

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования «Новосибирский национальный исследовательский
государственный университет»

На правах рукописи



Иванов Константин Сергеевич

**АННЕЛИРОВАННЫЕ СПИРО[4.4]НОНАН-1,6-ДИОНЫ:
ПОДХОДЫ К СИНТЕЗУ, ФУНКЦИОНАЛИЗАЦИЯ И
ОПТОЭЛЕКТРОННЫЕ СВОЙСТВА**

1.4.3 Органическая химия

Автореферат
диссертации на соискание учёной степени
кандидата химических наук

Новосибирск – 2024

Работа выполнена в Федеральном государственном автономном образовательном учреждении высшего образования «Новосибирский национальный исследовательский государственный университет» (НГУ)

Научный руководитель:

Мостович Евгений Алексеевич

кандидат химических наук, заведующий лабораторией низкоуглеродных химических технологий Факультета естественных наук НГУ, г. Новосибирск

Официальные оппоненты:

Лупоносов Юрий Николаевич

доктор химических наук, ведущий научный сотрудник лаборатории полимерных солнечных батарей, Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова Российской академии наук (ИСПМ РАН), г. Москва

Семенов Николай Андреевич

кандидат химических наук, заведующий лабораторией гетероциклических соединений, Федерального государственного бюджетного учреждения науки Новосибирского института органической химии им. Н.Н. Ворожцова Сибирского отделения Российской академии наук (НИОХ СО РАН), г. Новосибирск

Ведущая организация:

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Иркутский институт химии им. А.Е. Фаворского Сибирского отделения Российской академии наук (ИрИХ СО РАН), г. Иркутск

Защита состоится «26» апреля 2024 года в 9:30 на заседании диссертационного совета 24.1.192.02, созданного на базе НИОХ СО РАН по адресу: Россия, 630090, г. Новосибирск, пр. Акад. Лаврентьева, 9.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке НИОХ СО РАН и на сайте: <http://web.nioch.nsc.ru>. Текст автореферата размещён на сайте Высшей аттестационной комиссии при Министерстве образования и науки Российской Федерации по адресу: <https://vak.minobrnauki.gov.ru/main>.

Отзывы на автореферат в 2-х экземплярах, заверенные печатью, просим отправлять по адресу: Россия, 630090, г. Новосибирск, пр. Акад. Лаврентьева, д. 9, Новосибирский институт органической химии, учёному секретарю диссертационного совета 24.1.192.02; e-mail: dissovet@nioch.nsc.ru.

Автореферат разослан «14» марта 2024 г.

Учёный секретарь диссертационного совета,
доктор химических наук



Лузина Ольга
Анатольевна

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования. Органические светоизлучающие полупроводниковые материалы являются ключевыми материалами высокотехнологической электронной индустрии 21 века. Они нашли широкое применение в создании органических светодиодов (OLEDs) для тонких, легких и гибких дисплеев мобильных устройств, телевизионных экранов и систем освещения, транзисторов и сенсоров, а также в перспективе и органических лазеров с электрической накачкой. Преимуществом использования органических материалов по сравнению с неорганическими является возможность непосредственно влиять на их свойства (спектры поглощения и эмиссии, электронные свойства, морфологию и др.) путем варьирования структуры молекул, из которых они состоят.

Тем не менее, известные органические материалы все еще обладают рядом недостатков, ограничивающих их повсеместное использование. К ним можно отнести высокую реакционную способность органических полупроводниковых молекул по отношению к кислороду воздуха и воде, значительную стоимость молекулярного дизайна и синтеза, фото- и электродеградацию, низкую эффективность люминесценции. Поэтому исследования в области разработки новых органических полупроводниковых материалов с повышенной стабильностью и улучшенными оптико-электронными характеристиками являются актуальной и перспективной научной задачей.

Ключевым недостатком OLED на основе классических флуоресцентных органических материалов первого поколения является фундаментальное ограничение на общую эффективность устройств, связанное со спиновой статистикой – лишь четверть образующихся экситонов является синглетными и может быть конвертирована в излучение, тогда как триплетные экситоны безызлучательно релаксируют в основное состояние в основном за счет термического распада. Фосфоресцентные материалы OLED второго поколения позволили добиться практически 100% внутренней квантовой эффективности, однако высокая стоимость металлов платиновой группы, которые являются неотъемлемыми компонентами данных эмиттеров, существенно ограничивает возможность масштабирования данной технологии. Третье поколение эмиттеров опирается на явление термически активируемой задержанной флуоресценцией (TADF), заключающееся в том, что помимо «быстрой» флуоресценции (характерное время $\sim 10^{-9}$ с) присутствует задержанная компонента люминесценции, со временем жизни $\sim 10^6$ с и спектром эмиссии идентичным флуоресценции, так называемая E-флуоресценция. TADF-эмиттеры имеют ключевую структурную особенность – молекула состоит из стericчески разделенных электроноизбыточного (донор) и электрононедостаточного (акцептор) блоков, связанных общей π -системой.

Таким образом, поиск новых классов эмиттеров, демонстрирующих высокие значения внутренней квантовой эффективности в OLED, является актуальной задачей, решение которой позволит найти новые применения для органических светоизлучающих материалов. Использование классической архитектуры донор - π -линкер - акцептор приводит к конформационной лабильности получаемых молекул и, как следствие, уширению спектра эмиссии соединений. Однако, использование спироциклического линкера позволяет, с одной стороны, добиться ортогональности донорной и акцепторной π -подсистем, необходимой для реализации TADF, а с другой – за счёт эффекта неклассического сопряжения через пространство (спиросопряжения) – обеспечить значительную силу осциллятора излучательного перехода $S_1 \rightarrow S_0$. Комплексное и систематическое исследование закономерностей «структура – свойство» для спироциклических соединений позволит углубить понимание явления спиросопряжения и конструировать материалы для органической электроники с заранее заданными характеристиками.

Степень разработанности темы. В литературе представлены теоретические и экспериментальные обоснования явления спиросопряжения, основанные на УФ-Вид, ^{13}C ЯМР, фотоэлектронной спектроскопии, а также на селективности протекания реакции Дильса-Альдера для спиросопряжённых диенов и на данных циклической вольтамперометрии. Однако стратегии для сознательного подбора и внедрения спиросопряжённых фрагментов в функциональные материалы или даже простые хромофорные системы были ограничены использованием производных 9,9'-спироби[флуорена] и 2,2'-спироби[индан]-1,1',3,3'-тетраона, в то время как более доступные и устойчивые производные спиро[4.4]нонан-1,6-диона, равно как и его аналоги, содержащие аннелированный (гетеро)цикл, не были исследованы вовсе. Методы построения спироциклических молекул ранее концентрировались на конструировании спироцентра на поздних стадиях синтеза, что в случае неуспеха могло привести к обрыву всей синтетической цепочки; создание же базового спироциклического блока на ранних стадиях и последующее расширение π -системы описано не было. Кроме того, для расширения областей применения спироциклических π -сопряжённых систем необходима разработка материалов с тонко настраиваемыми параметрами, что возможно лишь при достаточно глубоком понимании эффекта спиросопряжения и взаимосвязей «структура – свойство» в данных молекулярных системах.

Цель работы – разработка эффективных методов синтеза спироциклических π -сопряжённых соединений на основе спиро[4.4]нонан-1,6-диона и исследование их оптоэлектронных свойств для оценки перспективности использования в устройствах органической оптоэлектроники.

Поставленная цель определила целесообразность решения следующих **задач**:

1. Исследовать реакционную способность 2,2'-ди([гет]арилметил)малоновых кислот в реакции двойного внутримолекулярного ацилирования для получения аннелированных с различными ароматическими системами спиро[4.4]нонан-1,6-дионов;
2. Исследовать реакционную способность спиро[4.4]нонан-2,7-диен-1,6-диона в реакции [4+2]-циклоприсоединения/ароматизации для получения симметричных и несимметричных спироциклических производных спиро[4.4]нонан-1,6-диона;
3. Исследовать влияние эффекта спиросопрежения на оптоэлектронные свойства соединений в линейке симметричных фенилен/тиофениленовых олигомеров с помощью методов циклической вольтамперометрии и УФ-Вид спектроскопии;
4. Исследовать реакционную способность 6,6'-дибром-2,2'-спироби[индан]-1,1'-диона в Pd-катализируемых реакциях кросс-сочетания Стилле и Сузуки, а также в конденсации Кнёвенагеля с малонитрилом для получения несимметричных донорно-акцепторных производных спиро[4.4]нонана и изучения их оптоэлектронных свойств.

Научная новизна.

Найден *новый* эффективный метод синтеза аннелированных спиро[4.4]нонан-1,6-дионов из 2,2'-ди(арилметил)малоновых кислот с использованием реакции двойного внутримолекулярного ацилирования в безводном хлористом метиле в присутствии пентоксида фосфора. Установлено, что в рамках данного метода возможно получение производных спиро[4.4]нонан-1,6-диона, содержащих аннелированные гетероциклические, углеводородные и галогензамещённые ароматические системы. Показано, что полученные спироциклы устойчивы в условиях реакций Стилле и Сузуки и могут быть модифицированы различными π -системами.

Впервые предложен метод конструирования симметричных и несимметричных спироциклических молекул посредством тандемной реакции [4+2]-циклоприсоединения/ароматизации, где в качестве π ²-компоненты используется спиро[4.4]нонан-2,7-диен-1,6-дион, а в качестве π ⁴-компонент 1,3-дифенилбензо[с]фуран, производные 2,5-дифенилциклопентадиена или замещённый *орто*-хинодиметан, генерируемый при обработке *aaa'*-тетрабром-*о*-ксилола иодидом натрия. Обнаружено, что использование кислоты Льюиса в реакции с 1,3-дифенилбензо[с]фураном критически необходимо для успешного протекания процесса деоксигенирования аддукта Дильса-Альдера. Показано, что в реакции с производными 2,5-дифенилциклопентадиена не требуется присутствие внешнего окислителя, поскольку им выступает избыток диена.

На примере линейки спироциклических фенилен/тиофениленовых олигомеров с увеличивающимся размером π -системы, а также ряда их не спироциклических аналогов с использованием методов циклической вольтамперометрии и УФ-Вид спектроскопии *впервые* показано, что для производных спиро[4.4]нонан-1,6-диона характерно слабое спиросопряжение π -подсистем на уровне 20 мэВ.

С использованием методов стационарной и времязрешенной флуоресцентной спектроскопий *впервые* показано, что некоторые несимметричные производные, полученные посредством Pd-катализируемых реакций кросс-сочетания 6,6'-дибром-2,2'-спироби[индан]-1,1'-диона с двумя различными арилбороновыми кислотами в условиях реакции Сузуки или путём конденсации Кнёвенагеля ряда симметричных производных спиро[4.4]нонан-1,6-диона с малонитрилом проявляют термически активируемую задержанную флуоресценцию или демонстрируют эффективный внутримолекулярный перенос энергии с электроноизбыточного фрагмента молекулы через спироатом на электронодефицитный фрагмент.

Теоретическая и практическая значимость. Разработанные методы синтеза и особенности синтетических модификаций аннелированных производных спиро[4.4]нонан-1,6-диона открывают возможности для синтеза новых органических светоизлучающих функциональных материалов, расширяя как теоретические представления о процессах, происходящих в молекулах-эмиттерах, так и практические знания о химических свойствах спироциклических соединений. Полученные в рамках работы взаимосвязи типа «структура-свойства» позволяют в некоторой степени предсказывать свойства будущих спироциклических систем и конструировать материалы с заранее заданными характеристиками. Обнаруженный в рамках данной работы эффект спиросопряжения и транспорт энергии в производных спиро[4.4]нонан-1,6-диона позволит в будущем использовать данные эффекты для создания более эффективных и стабильных флуоресцентных материалов, поглощающих излучение в более широком диапазоне, но обладающих узкой полосой эмиссии. Исследованный в данной работе спироциклический структурный мотив позволяет создавать соединения с термически активируемой задержанной люминесценцией, что открывает путь к новому структурному классу TADF-эмиттеров, являющихся передовым классом люминесцентных материалов для органических светодиодов.

Методология и методы исследования. В ходе выполнения работы использовались современные методы тонкого органического синтеза, такие как: реакции кросс-сочетания, катализируемые комплексами переходных металлов; реакции [4+2]-циклоприсоединения; синтез активных металлорганических соединений, а также приёмы работы в безводных условиях, инертной атмосфере и при низких температурах. Выделение и очистка соединений осуществлялись методами экстракции, осаждения, колоночной и препаративной тонкослойной хроматографии, кристаллизации,

вакуумной перегонки. В работе использовались физико-химические методы установления структуры и чистоты химических соединений: ЯМР, ИК, масс-спектрометрия высокого разрешения, элементный анализ, рентгеноструктурный анализ. Оптоэлектронные свойства синтезированных соединений исследовались методами циклической вольтамперометрии, УФ-Вид спектроскопии, а также методами стационарной и времяразрешенной флуоресцентной спектроскопии при комнатной температуре и 77 К.

Положения, выносимые на защиту:

1. Методы получения аннелированных спиро[4.4]нонан-1,6-дионов посредством реакции двойного внутримолекулярно ацилирования или тандемной реакции [4+2]-циклоприсоединения/ароматизации;
2. Методы получения симметричных производных 2,2'-спироби[индан]-1,1'-диона посредством кросс-сочетания Стилле и несимметричных производных 2,2'-спироби[индан]-1,1'-диона посредством конденсации Кнёвенагеля, а также кросс-сочетания Сузуки с двумя арилбороновыми эфирами;
3. Ряд модельных соединений для исследования феномена спиросопряжения в производных 2,2'-спироби[индан]-1,1'-диона методами циклической вольтамперометрии и УФ-Вид спектроскопии;
4. Результаты изучения оптоэлектронных свойств несимметричных производных спиро[4.4]нонана методами стационарной и времяразрешенной спектроскопий, а также методом циклической вольтамперометрии.

Степень достоверности полученных результатов обеспечена тщательностью проведения экспериментальной работы и применением современных физико-химических методов анализа структур. Строение всех впервые синтезированных соединений доказано методами ^1H , ^{13}C ЯМР спектроскопии, а также масс-спектропии высокого разрешения. Для 12 соединений удалось вырастить монокристаллы и исследовать их методом рентгеноструктурного анализа; полученные структурные данные размещены в Cambridge Crystallographic Data Center (CCDC). Часть соединений дополнительно охарактеризована методами ИК-спектроскопии, УФ-Вид и флуоресцентной спектроскопий, а также методом элементного анализа. Достоверность результатов подтверждается независимой экспертизой опубликованных материалов в рецензируемых научных изданиях и апробацией на российских и международных конференциях.

Апробация работы. Работа выполнена в Лаборатории низкоуглеродных химических технологий Факультета естественных наук Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Новосибирский национальный исследовательский государственный университет» (НГУ). Разработка методов синтеза и исследование оптоэлектронных свойств соединений, описанных в данной работе, являлись основой научно-исследовательских проектов,

поддержанных РНФ № 19-13-00327, а также Министерством науки и высшего образования России № FSUS-2021-0014.

По материалам диссертации опубликовано 2 статьи в международных рецензируемых научных журналах, индексируемых в Web of Science и Scopus и входящих в список ВАК, а также 12 сообщений в виде тезисов докладов на российских и международных конференциях.

Структура диссертации. Работа изложена на 163 страницах машинописного текста, содержит 63 схемы, 9 рисунков, 7 графиков и 13 таблиц. Диссертационная работа состоит из списка используемых сокращений, введения, обзора литературы, обсуждения результатов, экспериментальной части, выводов, списка цитируемой литературы (186 литературных источников) и 4 приложений (стр. 160-163).

Личный вклад соискателя состоит в поиске, анализе и обобщении научной литературы по теме диссертации. Автор принимал непосредственное участие в планировании и проведении всех химических экспериментов, получении и обработке экспериментальных данных, анализе и интерпретации полученных результатов, подготовке научных статей и тезисов к публикации.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **Введении** обоснована актуальность темы диссертационного исследования, сформулированы цель и задачи работы, а также научная новизна, теоретическая и практическая значимость, сформулированы положения, выносимые на защиту. **Первая глава** (литературный обзор) посвящена рассмотрению методов построения гомосопряжённых и спирисопряжённых систем и состоит из шести разделов: *первый и второй разделы* посвящены описанию фотофизических процессов, лежащих в основе органических светодиодов, и принципам молекулярного дизайна TADF-эмиттеров; *разделы с третьего по пятый* описывают методы конструирования TADF-эмиттеров на основе триптицевого, циклофанового и спироциклического структурных мотивов, соответственно; особое внимание уделено различным методам синтеза спироциклических соединений; в *шестом разделе* кратко описаны методы изучения фотофизических свойств TADF-эмиттеров. **Вторая глава** (обсуждение результатов) состоит из четырёх разделов: *первый раздел* посвящён разработке метода синтеза производных спиро[4.4]нонан-1,6-диона посредством реакции двойного внутримолекулярного ацилирования в производных малоновой кислоты; *второй раздел* – разработка метода синтеза производных спиро[4.4]нонан-1,6-диона посредством тандемной реакции [4+2]-циклоприсоединения/ароматизации; *третий раздел* – исследованию эффекта спирисопряжения в производных 2,2'-спироби[индан]-1,1'-диона; *четвёртый раздел* – разработке методов синтеза несимметричных донорно-акцепторных спироциклов на основе 2,2'-спироби[индан]-1,1'-диона посредством реакций кросс-сочетания и конденсации Кнёвенагеля, а также

исследованию оптоэлектронных свойств полученных соединений. В **третьей главе** (экспериментальная часть) излагаются методики синтеза использованных в работе соединений, а также данные ЯМР-, ИК-, масс-спектроскопии, элементного анализа и температур плавления. Кристаллографические данные и смоделированные спектры поглощения ряда исследуемых соединений вынесены в **приложения**.

Спироциклические соединения представляют большой интерес в качестве активных сред для устройств органической электроники, таких как органические светодиоды и светотранзисторы, поскольку сочетают возможность тонкой настройки оптоэлектронных свойств материала и морфологическую стабильность. Высокая эффективность флуоресценции в спироциклических соединениях может достигаться за счёт пространственного разделения донорного и акцепторного фрагментов по разные стороны от спироцентра, а неклассическое взаимодействие π -подсистем через пространство (спиросопряжение) позволяет повысить силу осциллятора излучательного процесса, реализовав механизм термически активируемой задержанной флуоресценции (TADF).

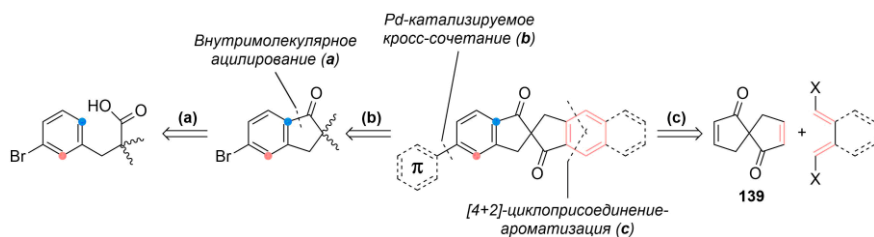


Схема 1

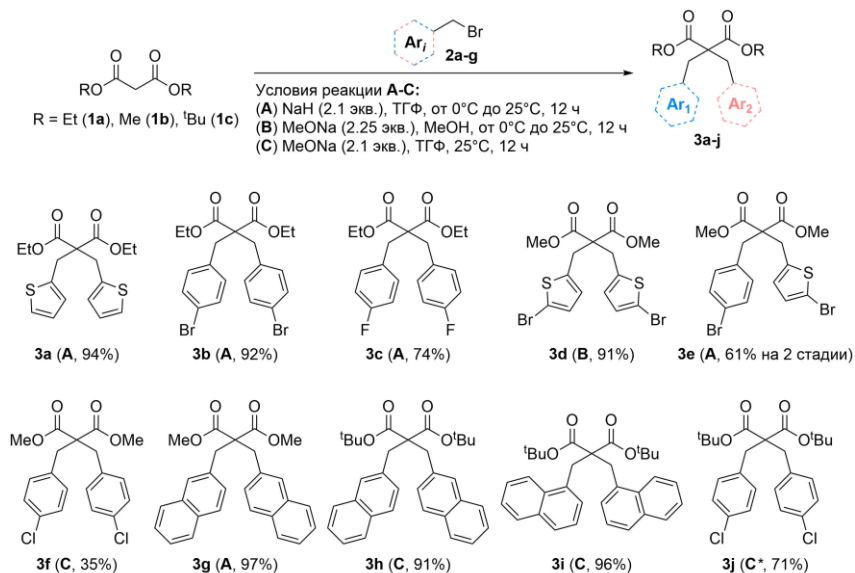
В Лаборатории низкоуглеродных химических технологий ФЕН НГУ были предложены два принципиально разных метода синтеза аннелированных спиро[4.4]нонан-1,6-дионов, заключающихся или во внутримолекулярной реакции двойного ацилирования в производных малоновой кислоты (Схема 1, стадия a), или в использовании тандемной реакции [4+2]-циклоприсоединения/ароматизации (Схема 1, стадия c). Получаемые таким образом спироциклические блоки могут быть далее модифицированы посредством реакций кросс-сочетания (Схема 1, стадия b) с целью получения несимметричных донорно-акцепторных систем – потенциальных TADF-эмиттеров.

1. Разработка метода синтеза производных спиро[4.4]нонан-1,6-диона посредством реакции двойного внутримолекулярного ацилирования

Первый из предложенных подходов к синтезу аннелированных спиро[4.4]нонан-1,6-дионов включает следующие стадии: во-первых,

последовательное алкилирование малонового эфира двумя эквивалентными или неэквивалентными бромметил(гетеро)ароматическими соединениями, во-вторых, превращение малонового эфира в соответствующую дикислоту, и, наконец, спироциклизацию в мягких электрофильных условиях.

На первой стадии малоновые эфиры **1a-c** алкилировались набором бромметил(гетеро)ароматических соединений **2a-g**, что позволило получить ряд соответствующих сложных эфиров **3a-j** (Схема 2) с хорошими или отличными выходами, независимо от используемого основания (NaN или MeONa).



*Реакцию проводили при кипячении в ТГФ; использовали 4-хлорбензилхлорид

Схема 2

Все полученные метиловые и этиловые сложные эфиры (**3a-g**) были гидролизваны в водно-спиртовом растворе щёлочи, что после обработки реакционной массы раствором HCl позволило выделить соответствующие малоновые кислоты для сложных эфиров **3a-e** (Схема 3). Метиловые эфиры **3f** и **3g** в опробованных условиях подвержены декарбосилированию, в связи с чем были предприняты усилия по поиску оптимальных условий их гидролиза. В качестве модельного соединения использовался эфир **3g**, однако ни гидролиз в основных условиях (LiOH, NaOH, KOH, NBU₄OH) в различных растворителях (смеси вода/метанол/этанол/диглим и др.), ни в кислотных условиях (HCl, TФУ), ни реакция в условиях S_N2 замещения (LiI или LiBr в ДМФА) не позволили получить соответствующую дикислоту. В связи с этим было решено отказаться от использования метиловых и этиловых эфиров в данной схеме синтеза в пользу *tert*-бутиловых эфиров **3h-j**, перевод

которых в дикислоты **4h-j** происходит при обработке ТФУ в безводном CH_2Cl_2 и позволяет получать целевые замещённые малоновые кислоты с отличными выходами.

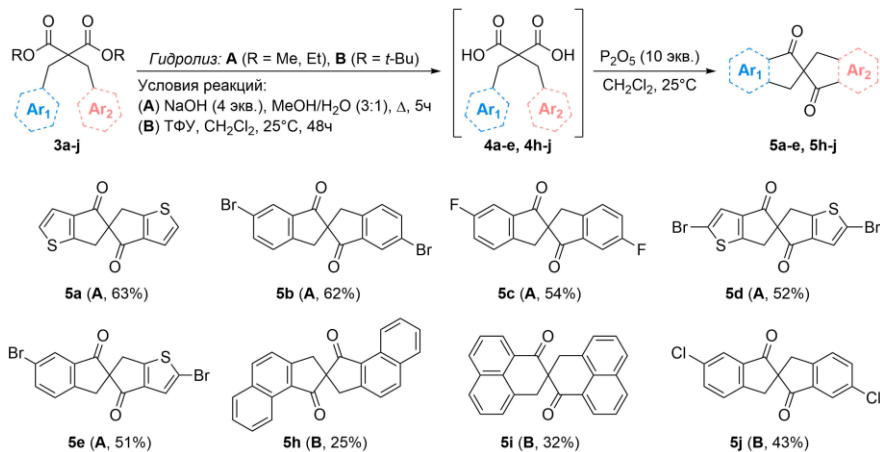


Схема 3

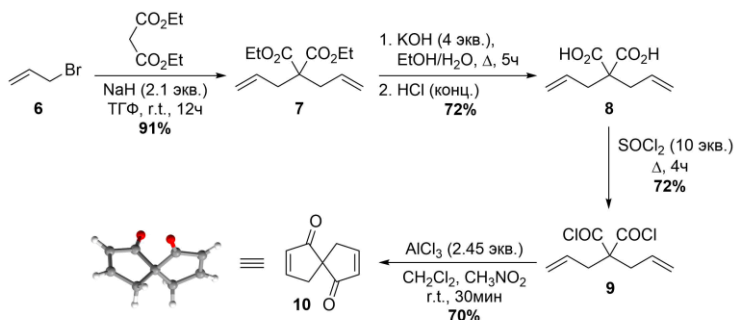
При обработке стадии спироциклизации на модельном субстрате **4b** наибольшую эффективность показала система на основе пентоксида фосфора (10 экв.) в безводном хлористом метиле (0,025 М). Переход к альтернативным растворителям (толуол, MsOH) равно как и уменьшение количества используемого P_2O_5 до 5 экв. приводит к уменьшению выхода целевого спироцикла **5b** (с 62% до 27-45%), а то время как повышение температуры реакции способствует преобладанию процесса декарбоксилирования над спироциклизацией. В оптимизированных условиях был проведён синтез ряда симметричных и несимметричных спироциклических соединений **5a-e, h-j** (Схема 3). При наличии нескольких реакционных центров (как, например, в производных нафталина **5h, i**) региоселективность реакции определялась наибольшей устойчивостью промежуточно образующегося σ -комплекса (в случае соединений **5h, i** это приводило к ацилированию по С-1 положению нафталинового фрагмента).

Данный метод синтеза основан на конструировании спироцентра на последней стадии синтеза, что в случае неудачного протекания реакции может оборвать всю синтетическую цепочку. Поэтому целесообразным представляется поиск альтернативного подхода, в котором сборка спироциклического фрагмента осуществляется на ранних стадиях синтеза, а затем происходит исключительно расширение π -системы.

2. Разработка метода синтеза производных спиро[4.4]нонан-1,6-диона посредством тандемной реакции [4+2]-циклоприсоединения/ароматизации

Базовый спироциклический фрагмент **10**, содержащий две диенофильные двойные связи, получен в рамках четырёхстадийного синтеза (Схема 4), заключавшегося в алкилировании малонового эфира бромистым аллилом **6**, гидролизе полученного сложного эфира **7** до дикислоты **8**, её переводе в соответствующий хлорангидрид **9** и последней стадии электрофильной циклизации в присутствии хлористого алюминия.

Полученный спироцикл **10** был далее введён в реакции [4+2]-циклоприсоединения/ароматизации с различными классами синтетических эквивалентов диенов (Схема 4): фураном **11** и его производными **12-14**; сульфеном **15** и султином **16**; бромсодержащими ароматическими соединениями, способными генерировать *орто*-хинодиметан при обработке иодидом натрия (**17-21**) или при нагревании (**22**); производными цикlopента-2,4-диен-1-она **23-24** (циклонами). Поскольку наилучшие результаты были получены для 1,3-дифенилизобензофурана **14**, *αα'α'*-тетрабром-*о*-ксилола **18** и циклонов **23-24**, акцент далее будет сделан на данных превращениях.



Синтетические эквиваленты диенов:

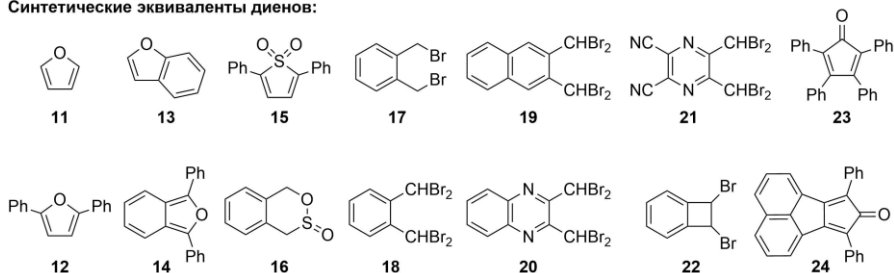


Схема 4

Было выяснено, что спироцикл **10** не реагирует с 1,3-дифенилизобензофураном **14** в отсутствие кислоты Льюиса, критически

необходимой на стадии деоксигенирования промежуточно образующего аддукта Дильса-Альдера **25**, в то время как использование кислот Льюиса более сильных, чем $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ (BBr_3 , AlCl_3) приводит к разложению реагентов. Для получения продукта двойного циклоприсоединения/ароматизации **26-d** необходимо и достаточно использовать два эквивалента диена **14**, с другой стороны, получение продукта однократного циклоприсоединения-ароматизации предполагает использование избытка диена **14** по отношению к спироциклу **10**. Показано, что пятикратный избыток диена **10** позволяет достичь достаточной селективности по моно-аддукту (мольное отношение продуктов **26-s/26-d** 11,8). В оптимизированных условиях целевые спироциклы **26-s** и **26-d** были получены с выходами 89% и 80%, соответственно (Схема 5).

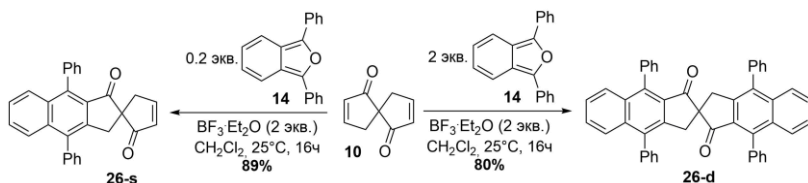


Схема 5

Для определения оптимальных условий взаимодействия спироцикла **10** с тетрабром-*o*-ксилолом **18** (Схема 6) были проведены тестовые реакции, в которых варьировалось количество безводного иодида натрия (1-30 экв.) и используемый избыток тетрабромид **18** (2-6 экв.). Определено, что максимальная конверсия спироцикла **10** (по данным ГХ-МС) достигается при использовании 10 экв. иодида натрия и 4 экв. тетрабромид **18**.

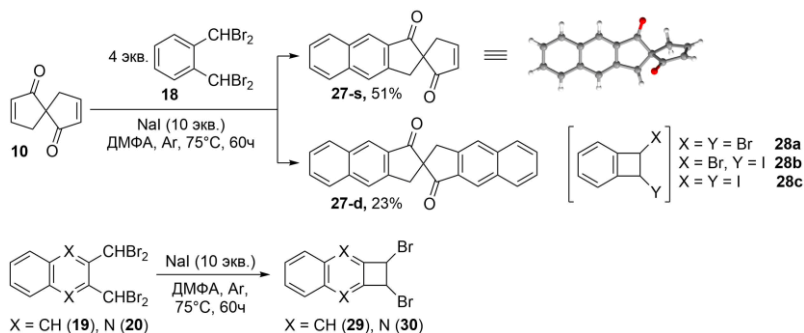


Схема 6

Препаративные выходы соответствующих моно- и ди-аддуктов **27-s** и **27-d** составили 51% и 23%, соответственно. Основными побочными продуктами являлись галогензамещённые бензоциклобутаны **28a-c**, образующиеся в результате внутримолекулярного конротаторного замыкания цикла в промежуточно образующемся *орто*-хинодиметане. Структурно схожие

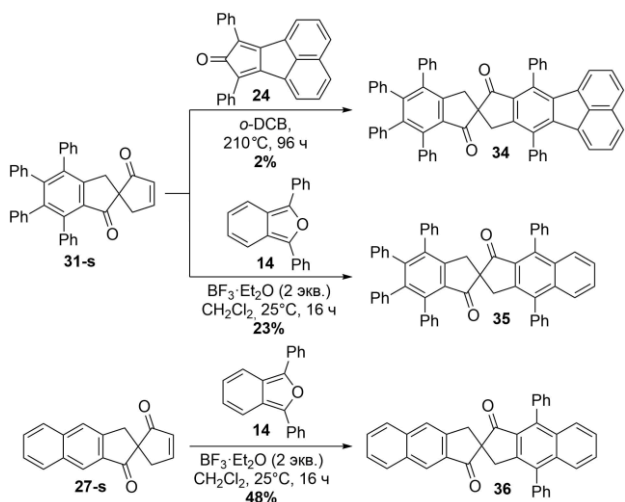


Схема 8

3. Исследование эффекта спиросопряжения в производных 2,2'-спириби[индан]-1,1'-диона

После получения базовых спирициклических центральных блоков по описанным выше методикам, усилия были сосредоточены на исследовании величины эффекта спиросопряжения в полученных производных 2,2'-спириби[индан]-1,1'-диона. В качестве референсного структурного мотива был выбран 2,2'-диметилинданон, поскольку на его базе можно синтезировать соединения, обладающие идентичной сопряжённой системой, а отсутствие функциональных групп с р-орбиталью (кроме карбонильной группы, являющейся частью сопряжённой системы) гарантирует отсутствие возмущения электронного строения исследуемой π -системы.

Ключевой стадией синтеза соединений сравнения **PT** и **PTP** стала палладий-катализируемая реакция кросс-сочетания Стилле бромиды **37** с соответствующими оловоорганическими соединениями **38** и **39** (синтезированы по аналогии с литературными методиками) (Схема 9). Получить соединение **PTTP** в аналогичных условиях не удалось.

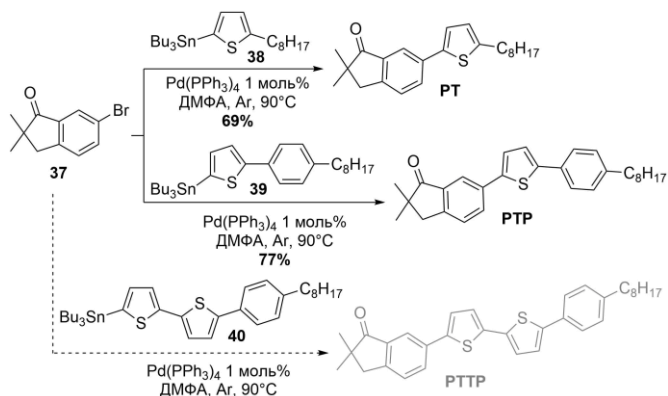


Схема 9

Проведение схожего кросс-сочетания с использованием спироциклического бромида **5b** также позволило получить с хорошими выходами спироциклы **sPT** и **sPTP**, однако все попытки получить **sPTTP** при варьировании условий проведения реакции (катализатор и его количество, растворитель, температура) привели в лучшем случае ($\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$, dppp, ТГФ) к фиксации следов целевого продукта в реакционной массе (основные побочные продукты – **41** и **42**) (Схема 10).

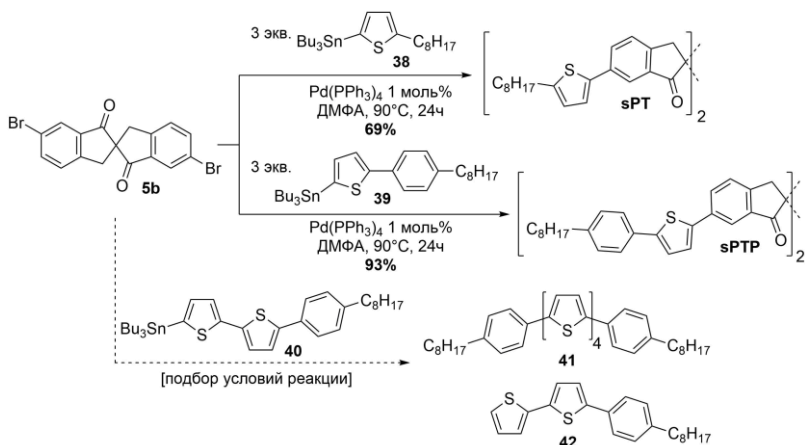


Схема 10

Не имея возможности получить искомые соединения **PTTP** и **sPTTP** в одну стадию, мы далее сконцентрировались на удлинении π -систем: в результате трёх последовательных реакций – кросс-сочетания Стилле, электрофильного бромирования и повторного кросс-сочетания – целевые соединения удалось выделить с выходами 73% и 39%, соответственно (Схемы 11, 12).

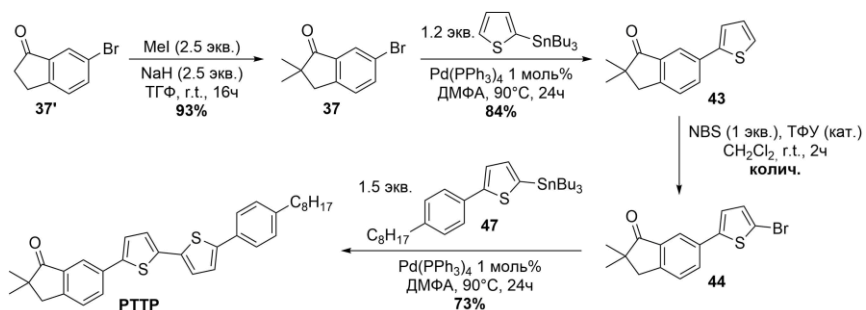


Схема 11

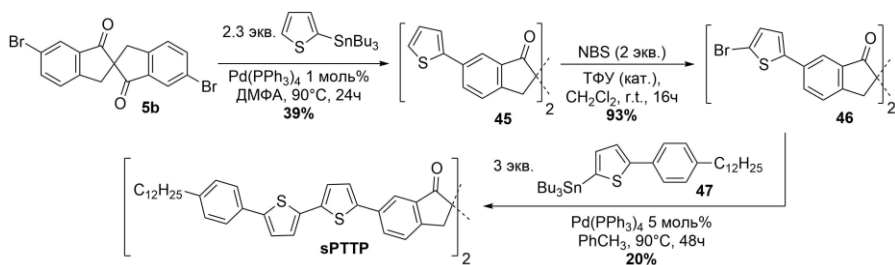


Схема 12

Полученные соединения были исследованы методом УФ-Вид спектроскопии (Рисунок 1) и циклической вольтамперометрии (Таблица 1). Из полученных данных следует, что спироциклические аналоги демонстрируют батохромный сдвиг основной полосы поглощения с величиной порядка 20 нм за счёт неклассического взаимодействия π -подсистем через пространство, т.е. спирооперации.

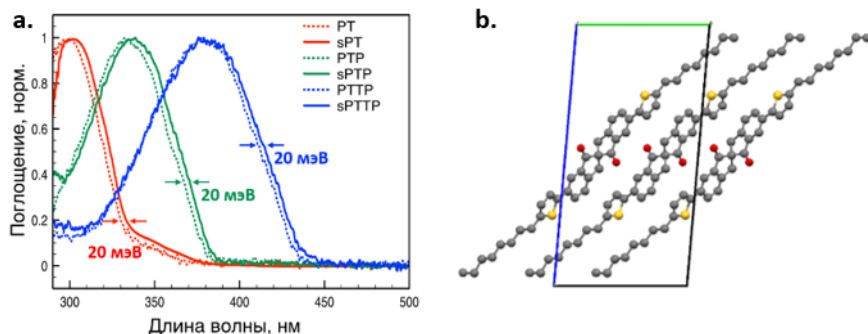


Рисунок 1. (а) УФ-Вид спектры поглощения для (s)PT, (s)PTP, (s)PTTP (298K, C = 10⁻⁵ M, PhCH₃); (б) Упаковка молекул sPT в монокристалле (по данным РСА монокристалла)

Анализ энергий граничных орбиталей позволяет выделить некоторые тренды: энергии НСМО для спиродимеров схожи или несколько ниже, чем для их неспиросопряжённых аналогов, в то время как энергии ВЗМО схожи или несколько выше. Обе тенденции подтверждают наличие слабого эффекта спиросопряжения в исследованных структурах.

	$E_g(\text{опт}),$ эВ	$E(\text{ВЗМО}),$ эВ	$E(\text{НСМО}),$ эВ	$\Delta E_g(\text{опт}),$ эВ	$\Delta E(\text{ВЗМО}),$ эВ
PT	3.70	-5.75	-2.05	0.02	0.03
sPT	3.68	-5.78	-2.10		
PTP	3.25	-5.61	-2.36	0.02	0.03
sPTP	3.23	-5.58	-2.35		
PTTP	2.85	-5.35	-2.50	0.02	0.07
sPTTP	2.83	-5.28	-2.45		

Таблица 1. Уровни энергии граничных орбиталей и величина энергетической щели (E_g) в (s)PT, (s)PTP, (s)PTTP; Δ – разница значений величины, характерной для спироцикла и соответствующего соединения сравнения.

4. Синтез несимметричных донорно-акцепторных спироциклов на основе 2,2'-спироби[индан]-1,1'-диона

Первый метод построения несимметричных донорно-акцепторных спироциклических систем опирается на конденсацию Кнёвенагеля симметричной молекулы с малонитрилом (*Схема 13*). В рамках данного подхода основные остовы молекул собирался посредством реакций кросс-сочетания Стилле ранее полученных спироциклов **5b** и **5d**, а также бромида **37** с карбазолсодержащим оловоорганическим партнёром **48**. Примечательно, что в случае спироциклов **49** и **50** последующая стадия конденсации с малонитрилом протекает только по одной из двух потенциально реакционноспособных карбонильных групп, вероятно, из-за стерической затруднённости повторной атаки нуклеофила. Для более детального изучения оптических свойств спироцикла **51** по аналогичным реакциям были отдельно синтезированы его донорный и акцепторный фрагменты (**53** и **54**, соответственно).

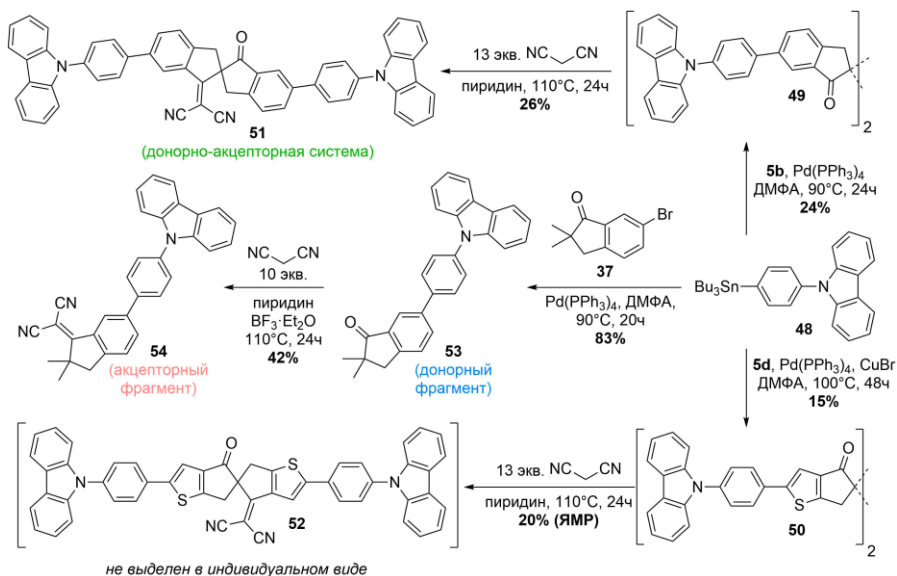


Схема 13

Спектр люминесценции соединения **51** представлен единственной полосой, похожей на спектр эмиссии акцепторного фрагмента, в то время как низкая эффективность спиросопрежения (обсуждалось ранее в разделе 3) предполагает наличие двух полос, соответствующих независимым эмиссиям донорного и акцепторного фрагментов (Рисунок 2а). Данное наблюдение позволило нам предположить наличие механизма внутримолекулярного переноса энергии в исследуемом соединении.

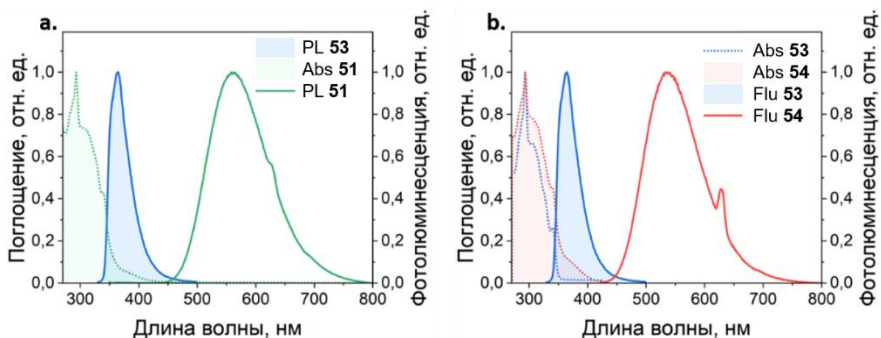


Рисунок 2. Доказательство переноса энергии в соединении **51**; обозначения: PL – фотолуминесценция, Abs – поглощение, Flu – флуоресценция (2-Ме-ТГФ, C = 10⁻⁵ М, 298К; возбуждение на 315 нм).

Высказанное предположение согласуется с оптическими свойствами структурных фрагментов **53** и **54** – спектр эмиссии донорного фрагмента (Рисунок 2b, синий) значительно перекрывается со спектром поглощения акцепторного фрагмента (Рисунок 2b, красный), что позволяет предположить Фёрстеровский механизм переноса. Уровни энергии первых синглетного и триплетного возбуждённых состояний донора располагаются выше соответствующих уровней в акцепторе, что косвенно подтверждает возможность реализации предложенного механизма.

Второй метод построения несимметричных донорно-акцепторных спироциклических систем опирается на реакцию кросс-сочетания Сузуки полученного спироцикла **5b** с различными арилбороновыми эфирами (Схема 14). Изначальной задачей являлось получение на первой стадии продукта сочетания по одной из двух доступных для реакции С-Вг связей, и повторное введение промежуточно образующегося соединения в реакцию с отличающимся по структуре арилбороновым эфиром.

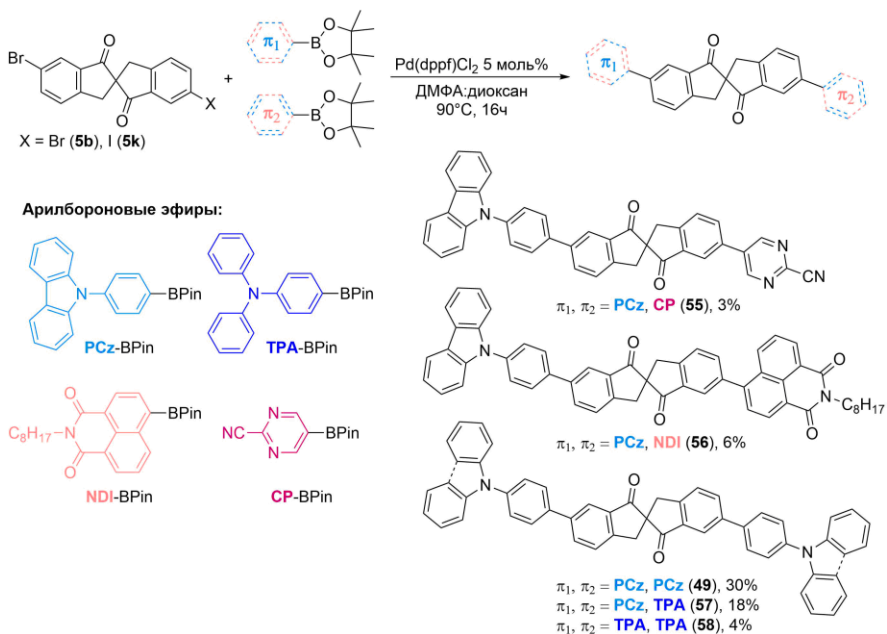


Схема 14

Однако при введении в реакцию 1 экв. боронатового эфира **PCz-BPin**, в реакционной смеси отсутствовали даже следовые количества продукта однократного кросс-сочетания – единственным продуктом оказался симметричный спироцикл **49**. Смена используемого спироцикла на соединение **5k**, содержащее более активную на стадии окислительного присоединения связь С-И не привела к увеличению селективности реакции по

продукту однократного кросс-сочетания. Это позволило предположить, что синтез донорно-акцепторных несимметричных спироциклов возможно осуществить, используя одновременно два различных арилборонных эфира. В рамках данного подхода удалось синтезировать несимметричные структуры **55-58**. Более низкие выходы соединений **55** и **56** объясняются меньшей активностью электронодефицитных боронных эфиров на стадии переметаллирования каталитического цикла (в обоих случаях), а также деградацией цианопиримидинового фрагмента в условиях реакции (в случае **55**).

Для донорно-акцепторного соединения **56** был зарегистрирован времязрешённый спектр эмиссии (Рисунок 3). Как видно из полученных графиков, для указанного соединения наблюдается биэкспоненциальный профиль спада интенсивности люминесценции, типичный для TADF-эмиттеров, а также фиксируется вовлечённость триплетных состояний в излучательный процесс (поскольку интенсивность люминесценции в присутствии кислорода – гасителя триплетных состояний – снижается). Характерные времена быстрой (~ 1 нс) и задержанной (~ 0,5 мкс) компонент люминесценции также являются типичными для TADF-эмиттеров.

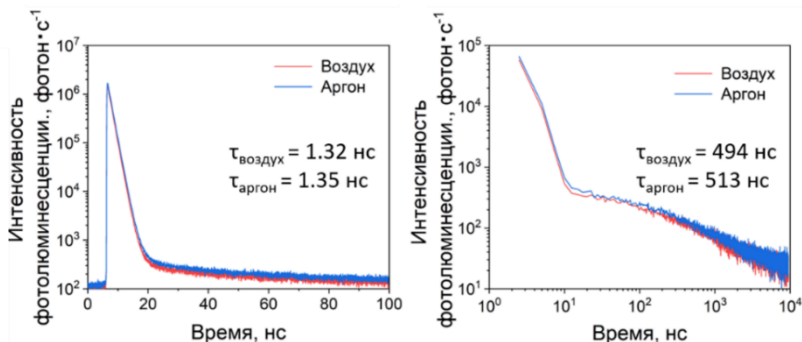


Рисунок 3. Времязрешённые спектры эмиссии спироцикла **56** в присутствии и в отсутствие кислорода; (а) спектр на коротких временах (до 10 нс; линейная шкала времени), (б) спектр на длительных временах (до 10 мкс; логарифмическая шкала времени); (2-Ме-ТГФ, $C = 10^{-5}$ М, 298К; возбуждение на 375 нм).

Таким образом, можно резюмировать, что использование спироциклического структурного фрагмента – спиро[4.4]нонан-1,6-диона – является перспективным с точки зрения синтеза несимметричных донорно-акцепторных структур – потенциальных TADF-эмиттеров. Разработанные методы изменения окружения спироцентра, равно как и способы модификации связанных π -подсистем посредством реакций кросс-сочетания открывают простор для синтеза органических материалов со множеством наперед заданных свойств.

ВЫВОДЫ

1. Установлено, что модифицированная литературная методика спироциклизации 2,2'-ди(гет)арилметилмалоновых кислот с использованием реакции двойного внутримолекулярного ацилирования под действием избытка пентоксида фосфора в безводном хлористом метиле позволяет получать соответствующие аннелированные спиро[4.4]нонан-1,6-дионы, содержащие углеводородные и галогензамещённые ароматические системы, а также гетероциклы, аннелированные к спироциклу, с хорошими выходами. Обнаружено, что для синтеза малоновых кислот предпочтительно использовать их трет-бутиловые эфиры, поскольку в случае с метиловыми или этиловыми эфирами реакция омыления/кислотного гидролиза приводит к продуктам декарбоксилирования.

2. Показано, что тандемная реакция [4+2]-циклоприсоединения/ароматизации, где в качестве π^2 -компоненты используется спиро[4.4]нонан-2,7-диен-1,6-дион, а в качестве π^4 -компоненты выступают 1,3-дифенилбензо[с]фуран, 2,5-дифенилциклопентадиенон или замещённый орто-хинодиметан, генерируемый при обработке $\alpha\alpha\alpha'\alpha'$ -тетрабром-*o*-ксилола иодидом натрия, позволяет получать как симметричные, так и несимметричные аннелированные спиро[4.4]нонан-1,6-дионы, последовательно вводя π^4 -компоненты в различных условиях.

3. Предложена модель для изучения явления спиросопряжения в аннелированных спиро[4.4]нонан-1,6-дионах, где в качестве соединений сравнения использовались производные 2,2'-диметилиндан-1-она. С использованием методов циклической вольтамперометрии и УФ-Вид спектроскопии показано, что для полученных соединений характерно слабое спиросопряжение π -подсистем с величиной эффекта порядка 20 мэВ.

4. Показано, что несимметричные аннелированные спиро[4.4]нонаны могут быть получены как посредством Pd-катализируемых реакций кросс-сочетания 6,6'-дибром-2,2'-спироби[индан]-1,1'-диона с двумя различными арилбороновыми эфирами в условиях реакции Сузуки, так и путём конденсации Кнёвенагеля ряда симметричных производных 6,6'-дибром-2,2'-спироби[индан]-1,1'-диона с малонитрилом, поскольку конденсация протекает исключительно по одной из двух потенциально реакционноспособных карбонильных групп. Установлено, что спироциклическая архитектура соединений позволяет реализовать в некоторых из них термически активируемую задержанную флуоресценцию, а также внутримолекулярный перенос энергии с электроноизбыточного фрагмента молекулы через спироатом на электронодефицитный фрагмент.

Список работ, опубликованных по теме диссертации:

1. **K.S. Ivanov**, T.N. Riesebeck, A.D. Skolyapova, I.V. Liakisheva, M.S. Kazantsev, A.A. Sonina, R.Yu. Peshkov, E.A. Mostovich. P₂O₅-Promoted Cyclization of Di[aryl(hetaryl)methyl] Malonic Acids as a Pathway to Fused Spiro[4.4]nonane-1,6-Diones // J. Org. Chem. – 2022. – V.87. – N.5. – P. 2456–2469.
2. **K.S. Ivanov**, D.E. Samburskiy, L.V. Zargarova, V.Yu. Komarov, E.A. Mostovich. Construction of Annulated Spiro[4.4]-nonane-diones via the Tandem [4+2]-Cycloaddition-Aromatization Reaction // J. Org. Chem. – 2023. – V.88. – N.15. – P. 11003–11009.
3. **K.S. Ivanov**, T. Riesebeck, A.D. Skolyapova, I.V. Liakisheva, M.S. Kazantsev, R.Yu. Peshkov, K.M. Shepvalov, E.A. Mostovich. Spiroconjugation Effect on Optoelectronic Properties of Spirobi[indene]-1,1'(3*H*,3'*H*)-diones with Extended Conjugation. 7th International Fall School on Organic Electronics: Book of Abstracts. – Moscow, Russia, 13-16 September 2021. – p. 35.
4. D.E. Samburskiy, **K.S. Ivanov**, R.Yu. Peshkov, E.A. Mostovich. Carbazole-Decorated Spiroconjugated Pure Organic Phosphorescent Materials Based on 2,2'-Spirobi[indene] and 5,5'-Spirobi[cyclopenta[*b*]thiophene] Linkers. 7th International Fall School on Organic Electronics: Book of Abstracts. – Moscow, Russia, 13-16 September 2021. – p. 78.
5. **K.S. Ivanov**, A.D. Skolyapova, E.A. Mostovich. Linear Spirocyclic Conjugated Systems as New Materials for Optoelectronics. 5th International Fall School on Organic Electronics: Book of Abstracts. – Moscow region, Russia, 15-20 September 2019. – p. 78.
6. **К.С. Иванов**, Д.Е. Самбурский, Е.А. Мостович. Спиросопряжённые производные спиро[4.4]нонан-1,6-диона: синтез, химическая модификация и оптоэлектронные свойства. Всероссийская научная конференция «Марковниковские чтения: органическая химия от Марковникова до наших дней», школа-конференция молодых учёных «Органическая химия: традиции и современность»: Сборник тезисов. – Лоо, Сочи, Россия, 16-21 сентября 2022 года. – с. 55.
7. **K.S. Ivanov**, A.D. Skolyapova, E.A. Mostovich. Linear spirocyclic conjugated systems as new materials for optoelectronics. 9th International Workshop on Organic Electronics ORGEL-2019: Book of Abstracts. – Novosibirsk, Russia, 23-29 September 2019. – p. 67.
8. **К. С. Иванов**. Синтез и исследование оптоэлектронных свойств 6,6'-бис(5-октилтиофен-2-ил)-2,2'-спироби[индан]-1,1'(3*H*,3'*H*)-динона. XXVII Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов-2020»: Сборник тезисов. – Москва, Россия, 10-27 ноября 2020 года. – с. 783.
9. **K.S. Ivanov**, A.D. Skolyapova, E.A. Mostovich. Synthesis of 2,2'-spirobi[indene] and 5,5'-spirobi[cyclopenta[*b*]thiophene] and their modification via Stille reactions. XI International Conference on Chemistry for Young Scientists

“Mendeleev 2019”: Book of Abstracts. – Saint-Petersburg, Russia, 9-13 September 2019. – p. 269.

10. **К.С. Иванов.** Подходы к синтезу линейных спироциклических сопряженных систем на основе 2,2'-спироби[индена] и 5,5'-спироби[циклопента[b]тиофена]. Материалы 57-ой Международной научной студенческой конференции, химия. – Новосибирск, Россия, 14-19 апреля 2019 года. – с. 46-47.

11. **К.С. Иванов.** Линейные спироциклические сопряженные системы на основе 2,2'-спироби[инданов], 5,5'-спироби[циклопента[b]тиофенов]: подходы к синтезу, химическая модификация и оптоэлектронные свойства. Материалы 58-ой Международной научной студенческой конференции, химия. – Новосибирск, Россия, 10-13 апреля 2020 года. – с. 88.

12. Д. Е. Самбурский, **К. С. Иванов.** Фосфоресцентные материалы на основе карбазолсодержащего спироби[индан]диона. Материалы 59-ой Международной научной студенческой конференции, химия. – Новосибирск, Россия, 12-23 апреля 2021 года. – с. 101.

13. Д. Е. Самбурский, **К. С. Иванов.** Изучение оптоэлектронных свойств карбазолсодержащих спироби[индан]дионов. Материалы 60-ой Международной научной студенческой конференции, химия. – Новосибирск, Россия, 10-20 апреля 2022 года. – с. 135.

14. Д. Е. Самбурский, **К. С. Иванов.** Синтез несимметричных производных спиро[4.4]нона-2,7-диен-1,6-диона и исследование их оптоэлектронных свойств. Материалы 61-ой Международной научной студенческой конференции, химия. – Новосибирск, Россия, 17-26 апреля 2023 года. – с. 94.