можуть бути координовані з атомом металу.

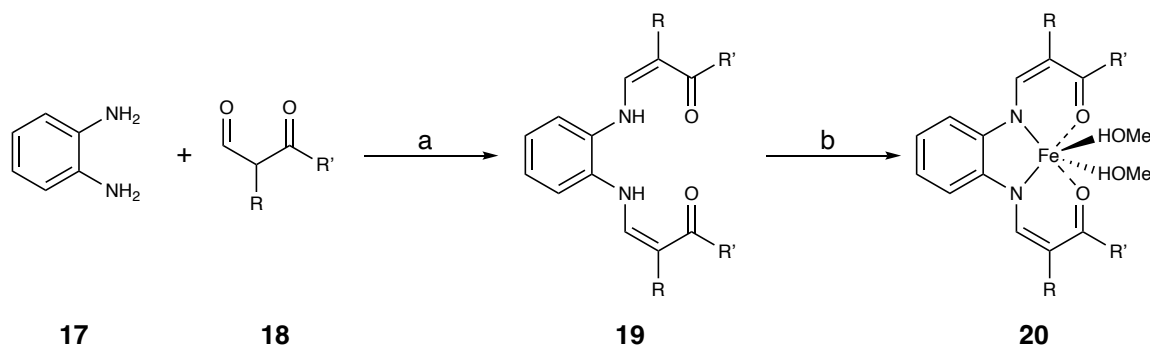


Схема 2. Синтез комплексів **20**, що містять ліганди типу Єгера **19**.^[17]

Реагенти та умови реакцій: а) MeOH, Δ; б) Fe(OAc)₂, MeOH, Δ.

Подібні комплекси з довгими алкільними залишками в *пара*-положеннях до атомів азоту були описані (рис. 8).^[18] Ці речовини також виявляли SCO з гістерезисом приблизно при 160 К для мономеру **21** і 130 К для полімеру **22**, обидва з яких мають відносно невелику ширину. Крім того, спостерігається незвично високий T_{TIESST} (> 100 К), що може бути пов'язано з наявністю довгих алкільних залишків та утворенням структур подібних до ліпідного шару.

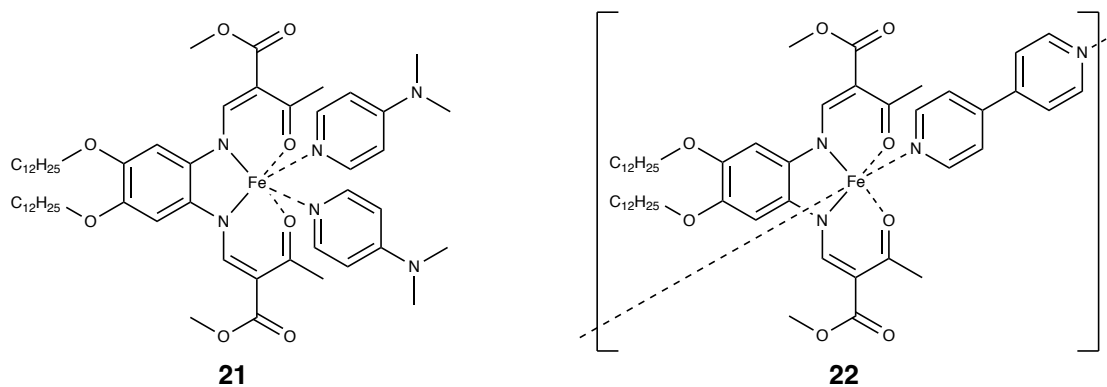


Рисунок 8. SCO комплекси типу Єгера з довгими алкільними замісниками.

Відомими є також комплекси SCO із конденсованими ароматичними кільцями (рис. 9). Ці комплекси побудовані таким чином, що їх флуоресцентні властивості змінюються в результаті спінового кросовера. Хоча комплекси з Cu(II) і Zn(II) не виявляють ніяких властивостей SCO^[19], спін атома нікелю в комплексі змінюється в результаті зміни геометрії атома металу. Отже, зміну спінового стану можна було легко виявити

флуоресцентними методами після додавання надлишку піридину, який зв'язується з атомом металу, змінюючи його геометрію (рис. 9).^[20]

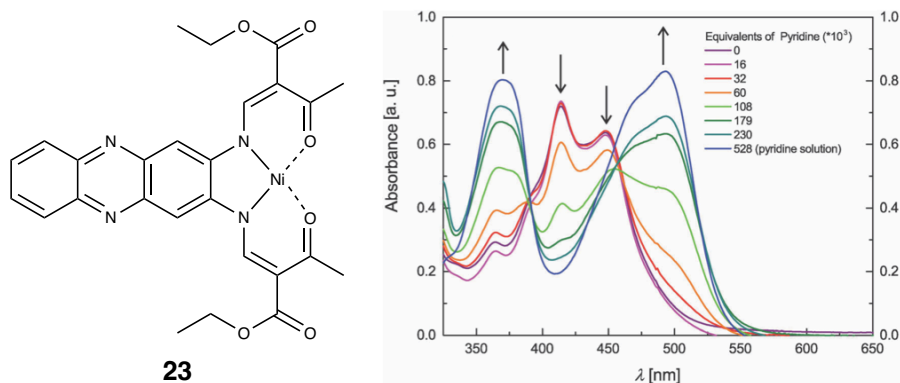


Рисунок 9. SCO комплекс типу Єгера **23** з конденсованими ароматичними кільцями та його спектр абсорбції до та після додавання піридину.

Нещодавно був описаний перший ліганд типу Єгера з 3,6-дизаміщеним бензольним кільцем.^[17] Було виявлено, що ця речовина знаходиться у високоспіновому стані при кімнатній температурі, і спіновий кросовер спостерігається при охолодженні метанольного розчину комплексу **24** рідким азотом. У цьому випадку SCO можна було виявити за зміною кольору, оскільки теплий (високий спін) розчин був помаранчевим, а холодний (низький спін) — синім (рис. 10).

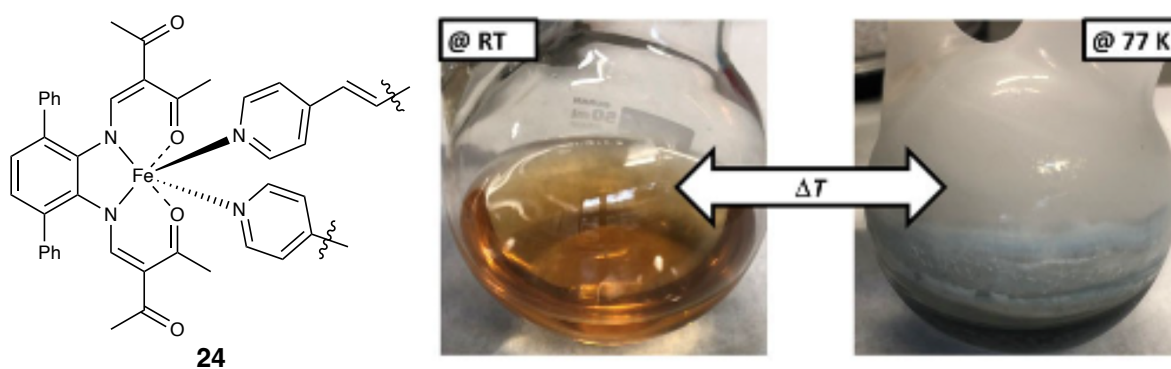


Рисунок 10. Візуалізація властивостей SCO комплексом **24**.^[17]

1.2 Планування Синтезу

1.2.1 Галогенування бензотіадіазолу

Першим кроком у синтезі 3,6-дизаміщених фенілендіамінів є селективне галогенування 2,1,3-бензотіадіазолу (**25**). Численні методи були розроблені для введення атомів галогену (бromу або йоду) до даної ароматичної

системи (схема 3). Бром^[21] і NBS^[22] зазвичай використовуються як електрофіли в реакціях бромовання, але для активації зазвичай потрібна додаткова сильна кислота (бромоводень або сірчана кислота). Синтез йодидів **27** зазвичай вимагає більш жорстких умов, таких як додаткова активація йоду сульфатом срібла, а вихід йодування часто нижчий.^[23]

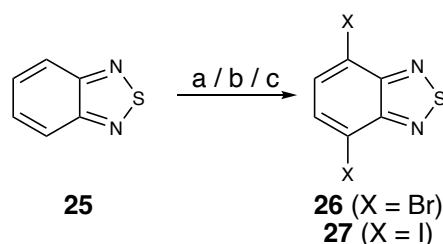


Схема 3. Галогенування 2,1,3-бездіазолу **25**.

Реагенти та умови реакцій: а) Br₂, HBr (48 %), Δ, 97 %;^[21] б) NBS, H₂SO₄, 60 °С, кількісний вихід;^[22] в) I₂, Ag₂SO₄, H₂SO₄, 70 °С, 75 %.^[23]

1.2.2 С–С Сполучення

Наступним кроком є введення бажаного замісника до галогенованого 2,1,3-бензотіадиазолу **26**. Для арилування галогеніду можуть бути застосовані три основні методи, включаючи реакцію Сузукі,^[24] реакцію Стілліє^[25] та реакцію Хека^[26] (схема 4). Перший варіант є найпростішим і може використовуватися майже для всіх можливих замісників. Крім того, боронові кислоти, які є необхідними для реакцій, є стабільними і часто є комерційно доступними. У той же час оловоорганічні сполуки, необхідні для реакції Стілліє, зазвичай менш стабільні, токсичніші та складніші для синтезу, ніж відповідні боронові кислоти, тому цей метод менш поширений. Реакція Хека має більш обмежену область використання порівняно з двома попередніми методами, оскільки лише гетероциклічні ароматичні речовини можуть діяти як дієни, наприклад фуран, тіофен, тіазол.

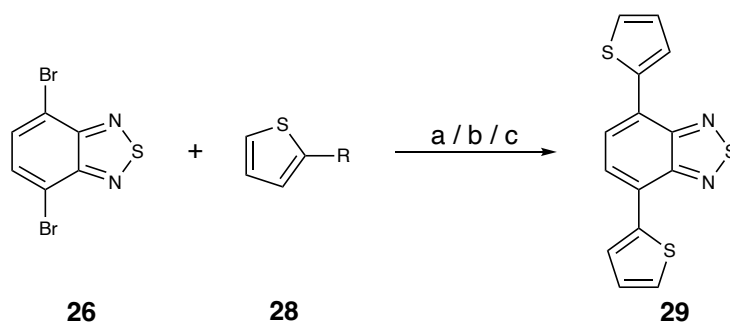


Схема 4. Арилювання диброміду **26**.

Реагенти та умови реакцій: а) $R = B(OH)_2$, $Pd(PPh_3)_4$, $NaHCO_3$ (1 м), DME, 110 °C, 93 %;^[24] б) $R = SnBu_3$, $Pd_2(dba)_3$, $Pd(P(o-MePh)_3)_4$, THF, 80 °C, 93 %;^[25] в) $R = H$, $PdCl(Allyl)(dppb)$, KOAc, DMA, 140 °C, 82 %.^[26]

Для приєднання алкільних замісників до галогенованого бензотіадіазолу **26** зазвичай використовуються дві основні методики (схема 5). Перша заснована на використанні відповідних аліфатичних боронових кислот або їх аналогів для заміщення атома галогену за допомогою реакції Сузукі.^[27] Цей метод особливо корисний, якщо спостерігається розгалуження в α - або β -положенні аліфатичного ланцюга. Іншим варіантом є використання реакції Соногашіри для приєднання алкінільного замісника,^[28] який пізніше може бути відновлений до бажаного алкільного замісника.

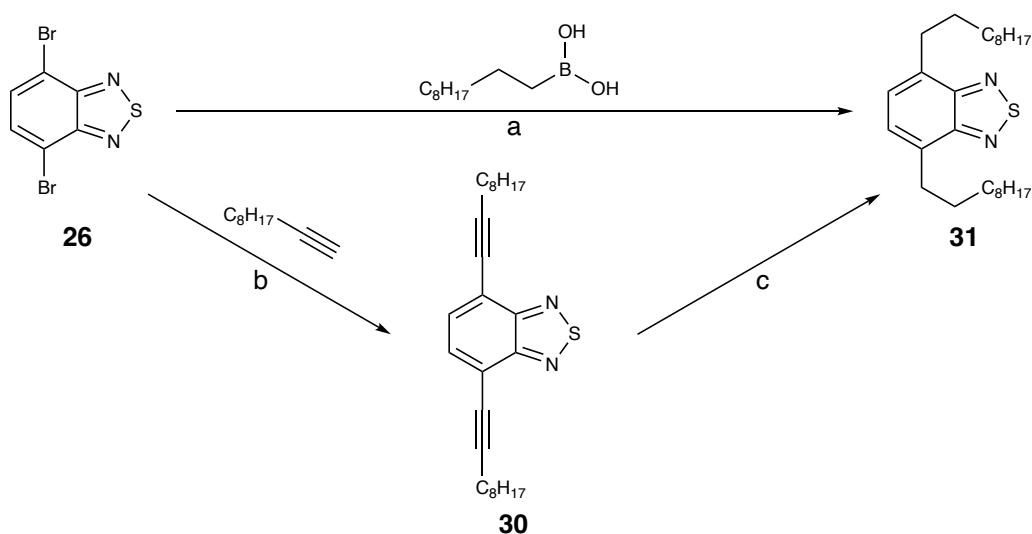


Схема 5. Алкілювання диброміду **26**.

Реагенти та умови реакцій: а) $Pd(dppf)Cl_2$, K_2CO_3 , Ag_2O , THF, 80 °C, 75 %;^[27] б) NEt_3 , $Pd(PPh_3)_2Cl_2$, CuI, dioxane, 60 °C, 70 %;^[28] в) H_2 , Pd/C.

1.2.3 Відновлення бензотіадіазолів

Найпоширенішими умовами відновлення 2,1,3-бензотіадіазолу **32** до відповідного діаміну **33** є використання боргідриду натрію в присутності хлориду кобальту(II) (схема 6). Цей метод був розроблений Neto et al. і було показано, що він відносно м'який, оскільки, наприклад, ацеталі та органічні галогеніди витримували умови реакції.^[29] Також, нітрили та складні ефіри лише незначною мірою відновлювалися до відповідних амінів або спиртів. В цій роботі даний метод, на жаль, не вдалось відтворити.

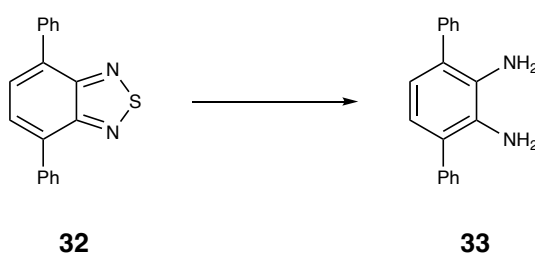


Схема 6. Відновлення **32** за допомогою NaBH_4 в присутності CoCl_2 .^[29]

Реагенти та умови реакції: NaBH_4 , $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, EtOH, Δ , 91 %.

Іншим методом, який можна застосувати для відновлення 2,1,3-бензотіадіазолів, є використання алюмогідриду літію. Існує кілька прикладів, де ця методика використовується для арил-(**32**),^[31] алкініл-(**34**)^[32] та алкілзаміщених^[33] сполук (схема 7). Недоліком цього методу є те, що він не підходить для речовин з карбонільними групами або їх похідними, оскільки вони за таких умов, швидше за все, відновляться до відповідних спиртів або амінів.

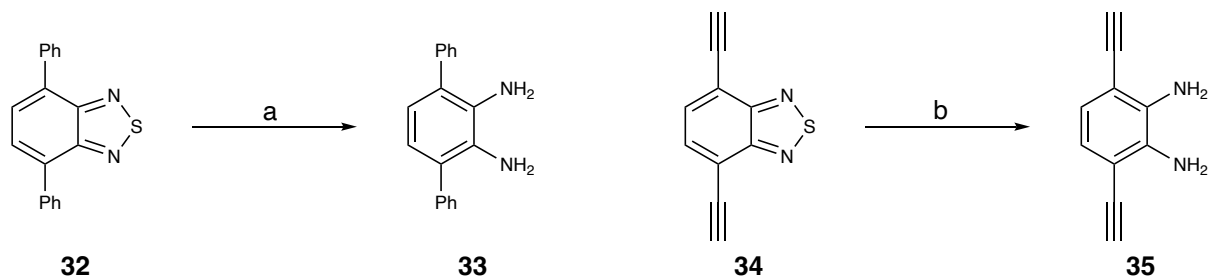


Схема 7. Відновлення 2,1,3-бензотіадіазолів за допомогою алюмогідриду літію.

Реагенти та умови реакції: а) LiAlH_4 , THF, reflux, 88 %;^[31] б) LiAlH_4 , THF, rt, 89 %.^[32]

Альтернативним методом відновлення бензотіадіазолів є використання цинку в оцтовій кислоті (схема 8).^[34] У цьому випадку карбонільні фрагменти, такі як в сполучі **36**, не схильні до реакції з відновником, але може виникнути інша проблема, оскільки цинк потенційно може відновлювати галогеніди та неароматичні подвійні та потрійні зв'язки. Також, був описаний подібний метод, у якому замість цинку використовується порошок заліза.^[35]

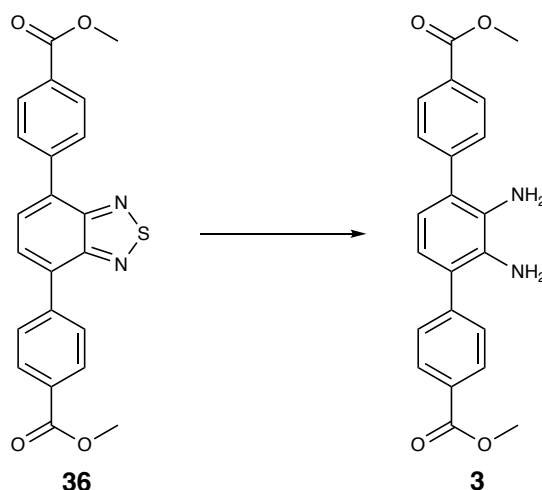


Схема 8. Відновлення 2,1,3-бензотіадаазолу **36** цинком в оцтовій кислоті.^[34]

Реагенти та умови реакції: Zn, AcOH, dioxane, reflux, 72 %.

Магнієві стружки в метанолі також можна використовувати для відновлення 2,1,3-бензотіадіазолів, як повідомляють Prashad et al. (схема 9).^[36] Згідно зі статтею, цей метод є толерантним по відношенню до багатьох різних функціональностей, таких як нітрили, аміни, естери та галогеніди. Недоліком цього процесу є те, що полярність розчинника, ймовірно, має великий вплив на результат реакції, тоді як використані в цій роботі бензотіадіазоли зазвичай мають неполярні властивості і є поганорозчинними в метанолі.

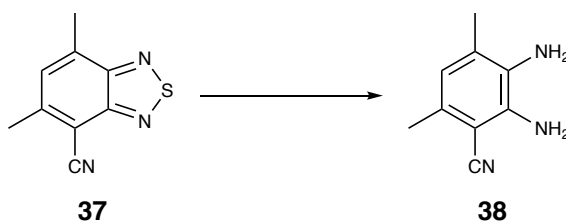


Схема 9. Відновлення 2,1,3-бензотіадіазолу **37** магнієм в метанолі.^[36]

Реагенти та умови реакції: Mg, MeOH, діоксан, 60 °C, 94 %.

Відновлення заміщених арил^[37] та алкініл^[38] бензотіадіазолів також можливе за допомогою йодиду самарію(II) (схема 10). Цей метод може бути корисним для субстратів, які не мають інших відновлюваних функціональних груп, оскільки вихід є як правило хорошим, а час реакції - дуже коротким. Однак цей метод має свої недоліки, оскільки йодид самарію(II) є дорогим реагентом і навіть у розчині не демонструє високої стабільності.

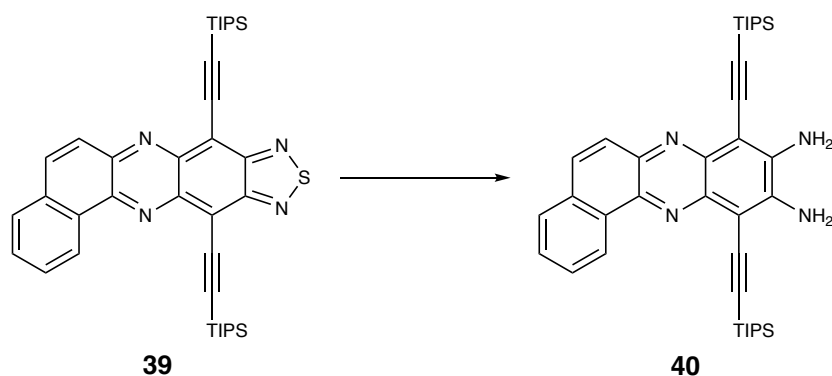


Схема 10. Відновлення 2,1,3-бензотіадіазолу **39** йодидом самарію(II).^[38]

Реагенти та умови реакції: SmI₂, MeOH, THF, 0 °C, 5 хв, 90 %.

Використання боргідриду натрію в присутності хлориду паладію(II) та ацетату міді(II) є ще одним відомим у літературі методом відновлення 2,1,3-бензотіадіазолів (схема 11), але лише дві реакції з алкініл-заміщеними субстратами відомі.^[39]

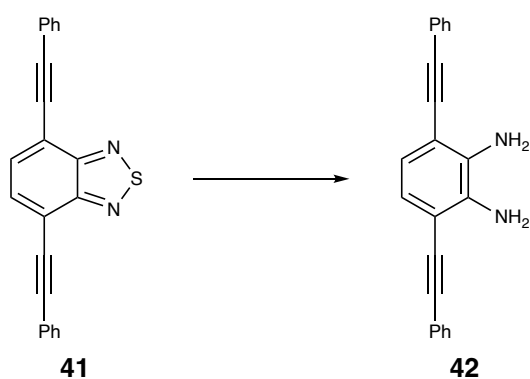


Схема 11. Відновлення 2,1,3-бензотіадіазолу **41** боргідридом натрію в присутності хлориду паладію (II) та ацетату міді(II).^[39]

Реагенти та умови реакції: NaBH₄, PdCl₂, Cu(OAc)₂, EtOH, rt, 92 %.

Нарешті, існують інші методи, які можна використовувати для активованих бензотіадіазолів, таких як **26** і **44**, включаючи такі, що використовують боргідрид натрію, хлорид олова(II), тощо (схема 12).

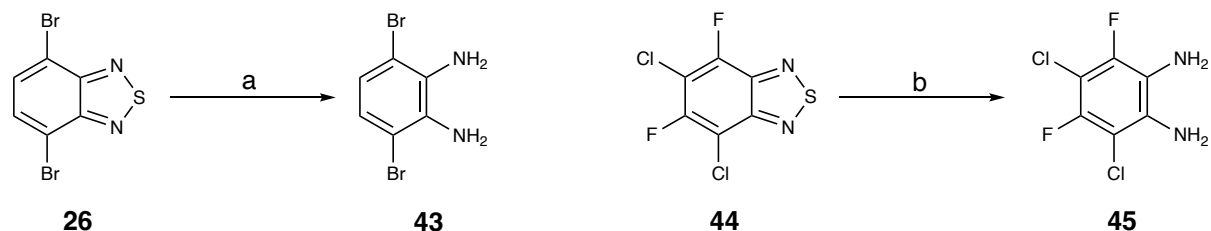


Схема 12. Відновлення 2,1,3-бензотіадіазолів боргідридом натрію або хлоридом олова(II).

Реагенти та умови реакцій: а) NaBH_4 , EtOH, rt, 99 %;^[40] б) $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, HCl (conc.), Δ , 90 %.^[41]

1.2.4 Гідрування потрійних зв'язків

Альтернативний метод синтезу 3,6-диалкіл *орто*-фенілендіамінів **48**, який не включає реакцію Suzuki з алкілбороновою кислотою, заснований на використанні відповідних диалкінільних похідних, які можна отримати за допомогою реакції Соногашири (див. розділ 1.2.2). Далі продукт **46** можна або відновити до діаміну **49**, або перетворити в бензотіадіазол **47**. У літературі не знайдено жодних прикладів останньої реакції, тому може існувати ймовірність того, що така реакція відбувається паралельно з частковим відновленням ароматичної системи. Щоб уникнути подібних ускладнень, доцільно використовувати для гідрування діамін **49**, оскільки він не має жодних реакційноздатних груп, окрім потрійних зв'язків.

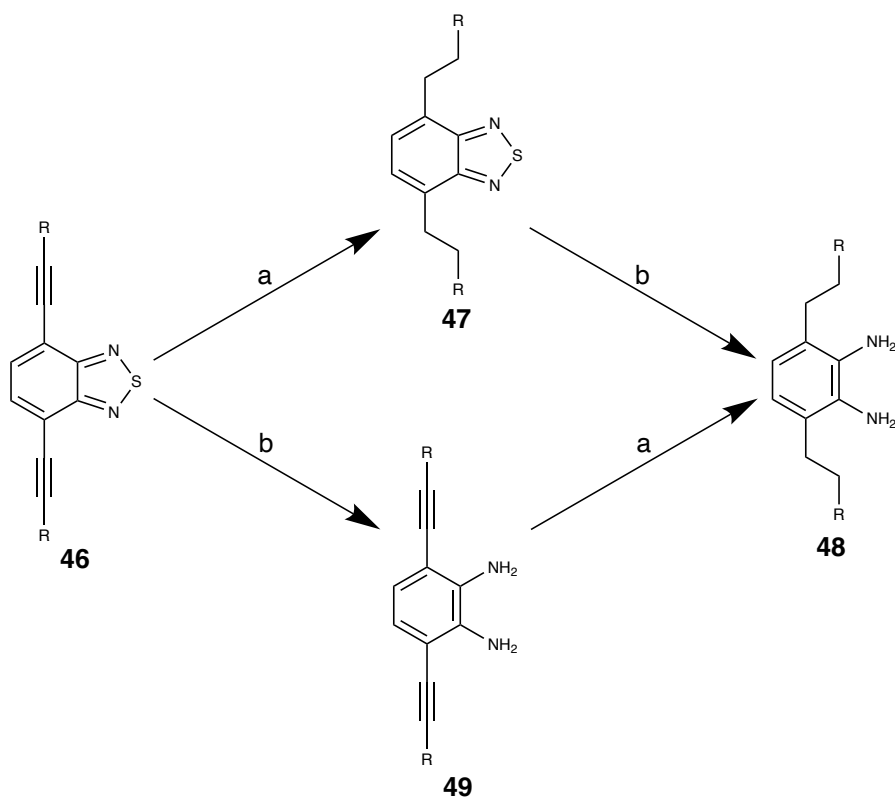


Схема 13. Стратегії для синтезу 3,6-діалкіл *орто*-фенілендіамінів **48**.

Реагенти та умови реакцій: а) LiAlH₄, THF, rt; б) H₂, Pd/C, EtOAc.

2. РЕЗУЛЬТАТИ

2.1 С–С Сполучення

Для випробування різних методів відновлення 2,1,3-бензотіадіазолів речовина **32** була обрана в якості тестового субстрату, оскільки вона не функціональних груп, які могли б перешкоджати відновленню, і її можна легко приготувати з дешевих вихідних матеріалів. Тому, бензотіадіазол **32** було отримано згідно з літературними методами^[42] з броміду **26** та боронової кислоти **50** у такому масштабі, щоб отримати достатньо матеріалу для багаторазових тестів (схема 13). Низький вихід реакції (57%), порівняно з літературними (98%),^[42] можна пояснити меншим масштабом реакції та використанням перекристалізації продукту **32** для його очищення.

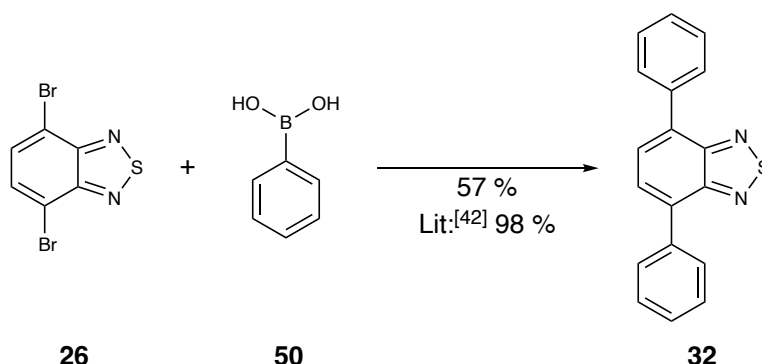


Схема 14. Синтез **32** за допомогою реакції Сузукі.

Реагенти та умови реакції: а) K_2CO_3 , $Pd(PPh_3)_4$ (10 mol%), PhMe, H_2O , 100 °C, 17 год.

Інші 4,7-діарил-2,1,3-бензотіадіазоли **51**, **52** і **36** були попередньо отримані С. Позером, під час підготовки ним кваліфікаційної роботи бакалавра, у достатній кількості також за допомогою реакції Сузукі.^[30] Кислота **53**, натомість, не була синтезована напряму реакцією Сузукі, хоча цей метод був описаний у літературі.^[43] Цю речовину було отримано за відомою методикою^[34] гідролізом естеру **36** з виходом 98% після кристалізації з кислого водного розчину (схема 15). На жаль, в описі методу немає вихід реакції не вказаний.

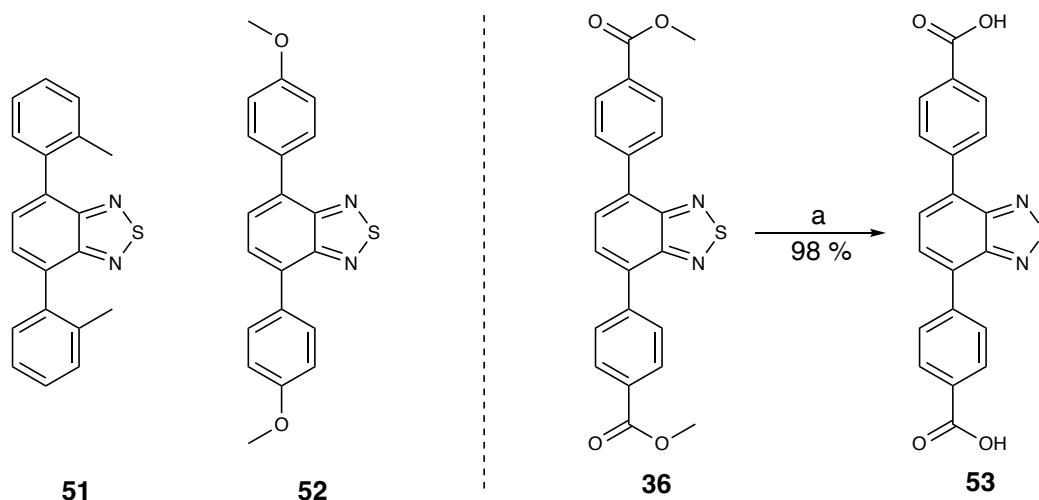


Схема 15. 4,7-диарил 2,1,3-бензотіадазолі, використані в цій роботі.

Реагенти та умови реакції: а) NaOH, H₂O, MeOH, THF, Δ, 98 %.

Алкінілзаміщений бензотіадазол **56** був отриманий за рахунок реакції Соногашири з броміду **26** та алкіну **54** у присутності мідних та паладієвих каталізаторів з виходом 89 %. Алкіни **55** і **57** були отримані Позером за тим же методом з виходами 96% і 93% відповідно.^[30] Більше того, алкін **55** був приготований в більшому масштабі для тестових реакцій, оскільки він потребував дешевших вихідних матеріалів.

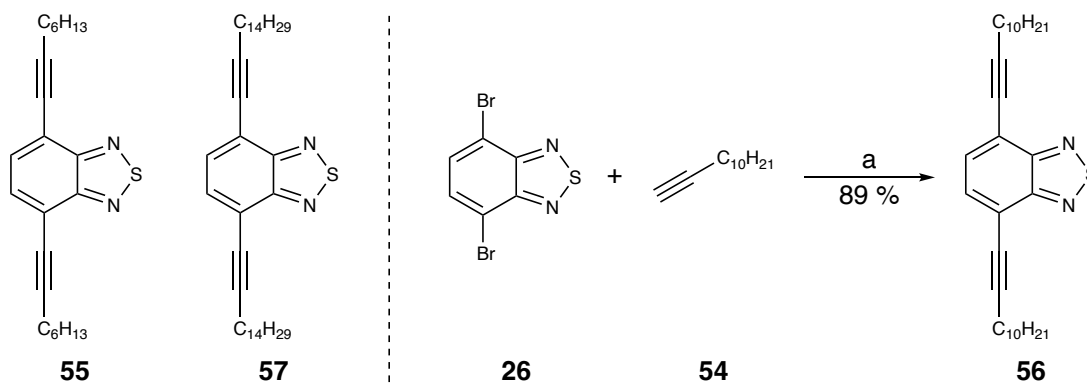


Схема 16. Синтез 4,7-диалкініл 2,1,3-бензотіадазолів.

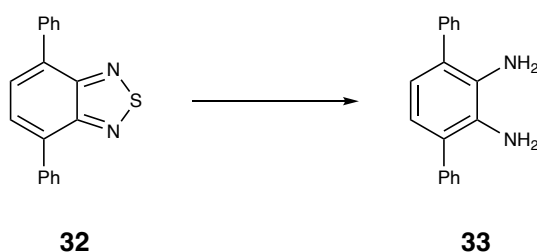
Реагенти та умови реакції: а) NEt₃, CuI, Pd(PPh₃)₂Cl₂, dioxane, 60 °C, 89 %.

2.2 Відновлення Бензотіадазолів

Було випробувано три методи відновлення бензотіадазолів з використанням сполуки **32** як вихідного матеріалу (Таблиця 1). Відновлення алюмогідридом літію (№1) було успішним і потрібний діамін **33** був

отриманий з виходом 74 %, що трохи нижче, ніж літературне значення (88 %),^[31] але це можна пояснити низьким масштабом реакції. Іншим методом, який був випробуваний, було відновлення **32** цинком в оцтовій кислоті (№2). Діамін **33** було отримано з виходом 55 %. Нарешті, була спроба відновлення **32** боргідридом натрію в присутності хлориду паладію(II) та ацетату міді(II) (№3). На жаль, після трьох днів змін в реакційній суміші все ще не спостерігалось, що свідчить про непридатність цього методу для відновлення інактивованих 2,1,3-бензотіадіазолів.

Таблиця 1. Різноманітні методи відновлення бензотіадіазолу **32**.



№	Умови	Вихід
1	LiAlH ₄ (4 eq), THF, rt, 5 год	74 % Lit: ^[31] 88 %
2	Zn (10 eq), HOAc, 40 °C, 24 год	55 % Lit: ^[44] 86 %
3	NaBH ₄ (14 eq), PdCl ₂ (10 mol%), Cu(OAc) ₂ (10 mol%), EtOH, rt, 3 дні	0 % Виявлено лише вихідну сполуку

Речовини **51** і **52** були попередньо відновлені С. Позером з використанням алюмогідриду літію (схема 15),^[30] але додаткова характеристика діамінів **1** і **2** була необхідна.

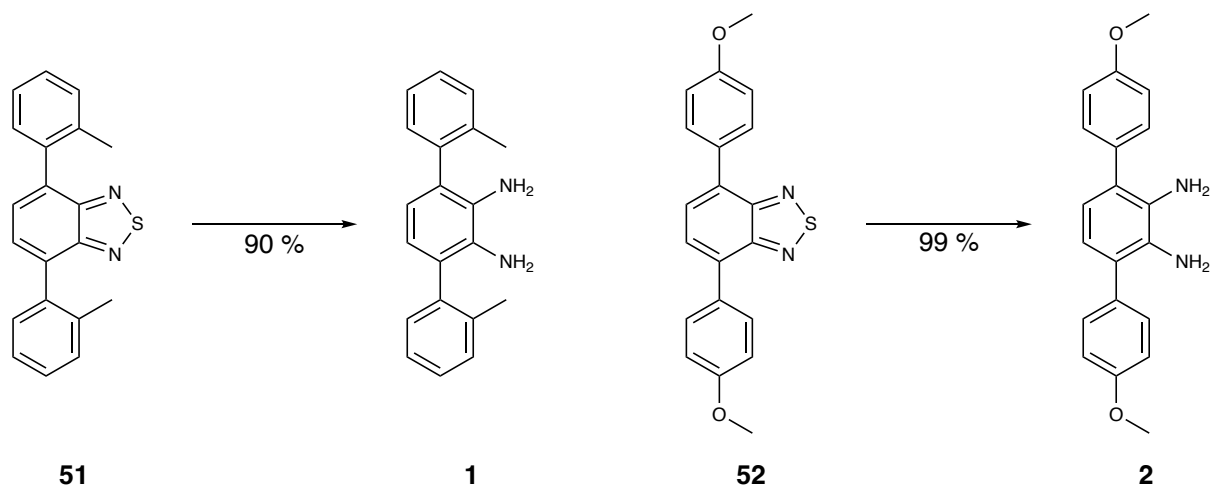


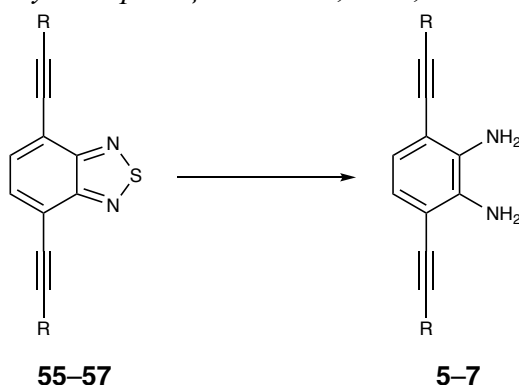
Схема 17. Відновлення деяких бензотіадиазолів С. Позером.^[30]

Реагенти та умови реакцій: LiAlH₄, THF, rt.

Іншим набором речовин, відновлених алюмогідридом літію, були алкінілзаміщені сполуки **55–57**. Діамін **5** був отриманий з чистотою приблизно 90 % після виділення. Для його очистки було проведено колонкову хроматографію, але чистота діаміну **5**, отриманого з виходом 71 %, за даними спектрів ЯМР залишилася незмінною (табл. 2). Після цього бензотіадиазоли **56** і **57** також були відновлені за тим же методом, щоб отримати діаміни **6** і **7** з виходом 79 % і 81 % відповідно.

Таблиця 2. Відновлення 4,7-диалкініл-2,1,3-бензотіадиазолів **55–57**.

Реагенти та умови реакцій: LiAlH₄, THF, rt.



№	R	Субстрат	Продукт	Вихід
1	н-гексил	55	5	71 %
2	н-децил	56	6	79 %
3	н-тетрадецил	57	7	81 %

Однак естер **36** не міг бути відновлений до бажаного діаміну **3** за тих самих умов, оскільки карбонільні групи були б відновлені до відповідних бензильних спиртів. Тому для цієї реакції було обрано метод, у якому в якості відновника використовується цинк, який був успішно випробуваний на бензотіадіазолі **32**. В результаті після виділення було отримано діамін **3** з виходом 64 % та чистотою 90 % (схема 18). Потім естерні групи молекули **3** були гідролізовані і було одержано амінокислоту **4** з виходом 74 %. Також були спроби відновлення кислоти **53** цинком в оцтовій кислоті до діаміну **4**, але, на жаль, через 4 дні змін в реакційній суміші не спостерігалось навіть при нагріванні до 90 °С.

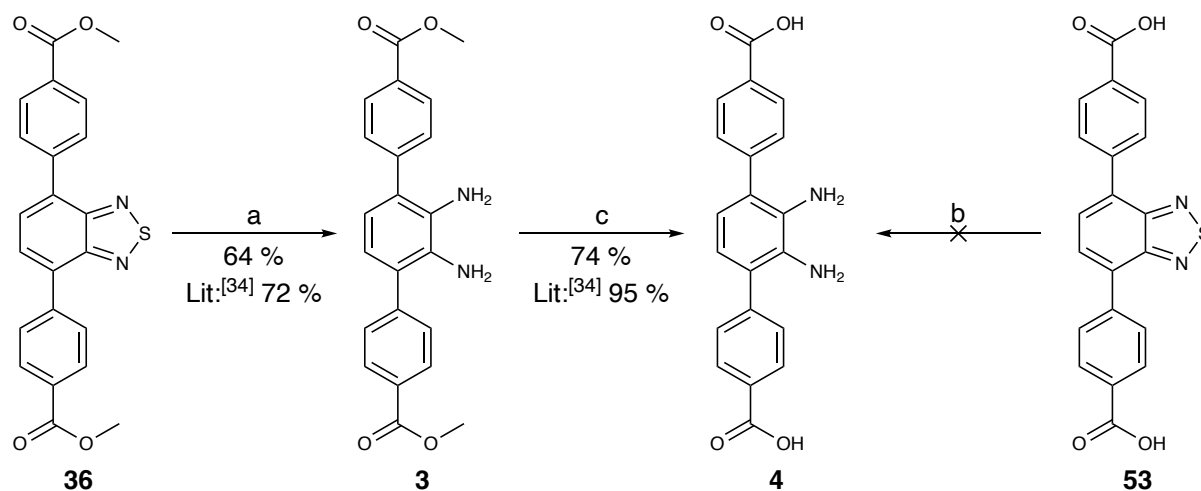


Схема 18. Дві випробувані стратегії синтезу амінокислоти **4**.

Реагенти та умови реакцій: а) Zn, HOAc, діоксан, 70 °С, 1 d; б) Zn, HOAc, діоксан, 70 °С → 90 °С, 4 d; с) NaOH, H₂O, MeOH, THF, Δ.

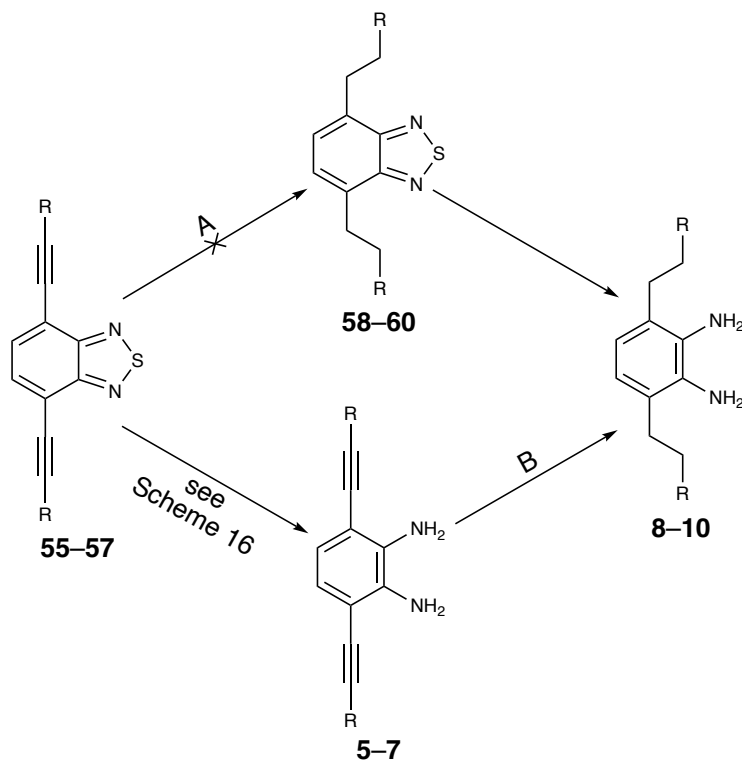
2.3 Гідрування Потрійних Зв'язків

Діаміни **8–10** можуть бути отримані з 4,7-діалкініл-2,1,3-бензотіадіазолів **55–57** шляхом відновлення тіадіазольного кільця та гідрування потрійних зв'язків. Ці реакції не впливають одна на одну і можуть виконуватися в будь-якому порядку. Спочатку була спроба гідрування алкінів **55–57**, але через 5 днів відбувся розклад вихідної речовини. У кожному випадку за допомогою ТШХ з використанням гексану як елюенту можна було спостерігати більше 10 різних плям. Тому для отримання діамінів **8–10** був

використаний альтернативний шлях. Як субстрати для гідрування були взяті алкіни **5–7**, отримані відновленням бензотіадіазолів **55–57** (див. табл. 2). В результаті були отримані цільові речовини **8, 9** та **10** з виходом 91 %, 57 % та 74 % відповідно.

Таблиця 3. Синтез діамінів **8, 9** та **10**.

Реагенти та умови реакцій: H₂, Pd/C (10 wt%), EtOAc, rt.



№	R	Реакція А			Реакція В		
		Субстрат	Продукт	Вихід	Субстрат	Продукт	Вихід
1	н-гексил	55	58		5	8	91 %
2	н-децил	56	59	Розклад субстрату	6	9	57 %
3	н-тетрадецил	57	60		7	10	74 %

3. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА

3.1 Загальні Методи

3.1.1 Приготування до експериментів

Реакції: Всі реакції з вологочутливими реагентами були проведені в безводних розчинниках під атмосферою аргону.

Розчинники: Якщо не вказано інше, розчинники були очищені та осушені за допомогою стандартних методів. THF був осушений над оксидом алюмінію за допомогою PureSolv MICRO Solvent Purification System від *Inert Technologies*.

Покупні реагенти: Якщо не вказано інше, покупні реагенти були використані без додаткової очистки.

3.1.2 Хроматографія

Тонкошарова хроматографія: Всі реакції були проконтрольовані за допомогою тонкошарової хроматографії. Були використані ТШХ-пластини від *Macherey-Nagel* (Alugram SIL G/UV254, 0.20 mm layer thickness, Silicagel 60). Для виявлення речовин використовувалось гасіння флуоресценції при 254 та 365 нм.

Колонна хроматографія: В якості стаціонарної фази був використаний MN Silica Gel 60 (0.04–0.063 mm) від *Macherey-Nagel*. Склади елюентів вказані в об'ємних співвідношеннях.

3.1.3 Спектроскопія та спектрометрія

Ядерний магнітний резонанс (ЯМР): Якщо не вказано інше, спектри вимірювались за допомогою спектрометра *Bruker Avance III HD 500* при температурі навколишнього середовища. Хімічні зсуви наведено в одиницях δ -шкали. В якості внутрішнього стандарту для спектрів ^1H -ЯМР використовувався резонансний сигнал залишкового протона CDCl_3 ($\delta = 7.26$ ppm) або DMSO-d_6 ($\delta = 7.26$ ppm), для спектрів ^{13}C -ЯМР — резонансний сигнал атома вуглецю CDCl_3 ($\delta = 77.16$ ppm) або DMSO-d_6 ($\delta = 39.52$ ppm). Спектри ^1H -ЯМР вимірювались при 500 МГц, а спектри ^{13}C -ЯМР вимірювались при 125 МГц. Сигнали співвідносились за допомогою 2D ЯМР вимірювань. Для опису форм сигналу використовувались такі скорочення: s = синглет, d = дублет, t = триплет, m = мультиплет. Константи зв'язування наведені в Гц.

Інфрачервона спектроскопія (ІЧ): Якщо не вказано інше, спектри були виміряні на АTR-FT інфрачервоному спектрометрі FT-IR-Spectrum 100 від *PerkinElmer*. Хвильві числа $\tilde{\nu}$ наведені в см^{-1} . Інтенсивності смуг поглинання позначені як: s = сильний, m = середній, w = слабкий.

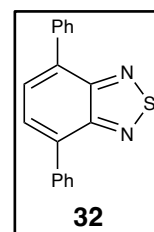
Мас-спектрометрія: Якщо не вказано інше, спектри були виміряні Q-Exaktive мас-спектрометрі від *Thermo Fischer Scientific* за допомогою іонізації електроспреем (ESI).

3.2 Синтез

3.2.1 2,1,3-Бензотіадіазолі

3.2.1.1 4,7-Дифеніл-2,1,3-бензотіадіазол (32)

Згідно з літературою,^[42] толуол (25 мл) і вода (10 мл) були додані до суміші сполук **26** (1.00 г, 3.40 ммоль, 1.00 екв.), **50** (1.45 г, 11.9 ммоль, 3.50 екв.), K_2CO_3 (1.88 г, 13.6 ммоль, 4.00 екв.) and $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (393 мг, 340 мкмоль, 0.10 екв.). Суміш була нагріта до 100°C протягом 24 год під атмосферою аргону. Далі, реакційна суміш була розбавлена водою (25 мл) і екстрагована CH_2Cl_2 (4 x 10 мл). Об'єднані органічні фази були промиті насиченим розчином кухонної солі (30 мл) і висушений Na_2SO_4 . Після видалення розчинника та перекристалізації з етанолу було отримано продукт **32** у вигляді темно-зелених кристалів.



Вихід: 557 мг (1.93 ммоль, 57 %)

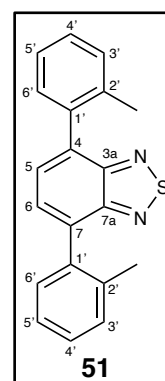
$R_f = 0.75$ (Гексан:EtOAc 4:1); ^1H -ЯМР (500 МГц, CDCl_3): $\delta = 7.97$ (d, $J = 7.4$ Гц, 4H), 7.80 (s, 2H), 7.56 (t, $J = 7.4$ Гц, 4H), 7.47 (t, $J = 7.4$ Гц, 2H) ppm.

Спектроскопічні дані відповідають наведеним в літературі.^[42]

3.2.1.2 4,7-Ди-*o*-толілбензо[с][1,2,5]тіадіазол (51)

Був приготований С. Позером у вигляді зелених кристалів.^[30]

$R_f = 0.44$ (Гексан: CH_2Cl_2 1:1); ^1H -ЯМР (500 МГц, CDCl_3): $\delta = 7.76$ (m, 6H, *H*-3', *H*-4', *H*-5'), 7.45 (t, $J = 7.9$ Гц, 2H, *H*-6'), 7.29 (d, $J = 7.5$ Гц, 2H, *H*-5, *H*-6), 2.50 (s, 6H, CH_3) ppm; ^{13}C -ЯМР (125 МГц, CDCl_3): $\delta = 154.3$ (*C*-3a, *C*-7a), 138.4 (*C*-2'), 137.6 (*C*-1'), 133.6 (*C*-4, *C*-7), 130.0 (*C*-3', *C*-4' or *C*-5'), 129.3 (*C*-5, *C*-6), 128.6 (*C*-6'), 128.2 (*C*-3', *C*-4' or *C*-5'), 126.5 (*C*-3', *C*-



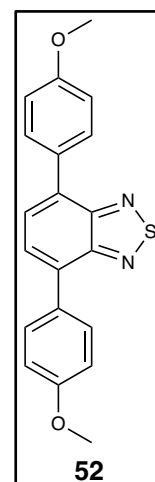
4' or C-5'), 21.8 (CH₃) ppm; ІЧ: $\tilde{\nu}$ = 699 (s), 779 (s), 848 (s), 1448 (br), 1476 (m), 1603 (m), 2917 (w), 3023 (w) cm⁻¹; HRMS (ESI): *m/z* розраховано для C₂₀H₁₇N₂S+H⁺: 317.11070 [M+H]⁺; знайдено: 317.10983.

3.2.1.3 4,7-біс(4-метоксифеніл)бензо[с][1,2,5]тіадіазол (52)

Був приготований С. Позером у вигляді жовтих кристалів.^[30]

R_f = 0.39 (Гексан:CH₂Cl₂ 1:4); ¹H-ЯМР (500 МГц, CDCl₃): δ = 7.93 (d, *J*=8.7 Гц, 4H), 7.73 (s, 2H) 7.09 (d, *J*=8.7 Гц, 4H), 3.90 (s, 6H) ppm.

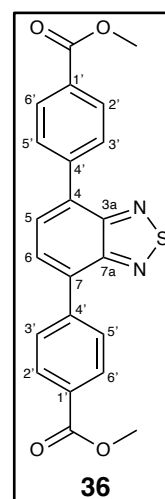
Спектроскопічні дані відповідають наведеним в літературі.^[45]



3.2.1.4 Диметил 4,4'-(бензо[с][1,2,5]тіадіазол-4,7-диіл)добензоат (36)

Був приготований С. Позером у вигляді зелених кристалів.^[30]

R_f = 0.50 (Гексан:EtOAc 4:1); ¹H-ЯМР (500 МГц, CDCl₃): δ = 8.22 (d, *J* = 8.5 Гц, 4H, *H*-2', *H*-6'), 8.07 (d, *J* = 8.5 Гц, 4H, *H*-3', *H*-5'), 7.87 (s, 2H, *H*-5, *H*-6), 3.98 (s, 6H, CH₃) ppm; ¹³C-ЯМР (125 МГц, CDCl₃): δ = 167.0 (C=O), 154.0 (C-3a, C-7a), 141.7 (C-4'), 133.1 (C-4, C-7), 130.1 (C-1'), 130.0 (C-2', C-6'), 129.4 (C-3', C-5'), 128.6 (C-5, C-6), 52.4 (CH₃) ppm; ІЧ: $\tilde{\nu}$ = 765 (s), 1108 (s), 1277 (s), 1429 (m), 1715 (s), 2835 (w), 2959 (w), 3007 (w), 3057 (w) cm⁻¹; HRMS (ESI): *m/z* розраховано для C₂₂H₁₆O₄N₂S+H⁺: 405.09035 [M+H]⁺; знайдено: 405.08882.

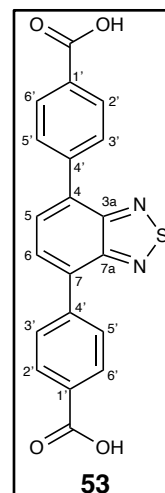


Спектроскопічні дані відповідають наведеним в літературі.^[46]

3.2.1.5 4,4'-(Бензо[с][1,2,5]тіадіазол-4,7-диіл)добензойна кислота (53)

Згідно з літературою,^[47] водний розчин NaOH (3 мл, 6 м) був доданий до суміші сполуки **36** (100 мг, 247 мкмоль, 1.00 екв.), метанолу (3 мл) та THF (3 мл). Отримана суміш була нагріта до кипіння протягом 24 годин. Далі, органічні розчинники були видалені, а залишок був розбавлений водою та підкислений HCl (конц.) до рН 2. Отриманий осад було відфільтровано, промито водою і продукт **53** був отриманий у вигляді жовтих кристалів.

Вихід: 90.9 мг (242 мкмоль, 98 %)



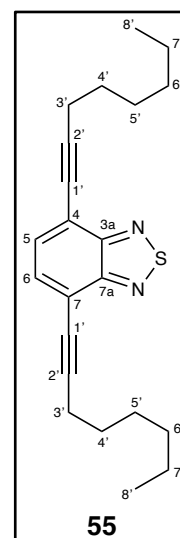
^1H -ЯМР (500 МГц, DMSO- d_6): $\delta = 13.11$ (s, 2H, COOH), 8.18 (d, $J = 8.6$ Гц, 4H, $H-2', H-6'$), 8.07 (d, $J = 8.6$ Гц, 4H, $H-3', H-5'$), 8.10 (s, 2H, $H-5, H-6$) ppm; ^{13}C -ЯМР (125 МГц, DMSO- d_6): $\delta = 167.6$ (C=O), 153.6 (C-3a, C-7a), 141.3 (C-4'), 132.4 (C-4, C-7), 131.0 (C-1'), 130.0 (C-3', C-5'), 129.8 (C-2', C-6'), 129.4 (C-5, C-6) ppm; HRMS (ESI(-)): m/z розраховано для $\text{C}_{20}\text{H}_{12}\text{O}_4\text{N}_2\text{S}-\text{H}^+$: 375.04340 $[\text{M}-\text{H}]^-$; знайдено: 375.04176.

Спектроскопічні дані відповідають наведеним в літературі.^[46]

3.2.1.6 4,7-Ди(окт-1-ін-1-іл)бензо[с][1,2,5]тіадізол (55)

Був приготований С. Позером у вигляді коричневої маслянистої речовини.^[30]

$R_f = 0.46$ (Гексан:EtOAc 19:1); ^1H -ЯМР (500 МГц, CDCl_3): $\delta = 7.59$ (s, 2H, $H-5, H-6$), 2.58 (t, $J = 7.2$ Гц, 4H, $H-3'$), 1.69 (m, 4H, $H-4'$), 1.50 (m, 4H, $H-5'$), 1.34 (m, 8H, $H-6', H-7'$), 0.90 (m, 6H, $H-8'$) ppm; ^{13}C -ЯМР (125 МГц, CDCl_3): $\delta = 154.8$ (C-3a, C-7a), 132.4 (C-5, C-6), 117.4 (C-4, C-7), 99.2 (C-2'), 76.8 (C-1'), 31.5 (C-7'), 28.8 (C-5'), 28.7 (C-4'), 22.7 (C-6'), 20.1 (C-3'), 14.2 (C-8') ppm; ІЧ: $\tilde{\nu} = 842$ (s), 879 (m), 1350 (m), 1467 (m), 1492 (m), 2225 (m), 2857 (s), 2927 (s), 2955 (m) cm^{-1} ; HRMS (ESI): m/z розраховано для $\text{C}_{22}\text{H}_{29}\text{N}_2\text{S}+\text{H}^+$: 353.20460 $[\text{M}+\text{H}]^+$; знайдено: 353.20349.



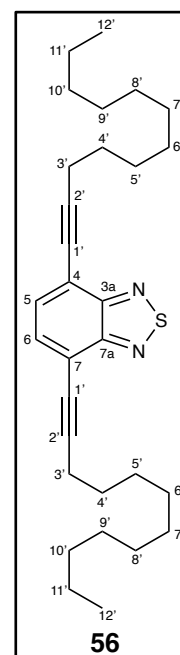
Спектроскопічні дані відповідають наведеним в літературі.^[27]

3.2.1.7 4,7-Ди(додец-1-ін-1-іл)бензо[с][1,2,5]тіадіазол (56)

Згідно з літературою,^[27] бромід **26** (100 мг, 340 мкмоль, 1.00 екв.), алкін **54** (0.18 мл, 425 мкмоль, 2.50 екв.) та NEt_3 (0.30 мл, 2.16 ммоль, 6.35 екв.) були розчинені в діоксані (1.7 мл) в трубці Шленка. Трубка була заповнена аргонем і CuI (5.18 мг, 27.2 мкмоль, 8 mol%) та $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$ (16.7 мг, 23.8 мкмоль, 7 mol%) були додані до розчину. Суміш була нагріта до 60°C протягом 30 год. Вода (10 мл) була додана до суміші і отриманий розчин був екстрагований CH_2Cl_2 (3 x 10 мл). Об'єднані органічні фази були промиті водою та висушені Na_2SO_4 . Після видалення розчинника та колонної хроматографії було отримано продукт у вигляді коричневих кристалів.

Вихід: 140.8 мг (303 мкмоль, 89 %)

$R_f = 0.33$ (Гексан); ^1H -ЯМР (500 МГц, CDCl_3): $\delta = 7.52$ (s, 2H, $H-5, H-6$),



2.51 (t, $J = 7.2$ Гц, 4Н, $H-3'$), 1.62 (m, 4Н, $H-4'$), 1.43 (m, 4Н, $H-5'$), 1.31 – 1.14 (m, 24Н, $H-6' - H-11'$), 0.80 (m, 6Н, $H-12'$) ppm; ^{13}C -ЯМР (125 МГц, CDCl_3): $\delta = 154.8$ ($C-3a$, $C-7a$), 132.4 ($C-5$, $C-6$), 117.4 ($C-4$, $C-7$), 99.2 ($C-2'$), 76.8 ($C-1'$), 32.0 ($C-11'$), 29.71, 29.66, 29.5, 29.3, 29.1 ($C-5' - C-9'$), 28.8 ($C-4'$), 22.8 ($C-10'$), 20.1 ($C-3'$), 14.3 ($C-12'$) ppm; HRMS (ESI): m/z розраховано для $\text{C}_{30}\text{H}_{44}\text{N}_2\text{S} + \text{H}^+$: 465.32980 $[M + \text{H}]^+$; знайдено: 465.32854.

3.2.1.8 4,7-Ди(гексадец-1-ін-1-іл)бензо [с][1,2,5]тіадіазол (57)

Був приготований С. Позером у вигляді коричневих кристалів.^[30]

$R_f = 0.83$ (Гексан:EtOAc 9:1); ^1H -ЯМР (500 МГц, CDCl_3): $\delta = 7.59$ (s, 2Н, $H-5$, $H-6$), 2.58 (t, $J = 7.2$ Гц, 4Н, $H-3'$), 1.69 (m, 4Н, $H-4'$), 1.49 (m, 4Н, $H-5'$), 1.37 – 1.20 (m, 40Н, $H-6' - H-15'$), 0.87 (m, 6Н, $H-16'$) ppm; ^{13}C -ЯМР (125 МГц, CDCl_3): $\delta = 154.7$ ($C-3a$, $C-7a$), 132.3 ($C-5$, $C-6$), 117.3 ($C-4$, $C-7$), 99.0 ($C-2'$), 76.7 ($C-1'$), 31.9 ($C-15'$), 29.72, 29.69, 29.68, 29.65, 29.6, 29.5, 29.4, 29.2, 29.0 ($C-5' - C-13'$), 28.6 ($C-4'$), 22.7 ($C-14'$), 20.0 ($C-3'$), 14.2 ($C-16'$) ppm; HRMS (ESI): m/z розраховано для $\text{C}_{38}\text{H}_{60}\text{N}_2\text{S} + \text{H}^+$: 577.45500 $[M + \text{H}]^+$; знайдено: 577.45347.

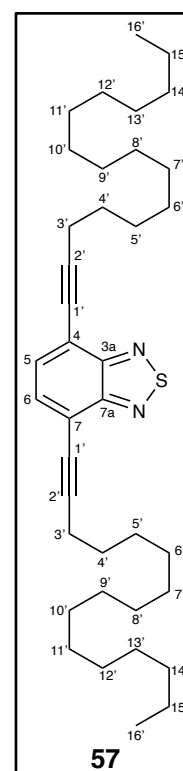
3.2.2 орто-Фенілендіаміни

3.2.2.1 Метод відновлення 1

LiAlH_4 (1 м в THF, 4.00 екв.) був повільно доданий до розчину бензотіадіазолу (1.00 екв) в THF (11.5 мл/ммоль) при 0 °С в атмосфері аргону. Суміш була залишена перемішуватись протягом 5 год при кімнатній температурі. Вода (100 мл/ммоль) та NaOH (50 мл/ммоль, 1 м в воді) були обережно додані до суміші, яка потім була екстрагована = Et_2O (3 x 100 мл/ммоль). Об'єднані органічні фази були промиті NaOH (100 мл/ммоль, 1 м in water) і висушені Na_2SO_4 . Після видалення розчинника було отримано продукт, який не потребував додаткової очистки.

3.2.2.2 Метод відновлення 2

Оцтова кислота (10 мл/ммоль) та діоксан (10 мл/ммоль) були додані до суміші бензотіадіазолу (1.00 екв.) та цинку (10.0 екв.). Суміш була нагріта до 70 °С протягом 24 год. Додаткові порції оцтової кислоти та



діоксану (30 мл/ммоль кожна) були додані до реакційної суміші, яка була нагріта до кипіння і відразу профільтована. Розчинники були видалені з фільтрату та CH_2Cl_2 , вода та насичений розчин NaHCO_3 (100 мл/ммоль кожен) були додані до твердого залишку. Органічна фаза була відділена, а водна – була ще раз екстрагована CH_2Cl_2 (100 мл/ммоль). Об'єднані органічні фази були висушені Na_2SO_4 і після видалення розчинника було отримано продукт.

3.2.2.3 [1,1':4',1''-Терфеніл]-2',3'-диамін (33)

а) Був приготований з бензотіадіазолу **32** (30.0 мг, 104 мкмоль) згідно з Методом відновлення 1 у вигляді коричневих кристалів.

Вихід: 20.0 мг (76.8 мкмоль, 74 %).

б) Був приготований з бензотіадіазолу **32** (30 мг, 104 мкмоль) згідно з Методом відновлення 2.

Вихід: 14.8 mg (56.8 мкмоль, 55 %)

в) Суміш бензотіадіазолу **32** (30.0 мг, 104 мкмоль, 1.00 екв.), PdCl_2 (1.84 мг, 10.4 мкмоль, 0.10 екв.) та $\text{Cu}(\text{OAc})_2$ (1.89 мг, 10.4 мкмоль, 0.10 екв.) була розчинена в EtOH (2.7 мл). Після охолодження до 0°C , NaBH_4 (55.1 мг, 1.46 ммоль, 14.0 екв.) був доданий до суміші, яка була залишена перемішуватись при кімнатній температурі протягом 3. Нажаль, згідно з ТШХ жодних нових сполук не було виявлено в реакційній суміші.

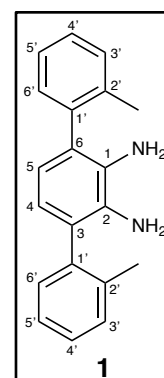
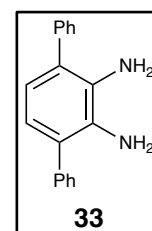
$R_f = 0.55$ (Гексан:EtOAc 4:1); ^1H -ЯМР (500 МГц, CDCl_3): $\delta = 7.49$ (m, 8H), 7.38 (m, 2H), 6.80 (s, 2H), 3.61 (d br, $J = 16.4$ Гц, 4H) ppm.

Спектроскопічні дані відповідають наведеним в літературі.^[48]

3.2.2.4 2,2''-Диметил-[1,1':4',1''-терфеніл]-2',3'-диамін (1)

Був приготований з бензотіадіазолу **33** С. Позером згідно з Методом відновлення 1 у вигляді білих кристалів.^[30]

$R_f = 0.25$ (Гексан:EtOAc 4:1); ^1H -ЯМР (500 МГц, CDCl_3): $\delta = 7.36$ (t, $J = 7.5$ Гц, 2H, H-6'), 7.30 (m, 4H, H-3', H-5'), 7.19 (d, $J = 7.5$ Гц, 2H, H-4'), 6.78 (s, 2H, H-4, H-5), 3.62 (s br, 4H, NH_2), 2.42 (s, 6H, CH_3) ppm; ^{13}C -ЯМР

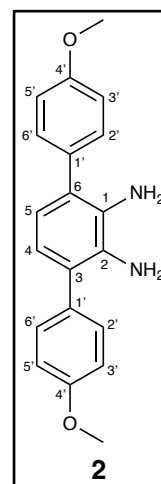


(125 МГц, CDCl₃): δ = 139.7 (C-1'), 138.6 (C-2'), 132.3 (C-1, C-2), 130.1 (C-3'), 128.9 (C-6'), 128.6 (C-3, C-6), 128.1 (C-4'), 126.3 (C-5'), 121.0 (C-4, C-5), 21.7 (CH₃) ppm; ІЧ: $\tilde{\nu}$ = 705 (s), 778 (s), 1217 (m), 1443 (m), 1602 (m), 2854 (w), 2913 (w), 3025 (w), 3208 (2), 3321 (w), 3423 (w) cm⁻¹; HRMS (ESI): m/z розраховано для C₂₀H₂₁N₂+H⁺: 289.16993 [M+H]⁺; знайдено: 289.16897.

3.2.2.5 4,4''-Диметокси-[1,1':4',1''-терфеніл]-2',3'-діамін (2)

Був приготований з бензотіадіазолу **34** С. Позером згідно з Методом відновлення 1 у вигляді коричневих кристалів.^[30]

R_f = 0.23 (Гексан:CH₂Cl₂ 1:4); ¹H-ЯМР (500 МГц, CDCl₃): δ = 7.42 (d, J = 8.7 Гц, 4H, H-2', H-6'), 7.02 (d, J = 8.7 Гц, 4H, H-3', H-5'), 6.77 (s, 2H, H-4, H-5), 3.87 (s, 6H, CH₃), 3.61 (s br, 4H, NH₂) ppm; ¹³C-ЯМР (125 МГц, CDCl₃): δ = 158.9 (C-4'), 132.4 (C-1, C-2), 132.0 (C-1'), 130.4 (C-2', C-6'), 128.0 (C-3, C-6), 121.0 (C-4, C-5), 114.3 (C-3', C-5'), 55.4 (CH₃) ppm; ІЧ: $\tilde{\nu}$ = 795 (s), 1023 (s), 1172 (s), 1436 (m), 1606 (m), 2835 (w), 2931 (w), 2963 (w), 3318 (w), 3398 (w), 3413 (w) cm⁻¹; HRMS (ESI): m/z розраховано для C₂₀H₂₁N₂O₂+H⁺: 321.15975 [M+H]⁺; знайдено: 321.15882.

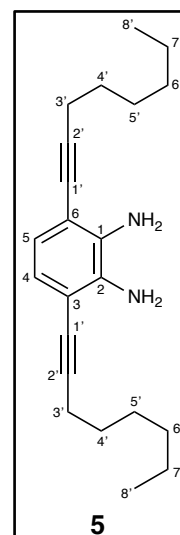


3.2.2.6 3,6-Ди(окт-1-ін-1-іл)бензол-1,2-діамін (5)

Був приготований з бензотіадіазолу **55** (50.0 мг, 142 мкмоль) згідно з Методом відновлення 1 у вигляді коричневої маслянистої речовини. Згідно з ЯМР, чистота складала 90 % і не могла бути підвищена за рахунок колонної хроматографії.

Вихід: 32.6 мг (100 мкмоль, 71 %)

R_f = 0.44 (Гексан:EtOAc 9:1); ¹H-ЯМР (500 МГц, CDCl₃): δ = 6.73 (s, 2H, H-4, H-5), 3.85 (s br, 4H, NH₂), 2.46 (t, J = 7.1 Гц, 4H, H-3'), 1.61 (m, 4H, H-4'), 1.46 (m, 4H, H-5'), 1.32 (m, 8H, H-6', H-7'), 0.90 (t, J = 7.0 Гц, 6H, H-8') ppm; ¹³C-ЯМР (125 МГц, CDCl₃): δ = 135.9 (C-3, C-6), 122.1 (C-4, C-5), 110.1 (C-1, C-2), 96.6 (C-2'), 78.3 (C-1'), 31.5 (C-6'), 29.1 (C-4'), 28.8 (C-5'), 22.7 (C-7'), 19.8 (C-3'), 14.2 (C-8') ppm; ІЧ: $\tilde{\nu}$ = 795 (s), 1450 (s), 1606 (m), 2217 (w), 2856 (s), 2927 (s), 2955 (s), 3346 (w br), 3421 (w br) cm⁻¹; HRMS (ESI): m/z розраховано для C₂₂H₃₃N₂+H⁺: 325.26383 [M+H]⁺;



знайдено: 325.26280.

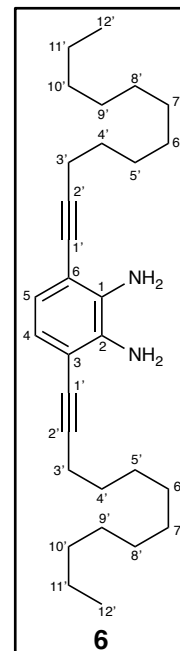
Спектроскопічні дані відповідають наведеним в літературі.^[27]

3.2.2.7 3,6-Ди(додец-1-ін-1-іл)бензол-1,2-диамін (6)

Був приготований з бензотіадіазолу **56** (59.3 мг, 128 мкмоль) згідно з Методом відновлення 1 у вигляді червоної маслянистої речовини.

Вихід: 44.0 мг (101 мкмоль, 79 %)

$R_f = 0.33$ (Гексан:EtOAc 19:1); ^1H -ЯМР (500 МГц, CDCl_3): $\delta = 6.72$ (s, 2H, $H-4, H-5$), 3.87 (s br, 4H, NH_2), 2.46 (t, $J = 7.1$ Гц, 4H, $H-3'$), 1.61 (m, 4H, $H-4'$), 1.44 (m, 4H, $H-5'$), 1.34 – 1.20 (m, 24H, $H-6' - H-11'$), 0.88 (t, $J = 6.9$ Гц, 6H, $H-12'$) ppm; ^{13}C -ЯМР (125 МГц, CDCl_3): $\delta = 135.8$ (C-3, C-6), 122.0 (C-4, C-5), 110.0 (C-1, C-2), 96.5 (C-2'), 77.2 (C-1'), 31.9 (C-10'), 29.61, 29.57, 29.3, 29.2, 29.0, 28.9 (C-4' – C-9'), 22.7 (C-11'), 19.7 (C-3'), 14.1 (C-12') ppm; HRMS (ESI): m/z розраховано для $\text{C}_{30}\text{H}_{48}\text{N}_2 + \text{H}^+$: 437.38903 $[\text{M} + \text{H}]^+$; знайдено: 437.38768.

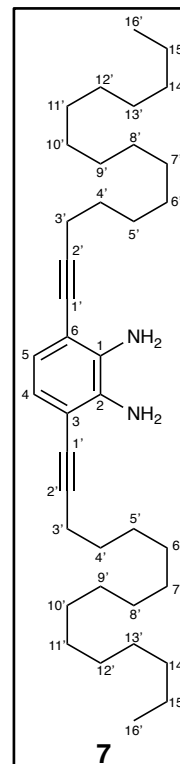


3.2.2.8 3,6-Ди(гексадец-1-ін-1-іл)бензол-1,2-диамін (7)

Був приготований з бензотіадіазолу **57** (50.0 мг, 86.7 мкмоль) згідно з Методом відновлення 1 у вигляді червоних кристалів.

Вихід: 38.4 мг (70.0 мкмоль, 81 %)

$R_f = 0.37$ (Гексан:EtOAc 19:1); ^1H -ЯМР (500 МГц, CDCl_3): $\delta = 6.72$ (s, 2H, $H-4, H-5$), 3.87 (s br, 4H, NH_2), 2.47 (t, $J = 7.1$ Гц, 4H, $H-3'$), 1.61 (m, 4H, $H-4'$), 1.44 (m, 4H, $H-5'$), 1.34 – 1.21 (m, 40H, $H-6' - H-15'$), 0.88 (t, $J = 7.0$ Гц, 6H, $H-16'$) ppm; ^{13}C -ЯМР (125 МГц, CDCl_3): $\delta = 135.8$ (C-3, C-6), 122.0 (C-4, C-5), 110.0 (C-1, C-2), 96.5 (C-2'), 77.2 (C-1'), 31.9 (C-14'), 31.0 (C-4'), 29.72, 29.71, 29.68, 29.66, 29.6, 29.4, 29.2, 29.0, 28.9 (C-5' – C-13'), 22.7 (C-15'), 19.7 (C-3'), 14.2 (C-16') ppm; HRMS (ESI): m/z розраховано для $\text{C}_{38}\text{H}_{64}\text{N}_2 + \text{H}^+$: 549.51423 $[\text{M} + \text{H}]^+$; знайдено: 549.51255.



3.2.2.9 Диметил 2',3'-диаміно-[1,1':4',1''-терфеніл]-4,4''-дикарбоксилат (3)

Був приготований з бензотіадіазолу **36** (100 мг, 247 мкмоль) згідно з Методом відновлення 2 у вигляді бежевих кристалів. Згідно з ЯМР,

чистота складала 90 % і не могла бути підвищена за рахунок колонної хроматографії.

Вихід: 60.0 мг (159 мкмоль, 64 %)

$R_f = 0.11$ (Гексан:EtOAc 4:1); ^1H -ЯМР (500 МГц, DMSO- d_6): $\delta = 8.04$ (d, $J = 8.4$ Гц, 4H, $H-2'$, $H-6'$), 7.60 (d, $J = 8.4$ Гц, 4H, $H-3'$, $H-5'$), 6.53 (s, 2H, $H-4$, $H-5$), 4.44 (br s, 4H, NH_2), 3.88 (s, 6H, OCH_3) ppm; ^{13}C -ЯМР (125 МГц, CDCl_3): $\delta = 166.6$ (C=O), 145.7 (C-4'), 132.5 (C-3, C-6), 130.1 (C-2', C-6'), 129.7 (C-3', C-5'), 128.3 (C-1'), 125.5 (C-1, C-2), 119.5 (C-4, C-5), 52.6 (OCH_3) ppm; HRMS (ESI): m/z розраховано для $\text{C}_{22}\text{H}_{20}\text{O}_4\text{N}_2 + \text{H}^+$: 377.14958 [$M + \text{H}$] $^+$; знайдено: 377.14841 .

Спектроскопічні дані відповідають наведеним в літературі.^[49]

3.2.2.10 2',3'-диаміно-[1,1':4',1''-терфеніл]-4,4''-дикарбонова кислота (4)

Згідно з літературою,^[47] водний розчин NaOH (1.5 мл, 6 м) був доданий до суміші сполуки **3** (50.8 мг, 135 мкмоль, 1.00 екв.), метанолу (1.5 мл) та THF (1.5 мл). Отримана суміш була нагріта до кипіння протягом 24 годин. Далі, органічні розчинники були видалені, а залишок був розбавлений водою та підкислений HCl (конц.) до рН 2. Отриманий осад було відфільтровано, промито водою і продукт **53** був отриманий у вигляді коричневих кристалів. Внаслідок високополярної природи, продукт **53** не міг бути повноцінно очищений.

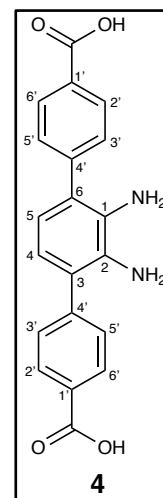
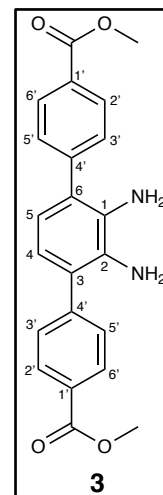
Вихід: 38.2 mg (99.3 мкмоль, 74 %)

^1H -ЯМР (500 МГц, DMSO- d_6): $\delta = 13.01$ (br s, 2H), 8.04 (d, $J = 8.3$ Гц, 4H, $H-2'$, $H-6'$), 7.57 (d, $J = 8.3$ Гц, 4H, $H-3'$, $H-5'$), 6.74 (s, 2H, $H-4$, $H-5$) ppm; HRMS (ESI): m/z розраховано для $\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{O}_4\text{N}_2 + \text{H}^+$: 349.11828 [$M + \text{H}$] $^+$; знайдено: 349.11702 .

Спектроскопічні дані відповідають наведеним в літературі.^[34]

3.2.2.11 Метод гідрування 1

Розчин алкіну (1.00 екв.) в EtOAc (10 мл/г) був доданий до Pd/C (10 wt%) в трубці Шленка. Трубку було наповнено воднем (1 бар) і суміш було



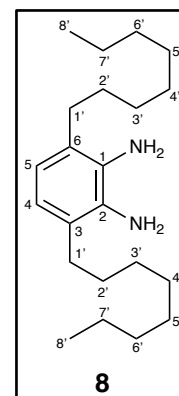
залишено перемішуватись протягом 3 днів при кімнатній температурі.. Суспензію було профільтровано через Celite, і твердий залишок було промито EtOAc поки фільтрат не став прозорим. Розчинник з фільтрату було видалено і було отримано продукт.

3.2.2.12 3,6-Диоктилбензол-1,2-диамін (8)

Був приготований з алкіну **5** (23.8 мг, 73.3 мкмоль) згідно з Методом гідрування 1 у вигляді коричневої маслянистої речовини.

Вихід: 22.2 мг (66.8 мкмоль, 91 %)

$R_f = 0.13$ (Гексан:EtOAc 9:1); ^1H -ЯМР (500 МГц, CDCl_3): $\delta = 6.58$ (s, 2H, H-4, H-5), 3.40 (s br, 4H, NH_2), 2.50 (t, $J = 7.9$ Гц, 4H, H-1'), 1.60 (m, 4H, H-2'), 1.33 (m, 20H, H-3', H-4', H-5', H-6', H-7'), 0.89 (t, $J = 7.0$ Гц, 6H, H-8') ppm; ^{13}C -ЯМР (125 МГц, CDCl_3): $\delta = 132.5$ (C-1, C-2), 126.2 (C-3, C-6), 120.2 (C-4, C-5), 32.0 (C-4', C-5', C-6' or C-7'), 31.8 (C-1'), 29.9 (C-4', C-5', C-6' or C-7'), 29.7 (C-3'), 29.4 (C-2'), 22.8 (C-4', C-5', C-6' or C-7'), 14.3 (C-8') ppm; ІЧ: $\tilde{\nu} = 722$ (m), 1280 (m), 1456 (s), 1614 (m), 2853 (s), 2923 (s), 2956 (m), 3338 (w br), 3429 (w br) cm^{-1} ; HRMS (ESI): m/z розраховано для $\text{C}_{22}\text{H}_{41}\text{N}_2 + \text{H}^+$: 333.32643 $[\text{M} + \text{H}]^+$; знайдено: 333.32504.

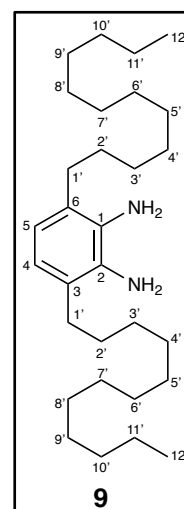


3.2.2.13 3,6-Дидодецилбензол-1,2-диамін (9)

Був приготований з алкіну **6** (43.0 мг, 98.5 мкмоль) згідно з Методом гідрування 1 у вигляді коричневих кристалів.

Вихід: 25.0 mg (56.2 мкмоль, 57 %)

$R_f = 0.11$ (Гексан:EtOAc 19:1); ^1H -ЯМР (500 МГц, CDCl_3): $\delta = 6.57$ (s, 2H, H-4, H-5), 3.38 (s br, 4H, NH_2), 2.49 (t, $J = 7.9$ Гц, 4H, H-1'), 1.59 (m, 4H, H-2'), 1.36 (m, 4H, H-3'), 1.34 – 1.20 (m, 32H, H-4' – H-11'), 0.88 (t, $J = 7.0$ Гц, 6H, H-12') ppm; ^{13}C -ЯМР (125 МГц, CDCl_3): $\delta = 132.5$ (C-1, C-2), 126.2 (C-3, C-6), 120.2 (C-4, C-5), 32.1 (C-4' – C-11'), 31.8 (C-1'), 29.9, 29.85, 29.83, 29.80, 28.78, 29.7, 29.5, 29.4, 22.8 (C-2' – C-11'), 14.3 (C-12') ppm; HRMS (ESI): m/z розраховано для $\text{C}_{30}\text{H}_{56}\text{N}_2 + \text{H}^+$: 445.45163 $[\text{M} + \text{H}]^+$; знайдено: 445.45008.

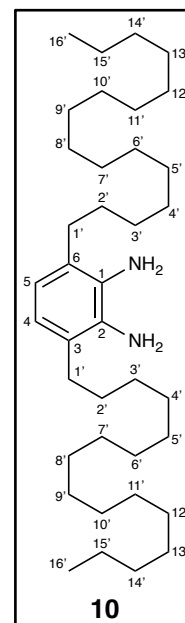


3.2.2.14 3,6-Дигексадецилбензол-1,2-діамін (10)

Був приготований з алкіну 7 (36.0 мг, 65.6 мкмоль) згідно з Методом гідрування 1 у вигляді коричневих кристалів.

Вихід: 27.1 мг (48.7 мкмоль, 74 %)

$R_f = 0.18$ (Гексан:EtOAc 19:1); ^1H -ЯМР (500 МГц, CDCl_3): $\delta = 6.57$ (s, 2H, $H-4$, $H-5$), 3.39 (s br, 4H, NH_2), 2.49 (t, $J = 7.9$ Гц, 4H, $H-1'$), 1.58 (m, 4H, $H-2'$), 1.37 (m, 4H, $H-3'$), 1.34 – 1.20 (m, 48H, $H-4' - H-15'$), 0.88 (t, $J = 6.9$ Гц, 6H, $H-16'$) ppm; ^{13}C -ЯМР (125 МГц, CDCl_3): $\delta = 132.4$ (C-1, C-2), 126.1 (C-3, C-6), 120.1 (C-4, C-5), 31.9 (C-4' – C-15'), 31.6 (C-1'), 29.8, 29.72, 29.70, 29.68, 29.65, 29.6, 29.4, 29.3, 22.7 (C-2' – C-15'), 14.2 (C-16') ppm; HRMS (ESI): m/z розраховано для $\text{C}_{38}\text{H}_{72}\text{N}_2 + \text{H}^+$: 557.57683 $[\text{M} + \text{H}]^+$; знайдено: 557.57540.



СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

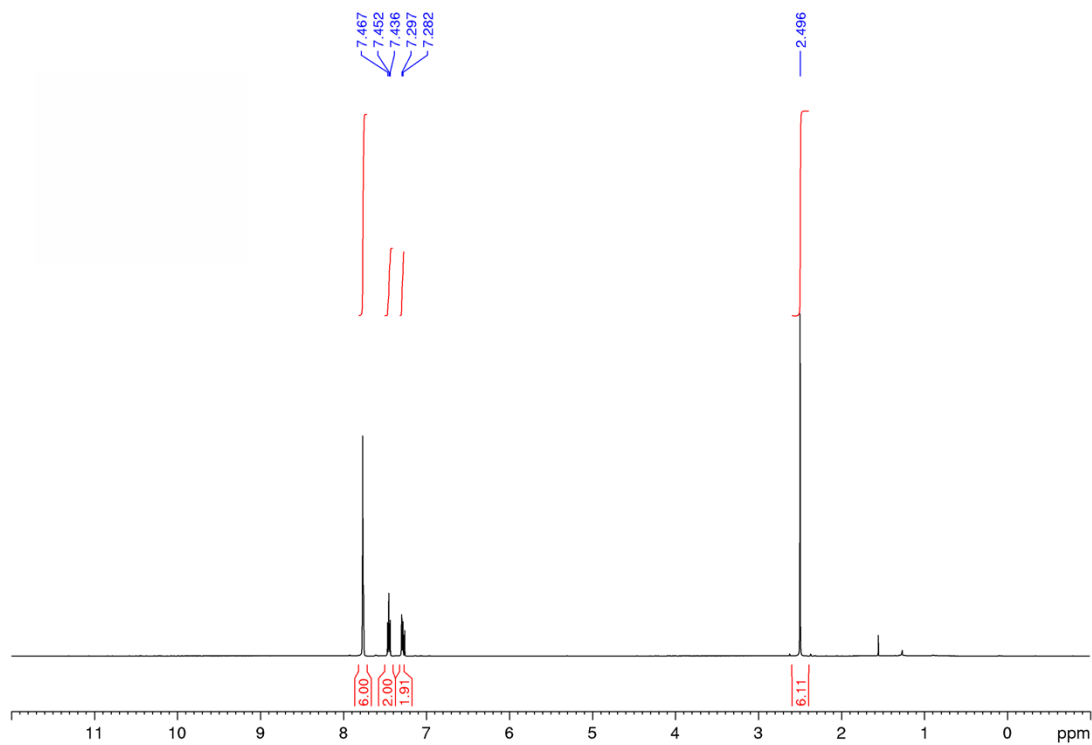
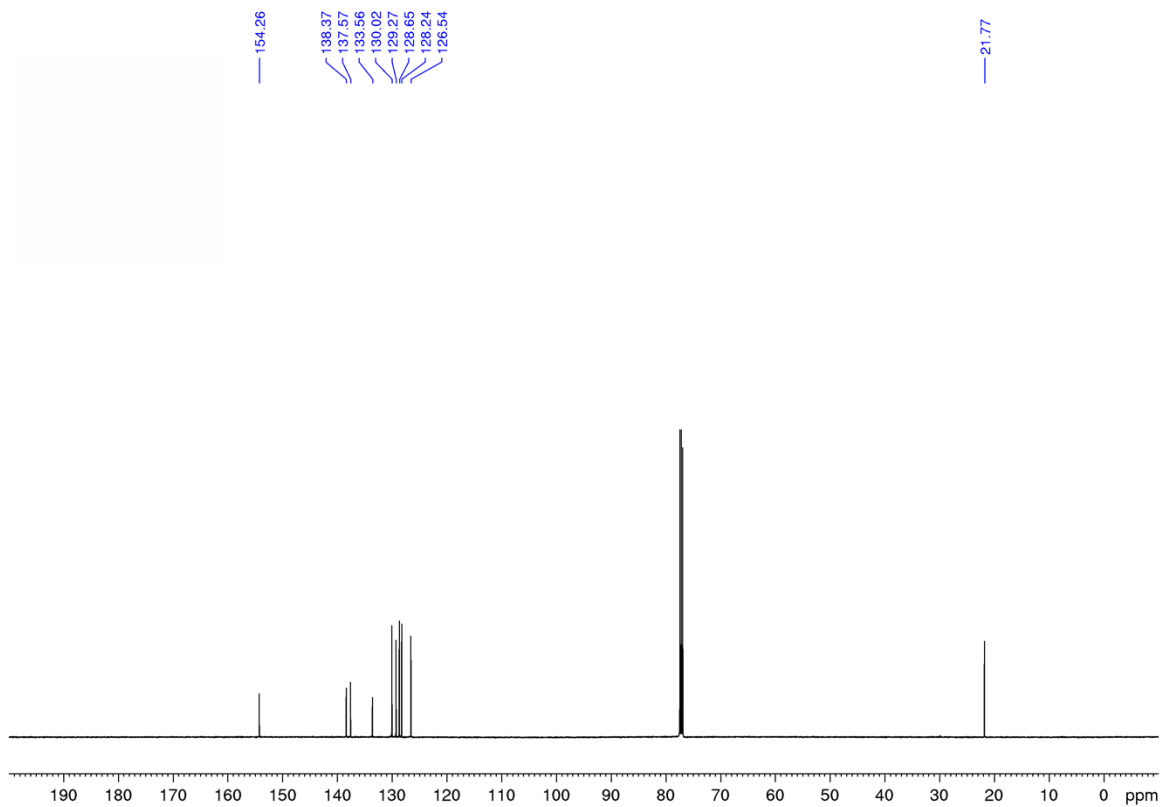
- [1] J. A. Real, A. B. Gaspar, M. C. Muñoz, "Thermal, pressure and light switchable spin-crossover materials", *Dalt. Trans.* **2005**, 2062–2079.
- [2] O. I. Kucheriv, V. V. Oliynyk, V. V. Zagorodnii, V. L. Launets, I. O. Fritsky, I. A. Gural'skiy in *Modern Magnetic and Spintronic Materials* (Eds.: A. Kaidatzis, S. Sidorenko, I. Vladymyrskiy, D. Niarchos), Springer Netherlands, Dordrecht, **2020**, pp. 119–143.
- [3] J.-F. Letard, N. Daro, A. Sandle "Spin Transition Material", World Intellectual Property Organization, WO2009007534, **2009**.
- [4] O. Kahn, J. Kröber, C. Jay, "Spin Transition Molecular Materials for displays and data recording", *Adv. Mater.* **1992**, *4*, 718–728.
- [5] G. Molnár, L. Salmon, W. Nicolazzi, F. Terki, A. Bousseksou, "Emerging properties and applications of spin crossover nanomaterials", *J. Mater. Chem. C* **2014**, *2*, 1360–1366.
- [6] L. Cambi, L. Szegö, "Über die magnetische Suszeptibilität der komplexen Verbindungen", *Berichte der Dtsch. Chem. Gesellschaft (A B Ser.)* **1931**, *64*, 2591–2598.
- [7] L. Cambi, L. Szegö, "Über die magnetische Suszeptibilität der komplexen Verbindungen (II. Mitteil.)", *Berichte der Dtsch. Chem. Gesellschaft (A B Ser.)* **1933**, *66*, 656–661.
- [8] P. Gütlich, "Spin Crossover – Quo Vadis?", *Eur. J. Inorg. Chem.* **2013**, *2013*, 581–591.
- [9] P. J. van Koningsbruggen, Y. Maeda, H. Oshio, in *Iron(III) Spin Crossover Compounds* (Eds.: P. Gütlich, H.A. Goodwin), Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, **2004**, pp. 259–324.
- [10] H. A. Goodwin, in *Spin Crossover in Cobalt(II) Systems* (Eds.: P. Gütlich, H.A. Goodwin), Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, **2004**, pp. 23–47.
- [11] Z. Liu, S. Liang, X. Di, J. Zhang, "A manganese(III) complex that exhibits spin crossover behavior", *Inorg. Chem. Commun.* **2008**, *11*, 783–786.
- [12] A. Mohamed, M. Lee, K. Kitase, T. Kitazawa, J.-Y. Kim, D.-Y. Cho, "Soft X-ray Absorption Spectroscopy Study of Spin Crossover Fe-Compounds: Persistent High Spin Configurations under Soft X-ray Irradiation", *Crystals* **2018**, *8*, 433.
- [13] S. De, L.-M. Chamoreau, H. Said, Y. Li, A. Flambard, M.-L. Boillot, S. Tewary, R. Gopalan, R. Lescouezec, "Thermally-Induced Spin Crossover and LIESST Effect in the Neutral $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{Me}^{\text{bik}})_2(\text{NCX})_2]$ Complexes: Variable-Temperature Structural, Magnetic, and Optical Studies (X = S, Se; Me^{bik} = bis(1-methylimidazol-2-yl)ketone)", *Front. Chem.* **2018**, *6*.
- [14] J. H. Takemoto, B. Hutchinson, "Low-frequency infrared spectra of complexes which exhibit magnetic crossover. I. Iron(II) complexes of 1,10-phenanthroline and 2,2'-bipyridine", *Inorg. Chem.* **1973**, *12*, 705–708.

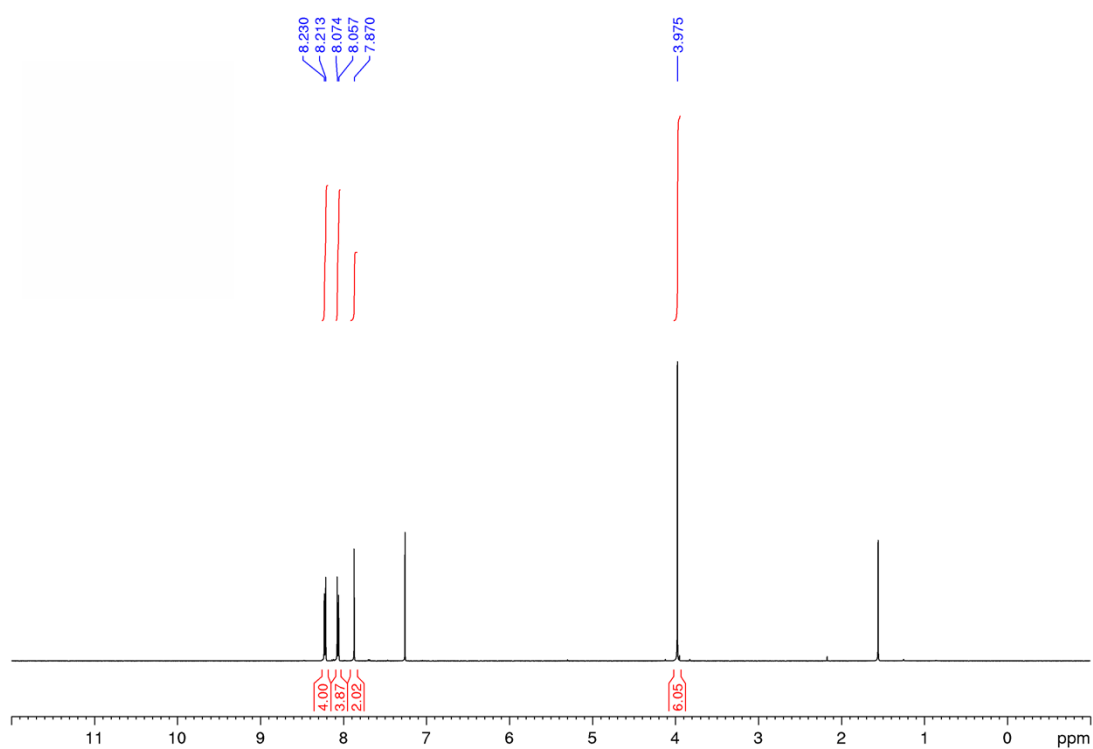
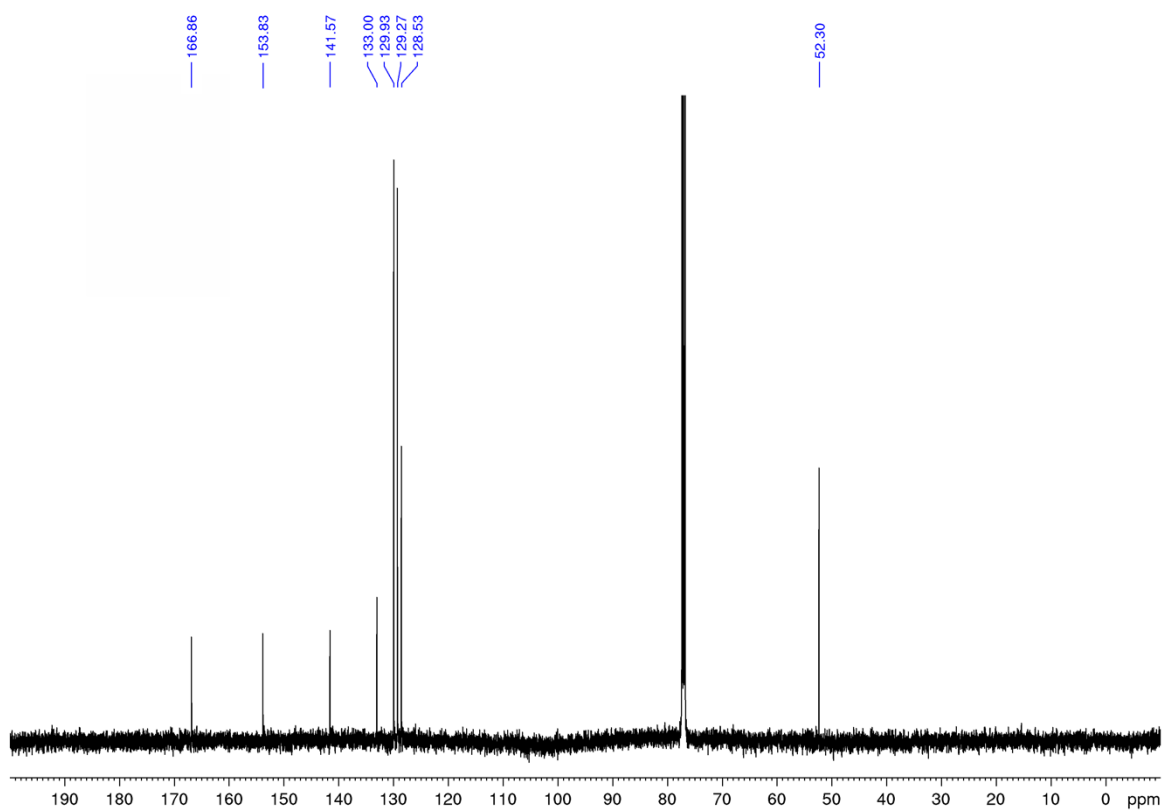
- [15] H. A. Goodwin, R. N. Sylva, "The magnetic properties of the Tris(2-methyl-1,10-phenanthroline)iron(II) ion", *Aust. J. Chem.* **1968**, *21*, 83–90.
- [16] E.-G. Jäger, E. Häussler, M. Rudolph, A. Schneider, "Struktur-Reaktivitäts-Beziehungen bei koordinativ-ungesättigten Chelatkomplexen. VI. Synthese, Adduktbildung, Redoxpotentiale und photochrome Iodderivate von Eisen(II)-Komplexen Schiffischer Basen mit elektronenziehenden Substituenten", *Zeitschrift für Anorg. und Allg. Chemie* **1985**, *525*, 67–85.
- [17] A. Dürrmann, G. Hörner, S. Wagner, M. Breuning, B. Weber, "Sterically Encumbered Coordination Sites. Iron(II) Complexes of Jäger-type ligands with a Terphenyl Backbone", *Zeitschrift für Anorg. und Allg. Chemie* **2021**, *647*, 2088–2097.
- [18] J. Weihermüller, S. Schlamp, B. Dittrich, B. Weber, "Kinetic Trapping Effects in Amphiphilic Iron(II) Spin Crossover Compounds", *Inorg. Chem.* **2019**, *58*, 1278–1289.
- [19] C. Lochenie, K. G. Wagner, M. Karg, B. Weber, "Modulation of the ligand-based fluorescence of 3d metal complexes upon spin state change", *J. Mater. Chem. C* **2015**, *3*, 7925–7935.
- [20] H. Kurz, K. Schötz, I. Papadopoulos, F. W. Heinemann, H. Maid, D. M. Guldi, A. Köhler, G. Hörner, B. Weber, "A Fluorescence-Detected Coordination-Induced Spin State Switch", *J. Am. Chem. Soc.* **2021**, *143*, 3466–3480.
- [21] N. Huang, P. Wang, M. A. Addicoat, T. Heine, D. Jiang, "Ionic Covalent Organic Frameworks: Design of a Charged Interface Aligned on 1D Channel Walls and Its Unusual Electrostatic Functions", *Angew. Chem., Int. Ed.* **2017**, *56*, 4982–4986.
- [22] J. P. Heiskanen, P. Vivo, N. M. Saari, T. I. Hukka, T. Kastinen, K. Kaunisto, H. J. Lemmetyinen, O. E. O. Hormi, "Synthesis of Benzothiadiazole Derivatives by Applying C–C Cross-Couplings", *J. Org. Chem.* **2016**, *81*, 1535–1546.
- [23] D. M. Gampe, S. Schramm, F. Nöller, D. Weiß, H. Görls, P. Naumov, R. Beckert, "Pushing to the low limits: tetraazaanthracenes with very low-lying LUMO levels and near-infrared absorption", *Chem. Commun.* **2017**, *53*, 10220–10223.
- [24] V. D. Mitchell, W. W. H. Wong, M. Thelakkat, D. J. Jones, "The synthesis and purification of amphiphilic conjugated donor–acceptor block copolymers", *Polym. J.* **2017**, *49*, 155–161.
- [25] P. Murto, S. Tang, C. Larsen, X. Xu, A. Sandström, J. Pietarinen, B. Bagemihl, B. A. Abdulahi, W. Mammo, M. R. Andersson, E. Wang, L. Edman, "Incorporation of Designed Donor–Acceptor–Donor Segments in a Host Polymer for Strong Near-Infrared Emission from a Large-Area Light-Emitting Electrochemical Cell", *ACS Appl. Energy Mater.* **2018**, *1*, 1753–1761.
- [26] F. Belkessam, A. Mohand, J.-F. Soulé, A. Elias, H. Doucet, "Palladium-catalyzed 2,5-diheteroarylation of 2,5-dibromothiophene derivatives", *Beilstein J. Org. Chem.* **2014**, *10*, 2912–2919.
- [27] X.-Y. Liu, T. Usui, J. Hanna, "Self-Directed Orientation of Molecular Columns Based on *n*-Type Hexaazatrinaphthylenes (HATNAs) for Electron Transport", *Chem. – Eur. J.* **2014**, *20*, 14207–14212.
- [28] Y. Tokoro, H. Sato, S. Fukuzawa, "Synthesis of π -Conjugated Polymers Containing Benzodipyrrole Moieties in the Main Chain through Cleavage of C–H Bonds in 1,4-Bis(acetylamino)benzene", *ACS Macro Lett.* **2015**, *4*, 689–692.

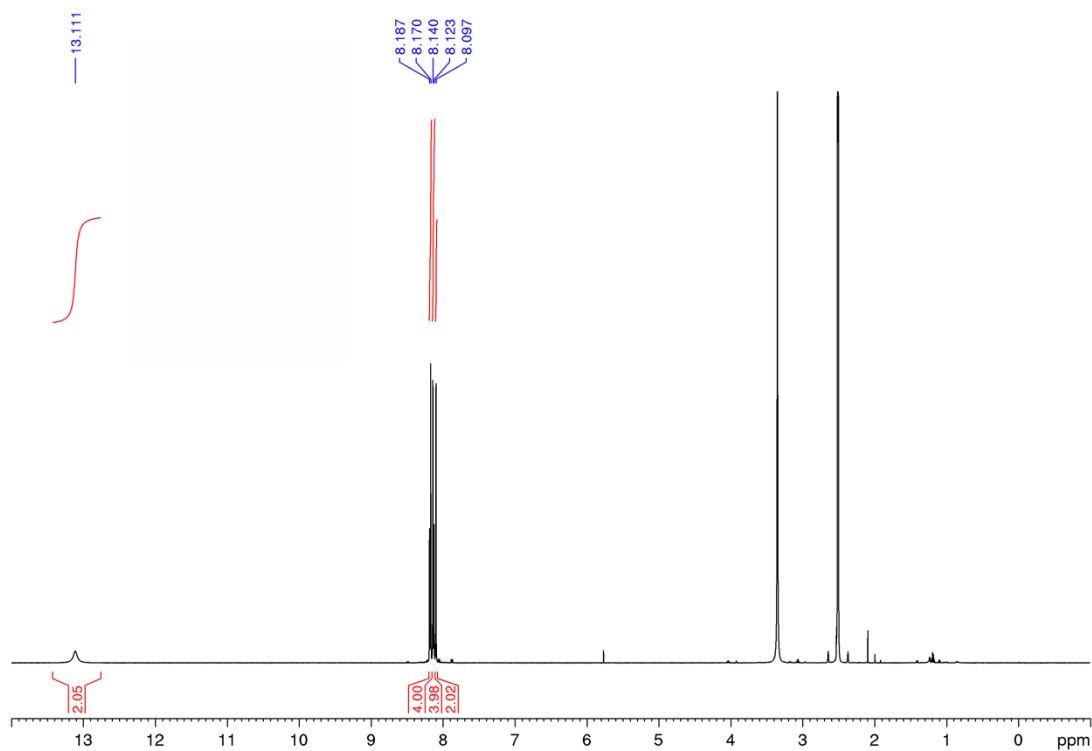
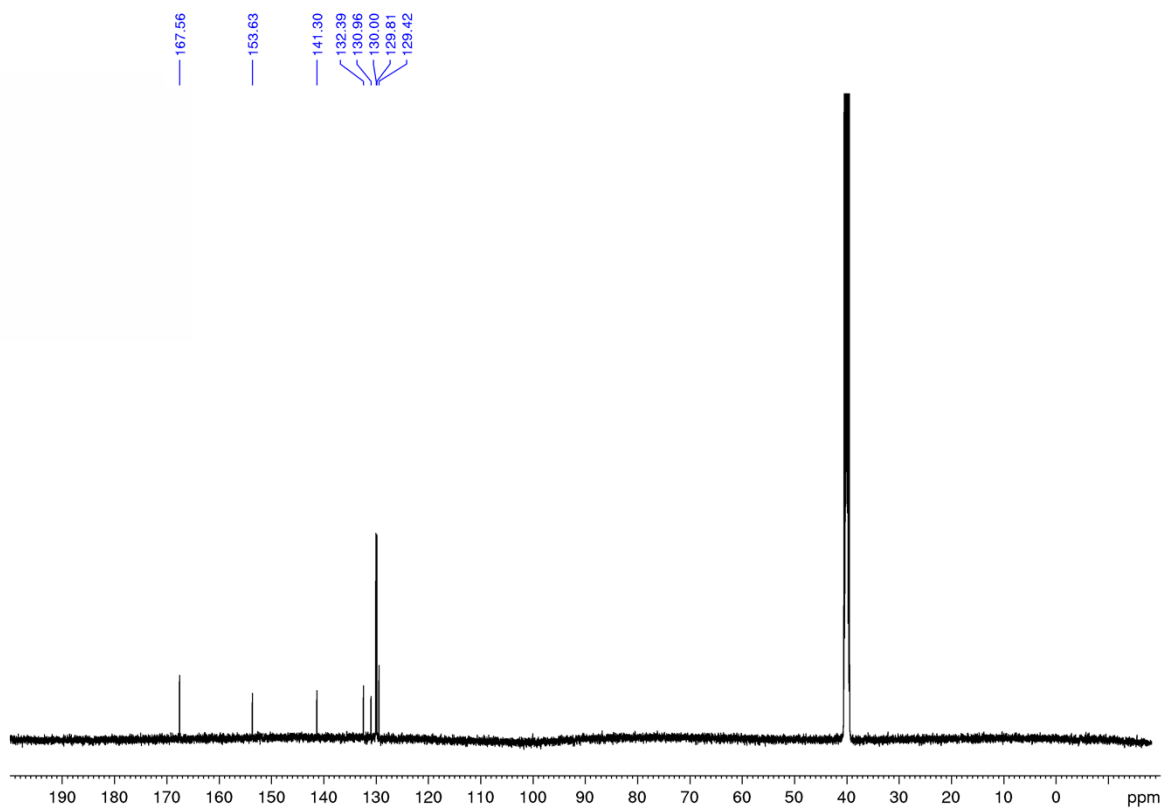
- [29] B. A. D. Neto, A. S. Lopes, M. Wüst, V. E. U. Costa, G. Ebeling, J. Dupont, "Reductive sulfur extrusion reaction of 2,1,3-benzothiadiazole compounds: a new methodology using $\text{NaBH}_4/\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}_{(\text{cat})}$ as the reducing system", *Tetrahedron Lett.* **2005**, *46*, 6843–6846.
- [30] S. Poser, "Synthese von ortho-Phenylendiaminen", *Bachelor's Thesis*, University of Bayreuth **2021**.
- [31] M. Fukuzumi, W. Nakanishi, T. Ishikawa, T. Kumamoto, "Synthesis of ortho-Phenylenebis(guanidine) Derivatives with Potential Chirality", *Helv. Chim. Acta* **2014**, *97*, 1453–1468.
- [32] A. J. McConnell, M. H. Lim, E. D. Olmon, H. Song, E. E. Dervan, J. K. Barton, "Luminescent Properties of Ruthenium(II) Complexes with Sterically Expansive Ligands Bound to DNA Defects", *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 12511–12520.
- [33] T. Shigehiro, S. Yagi, T. Maeda, H. Nakazumi, H. Fujiwara, Y. Sakurai, "Novel 10,13-disubstituted dipyrrodo[3,2-a:2',3'-c]phenazines and their platinum(II) complexes: highly luminescent ICT-type fluorophores based on D–A–D structures", *Tetrahedron Lett.* **2014**, *55*, 5195–5198.
- [34] G. Dutta, A. K. Jana, D. K. Singh, M. Eswaramoorthy, S. Natarajan, "Encapsulation of Silver Nanoparticles in an Amine-Functionalized Porphyrin Metal–Organic Framework and Its Use as a Heterogeneous Catalyst for CO_2 Fixation under Atmospheric Pressure", *Chem. – Asian J.* **2018**, *13*, 2677–2684.
- [35] B. A. Abdulahi, X. Li, M. Mone, B. Kiros, Z. Genene, S. Qiao, R. Yang, E. Wang, W. Mammo, "Structural engineering of pyrrolo[3,4-f]benzotriazole-5,7(2H,6H)-dione-based polymers for non-fullerene organic solar cells with an efficiency over 12 %", *J. Mater. Chem. A* **2019**, *7*, 19522–19530.
- [36] M. Prasad, Y. Liu, O. Repič, "A practical method for the reduction of 2,1,3-benzothiadiazoles to 1,2-benzenediamines with magnesium and methanol", *Tetrahedron Lett.* **2001**, *42*, 2277–2279.
- [37] L. Ahrens, O. Tverskoy, S. Weigold, M. Ganschow, F. Rominger, J. Freudenberg, U. H. F. Bunz, "(Aza)Pentacenes Clipped into a Ring: Stabilization of Large (Aza)Acenes", *Angew. Chem., Int. Ed.* **2021**, *60*, 9270–9273.
- [38] S. Hahn, J. Butscher, Q. An, A. Jocić, O. Tverskoy, M. Richter, X. Feng, F. Rominger, Y. Vaynzof, U. H. F. Bunz, "Azaarene Dimers", *Chem. – Eur. J.* **2019**, *25*, 7285–7291.
- [39] G. K. B. Clentsmith, L. D. Field, B. A. Messerle, A. Shasha, P. Turner, "Intramolecular cyclization of ortho-alkynylanilines by Rh(I)-catalyzed hydroamination to yield benzo(dipyrroles)", *Tetrahedron Lett.* **2009**, *50*, 1469–1471.
- [40] L.-K. Wang, J.-J. Zhou, Y.-B. Lan, S.-Y. Ding, W. Yu, W. Wang, "Divergent Synthesis of Chiral Covalent Organic Frameworks", *Angew. Chemie Int. Ed.* **2019**, *58*, 9443–9447.
- [41] A. G. Makarov, N. Y. Selikhova, A. Y. Makarov, V. S. Malkov, I. Y. Bagryanskaya, Y. V. Gatilov, A. S. Knyazev, Y. G. Slizhov, A. V. Zibarev, "New fluorinated 1,2-diaminoarenes, quinoxalines, 2,1,3-arenothia(selena)diazoles and related compounds", *J. Fluor. Chem.* **2014**, *165*, 123–131.
- [42] D. Mo, Z. Chen, L. Han, H. Lai, P. Chao, Q. Zhang, L. Tian, F. He, "Highly stable and bright fluorescent chlorinated polymer dots for cellular imaging", *New J. Chem.* **2019**, *43*, 2540–2549.
- [43] A. Mallick, A. M. El-Zohry, O. Shekhah, J. Yin, J. Jia, H. Aggarwal, A.-H. Emwas, O. F. Mohammed, M. Eddaoudi, "Unprecedented Ultralow Detection Limit of Amines using a Thiadiazole-Functionalized Zr(IV)-Based Metal–Organic Framework", *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 7245–7249.

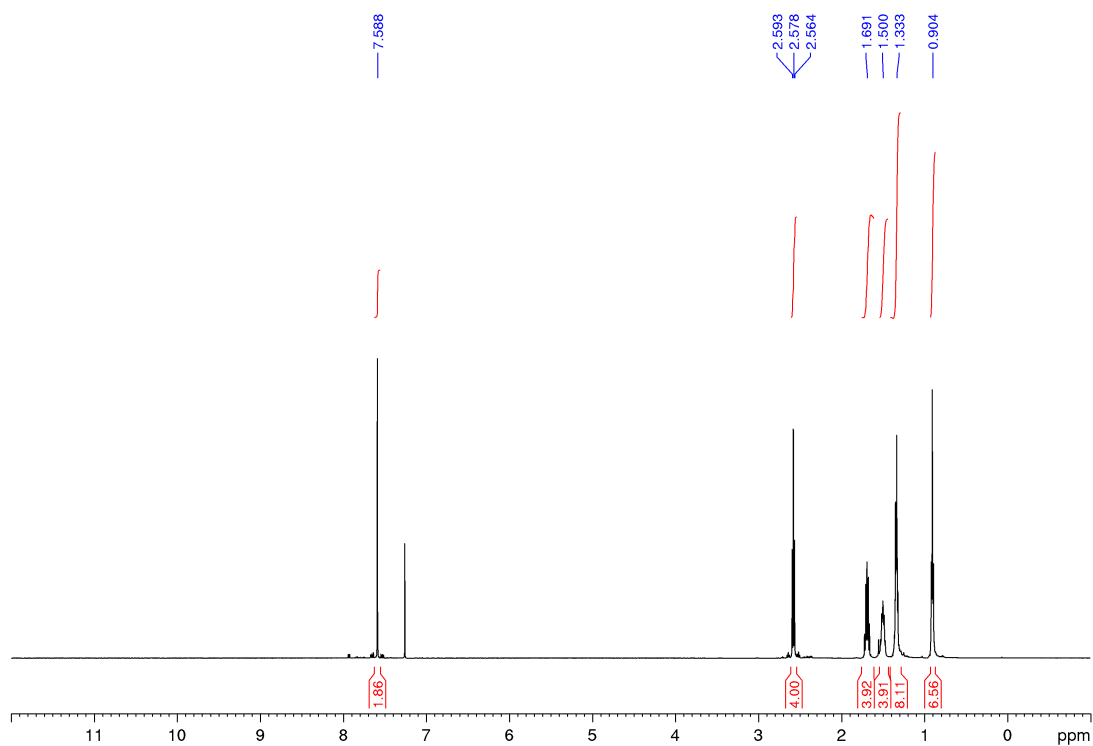
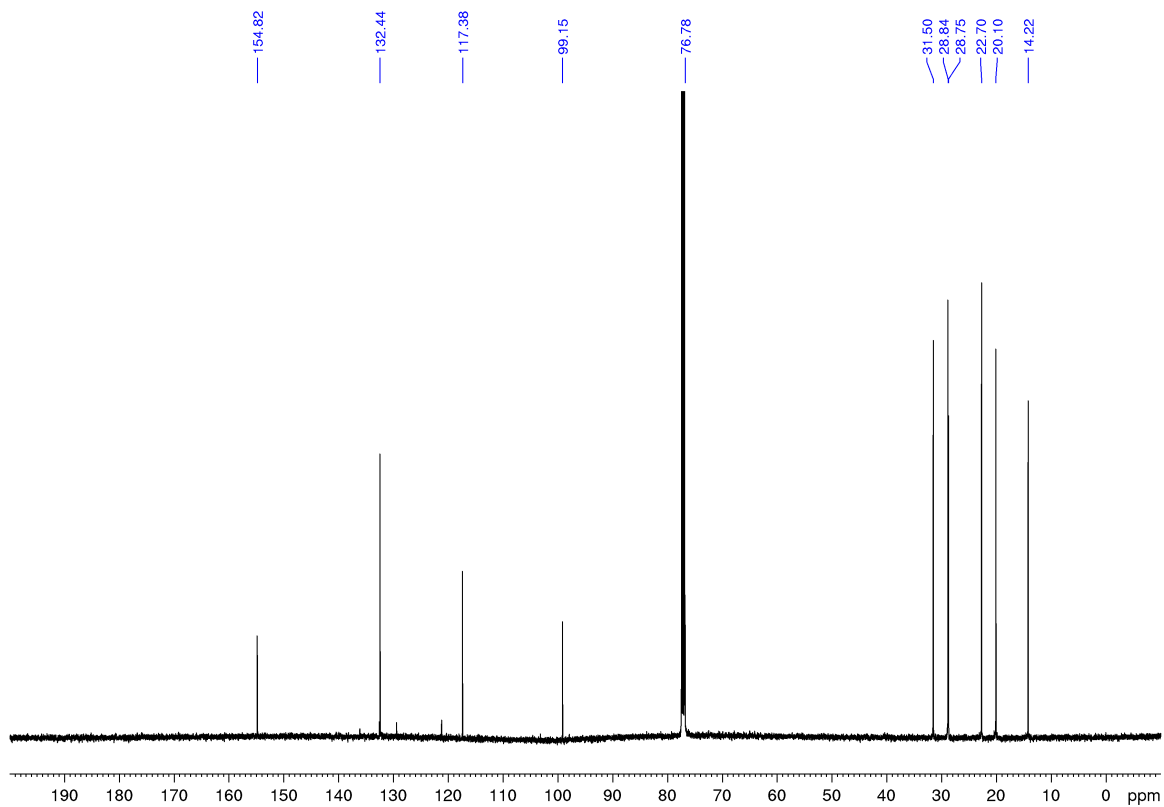
-
- [44] S. Nakatsuka, N. Yasuda, T. Hatakeyama, "Four-Step Synthesis of B₂N₂-Embedded Corannulene", *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140*, 13562–13565.
- [45] F. S. Mancilha, B. A. DaSilveira Neto, A. S. Lopes, P. F. Moreira Jr., F. H. Quina, R. S. Gonçalves, J. Dupont, "Are Molecular 5,8- π -Extended Quinoxaline Derivatives Good Chromophores for Photoluminescence Applications?", *European J. Org. Chem.* **2006**, *2006*, 4924–4933.
- [46] X. Zhang, H. Gorohmaru, M. Kadowaki, T. Kobayashi, T. Ishi-i, T. Thiemann, S. Mataka, "Benzo-2,1,3-thiadiazole-based, highly dichroic fluorescent dyes for fluorescent host–guest liquid crystal displays", *J. Mater. Chem.* **2004**, *14*, 1901–1904.
- [47] N. Wei, Y.-R. Zhang, Z.-B. Han, "Thiadiazole-functional porous metal–organic framework as luminescent probe for Cd²⁺", *CrystEngComm* **2013**, *15*, 8883–8886.
- [48] M. Li, P. Lincoln, J. Andersson, "Slow Threading Intercalation of Monomeric Ru(II) Complexes with 10,13-Diarylsubstituted dppz Ligands", *J. Phys. Chem. B* **2011**, *115*, 7923–7931.
- [49] Q.-Y. Li, Z. Ma, W.-Q. Zhang, J.-L. Xu, W. Wei, H. Lu, X. Zhao, X.-J. Wang, "AIE-active tetraphenylethene functionalized metal–organic framework for selective detection of nitroaromatic explosives and organic photocatalysis", *Chem. Commun.* **2016**, *52*, 11284–11287.

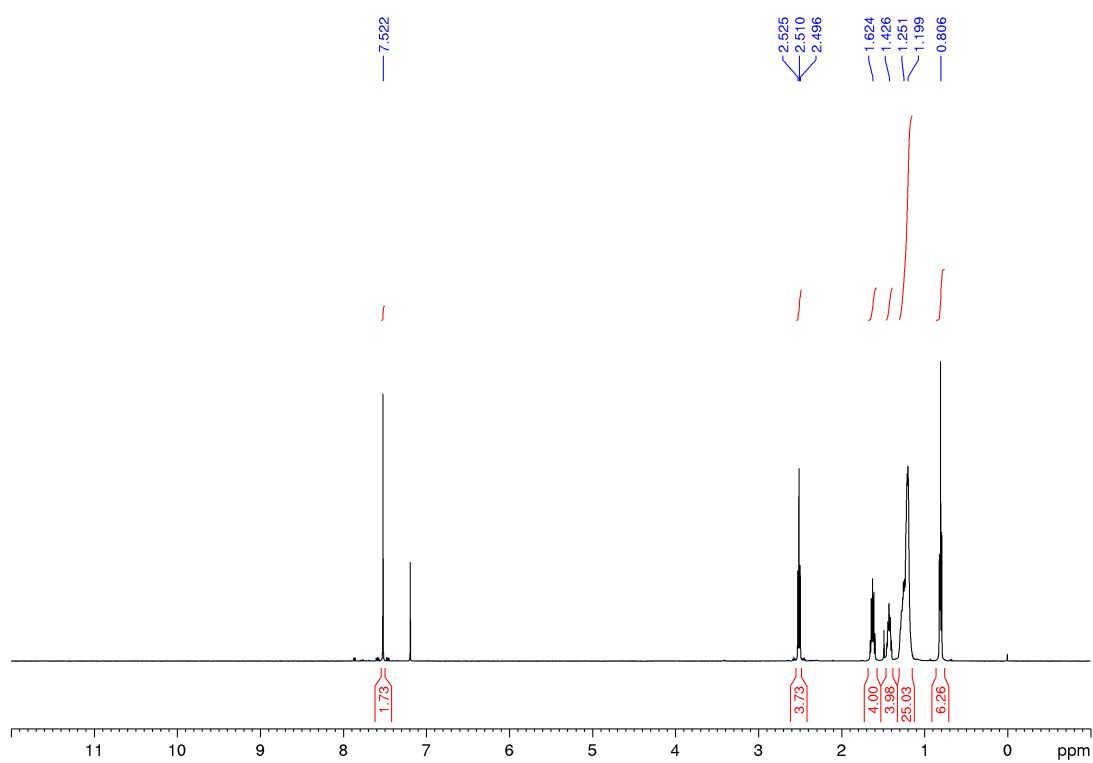
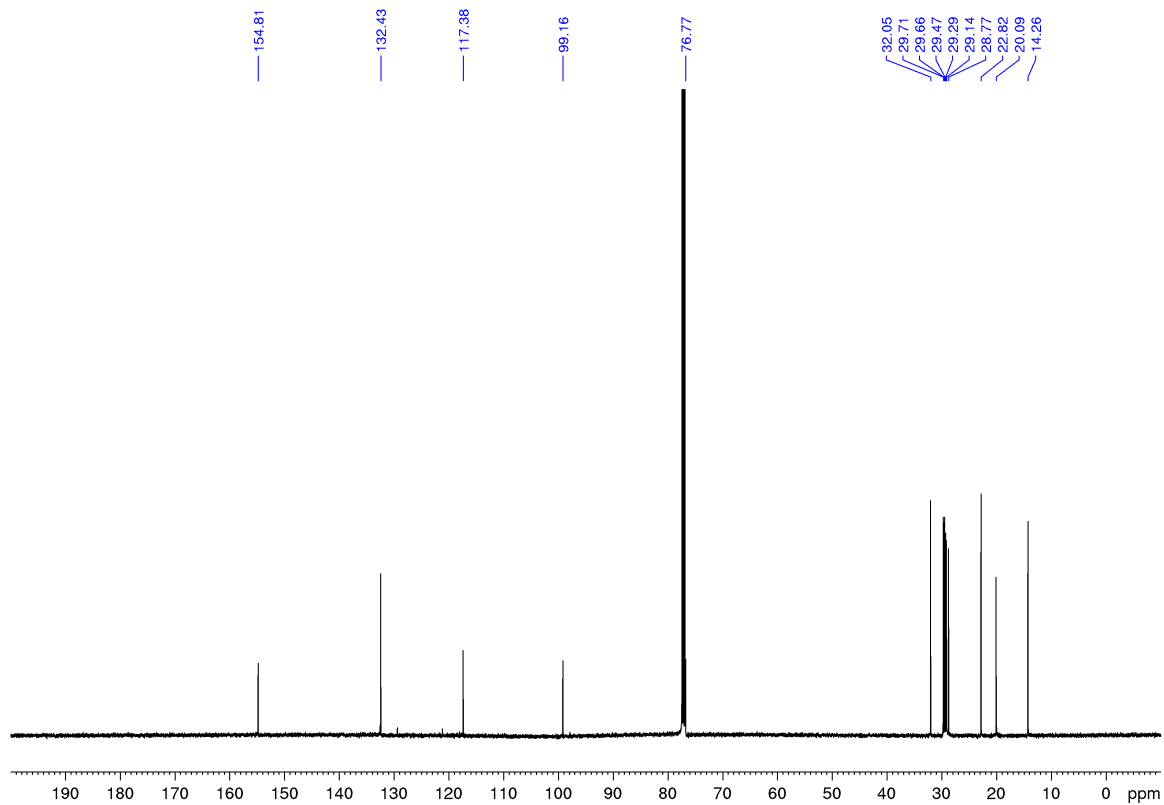
ДОДАТКИ

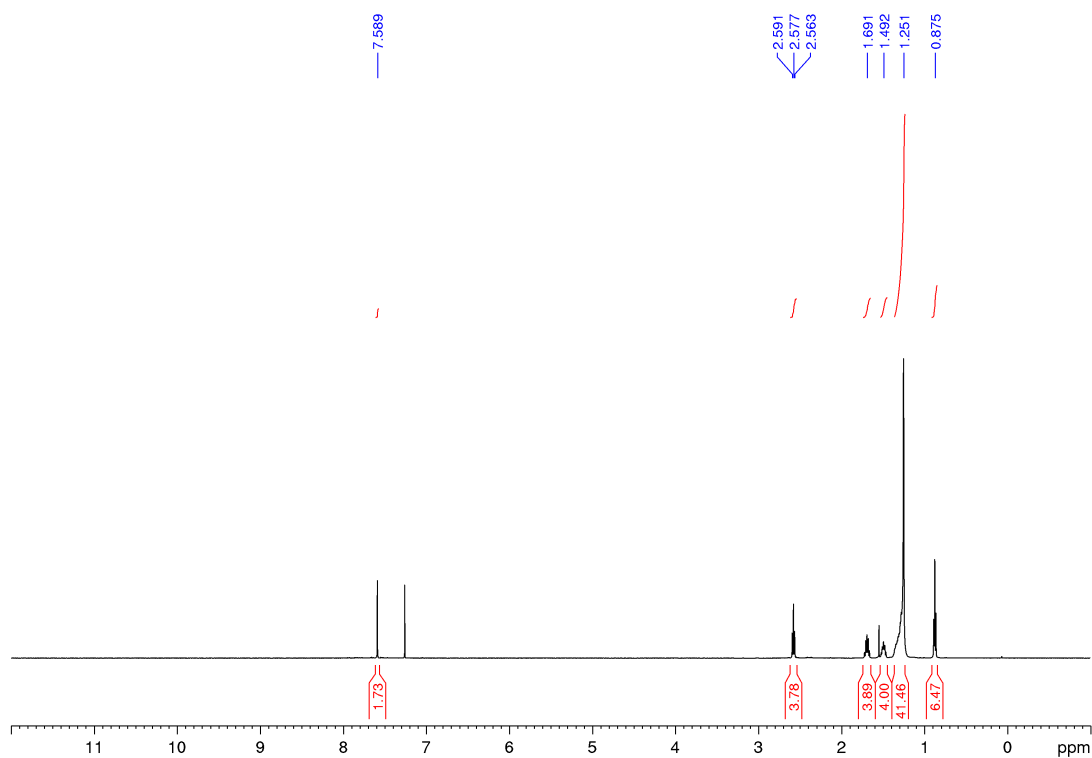
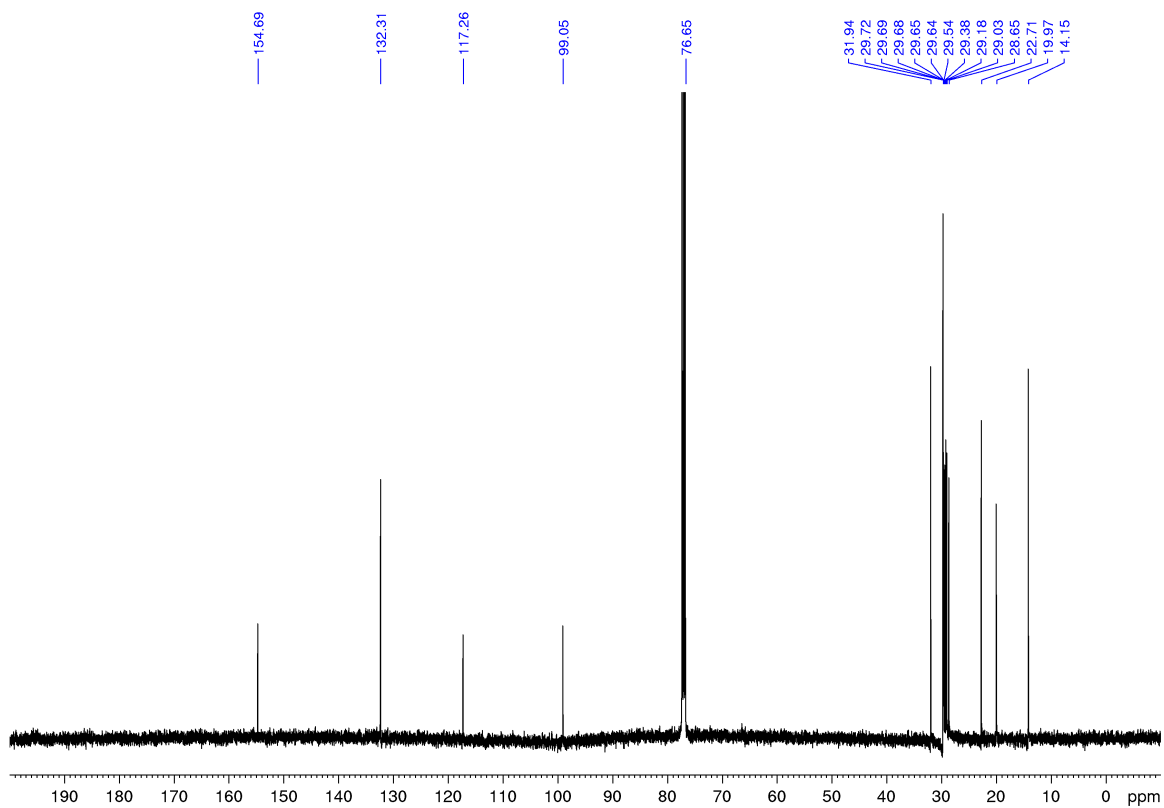
Додаток 1. ^1H -ЯМР сполуки 51.Додаток 2. ^{13}C -ЯМР сполуки 51.

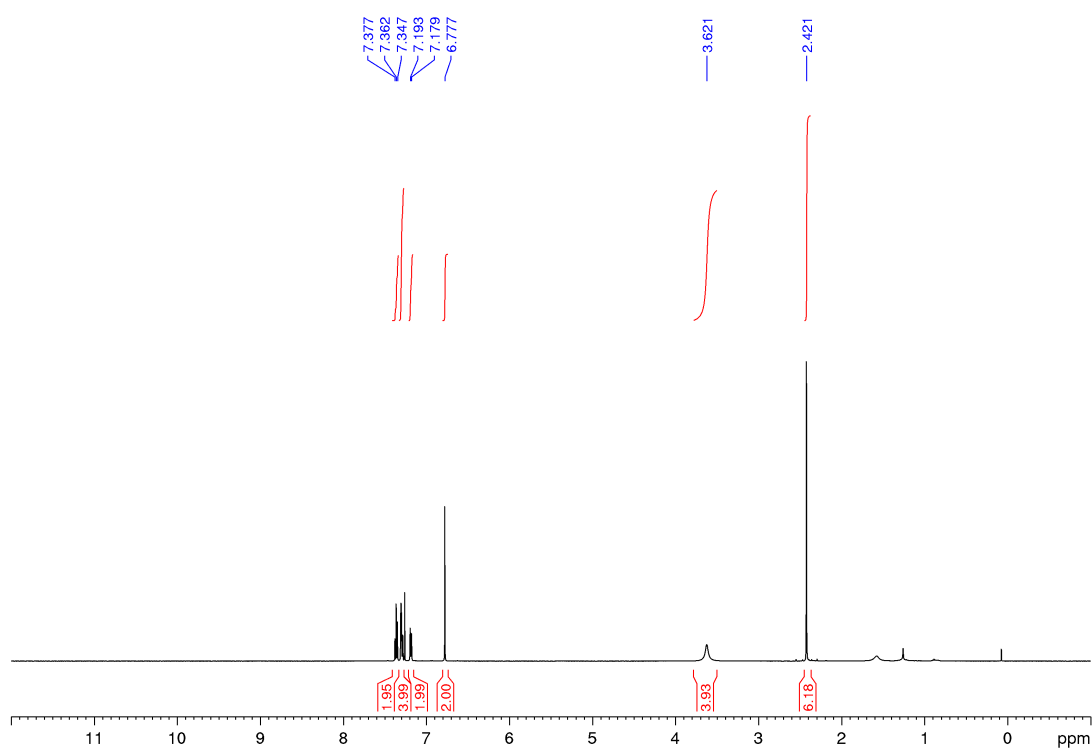
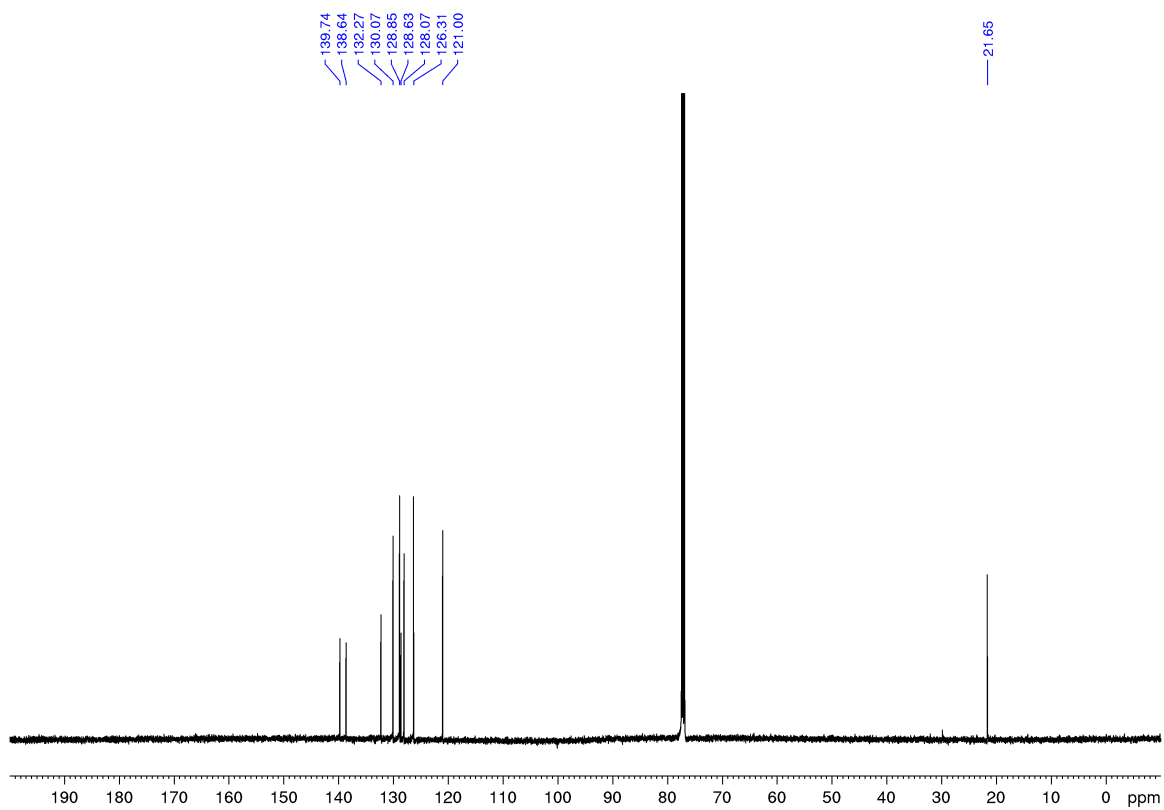
Додаток 3. $^1\text{H-NMR}$ сполуки 36.Додаток 2. $^{13}\text{C-NMR}$ сполуки 36.

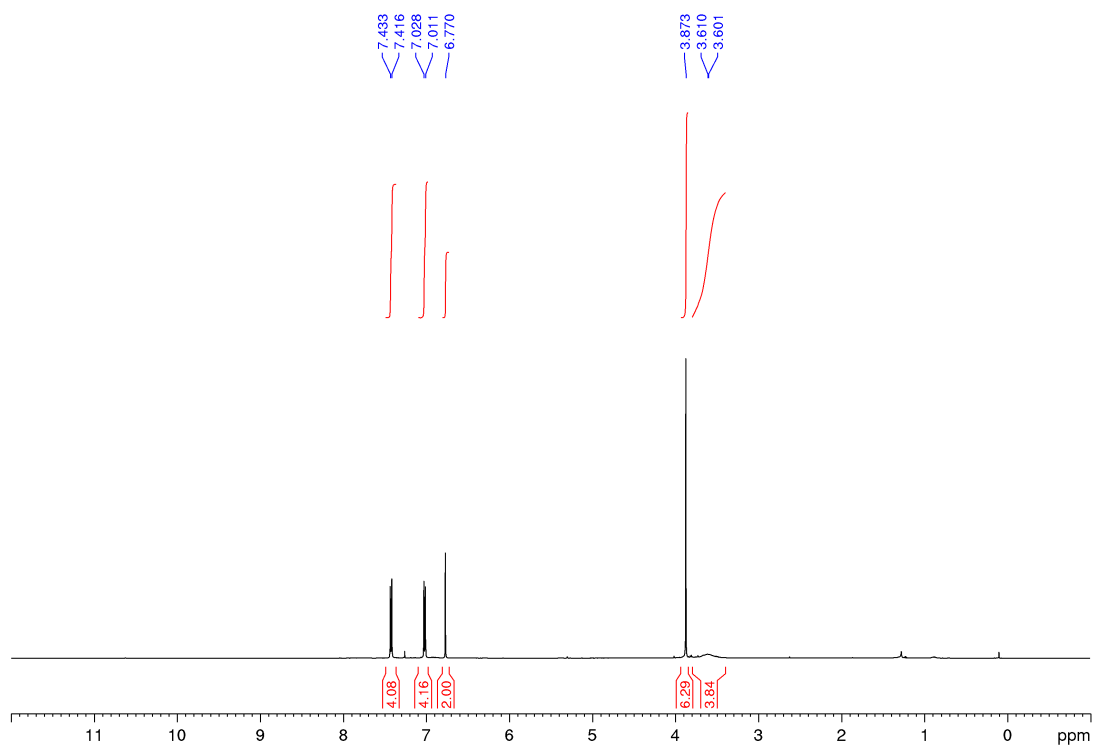
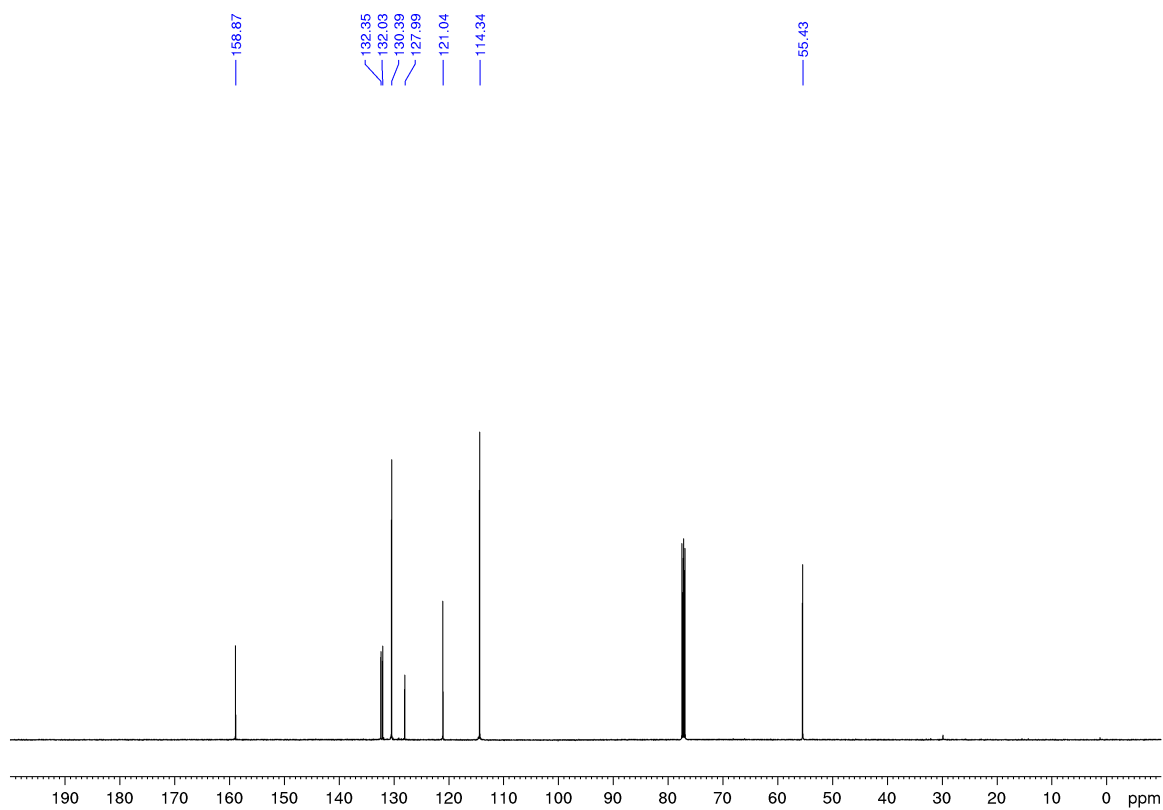
Додаток 5. $^1\text{H-NMR}$ сполуки **53**.Додаток 6. $^{13}\text{C-NMR}$ сполуки **53**.

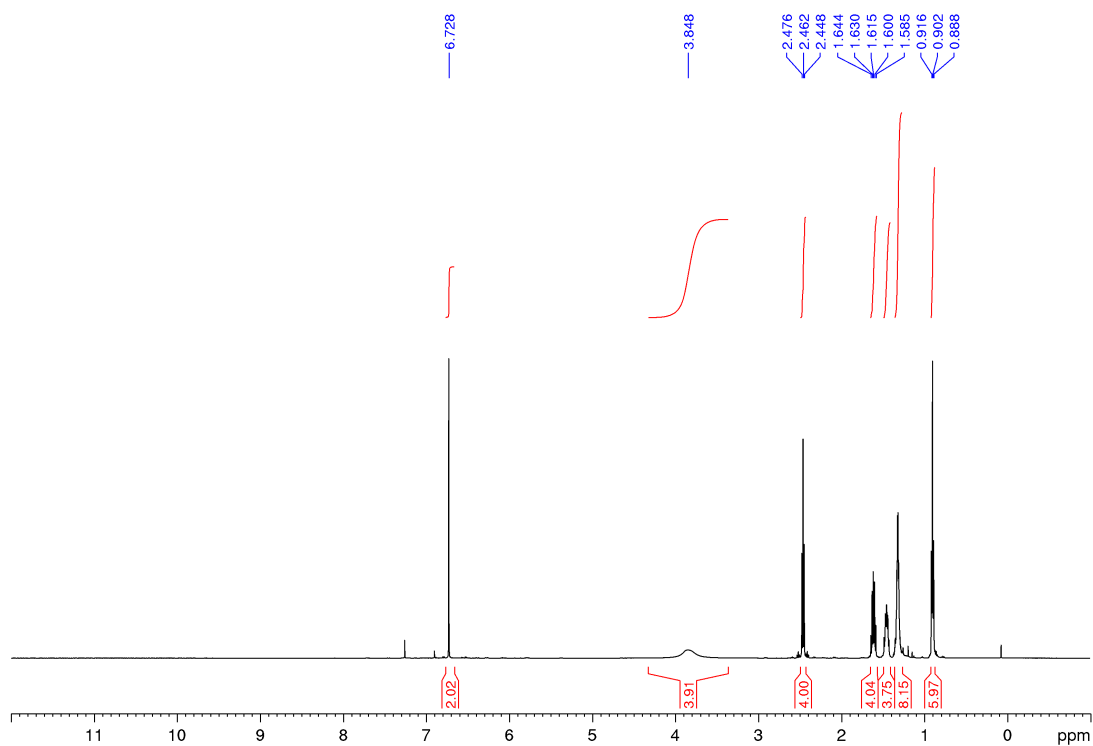
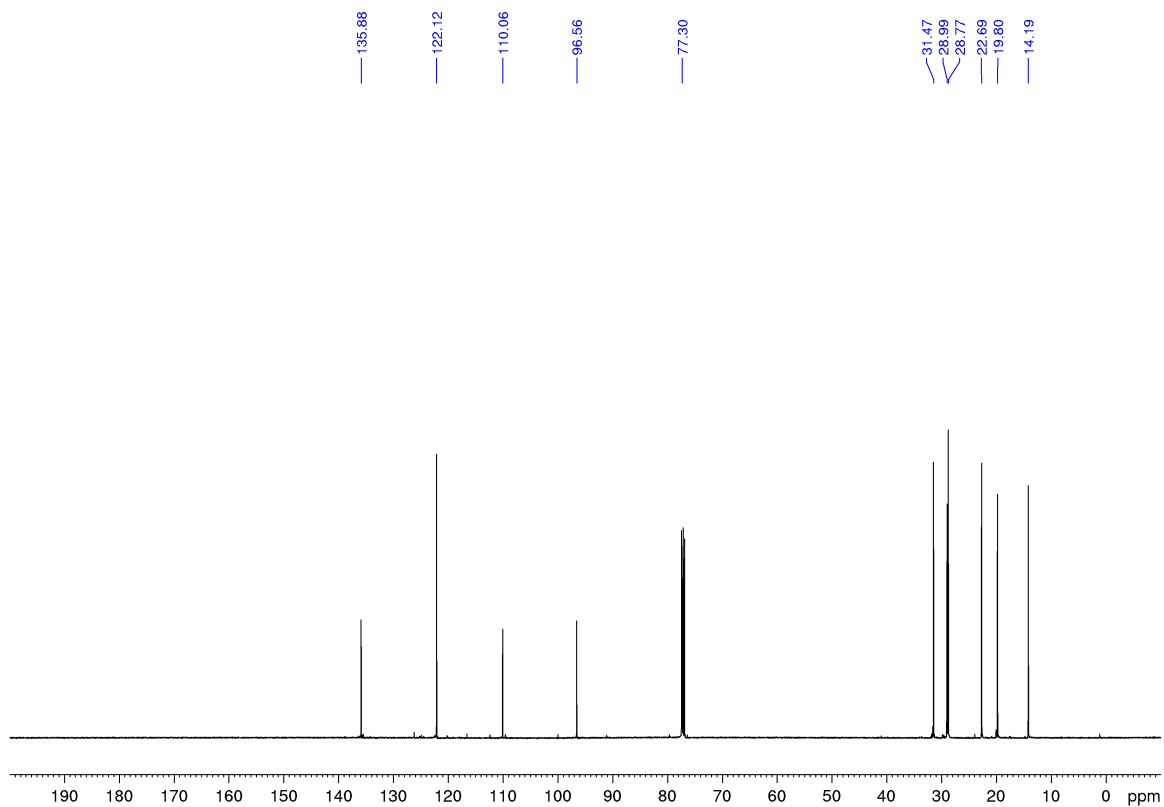
Додаток 7. $^1\text{H-NMR}$ сполуки 55.Додаток 8. $^{13}\text{C-NMR}$ сполуки 55.

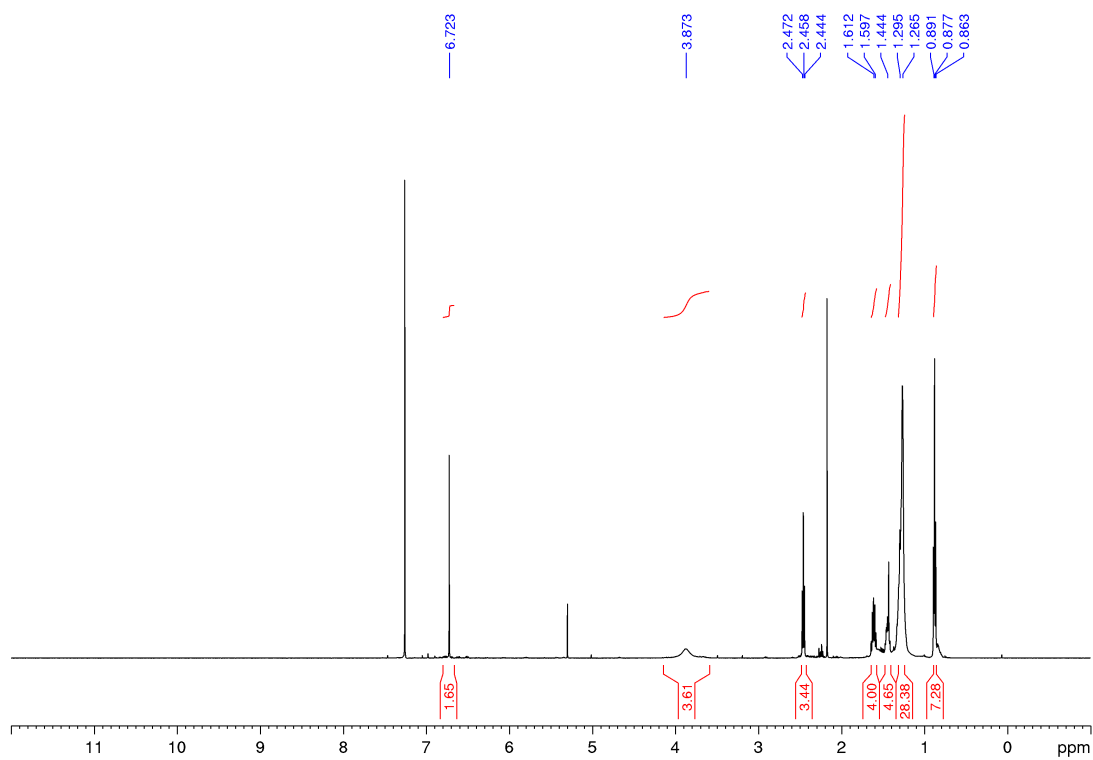
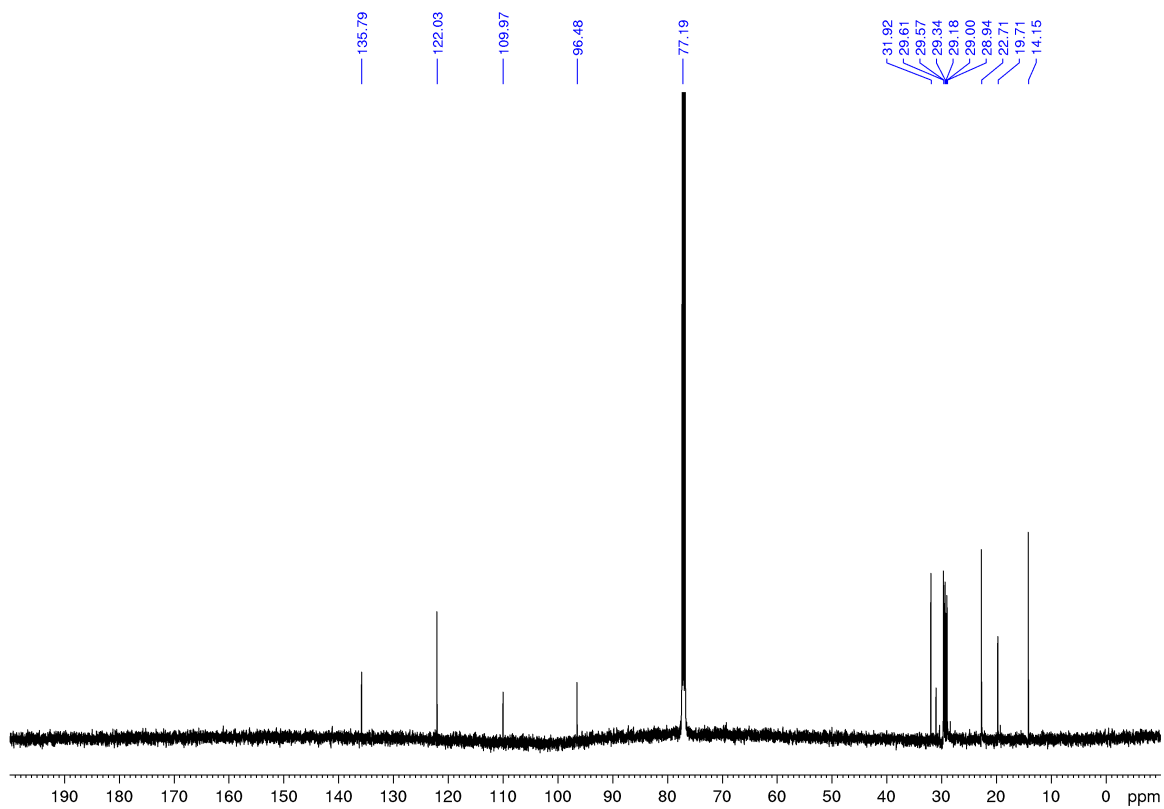
Додаток 9. $^1\text{H-NMR}$ сполуки **56**.Додаток 10. $^{13}\text{C-NMR}$ сполуки **56**.

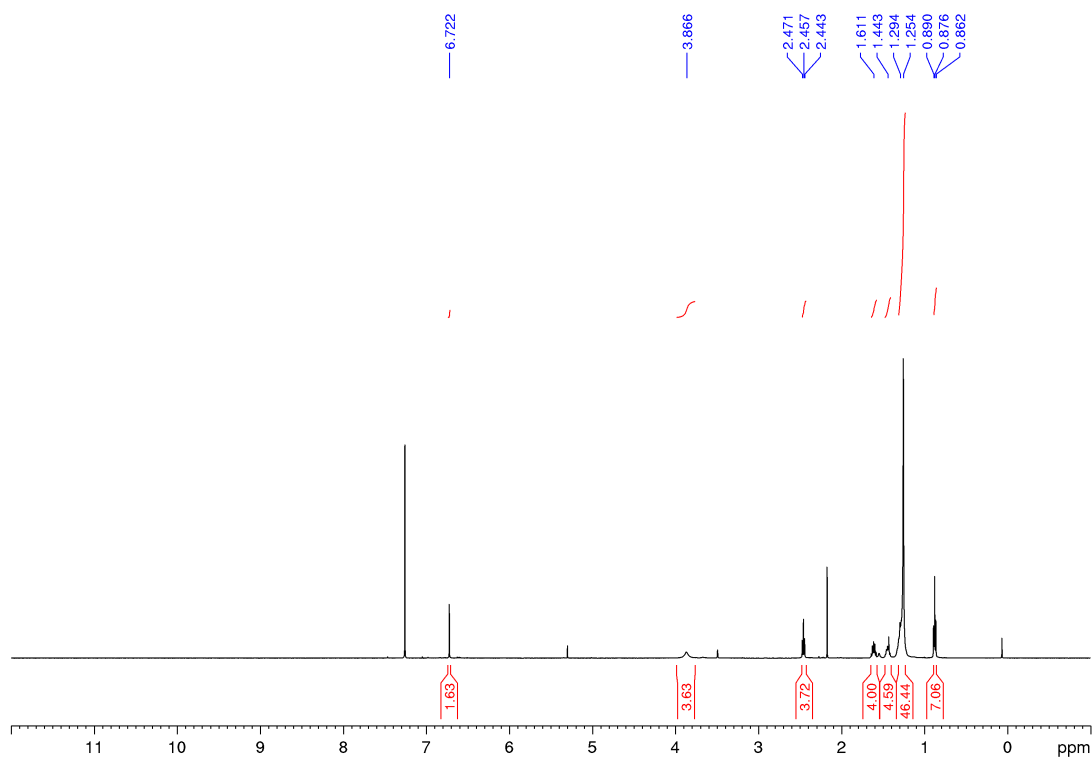
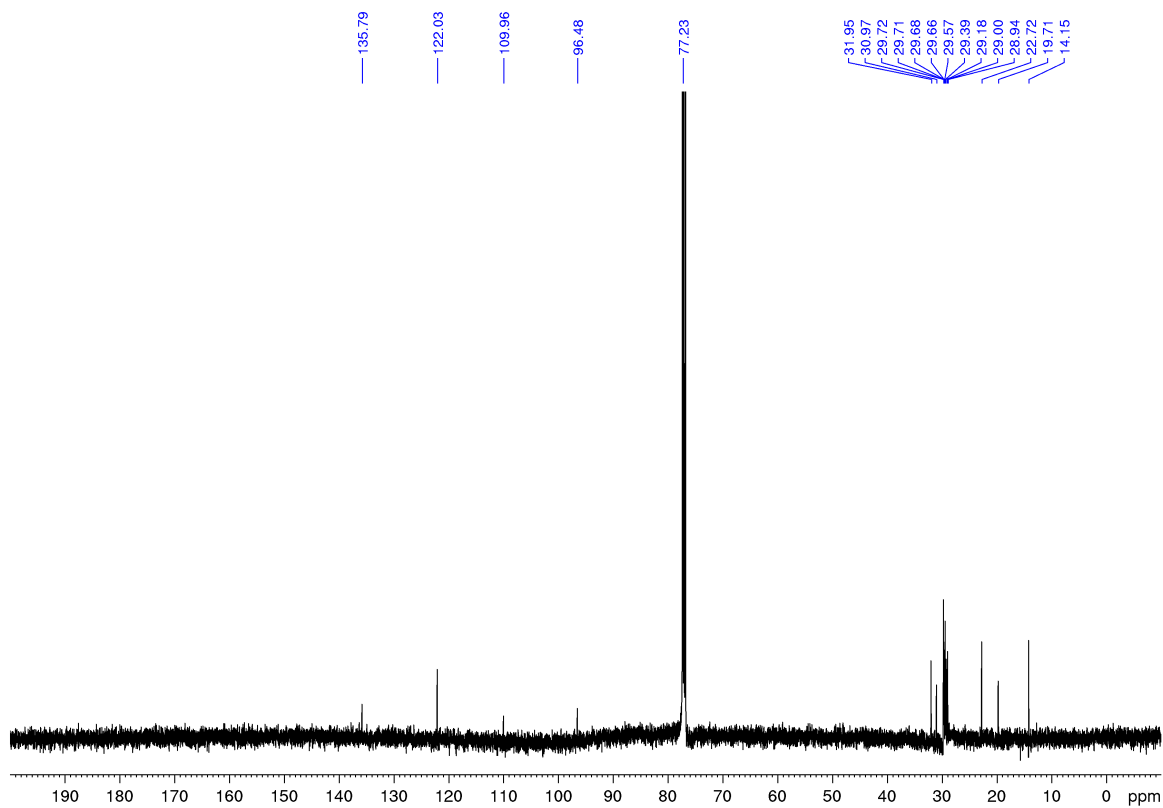
Додаток 11. $^1\text{H-NMR}$ сполуки 57.Додаток 12. $^{13}\text{C-NMR}$ сполуки 57.

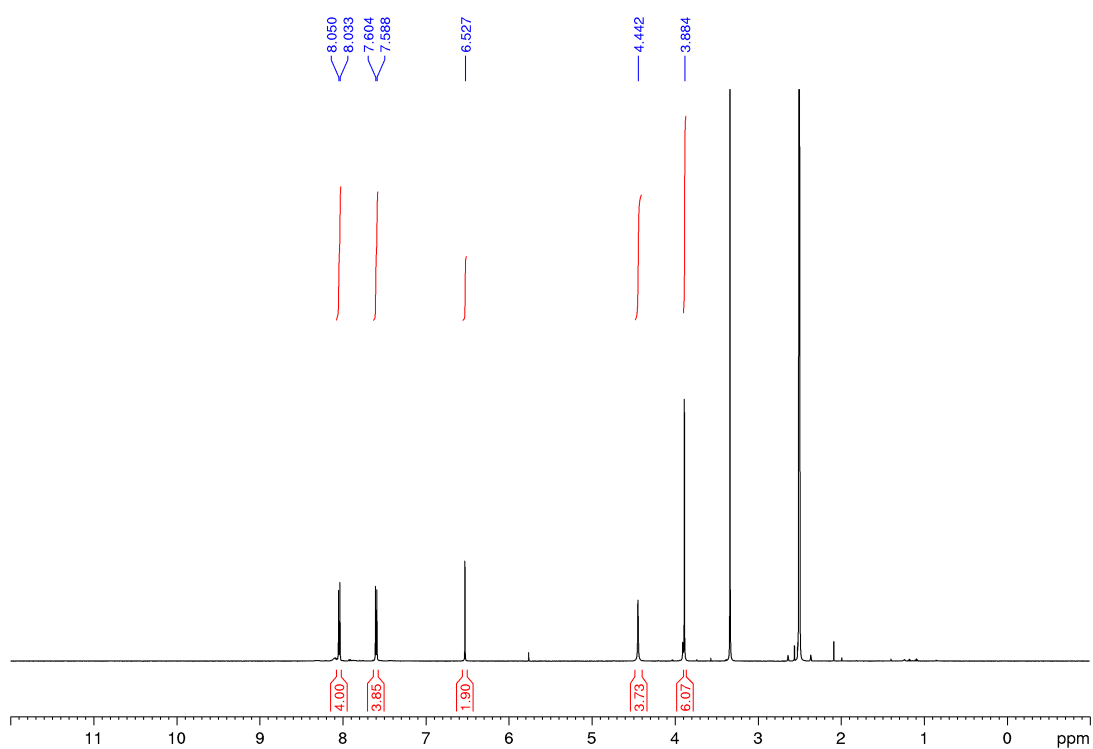
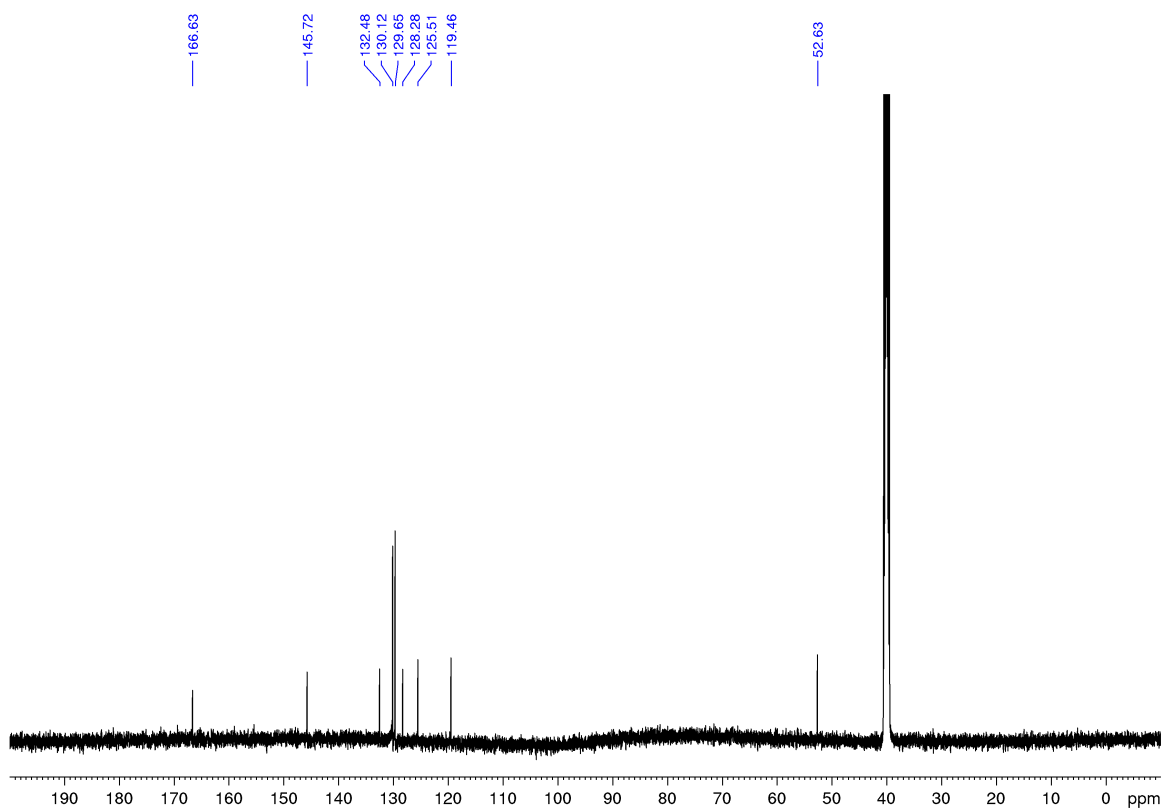
Додаток 13. $^1\text{H-NMR}$ сполуки 1.Додаток 14. $^{13}\text{C-NMR}$ сполуки 1.

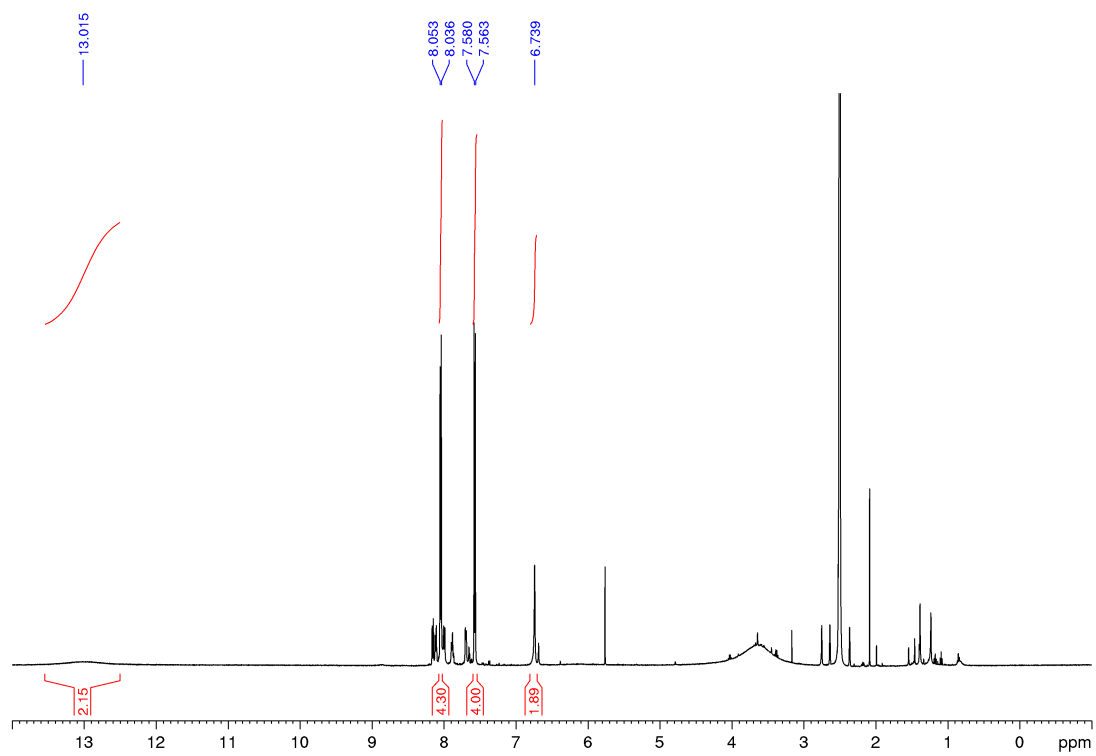
Додаток 15. $^1\text{H-NMR}$ сполуки 2.Додаток 16. $^{13}\text{C-NMR}$ сполуки 2.

Додаток 17. $^1\text{H-NMR}$ сполуки 5.Додаток 18. $^{13}\text{C-NMR}$ сполуки 5.

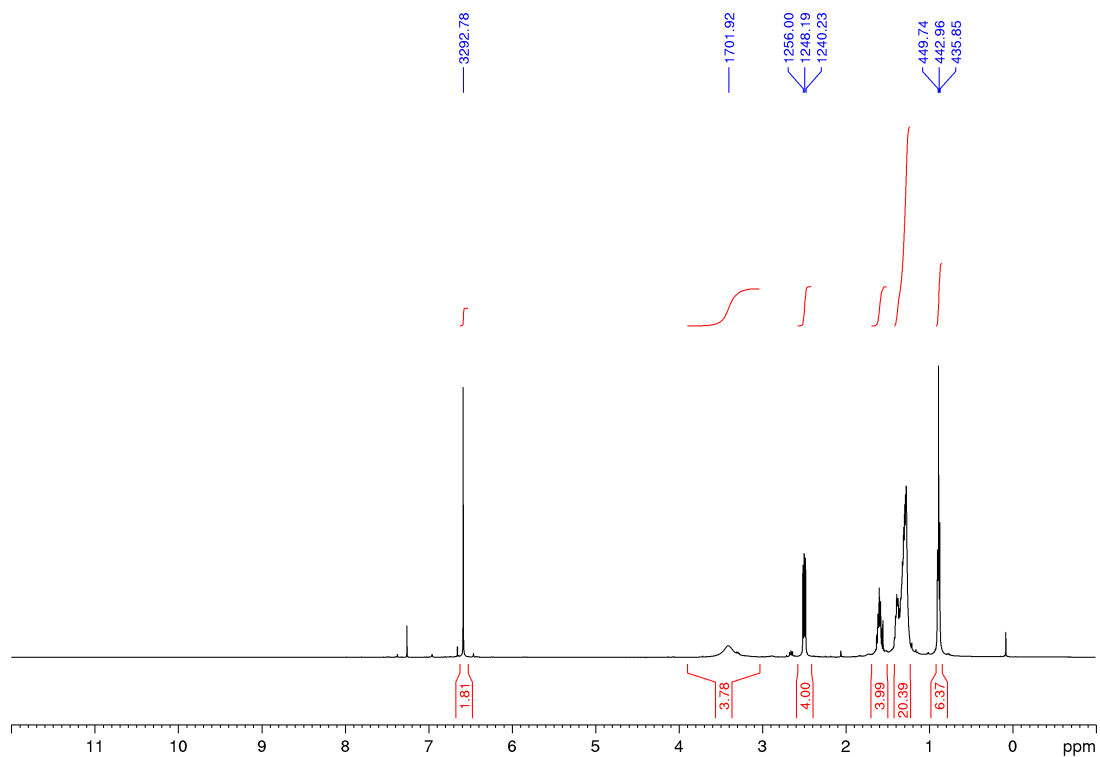
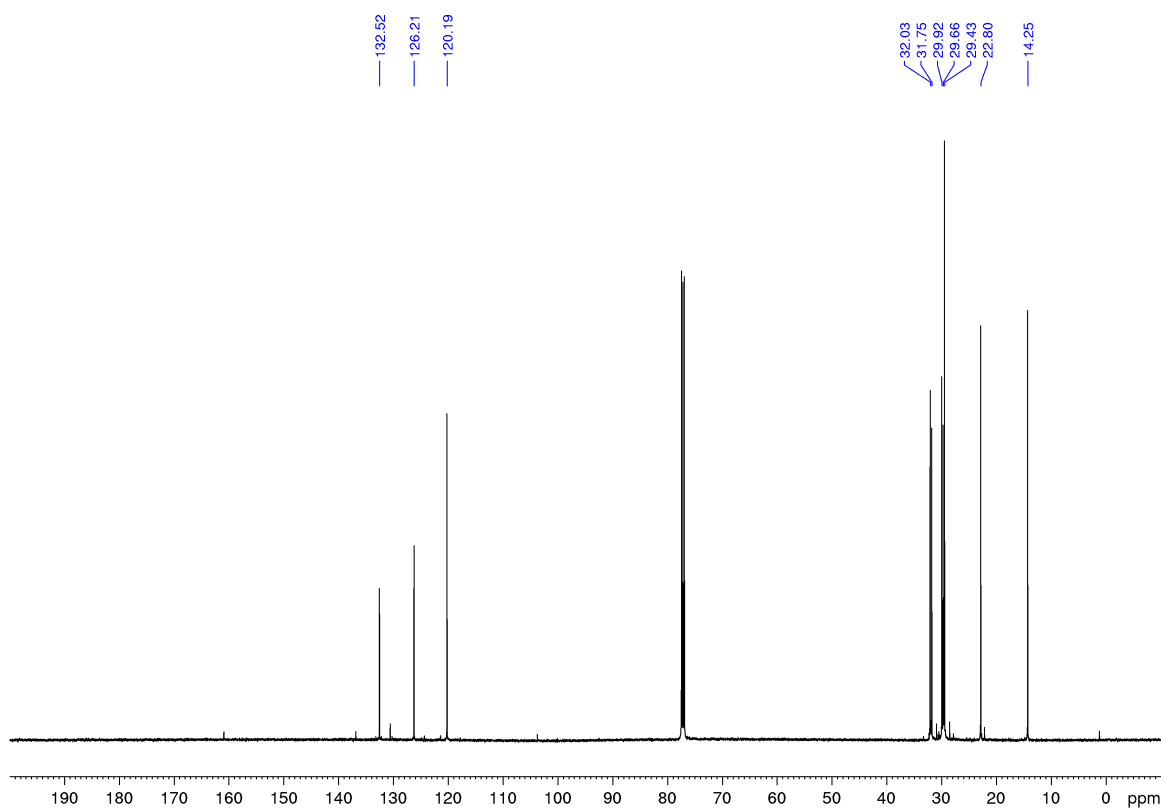
Додаток 19. $^1\text{H-NMR}$ сполуки **6**.Додаток 20. $^{13}\text{C-NMR}$ сполуки **6**.

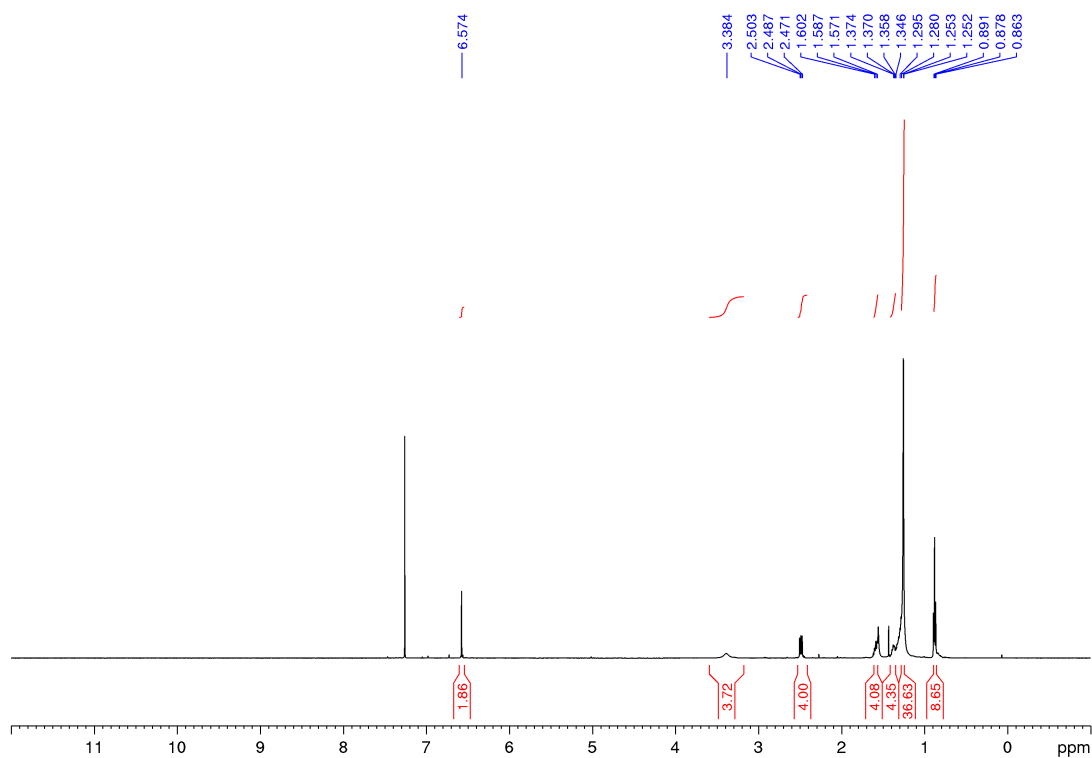
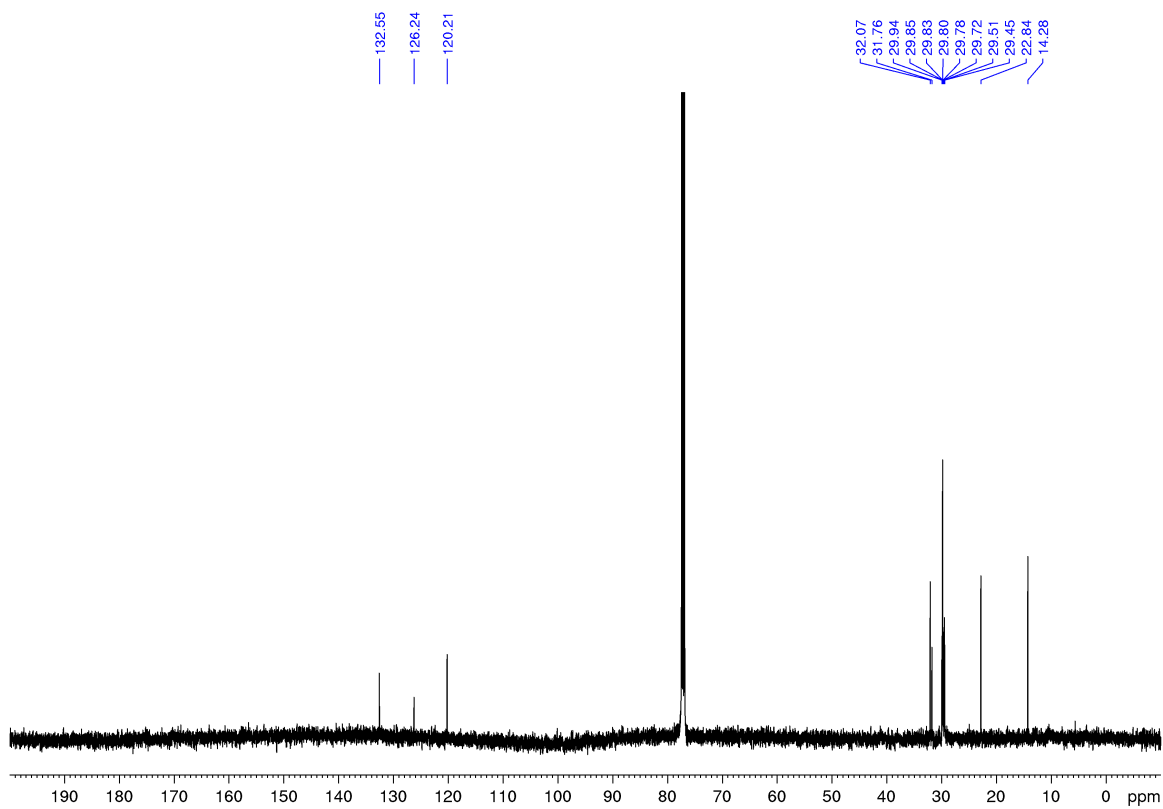
Додаток 21. $^1\text{H-NMR}$ сполуки 7.Додаток 22. $^{13}\text{C-NMR}$ сполуки 7.

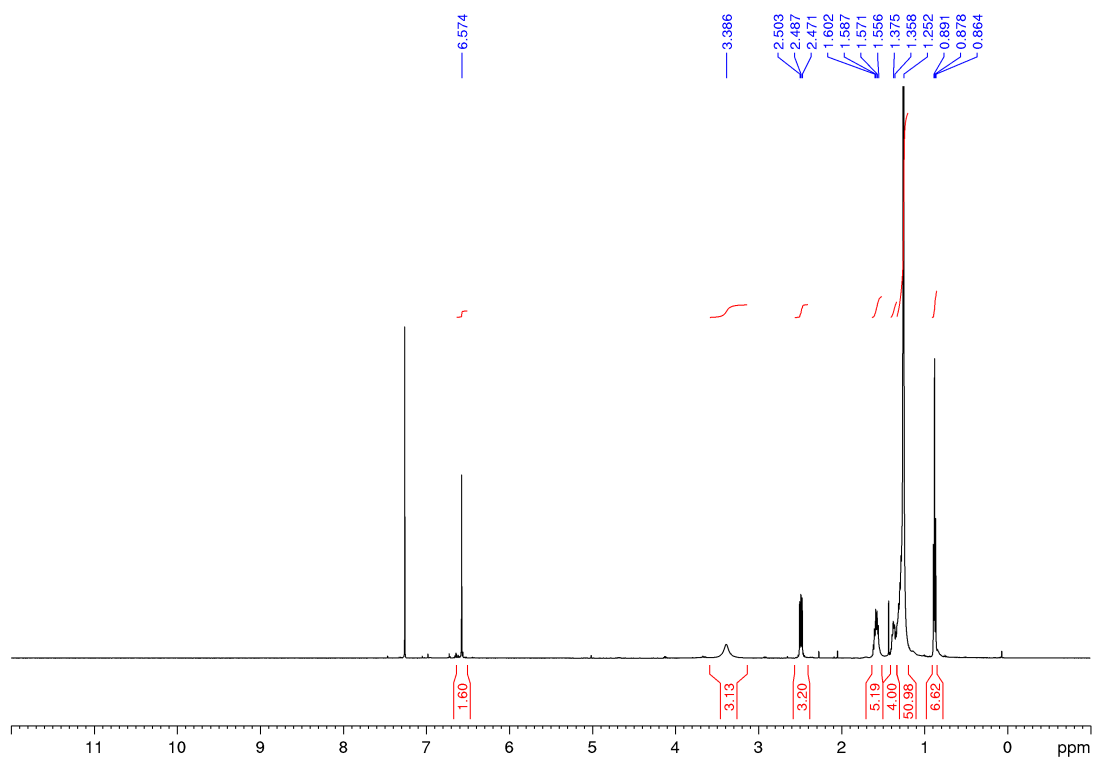
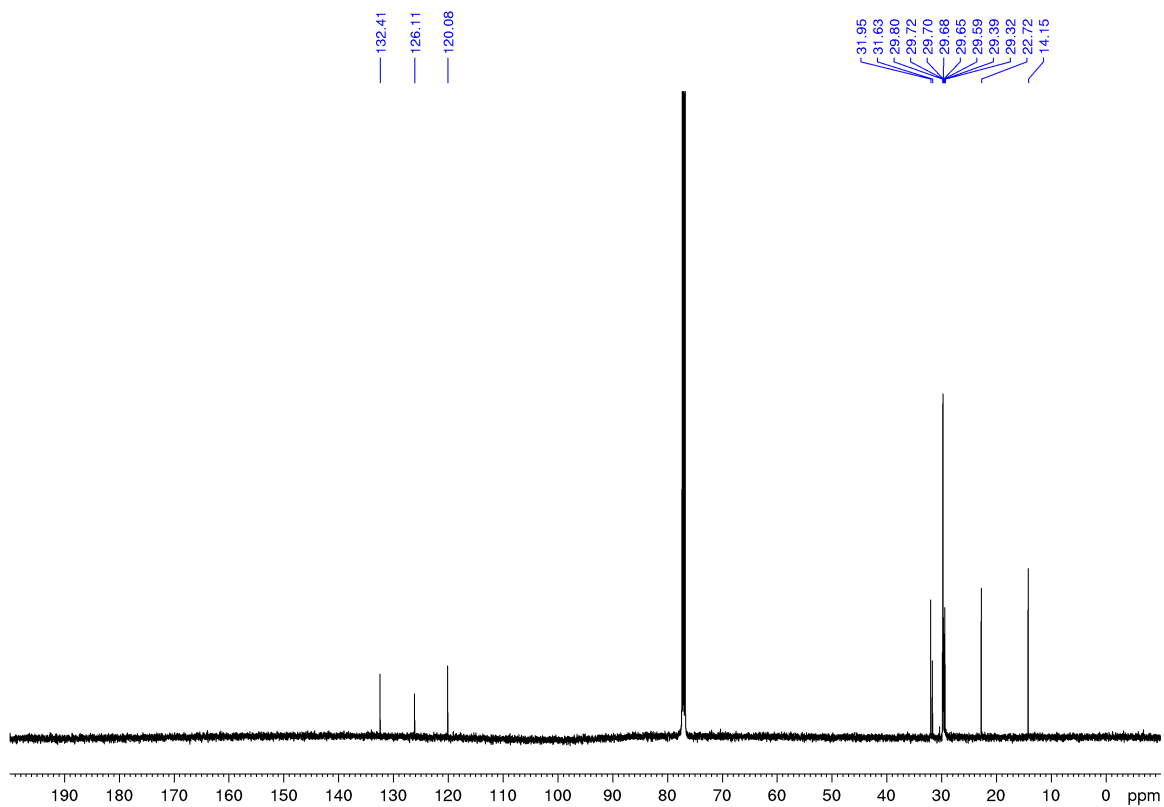
Додаток 23. $^1\text{H-NMR}$ сполуки 3.Додаток 24. $^{13}\text{C-NMR}$ сполуки 3.



Додаток 25. ^1H -ЯМР сполуки 4.

Додаток 26. ^1H -ЯМР сполуки **8**.Додаток 27. ^{13}C -ЯМР сполуки **8**.

Додаток 28. $^1\text{H-NMR}$ сполуки 9.Додаток 29. $^{13}\text{C-NMR}$ сполуки 9.

Додаток 30. $^1\text{H-NMR}$ сполуки 10.Додаток 31. $^{13}\text{C-NMR}$ сполуки 10.